	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0057218 (43) 공개일자 2011년05월31일
<p>(51) Int. Cl.  <i>B01J 31/20</i> (2006.01) <i>C07C 1/04</i> (2006.01)  <i>C10J 3/00</i> (2006.01) <i>C10G 2/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-7008114  (22) 출원일자(국제출원일자) 2009년09월02일  심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2011년04월08일  (86) 국제출원번호 PCT/EP2009/061343  (87) 국제공개번호 WO 2010/028995  국제공개일자 2010년03월18일</p> <p>(30) 우선권주장  08164085.6 2008년09월10일  유럽특허청(EPO)(EP)</p>		<p>(71) 출원인  바스프 에스이  독일 데-67056 루트빅샤펜</p> <p>(72) 발명자  스타이너, 요헨  독일 64625 벤샤임 부쉐른베크 7  슈밥, 에케하르트  독일 67434 노이스타트 베르바르트스타인스트라쎄 4  (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인  양영준, 위혜숙</p>

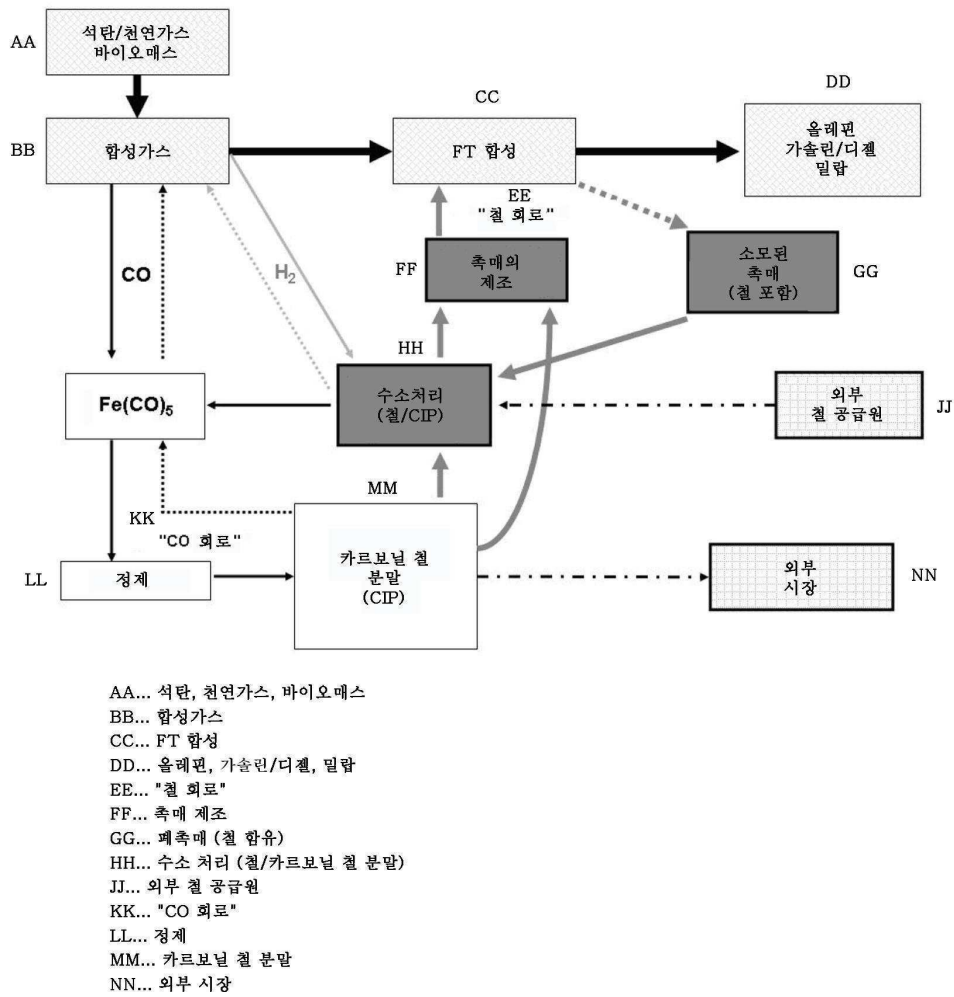
전체 청구항 수 : 총 12 항

#### (54) 카르보닐 철 분말 및 탄화수소의 제조를 위한 통합 방법

##### (57) 요약

본 발명은 순수한 카르보닐 철 분말을 순수한 철 펜타카르보닐의 분해에 의해 설비 A에서 제조하고, 철 펜타카르보닐의 분해 동안 방출되는 일산화탄소(CO)를 설비 A로 공급하여 철로부터 추가 카르보닐 철 분말을 제조하거나 또는 연계된 설비 B에 공급하여 합성가스를 제조하거나 또는 연계된 설비 C에 공급하여 합성가스로부터 탄화수소를 제조하는 통합 방법에 관한 것이다. 설비 A에서 제조된 카르보닐 철 분말은 연계된 설비 C에 공급하고 설비 B에 의해 제조된 합성가스로부터 탄화수소를 제조하기 위해 촉매 또는 촉매 성분으로 사용한다.

대표도



(72) 발명자

켈러, 안드레아스

독일 67346 스페이어 하젠스트라체 18

바트첸베르거, 오토

독일 68199 만하임 제단스트라체 15

그래쉴, 울리히

독일 67459 뵐-이겔하임 뵐켄스트라체 8

율리우스, 만프레트

독일 67117 림부르거호프 알베르트-아인스타인-알레 13아

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

순수한 카르보닐 철 분말 (CIP)을 플랜트 A에서 순수한 철 펜타카르보닐 (IPC)의 분해에 의해 제조하고, IPC의 분해에서 유리된 일산화탄소 (CO)를 철로부터 추가 CIP의 제조를 위한 플랜트 A에서 사용하거나 또는 합성가스의 제조를 위한 연계된 플랜트 B에 공급하거나 또는 합성가스로부터 탄화수소의 제조를 위한 연계된 플랜트 C에 공급하고,

플랜트 A에서 제조된 CIP를 플랜트 B로부터의 합성가스로부터 탄화수소의 제조를 위한 연계된 플랜트 C에서 촉매 또는 촉매 성분으로 사용하는 통합 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 플랜트 C에서 얻어진 소모된 촉매를 플랜트 A에서 CIP의 제조를 위한 추가 철 공급원으로 사용하는 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, IPC의 분해 후 플랜트 A에서 얻어진 CIP를 추가로 사용하기 전에 수소로 처리하는 방법.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 수소로의 CIP의 처리를 300 내지 600℃ 범위의 온도에서 수행하는 방법.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, CIP의 제조를 위한 플랜트 A에서 사용되는 철을 미리 수소로 처리하는 방법.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 수소로의 철의 처리를 300 내지 1000℃ 범위의 온도에서 수행하는 방법.

### 청구항 7

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 사용되는 수소가 합성가스의 제조를 위한 연계된 플랜트 B에서 나오는 것인 방법.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 추가 IPC의 제조를 위한 플랜트 A에서 요구되는 추가의 CO가 합성가스의 제조를 위한 연계된 플랜트 B에서 나오는 것인 방법.

### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, C2-C4-올레핀을 플랜트 C에서 탄화수소로서 제조하는 방법.

### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 합성가스를 플랜트 B에서 석탄의 기화에 의해 제조하는 방법.

### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 순수한 CIP의 제조를 위한 플랜트 A에서 사용되는 IPC를 미리 증류에 의해 정제하는 방법.

## 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 플랜트 A에서의 IPC의 분해가 기체 IPC의 열 분해인 방법.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 순수한 철 펜타카르보닐 (IPC)의 분해에 의한 순수한 카르보닐 철 분말 (CIP)의 제조 및 합성가스로부터 탄화수소의 제조를 위한 통합 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 순수한 철 펜타카르보닐 (IPC)의 분해에 의한 순수한 카르보닐 철 분말 (CIP)의 제조는, 예를 들어, 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Iron Compounds, E. Wildermuth, H. Stark et al., published online: 15 June 2000, (Wiley-VCH-Verlag)]으로부터 공지되어 있다.

[0003] 상기 목적을 위해, 철 입자는 고압하에 고온에서 반응하여 철 펜타카르보닐 (IPC,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ )을 형성한다. 철 내에 존재하는 불순물은 카르보닐 시기에서 증류에 의해 바람직하게는 부분적으로 제거되고 매우 순수한 IPC가 얻어진다. 상기 화합물은 후속 단계에서 IPC의 CIP로의 분해를 위한 전구체이다. 상기 단계에서, IPC는 고온에서, 예를 들면 하류 분해기에서 CIP로 분해된다.

[0004] 하류 공정 단계에서, 상기 일차 CIP는 피셔-트로프슈(Fischer-Tropsch) 합성을 위한 촉매를 제조하기 위해 가공될 수 있다. 합성가스로부터의 탄화수소, 특히 저급 올레핀의 제조 (피셔-트로프슈 합성)를 위한 촉매의 추가 가공 및 적합성은 특허 출원 EP 07112853.2호 (2007년 7월 20일) 및 EP 08156965.9호 (2008년 5월 27일) (둘 다 바스프 아게(BASF AG) 또는 바스프 에스이(BASF SE))에 기재되어 있다.

[0005] 탄화수소를 일산화탄소 (CO) 및 수소 ( $\text{H}_2$ )로부터 금속 촉매, 예를 들면 철 또는 코발트 촉매를 통해 제조할 수 있다는 것은 공지되어 있다.

[0006] 피셔-트로프슈 합성을 위한 추가의 철 촉매는 WO 2006/127261 A1호, 2면, 단락 [005] (침전된 촉매) 및 단락 [006] (용융된 촉매)에 기재되어 있다.

[0007] 철 피셔-트로프슈 촉매 또는 침전된 촉매의 제조에 있어서의 주요 단점은 일반적으로 이것이 에너지- 및 노동-집약적 제조법이고 보통 환경적으로 유해한 물질로 분류되어야 하는 폐기물이 얻어진다는 것이다.

### 발명의 내용

[0008] 본 발명의 목적은 선행 기술의 단점들을 극복하고 순수한 카르보닐 철 분말 (CIP) 및 탄화수소의 제조를 위한 개선된 경제적 방법을 발견하는 것이다. 먼저 언급한 공정은 특히 큰 물량의 폐 생성물이 통상적인 촉매 제조에서 얻어지는 것을 피해야 한다. 염 존재량 및 세척수는 특히 복잡한 후처리를 필요로 하고 높은 비용으로 처분해야 할 수 있는 제조 요인을 나타낸다. 두번째 공정은 합성가스로부터 단쇄 탄화수소를 얻는 것을 가능하게 해야 한다. 특정 실시양태에서, 이러한 방법은 바람직하게는, 매우 소량의 메탄, 이산화탄소, 알칸 (예를 들면 C2-C4-알칸) 및 고급 탄화수소, 즉, 탄소 원자수가 5 이상인 탄화수소 (C5+ 분획)가 동시에 얻어지면서 C2-C8-올레핀 (C2- 내지 C8-올레핀), 특히 C2-C4-올레핀 (C2- 내지 C4-올레핀), 특히 에텐, 프로펜 및 1-부텐을 제공해야 한다.

### 도면의 간단한 설명

[0009] 도 1:

본 발명의 통합 방법의 바람직한 실시양태의 개략적인 묘사 [합성가스 플랜트 (B), 피셔-트로프슈 플랜트 (C), CIP 플랜트 (A)를 포함하는 통합된 설비].

도 2 내지 4:

플랜트 C에서, 탄화수소, 특히 올레핀의 제조 방법에서 바람직하게 사용되는 구형 일차 입자를 갖는 카르보닐 철 분말 (CIP).

# 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 본 발명에 따라, 특히 다음이 인지되었다:
- [0011] 일산화탄소 (CO)의 물질 회로가 고려되는 경우, IPC의 제조 및 CIP로의 후속 분해는 CO의 재순환이 일어나는 순환 과정인 것으로 고려될 수 있다. 별법의 제조 방법, 예를 들면 철 화합물의 제조, 소성 및 금속 철로의 후속 환원과 비교하여, 카르보닐 화합물을 통한 경로는 폐기물 (예컨대 염) 및 폐수가 얻어지지 않는다는 점에서 특히 유리하다. 에너지 및 물질 회로가 화학 반응, 특히 피셔-트로프슈 합성을 위한 철 기재 촉매를, 원료로서 철 또는 산화철로부터 카르보닐 철 분말 (CIP)의 중간 시기를 거쳐 제조하는 방식으로 연결된 통합 방법이 유리할 것이다.
- [0012] 따라서, 본 발명자들은 순수한 카르보닐 철 분말 (CIP)을 플랜트 A에서 순수한 철 펜타카르보닐 (IPC)의 분해에 의해 제조하고, IPC의 분해에서 유리된 일산화탄소 (CO)를 철로부터의 추가 CIP의 제조를 위한 플랜트 A에서 사용하거나 또는 합성가스의 제조를 위한 연계된 플랜트 B에 공급하거나 또는 합성가스로부터 탄화수소의 제조를 위한 연계된 플랜트 C에 공급하고,
- [0013] 플랜트 A에서 제조된 CIP를 플랜트 B로부터의 합성가스로부터 탄화수소의 제조를 위한 연계된 플랜트 C에서 촉매 또는 촉매 성분으로 사용하는 통합 방법을 발견하였다.
- [0014] 플랜트 A에서의 순수한 CIP의 제조 방법에 관하여:
- [0015] IPC의 분해는 바람직하게는 기체 IPC의 열 분해이다.
- [0016] IPC의 분해 후 얻어진 CIP는 바람직하게는 추가로 사용하기 전에 수소로 처리한다.
- [0017] 이러한 수소로의 CIP의 처리는 바람직하게는 300 내지 600℃ 범위의 온도에서 수행한다.
- [0018] 상기 처리는 CIP 내의 탄소, 질소 및 또한 산소의 잔류 함량을 감소시킨다. (DE 528 463 C1호, 1927).
- [0019] 사용되는 수소는 바람직하게는 합성가스의 제조를 위한 연계된 플랜트 B에서 나온다.
- [0020] CIP의 제조를 위해 사용되는 철은 바람직하게는 미리 수소로 처리한다.
- [0021] 이러한 수소로의 철의 처리는 바람직하게는 300 내지 1000℃ 범위의 온도에서 수행한다.
- [0022] 상기 처리는 특히 철의 산소 함량을 감소시킨다.
- [0023] 사용되는 수소는 바람직하게는 합성가스의 제조를 위한 연계된 플랜트 B에서 나온다.
- [0024] 순수한 CIP의 제조를 위해 사용되는 IPC는 바람직하게는 미리 증류에 의해 정제한다.
- [0025] 상기 증류는 불순물, 예컨대 전이 금속, 특히 Ni 및 Cr을 이들의 카르보닐 화합물의 형태로 제거한다.
- [0026] 추가 IPC의 제조를 위해 요구되는 추가의 CO는 바람직하게는 합성가스의 제조를 위한 연계된 플랜트 B에서 나온다.
- [0027] 플랜트 A에서의 방법에 따라 제조된 순수한 카르보닐 철 분말 (CIP)은 바람직하게는 하기 특성을 가진다:
- [0028] CIP는 직경이 바람직하게는 1 이상 내지 50  $\mu\text{m}$  범위인 구형 일차 입자를 포함한다. 일차 입자는 집적 (agglomerate)될 수 있다.
- [0029] 일산화탄소와 수소 (즉, 합성가스)의 반응에 의한 탄화수소의 제조를 위한 플랜트 B 및 C에서의 방법에 관하여:
- [0030] 요구되는 합성가스는 바람직하게는 일반적으로 공지된 방법 (예를 들어, 문헌 [Weissermel et al., Industrial Organic Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, pages 15 to 24]에 기재됨)에 의해, 예를 들어 석탄 또는 메탄과 스팀의 반응에 의해, 또는 메탄의 부분 산화에 의해 플랜트 B에서 제조한다. 합성가스의 제조를 위한 적합한 일차 에너지 캐리어는 석탄 및 천연 가스 및 또한 바이오매스이다.
- [0031] 합성가스는 바람직하게는 일산화탄소 대 수소의 몰 비가 3:1 내지 1:3의 범위이다. 플랜트 C에서, 일산화탄소 대 수소의 몰 혼합 비가 2:1 내지 1:2 범위인 합성가스를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0032] 본 발명의 통합 방법의 특정 실시양태에서, 합성가스는 이산화탄소 (CO<sub>2</sub>)를 포함한다. CO<sub>2</sub> 함량은 바람직하게는 1 내지 50 중량%의 범위이다.

- [0033] 특정 실시양태에서, 합성가스는 플랜트 B에서 석탄의 기화에 의해 제조한다. 이러한 방법은, 예를 들어, 또한 문헌 [Nexant Inc./Chem Systems PERP 03/04-S4 - Developments in Syngas Technology, 2005, pages 10/11 and 58-63]에 기재되어 있다.
- [0034] 석탄의 기화에 의해 제조할 수 있는 합성가스는 일산화탄소 대 수소의 몰 비가 2.36 내지 0.4의 범위, 특히 바람직하게는 2 내지 0.6의 범위, 특히 1.5 내지 0.8의 범위이다.
- [0035] 플랜트 C에서의 탄화수소의 제조 공정에서 얻어진 소모된 촉매는, 바람직하게는 상기 기재된 수소로의 처리 후에, 플랜트 A에서 카르보닐 철 분말 (CIP)의 제조를 위한 추가 철 공급원으로 바람직하게 사용한다.
- [0036] 본 발명에 따르면, 합성가스의 제조를 위한 플랜트 B의 통합 및 소모된 촉매의 플랜트 C에서 플랜트 A로의 재순환에 의한 철 회로에의 연결로 CO 재순환 공정과 합쳐진 탄화수소의 제조를 위한 연계된 플랜트 C에서 촉매 또는 촉매 성분으로서 사용하기 위한, 플랜트 A에서의 CIP의 제조가 특히 유리하다.
- [0037] 본 발명에 따른 통합 방법의 바람직한 실시양태는 도 1에 개략적으로 나타내었다.
- [0038] 도 1에서 개별 단계는 하기와 같이 "소비된 촉매 (철 포함)"에서 출발하는 바람직한 실시양태로서 기재할 수 있다:
- [0039] 1) 산화철은 철 (Fe) 또는 산화철과 혼합하고 (후자의 둘은 각 경우 플랜트 C로부터의 소모된 촉매에서 나옴) 환원시킨다. 환원을 위한 수소는 합성가스 플랜트 B에서 나온다. 소비되지 않은 수소는 합성가스 플랜트 B에 다시 공급하거나 탄화수소의 제조를 위한 피셔-트로프슈 플랜트 C에 직접 공급할 수 있다.
- [0040] 2) 얻어진 금속 철은 플랜트 A에서 합성가스 플랜트 B로부터의 CO와 반응시켜 IPC를 형성한다.
- [0041] 3) IPC는 플랜트 A에서 CIP로 분해하고 유리된 CO는 합성가스 플랜트 B 또는 피셔-트로프슈 플랜트 C로 공급하거나 또는 다시 플랜트 A에서의 IPC 합성으로 공급한다. 마지막 언급된 방법은 직접적인 CO 재순환에 상응한다.
- [0042] 4) 플랜트 A로부터의 CIP는 후속 단계에서 가공하여 철 피셔-트로프슈 촉매를 제공하고 탄화수소의 합성을 위해 피셔-트로프슈 플랜트 C에서 사용한다. 또한, CIP는 대외적으로 판매될 수 있다.
- [0043] 5) 플랜트 C로부터 제거된 촉매는 금속 철 합성의 "촉매 회로"를 거쳐 IPC 제조로 다시 공급한다 (단계 1).
- [0044] 개별 공정 단계의 본 발명에 따른 연결로 인해, 사실상 폐쇄된 물질 회로가 사용되는 일산화탄소 및 철 둘 다에 대해 바람직하게 얻어진다. 이에 따라 생성되는 통합 방법은 철 기재 촉매의 환경 친화적이고 자원 보존적인 제조를 가능하게 한다.
- [0045] 합성가스의 반응에 의한 탄화수소의 제조를 위한 플랜트 C에서의 공정의 추가 설명:
- [0046] 구형 일차 입자를 갖는 카르보닐 철 분말 (CIP)은 바람직하게는 불균일 CIP-포함 촉매의 존재하에서의 일산화탄소와 수소의 반응에 의한 탄화수소, 바람직하게는 올레핀의 제조를 위한 플랜트 C에서의 공정에 사용한다.
- [0047] 카르보닐 철 분말 내의 구형 일차 입자의 비율은 바람직하게는 90 중량% 초과, 특히 바람직하게는 95 중량% 초과, 매우 특히 바람직하게는 98 중량% 초과이다.
- [0048] 구형 일차 입자는 바람직하게는 직경이 0.01 내지 250  $\mu\text{m}$ 의 범위, 특별히 0.1 내지 200  $\mu\text{m}$ 의 범위, 매우 특별히 0.5 내지 150  $\mu\text{m}$ 의 범위, 보다 특히 0.7 내지 100  $\mu\text{m}$ 의 범위, 보다 특히 1 내지 70  $\mu\text{m}$ 의 범위, 특히 바람직하게는 1.5 내지 50  $\mu\text{m}$ 의 범위이다.
- [0049] 구형 일차 입자의 철 함량은, 각 경우 존재하는 임의의 촉진제 없이 계산하여, 바람직하게는 97 중량% 초과, 특히 바람직하게는 99 중량% 이상, 특히 99.5 중량% 이상이다.
- [0050] 구형 일차 입자는 바람직하게는 기공이 없다.
- [0051] 특히, 바람직한 카르보닐 철 분말은, 구형 일차 입자에 더하여, 특히 DE 29 19 921 A1호 및 문헌 ["Fachberichte fuer Oberflaechentechnik", July/August 1970, pages 145 to 150]에 개시된 철 휘스커 (whisker)가 아닌 임의의 스레드(thread)형 일차 입자를 포함하지 않는다.
- [0052] 도 2 내지 4는 구형 일차 입자를 갖는 바람직하게 사용되는 카르보닐 철 분말의 전자 주사 현미경 사진을 나타낸다.



- [0053] 상기 방법에 사용할 수 있는 구형 일차 입자를 갖는 카르보닐 철 분말은, 예를 들어, 바스프 아게, 현 바스프 에스이 (독일 데-67056 루드빅샤펜 소재)로부터 명칭 "카르보닐레이젠펠버 CN(Carbonyleisenpulver CN)"하에 얻을 수 있다.
- [0054] 카르보닐 철 분말, 특히 구형 일차 입자를 갖는 카르보닐 철 분말은 특히 미리 증류에 의해 정제한 기체 철 펜타카르보닐 (IPC,  $\text{Fe}[\text{CO}]_5$ )의 열 분해에 의해 얻어진다.
- [0055] 구형 일차 입자는 부분적으로, 예를 들면 25 내지 95 중량% 정도로 집적될 수 있다.
- [0056] 상기 방식으로 얻어진 생성물은 바람직하게는 수소로 환원하여 후처리한다.
- [0057] 임의의 첨가제 없이도, 카르보닐 철 분말은 유리한 촉매 활성을 나타낸다.
- [0058] 카르보닐 철 분말은 촉진제 또는 다수의 촉진제로 도핑하여 촉매 활성을 증가시킬 수 있다.
- [0059] 피셔-트로프슈 합성을 위한 철 촉매 내의 촉진제는, 예를 들어, 문헌 [M. Janardana Rao, Ind. Eng. Chem. Res. 1990, 29, pages 1735 to 1753], 또는 [C.D. Frohning et al., "Chemierohstoffe aus Kohle", 1977, pages 219 to 299]에 기재되어 있다. 적합한 촉진제로서, 촉매는 예를 들어, 바나듐, 구리, 니켈, 코발트, 망간, 크롬, 아연, 은, 금, 칼륨, 칼슘, 나트륨, 리튬, 세슘, 백금, 팔라듐, 루테튬, 황, 염소 원소들 중 하나 이상을, 각 경우 원소 형태 또는 이온 형태로 포함할 수 있다.
- [0060] 카르보닐 철 분말의 전체 도핑 (즉, 다수의 촉진제가 존재하는 경우 촉진제의 합)은, 각 경우 철을 기준으로, 바람직하게는 0.01 내지 30 중량%, 특히 바람직하게는 0.01 내지 20 중량%, 매우 특히 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 예를 들면 0.2 내지 10 중량%, 특히 0.3 내지 8 중량%의 범위이다.
- [0061] 상기 방법의 특정 실시양태에서, 카르보닐 철 분말은 촉진제로서 칼륨 이온 및/또는 나트륨 이온으로 도핑한다.
- [0062] 한 실시양태에서, 카르보닐 철 분말은 특히 바람직하게는 총 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%의 칼륨 이온 및/또는 나트륨 이온 (각 경우 철 기준)으로 도핑한다.
- [0063] 언급된 촉진제의 적용은, 예를 들어, 언급된 금속의 수성 염 용액, 바람직하게는 카르보네이트, 클로라이드, 니트레이트 또는 옥사이드로의 카르보닐 철 분말의 함침에 의해 실시할 수 있다.
- [0064] 또한, 촉진제로서 작용하는 원소는, 카르보닐 철 분말의 제조 동안, 상응하는 기체 카르보닐 화합물, 예를 들면 구리, 코발트 또는 니켈 카르보닐의 열 분해에 의해 적용할 수 있다.
- [0065] 촉매의 추가 실시양태에서, 카르보닐 철 분말은 지지 물질에 적용할 수 있다. 바람직한 지지 물질은  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 지올라이트, 탄소 (C)이다.
- [0066] 탄화수소, 특히 올레핀의 제조 방법에서, 임의로 도핑되고 임의로 지지된 카르보닐 철 분말을 펠렛의 형태로 사용할 수 있다.
- [0067] 펠렛은 당업자에게 공지된 방법에 의해 얻어진다. 펠렛의 바람직한 모양은 정제 및 고리이다.
- [0068] 펠렛은 또한 공정에서 사용하기 전에 예를 들면 밀링에 의해 다시 분쇄할 수 있다.
- [0069] 촉매는 공정에서 사용하기 전에 승온, 특히 300°C 초과 온도에서, 수소 및/또는 일산화탄소로의 처리에 의해 보다 활성-활성인 상태로 전환시킬 수 있다. 그러나, 이러한 추가 활성은 절대적으로 필요하지는 않다.
- [0070] 탄화수소, 특히 올레핀의 제조 방법은 바람직하게는 200 내지 500°C, 특히 바람직하게는 300 내지 400°C 범위의 온도에서 수행한다.
- [0071] 절대 압력은 바람직하게는 1 내지 100 bar, 특히 바람직하게는 5 내지 50 bar의 범위이다.
- [0072] GHSV (기체의 시간당 공간 속도)는 촉매 부피부 및 시간 당 바람직하게는 100 내지 10,000, 특히 바람직하게는 300 내지 5000의 공급 스트림 부피부 ( $1/1 \cdot \text{h}$ )의 범위이다.
- [0073] 본 발명의 방법을 수행하기에 바람직한 반응기는:
- [0074] 유동층 반응기, 고정층 반응기, 현탁 반응기이다.
- [0075] 유동층 또는 현탁 반응기에서, 촉매는 바람직하게는 분말 형태로 사용된다. 분말은 카르보닐 철 분말의 일차

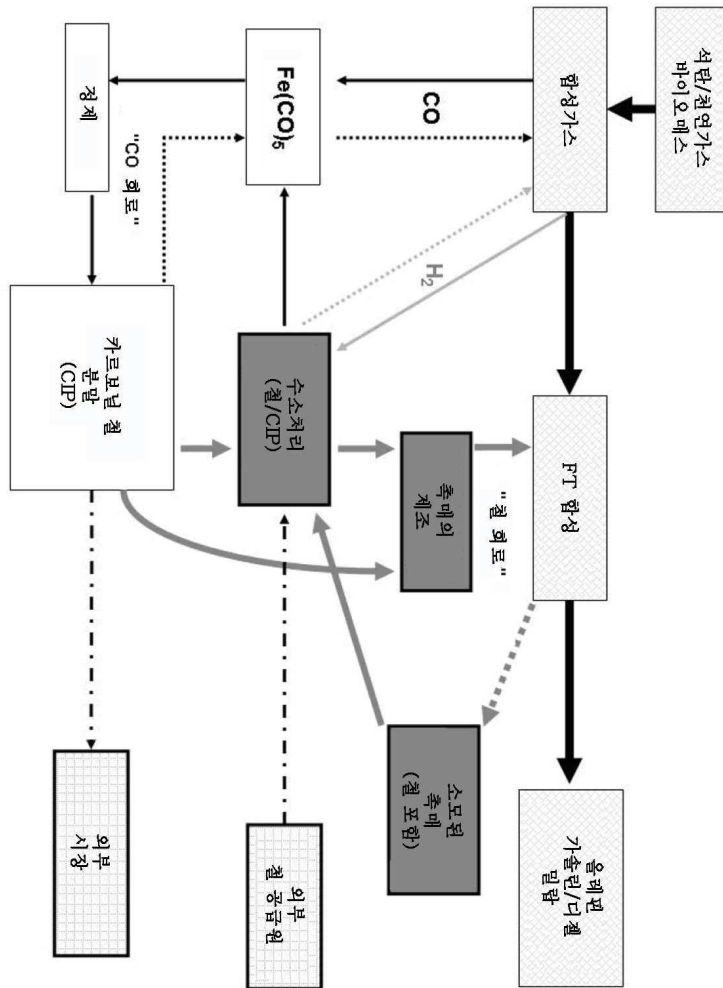
입자 또는 이들의 집괴일 수 있다.

- [0076] 분말은 또한 미리 제조된 펠렛의 밀링에 의해 얻을 수 있다.
- [0077] 고정층 반응기에서, 촉매는 성형체로, 바람직하게는 펠렛의 형태로 사용한다.
- [0078] 피셔-트로프슈 합성을 위한 이러한 반응기의 사용은, 예를 들어, 문헌 [C.D. Frohning et al., "Chemierohstoffe aus Kohle", 1977, pages 219 to 299], 또는 문헌 [B.H. Davis, Topics in Catalysis, 2005, 32 (3-4), pages 143 to 168]에 기재되어 있다.
- [0079] C2-C8-올레핀, 특히 C2-C4-올레핀, 특별히 에텐, 프로펜 및 1-부텐이 바람직하게는 플랜트 C에서 탄화수소로서 제조된다.
- [0080] 특히, 올레핀의 제조 방법은 바람직하게는 30% 이상, 예를 들면 30 내지 45% 범위의 C2-C4 범위에 대한 올레핀 탄소 선택성, 특히  $\alpha$ -올레핀 탄소 선택성을 갖는 올레핀을 포함하는 생성물 혼합물을 제공한다. 형성되는 이산화탄소는 선택성 계산에서 고려하지 않는다 (즉, CO<sub>2</sub> 배제).
- [0081] 특히 바람직한 실시양태에서, 30% 이상의 C2-C4 범위에 대한 올레핀 탄소 선택성을 갖는 올레핀을 포함하는 생성물 혼합물이 얻어지며, 상기 30% 이상 중 90% 이상은 에텐, 프로펜, 1-부텐으로 구성된다. 형성되는 이산화탄소는 선택성 계산에서 고려하지 않는다 (즉, CO<sub>2</sub> 배제).
- [0082] 특히 바람직한 실시양태에서, 40% 이상, 예를 들면 40 내지 45% 범위의 C2-C4 범위에 대한 올레핀 탄소 선택성을 갖는 올레핀을 포함하는 생성물 혼합물이 얻어지며, 상기 40% 이상 중 90% 이상은 에텐, 프로펜, 1-부텐으로 구성된다. 형성되는 이산화탄소는 선택성 계산에서 고려하지 않는다 (즉, CO<sub>2</sub> 배제).
- [0083] 얻어진 올레핀은, 예를 들어, 폴리올레핀, 에폭사이드, 옥소 생성물, 아크릴로니트릴, 아크롤레인, 스티렌의 제조 방법에 사용된다. 또한 문헌 [Weissermel et al., Industrial Organic Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, pages 145 to 192 and 267 to 312]을 참조하기 바란다.

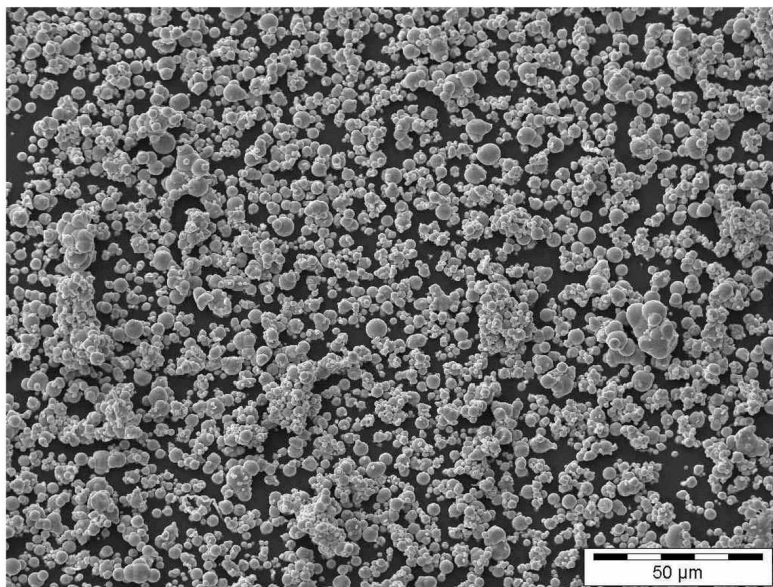


도면

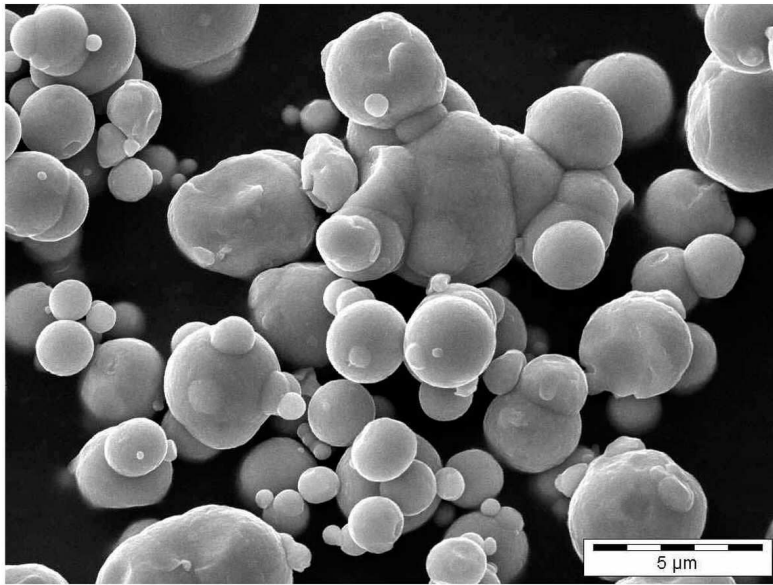
도면1



도면2



도면3



도면4

