

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C07C 4/60	(45) 공고일자 2000년01월15일
	(11) 등록번호 10-0237508
	(24) 등록일자 1999년10월08일
(21) 출원번호 10-1992-0007110	(65) 공개번호 특1992-0019712
(22) 출원일자 1992년04월27일	(43) 공개일자 1992년11월19일
(30) 우선권주장 7/692,333 1991년04월26일 미국(US)	
(73) 특허권자 아르코 케미칼 테크놀로지 엘. 피. 데보라 엘. 캠벨	
(72) 발명자 앤 엠. 기프니	
(74) 대리인 나영환, 신동준, 이상섭, 조용식	

심사관 : 박우근

(54) 올레핀의 제조 방법

요약

인 및 H-ZSM-5를 함유하는 스팀활성화 촉매가 고급 탄화수소를 500 -700℃의 바람직한 온도 범위 및 10-1000hr<sup>-1</sup>의 바람직한 WHSV 범위에서 저급 올레핀, 특히 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌류 및 펜텐류로 전환시키는 데 사용되어질 수 있다. 20내지 60의 표면 Si/Al비를 가지는 H-ZSM-5 함유 촉매는 60 보다 큰 표면 Si/Al비를 가지는 H-ZSM-5 함유 촉매보다 더 쉽게 스팀 활성화되고 더 높은 활성화도를 가진다는 것이 발견되었다.

명세서

[발명의 명칭]

올레핀의 제조 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 표면 Si/Al비가 20 내지 60 이고, 인을 함유하며, 인 부가후에 스팀 처리된 특정 ZSM-5 제올라이트 촉매에 고급 탄화 수소 공급분을 접촉시킴으로써 고급 탄화 수소로부터 에틸렌, 프로필렌, 부텐류 및 펜텐류와 같은 저급 올레핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

상기 접촉은 10-1000hr<sup>-1</sup> WHSV의 고 체적속도, 고온, 패스당 낮은 전환 및 낮은 탄화수소 분압을 포함하는, 저급 올레핀의 형성을 촉진하는 조건하에서 수행된다.

현재 파라핀 원료로부터 에틸렌, 프로필렌, 부텐류 및 펜텐류등의 상업적으로 중요한 올레핀의 여러가지 제조방법들이 공지되어 있다. 그 방법들에는 스팀 크래킹, 프로판 탈수소화 반응, 다양한 정련 촉매 크래킹 공정들이 포함된다.

이들 공지의 방법들은 어떠한 단점들을 가지고 있다. 예를 들어 스팀 크래킹으로부터의 프로필렌 수율은 그다지 높지 않으며, 재순환에 의해 수율이 별로 증진되지 않는다. 비프로필렌 생성물은 비용이 많이 드는 정제를 요구하거나, 연료로서의 가치가 있을 뿐이다.

프로판 탈수소화 공정은 잦은, 그리고 비싼 재생공정을 필요로 하는 급속 촉매 코우킹(coking)공정에 의하는 것이 특징이다. 또한, 상당한 전환율을 얻기 위해서는 대기압 이하의 압력이 필요할 뿐 아니라 프로판을 프로필렌으로부터 분리해 내기가 어렵다.

촉매 전환에 의해 프로필렌을 제조하는 것은 불확실하며 이송 및 정제가 중요한 문제이다.

고급 탄화수소 공급재료로부터 저급 올레핀을 제조하는 많은 방법들이 알려져 있다. 1990. 3. 27자로 출원되어 공개류중인 미국 특허 출원 제07-500.172호는 인 함유 제올라이트를 포함하는 제올라이트 촉매를 사용하여 파라핀류와 올레핀류의 혼합물로부터 저급 올레핀을 제조하는 개선된 공정을 개시하고 있다.

유럽 특허 제0 109 059호는 제올라이트 촉매를 사용하여 고온 및 고 체적속도 조건에서 고급 탄화수소로부터 저급 올레핀을 제조하는 방법을 보여준다.

미국 특허 제3,972,832호 및 제4,044,065호는 ZSM-5와 같은 인 함유 제올라이트를 사용한 탄화수소 전환을 개시하고 있다

미국 특허 제4,356,338호 및 제4,423,266호는 제올라이트 촉매가 인 및/또는 스팀으로 처리함으로써 바람직한 결과를 낼수 있다는 것을 개시하고 있다.

미국 특허 제4,559,314호 및 제4,784,747호는 촉매를 알루미늄과 같은 바인더와 함께 복합재료로 형성시켜 그 복합재료를 스팀처리함으로써 제올라이트의 활성이 개선되어질 수 있다는 것을 보여준다.

본 발명은 고급 올레핀 또는 파라핀 또는 고급 올레핀과 파라핀의 혼합물 공급재료로부터 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 올레핀을 제조하는 개선된 공정을 제공한다. 본 발명에 따르면, 탄화수소 원료를 고온, 고 체적 속도 및 낮은 탄화수소 분압에서 특정 ZSM-5 촉매와 접촉시켜 저급 올레핀을 생산한다.

이용되는 촉매는 20 내지 60의 표면 Si/Al비를 가지며 01. 내지 10 중량 퍼센트의 인 함량을 가지는 ZSM-5이다. 촉매는 스팀으로 처리된 후 탄화수소 전환에 사용된다.

본 발명에 따르면, 고급 탄화수소는 더욱 유용한 저급 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 올레핀으로 전환된다. 일반적으로 적합한 원료로는 3 내지 20개의 탄소원자를 가지는, 바람직하기로는 4 내지 12개의 탄소원자를 가지는 파라핀류, 올레핀류 및 파라핀류와 올레핀류의 혼합물이 사용될 수 있다.

원료 혼합물은 또한 방향족 화합물, 나프텐류 및 질소와 같은 불활성 기체를 함유할 수 있으나, 벤젠 함량은 전체 원료의 30 중량퍼센트를 초과하여서는 안된다. 40 중량퍼센트 이상의 벤젠 농도에서는 알킬화 반응이 상당히 일어나고 저급 올레핀 수율이 떨어진다. 원료 혼합물은 또한 30 몰 퍼센트까지, 바람직하기로는 1 내지 20 몰 퍼센트까지의 스팀을 함유할 수 있다.

탄화수소의 전환은 저급 올레핀의 형성을 촉진하는 조건하에서 수행된다. 반응 온도는 300 내지 1000°C의 범위에서 폭넓게 채용될 수 있으며, 바람직한 온도 범위는 500 내지 700°C이다. 저급 올레핀으로의 효율적인 전환을 위해서는 탄화수소 원료 중량 시간당 체적속도(촉매중의 ZSM-5 성분 기준으로)를 꽤 크게 하여야 한다. 즉 중량 시간당 체적 속도는 10-1000hr<sup>-1</sup>, 바람직하기로는 50-500hr<sup>-1</sup> 가 적합하다.

낮은 탄화수소 분압 및 패스당 낮은 전환은 저급 올레핀 생성을 촉진한다. 원료 탄화수소는 스팀과 혼합되거나 질소와 같은 불활성 기체와 혼합될 수 있다. 탄화수소 분압은 실제로 예를 들어 1내지 30 psig 정도로 낮게 한다. 희석제를 사용하지 않는 경우, 반응계의 압력은 약 -12 내지 50 psig, 바람직하게는 -5 내지 30 psig 가 적합하다. 희석제를 사용할 때는 보다 높은 압력을 이용할 수 있다.

상기한 바와 같은 고 체적 속도 및 짧은 체류 시간은 패스당 바람직한 저전 환율을 유지하기 위하여 바람직하다. 패스당 파라핀 탄화수소 전환율은 50 퍼센트 이하이다. 반응기 체류시간은 0.001 내지 20초, 바람직하기로는 0.01 내지 5초이다.

본 발명의 전환 반응은 고 흡열반응이다. 바람직하게는 원료 탄화수소 증기를 제올라이트 촉매의 유체화된 입자들과 접촉시키는 방법으로 이루어지는 유체화고체 촉매 전환 공정이 사용되어진다. 반응을 지속 시키는데 필요한 열은 적합한 연료 탄화수소의 연소와 같은 방법으로 유체화 재생구역에서 촉매 입자를 별도로 가열함에 의하여 공급된다. 고정 베드 공정을 이용할 수 있다. 그 경우에 공정간 가열이 이루어 지도록 된 연속 반응 구역을 사용하는 것이 바람직하다.

사용되는 촉매가 이 발명의 결정적인 특징을 형성한다. 활성 촉매 성분은 20-60범위의 표면 Si/Al비를 가지는 인 함유 ZSM-5이다. 바람직하기로는 인은 예를 들어 미국 특허 제3,972,832호에서 기술된 바와 같은 공정에 따라서 인화합물을 ZSM-5에 침투시킴으로써, 형성된 ZSM-5에 부가된다. 그렇게 바람직한 것은 아니지만 인 화합물은 촉매를 형성하는 다성분 혼합물에 부가될 수도 있다. 인 화합물은 0.1-10 중량 퍼센트, 바람직하기로는 1-3 중량 퍼센트로 인을 함유하는 최종 ZSM-5 조성물을 제공하기에 충분한 양으로 부가된다.

인 함유 ZSM-5는 바람직하게는 실리카, 카올린, 칼슘 벤토나이트, 알루미늄, 실리카 알루미늄네이트 등과 같은 공지의 바인더나 매트릭스와 결합된다. ZSM-5는 통상 촉매 조성물중 1-50 중량 퍼센트, 바람직하기로는 5-30 중량 퍼센트, 가장 바람직하기로는 10-25 중량 퍼센트를 차지한다.

표면 Si/Al비는 20-60이다. 가장 편리하게는 이것은 공지의 공정에 따른 제올라이트의 조성에 사용되는 각 성분들의 양을 조절함에 의하여 성취될 수 있다.

일반적으로 ZSM-5는 당초의 제올라이트내에 존재하는 알칼리금속을 치환하기 위하여 소정의 양이온으로 이온 교환된다. 교환 처리는 최종 촉매중의 알칼리 금속 함량을 약 0.5 중량퍼센트 이하, 바람직하기로는 약 0.1 중량퍼센트 이하로 감소시킨다. 바람직한 양성자원은 염산, 황산 및 질산과는 반대되는 염화암모늄이다. 이온 교환은 제올라이트를 양성자원의 수용액과 통상의 방법으로 접촉시킴으로써 적합하게 이루어질 수 있다.

본 발명의 또 다른 중요한 특징은 ZSM-5 촉매를, 그 내부에 인을 결합시킨 후 스팀으로 처리함으로써 활성화시킨다는 것이다. 스팀 처리는 탄화수소 전환에 있어서 촉매 사용에 선행하여 독립된 공정으로 수행되는 것이 가장 바람직하다. 촉매를 1 내지 48시간, 바람직하기로는 15 내지 30 시간동안, 1 내지 5 기압, 바람직하기로는 1.5 내지 3기압 스팀하에서, 500 내지 700°C, 바람직하기로는 550내지 600°C로 가열하는 것이 바람직하다.

탄화수소 전환중에 탄화수소 원료에 1 내지 50 몰 퍼센트의 스팀을 부가하는 것도 하나의 방법이다. 이 방법은 촉매를 활성화시키는 데 장시간을 필요로 하므로 바람직하지 않다.

탄화수소 전환에 선행하여 촉매가 독립된 공정으로 스팀처리되는 경우에도, 보다 향상된 활성을 얻기 위해서는 원료내에 1 내지 50몰 퍼센트, 바람직하기로는 2 내지 20 몰 퍼센트의 스팀을 부가하는 것이 바람직하다.

[비교 실시예]

네 가지의 양자화 펜타실 H-ZSM-5 촉매의 촉매 크래킹 활성을 부텐-2 크래킹에 대해 결정했다. 네개의 촉매들은 거의 비슷한 벌크 Si/Al 비, 즉 38.18 내지 44.79 사이에서 변하는 Si/Al비를 가지고 있었다. 크래킹 공정은 다음과 같다.

튜브형 반응기를 알파 알루미나 1.00g으로 취석된 양성자화 펜타실 0.02g 으로 채운다. 그리고나서 반응기를 튜브형 가열로에 장치한다. 공기를 100cc/분으로 촉매 베드를 통하여 통과시키고 촉매 베드온도를 600℃로 승온시킨다. 질소를 100cc/분으로 5분 동안 촉매 베드로 통과시킨 후 2-부텐 원료를 촉매 베드 위로 통과시킨다. 공정 시작 1 분후, 가스 밀봉 주사기로 즉시 유출 스트림을 시료로써 채취한다. 이 시료를 PL0T 칼럼과 불꽃 이온화 검출기를 갖춘 가스 크로마토 그래프내로 주사한다. 이 분석 방법에 의하여 2-부텐이 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>10</sub>의 탄화수소로 전환되는 정도를 측정한다.

2-부텐 투입에 이어 5분동안 100cc/분으로 질소 세정을 수행한다. 이어서 10 분동안 100cc/분으로 공기 재생을 수행한다. 공기 재생 동안, 전체 유출스트림을 가스 샘플링 백에 모은다. 공기 재생후에 가스 백의 내용물을 동심 분자시브(sieve) 및 포로팍(Poropak)Q 칼럼 및 열전도도 검출기를 갖춘 가스 크로마토그래프로 분석한다. 이 방법에 의하여 산화 코우크 생성물인 CO<sub>2</sub> 및 CO의 양을 결정한다. 병합 분석 결과는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>8</sub> 탄화수소 및 코우크로의 전체 2- 부텐 전환을 및 생성물 선택성 슬레이트를 부여한다. 결과는 C<sub>1</sub> 몰기준으로 계산된다.

벌크 Si/Al비와 함께 네개의 촉매 각각에 대해 얻어진 크래킹 결과 및 각각에 대한 상대적 크래킹 활성이 표 1 및 표 2에 나타나있다.

[표 1]

H-ZSM-5 촉매	A	B	C	D
벌크 Si/Al 비	38.18	44.21	44.79	42.86
상대적 활성	2.80	1.00	1.00	0.90
WHSV hr <sup>-1</sup>	2200	800	780	683
온도 ℃	600	600	600	600
% C <sub>4</sub> =전환율	60.00	51.00	59.00	59.50
하기의 기에 대한 % 선택성				
CH <sub>4</sub>	0.09	0.29	0.20	0.2
C <sub>2</sub>	0.09	0.13	0.12	0.14
C <sub>2</sub> =	10.00	13.80	11.70	11.80
C <sub>3</sub>	1.70	1.30	1.50	1.70
C <sub>3</sub> =	49.00	54.90	50.80	49.70
이소부탄	2.10	2.70	2.50	2.80
n-부탄	7.40	4.60	6.00	4.50
부타디엔	0.31	0.33	0.30	0.24
C <sub>5</sub>	19.60	17.30	19.00	19.40
C <sub>6</sub> +	9.60	4.80	7.70	9.50
코우크	0.10	0.22	0.18	0.08

[표 2]

**펜타실의 원소 및 활성**

H-ZSM-5	ICP WT%	Si/Al	상대적 활성 2-부덴 전환
A	Si 42 Al 1.1 Na 0.007 Cl<20 ppm	38.18	2.8
B	Si 42 Al 0.96 Na<0.002 Cl<20 ppm	44.21	1.0
C	Si 43 Al 0.96 Na 0.028 Cl<20 ppm	44.79	1.0
D	Si 42 Al 0.98 Na<0.001 Cl<20 ppm	42.86	0.9

<sup>1</sup>H MAS NMR은 가교 히드록실기의 증가된 양, 예를 들어 증가된 브론스테드산 부위의 수에 따라 촉매 활성이 증가함을 나타내주었다. 이들 분광학적 결과가 표 3에 나타나 있다.

ESCA 분석은 일반적으로 양성자화 펜타실의 표면 Si/Al비가 감소하여 상응하는 벌크 Si/Al비의 값에 접근함에 따라 촉매 활성이 증가함을 보여주었다. 이들 결과가 표 4에 나타나 있다. 결론적으로, 이들 비교 공정들에서, 바람직한 양성자화 펜타실은 벌크 및 표면 Si/Al비 둘다가 거의 동일하고 40에 근접하며 동시에 브론스테드산 부위의 수가 충분히 높은 것이다(4ppm에서의 면적 %가 20 보다 크다).

[표 3]

**<sup>1</sup>H MAS NMR**

H-ZSM-5 촉매	A 4ppm에서의 면적%
A	32.54
B	18.30
C	7.59
D	3.68

A-가교 히드록실기에 할당된 것

4ppm의 피크 아래의 면적%는 브론스테드산 부위의 수에 비례한다.

[표 4]

**ESCA**

H-ZSM-5 촉매	Si/Al "표면비"
A	36.4
B	55.9
C	43.1
D	74.5

[실시에 1]

상기 비교 실시예에서 기술한 대로 양성자화 펜타실 B를 이용하여 촉매를 제조했다. 촉매 E의 경우, 촉매 기준으로 약 1 중량퍼센트의 인을 통합시키기 위하여 초기 습윤(incipient wetness)으로 인산을 펜타실에 추가했다. 인 함유 펜타실을 건조시킨 후 실리카, 칼슘벤토나이트 및 카올린과 함께 물에서 반죽했다. 그리고 나서 분사건조시켜 26 중량퍼센트의 인함유 펜타실, 2 중량퍼센트의 칼슘 벤토나이트, 25 중량퍼센트의 실리카 및 밸런스 카올린으로 구성되는 촉매를 형성시켰다. 상기 촉매를 공기중에서 하소시키고 이어서 550°C의 스팀으로 2 기압에서 하루밤 동안 가열함으로써 열수적으로 활성화시켰다.

촉매 F의 경우에는, 인산을 펜타실, 실리카, 칼슘 벤토나이트 및 카올린이 함유된 수용된 슬러리에 촉매

기준으로 3 중량퍼센트의 양으로 인으로서 부가하고, 이 슬러리를 분사건조시켜 25 중량퍼센트의 펜타실, 3 중량퍼센트의 인, 2 중량퍼센트의 칼슘 벤토나이트, 25 중량퍼센트의 실리카 및 밸런스 카올린으로 구성되는 촉매를 형성시켰다. 촉매 F를 하소시키고 촉매 E에서와 같은 방법으로 열수 처리 했다.

촉매 E 및 F는 열수처리 전과 후에 모두 상기 비교예에서 기술된 방법으로 부텐-2 크래킹 활성화에 대해 시험되었다. 그 결과가 표 5에 주어져 있다.

다음의 표에서 보여지는 바와 같이 실리카, 칼슘 벤토네이트 및 카올린과 같은 다른 촉매 성분을 추가하기 전에 펜타실에 직접 인을 부가하는 것을 필요로 하는 공정에 의하여 제조된 촉매로부터 가장 좋은 결과가 얻어졌다. 촉매 E는 쉽게 열수 활성화를 진행했고 바람직한 크래킹 활성을 주었다.

반면에, 펜타실, 실리카, 칼슘 벤토나이트 및 카올린과 같은 모든 촉매 성분의 존재하에서 인을 부가하는 공정에 의해 제조된 촉매는 쉽게 스팀 활성화되지 않았고 좋지 않은 크래킹 활성을 나타내었다.

촉매 E와 F는 모두 25 중량퍼센트의 펜타실을 함유하고 있음을 주목하기 바란다. 촉매 E의 경우 1 중량퍼센트의 인이 직접 제올라이트에 부가되었다. 반면에 촉매 F의 경우, 전체 슬러리 조성물에 3 중량퍼센트의 인이 부가되었다. 펜타실에 직접 인을 부가하는 방법은 이것이 열수 안정성 및 촉매 활성을 증진시키는 인 프레임워크(-framework)통합을 촉진하기 때문에 바람직하다. 촉매 슬러리에 인을 직접적이지 아닌 방법으로 부가하는 것은 실리카, 칼슘 벤토나이트 및 카올린과 일부의 인이 반응하는 결과를 낳는다.

[표 5]

촉매	열수 활성화전의 열수 활성화후의	열수 활성화전의 열수 활성화후의	열수 활성화전의 열수 활성화후의	열수 활성화전의 열수 활성화후의
	촉매 E	촉매 E	촉매 F	촉매 F
온도 ℃	600	600	600	600
WHSV, hr <sup>-1</sup>	31	125	10	21
% C <sub>4</sub> -전환율	60	65	25	28
이하의 기에 대한 % 선형성				
CH <sub>4</sub>	0.21	0.11	0.40	0.42
C <sub>2</sub>	0.12	0.09	0.06	0.08
C <sub>2</sub> =	11.20	8.70	1.80	3.80
C <sub>3</sub>	1.10	1.40	0.12	0.31
C <sub>3</sub> =	49.00	49.90	17.40	27.30
이소부탄	2.00	1.80	0.60	0.89
n-부탄	5.40	5.80	11.00	10.20
부타디엔	0.33	0.26	1.00	0.89
C <sub>5</sub>	17.40	18.10	33.70	30.70
C <sub>6</sub> +	12.10	23.80	33.40	24.80
코우크	0.20	0.06	0.59	0.60

[실시에 2]

다음의 실시예는 펜타실 함유 크래킹 촉매에 대한 인 및 스팀의 긍정적 효과를 증명한다. 상술한 바와 같이 제조된 촉매 E는 25 중량퍼센트의 펜타실, 25 중량퍼센트의 실리카, 2 중량퍼센트의 칼슘벤토나이트, 45 중량퍼센트의 카올린 및 1 중량퍼센트의 인을 함유한다. 그 2-부텐 크래킹 활성화는 열수처리후에 4배로 증가 되었다.

촉매 G는 인이 없는 것을 제외하고는 동일한 조성을 가진다. 그 2-부텐 크래킹 활성화는 열수처리후에 2배 감소되었다. 열수 처리된 촉매 G는 열수처리된 촉매 E 보다 1/4로 활성이 감소되었다. 이들 결과가 표 6에 나타나있다. 스팀 불활성화에 대한 내성은 촉매 성능 및 수명에 있어서 중요하다는 것을 주목하기 바란다.

대부분의 촉매 크래킹 유닛은 스팀의 존재하에서 작용하며 스팀은 코우크 연소시에 그 자리에서 생성된다. 크래킹 공정은 상술의 비교 실시예에서 기술된 바와 같다.

[표 6]

	열수 활성화전의 열수 활성화후의		열수 활성화전의 열수 활성화후의	
	촉매 E	촉매 E	촉매 G	촉매 G
온도 ℃	600	600	600	600
WHSV, hr <sup>-1</sup>	31	125	62.5	31
% C <sub>4</sub> -전환율	60	65	57	58
하기의 기에 대한 % 선택성				
CH <sub>4</sub>	0.21	0.11	0.91	1.30
C <sub>2</sub>	0.12	0.09	0.19	0.31
C <sub>2</sub> =	11.20	8.70	14.20	18.00
C <sub>3</sub>	1.10	1.40	1.60	1.80
C <sub>3</sub> =	49.00	49.90	52.00	55.70
이소부탄	2.00	1.80	3.30	3.30
n-부탄	6.40	5.80	5.10	4.50
부타디엔	0.33	0.26	0.27	0.31
C <sub>5</sub>	17.40	18.10	14.60	9.40
C <sub>6</sub> +	12.10	23.80	7.90	5.40
코우크	0.20	0.06	0.11	0.44

[실시예 3]

다음의 실시예는 UDEX 라피네이트를 저급 올레핀으로 크래킹하는데 있어 촉매 F에 대한 촉매 E의 우월성을 증명한다. 촉매 F에 있어서는 인이 슬러리에 부가되는데 반하여 촉매 E에 있어서는 H-ZSM-5에 인이 직접 부가된다는 것을 주목하기 바란다. 결과들이 표 7에 주어져 있다. 표 7에서의 데이터는 촉매 E가 F보다 약 2배의 활성을 가진다는 것을 보여준다.

[표 7]

30분 UDEX 라피네이트 실험

	열수 활성화전의 열수 활성화후의	
	촉매 F	촉매 E
온도 ℃	620	620
WHSV, hr <sup>-1</sup>	32	30
전환율(%)	18.0	35.5
하기의 기에 대한 % 선택성		
CH <sub>4</sub>	6.5	5.5
C <sub>2</sub>	5.9	7.6
C <sub>2</sub> =	13.8	18.6
C <sub>3</sub>	1.9	5.3
C <sub>3</sub> =	45.0	42.8
이소부탄	0.2	0.6
n-부탄	0.4	1.1
부타디엔	0.3	0.2
부텐류	11.4	14.9
C <sub>5</sub> 올레핀류	13.3	3.1
C <sub>6</sub> +	1.0	0.2
코우크	0.3	0.1

[실시예 4]

표 8에서 보여지는 바와 같이 촉매 E는 n-옥탄의 크래킹에 있어서 촉매 F보다 70 퍼센트 더 활성이 많았다.

[표 8]

2시간 n-옥탄 실험

	열수 활성화후의 촉매 E	열수 활성화후의 촉매 F
온도 ℃	650	650
WHSV, hr <sup>-1</sup>	67	67
전환율(%)	46.5	27.4
하기의 기에 대한 % 선택성		
CH <sub>4</sub>	6.1	5.2
C <sub>2</sub>	9.1	7.4
C <sub>2</sub> =	24.3	19.7
C <sub>3</sub>	1.2	1.8
C <sub>3</sub> =	26.2	25.8
이소부탄	0.01	0.01
n-부탄	0.6	1.1
부타디엔	0.5	0.2
부펜류	15.2	19.2
C <sub>5</sub> 올레핀류	1.8	11.4
C <sub>5</sub> 파라핀류	10.7	1.7
C <sub>6</sub>	2.7	3.4
C <sub>7</sub>	0.5	0.4
C <sub>8</sub> 올레핀류	0.9	2.2
C <sub>9</sub>	0.02	0.2
C <sub>10</sub>	0	0
코우크	0	0

[실시에 5]

2-부텐의 크래킹을 인을 함유하는 스팀처리된 H-ZSM-5로 수행했다. 상기 비교 실시예에서의 촉매 A, H-ZSM-5는 인이 함유되고, 실시예 1에서와 같이 스팀처리되었다. 이 촉매는 역시 인으로 침투되고 스팀처리된 촉매 D, H-ZSM-5 보다 3배의 활성을 가진다. 촉매 A는 36.4의 표면 Si/Al비를 가지는데 반하여 촉매 D는 74.5의 표면 Si/Al비를 가지는 것을 주목하라. 낮은 비율이 스팀처리 동안 프레임 위크내로 인의 통합에 더 바람직하다. 결과는 표 9에 나타나 있다.

[표 9]

조건: 2-부텐전환, 600℃, 60초 실험, 10분 공기 재생

	열수 처리된 인을 포함하는 촉매 A	열수 처리된 인을 포함하는 촉매 D
표면 Si/Al 비	36.4	74.5
WHSV, hr <sup>-1</sup>	366	110
% C <sub>4</sub> =전환율	59.5	62.5
하기의 기에 대한 % 선택성		
CH <sub>4</sub>	0.17	0.19
C <sub>2</sub>	0.10	0.12
C <sub>2</sub> =	10.9	12.2
C <sub>3</sub>	1.6	1.5
C <sub>3</sub> =	49.7	50.2
이소부탄	2.4	1.9
n-부탄	4.8	6.2
부타디엔	0.27	0.35
C <sub>5</sub>	18.9	14.7
C <sub>6</sub> +	11.1	12.5
코우크	0.04	0.10

**(57) 청구의 범위****청구항 1**

파라핀, 올레핀 및 파라핀과 올레핀의 혼합물에서 선택된  $C_3-C_{20}$ 의 탄화수소를  $300-1000^{\circ}C$  및  $10-1000hr^{-1}$  WHSV 의 조건하에서 0.1-10 중량퍼센트의 인을 함유하며 인 혼입 후  $500-700^{\circ}C$ 에서 스팀 활성화되고 20-60의 표면 Si/Al비를 갖는 ZSM-5로 구성된 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는, 3 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소로부터의  $C_2-C_5$  올레핀 제조방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 ZSM-5가 1-3 중량퍼센트의 인을 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 올레핀의 제조 방법.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 ZSM-5가 촉매중에 1-50 중량퍼센트만큼 함유되는 것을 특징으로 하는 상기 올레핀의 제조 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 ZSM-5가 다른 촉매 성분들과 결합되기 전에 인으로 미리 처리되는 것을 특징으로 하는 상기 올레핀의 제조 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 ZSM-5가  $500-700^{\circ}C$ , 1-5 기압의 스팀으로 1내지 48 시간 동안 스팀활성화되는 것을 특징으로 하는 상기 올레핀의 제조 방법.