



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월14일
(11) 등록번호 10-1073593
(24) 등록일자 2011년10월07일

(51) Int. Cl.
C07C 2/42 (2006.01) C07C 4/06 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7015371
(22) 출원일자(국제출원일자) 2007년01월12일
심사청구일자 2008년06월24일
(85) 번역문제출일자 2008년06월24일
(65) 공개번호 10-2008-0081288
(43) 공개일자 2008년09월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/050311
(87) 국제공개번호 WO 2007/080957
국제공개일자 2007년07월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2006-00008038 2006년01월16일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US05773676 A1*
KR100338276 B1*
JP06346063 A*
US04990715 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아사히 가세이 케미칼즈 가부시카이가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 칸다 진보쵸 1-105
(72) 발명자
세끼구치 미츠히로
일본 1008440 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1-1-2
다카마츠 요시카즈
일본 1008440 도쿄도 치요다쿠 유라쿠쵸 1-1-2
(74) 대리인
김진희, 김성기

전체 청구항 수 : 총 24 항

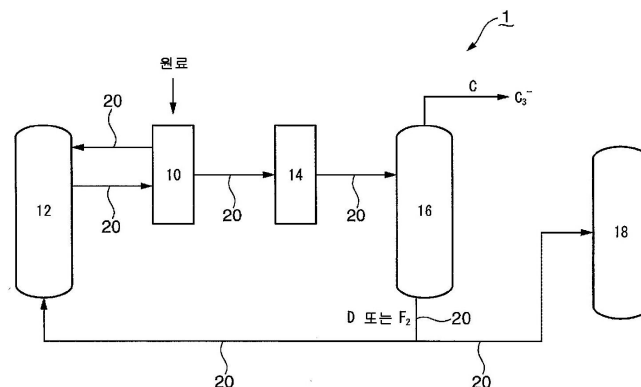
심사관 : 정두영

(54) 프로필렌 및 방향족 탄화수소의 제조 방법 및 상기 제조장치

(57) 요약

본 발명은, 중간세공 직경 제올라이트 함유 촉매를 사용하여, 탄소수 4~12의 올레핀을 함유하는 탄화수소 원료로 프로필렌 및 방향족 탄화수소를 제조하는 방법에 있어서, 두 성분의 수율 구조를 간편한 방법으로 변경할 수 있고, 효율적이고 안정적으로 제조할 수 있는, 개량된 프로세스를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명에 의하면, 특정 제올라이트 촉매를 사용하여 반응 혼합물로부터 탄소수 4 이상의 탄화수소 성분을 추출하고, 필요에 따라 상기 일부를 그대로 재순환하는 프로필렌 제조 공정과, 상기 탄소수 4 이상의 탄화수소 성분을 원료의 일부 또는 전부로 하는 방향족 탄화수소 제조 공정으로 구성되는 제조 방법을 개시한다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

(1) 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀을 50질량% 이상 함유하는 탄화수소 원료를, 프로필렌 제조 반응기내에서, 상기 탄화수소 원료의 분압이 0.05~0.3MPa인 조건 하에서, 하기 (i)~(iv)를 만족하는 제1 제올라이트를 함유하는 성형체 촉매 A와 접촉시켜, 상기 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀의 접촉 전화 반응을 행함으로써, 프로필렌을 함유하되, 이 프로필렌 제조 공정에서 생성되는 탄소수 6~8의 방향족 탄화수소 성분량 [질량%]을 탄화수소 분압[MPa]으로 나눈 값이 13 이하를 만족하는 것인 반응 혼합물을 얻고, 상기 반응 혼합물을 수소 및 탄소수 1~3의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 C와, 적어도 1종의 탄소수 4 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 D로 분리하고, 상기 유분 C로부터 프로필렌을 분리하는 프로필렌의 제조 공정; 및

(2) 상기 유분 D의 일부 또는 전부를 상기 탄화수소 원료의 일부 또는 전부로 하여, 방향족 탄화수소 제조 반응기내에서, 하기 조건 (v)~(vii)을 만족하는 제2 제올라이트를 함유하는 성형체 촉매 B와 기상 650℃ 이하의 온도에서 접촉시키는 방향족 탄화수소의 제조 공정

을 포함하는 것을 특징으로 하는 프로필렌 및 방향족 탄화수소의 제조 방법:

(i) 5~6.5Å의 세공 직경을 갖는 중간세공 직경 제올라이트임

(ii) 실질적으로 프로톤을 포함하지 않음

(iii) 주기율표 제IB족에 속하는 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 함유함

(iv) SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 800 이상 2,000 이하임

(v) 5~6.5Å의 세공 직경을 갖는 중간세공 직경 제올라이트임

(vi) 1차 입자 직경이 0.02~0.25μm의 범위임

(vii) 주기율표 제IB족에 속하는 금속 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 원소를 대응하는 양이온의 상태로 함유함.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1 제올라이트가 은을 함유하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1 제올라이트가 MFI형 제올라이트인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 프로필렌 제조 공정이, 상기 유분 D의 10~95질량%를 상기 프로필렌 제조 반응기에 재순환시켜 상기 탄화수소 원료의 일부로서 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 유분 C를, 수소 및 탄소수 1~2의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 C₁과, 탄소수 3의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 C₂로 분리하고, 상기 유분 C₁의 적어도 일부를 상기 프로필렌 제조 반응기에 재순환시켜 상기 탄화수소 원료의 일부로서 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 프로필렌 제조 반응기가 단열형 고정상 반응기인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 프로필렌 제조 공정의 반응 온도가 $500\sim 580^{\circ}\text{C}$, 상기 성형체 촉매 A의 중량에 대한 상기 탄화수소 원료의 중량 시간당 공간 속도가 $2\sim 20\text{hr}^{-1}$ 인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 성형체 촉매 B가 주기율표 제IB족, IIB족, IIIB족, VIII족에 속하는 금속 및 그들의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 제2 제올라이트가 은을 함유하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 제2 제올라이트가 MFI형 제올라이트인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소 제조 반응기가 단열형 고정상 반응기인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 유분 C를, 수소 및 탄소수 1~2의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 C₁과, 탄소수 3의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 C₂로 분리하고, 상기 유분 C₁의 적어도 일부를 상기 방향족 탄화수소 제조 공정의 탄화수소 원료의 일부로서 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 15

(1) 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀을 50질량% 이상 함유하는 탄화수소 원료를, 프로필렌 제조 반응기내에서, 상기 탄화수소 원료의 분압이 $0.05\sim 0.3\text{MPa}$ 인 조건 하에서, 하기 (i)~(iv)를 만족하는 제1 제올라이트를 함유하는 성형체 촉매 A와 접촉시켜, 상기 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀의 접촉 전화 반응을 행함으로써, 프로필렌을 함유하되, 이 프로필렌 제조 공정에서 생성되는 탄소수 6~8의 방향족 탄화수소 성분량 [질량%]을 탄화수소 분압[MPa]으로 나눈 값이 13 이하를 만족하는 것인 반응 혼합물을 얻고, 상기 반응 혼합물을 수소 및 탄소수 1~2의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 E와, 적어도 1종의 탄소수 3 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 F로 분리하고, 상기 유분 F를 탄소수 3의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 F₁과, 적어도 1종의 탄소수 4 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 F₂로 분리하고, 상기 유분 F₁로부터 프로필렌을 분리하는 프로필렌의 제조 공정; 및

(2) 상기 유분 F₂의 일부 또는 전부를 상기 탄화수소 원료의 일부 또는 전부로 하여, 방향족 탄화수소 제조 반응기내에서, 하기 조건 (v)~(vii)을 만족하는 제2 제올라이트를 함유하는 성형체 촉매 B와 기상 650°C 이하의 온도에서 접촉시키는 방향족 탄화수소의 제조 공정

을 포함하는 것을 특징으로 하는 프로필렌 및 방향족 탄화수소의 제조 방법:

(i) $5\sim 6.5\text{\AA}$ 의 세공 직경을 갖는 중간세공 직경 제올라이트임

(ii) 실질적으로 프로톤을 포함하지 않음

(iii) 주기율표 제IB족에 속하는 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 함유함

(iv) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 800 이상 2,000 이하임

(v) $5\sim 6.5\text{\AA}$ 의 세공 직경을 갖는 중간세공 직경 제올라이트임

(vi) 1차 입자 직경이 $0.02 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 의 범위임

(vii) 주기율표 제IB족에 속하는 금속 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 원소를 대응하는 양이온의 상태로 함유함.

청구항 16

삭제

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 제1 제올라이트가 은을 함유하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 제1 제올라이트가 MFI형 제올라이트인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

제15항에 있어서, 상기 프로필렌 제조 공정이, 상기 유분 F_2 의 10~95질량%를 상기 프로필렌 제조 반응기에 재순환시켜 상기 탄화수소 원료의 일부로서 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 21

제15항에 있어서, 상기 유분 E의 적어도 일부를 상기 프로필렌 제조 반응기에 재순환시켜 상기 탄화수소 원료의 일부로서 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 22

제15항에 있어서, 상기 프로필렌 제조 반응기가 단열형 고정상 반응기인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 23

제15항에 있어서, 상기 프로필렌 제조 공정의 반응 온도가 $500 \sim 580^\circ\text{C}$, 상기 성형체 촉매 A의 중량에 대한 상기 탄화수소 원료의 중량 시간당 공간 속도가 $2 \sim 20 \text{hr}^{-1}$ 인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 24

제15항에 있어서, 상기 성형체 촉매 B가 주기율표 제IB족, IIB족, IIIB족, VIII족에 속하는 금속 및 그들의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 25

제15항에 있어서, 상기 제2 제올라이트가 은을 함유하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 26

제15항에 있어서, 상기 제2 제올라이트가 MFI형 제올라이트인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 27

제15항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소 제조 반응기가 단열형 고정상 반응기인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 28

제15항에 있어서, 상기 유분 E의 적어도 일부를 상기 방향족 탄화수소 제조 공정의 탄화수소 원료의 일부로서 사용하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 탄화수소 원료로부터 접촉 전화 및 접촉 환화에 의해 프로필렌 및 방향족 탄화수소를 제조하는 방법 및 제조 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래, 탄화수소 원료로부터 프로필렌과 방향족 탄화수소를 얻는 방법으로는 열분해법이 널리 이용되고 있지만, 열분해이기 때문에 가혹한 반응 조건을 필요로 하여, 석유 화학 원료로는 사용하기 어려운 메탄의 부생이 많다. 또한, 분해 생성물 중의 프로필렌 등의 올레핀류, 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소류의 제품 수율은 거의 한정된 비율을 갖고 있어, 수율 구조상의 융통성이 부족한 등의 문제를 갖고 있다.

[0003] 특허문헌 1에는, 저급 올레핀의 선택성을 향상시키기 위해, 결정성 알루미늄실리케이트 제올라이트에 은을 담지하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 방법에서는 프로필렌 수율은 향상되지만 방향족 탄화수소의 수율은 낮다. 또한, 제올라이트에 의한 탄화수소의 접촉 전화 방법에 있어서는, 촉매상에 코크가 축적되므로, 빈번하게 코크를 연소 제거하는 재생 조작이 필요하지만, 상기 산형 제올라이트는 재생 조작의 반복에 의해 촉매의 활성이 영구 열화한다는 문제가 있다. 이것은, 코크의 연소에 의해 발생한 수증기에 의해 제올라이트가 가수분해되고, 제올라이트 결정으로부터 알루미늄이 이탈하여, 이에 따라 활성점인 프로톤이 소실되는 것에 기인하는 현상이다. 이러한 현상은, 이 종류의 반응에 프로톤형 제올라이트를 이용하는 경우, 피할 수 없는 큰 과제가 되었다.

[0004] 특허문헌 2에는, 프로톤을 함유하지 않는 제올라이트 촉매 및 이 촉매를 사용하여 탄화수소 원료를 에틸렌 및 프로필렌과 단환 방향족 탄화수소로 전화하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법에서 사용되는 촉매는, 재생 열화를 일으키기 어렵다는 점에서는 유효하지만, 코킹 열화에 관한 문제는 해결되지 않았다. 게다가, 상기 파라핀 전화 반응은 흡열 반응이기 때문에, 반응기에 다량의 열을 공급해야 한다. 상기 결과, 이 방법에서는 복잡하고 고가인 반응 시스템을 사용해야 한다.

[0005] 프로필렌과 방향족 탄화수소의 수율 구조에 자유도를 부여하기 위해서는, 별개의 공정으로부터 두 성분을 취득하는 것이 유효하다. 그러나, 두 성분을 효율적이고 안정적으로 얻기 위해서는, 종래부터 알려진 각각의 반응 기술을 더욱 개선시킬 필요가 있다.

[0006] 프로필렌 제조 공정에서는, 올레핀류를 함유하는 탄화수소 원료를, 제올라이트를 함유하는 촉매를 사용하여 접촉 전화하는 방법이 채택되어, 많은 방법이 알려져 있고, 올레핀류를 함유하는 탄화수소 원료를, 제올라이트를

함유하는 촉매를 사용하여 접촉 전화하여 프로필렌을 제조하는 방법에 관해서도 많은 보고가 있다. 그러나, 올레핀류를 함유하는 탄화수소 원료를, 제올라이트를 함유하는 촉매를 사용하여 접촉 전화하여, 프로필렌을 효율적이고 장기간에 걸쳐 안정적으로 제조하는 것은, 이하의 이유에 의해 어려웠다.

[0007] 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 프로필렌을 제조하고자 하는 경우, 목적물을 고수율로 얻기 위해서는, 촉매의 활성이나 반응 조건을 엄격하게 컨트롤해야 한다. 즉, 촉매의 활성이 너무 높거나 접촉 시간이 너무 길면, 생성된 프로필렌은 촉차 반응에 의해 방향족 탄화수소로 전화되어 버린다. 반대로, 촉매의 활성이 너무 낮거나 접촉 시간이 너무 짧으면, 프로필렌의 수율이 저하되어 버린다. 그러나 한편으로, 올레핀은 반응성이 높기 때문에, 제올라이트를 함유하는 촉매를 사용하여 올레핀류를 함유하는 탄화수소 원료의 접촉 전화 반응을 행하면, 촉매의 표면에서 코크가 발생하기 쉽다. 이 때문에, 전화 반응을 계속적으로 행하고 있는 동안, 코킹에 의해 촉매가 열화(코킹 열화)하여 촉매 활성이 곧바로 저하되어 버린다. 촉매 활성을 부활시키기 위해서는 상기와 같이 재생 조작이 필요하지만, 이 재생 조작을 반복하면 촉매 활성이 충분히 회복되지 않게 되어 버린다.

[0008] 상기와 같이, 제올라이트를 함유하는 촉매를 사용하여 올레핀류를 함유하는 탄화수소 원료의 접촉 전화 반응을 행하면, 특히 코킹이 일어나기 쉽고, 그 때문에 재생 조작을 빈번하게 행할 필요가 있어 재생 열화가 매우 일어나기 쉽다.

[0009] 특허문헌 3에서는, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 200~5000인 IB족 금속을 함유하는 비프로톤형 ZSM-5 제올라이트를 사용하여, 탄소수 4~12의 올레핀을 에틸렌 및 프로필렌으로 전화하는 방법이 개시되어 있다. 탄소수 4~12의 올레핀을, 제올라이트 함유 촉매를 사용하여 선택적으로 프로필렌으로 전화하는 방법에 있어서는, 반응 생성물로서 에틸렌 및 프로필렌 외에 탄소수 4~8 정도의 올레핀을 얻을 수 있다. 이것은, 원료 올레핀이 촉매에 의해 2량화 및 분해되어, 반응 조건에서의 평형 조성과 근사한 올레핀 조성으로 변환되기 때문이다. 따라서, 원료 올레핀을 효율적으로 프로필렌으로 전화하기 위해서는, 반응 생성물 중의 탄소수 4 이상의 올레핀을 간편한 방법으로 효율적으로 반응기에 재순환시켜 프로필렌으로 전화시킬 필요가 있다.

[0010] 특허문헌 3에는, 반응 생성물로부터 탄소수 8의 방향족 탄화수소 이상의 비점을 갖는 중질 유분을 제거한 탄소수 4~8의 올레핀을 반응기에 재순환하는 방법에 관해 기재되어 있지만, 이러한 방법에서도 재순환 원료를 얻기 위해서는 복수의 분리 장치가 필요하고, 장치 및 운전 조작이 복잡해지므로, 보다 간편한 방법이 요구되고 있어, 효율(설비, 운전 비용 및 수율)과 안정 제조를 양립시키는 것은 아직 충분하지 않다. 또, 상기 특허문헌 3에서는, 사용하는 탄화수소 원료 중의 디올레핀류 농도의 코킹 열화에 대한 영향에 관해서는 일체 언급하고 있지 않다. 원료 탄화수소 중에 포함되는 디올레핀 화합물 농도가 높아지면, 코크 생성에 따르는 활성 열화가 현저해지는 문제가 있다. 원료 중의 디올레핀류의 제거에는 증류 분리, 부분 수소첨가 등의 원료 전처리 정제가 필요하므로, 공업적으로 실시하는 경우에는 매우 불리하다.

[0011] 한편, 방향족 탄화수소 제조 공정에서, 제올라이트를 촉매로서 방향족 탄화수소 화합물을 제조하는 방법도 많이 알려져 있다. 제올라이트계 촉매를 사용한 접촉 환화 반응에 의한 방향족 탄화수소의 제조 방법의 큰 과제는, 상술한 프로필렌 제조 공정 유사 기술이 안고 있는 문제와 마찬가지로 반응중의 코킹 열화의 억제이고, 또 열화한 촉매상의 코크를 연소 제거시켜 촉매를 재생할 때 발생하는 재생(영구) 열화의 억제를 들 수 있다.

[0012] 최근, 이 2가지 열화를 해결하기 위해 많은 제안이 이루어지고 있다. 구체적으로는, 특허문헌 4에서는, 특정 입자 직경, 표면산점(酸点)/전산점의 비, 수증기 처리 전후에서의 피리딘 흡착량, 즉 산점의 변화 거동을 나타내는 고실리카 제올라이트계 촉매를 사용하면, 반응에서의 코크의 석출이 억제되는 동시에, 촉매 재생시에서의 탈알루미늄에 의한 영구 열화도 억제가능하다고 보고되어 있다. 그러나, 이 방법에 적합한 제올라이트의 합성 방법은 종(種)슬러리를 사용하는 방법으로서, 생산성이 낮고, 또 ZSM-5 제올라이트의 안정 생성 영역이 좁기 때문에 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비는 한정되고, 1차 입자 직경도 비교적 커지기 쉽다. 특허문헌 4에서는, 코킹 열화와 재생 열화를 함께 억제했다고 되어 있지만, 제올라이트의 입자 직경이 비교적 크기 때문에, 코킹 열화 억제의 관점에서는 충분하다고는 할 수 없다. 그렇다면, 1차 입자 직경이 작은 제올라이트의 채택이 요망되지만, 반응 사이에 축적되는 코크의 양이 많아지고, 재생(영구) 열화가 빨라지는 것이 특허문헌 4에 기재되어 있다. 이상의 사실은, 방향족 탄화수소의 제조를 공업적으로 실시하는 경우에는 매우 불리하다.

[0013] 다음으로, 비프로톤형 제올라이트를 사용하는 예로서 특허문헌 2를 들 수 있다. 이 방법에서 사용하는 촉매는, 상술한 바와 같이 재생 열화를 일으키기 어렵다는 점에서는 유효하지만, 코킹 열화에 관한 문제는 해결되지 않

았다. 따라서, 올레핀을 많이 함유하는 탄화수소 원료를 사용했을 때에는 코킹 열화를 일으키기 쉽다. 또, 상기 공보에는, 접촉 환화 반응에 사용할 때의 제올라이트의 입자 직경의 영향에 관해서는 일체 언급되어 있지 않다.

[0014] 특허문헌 1 : 일본 특허공개 평 2-184638 호 공보

[0015] 특허문헌 2 : 국제공개 제 1996/013331 호 팜플렛

[0016] 특허문헌 3 : 국제공개 제 2000/010948 호 팜플렛

[0017] 특허문헌 4 : 일본 특허공개 평 10-052646 호 공보

발명의 상세한 설명

[0018] 본 발명은, 탄소수 4~12의 올레핀을 함유하는 탄화수소 원료로 프로필렌 및 방향족 탄화수소를 제조하는 방법에 있어서, 두 성분의 수율 구조를 간편한 방법으로 변경할 수 있는 제조 방법 및 제조 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0019] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 원하는 프로필렌 및 방향족 탄화수소의 두 성분의 생산 비율을 용이하게 변경하기 위해서는, 특정 제올라이트 촉매를 사용하여 각각의 성분을 별개의 공정으로 제조하는 것이 바람직하다는 결론에 도달하고, 이러한 지견에 기초하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0020] 즉, 본 발명에 따른 제조 방법의 제1 양태에서는,

[0021] [1] (1) 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀을 50질량% 이상 함유하는 탄화수소 원료를, 프로필렌 제조 반응기 내에서, 하기 (i)~(iv)를 만족하는 제1 제올라이트를 함유하는 성형체 촉매 A와 접촉시켜, 상기 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀의 접촉 전화 반응을 행함으로써, 프로필렌을 함유하는 반응 혼합물을 얻고, 상기 반응 혼합물을 수소 및 탄소수 1~3의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 C와, 적어도 1종의 탄소수 4 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 D로 분리하고, 상기 유분 C로부터 프로필렌을 분리하는 프로필렌의 제조 공정; 및

[0022] (2) 상기 유분 D의 일부 또는 전부를 원료의 일부 또는 전부로 하여, 방향족 탄화수소 제조 반응기 내에서, 하기 조건 (v)~(vii)을 만족하는 제2 제올라이트를 함유하는 성형체 촉매 B와 기상 650℃ 이하의 온도에서 접촉시키는 방향족 탄화수소의 제조 공정

[0023] 을 포함하는 것을 특징으로 하는 프로필렌 및 방향족 탄화수소의 제조 방법:

[0024] (i) 5~6.5Å의 세공 직경을 갖는 중간세공 직경 제올라이트임

[0025] (ii) 실질적으로 프로톤을 포함하지 않음

[0026] (iii) 주기율표 제IB족에 속하는 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 함유함

[0027] (iv) SiO₂/Al₂O₃ 물비가 800 이상 2,000 이하임

[0028] (v) 5~6.5Å의 세공 직경을 갖는 중간세공 직경 제올라이트임

[0029] (vi) 1차 입자 직경이 0.02~0.25μm의 범위임

[0030] (vii) 주기율표 제IB족에 속하는 금속 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 원소를 함유함,

[0031] [2] 상기 프로필렌 제조 공정에서 사용하는 상기 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀을 50질량% 이상 함유하는 탄화수소 원료가, 적어도 1종의 탄소수 3~12의 디올레핀 화합물류를 2.5질량% 이하 함유하는 것을 특징으로 하는 전항 [1]에 기재된 제조 방법,

[0032] [3] 상기 제1 제올라이트가 은을 함유하는 것을 특징으로 하는 전항 [1] 또는 [2]에 기재된 제조 방법,

[0033] [4] 상기 제1 제올라이트가 MFI형 제올라이트인 것을 특징으로 하는 전항 [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,

[0034] [5] 상기 프로필렌 제조 공정에서 생성되는 탄소수 6~8의 방향족 탄화수소 성분량[질량%]을 탄화수소 분압 [MPa]으로 나눈 값이 13 이하가 되는 것을 특징으로 하는 전항 [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,

[0035] [6] 상기 프로필렌 제조 공정이, 상기 유분 D의 10~95질량%를 상기 프로필렌 제조 반응기에 재순환시켜 상기

탄화수소 원료의 일부로서 사용하는 것을 특징으로 하는 전항 [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,

- [0036] [7] 상기 유분 C를, 수소 및 탄소수 1~2의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 C₁과, 탄소수 3의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 C₂로 분리하고, 상기 유분 C₁의 적어도 일부를 상기 프로필렌 제조 반응기에 재순환시켜 상기 탄화수소 원료의 일부로서 사용하는 것을 특징으로 하는 전항 [1] 내지 [6] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,
- [0037] [8] 상기 프로필렌 제조 반응기가 단열형 고정상 반응기인 것을 특징으로 하는 전항 [1] 내지 [7] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,
- [0038] [9] 상기 프로필렌 제조 공정의 반응 온도가 500~580℃, 상기 탄화수소 원료의 분압이 0.05~0.3MPa, 상기 성형체 촉매 A의 중량에 대한 상기 탄화수소 원료의 중량 시간당 공간 속도가 2~20hr⁻¹인 것을 특징으로 하는 전항 [1] 내지 [8] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,
- [0039] [10] 상기 성형체 촉매 B가 주기율표 제IB족, IIB족, IIIB족, VIII족에 속하는 금속 및 그들의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 함유하는 것을 특징으로 하는 전항 [1] 내지 [9] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,
- [0040] [11] 상기 제2 제올라이트가 은을 함유하는 것을 특징으로 하는 전항 [1] 내지 [10] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,
- [0041] [12] 상기 제2 제올라이트가 MFI형 제올라이트인 것을 특징으로 하는 전항 [1] 내지 [11] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,
- [0042] [13] 상기 방향족 탄화수소 제조 반응기가 단열형 고정상 반응기인 것을 특징으로 하는 전항 [1] 내지 [12] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,
- [0043] [14] 상기 유분 C를, 수소 및 탄소수 1~2의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 C₁과, 탄소수 3의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 C₂로 분리하고, 상기 유분 C₁의 적어도 일부를 상기 방향족 탄화수소 제조 공정의 탄화수소 원료의 일부로서 사용하는 것을 특징으로 하는 전항 [1] 내지 [13] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법
- [0044] 을 제공한다.
- [0045] 본 발명에 따른 제조 방법의 제1 양태에서의 바람직한 양태에서는,
- [0046] 탄화수소 원료로부터 프로필렌 및 방향족 탄화수소를 제조하기 위한 제조 방법으로서,
- [0047] (1) 탄화수소 원료로부터 접촉 전화에 의해 프로필렌을 제조하는 공정으로서, 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀을 50질량% 이상 함유하는 탄화수소 원료를, 프로필렌 제조 반응기내에서, 하기 조건 (i)~(iv)을 만족하는 제1 제올라이트를 함유하는 성형체 촉매 A와 접촉시켜, 상기 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀의 접촉 전화 반응을 행함으로써, 프로필렌을 함유하는 반응 혼합물을 얻고, 상기 반응 혼합물을 수소 및 탄소수 1~3의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 C와, 적어도 1종의 탄소수 4 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 D로 분리하고, 상기 유분 C로부터 프로필렌을 분리하고, 하기 조건 (v) 및 (vi)를 만족하는 프로필렌의 제조 공정; 및
- [0048] (2) 탄화수소 원료로부터 접촉 환화에 의해 방향족 탄화수소를 제조하는 공정으로서, 상기 유분 D의 일부를 상기 탄화수소 원료의 일부 또는 전부로 하여, 방향족 탄화수소 제조 반응기내에서, 하기 조건 (vii)~(ix)를 만족하는 제2 제올라이트를 함유하는 제올라이트 함유 성형체 촉매 B와 기상 650℃ 이하의 온도에서 접촉시켜, 또한, 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매 B가 주기율표 제IB족, IIB족, IIIB족, VIII족에 속하는 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 방향족 탄화수소의 제조 공정
- [0049] 을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법을 제공한다:
- [0050] (i) 상기 제1 제올라이트가 5~6.5Å의 세공 직경을 갖는 중간세공 직경 제올라이트임
- [0051] (ii) 상기 제1 제올라이트가 실질적으로 프로톤을 포함하지 않음
- [0052] (iii) 상기 제1 제올라이트가 주기율표 제IB족에 속하는 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 함유함

- [0053] (iv) 상기 제1 제올라이트의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 600 이상 2,000 이하임
- [0054] (v) 상기 프로필렌 제조 반응기에서 생성되는 탄소수 6~8의 방향족 탄화수소 성분량[질량%]을 탄화수소 분압 [MPa]으로 나눈 값이 13 이하임
- [0055] (vi) 상기 유분 D의 10~95질량%를 상기 프로필렌 제조 반응기에 재순환시켜 상기 탄화수소 원료로서 사용함
- [0056] (vii) 상기 제2 제올라이트가 5~6.5Å의 세공 직경을 갖는 중간세공 직경 제올라이트임
- [0057] (viii) 상기 제2 제올라이트의 1차 입자 직경이 0.02~0.25 μm 의 범위임
- [0058] (ix) 상기 제2 제올라이트가 주기율표 제IB족에 속하는 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 함유함.
- [0059] 또, 본 발명에 따른 제조 방법의 제2 양태에서는,
- [0060] [15] (1) 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀을 50질량% 이상 함유하는 탄화수소 원료를, 프로필렌 제조 반응기내에서, 하기 (i)~(iv)를 만족하는 제1 제올라이트를 함유하는 성형체 촉매 A와 접촉시켜, 상기 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀의 접촉 전화 반응을 행함으로써, 프로필렌을 함유하는 반응 혼합물을 얻고, 상기 반응 혼합물을 수소 및 탄소수 1~2의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 E와, 적어도 1종의 탄소수 3 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 F로 분리하고, 상기 유분 F를 탄소수 3의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 F₁과, 적어도 1종의 탄소수 4 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 F₂로 분리하고, 상기 유분 F₁로부터 프로필렌을 분리하는 프로필렌의 제조 공정; 및
- [0061] (2) 상기 유분 F₂의 일부 또는 전부를 원료의 일부 또는 전부로 하여, 방향족 탄화수소 제조 반응기내에서, 하기 조건 (v)~(vii)을 만족하는 제2 제올라이트를 함유하는 성형체 촉매 B와 기상 650℃ 이하의 온도에서 접촉시키는 방향족 탄화수소의 제조 공정
- [0062] 을 포함하는 것을 특징으로 하는 프로필렌 및 방향족 탄화수소의 제조 방법:
- [0063] (i) 5~6.5Å의 세공 직경을 갖는 중간세공 직경 제올라이트임
- [0064] (ii) 실질적으로 프로톤을 포함하지 않음
- [0065] (iii) 주기율표 제IB족에 속하는 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 함유함
- [0066] (iv) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 800 이상 2,000 이하임
- [0067] (v) 5~6.5Å의 세공 직경을 갖는 중간세공 직경 제올라이트임
- [0068] (vi) 1차 입자 직경이 0.02~0.25 μm 의 범위임
- [0069] (vii) 주기율표 제IB족에 속하는 금속 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 원소를 함유함.
- [0070] [16] 상기 프로필렌 제조 공정에서 사용하는 상기 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀을 50질량% 이상 함유하는 탄화수소 원료가, 적어도 1종의 탄소수 3~12의 디올레핀 화합물류를 2.5질량% 이하 함유하는 것을 특징으로 하는 전항 [15]에 기재된 제조 방법,
- [0071] [17] 상기 제1 제올라이트가 은을 함유하는 것을 특징으로 하는 전항 [15] 또는 [16]에 기재된 제조 방법,
- [0072] [18] 상기 제1 제올라이트가 MFI형 제올라이트인 것을 특징으로 하는 전항 [15] 내지 [19] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,
- [0073] [19] 상기 프로필렌 제조 공정에서 생성되는 탄소수 6~8의 방향족 탄화수소 성분량[질량%]을 탄화수소 분압 [MPa]으로 나눈 값이 13 이하가 되는 것을 특징으로 하는 청구항 [15] 내지 [18] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,
- [0074] [20] 상기 프로필렌 제조 공정이, 상기 유분 F₂의 10~95질량%를 상기 프로필렌 제조 반응기에 재순환시켜 상기 탄화수소 원료의 일부로서 사용하는 것을 특징으로 하는 전항 [15] 내지 [19] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,
- [0075] [21] 상기 유분 E의 적어도 일부를 상기 프로필렌 제조 반응기에 재순환시켜 상기 탄화수소 원료의 일부로서 사

용하는 것을 특징으로 하는 전항 [15] 내지 [20] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,

- [0076] [22] 상기 프로필렌 제조 반응기가 단열형 고정상 반응기인 것을 특징으로 하는 전항 [15] 내지 [21] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,
- [0077] [23] 상기 프로필렌 제조 공정의 반응 온도가 500~580℃, 상기 탄화수소 원료의 분압이 0.05~0.3MPa, 상기 성형체 촉매 A의 중량에 대한 상기 탄화수소 원료의 중량 시간당 공간 속도가 2~20hr⁻¹인 것을 특징으로 하는 전항 [15] 내지 [22] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,
- [0078] [24] 상기 성형체 촉매 B가 주기율표 제IB족, IIB족, IIIB족, VIII족에 속하는 금속 및 그들의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 함유하는 것을 특징으로 하는 전항 [15] 내지 [23] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,
- [0079] [25] 상기 제2 제올라이트가 은을 함유하는 것을 특징으로 하는 전항 [15] 내지 [24] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,
- [0080] [26] 상기 제2 제올라이트가 MFI형 제올라이트인 것을 특징으로 하는 전항 [15] 내지 [25] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,
- [0081] [27] 상기 방향족 탄화수소 제조 반응기가 단열형 고정상 반응기인 것을 특징으로 하는 전항 [15] 내지 [26] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,
- [0082] [28] 상기 유분 E의 적어도 일부를 상기 방향족 탄화수소 제조 공정의 탄화수소 원료의 일부로서 사용하는 것을 특징으로 하는 전항 [15] 내지 [27] 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법,
- [0083] 을 제공한다.
- [0084] 본 발명에 따른 제조 방법의 제2 양태에서의 바람직한 양태에서는,
- [0085] 탄화수소 원료로부터 프로필렌 및 방향족 탄화수소를 제조하기 위한 제조 방법으로서,
- [0086] (1) 탄화수소 원료로 접촉 전화에 의해 프로필렌을 제조하는 공정으로서, 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀을 50질량% 이상 함유하는 탄화수소 원료를, 프로필렌 제조 반응기내에서, 하기 조건 (i)~(iv)를 만족하는 제1 제올라이트를 함유하는 성형체 촉매 A와 접촉시켜, 상기 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀의 접촉 전화 반응을 행함으로써, 프로필렌을 함유하는 반응 혼합물을 얻고, 상기 반응 혼합물을 수소 및 탄소수 1~2의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 E와, 적어도 1종의 탄소수 3 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 F로 분리하고, 상기 유분 F를 탄소수 3의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 F₁과, 적어도 1종의 탄소수 4 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 F₂로 분리하고, 상기 유분 F₁로부터 프로필렌을 분리하고, 하기 (v) 및 (vi)의 조건을 만족하는 프로필렌의 제조 공정; 및
- [0087] (2) 탄화수소 원료로부터 접촉 환화에 의해 방향족 탄화수소를 제조하는 공정으로서, 상기 유분 F₂의 일부를 상기 탄화수소 원료의 일부 또는 전부로 하여, 방향족 탄화수소 제조 반응기내에서, 하기 조건 (vii)~(ix)를 만족하는 제2 제올라이트를 함유하는 제올라이트 함유 성형체 촉매 B와 기상 650℃ 이하의 온도에서 접촉시켜, 또한, 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매 B가 주기율표 제IB족, IIB족, IIIB족, VIII족에 속하는 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유하는 방향족 탄화수소의 제조 공정
- [0088] 을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법을 제공한다:
- [0089] (i) 상기 제1 제올라이트가 5~6.5Å의 세공 직경을 갖는 중간세공 직경 제올라이트임
- [0090] (ii) 상기 제1 제올라이트가 실질적으로 프로톤을 포함하지 않음
- [0091] (iii) 상기 제1 제올라이트가 주기율표 제IB족에 속하는 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 함유함
- [0092] (iv) 상기 제1 제올라이트의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 600 이상 2,000 이하임
- [0093] (v) 상기 프로필렌 제조 반응기에서 생성되는 탄소수 6~8의 방향족 탄화수소 성분량[질량%]을 탄화수소 분압[MPa]으로 나눈 값이 13 이하임

- [0094] (vi) 상기 유분 F₂의 10~95질량%를 상기 프로필렌 제조 반응기에 재순환시켜 상기 탄화수소 원료로서 사용함
- [0095] (vii) 상기 제2 제올라이트가 5~6.5Å의 세공 직경을 갖는 중간세공 직경 제올라이트임
- [0096] (viii) 상기 제2 제올라이트의 1차 입자 직경이 0.02~0.25μm의 범위임
- [0097] (ix) 상기 제2 제올라이트가 주기율표 제IB족에 속하는 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 함유함.
- [0098] 또한, 본 발명에 따른 제조 장치의 양태에서는,
- [0099] [29] 탄화수소 원료로부터 프로필렌 및 방향족 탄화수소를 제조하기 위한 제조 장치로서,
- [0100] (a) 상기 탄화수소 원료가 수용되고, 프로필렌을 함유하는 반응 혼합물을 제조하는 제1 반응기,
- [0101] (b) 상기 반응 혼합물이 수용되고, 상기 제1 반응기와 접속된 분리기,
- [0102] (c) 상기 분리기와 접속되고, 방향족 탄화수소를 제조하는 제2 반응기
- [0103] 를 구비하는 것을 특징으로 하는 제조 장치,
- [0104] [30] 상기 분리기가, 상기 분리기로부터 얻어지는 분리물의 일부를 상기 제1 반응기 및 제2 반응기로 직접 유도하기 위한 배관을 구비하는 것을 특징으로 하는 전항 [29]에 기재된 제조 장치,
- [0105] [31] 상기 분리기에서 얻어지는 유분의 일부가 재순환되어 상기 제1 반응기에 수용되는 것을 특징으로 하는 전항 [29] 또는 [30]에 기재된 제조 장치,
- [0106] [32] 상기 제1 반응기 및 상기 제2 반응기에 수용되는 상기 분리기에서 얻어지는 유분이, 적어도 1종의 탄소수 4 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분인 것을 특징으로 하는 전항 [29] 내지 [31] 중 어느 한 항에 기재된 제조 장치,
- [0107] [33] 상기 분리기에서 얻어지는 수소 및 탄소수 1~2의 탄화수소를 주로 포함하는 유분의 일부가 상기 제1 반응기 및 상기 제2 반응기에 수용되는 것을 특징으로 하는 전항 [29] 내지 [32] 중 어느 한 항에 기재된 제조 장치,
- [0108] [34] 상기 분리기가 증류탑 또는 플래시 드럼인 것을 특징으로 하는 전항 [29] 내지 [33] 중 어느 한 항에 기재된 제조 장치
- [0109] 를 제공한다.
- [0110] 본 발명에 따른 제조 방법에 의하면, 올레핀계 탄화수소 원료로부터 프로필렌 및 방향족 탄화수소를, 필요에 따라 원하는 생산 비율로 변경하는 것이 용이하게 가능해지고, 효율적이고 안정적으로 제조할 수 있다.
- [0111] 또, 방향족 탄화수소 제조 공정의 원료인, 프로필렌 제조 반응기에서 생성되는 탄소수 4 이상의 성분에 포함되는 적어도 1종의 탄소수 3~12의 디올레핀 화합물류의 양은, 프로필렌 제조 공정의 원료인, 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀을 50질량% 이상 함유하는 탄화수소 원료 중의 디올레핀 화합물류의 양보다 감소한다. 디올레핀류는 그 반응성이 높기 때문에, 장치의 오염이나 촉매 표면의 코킹을 촉진시키는 것은 잘 알려져 있고, 방향족 탄화수소 제조 공정의 원료 중의 디올레핀 화합물류량이 감소함으로써, 방향족 탄화수소 제조 공정은 한층 더 안정적인 운전을 계속할 수 있게 된다.
- [0112] 또한, 본 발명에 따른 제조 장치에 의하면, 간편한 장치로, 구체적으로는, 하나의 분리기만을 사용함으로써, 올레핀계 탄화수소 원료로부터 프로필렌 및 방향족 탄화수소를 효율적이고 안정적으로 제조할 수 있다.

실시예

- [0124] 본 발명의 실시형태에 관해 도면을 참조하면서 설명한다. 이하의 실시형태는, 본 발명을 설명하기 위한 예시이며, 본 발명을 이 실시형태에만 한정하는 취지가 아니다. 본 발명은, 상기 요지를 일탈하지 않는 한 여러가지 형태로 실시할 수 있다.
- [0125] 도 1은, 본 발명에 따른 제조 방법을 실시하기 위한 하나의 형태에 의한 제조 장치의 개략도를 예시한다. 본 발명에 따른 제조 장치(1)는, 탄화수소 원료를 수용하고, 탄화수소 원료의 접촉 전화에 의해 프로필렌을 함유하는 반응 혼합물을 제조하는 프로필렌 제조 반응기(12)와, 상기 반응 혼합물을 수용하고, 상기 반응 혼합물을 소정

의 유분으로 나눈 후에 프로필렌을 분리하는, 프로필렌 제조 반응기(12)와 접속한 하나의 분리기(16)와, 상술한 특정 유분의 일부를 수용하고, 상기 분리기(16)와 접속한, 접촉 환화에 의해 방향족 탄화수소를 제조하는 방향족 탄화수소 제조 반응기(18)를 구비한다. 각 반응기 및 분리기는, 배관(20)을 통해 도 1에 예시하는 바와 같이 접속되어 있다. 구체적으로는, 분리기(16)는, 분리기(16)에서 얻어지는 분리물을 프로필렌 제조 반응기(12) 및 방향족 탄화수소 제조 반응기(18)로 직접 유도하기 위한 배관을 통해 접속되어 있다.

[0126] 프로필렌 제조 반응기(12)는, 탄화수소 원료를 열교환기(10)를 통해 수용하고, 상기 반응기(12)에서, 후술하는 제올라이트 성형체 촉매 A와의 접촉에 의해, 접촉 전화에 의해 프로필렌을 함유하는 반응 혼합물을 얻는다. 이 열교환기(10)는, 프로필렌 제조 반응기(12)내의 탄화수소 유체가 갖는 열량을 이용하여, 본 발명에 따른 제조 장치(1)에 도입되는 탄화수소 원료를 가열할 수 있다. 그리고, 프로필렌 제조 반응기(12)에서 얻어진 프로필렌을 함유하는 반응 혼합물은, 필요에 따라 압축기(14)에 의해 압축된 상태로 상기 분리기(16)로 보내진다.

[0127] 또, 프로필렌 제조 반응기(12)에서는, 분리기(16)에서 분리된 특정 유분의 일부, 구체적으로는 후술하는 유분 D 또는 F₂의 일부를 재순환시켜, 상기 반응기(12)에 수용시켜 접촉 전화를 행하는 것이 바람직하다. 이 재순환의 형태에 관해서는, 후술하는 프로필렌의 제조 공정에서 상세히 설명한다.

[0128] 또한, 프로필렌 제조 반응기(12)에서는, 프로필렌을 효율적으로 얻기 위해, 프로필렌 제조 반응기(12)에서 생성되는 탄소수 6~8의 방향족 탄화수소 성분량[질량%]을 탄화수소 분압[MPa]으로 나눈 값이 13 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 이하이다.

[0129] 분리기(16)에서는, 프로필렌 제조 반응기(12)에서 얻어진 프로필렌을 함유하는 반응 혼합물로부터 프로필렌을 분리한다. 상기 반응 혼합물로 분리하는 양태로는, 수소 및 탄소수 1~3의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 C와, 적어도 1종의 탄소수 4 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 D로 분리하고, 상기 유분 C로부터 프로필렌을 분리하는 양태와, 상기 반응 혼합물을 수소 및 탄소수 1~2의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 E와, 적어도 1종의 탄소수 3 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 F로 분리하고, 상기 유분 F를, 탄소수 3의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 F₁과 적어도 1종의 탄소수 4 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 F₂로 분리하고, 상기 유분 F₁로부터 프로필렌을 분리하는 양태 등을 들 수 있지만, 이에 한정되지 않는다. 분리기(16)의 구체예로는, 증류탑, 플래시 드럼(기액 분리기) 등을 들 수 있고, 바람직하게는 증류탑이다.

[0130] 방향족 탄화수소 제조 반응기(18)는, 접촉 환화에 의해 방향족 탄화수소를 제조하는 반응기이며, 상기 분리기(16)에서 분리된 특정 유분, 구체적으로는 유분 D 또는 F₂의 일부 또는 전부를, 후술하는 제올라이트를 함유하는 성형체 촉매 B와의 접촉에 의해 방향족 탄화수소를 제조한다.

[0131] 프로필렌 제조 반응기(12) 및 방향족 탄화수소 제조 반응기(18)로는, 고정상식, 이동상식, 유동상식 또는 기류 반송식의 어느 반응기라도 이용할 수 있고, 바람직하게는 단열형 고정상 반응기이다. 프로필렌 제조 반응기(12) 및 방향족 탄화수소 제조 반응기(18)를 구성하는 재료는, 주로 탄소강, 스테인레스 스틸 등의 금속 재료가 바람직하다.

[0132] 본 발명에 따른 제조 장치(1)는, 후술하는 프로필렌 제조 공정과 방향족 탄화수소 제조 공정을 포함하는, 본 발명에 따른 제조 방법을 실시하는 데 적합하다. 또, 본 발명에 따른 제조 방법을 실시하는 제조 장치(1)에서는, 종래부터 올레핀계 탄화수소 원료로부터 프로필렌 및 방향족 탄화수소를 제조할 때 필요했던 C9+ 유분의 분리를 필요로 하지 않는다. 그 때문에, 본 발명에 따른 제조 장치(1)는, 프로필렌 제조 반응기(12)와, 방향족 탄화수소 제조 반응기(18)와, 프로필렌 제조 반응기(12)와 방향족 탄화수소 제조 반응기(18) 사이에, 하나의 분리기(16)만으로 구성되기 때문에 간편한 장치이며, 올레핀계 탄화수소 원료로부터 프로필렌 및 방향족 탄화수소를 효율적이고 안정적으로 제조할 수 있다.

[0133] 이하의 설명에서는, 본 발명에 따른 제조 방법에 관해, 프로필렌 제조 공정과 방향족 탄화수소 제조 공정으로 나누어 상세히 설명한다.

[0134] [프로필렌 제조 공정]

[0135] 프로필렌 제조 공정에서는, 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀을 50질량% 이상 함유하는 탄화수소 원료를 사용한다.

[0136] 프로필렌 제조 공정에서 「탄화수소 원료」란, 탄소수 1~12의 탄화수소, 예를 들어 탄소수 1~12의 노르말파라핀, 이소파라핀, 올레핀, 시클로파라핀(나프텐), 측쇄 알킬기를 갖는 시클로파라핀으로 이루어진 군에서 선택되

는, 적어도 1종을 주로 포함하는 원료를 나타낸다. 본 발명에 따른 제조 방법에서의 「올레핀」이라는 용어는, 직쇄상, 분기상 및 환상 올레핀에 더해, 시클로파라핀도 포함하는 용어로서 사용한다. 올레핀의 함유량이 50질량% 미만이면, 프로필렌의 수량이 불충분해져 버린다. 또, 상기 탄화수소 원료는, 터셔리부탄올, 메틸터셔리부틸에테르, 메탄올 등의 산소 포함 화합물을 불순물로서 소량 포함하고 있어도 된다.

[0137] 프로필렌 제조 공정에서의 탄화수소 원료로는, 프로파디엔, 부타디엔, 펜타디엔 등의 디올레핀(디엔) 화합물류, 메틸아세틸렌 등의 아세틸렌 화합물류를 합계하여 2.5질량%까지라면, 전처리없이 그대로 원료로서 이용할 수 있다. 보다 안정적인 프로필렌 제조가 요망되는 경우는, 2질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 이들 디올레핀 화합물류는, 중합성이 풍부하고, 코킹 열화의 원인이 되는 것은 잘 알려져 있다. 디엔 화합물류는, 통상 증류 분리, 부분 수소첨가 등의 처리에 의해 극한까지 적게 하는 것이 바람직한 것은 물론이지만, 이러한 전처리는 공업적으로 실시하는 경우에는 매우 불리하다고 할 수 밖에 없다.

[0138] 프로필렌 제조 공정에서 사용가능한 탄화수소 원료로서 바람직한 것의 예로는, 다음과 같은 것을 들 수 있다.

[0139] (1) 나프타 등의 석유계 탄화수소를 열분해하여 얻어지는 생성물로부터 분리되는 C4 유분 및 C5 유분, 및 상기 C4 유분 및 C5 유분 중의 디올레핀을 올레핀으로 부분 수소화한 유분;

[0140] (2) 상기 C4 유분으로부터 부타디엔 및 이소부텐의 일부 또는 전부를 분리 제거한 유분;

[0141] (3) 상기 C5 유분으로부터 이소프렌 및 시클로펜타디엔의 일부 또는 전부를 분리 제거한 유분;

[0142] (4) 감압 경유 등의 석유계 탄화수소를 유동 접촉 분해(FCC)하여 얻어지는 생성물로부터 분리되는 C4 유분 및 가솔린 유분;

[0143] (5) 코커로부터 분리되는 C4 유분 및 가솔린 유분;

[0144] (6) 일산화탄소와 수소로 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응(FT 합성)에 의해 합성되는 탄화수소로부터 분리되는 C4 유분 및/또는 가솔린 유분.

[0145] 또, 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0146] 프로필렌 제조 공정에서는, 상기와 같은 탄화수소 원료를, 프로필렌 제조 반응기(12)내에서, 특정 제올라이트 함유 성형체 촉매와 접촉시켜, 상기 탄화수소 원료에 포함되는 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀의 접촉 전화 반응을 행함으로써, 프로필렌을 함유하는 반응 혼합물을 얻은 후, 분리기(12)에서 얻어진 반응 혼합물로부터 프로필렌을 분리한다.

[0147] 프로필렌 제조 공정에서는, 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매 A 중의 제올라이트로서 5~6.5Å의 세공 직경을 갖는, 소위 「중간세공 직경 제올라이트」를 사용한다. 「중간세공 직경 제올라이트」라는 용어는, 「세공 직경의 범위가, A형 제올라이트로 대표되는 미세공 직경 제올라이트의 세공 직경과, 모데나이트나 X형이나 Y형 제올라이트로 대표되는 대세공 직경 제올라이트의 세공 직경의 중간에 있는 제올라이트」를 의미하며, 상기 결정 구조 중에 소위 산소 10원환을 갖는 제올라이트이다. 중간세공 직경 제올라이트의 예로는, ZSM-5 및 ZSM-5와 유사한 구조를 갖는 소위 펜타실형 제올라이트를 들 수 있다. 즉, ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-18, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-39 등의 제올라이트이다. 이들 제올라이트중 중에서도 보다 바람직한 제올라이트종은 IUPAC 권고에 따른 골격 구조 타입이며, MFI 구조로 표시되는 제올라이트로서, ZSM-5가 특히 바람직하다. 또, P.A.Jacobs and J.A.Martens 저 "Stud. Surf. Sci. Catal." 33, P.167-215 (1987, 네덜란드)에 기재된, ZSM-5, ZSM-11과 유사한 제올라이트를 사용할 수도 있다.

[0148] 프로필렌 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 A의 제올라이트로서, 실질적으로 프로톤을 포함하지 않는 제올라이트를 사용한다. 본 발명에 따른 제조 방법에서의 「실질적으로 프로톤을 포함하지 않는다」란, 후술하는 액상 이온 교환/여액 적정법으로 구한, 제올라이트 중의 프로톤량(산량)이 제올라이트 1그램당 0.02밀리몰 이하인 것을 의미한다. 바람직하게는, 제올라이트 1그램당의 프로톤량이 0.01밀리몰 이하인 제올라이트이다.

[0149] 여기서, 액상 이온 교환/여액 적정법이란, Intrazeolite Chemistry, 「ACS Symp. Ser.」, 218, P.369-382 (1983, 미국), 일본 화학회지, [3], P.521-527 (1989) 등에 기재되어 있는 방법이다. 이 방법을 이용한 프로톤량의 측정은 이하와 같이 하여 행할 수 있다. 공기중에서 소성된 제올라이트 함유 성형체 촉매를, NaCl 수용액을 사용하여 이온 교환 처리한 후, 성형체 촉매를 여과에 의해 회수하고 여액을 얻는다. 회수한 성형체 촉매를 순수로 세정하고, 얻어지는 세정액을 전량 회수하여 상기 여액과 혼합한다. 얻어진 혼합 용액 중의 프로톤량을 중화 적정으로 구하여, 제올라이트 함유 성형체 촉매 중에 포함되는 제올라이트 중량당으로 환산한 값을 제올라

이트의 프로톤량으로 한다. 암모늄 이온형 및 다가 금속 양이온형 제올라이트(예를 들어, 희토류 금속 양이온형 제올라이트)는, 가열 처리에 의해 프로톤을 생성하는 것이 알려져 있다. 따라서, 상기 방법에 의한 프로톤량의 측정에 앞서, 제올라이트 함유 성형체 촉매를 소성 처리해야 한다.

[0150] 프로필렌 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 A의 제올라이트로서, 주기율표 제IB족에 속하는 금속(이하, 「IB족 금속」이라 칭한다), 즉 구리, 은, 금으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 함유하는 것을 사용한다. 바람직한 IB족 금속으로는 구리, 은을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 은이다. 본 명세서에서 「주기율표」란, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th edition [(David R. Lide 등 저, CRC Press Inc. 발행 (1994-1995년)], 1-15페이지에 기재된 주기율표를 나타내는 것으로 한다.

[0151] 상기 「IB족 금속을 함유한다」란, IB족 금속을 대응하는 양이온의 상태로 포함하는 것을 의미한다. 단, IB족 금속은, 상기 제올라이트 중에 양이온의 상태로 포함되어 있는 것에 더해, 양이온 이외의 상태로 더 포함되어 있어도 되고, 예를 들어 산화물의 상태로 포함되어 있어도 된다. 제올라이트에 IB족 금속을 함유시키는 방법의 예로는, IB족 금속을 함유하지 않는 제올라이트를, 공지의 방법, 예를 들어 이온 교환법, 함침법, 혼련법 등의 방법, 바람직하게는 이온 교환 방법으로 처리하는 방법을 들 수 있다. 이온 교환법으로 제올라이트에 IB족 금속을 함유시키는 경우, IB족 금속의 염을 사용해야 한다. IB족 금속의 염으로는, 예를 들어, 질산은, 아세트산은, 황산은, 염화구리, 황산구리, 질산구리, 염화금을 들 수 있다.

[0152] IB족 금속 양이온으로서 제올라이트 함유 성형체 촉매에 함유되는 IB족 금속량에 엄격한 한정은 없지만, 제올라이트의 중량에 대해 0.01~5질량%, 보다 바람직하게는 0.02~3질량%인 것이 바람직하다. IB족 금속의 함유량이 0.01질량% 이하이면 제올라이트 함유 촉매의 촉매 활성이 불충분하고, 또 5질량% 이상 첨가해도 통상 제올라이트 함유 촉매의 성능은 향상되지 않는다. 제올라이트 중의 IB족 금속의 함유량은, 공지의 방법, 예를 들어, X선 형광 분석법 등으로 구할 수 있다.

[0153] 프로필렌 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 A의 제올라이트는, 바람직한 형태에서는 상술한 바와 같이 실질적으로 프로톤을 포함하지 않기 때문에, IB족 금속 양이온으로 교환된 나머지 이온 교환 부위는, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속에서 선택되는 적어도 1종의 금속의 양이온으로 이온 교환되어 있는 것이 보다 바람직하다. 더욱 바람직하게는 알칼리 금속에서 선택되는 적어도 1종의 금속의 양이온으로 교환되어 있고, 보다 바람직하게는 나트륨 및 칼륨으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속의 양이온으로 이온 교환되어 있다. 즉, 프로필렌 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매의 제올라이트는, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속에서 선택되는 적어도 1종의 금속과 IB족 금속 모두를 함유하는 제올라이트가 바람직한 것이 된다.

[0154] 제올라이트에 알칼리 금속 및 알칼리 토금속에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 함유시키는 방법으로는, 제올라이트에 IB족 금속을 함유시키는 방법과 동일한 방법을 들 수 있다. 알칼리 금속 및 알칼리 토금속에서 선택되는 적어도 1종의 금속의 함유량은 금속의 종류에 따라 다르지만, 예를 들어 나트륨의 경우는 제올라이트의 중량에 대해 0.01~0.4질량%, 칼륨의 경우는 제올라이트의 중량에 대해 0.01~0.8질량%의 범위인 것이 바람직하다.

[0155] 프로필렌 제조 공정에서 사용하는 제올라이트 함유 성형체 촉매 A를 조제하는 경우, 제올라이트에 알칼리 금속 및 알칼리 토금속에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 함유시키는 방법과, IB족 금속을 함유시키는 방법의 순서나 횟수에 특별히 제한은 없다. 단, 어느 경우라도, 상기와 같이 금속을 함유하는 제올라이트가 실질적으로 프로톤을 포함하지 않도록 하는 것이 필요하다. 예를 들어, 프로필렌 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매로서, 은/나트륨 양이온 교환형으로 조제하는 경우에는, 제올라이트 함유 성형체 촉매 중에 알칼리 성분이 존재하면, 일부의 은을 은양이온으로서 담지할 수 없기 때문에, 성형시에는 제올라이트는 프로톤형으로 전환해 두는 것이 바람직하다. 따라서, 프로톤형 제올라이트로서 성형된 제올라이트 함유 성형체 촉매를 먼저 나트륨형으로 교환(바람직하게는, 질산나트륨 수용액을 사용한다)하여 나트륨형(비프로톤형)으로 한 후, 은양이온을 교환 도입(바람직하게는 질산은 수용액을 사용한다)하는 방법이 바람직하다.

[0156] 프로필렌 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 A의 제올라이트의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는 800 이상, 2,000 이하인 것이 바람직하다. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 800을 하회하면, 전화 반응에 따르는 코킹에 의해 제올라이트 함유 성형체 촉매의 열화가 빨라지고, 예를 들어 프로필렌 제조 공정을 고정상 2탑 스윙 방식으로 실시하는 경우의 전환 빈도가 빨라지기 때문에 재생 빈도도 증가한다. 따라서, 재생 열화의 진행도 가속되어 버린다. 또, 원료 탄화수소 중에 디올레핀 화합물류를 포함하는 경우에는, 코킹 열화는 더욱 현저해지고, 전환 빈도는 더욱 빨라져, 안정된 운전의 계속에 지장을 초래한다. 이것을 회피하기 위해, 원료 중의 디올레핀 화합물류를 미리 처리해 두는 것이 필요하여, 공업적으로 실시하는 경우는 불리하다.

- [0157] 한편, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 2,000을 넘으면 촉매 조제상의 문제가 크다. 고 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 제올라이트 함유 성형체 촉매 A의 촉매 활성을 유지하기 위해, 동등량의 은함유량으로 조제하기 위해서는, 제올라이트의 이온 교환율을 높일 필요가 있다. 그러나, 제올라이트 함유 성형체 촉매를 이온 교환에 의해, 비프로톤, IB족 금속 교환형으로 조제할 때, 교환율이 높아짐에 따라 이온 교환 효율이 악화된다.
- [0158] 이것을 회피하기 위해서는, 교환액 중의 금속 농도를 높일 필요가 있다. 제올라이트의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 2,000을 초과하는 경우, 알칼리 금속에 의한 이온 교환, IB족 금속에 의한 이온 교환이 함께 진행되기 어렵기 때문에, 본 발명을 공업적으로 실시하는 경우, 촉매 조제에 장기간, 많은 횟수를 요한다. 또, 과잉의 약액량이 필요해짐에 따라 발생하는 폐액량도 과대해지는 등의 문제가 있어, 매우 불리하다.
- [0159] 프로필렌 제조 공정에 사용하는 제올라이트 함유 성형체 촉매 A에 포함되는 제올라이트의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는, 바람직하게는 900 이상, 1,800 이하, 보다 바람직하게는 1,000 이상, 1,600 이하이다. 국제공개 제 2000/010948 호에는 유사한 제올라이트 촉매가 개시되어 있다. 그러나, 이러한 실시예에서는, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 300인 제올라이트를 중심으로 보고되어 있고, 상기 반응 성적은 24시간까지의 것밖에 개시되어 있지 않다. 또, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 3,000의 제올라이트 촉매에 관한 기재도 있지만, 제올라이트 분말을 압축 성형하여 사용한 것이며, 공업적으로 실시가능한 성형체 촉매는 예시되어 있지 않다.
- [0160] 제올라이트의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는, 공지의 방법, 예를 들어 제올라이트를 알칼리 수용액 또는 플루오르화수소산 수용액에 완전히 용해하고, 얻어진 용액을 플라즈마 발광 분광 분석법 등으로 분석하여 구할 수 있다.
- [0161] 프로필렌 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 A의 제올라이트로서, 제올라이트 골격을 구성하는 알루미늄 원자의 일부가 Ga, Fe, B, Cr 등의 원소로 치환된 메탈로알루미노실리케이트나, 제올라이트 골격을 구성하는 알루미늄 원자가 모두 상기와 같은 원소로 치환된 메탈로실리케이트를 사용할 수도 있다. 이 경우, 메탈로알루미노실리케이트 또는 메탈로실리케이트 중에서의 상기 원소의 함유량을 알루미늄의 몰수로 환산한 다음 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 산출한다.
- [0162] 프로필렌 제조 공정에 사용하는 제올라이트 함유 성형체 촉매 A는, 원한다면 코킹 열화의 억제나, 프로필렌의 수율 향상을 목적으로, 상기 제올라이트 함유 촉매에, V, Cr, Mo, W, Mn, Pt, Pd, Fe, Ni, Zn, Ga 등의 IIb, III, Vb, VIb, VIIb, VIII족에 속하는 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 더 함유시켜 사용해도 된다.
- [0163] 프로필렌 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 A는, 코킹 열화에 대한 내성을 더욱 향상시킬 목적으로, 상기 탄화수소 원료와의 접촉에 앞서, 상기 제올라이트 함유 성형체 촉매를 수증기의 존재하, 500℃ 이상의 온도로 가열 처리할 수 있다. 가열 처리는, 500℃ 이상, 900℃ 이하의 온도로, 수증기 분압 0.01 기압 이상의 조건으로 행하는 것이 바람직하다.
- [0164] 프로필렌 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 A는, 장기간 전화 반응에 사용하면 코킹 열화를 일으키는 경우가 있다. 상기 경우에는, 통상 공기중 또는 산소와 불활성 가스로 이루어진 혼합가스 중, 400~700℃의 온도로 촉매상의 코킹을 연소 제거함으로써, 코킹 열화를 일으킨 촉매를 재생시킬 수 있다(이하, 이 처리를 「재생 처리」라 한다).
- [0165] 프로필렌 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 A는, 통상은 알루미나, 실리카, 실리카/알루미나, 지르코니아, 티타니아, 규조토, 점토 등의 다공성 내화성 무기 산화물을 바인더 또는 성형용 희석제(매트릭스)로서 상기 제올라이트에 혼합하여 얻어지는 혼합물을 성형하고, 얻어진 성형체를 제올라이트 함유 성형체 촉매로서 사용한다. 매트릭스 또는 바인더를 사용하는 경우, 이들의 함유량은, 제올라이트와 매트릭스 또는 바인더의 중량의 합계에 대해, 바람직하게는 10~90질량%, 보다 바람직하게는 20~50질량%의 범위이다.
- [0166] 프로필렌 제조 공정에서는, 이상과 같은 제올라이트 함유 성형체 촉매 A를 반응기내에 충전하여, 적어도 1종의 탄화수소 4~12의 올레핀의 접촉 전화 반응을 행한다. 탄화수소 4~12의 올레핀의 접촉 전화 반응은, 원료 탄화수소 중의 탄화수소 4~12의 올레핀이 고선택율로 프로필렌으로 전화되어, 원료 탄화수소 중에 공존하는 파라핀이 실질적으로 반응하지 않는, 이하에 나타낸 조건으로 행하는 것이 바람직하다. 반응 온도는, 바람직하게는 400~600℃, 보다 바람직하게는 500~580℃이다. 탄화수소 원료의 분압은 낮은 편이 바람직하고, 통상 0.01~1MPa, 바람직하게는 0.05~0.3MPa이다. 제올라이트 함유 성형체 촉매의 중량에 대한 탄화수소 원료의 중량 시간당 공간 속도 WHSV는 $1\sim 100\text{hr}^{-1}$, 바람직하게는 $2\sim 20\text{hr}^{-1}$ 의 범위인 것이 보다 바람직하다. 탄화수소 원료와 제올라이트 함

유 성형체 촉매 A의 접촉 시간은, 바람직하게는 5초 이하, 보다 바람직하게는 1초 이하이다.

- [0167] 또, 상기 탄화수소 원료는 회석 가스와의 혼합물이어도 된다. 회석 가스로는, 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 일어나, 프로필렌 순도(프로필렌/(프로필렌+프로판))를 저하시키는 악영향이 있다. 본 발명에 따른 제조 방법에서는, 수소를 회석하지 않더라도 촉매의 코킹 열화는 작고, 안정적인 운전이 가능하기 때문에, 수소 회석을 행하지 않는 편이 바람직하다.
- [0168] 상기 파라핀이 실질적으로 반응하지 않는 조건으로 프로필렌 제조 반응을 행하면, 탄화수소 원료 중의 올레핀의 전화 반응이 선택적으로 촉진되어, 파라핀의 전화 반응은 억제되는 결과, 파라핀의 전화 반응에 의한 메탄, 에탄, 프로판 등의 부생이 억제되어, 반응 혼합물로부터의 프로필렌의 분리·정제가 용이해진다.
- [0169] 프로필렌 제조 공정에서, 탄화수소 원료를 제올라이트 함유 성형체 촉매 A와 접촉시키기 위한 프로필렌 제조 반응기는, 고정상식, 이동상식, 유동상식 또는 기류 반송식의 어떤 반응기라도 이용할 수 있고, 바람직하게는, 구조가 간단한 단열형 고정상 반응기가 사용된다.
- [0170] 프로필렌 제조 공정에서 사용되는 제올라이트 함유 성형체 촉매 A는, 코킹에 의한 열화를 일으키기 어렵기 때문에, 고정상 반응기를 사용하더라도, 장기간에 걸쳐 프로필렌을 안정적으로 제조하는 것이 가능해진다. 또, 파라핀의 전화 반응은 큰 흡열 반응이며, 올레핀의 전화 반응은, 반응 조건에 따라 다르지만, 미흡열 반응 또는 발열 반응이다. 그 때문에, 상기 파라핀이 실질적으로 반응하지 않는 조건하에 탄화수소 원료 중의 올레핀을 선택적으로 반응시키는 경우, 반응열을 공급할 필요가 없고, 그 때문에 구조가 간단한 1단 단열식의 고정상 반응기를 사용할 수도 있다.
- [0171] 이상과 같이 하여 얻은 프로필렌을 함유하는 반응 혼합물로부터 프로필렌을 분리한다. 구체적인 프로필렌 분리로는, 제1 프로세스로는, 상기 반응 혼합물을, 수소 및 탄소수 1~3의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 C와, 적어도 1종의 탄소수 4 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 D로 분리하고, 상기 유분 C로부터 프로필렌을 분리한다. 제2 프로세스로는, 상기 반응 혼합물을, 수소 및 탄소수 1~2의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 E와, 적어도 1종의 탄소수 3 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 F로 분리하고, 상기 유분 F를, 탄소수 3의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 F₁과, 적어도 1종의 탄소수 4 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분 F₂로 분리하고, 상기 유분 F₁로부터 프로필렌을 분리한다. 이러한 분리 공정은, 유분, 추출 등 여러가지 공지의 방법을 조합함으로써 실시할 수 있다.
- [0172] 상술한 바와 같이, 상기 반응 혼합물 중에는 프로필렌 외에, 탄소수 4 이상의 올레핀 및 방향족 탄화수소 등이 존재한다. 따라서, 상기 프로필렌 제조 공정의 원료인, 적어도 1종의 탄소수 4~12의 올레핀을 50질량% 이상 함유하는 탄화수소 원료 중량당 프로필렌 수량을 높일 목적으로, 반응 혼합물 중으로부터 탄소수 4 이상의 올레핀의 일부를 분리하여 반응기에 재순환시켜 다시 반응시키는, 소위 재순환 반응 시스템을 사용할 수도 있어, 탄화수소 원료의 유효 이용을 도모할 수 있다.
- [0173] 본 발명에 따른 제조 방법에서, 상기 유분 D 또는 F₂의 일부를 프로필렌 제조 반응기에 재순환시켜 탄화수소 원료의 일부로서 사용할 수 있다. 즉, 상기 유분 D 또는 F₂를 정제하지 않고 그대로 재순환 원료로서 이용하기 때문에, 가장 심플한 재순환 프로세스를 구축할 수 있다.
- [0174] 프로필렌 제조 공정에서, 상기 재순환 프로세스에서 프로필렌을 효율적으로 얻기 위해서는, 상기 반응기에서 생성되는 탄소수 6~8의 방향족 탄화수소 성분량[질량%]을 탄화수소 분압[MPa]으로 나눈 값이 13 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 이하이다. 이 계산의 값은, 프로필렌을 효율적으로 얻기 위해서는, 탄소수 6~8의 방향족 탄화수소 성분의 생성을 최대한 억제하는 것이 바람직하다는 것을 나타내고 있다. 상기 계산치가 13 이상이 되는, 즉 방향족 탄화수소가 생성되기 쉬운 반응 조건에서는, 코킹에 의한 촉매 활성의 저하를 일으키기 쉽다. 또, 반응기내에서 생성되는 탄소수 6~8의 방향족 탄화수소 성분이 늘어남으로써 프로필렌의 수율이 낮아질 뿐만 아니라, 재순환 원료 중의 탄소수 6~8의 방향족 탄화수소 성분 및 탄소수 9 이상의 방향족 탄화수소 성분의 비율이 높아진다. 상기 결과, 반응계내로의 축적과 코킹 촉진이 문제가 된다. 상기 계산치가 13 이하이면, 비교적 용이하게 방향족 탄화수소 성분이 되기 쉬운 탄소수 9 이상의 성분 중의 올레핀 성분 비율이 높아지고, 이 성분을 재순환시킴으로써 프로필렌 수량이 높아진다는 이점을 만들어 낸다.
- [0175] 이 재순환 비율을 높임으로써, 용이하게 프로필렌의 생산 비율을 높이는 것이 가능하다. 반대로, 방향족 탄화수소의 생산 비율을 높이하고자 하는 경우는, 프로필렌 제조 공정의 재순환 비율을 낮추거나, 재순환을 정지시켜,

후속하는 방향족 탄화수소 제조 공정에 의해 많은 탄화수소 성분을 유출시킨다.

- [0176] 프로필렌 제조 공정에서의 탄소수 6~8의 방향족 탄화수소 성분의 생성을 제어하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로는 탄화수소 원료 중의 올레핀의 전화율을 낮추는 수법이 채택된다. 여기서 올레핀의 전화율이란, 하기 식으로 나타내는 부텐 기준의 올레핀 전화율을 가리키는 것으로 한다.
- [0177] 올레핀 전화율(%) = $\{(\text{반응기 입구에서의 탄화수소 원료 중의 탄소수 4 이상의 올레핀 농도} - \text{반응기 출구에서의 탄화수소 성분 중의 부텐 농도}) / \text{반응기 입구에서의 탄화수소 원료 중의 탄소수 4 이상의 올레핀 농도}\} \times 100$
- [0178] 바람직한 올레핀 전화율은 40~75질량%이다.
- [0179] 올레핀 전화율을 낮추는 수단으로는, 특별히 한정되지 않지만, 상기 탄화수소 원료의 중량 시간당 공간 속도를 높인다; 반응 온도를 낮춘다; 또는 중간세공 직경 제올라이트 함유 촉매 중의 중간세공 직경 제올라이트의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 높인다; 등의 방법이 이용된다. 또, 본 발명에서 사용하는 주기율표 제IB족에 속하는 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 함유하고 실질적으로 프로톤을 포함하지 않는 제올라이트는, 일반적으로 사용되는 H형 제올라이트보다 탄소수 6~8의 방향족 탄화수소의 생성을 억제하므로, 올레핀 전화율을 더욱 높이는 것이 가능해지고, 따라서 프로필렌의 수량을 높일 수 있다는 효과를 낳는다.
- [0180] 프로필렌 제조 공정에서, 상기 유분 D 또는 F_2 의 바람직한 재순환 비율은 10~95질량%이고, 15~90질량%이 보다 바람직하다. 상기 재순환 비율이 10질량% 미만이면, 프로필렌의 수량이 그다지 향상되지 않는다. 한편, 95질량% 보다 상기 재순환 비율을 높이면, 원료 탄화수소 중에 포함되는 파라핀 성분이나 반응기에서 생성된 탄소수 6~8의 방향족 탄화수소 성분의 축적이 현저해져, 반응 장치에 대한 부하가 과대해진다.
- [0181] 프로필렌 제조 공정에서의 상기 유분 D 또는 F_2 중에서의 탄소수 9 이상의 탄화수소 성분의 비율은 20질량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 15질량% 이하이다. 상기 탄소수 9 이상의 탄화수소 성분의 비율이 20질량%를 넘는 조건에서는, 상기 탄소수 9 이상의 탄화수소 성분 중의 방향족 탄화수소 성분의 비율이 높아져, 프로필렌을 효율적으로 얻을 수 없기 때문이다.
- [0182] 석유계 탄화수소의 스팀 크래킹 생성물에서 얻어지는 C4 유분(부탄, 이소부탄, 부텐, 이소부텐 등, 탄소수 4의 탄화수소를 주로 포함하는 유분)을 탄화수소 원료로서 사용하는 경우를 예로 들어, 프로필렌 제조 방법을 보다 상세하게 설명한다.
- [0183] 도 2는, C4 유분을 탄화수소 원료로서 사용하는, 프로필렌 제조 공정의 재순환 반응 시스템의 바람직한 한 양태를 나타낸 것이다. 반응 혼합물(수소 및 탄소수 1 이상의 탄화수소의 혼합물)을, 수소 및 탄소수 1~3의 탄화수소를 주로 포함하는 유분(이하, 「 H_2 ~C3 유분」라 한다)과, 적어도 1종의 탄소수 4 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분(이하, 「C4+ 유분」라 한다)으로 분리한다. 분리에 사용하는 장치(C3 분리기)로는, 예를 들어 증류탑, 플래시 드럼(기액 분리기) 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 증류탑을 사용한다. 얻어진 H_2 ~C3 유분으로부터 프로필렌을 회수한다. 한편, 상기 C4+ 유분의 적어도 일부는 반응기에 재순환시켜 프로필렌 제조 원료의 일부로서 이용할 수 있다. C4+ 유분의 재순환에 의해 C4+ 유분에는 원료 탄화수소 중에 포함되는 부탄이 농축된다. 그 때문에, C4+ 유분의 전량을 재순환하면 부탄이 축적되므로, 프로필렌 제조 반응기에 재순환하는 C4+ 유분의 양을, 얻어진 C4+ 유분의 일부에 그치게 함으로써 부탄의 축적을 제어한다.
- [0184] 또한, H_2 ~C3 유분은, 수소 및 탄소수 1~2의 탄화수소를 주로 포함하는 유분(이하, 「C2-유분」라 한다)과, 탄소수 3의 탄화수소를 주로 포함하는 유분(이하, 「C3 유분」라 한다)으로 분리해도 된다. 분리에 사용하는 장치(C2 분리기)로는, 예를 들어, 증류탑, 플래시 드럼(기액 분리기) 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 증류탑을 사용한다. 상기 C2-유분으로부터 에틸렌을 회수할 수도 있고, 프로필렌을 선택적으로 제조하는 경우에는, 이 C2-유분의 적어도 일부를 반응기에 재순환시켜, C2-유분 중의 에틸렌을 원료의 일부로서 이용할 수 있다. C2-유분에는, 에틸렌 외에 수소, 메탄, 에탄이 포함되므로, C2-유분을 전량 재순환하면 수소, 메탄, 에탄이 축적된다. 그 때문에, 반응기에 재순환하는 C2-유분의 양을, 얻어진 C2-유분의 일부에 그치게 함으로써 수소, 메탄, 에탄의 축적을 제어한다.
- [0185] 또, 이 C2-유분은 후술하는 방향족 탄화수소 제조 공정의 원료로서 사용함으로써, 방향족 탄화수소의 수량을 높이는 것도 가능하다. 한편, C3 유분으로부터는 프로필렌을 회수하지만, 반응 조건 및 분리 조건을 적절히 설정한 경우는, 그대로 케미컬 등급의 프로필렌으로서 이용하는 것이 가능하다.
- [0186] 또한, C4+ 유분은, 필요에 따라 탄소수 4의 탄화수소를 주로 포함하는 유분(이하, 「C4 유분」라 한다)과, 적어

도 1종의 탄소수 5 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분(이하, 「C5+ 유분」라 한다)으로 분리할 수 있다. C4+ 유분으로부터 C4 유분을 분리하는 곳은, C4+ 유분을 재순환하기 전 및 후 어디라도 된다. 분리에 사용하는 장치(C4 분리기)로는, 예를 들어 증류탑, 플래시 드럼(기액 분리기) 등을 사용할 수 있지만, 바람직하게는 증류탑을 사용한다. 얻어진 C4 유분 및/또는 C5+ 유분의 일부는, 프로필렌 제조 반응기에 재순환시켜 원료 탄화수소의 일부로서 사용할 수 있다.

[0187] 도 3은, C4 유분을 탄화수소 원료로서 사용하는 경우의, 재순환 반응 시스템의 바람직한 다른 형태를 나타낸 것이다. 반응 혼합물(수소 및 탄소수 1 이상의 탄화수소의 혼합물)을, 수소 및 탄소수 1~2의 탄화수소를 주로 포함하는 유분(이하, 「C2-유분」라 한다)과, 적어도 1종의 탄소수 3 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분(이하, 「C3+ 유분」라 한다)으로 분리한다. 분리에 사용하는 장치(C2 분리기)로는, 예를 들어 증류탑, 플래시 드럼(기액 분리기) 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 증류탑을 사용한다. 얻어진 C2-유분으로부터 에틸렌을 회수하는 것도 가능하다. 프로필렌을 선택적으로 제조하는 경우에는, 상술한 바와 같이, 이 C2-유분의 적어도 일부를 프로필렌 제조 반응기에 재순환시켜 C2-유분 중의 에틸렌을 원료의 일부로서 이용한다. 방향족 탄화수소의 수량을 높일 목적으로, 방향족 탄화수소 제조 공정의 원료로서 사용하는 것도 가능하다.

[0188] 한편, 상기 C3+ 유분은, 탄소수 3의 탄화수소를 주로 포함하는 유분(이하, 「C3 유분」라 한다)과, 적어도 1종의 탄소수 4 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분(이하, 「C4+ 유분」라 한다)으로 분리한다. 분리에 사용하는 장치(C3 분리기)로는, 예를 들어 증류탑, 플래시 드럼(기액 분리기) 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 증류탑을 사용한다. C3 유분으로부터는 프로필렌을 회수하지만, 반응 조건 및 분리 조건을 적절히 설정한 경우는, 그대로 케미컬 등급의 프로필렌으로서 이용하는 것이 가능하다.

[0189] 한편, 상기 C4+ 유분의 적어도 일부는 반응기에 재순환시켜 프로필렌 제조 원료의 일부로서 이용할 수도 있다. C4+ 유분의 재순환에 의해, C4+ 유분에는 원료 탄화수소 중에 포함되는 부탄이 농축된다. 그 때문에, C4+ 유분의 전량을 재순환하면 부탄이 축적되므로, 반응기에 재순환하는 C4+ 유분의 양을, 얻어진 C4+ 유분의 일부에 그치게 함으로써 부탄의 축적을 제어한다. 또, 도 2에 관해 위에서 설명한 바와 같이, C4+ 유분은, 필요에 따라 탄소수 4의 탄화수소를 주로 포함하는 유분(이하, 「C4 유분」라 한다)과, 적어도 1종의 탄소수 5 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분(이하, 「C5+ 유분」라 한다)으로 분리할 수 있다. C4+ 유분으로부터 C4 유분을 분리하는 곳은, C4+ 유분을 재순환하기 전 및 후 어디라도 된다. 분리에 사용하는 장치(C4 분리기)로는, 예를 들어 증류탑, 플래시 드럼(기액 분리기) 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 증류탑을 사용한다. 얻어진 C4 유분 및/또는 C5+ 유분의 적어도 일부는 반응기에 재순환시켜, 원료 탄화수소의 일부로서 사용할 수 있다.

[0190] [방향족 탄화수소 제조 공정]

[0191] 방향족 탄화수소 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 B에 포함되는 제올라이트로는 5~6.5Å의 세공 직경을 갖는다. 소위 「중간세공 직경 제올라이트」가 사용된다. 중간세공 직경 제올라이트의 예는, 프로필렌 제조 공정에서 상세히 설명한 바와 같다. 상기 중에서도 보다 바람직한 제올라이트종은 IUPAC 권고에 따른 골격 구조 타입이며, MFI 구조로 표시되는 제올라이트로서, ZSM-5가 특히 바람직하다.

[0192] 방향족 탄화수소 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매의 제올라이트로서, 주기율표 제IB족에 속하는 금속(이하, 「IB족 금속」라 한다), 즉, 구리, 은, 금으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 함유한다. 바람직한 IB족 금속으로는, 구리, 은을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 은이다.

[0193] 방향족 탄화수소 제조 공정에서 사용하는 촉매에서 말하는, 「IB족 금속을 함유하는 제올라이트」란, IB족 금속을 대응하는 양이온의 상태로 포함하는 것이 바람직하다. 방향족 탄화수소 제조 공정에서 사용하는 제올라이트에 이온 교환 담지된 IB족 금속 양이온은, 분해 활성 발현의 원인이 되는 것이다.

[0194] 제올라이트에 IB족 금속을 함유시키는 방법의 예로는, IB족 금속을 함유하지 않는 제올라이트를, 공지의 방법, 예를 들어 이온 교환법, 침법, 혼련법 등의 방법, 바람직하게는 이온 교환법으로 처리하는 방법을 들 수 있다. 상기 이온 교환법으로 제올라이트에 IB족 금속을 함유시키는 경우, IB족 금속의 염을 사용할 필요가 있다. IB족 금속의 염으로는, 예를 들어 질산은, 아세트산은, 황산은, 염화구리, 황산구리, 질산구리, 염화금 등을 들 수 있다. 바람직하게는 질산은, 질산구리이고, 보다 바람직하게는 질산은이 사용된다.

[0195] 제올라이트 함유 성형체 촉매 B에 함유되는 IB족 금속량에 엄격한 한정은 없지만, 제올라이트의 중량에 대해 0.01~5질량%, 보다 바람직하게는 0.02~3질량%인 것이 바람직하다. IB족 금속의 함유량이 0.01질량% 이하이면 제올라이트 함유 촉매의 촉매 활성이 불충분하고, 또 5질량% 이상 첨가하더라도 통상 제올라이트 함유 촉매의 성능은 향상되지 않는다. 제올라이트 함유 성형체 촉매 B 중의 IB족 금속의 함유량은, 공지의 방법, 예를 들어

X선 형광 분석법 등으로 구할 수 있다.

- [0196] 방향족 탄화수소 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 B에 포함되는, IB족 금속은 상기 제올라이트 중에 양이온의 상태로 포함되어 있는 것에 더하여, 후술하는 바와 같이 양이온 이외의 상태로 더 포함되어 있어도 되고, 예를 들어 산화물의 상태로 포함되어 있어도 된다. IB족 금속은, 후술하는 바와 같이 본 발명의 촉매에 높은 탈수소능을 부여하여, 방향족 탄화수소 화합물 수율을 향상시킬 목적으로 포함되는 것이다.
- [0197] 방향족 탄화수소 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 B에 포함되는 제올라이트의 IB족 금속 양이온으로 교환된 것 이외의 이온 교환 부위는, 물론 프로톤 또는 금속 양이온으로 교환되어 있는 것이지만, IIB족, IIIB족, VIII족에 속하는 금속 양이온이나 알칼리 금속 양이온으로 교환되어 있는 것이 바람직하다.
- [0198] 방향족 탄화수소 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 B에 포함되는 제올라이트의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는, 바람직하게는 60 이상, 200 이하의 범위이다. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 60을 하회하면, 고온 수증기에 대한 안정성이 약간 낮아지는 경향이 있고, 소위 재생 열화에 대한 내성이 낮아져, 본 발명을 공업적으로 실시하는 경우에, 반응/재생의 반복을 거침으로써 점차 활성의 저하가 일어나기 쉬워 불리하다. 한편, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 200을 넘으면 충분한 IB족 금속의 이온 교환 담지량을 얻을 수 없어 분해 활성이 낮아지고, 방향족 탄화수소 수율이 저하된다. 또, 고 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비 제올라이트 함유 성형체 촉매의 촉매 활성을 유지하기 위해, 동등량의 IB족 금속 함유량으로 조제하기 위해서는, 제올라이트의 이온 교환율을 높일 필요가 있지만, IB족 금속의 이온 교환 효율이 악화되기 때문에 촉매 조제의 부하도 커져, 공업적으로 실시하는 경우는 매우 불리하다.
- [0199] 방향족 탄화수소 제조 공정에 사용하는 제올라이트 함유 성형체 촉매 B에 포함되는 제올라이트의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는, 보다 바람직하게는 80 이상, 120 이하이다. 제올라이트의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는, 공지의 방법, 예를 들어 제올라이트를 알칼리 수용액 또는 플루오르화수소산 수용액에 완전히 용해하고, 얻어진 용액을 플라즈마 발광 분광 분석법 등으로 분석하여 구할 수 있다.
- [0200] 방향족 탄화수소 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 B에 포함되는 제올라이트로서, 제올라이트 골격을 구성하는 알루미늄 원자의 일부가 Ga, Fe, B, Cr 등의 원소로 치환된 메타로알루미노실리케이트나, 제올라이트 골격을 구성하는 알루미늄 원자가 모두 상기와 같은 원소로 치환된 메탈로실리케이트를 사용할 수도 있다. 상기 경우, 메탈로알루미노실리케이트 또는 메탈로실리케이트 중에서의 상기 원소의 함유량을 알루미늄의 몰수로 환산한 다음 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 산출한다.
- [0201] 방향족 탄화수소 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 B에 포함되는 제올라이트의 1차 입자 직경은 $0.02 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 의 범위이다. 바람직하게는, 1차 입자 직경이 $0.02 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 의 범위이고, 보다 바람직하게는 $0.03 \sim 0.15 \mu\text{m}$ 의 범위이다.
- [0202] 방향족 탄화수소 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 B에 포함되는 제올라이트의 1차 입자는, 단독으로 존재하고 있어도 되고, 2차 응집되어 있어도 관계없다. 많은 경우, 1차 입자가 응집되어 2차 입자를 형성하고 있고, 또 1차 입자의 형상은 여러가지가 있기 때문에, 본 발명에서 말하는 1차 입자 직경의 측정 방법으로는, 100,000배로 촬영된 제올라이트 분말의 주사형 전자현미경 사진상으로부터 측정되는 정방향 직경(Feret diameter; 화학공학회편, 화학공학편람 개정 6판 p.233 참조)으로 구하는 방법을 채택할 수 있다. 또, 상기 입자 직경을 갖는 1차 입자가 적어도 전체의 50질량% 이상을 차지하여 이루는 것이 바람직하고, 80질량% 이상을 차지하여 이루는 것이 보다 바람직하다.
- [0203] 제올라이트의 입자 직경이 작을수록 유효 표면적이 크고 고활성이며 코킹 열화에도 유리하다는 것은 잘 알려져 있다. 여기서 말하는 제올라이트의 입자 직경이란, 1차 입자가 응집된 2차 입자의 입자 직경이 영향을 미치고 있는 것이 아니라, 주사형 전자현미경 100,000배 촬영 이미지로 판별할 수 있는 1차 입자의 입자 직경의 크기가 영향을 미치는 것이다. 따라서, 본 발명에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매에 포함되는 제올라이트는 100,000배로 촬영된 제올라이트 분말의 주사형 전자현미경 사진상으로부터 측정되는 1차 입자의 정방향 직경이 $0.02 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 의 범위인 것이 바람직하다.
- [0204] 그러나, 이러한 미립자형 제올라이트는 결정 구조가 불안정하여, 일본 특허공개 평 10-052646 호 공보에 기재되어 있는 바와 같이, 수증기의 존재하에서의 고온 처리에 의해 격자 알루미늄이 이탈하기 쉬워, 즉 수열 안정성이 낮아 재생(영구) 열화를 일으키기 쉽다. 그런데, 놀랍게도 본 발명에 사용되는 제올라이트 함유 성형체 촉매에서는, 이러한 미립자형 제올라이트에서도 수열 안정성은 현저히 향상되어, 재생 열화를 현저히 억제하고, 촉

적되는 코크의 양도 억제할 수 있는 것이다. 따라서, 본 발명에 의해 종래의 과제였던 코킹 열화에 대한 내성과 재생 열화에 대한 내성을 겸비하는 제올라이트 함유 성형체 촉매를 완성한 것이다.

- [0205] 방향족 탄화수소 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 B는, 높은 탈수소능을 부여할 목적으로, 상기 성형체 촉매에 주기율표 제IB족, IIB족, IIIB족, VIII족에 속하는 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 함유한다. 바람직하게는, 구리, 아연, 갈륨, 인듐, 니켈, 팔라듐, 백금의 금속 및 이들의 산화물, 복합 산화물이고, 보다 바람직하게는 아연 및 아연의 화합물을 포함한다.
- [0206] 방향족 탄화수소 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 B에 높은 탈수소능을 부여할 목적으로, 상기 성형체 촉매에 함유되는 주기율표 제IB족, IIB족, IIIB족, VIII족에 속하는 원소의 금속 및 이들의 화합물의 함유 방법은, 일반적인, 이온 교환법이나 함침 담지법이 사용된다. 방향족 탄화수소 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 B에 높은 탈수소능을 부여할 목적으로, 상기 성형체 촉매에 함유되는 주기율표 제IB족, IIB족, IIIB족, VIII족에 속하는 원소의 금속 및 이들의 화합물의 양은, 원소 환산으로 0.1~25질량%이고, 바람직하게는 5~20질량%이다.
- [0207] 방향족 탄화수소 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 B는, 통상은 알루미늄, 실리카, 실리카/알루미늄, 지르코니아, 티타니아, 규조토, 점토 등의 다공성 내화성 무기 산화물을 바인더 또는 성형용 희석제(매트릭스)로서 사용할 수 있다. 바람직하게는, 알루미늄, 실리카가 사용되고, 보다 바람직하게는 알루미늄이 사용된다. 상술한 제올라이트와 혼합하여 얻어지는 혼합물을 성형하여, 얻어진 성형체를 제올라이트 함유 성형체 촉매로서 사용한다. 매트릭스 또는 바인더를 사용하는 경우, 그들의 함유량은, 제올라이트와 매트릭스 또는 바인더의 중량의 합계에 대해, 바람직하게는 5~50질량%, 보다 바람직하게는 10~50질량%의 범위이다.
- [0208] 방향족 탄화수소 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 B는, 코킹 열화에 대한 내성을 보다 향상시킬 목적으로, 상기 탄화수소 원료와의 접촉에 앞서, 상기 성형체 촉매를 수증기의 존재하, 500℃ 이상의 온도로 가열 처리할 수 있다. 가열 처리는, 500℃ 이상, 900℃ 이하의 온도로, 수증기 분압 0.01 기압 이상의 조건으로 행하는 것이 바람직하다.
- [0209] 방향족 탄화수소 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 B가, 본 발명에 따른 제조 방법의 바람직한 예인, IB족 금속 교환형 제올라이트와 아연 및 상기 화합물과 알루미늄과의 혼합물을 포함하는 경우에는, 이 고온수증기 처리는, 촉매 중의 아연 성분을 알루미늄산아연으로서 아연을 안정화시키고, 반응 분위기하에서의 아연의 비산 손실을 대폭 억제할 수 있다는 목적도 달성한다. 이 효과는, 본 발명을 공업적으로 실시하는 경우 매우 유리하다. 본 발명에서 말하는 알루미늄산아연이란, JCPDS 5-0669NBS Circ., 539, Vol. II, 38 (1953) 에 나타난 패턴과 동일한 X선 회절 패턴을 갖는 것이다.
- [0210] 방향족 탄화수소 제조 공정에서는, 본 발명에 따른 제조 방법의 바람직한 예로서, 이상과 같은 특정 제올라이트 함유 성형체 촉매 B를, 방향족 탄화수소 제조 반응기내에 충전하여, 후술하는 탄화수소 원료와 접촉시켜 접촉 환화 반응을 행함으로써, 방향족 탄화수소 화합물류를 얻는다. 얻어진 반응 혼합물로부터 방향족 탄화수소 화합물이 공지의 방법으로 분리 회수된다.
- [0211] 방향족 탄화수소 제조 공정에 사용하는 탄화수소 원료에는, 상술한 프로필렌 제조 공정에서 생성되는 적어도 1종의 탄소수 4 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분을 상기 탄화수소 원료의 일부 또는 전부로서 사용한다. 마찬가지로, 상기 프로필렌 제조 공정에서 발생하는 C2-유분도 원료로서 사용하는 것도 가능하고, 새롭게 경질 탄화수소 성분을 원료로서 첨가해도 된다.
- [0212] 방향족 탄화수소 제조 공정에서 새롭게 첨가할 수 있는 경질 탄화수소 원료란, 올레핀류 및 파라핀류에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 경질 탄화수소 원료이며, 탄소수 2 이상, 90% 유출(留出) 온도가 190℃ 이하인 탄화수소이다. 그와 같은 파라핀류의 예로는, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난을 들 수 있다. 또, 그와 같은 올레핀류의 예로는, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 헥센, 헵탄, 옥텐, 노넨을 들 수 있다. 상기 이외에 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산 등의 시클로파라핀, 시클로펜텐, 메틸시클로펜텐, 시클로헥센 등의 시클로올레핀류 및/또는 시클로헥사디엔, 부타디엔, 펜타디엔, 시클로펜타디엔 등의 디엔류를 포함하고 있어도 된다. 상기 탄화수소의 혼합물을 원료로 사용해도 되고, 또 상기 혼합물에는 희석제로서, 질소, 이산화탄소, 일산화탄소 등의 비활성 가스나, 수소, 메탄을 포함하고 있어도 된다.
- [0213] 이들 희석제는, 바람직하게는 20용량% 이하, 보다 바람직하게는 10용량% 이하 포함할 수 있다. 또한, 상기 혼합물로는, 포화 탄화수소와 불포화 탄화수소가 상기 중량비 1/0.33~1/2.33로 포함되는 혼합물을 사용하면 특히 좋다. 여기서 말하는 포화 탄화수소와 불포화 탄화수소의 중량비란, 공급되는 혼합물 중의 중량비를 의미한다.

- [0214] 프로필렌 제조 공정에서 생성되는 적어도 1종의 탄소수 4 이상의 탄화수소를 주로 포함하는 유분에 새롭게 첨가할 수 있는 경질 탄화수소 성분의 바람직한 예로는, 상기와 마찬가지로, 다음과 같은 것을 들 수 있다.
- [0215] (1) 나프타 등의 석유계 탄화수소를 열분해하여 얻어지는 생성물로부터 분리되는 C4 유분 및 C5 유분, 및 상기 C4 유분 및 C5 유분 중의 디올레핀을 올레핀으로 부분 수소화한 유분;
- [0216] (2) 상기 C4 유분으로부터 부타디엔 및 이소부텐의 일부 또는 전부를 분리 제거한 유분;
- [0217] (3) 상기 C5 유분으로부터 이소프렌 및 시클로펜타디엔의 일부 또는 전부를 분리 제거한 유분;
- [0218] (4) 감압 경유 등의 석유계 탄화수소를 유동 접촉 분해(FCC)하여 얻어지는 생성물로부터 분리되는 C4 유분 및/또는 가솔린 유분;
- [0219] (5) 코커로부터 분리되는 C4 유분 및/또는 가솔린 유분; 및
- [0220] (6) 일산화탄소와 수소로 피셔-트롭쉬 반응(FT 합성)에 의해 합성되는 탄화수소로부터 분리되는 C4 유분 및/또는 가솔린 유분.
- [0221] 방향족 탄화수소 제조 공정에서는, 상기 경질 탄화수소 원료 중에 불순물로서, 터셔리부틸알콜, 메틸터셔리부틸 에테르, 메탄올 등의 산소 포함 화합물이 포함되어 있어도 된다.
- [0222] 방향족 탄화수소 제조 공정에서의 반응 조건은, 경질 탄화수소 원료, 특히 원료 중의 올레핀과 파라핀의 양비에 따라 변화되지만, 300~650℃의 온도로, 대기압~30기압의 탄화수소 분압, 0.1~50hr⁻¹의 제올라이트 함유 성형체 촉매 중량 기준 중량 시간당 공간 속도(WHSV)인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 반응 온도는 400~600℃의 범위이다.
- [0223] 방향족 탄화수소 제조 공정에 사용하는 방향족 탄화수소 제조 반응기는, 고정상식, 이동상식, 유동상식 또는 기류 반송식의 어떤 반응기라도 이용할 수 있고, 바람직하게는, 구조가 간단한 단열형 고정상 반응기가 사용된다.
- [0224] 방향족 탄화수소 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 B는, 장기간 전화 반응에 사용하면 코킹 열화를 일으키는 경우가 있다. 상기 경우에는, 통상 공기중 또는 산소와 불활성 가스로 이루어진 혼합가스 중, 400~700℃의 온도로 촉매상의 코킹을 연소 제거함으로써, 코킹 열화를 일으킨 촉매를 재생시킬 수 있다(이하, 이 처리를 「재생 처리」라 한다).
- [0225] 방향족 탄화수소 제조 공정에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매 B는, 코킹에 의한 열화를 일으키기 어렵기 때문에, 고정상 반응기를 사용하더라도, 장기간에 걸쳐 방향족 탄화수소 화합물류를 안정적으로 제조하는 것이 가능하다. 또, 본 발명에 따른 제조 방법에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매는, 고온 수증기의 존재하에서의 탈알 루미늄을 현저하게 억제할 수 있어, 재생 처리에서의 영구 열화(재생 열화)를 일으키기 어렵기 때문에, 반응/재생을 반복하더라도 활성의 저하가 매우 적다. 따라서, 장기간에 걸쳐 안정적이고 고수율로 방향족 탄화수소 화합물을 제조할 수 있다. 이러한 특징은 본 발명을 공업적으로 실시할 때 매우 유리하다.
- [0226] 실시예
- [0227] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이러한 예에 의해 전혀 한정되지 않는다. 실시예 및 비교예에서 행해진 측정은 이하와 같다.
- [0228] (1) 액상 이온 교환/여액 적정법에 의한 프로톤량의 측정
- [0229] 유발로 분쇄하여 공기중 400~600℃의 온도로 소성한 제올라이트 함유 성형체 촉매 2.5g을, 3.4몰/리터의 NaCl 수용액 25ml 중에서 빙냉하 10분간 이온 교환하였다. 얻어지는 혼합물을 여과한 후 50ml의 순수으로 성형체 촉매를 세정하고, 세정에 사용한 물을 포함하는 여액을 전량 회수했다. 이 여액(세정에 이용한 물을 포함한다)을 0.1N의 NaOH 수용액에 의해 중화 적정하고, 중화점에서 프로톤량을 구하여, 이것을 제올라이트 함유 성형체 촉매 중의 제올라이트 함유량으로부터, 제올라이트 중량 기준으로서 환산했다.
- [0230] (2) 제올라이트의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비의 측정
- [0231] 제올라이트 0.2g을 5N의 NaOH 수용액 50g에 첨가한다. 이것을 테플론(등록상표)제의 내관이 부착된 스테인레스 제 마이크로 봄베로 옮겨 마이크로 봄베를 밀폐했다. 오일바스 중에서 15~70시간 유지함으로써 제올라이트를 완전히 용해시켰다. 얻어진 제올라이트의 용액을 이온 교환수로 희석하고, 희석액 중의 규소, 알루미늄 농도를

플라즈마 발광 분광 분석계(ICP 장치)로 측정하여, 상기 결과로부터 제올라이트의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 계산했다.

[0232] ICP 장치 및 측정 조건

[0233] 장치 : JOBIN YVON (JY138 ULTRACE) 이학전기사 제조

[0234] 측정 조건 : 규소 측정 파장 251.60nm

[0235] 알루미늄 측정 파장 396.152nm

[0236] 플라즈마 파워 1.0kw

[0237] 네블라이저 가스 0.28L/min

[0238] 시스 가스 0.3~0.8L/min

[0239] 냉매 가스 13L/min

[0240] (3) 제올라이트의 1차 입자 직경의 측정

[0241] 제올라이트 분말 시료를 카본 점착 테이프로 시료대(알루미늄제)에 유지하고, 도전성을 유지하기 위해, 이온 스퍼터(히타치 E-1030형)를 사용하여 Pt 증착을 실시했다.

[0242] SEM 측정은, 히타치 FE-SEM(S-800)을 사용하여, 가속 전압(HV); 20KV로, 배율 500배, 15,000배, 100,000배로 촬영했다.

[0243] 본 발명에 사용하는 제올라이트는, 미립인 1차 입자가 응집하여 2차 입자를 형성하고 있는 것이 많지만, 100,000배 주사형 전자현미경 촬영 이미지에서 균열을 포함하지 않는 한 덩어리로서 1차 입자라고 판별할 수 있는 20개 이상의 1차 입자의 정방향(定方向) 직경을 측정하여, 상기 평균치를 1차 입자 직경으로 했다. 100,000배 주사형 전자현미경 촬영 이미지로는 평가할 수 없을 정도로 1차 입자 직경이 큰 것에 대해서는, 비교를 위해 적절히 배율이 다른 주사형 전자현미경 촬영 이미지를 선택하여 동일하게 1차 입자 직경을 구했다.

[0244] (4) 반응 생성물의 가스 크로마토그래프 분석

[0245] 장치 : 시마즈제작소사 제조 GC-17A

[0246] 컬럼 : 미국 SUPELCO사 제조 커스텀 캐필러리 컬럼 SPB-1 (내경 0.25mm, 길이 60m, 필름 두께 3.0 μm)

[0247] 샘플 가스량 : 1ml (샘플링 라인온 200~300℃로 보온하여 액화를 방지)

[0248] 승온 프로그램 : 40℃에서 12분간 유지하고, 이어서 5℃/분으로 200℃까지 승온시킨 후, 200℃에서 22분간 유지했다.

[0249] 스플릿비 : 200 : 1

[0250] 담체 가스(질소) 유량 : 120ml/분

[0251] FID 검출기 : 에어 공급압 50kPa (약 500ml/분), 수소 공급압 60kPa (약 50ml/분)

[0252] 측정방법 : 열전도도 검출기(TCD)와 수소불꽃 이온화 검출기(FID)를 직렬로 연결하여, 수소 및 탄소수 1 및 2의 탄화수소를 TCD 검출기로 검출하고, 탄소수 3 이상의 탄화수소를 FID 검출기로 검출했다. 분석 개시 10분후에, 검출의 출력을 TCD에서 FID로 전환했다.

[0253] (5) 반응 전하율, 반응 속도 정수

[0254] 촉매 활성의 지표인 반응 속도 정수 K는, 이하의 식으로 구했다.

[0255] 반응 속도 정수 $K = \text{WHSV} \times \ln[1/(1-X)]$

[0256] [식 중, X는 부텐 기준의 올레핀 전하율 {(원료 중의 탄소수 4~8의 올레핀 농도-생성물 중의 부텐 농도)/원료 중의 탄소수 4~8의 올레핀 농도}]

[0257] [실시에 1]

[0258] $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 1200인 Na형 ZSM-5의 압출 성형품(SiO_2 바인더 30질량% 함유, 1.6mm ϕ , 닛키유니버설(주)에서 구입)을 0.02N 질산은 수용액(10cc/g-제올라이트 성형체) 중에 분산시키고, 60℃, 1시간의 이온 교환 처리를 2

회 반복했다. 이어서, 여과, 수세, 건조시켜 촉매 A-1을 조제했다. 형광 X선 분석으로 측정되는 촉매 A-1의 Ag량은 0.22질량%였다.

[0259] 촉매 A-1을 내경 27mm ϕ 의 하스텔로이 C제 반응기에 충전하고, 온도 650℃, 스팀 유량 214g/hr, 질소 유량 400NL/hr, 압력 0.1MPaG의 조건으로 5시간 스티밍하였다. 스티밍 처리후의 촉매 A-1의 프로톤량을 액상 이온 교환/여액 적정법으로 구한 결과 0.002mmol/g였다. 스티밍 처리후의 촉매 A-1 60g을, 내경 27mm ϕ 의 하스텔로이 C제 반응기에 충전했다.

[0260] 표 1에 나타내는 C4 라피네이트-2(나프타를 스팀 크래킹하여 얻어지는 C4 유분으로부터 부타디엔 및 이소부텐을 추출 제거하여 얻어지는 탄화수소)를 원료로 하여, C4 라피네이트-2의 공급량 360.0g/hr(WHSV=6hr⁻¹), 스팀 공급량 108g/hr로 촉매 A-1을 충전한 반응기에 공급하고, 반응 온도 550℃, 반응 압력 0.1MPaG의 조건으로 프로필렌 제조 반응하여 얻어지는 반응 생성물을 증류탑에 공급하고, H₂~C3 유분과 C4+ 유분으로 분리했다. 이 프로필렌 제조 반응을 2일간 계속했다.

[0261] 제품 수율(질량%)을 표 1에 나타낸다. 반응기에서 생성되는 탄소수 6~8의 방향족 탄화수소 성분량(질량%)을 탄화수소 분압(MPa)으로 나눈 값은 9.9였다.

[0262] 주사형 전자현미경으로 100,000배로 촬영하여 제올라이트의 1차 입자 직경을 측정한 결과 0.06 μ m였다. H형 ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃ 몰비=92)를 72질량부, 질산아연 6수화물(아연 금속으로서 10질량부) 및 알루미늄나졸(Al₂O₃로서 18질량부)을 혼련한 후 압출 성형을 실시하여, 직경 1.6mm, 길이 4~6mm로 성형했다. 이어서, 120℃, 4시간 건조시킨 후, 500℃, 3시간 소성하여, 아연 담지 제올라이트 함유 성형체 촉매를 얻었다. 이 촉매를 1N 질산나트륨 수용액(10cc/g-제올라이트 성형체) 중에 분산시키고, 실온, 1시간의 이온 교환 처리를 3회 반복했다. 이어서, 여과, 수세, 건조시켰다. 이것을, 0.1N 질산은 수용액(10cc/g-제올라이트 성형체) 중에 분산시키고, 실온, 2시간 이온 교환 처리했다. 이어서, 여과, 수세, 건조시켜 촉매 B-1을 조제했다.

[0263] 형광 X선 분석으로 측정되는 촉매 B-1의 Ag량은 1.8질량%였다.

[0264] 촉매 B-1을 내경 27mm ϕ 의 하스텔로이 C제 반응기에 충전하고, 온도 650℃, 스팀 유량 214g/hr, 질소 유량 400NL/hr, 압력 0.1MPaG의 조건으로 3시간 스티밍하였다. 스티밍 처리후의 촉매 B-1 35g을, 내경 27mm ϕ 의 하스텔로이 C제 반응기에 충전했다.

[0265] 이 반응기를 사용하여, 상기 프로필렌 제조 반응에서 얻어진 C4+ 유분의 공급량 98g/hr, 반응 온도 515℃, 압력 0.5MPa의 조건으로 방향족 탄화수소 제조 반응을 2일간 계속했다. 탄소수 6~9의 방향족 탄화수소의 수율은, 반응 개시 8시간후에 47.4질량%, 48시간후에 46.7질량%였다.

[0266] C4 라피네이트-2에 대한 수율을 환산하면, 프로필렌 26.8질량%, 탄소수 6~9의 방향족 탄화수소 30.6질량%가 되었다.

[0267] 방향족 탄화수소 제조 반응에 사용하는 원료, 상기 프로필렌 제조 반응에서 얻어진 C4+ 유분은, C4 라피네이트-2보다 디엔 화합물류가 적은 것을 표 1로부터 알 수 있다. 디엔 화합물류는 중합성이 풍부하고, 기기의 오염을 촉진시킬 뿐만 아니라, 코킹 열화의 원인이 되는 것은 잘 알려져 있고, 먼저 프로필렌 제조 공정을 거침으로써, 방향족 탄화수소 제조 공정을 보다 안정적으로 운전하는 것이 가능해진다.

[0268] [실시예 2]

[0269] 실시예 1과 동일한 스티밍 처리를 실시한 촉매 A-1 60g을, 내경 27mm ϕ 의 하스텔로이 C제 반응기에 충전했다.

[0270] 표 1에 나타내는 C4 라피네이트-2를 원료로 하여, 반응 온도 550℃, C4 라피네이트-2의 공급량 220.3g/hr, 재순환 C4+ 유분의 공급량 139.7g/hr(WHSV=6hr⁻¹), 스팀 공급량 108g/hr, 반응 압력 0.1MPaG의 조건으로 프로필렌 제조 반응하여, 얻어지는 반응 생성물을 증류탑에 공급하고, H₂~C3 유분과 C4+ 유분으로 분리하여 이 C4+ 유분의 약 56%를 반응기에 재순환했다.

[0271] 프로필렌 제조 반응을 2일간 계속한 후, 이하의 조건으로 촉매의 재생 처리를 실시했다. 재생 온도 500~550℃, 재생 압력 0.5MPaG, 질소+공기 유량 1008NL/hr, 산소 농도 1~5용량%, 재생 시간 10시간. C4 라피네이트-2에 대한 수율(질량%)을 표 1에 나타낸다. 반응기에서 생성되는 탄소수 6~8의 방향족 탄화수소 성분량(질량%)을 탄화수소 분압(MPa)으로 나눈 값은 8.9였다. 재생 처리시에 반응기 출구의 재생 가스를 정기적으로 샘플링하고, 가스 크로마토그래프를 사용하여 재생 가스를 분석하고, CO₂, CO의 농도를 측정하여 이 값으로부터 코크량을 구했

다. 코크량을 반응중에 피드하는 원료의 합계량으로 나누어 코크의 수율을 구한 결과, 72 질량ppm 이었다.

- [0272] 원료를 본 실시예 2에서 얻어진 C4+ 유분으로 하는 것 외에는 실시예 1과 동일한 조건으로 방향족 탄화수소 제조 반응을 2일간 계속했다. 탄소수 6~9의 방향족 탄화수소의 수율은, 반응 개시 8시간후에 44.7질량%, 48시간 후에 43.9질량%였다.
- [0273] C4 라피네이트-2에 대한 수율을 환산하면, 프로필렌 38.1질량%, 탄소수 6~9의 방향족 탄화수소 22.3질량%가 되었다.
- [0274] [실시예 3]
- [0275] C4 라피네이트-2의 공급량 279.1g/hr, 재순환 C4+ 유분의 공급량 80.9g/hr(WHSV=6hr⁻¹), C4+ 유분의 약 33%를 반응기에 재순환하는 것 외에는 실시예 2와 동일한 조건으로 프로필렌 제조 반응을 행했다. C4 라피네이트-2에 대한 수율(질량%)을 표 1에 나타낸다. 반응 개시 2시간후의 C4 라피네이트-2에 대한 프로필렌 수율은 33.24질량%, 반응 개시 48시간후에 31.35질량%였다. 반응기에서 생성되는 탄소수 6~8의 방향족 탄화수소 성분량[질량%]을 상기 탄화수소 분압[MPa]으로 나눈 값은 4.8이었다.
- [0276] 원료를 본 실시예 3에서 얻어진 C4+ 유분으로 하는 것 외에는 실시예 1과 동일한 조건으로 방향족 탄화수소 제조 반응을 행했다. 탄소수 6~9의 방향족 탄화수소의 수율은, 반응 개시 8시간후에 46.3질량%, 48시간후에 45.5질량%가 되었다.
- [0277] 상기 결과로부터, C4 라피네이트-2에 대한 수율을 환산하면, 프로필렌 32.4질량%, 탄소수 6~9의 방향족 탄화수소 26.5질량%가 되었다.
- [0278] 실시예 1~3의 결과로부터, 동일한 원료를 사용하더라도 조작 조건의 간편한 변경에 의해, 원하는 프로필렌, 탄소수 6~9의 방향족 탄화수소의 생성 비율의 변경이 가능하다는 것을 알 수 있다.
- [0279] [비교예 1]
- [0280] SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 407인 H형 ZSM-5를 함유한 성형체 촉매(SiO₂ 바인더 30질량% 함유, 1.6mm φ*5~10mmL)를, 1N 질산나트륨 수용액(10cc/g-제올라이트 성형체) 중에 분산시키고, 실온, 1시간의 이온 교환 처리를 3회 반복했다. 이어서, 여과, 수세, 건조시켜, Na형 ZSM-5/SiO₂ 성형체 촉매를 조제했다. 이것을, 0.00145N 질산은 수용액(10cc/g-제올라이트 성형체) 중에 분산시키고, 실온, 2시간 이온 교환 처리했다. 이어서, 여과, 수세, 건조시켜 촉매 A-2를 조제했다.
- [0281] 형광 X선 분석으로 측정되는 촉매 A-2의 Ag량은 0.094질량%였다.
- [0282] 촉매 A-2를 내경 27.2mm φ의 하스텔로이 C제 반응기에 충전하고, 온도 650℃, 스팀 유량 218g/hr, 질소 유량 220NL/hr의 조건으로 5시간 스티밍했다. 스티밍 처리후의 촉매 A-2의 프로톤량을 액상 이온 교환/여액 적정법으로 구한 결과 0.0016mmol/g-제올라이트였다.
- [0283] 스티밍 처리후의 촉매 A-2를 사용한 것 외에는, 실시예 3과 동일하게 반응 평가 실험을 행했다. 반응 개시 2시간후의 C4 라피네이트-2에 대한 프로필렌 수율은 27.33질량%, 반응 개시 48시간후에 22.61질량%이며, 프로필렌 수율차는 4.7질량%로 약간 큰 것이었다.
- [0284] 원료를 본 비교예 1에서 얻어진 C4+ 유분으로 하는 것 외에는 실시예 1과 동일한 조건으로 방향족 탄화수소 제조 반응을 행했다. 탄소수 6~9의 방향족 탄화수소의 수율은, 반응 개시 2시간후에 47.9질량%, 48시간후에 48.0질량%가 되었다.
- [0285] 상기 결과로부터, C4 라피네이트-2에 대한 수율을 환산하면, 프로필렌 24.8질량%, 탄소수 6~9의 방향족 탄화수소 30.8질량%가 되었다.
- [0286] 실시예 3과 비교예 1을 비교하면, 프로필렌과 탄소수 6~9의 방향족 탄화수소의 합계 수율이 58.9질량%(실시예 3)에서 55.5질량%(비교예 1)로 저하될 뿐만 아니라, 프로필렌 수율 변동이 크다는 것을 알 수 있다.
- [0287] 이하에 프로필렌 제조 반응만 실시한 참고예를 나타낸다.
- [0288] [참고예 1]
- [0289] SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 1000인 H형 ZSM-5의 압출 성형품(SiO₂ 바인더 30질량% 함유, 1.6mm φ, 닛키유니버설(주)에서

구입)을, 1N 질산나트륨 수용액(10cc/g-제올라이트 성형체)중에 분산시키고, 실온, 1시간의 이온 교환 처리를 3회 반복했다. 이어서, 여과, 수세, 건조시켜, Na형 ZSM-5/SiO₂를 조제했다. 이것을, 0.01N 질산은 수용액(10cc/g-제올라이트 성형체) 중에 분산시키고, 실온, 2시간 이온 교환 처리했다. 이어서, 여과, 수세, 건조시켜 촉매 A-3을 조제했다. 형광 X선 분석으로 측정되는 촉매 A-3의 Ag량은 0.15질량%였다.

[0290] 촉매 A-2를 내경 16mm ϕ 의 석영 유리제 반응기에 충전하고, 온도 650℃, 스팀 유량 27.6g/hr, 질소 유량 140Ncc/min의 조건으로 5시간 스티밍했다. 스티밍 처리후의 촉매 A-3의 프로톤량을 액상 이온 교환/여액 적정법으로 구한 결과 0.002mmol/g였다.

[0291] 스티밍 처리후의 촉매 A-3 10g을, 내경 17mm ϕ 의 하스텔로이 C제 반응기에 충전했다.

[0292] 이 반응기를 사용하여, 표 2에 나타내는 C4 라피네이트-2를 원료로 하고, C4 라피네이트-2의 공급량 60g/hr(중량 시간당 공간 속도(WHSV=6hr⁻¹)), 반응 온도 580℃, 0.1MPaG의 조건으로 프로필렌 제조 반응을 행하여, 얻어지는 반응 생성물을 반응기 출구에서 열교환기를 사용하여 약 30℃까지 냉각한 후, 기액 분리 드럼에 도입하여 액(C4+ 유분)을 분리, 회수했다. 회수한 C4+ 유분의 조성을 표 2에 나타낸다.

[0293] 다음으로, 상기 회수 C4+ 유분과 C4 라피네이트-2를 원료로 하여, C4+ 재순환의 실험을 하기의 실험 조건으로 24시간 행했다.

[0294] 반응 온도 580℃, C4 라피네이트-2의 공급량 30g/hr, C4+ 유분의 공급량 31.2g/hr(WHSV=6.1hr⁻¹), 반응 압력 0.1MPaG였다.

[0295] 반응 개시 12시간후의 반응 생성물의 분석 결과는, 공급 원료 중의 탄소수 4~8의 올레핀에 대한 프로필렌의 수율(질량%)은 32.1질량%였다. 단, 회수 C4+ 유분 중의 탄소수 6~8의 성분은, 방향족 탄화수소 외에는 모두 올레핀으로 했다. 또, 반응 개시 4시간후와 24시간후의 반응 속도 정수 K의 비[K(24시간)/K(4시간)]는 0.90이었다.

[0296] [참고예 2]

[0297] 반응기 공급 원료로서 C4 라피네이트-2 60g/hr(WHSV=6hr⁻¹)만을 사용하는 것 외에는 참고예 1과 동일한 조건으로, C4 라피네이트-2의 프로필렌 제조 반응을 행했다. 반응 개시 12시간후의 반응 생성물의 분석 결과는, 공급 원료 중의 탄소수 4~8의 올레핀에 대한 프로필렌의 수율(질량%)이 31.1질량%였다. 또, 반응 개시 4시간후와 24시간후의 반응 속도 정수 K의 비[K(24시간)/K(4시간)]는 0.87이었다.

[0298] 참고예 1과 참고예 2의 비교에서, C4+ 유분을 중질분을 제거하지 않고 그대로 재순환 원료로 사용하더라도, 촉매의 열화에 악영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. 또, 프로필렌 수율이 31.1질량%(참고예 2)에서 32.1질량%(참고예 1)로 상승하고 있는 것은, C9+ 유분으로부터의 프로필렌 생성에 의한 것이었다.

[0299] [실시예 4]

[0300] SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 1220인 H형 ZSM-5의 압출 성형품(SiO₂ 바인더 30질량% 함유, 1.6mm ϕ)을, 1N 질산나트륨 수용액(10cc/g-제올라이트 성형체) 중에 분산시키고, 실온, 1시간의 이온 교환 처리를 3회 반복했다. 이어서, 여과, 수세, 건조시켜 Na형 ZSM-5/SiO₂를 조제했다. 이것을 0.0017N 질산은 수용액(10cc/g-제올라이트 성형체) 중에 분산시키고, 실온, 2시간 이온 교환 처리했다. 이어서, 여과, 수세, 건조시켜 촉매 A-4를 조제했다. 형광 X선 분석으로 측정되는 촉매 A-4의 Ag량은 0.095질량%였다.

[0301] 촉매 A-4를 내경 27mm ϕ 의 하스텔로이 C제 반응기에 충전하고, 온도 650℃, 스팀 유량 214g/hr, 질소 유량 400NL/hr, 압력 0.1MPaG의 조건으로 5시간 스티밍했다. 스티밍 처리후의 촉매 A-4의 프로톤량을 액상 이온 교환/여액 적정법으로 구한 결과 0.002mmol/g였다. 스티밍 처리후의 촉매 A-4 60g을, 내경 27mm ϕ 의 하스텔로이 C제 반응기에 충전했다.

[0302] 이 반응기를 사용하여, 표 3에 나타내는 C4 라피네이트-2를 원료로 하고, C4 라피네이트-2의 공급량 268.7g/hr, 재순환 C4+ 유분의 공급량 181.3g/hr(WHSV=7.5hr⁻¹), 반응 온도 550℃, 반응 압력 0.1MPaG의 조건으로 프로필렌 제조 반응을 행하여, 얻어지는 반응 생성물을 증류탑에 공급하고, H₂~C₃ 유분과 C4+ 유분으로 분리하여, 이 C4+ 유분의 약 58%를 반응기에 재순환했다. C4 라피네이트-2에 대한 프로필렌의 수율(질량%)은, 반응 개시후 2hr후에서 32.9질량%이며, 48hr후에 30.4질량%였다.

- [0303] 원료를 본 실시예 4에서 얻어진 C4+ 유분으로 하는 것 외에는 실시예 1과 동일한 조건으로 방향족 탄화수소 제조 반응을 행했다. 탄소수 6~9의 방향족 탄화수소의 수율은, 반응 개시 2시간후에 45.5질량%, 48시간후에 45.2질량%가 되었다.
- [0304] 상기 결과로부터, C4 라피네이트-2에 대한 수율을 환산하면, 프로필렌 31.7질량%, 탄소수 6~9의 방향족 탄화수소 24.8질량%가 되었다.
- [0305] 디올레핀 화합물류 농도가 2.25질량%인 원료를 사용하더라도 열화에 악영향을 미치지 않고, 2일간의 운전 계속 이 문제없이 실시가능하다는 것을 알 수 있다.
- [0306] [실시예 5]
- [0307] 실시예 3에서 얻어진 C4+ 유분 60g/hr, 표 3에 나타내는 C5 유분 38g/hr의 혼합품을 원료로서 공급하는 것 외에는 실시예 2의 방향족 탄화수소 제조 반응과 동일한 조건으로 반응을 행했다. 탄소수 6~9의 방향족 탄화수소의 수율은, 반응 개시 8시간후에 44.1질량%, 48시간후에 43.2질량%였다.
- [0308] 실시예 5와 같이 신규 경질 탄화수소 성분을 첨가함으로써, 방향족 탄화수소 성분 비율을 높이는 것도 가능하다. 구체적으로는, 실시예 3에서 얻어진 C4+ 유분 60g/hr를 원료로 한 경우, 탄소수 6~9의 방향족 탄화수소의 수율은 반응 개시 8시간후에 46.3질량%이었기 때문에, $60\text{g/hr} \times 0.463 = 27.8\text{g/hr}$ 이었다. 이에 비해, 실시예 5의 혼합품을 원료로 한 경우, 탄소수 6~9의 방향족 탄화수소의 수율은 반응 개시 8시간후에 44.1질량%이었기 때문에, $(60+38)\text{g/hr} \times 0.441 = 41.0\text{g/hr}$ 이었다. 이상으로부터, 신규 경질 탄화수소 성분을 첨가함으로써, 방향족 탄화수소 성분 비율을 높이는 것이 가능하다는 것을 알 수 있다.
- [0309] [비교예 2]
- [0310] 일본 특허공개 평 10-052646 호 공보의 명세서 실시예 1에 기재된 방법으로, H형 ZSM-5 제올라이트를 합성했다. 얻어진 제올라이트의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는 42였다. 이 제올라이트의 제올라이트 분말을 주사형 전자현미경으로 15,000배로 촬영하여 제올라이트의 1차 입자 직경을 측정한 결과 $1.54\mu\text{m}$ 였다.
- [0311] 실시예 1과 동일한 방법으로 아연 담지 제올라이트 함유 성형체 촉매, 촉매 B-2를 얻었다.
- [0312] 촉매에 B-2를 사용한 것 외에는, 실시예 3의 접촉 환화 반응 실험과 동일하게 반응을 행했다. 탄소수 6~9의 방향족 탄화수소의 수율은 반응 개시 4시간후에 45.1질량%, 45시간후에 42.7질량%였다.
- [0313] 실시예 3 및 비교예 2의 비교에서, 종래의 H형 제올라이트계에서는 일본 특허공개 평 10-052646 호 공보에 개시된 발명에서 규정되는 물성을 갖는 제올라이트를 사용했다 하더라도, 수열 안정성은 본 발명의 촉매에 비해 크게 떨어진다. 이것은, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 보다 낮은(반응 활성점이 많은) 제올라이트를 사용하더라도, H형에서는 반응 초기의 방향족 탄화수소 수율이 낮아져 있다는 것에서 알 수 있다. 즉, 공업적으로 실시되는 경우의 시간의 경과에 따른 영구 열화(재생 열화)가 더 진행될 것이 추측된다. 또, 제올라이트의 입자 직경은, 본 발명의 제올라이트 함유 성형체 촉매에 사용되는 제올라이트의 1차 입자 직경보다 크고, 따라서 반응중의 코킹 석출에 의한 열화(코킹 열화) 속도도 본 발명의 제올라이트 함유 성형체 촉매에 비해 현저하다는 것을 알 수 있다.
- [0314] 이 비교에서, 종래 제안되어 있는 H형 제올라이트계 촉매에 비해, 본 발명에서의 제올라이트 함유 성형체 촉매는, 미립자 제올라이트의 수열 안정성을 현저하게 향상시킬 수 있다. 따라서, 종래의 과제였던 재생 열화와 코킹 열화를 모두 크게 억제하는 것이 가능해지고, 장기간에 걸쳐 고수율로 안정적으로 방향족 탄화수소 화합물을 제조할 수 있다.

표 1

- [0315] [프로필렌 제조 공정의 원료 조성 및 반응 수율(질량%)]

성분	C4 라피네이트- 2	실시예 1 (수율)	실시예 2 (수율)	실시예 3 (수율)
수소	0.00	0.04	0.05	0.04
메탄	0.00	0.18	0.26	0.02
에틸렌	0.00	6.41	9.08	7.72
에탄	0.00	0.15	0.21	0.18
C_3H_4	0.10	0.00	0.00	0.00

프로필렌	0.06	26.86	38.05	32.36
프로판	0.18	1.02	1.38	1.20
부타디엔	0.91	0.03	0.02	0.03
부텐	78.95	28.91	18.31	23.90
부탄	18.48	20.57	21.45	21.00
펜텐	0.81	9.80	6.15	7.87
펜탄	0.35	0.38	0.40	0.39
벤젠	0.00	0.13	0.19	0.16
C6 비방향족 탄화수소	0.00	2.43	1.52	1.95
톨루엔	0.00	0.44	0.63	0.53
C7 비방향족 탄화수소	0.00	1.35	0.85	1.08
C8 방향족 탄화수소	0.00	0.45	0.64	0.54
C8 비방향족 탄화수소	0.16	0.47	0.29	0.38
C9 + 탄화수소	0.00	0.37	0.52	0.45
합계	100.00	100.00	100.00	100.00
디올레핀 화합물류	1.01	0.03	0.02	0.03

표 2

[0316]

[C4 라피네이트-2 및 C4+ 유분의 조성(질량%)]

성분	C2 라피네이트-2	C4+유분
메틸아세틸렌	0.07	0.00
프로판디엔	0.22	0.00
프로필렌	0.18	0.01
프로판	0.04	0.00
부타디엔	1.69	0.02
부텐	78.73	7.89
부탄	17.94	4.06
펜텐	0.30	20.47
펜탄	0.53	2.17
벤젠	0.00	2.54
C6 비방향족 탄화수소	0.00	16.15
톨루엔	0.00	6.29
C7 비방향족 탄화수소	0.00	16.37
C8 방향족 탄화수소	0.00	9.52
C8 비방향족 탄화수소	0.30	7.39
C9 + 탄화수소	0.00	7.12
합계	100.00	100.00
디올레핀 화합물류	1.98	0.02

표 3

[0317]

[C4 라피네이트-2 및 C5 유분의 조성(질량%)]

성분	C2 라피네이트-2	C5+유분
메틸아세틸렌	0.02	0.00
프로판디엔	0.12	0.00
프로필렌	0.06	0.00
프로판	0.05	0.00
부타디엔	2.12	0.00
부텐	76.46	0.67
부탄	20.57	0.04
펜텐	0.22	22.55
펜탄	0.20	76.74
벤젠	0.00	0.00

C6 비방향족 탄화수소	0.01	0.00
톨루엔	0.02	0.00
C7 비방향족 탄화수소	0.15	0.00
C8 방향족 탄화수소	0.00	0.00
C8 비방향족 탄화수소	0.01	0.00
C9 + 탄화수소	0.01	0.00
합계	100.00	100.00
디올레핀 화합물류	2.25	0.02

산업상 이용 가능성

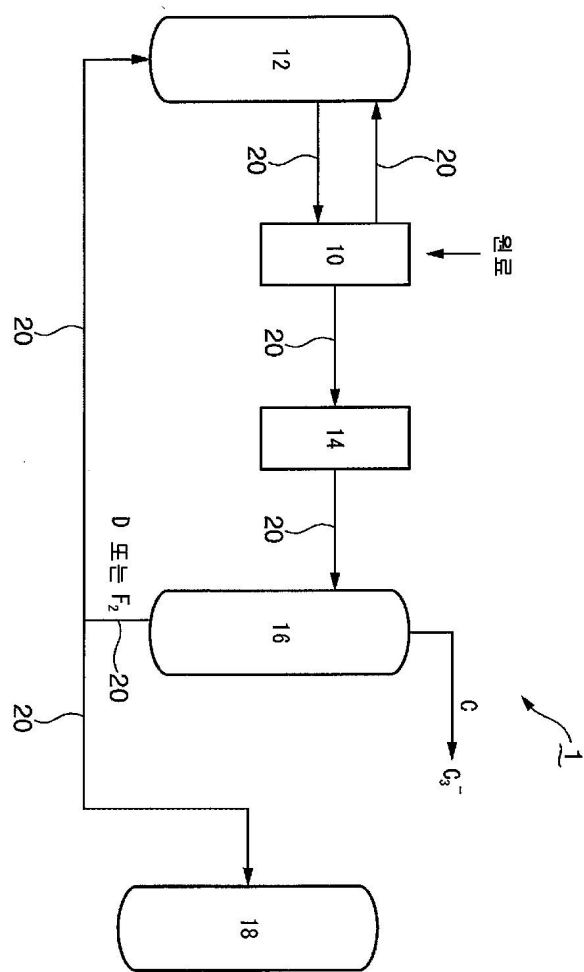
[0318] 본 발명의 제조 방법은, 올레핀을 함유하는 탄화수소 원료로부터 프로필렌 및 방향족 탄화수소를 제조하는 방법에서, 효율적이고 안정적으로 프로필렌 및 방향족 탄화수소를 제조할 수 있고, 또 간편한 방법으로 상기 수율 구조를 변경할 수 있는 효과가 있어, 상기 프로필렌 및 방향족 탄화수소를 제조하는 방법의 분야에서 유용하다.

도면의 간단한 설명

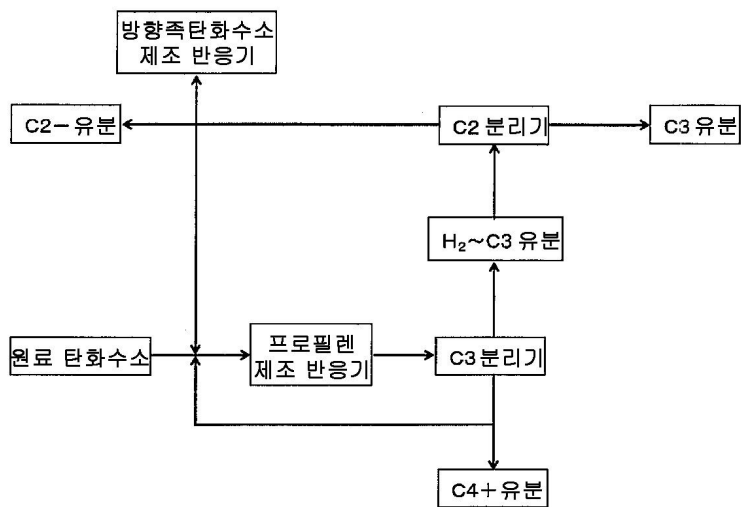
- [0113] 도 1은, 본 발명에 따른 제조 방법을 실시하기 위한 하나의 형태에 의한 제조 장치의 개략도를 나타낸다.
- [0114] 도 2는, 본 발명에 따른 제조 방법에서의 프로필렌 제조 공정에 사용되는 시스템 구성의 하나의 형태를 나타내는 흐름도이다.
- [0115] 도 3은, 본 발명의 제조 방법에서의 프로필렌 제조 공정에 사용되는 시스템 구성의 별도의 하나의 형태를 나타내는 흐름도이다.
- [0116] 도 1에 사용하는 부호의 설명은 이하와 같다.
- [0117] 1...본 발명에 의한 제조 장치
- [0118] 10...열교환기
- [0119] 12...프로필렌 제조 반응기
- [0120] 14...압축기
- [0121] 16...분리기
- [0122] 18...방향족 탄화수소 제조 반응기
- [0123] 20...배관

도면

도면1



도면2



도면3

