



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년12월03일

(11) 등록번호 10-1336115

(24) 등록일자 2013년11월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 4/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0076996

(22) 출원일자 2006년08월16일

심사청구일자 2011년06월13일

(65) 공개번호 10-2007-0020356

(43) 공개일자 2007년02월21일

(30) 우선권주장

200510028809.6 2005년08월15일 중국(CN)

(56) 선행기술조사문현

JP2003535069 A

US0405857 B1

(73) 특허권자

상하이 리서치 인스티튜트 오브 페트로케미칼 테크놀로지 시노펙

중국 201208 상하이 푸동 뉴 에리어 푸동 베이 로드 넘버 1658

차이나 페트로리움 앤드 케미컬 코포레이션

중국 100728 베이징 차오양 디스트릭트 차오양멘 노쓰 스트리트 22

(72) 발명자

시에, 자이쿠

중국 상하이 201208 푸동 뉴 에리어 푸동 베이 로드 넘버 1658

리우, 전타오

중국 상하이 201208 푸동 뉴 에리어 푸동 베이 로드 넘버 1658

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인아주양현

심사관 : 정다원

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 메탄올 또는 디메틸에테르로 저급 올레핀을 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 메탄올 또는 디메틸에테르로 저급 올레핀을 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명에서 주로 다루는 기술적 문제는 높은 작동온도, 목표 생성물로서 저급 올레핀의 낮은 수율과 선택도, 및 촉매의 부족한 안정성 및 짧은 재생 기간을 포함하는 종래 기술이 갖고 있던 결점들을 극복하는데 있다. 메탄올 및 디메틸에테르를 촉매 분해하는 조건 및 희석가스의 존재 하에서 실행되고, 공급원료로서 메탄올, 디메틸에테르 또는 그들의 혼합물을 채용하는 본 발명의 방법은: a) 상기 공급원료를 먼저 제 1반응영역 내에 유입시켜 10 이상의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 제 1결정 알루미노규산염 촉매와 접촉시킴으로써, 저급 올레핀을 함유하는 제 1반응 유출물을 제조하는 단계와, b) 상기 제 1반응 유출물을 차례로 하나 이상의 제 2반응영역 내에 유입시켜 10 이상의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 제 2결정 알루미노규산염 촉매와 접촉시킴으로써, 저급 올레핀을 함유하는 제 2반응 유출물을 제조하는 단계와, c) 제 2반응 유출물로부터 저급 올레핀을 분리하는 단계를 포함하고, 반응조건의 제어와 함께, 상기 공급원료에 대한 상기 희석가스의 중량비는 0.01 내지 6:1이다.

(72) 발명자

양, 웨이민

중국 상하이 201208 푸동 뉴 에리어 푸동 베이 로
드 넘버 1658

종, 시킹

중국 상하이 201208 푸동 뉴 에리어 푸동 베이 로
드 넘버 1658

첸, 샤오팽

중국 상하이 201208 푸동 뉴 에리어 푸동 베이 로
드 넘버 1658

특허청구의 범위

청구항 1

메탄을 및 디메틸에테르를 촉매 분해하는 조건 및 희석가스의 존재 하에 촉매 분해하는 반응기에서 실행되고, 공급원료로서 메탄을, 디메틸에테르 또는 그들의 혼합물을 채용하는 저급 올레핀을 제조하는 방법에 있어서,

- 상기 공급원료를 먼저 제 1반응영역 내에 유입시켜 10 내지 1,000의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 제 1결정 알루미노규산염 촉매와 접촉시킴으로써, 저급 올레핀을 함유하는 제 1반응 유출물을 제조하는 단계와,
- 상기 제 1반응 유출물을 차례로 하나 이상의 제 2반응영역 내에 유입시켜 80 내지 800의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 제 2결정 알루미노규산염 촉매와 접촉시킴으로써, 저급 올레핀을 함유하는 제 2반응 유출물을 제조하는 단계와,
- 제 2반응 유출물로부터 저급 올레핀을 분리하는 단계를 포함하며,

상기 희석가스: 상기 공급원료의 중량비는 0.01:1 내지 6:1이고,

제 1반응영역의 반응온도는 190 내지 500°C이고, 제 1반응영역의 반응압력은 -0.1 내지 1MPa이며; 제 2반응영역의 반응온도는 400 내지 580°C이고, 제 2반응영역의 반응압력은 -0.09 내지 0.5MPa이며, 조건부로 제 1반응영역은 제 2반응영역과 다른 반응온도 및 압력을 가지며,

상기 저급 올레핀은 2개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 올레핀이고,

상기 희석가스는 수증기, 에탄올, 및 그들의 혼합물로부터 선택되고,

상기 제 1반응영역의 반응온도는 상기 제 2반응영역의 반응온도보다 30 내지 150°C 낮고, 및 상기 제 1반응영역의 WHSV(촉매의 단위 중량 기준으로 시간당 통과한 공급원료의 중량)는 상기 제 2반응영역의 WHSV보다 3 내지 20hr^{-1} 높은 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 희석가스: 상기 공급원료의 중량비는 0.2:1 내지 3:1인 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 제 1반응영역은 0.1 내지 70hr^{-1} 의 WHSV를 갖고, 상기 하나 이상의 제 2반응영역은 0.1 내지 50hr^{-1} 의 WHSV를 갖는 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 제 1반응영역은 300 내지 480°C의 반응온도, 1 내지 50hr^{-1} 의 WHSV, -0.04 내지 0.5MPa의 반응압력을 갖고, 상기 하나 이상의 제 2반응영역은 450 내지 550°C의 반응온도, 1 내지 20hr^{-1} 의 WHSV, -0.04 내지 0.5MPa의 반응압력을 갖는 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 제 1 및 제 2반응영역 모두에서의 반응압력은 -0.1 내지 0MPa 미만인 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 제 1결정 알루미노규산염은 10 내지 1,000의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 고체산 분자체 촉매이고, 상기 제 2결정 알루미노규산염은 80 내지 800의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 고체산 분자체 촉매인 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 제 1 및 제 2결정 알루미노규산염 모두는 100 내지 700의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 ZSM-5(zeolite socony mobil-5) 분자체로부터 선택되는 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 하나 이상의 제 2반응영역은 1 내지 5개의 반응기를 직렬로 구비하는 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 하나 이상의 제 2반응영역은 1 내지 3개의 고정층 반응기를 직렬로 구비하는 제조방법.

청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 메탄올 및 디메틸에테르를 촉매 분해하는 반응기는 축방향 고정층 반응기, 반경방향 고정층 반응기 및 이동층 반응기로부터 선택되는 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 메탄올 또는 디메틸에테르로 저급 올레핀을 제조하는 방법에 관한 것으로, 특히 메탄올 또는 디메틸에테르의 촉매 분해에 의해서 저급 올레핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0002] 석유화학산업은 국가 경제에 있어서 중요한 지원산업으로, 공업, 농업, 통신 및 국가 방위를 포함하는 다양한 부분에 대해 다량의 화학원료를 제공하며, 따라서 국가 경제에 있어서 상관관계를 유지하고 정책을 선도하는 산업 부문 중 하나이다. 저급 올레핀은 현대 석유화학산업을 구성하는 가장 중요한 기초 원료 중 하나이다.
- [0003] 예를 들면, 프로필렌은 폴리프로필렌, 큐멘, 옥소 알코올, 아크릴로니트릴, 산화 프로필렌, 아크릴산, 이소프로판올 등의 제조를 위해서 주로 사용되며, 상기 폴리프로필렌은 세계에서 프로필렌에 대한 수요 중에서 절반 이상의 비율을 차지한다.
- [0004] 현재, 세계에서 프로필렌의 67%는 증기 분해에 의한 에틸렌의 제조시에 생기는 부산물에서 얻고, 30%는 정유소에서 촉매 분해장치(FCC)에 의한 가솔린 및 디젤유의 제조시에 생기는 부산물에서 얻으며, 나머지 소량(약 3%)은 프로판의 탈수소화 및 에틸렌-부틸렌의 치환반응에서 얻는다. 향후 프로필렌의 수요는 그의 공급보다 빠른 속도로 증가될 것이라는 점을 단언한다.
- [0005] 프로필렌의 수요에 대한 상대적으로 높은 증가속도, 및 통상적인 제조 방식에 존재하는 "수요가 공급을 상회하는" 현상을 고려하면, 프로필렌의 수요를 보충하기 위해서 프로필렌의 수율을 증가시키는 그 밖의 다양한 신기술을 개발할 필요가 있다.
- [0006] 여러 해 동안, 석탄이나 천연가스에서 나오는 합성가스의 제조, 합성가스로부터 메탄올의 제조, 및 대량생산을 위한 올레핀의 분리 기술에서 많은 경험이 얻어졌다. 그럼에도 불구하고, 메탄올로 올레핀을 만드는 방법은 여전히 합성가스로 올레핀을 만드는 상술한 공업생산에 있어서 해결되지 않는 어려운 문제이다. 상술한 핵심 기술의 해결은 비석유 자원으로부터, 기초 화학물질, 에틸렌 및 프로필렌의 공업생산에 대한 새로운 자원 접근을 제공한다. 특히, 석유자원은 점차 고갈되어가는 한편, 에틸렌 및 프로필렌에 대한 수요는 최근에 지속적으로 증

가하고 있다. 저급 올레핀의 공업생산에 대한 석탄을 기반으로 하는 새로운 화학적 접근의 개발은 자국에서 부족한 석유공급 상황을 크게 완화시키고, 중화학공업의 신속한 발전 및 자원의 건설적인 조정을 촉진하는데 있어서 중요한 전략적 의미 및 사회경제적인 가치를 갖는다.

[0007] 참조 문서 CN1166478A에는 메탄올 또는 디메틸에테르로 에틸렌 및 프로필렌 같은 저급 올레핀을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법은 촉매로서 알루미노인산염 분자체를 사용하였고, 상향류 농밀상 순환 유동방법(up-flowing dense phase circular fluidized process)이었다. 500 내지 570°C의 적절한 반응온도, 2 내지 6 hr⁻¹의 WHSV(시간당 중량 공간속도) 및 0.01 내지 0.05MPa의 압력 하에서, 메탄올 또는 디메틸에테르는 분해되어 에틸렌 및 프로필렌 같은 저급 올레핀을 만든다. 상기 방법은, 한편으로 보다 높은 온도를 필요로 하고 다른 한편으로는 낮은 선택도를 갖는 목표 생성물을 만들었다. 또한, 유동층 기술은 상대적으로 높은 투자와 작동 비용을 필요로 하는 기술적 결점을 갖는다.

[0008] 참조문서 CN1356299A에는 메탄올 또는 디메틸에테르로 저급 올레핀을 제조하는 방법 및 시스템이 개시되어 있다. 이 방법은 촉매로서 알루미노인산염 분자체(SAPO-34)를 사용하고, 초단 접촉(super-short contact)을 위해 기체-고체 평행 하향류 유동층 반응기(gas-solid parallel down-flowing fluidized bed reactor)를 사용하였으며, 촉매와 공급원료가 서로 접촉하고 반응물 스트림은 하향 흐름이었다. 얻어진 생성물과 촉매는 반응기에서 흘러나온 다음, 신속한 기체-고체 분리를 위해서 반응기의 하부에 있는 기체-고체 급속 분리기 내로 들어갔다. 분리된 촉매는 재생기로 보내져서 재생 중에 만든 코크스를 연소시켰다. 시스템 내에서는 촉매가 연속으로 재생되었고, 반응이 연속으로 실행되었다. 이 방법에서 메탄올의 전환은 98% 이상이었다. 그럼에도 불구하고, 상대적으로 높은 투자와 작동 비용을 필요로 하며 및 저급 올레핀에 대한 선택도가 낮은 기술적 결점이 동일하게 잔존하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0009] 본 발명에서 해결하고자 하는 기술적 과제는 높은 작동온도, 목표 생성물로서 저급 올레핀의 낮은 수율과 선택도, 및 촉매의 부족한 안정성 및 짧은 재생 기간을 포함하는 종래 기술이 갖고 있던 결점들을 극복하는데 있으며, 본 발명은 메탄올 및 디메틸에테르로 저급 올레핀을 제조하는 신규한 방법을 제안한다. 올레핀의 촉매 분해 반응의 복잡한 메카니즘에 대한 광범위하고 집중적인 분석을 행한 후에, 본 발명의 발명자들은 열전달의 기본원리에 비추어서, 실험적인 현상의 거시적인 증거 및 미시적인 본질을 긴밀하게 결합하여, 다수의 실험적 연구 및 탐구를 행함으로써, 그러한 문제들을 해결하기 위한 새로운 기술적 해법을 제안하였다.

[0010] 본 발명은 촉매의 높은 안정성 및 긴 수명뿐만 아니라, 목표 생성물로서 저급 올레핀에 대한 높은 수율 및 우수한 선택도를 특징으로 한다.

발명의 구성 및 작용

[0011] 메탄올 및 디메틸에테르를 촉매 분해하는 조건 및 희석가스의 존재 하에서 실행되고, 공급원료로서 메탄올, 디메틸에테르 또는 그들의 혼합물을 채용하는 본 발명의 저급 올레핀을 제조하는 방법은: a) 상기 공급원료를 먼저 제 1반응영역 내에 유입시켜 10 이상의 SiO₂/Al₂O₃ 분자비를 갖는 제 1결정 알루미노규산염 촉매와 접촉시킴으로써, 저급 올레핀을 함유하는 제 1반응 유출물을 제조하는 단계와, b) 상기 제 1반응 유출물을 차례로 하나 이상의 제 2반응영역 내에 유입시켜 10 이상의 SiO₂/Al₂O₃ 분자비를 갖는 제 2결정 알루미노규산염 촉매와 접촉시킴으로써, 저급 올레핀을 함유하는 제 2반응 유출물을 제조하는 단계와, c) 제 2반응 유출물로부터 저급 올레핀을 분리하는 단계를 포함하며, 상기 희석가스: 상기 공급원료의 중량비는 0.01:1 내지 6:1이고, 제 1반응영역의 반응온도는 190 내지 500°C이고, 제 1반응영역의 반응압력은 -0.1 내지 1MPa이며; 제 2반응영역의 반응온도는 400 내지 580°C이고, 제 2반응영역의 반응압력은 -0.09 내지 0.5MPa이며, 조건부로 제 1반응영역은 제 2반응영역과 다른 반응온도 및/또는 압력을 갖는다.

[0012] 여기에서 사용한 "저급 올레핀(lower olefins)"이란 용어는 2 내지 6개의 탄소원자를 갖는 올레핀을 말한다.

[0013] 본 발명의 방법에 있어서, 메탄올 또는 디메틸에테르의 혼합물은 임의 비율의 그들의 혼합물일 수 있다. 여기에서 희석제로서 사용한 희석가스는 수증기, 에탈올 증기 또는 임의 비율의 그들의 혼합물로부터 바람직하게 선택된다. 상기 희석가스: 상기 공급원료의 중량비는 0.2:1 내지 3:1이다. 희석가스는 먼저 공급원료와 완전히 혼합되고, 이어서 혼합물은 반응영역 내에 유입하기 전에 증발을 실시한다.

[0014] 여기에서 사용한 제 2반응 유출물은 차례로 에틸렌 분리탑 및 프로필렌 분리탑 등을 통과함으로써, 에틸렌 및

프로필렌 같은 저급 올레핀 생성물을 얻는다. 그러한 저급 올레핀의 분리공정은 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 제 1반응영역은 바람직하게 200 내지 500°C의 반응온도, 바람직하게 0.1 내지 70hr⁻¹의 시간당 중량 공간속도(WHSV, 촉매의 단위 중량 기준으로 시간당 통과한 공급원료의 중량), 및 바람직하게 -0.1 내지 1MPa의 반응압력(게이지 압력, 이하 동일)을 가지며; 보다 바람직하게, 반응온도는 300 내지 480°C, WHSV는 1 내지 50hr⁻¹, 반응압력은 -0.04 내지 0.5MPa이다. 제 2반응영역은 바람직하게 400 내지 580°C의 반응온도, 바람직하게 0.1 내지 50hr⁻¹의 WHSV, 및 바람직하게 -0.09 내지 0.5MPa의 반응압력을 가지며; 보다 바람직하게, 반응온도는 450 내지 550°C, WHSV는 1 내지 20hr⁻¹, 반응압력은 -0.04 내지 0.5MPa이다.

[0016] 본 발명의 다른 바람직한 실시예에 있어서, 제 1 및 제 2반응영역 모두는 -0.1 내지 0MPa 미만의 압력을 갖는다.

[0017] 여기에서 사용한 제 1결정 알루미노규산염은, 가령, 10 내지 1,000의 SiO₂/Al₂O₃ 분자비를 갖는 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23 또는 ZSM-42분자체 같은 ZSM분자체, Y분자량, 베타 분자체 또는 모더나이트(mordenite)의 고체산 분자체 촉매로부터 바람직하게 선택된다. 여기에서 사용한 제 2결정 알루미노규산염은 가령, 80 내지 800의 SiO₂/Al₂O₃ 분자비를 갖는 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23 또는 ZSM-42분자체 같은 ZSM분자체, Y분자량, 베타 분자체 또는 모더나이트의 고체산 분자체 촉매로부터 바람직하게 선택된다. 제 1 및 제 2결정 알루미노규산염 모두는, 보다 바람직하게, 100 내지 700의 SiO₂/Al₂O₃ 분자비를 갖는 ZSM-5분자체이다.

[0018] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 하나 이상의 제 2반응영역은 바람직하게 1 내지 5개의 반응기를 직렬로, 보다 바람직하게 1 내지 3개의 고정층 반응기(fixed-bed reactor)를 직렬로 구비한다. 고정층 반응기는 축방향 고정층 반응기, 반경방향 고정층 반응기 및 이동층 반응기로부터 바람직하게 선택된다.

[0019] 바람직한 일실시예에 있어서, 제 1반응영역의 반응온도는 바람직하게 제 2반응영역보다 30 내지 150°C 낮으며, 및/또는 WHSV는 바람직하게 제 2반응영역보다 3 내지 20hr⁻¹ 높다. 본 발명은 직렬로 2개 이상의 반응영역을 채용하며, 상대적으로, 제 1반응영역은 보다 높은 WHSV 및 보다 낮은 온도에서 작동되고, 제 2반응영역은 보다 낮은 WHSV 및 보다 높은 온도에서 작동된다. 메탄올 또는 디메틸에테르로부터 저급 올레핀의 제조는 강한 발열성 공정이다. 고정층 방법에 대해서, 탈수 동안 중앙집중식 방열은 유입구에서 촉매의 상대적으로 높은 온도증가를 가져올 수 있으며, 특히 촉매의 활동 중심에서의 국부적인 온도는 10배 높거나 촉매의 외관상 온도보다 100°C 이상까지 될 수 있으며, 너무 높은 국부적인 온도 증가는 촉매의 수명에 매우 치명적인 영향을 준다. 특히, 이것은 코크스 공정을 크게 증진함으로써, 촉매의 비활성화 및 그의 안정 기간의 단축을 가져올 수 있다.

[0020] 제 1반응영역에서 사용한 저온에서의 작동은 메탄올 또는 디메틸에테르의 탈수시에 방열을 촉진함으로써, 메탄올 또는 디메틸에테르로 올레핀을 제조하는 동안, 촉매의 급격한 실활을 초래할 수 있는 너무 빠른 국부적인 온도상승을 피할 수 있다. 한편, 상대적으로 높은 WHSV는 목표 생성물의 수율 및 선택도를 감소시킬 수 있는, 저온에서 얻은 예비 생성물의 수소 전이반응을 피할 목적으로 사용한다. 또한, 메탄올 또는 디메틸에테르의 탈수가 C4 이상의 올레핀을 필연적으로 만들고, 이어서 그러한 올레핀은 고온에서 저급 올레핀으로 분해될 수 있으며, 분해 공정은 흡열반응이다. 또, 저급 올레핀의 선택도 및 수율이 향상되도록 메탄올 또는 디메틸에테르의 충분한 전환을 보증하기 위해, 직렬로 연결된 제 2반응영역에서 상대적으로 높은 작동온도 및 상대적으로 낮은 WHSV를 사용함으로써, 저급 올레핀의 수율 극대화 및 촉매의 안정 기간 연장이란 목적을 달성한다.

[0021] 또한, 제 2반응영역을 채용하는 목적은 유기 산화 화합물의 탈수-방열에 의한 분해반응에서 필요한 흡열을 제공함과 동시에, 추가적인 회석가스를 제공함으로써, 상술한 2가지 반응의 효과적인 조합을 통해서 반응 동안의 중간 절차 및 에너지를 효과적으로 이용하도록 하는데 있다.

[0022] 본 발명의 기술적 해법은 바람직한 기술적 효과를 달성하며, 이것은 반응온도의 저하와 목표 생성물로서 저급 올레핀의 증가된 수율(가령, 여기에서 프로필렌의 수율은 47%에 이를 수 있다) 및 선택도의 증가를 조건으로, 촉매 활성의 안정성을 효과적으로 연장시킨다.

[0023] 여기에서 특별히 설명하지는 않으나, 촉매 분해에 의해 저급 올레핀을 제조하는 본 발명의 방법에 포함될 수 있는 그 밖의 작동 조건에 관련해서, 저급 올레핀의 통상적인 촉매 분해공정에 대한 참조가 이루어질 수 있다.

[0024] 달리 언급하지 않는 한, 여기에서 사용한 퍼센트 및 비율은 모두 중량을 기준으로 한다.

[0025] 달리 언급하지 않는 한, 본 발명에 있어서 결정 알루미노규산염의 SiO₂/Al₂O₃ 분자비는 원자 기준으로 산정한다.

- [0026] 언급한 모든 공보는 모든 목적을 위해서 그 전체를 참고로서 여기에 인용한다.
- [0027] 다음의 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예를 추가로 논의 및 설명한다. 모든 예들은 단지 예시적인 것으로, 본 발명을 제한하려고 의도한 것은 아니다.
- [0028] 실시예에 있어서, 연관된 각 혼합물 내의 여러 구성요소의 양은 열 전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD) 및 수소화염 이온검출기(hydrogen flame ion detector, FID)를 구비한 HP-6890 가스 크로마토그래피(미국 애릴런트 테크놀러지(Agilent Technologies)사) 및 50미터의 길이를 갖는 $\Phi 0.53\text{mm}$ PLOT Q 캐뉼러리 크로마토그래피 칼럼으로 분리 및 검출한다.
- [0029] 다음의 실시예에서 사용한 메탄올 및 디메틸에테르는 화학적 등급의 순도이다.
- [0030] 실시예 1
- [0031] 200 SiO_2 : 0.5 Al_2O_3 : 60 n-부틸 아민 : 17 OH^- : 200 NaCl : 6300 H_2O 의 분자비로 실온에서 15시간동안 교반하면서 원료를 혼합하여, 200의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비로 규소, 알루미늄, 주형(n-부틸 아민) 및 물을 함유하는 슬러리를 조제하였다. 그 후, 140°C로 50시간 결정화시키고, 이어서 결정화된 용액을 증류수로 세척하고, 12시간 동안 공기 분위기(air atmosphere) 속에서 120°C로 건조한 다음, 공기 분위기 속(air atmosphere)에서 8시간 동안 580°C로 하소(calcining)하여, ZSM-5 분자체를 얻었다. ZSM-5 분자량 50g을 40(중량)% 실리카겔 87g과 혼합하여 압출함으로써 스트립을 얻었다. 이것을 공기 분위기 속에서 12시간 동안 130°C로 건조한 후에 공기 분위기(air atmosphere) 속에서 6시간 동안 430°C로 하소하여 ZSM-5 형태의 촉매를 얻었다.
- [0032] 상기 ZSM-5 촉매 5g을 제 1 및 제 2반응기(2개 모두 $\Phi 18\text{mm}$ 축방향 고정층 반응기이며, 이하의 실시예에서도 동일)에 각각 연속해서 장전하였다. 제 1반응기는 210°C의 반응온도, 50hr^{-1} 의 WHSV 및 1MPa 의 반응압력을 가졌고; 제 2반응기는 420°C의 반응온도, 12hr^{-1} 의 WHSV 및 -0.068MPa 의 반응압력을 가졌다. 실험에 사용한 공급원료는 순수 메탄올이었고, 메탄올에 대한 수증기의 중량비는 0.05이다. 물은 필요한 양만큼 먼저 메탄올과 혼합하였고 이어서 혼합물을 반응기에 유입하기 전에 증발을 실시하였다. 2시간 동안 반응한 후에 샘플링에 의해 생성물을 분석하였다. 반응 결과는 다음과 같았다: 프로필렌의 수율은 30%였고, 에틸렌의 수율은 5%였으며, 메탄올의 전환은 93%였다.
- [0033] 실시예 2
- [0034] 이하를 제외하고 본 실시예에서의 여러 단계 및 조건은 실시예 1에서의 단계 및 조건과 동일하였다: 제 1 및 제 2반응기 모두의 분자체는 750의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 ZSM-5 분자체 촉매였고; 제 1반응기는 300°C의 반응온도, 65.0hr^{-1} 의 WHSV 및 0.8MPa 의 반응압력을 가졌고; 제 2반응기는 460°C의 반응온도, 1hr^{-1} 의 WHSV 및 0.42MPa 의 반응압력을 가졌다. 여기에서 사용한 공급원료는 중량비 1:1의 메탄올과 디메틸에테르의 혼합물이었고, 메탄올과 디메틸에테르의 총량에 대한 수증기의 중량비는 5이다. 물은 필요한 양만큼 먼저 메탄올과 혼합하였고 이어서 혼합물을 반응기에 유입하기 전에 증발을 실시하였다. 2시간 동안 반응한 후에 샘플링에 의해 생성물을 분석하였다. 반응 결과는 다음과 같았다: 프로필렌의 수율은 35.54%였고, 에틸렌의 수율은 6.13%였으며, 메탄올의 전환은 98.5%였다.
- [0035] 실시예 3
- [0036] 이하를 제외하고 본 실시예에서의 여러 단계 및 조건은 실시예 1에서의 단계 및 조건과 동일하였다: 제 1반응기의 분자체는 100의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 ZSM-5 분자체 촉매였고, 제 1반응기는 480°C의 반응온도, 10.0hr^{-1} 의 WHSV 및 -0.08MPa 의 반응압력을 가졌고; 제 2반응기의 분자체는 300의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 ZSM-5 분자체 촉매였고, 제 2반응기는 550°C의 반응온도, 5hr^{-1} 의 WHSV 및 -0.42MPa 의 반응압력을 가졌다. 여기에서 사용한 공급원료는 중량비 1:1의 메탄올과 디메틸에테르의 혼합물이었고, 메탄올과 디메틸에테르의 총량에 대한 수증기의 중량비는 3이다. 물은 필요한 양만큼 먼저 메탄올과 혼합하였고 이어서 혼합물을 반응기에 유입하기 전에 증발을 실시하였다. 2시간 동안 반응한 후에 샘플링에 의해 생성물을 분석하였다. 반응 결과는 다음과 같았다: 프로필렌의 수율은 39.32%였고, 에틸렌의 수율은 9.57%였으며, 메탄올의 전환은 100%였다.
- [0037] 실시예 4

- [0038] 이하를 제외하고 본 실시예에서의 여러 단계 및 조건은 실시예 1에서의 단계 및 조건과 동일하였다: 제 1반응기의 분자체는 250의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 ZSM-5 분자체 촉매였고, 제 1반응기는 500°C 의 반응온도, 0.5hr^{-1} 의 WHSV 및 -0.02MPa 의 반응압력을 가졌고; 제 2반응기의 분자체는 900의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 ZSM-5 분자체 촉매였고, 제 2반응기는 580°C 의 반응온도, 45hr^{-1} 의 WHSV 및 -0.01MPa 의 반응압력을 가졌다. 여기에서 사용한 공급원료는 중량비 1:3의 메탄올과 디메틸에테르의 혼합물이었고, 메탄올과 디메틸에테르의 총량에 대한 수증기의 중량비는 0.2이다. 물은 필요한 양만큼 먼저 메탄올과 혼합하였고 이어서 혼합물을 반응기에 유입하기 전에 증발을 실시하였다. 2시간 동안 반응한 후에 샘플링에 의해 생성물을 분석하였다. 반응 결과는 다음과 같았다: 프로필렌의 수율은 33.32%였고, 에틸렌의 수율은 6.18%였으며, 메탄올의 전환은 99.6%였다.
- [0039] 실시예 5
- [0040] 이하를 제외하고 본 실시예에서의 여러 단계 및 조건은 실시예 1에서의 단계 및 조건과 동일하였다: 제 1반응기의 분자체는 300의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 ZSM-5 분자체 촉매였고, 제 1반응기는 400°C 의 반응온도, 6hr^{-1} 의 WHSV 및 0.2MPa 의 반응압력을 가졌고; 제 2반응기의 분자체는 180의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 ZSM-5 분자체 촉매였고, 제 2반응기는 550°C 의 반응온도, 2hr^{-1} 의 WHSV 및 0MPa 의 반응압력을 가졌다. 여기에서 사용한 공급원료는 순수한 디메틸에테르였고, 디메틸에테르에 대한 수증기의 중량비는 1:1이었다. 물은 필요한 양만큼 먼저 메탄올과 혼합하였고 이어서 혼합물을 반응기에 유입하기 전에 증발을 실시하였다. 2시간 동안 반응한 후에 샘플링에 의해 생성물을 분석하였다. 반응 결과는 다음과 같았다: 프로필렌의 수율은 46.32%였고, 에틸렌의 수율은 11.67%였으며, 메탄올의 전환은 100%였다.
- [0041] 실시예 6
- [0042] 이하를 제외하고 본 실시예에서의 여러 단계 및 조건은 실시예 1에서의 단계 및 조건과 동일하였다: 제 1반응기의 분자체는 150의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 ZSM-11 분자체 촉매였고, 제 1반응기는 380°C 의 반응온도, 8hr^{-1} 의 WHSV 및 0.02MPa 의 반응압력을 가졌고; 제 2반응기의 분자체는 500의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 ZSM-11 분자체 촉매였고, 제 2반응기는 500°C 의 반응온도, 3.6hr^{-1} 의 WHSV 및 0.03MPa 의 반응압력을 가졌다. 여기에서 사용한 공급원료는 순수한 메탄올이었고, 메탄올에 대한 수증기의 중량비는 1:0.5이었다. 물은 필요한 양만큼 먼저 메탄올과 혼합하였고 이어서 혼합물을 반응기에 유입하기 전에 증발을 실시하였다. 2시간 동안 반응한 후에 샘플링에 의해 생성물을 분석하였다. 반응 결과는 다음과 같았다: 프로필렌의 수율은 32.17%였고, 에틸렌의 수율은 5.64%였다.
- [0043] 실시예 7
- [0044] 이하를 제외하고 본 실시예에서의 여러 단계 및 조건은 실시예 1에서의 단계 및 조건과 동일하였다: 제 1반응기의 분자체는 120의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 ZSM-5 분자체 촉매였고, 제 1반응기는 210°C 의 반응온도, 30hr^{-1} 의 WHSV 및 1MPa 의 반응압력을 가졌고; 제 2반응기의 분자체는 260의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 ZSM-5 분자체 촉매였고, 제 2반응기는 510°C 의 반응온도, 27hr^{-1} 의 WHSV 및 -0.071MPa 의 반응압력을 가졌다. 여기에서 사용한 공급원료는 순수한 메탄올이었고, 메탄올에 대한 수증기의 중량비는 1:3이었다. 물은 필요한 양만큼 먼저 메탄올과 혼합하였고 이어서 혼합물을 반응기에 유입하기 전에 증발을 실시하였다. 2시간 동안 반응한 후에 샘플링에 의해 생성물을 분석하였다. 반응 결과는 다음과 같았다: 프로필렌의 수율은 40.93%였고, 에틸렌의 수율은 9.24%였다.
- [0045] 실시예 8
- [0046] 이하를 제외하고 본 실시예에서의 여러 단계 및 조건은 실시예 7에서의 단계 및 조건과 동일하였다: 제 1반응기의 분자체는 10의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 Y 지올라이트 촉매였고, 제 1반응기는 270°C 의 반응온도, 7hr^{-1} 의 WHSV 및 1MPa 의 반응압력을 가졌고; 제 2반응기의 분자체는 260의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 ZSM-5 분자체 촉매였고, 제 2반응기는 510°C 의 반응온도, 3hr^{-1} 의 WHSV 및 0.08MPa 의 반응압력을 가졌다. 여기에서 사용한 공급원료는 순수한 메탄올이었고, 메탄올에 대한 수증기의 중량비는 1:3이었다. 물은 필요한 양만큼 먼저 메탄올과 혼합하였고 이어서 혼합물을 반응기에 유입하기 전에 증발을 실시하였다. 2시간 동안 반응한 후에 샘플링에 의해 생성

물을 분석하였다. 반응 결과는 다음과 같았다: 프로필렌의 수율은 43.26%였고, 에틸렌의 수율은 10.78%였다.

[0047] 실시예 9

이하를 제외하고 본 실시예에서의 여러 단계 및 조건은 실시예 8에서의 단계 및 조건과 동일하였다: 제 1반응기의 분자체는 50의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 베타 지올라이트 촉매였고, 제 1반응기는 190°C 의 반응온도, 15hr^{-1} 의 WHSV 및 1.0MPa 의 반응압력을 가졌고; 제 2반응기의 분자체는 80의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 ZSM-5 분자체 촉매였고, 제 2반응기는 480°C 의 반응온도, 3.2hr^{-1} 의 WHSV 및 -0.059MPa 의 반응압력을 가졌다. 여기에서 사용한 공급원료는 순수한 메탄올이었고, 메탄올에 대한 수증기의 증량비는 1:4이었다. 물은 필요한 양만큼 먼저 메탄올과 혼합하였고 이어서 혼합물을 반응기에 유입하기 전에 증발을 실시하였다. 2시간 동안 반응한 후에 샘플링에 의해 생성물을 분석하였다. 반응 결과는 다음과 같았다: 프로필렌의 수율은 40.25%였고, 에틸렌의 수율은 6.15%였다.

[0049] 실시예 10

이하를 제외하고 본 실시예에서의 여러 단계 및 조건은 실시예 9에서의 단계 및 조건과 동일하였다: 제 1반응기의 분자체는 120의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 모더나이트 촉매였고, 제 1반응기는 350°C 의 반응온도, 0.6hr^{-1} 의 WHSV 및 0.8MPa 의 반응압력을 가졌고; 제 2반응기의 분자체는 170의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 ZSM-5 분자체 촉매였고, 제 2반응기는 485°C 의 반응온도, 5hr^{-1} 의 WHSV 및 0.04MPa 의 반응압력을 가졌다. 여기에서 사용한 공급원료는 순수한 디메틸에테르였고, 디메틸에테르에 대한 수증기의 증량비는 1:10이었다. 물은 필요한 양만큼 먼저 메탄올과 혼합하였고 이어서 혼합물을 반응기에 유입하기 전에 증발을 실시하였다. 2시간 동안 반응한 후에 샘플링에 의해 생성물을 분석하였다. 반응 결과는 다음과 같았다: 프로필렌의 수율은 30.78%였고, 에틸렌의 수율은 5.48%였다.

[0051] 실시예 11

이하를 제외하고 본 실시예에서의 여러 단계 및 조건은 실시예 5에서의 단계 및 조건과 동일하였다: 반응기는 직렬로 연결된 제 1반응기, 제 2반응기 및 제 3반응기를 포함하였고, 모든 반응기에서 사용한 촉매는 300의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 ZSM-5 분자체 촉매였으며, 제 1반응기는 410°C 의 반응온도, 70hr^{-1} 의 WHSV 및 -0.053MPa 의 반응압력을 가졌고; 제 2반응기는 450°C 의 반응온도, 50hr^{-1} 의 WHSV 및 0MPa 의 반응압력을 가졌고; 제 3반응기는 490°C 의 반응온도, 2hr^{-1} 의 WHSV 및 0MPa 의 반응압력을 가졌다. 여기에서 사용한 공급원료는 순수한 메탄올이었고, 메탄올에 대한 수증기의 증량비는 0.4:1이었다. 물은 필요한 양만큼 먼저 메탄올과 혼합하였고 이어서 혼합물을 반응기에 유입하기 전에 증발을 실시하였다. 2시간 동안 반응한 후에 샘플링에 의해 생성물을 분석하였다. 반응 결과는 다음과 같았다: 에틸렌의 수율은 10.02%였고, 프로필렌의 수율은 46.87%였다.

[0053] 실시예 12

이하를 제외하고 본 실시예에서의 여러 단계 및 조건은 실시예 11에서의 단계 및 조건과 동일하였다: 제 4 반응기를 제 3반응기의 후방에 직렬로 연결하였고, 모든 반응기에서 사용한 촉매는 300의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는 ZSM-5 분자체 촉매였으며, 제 1반응기는 410°C 의 반응온도, 70hr^{-1} 의 WHSV 및 -0.053MPa 의 반응압력을 가졌고; 제 2반응기는 480°C 의 반응온도, 50hr^{-1} 의 WHSV 및 0MPa 의 반응압력을 가졌고; 제 3반응기는 460°C 의 반응온도, 48hr^{-1} 의 WHSV 및 0MPa 의 반응압력을 가졌고; 제 4반응기는 500°C 의 반응온도, 2hr^{-1} 의 WHSV 및 0MPa 의 반응압력을 가졌다. 여기에서 사용한 공급원료는 순수한 메탄올이었고, 메탄올에 대한 수증기의 증량비는 0.4:1이었다. 물은 필요한 양만큼 먼저 메탄올과 혼합하였고 이어서 혼합물을 반응기에 유입하기 전에 증발을 실시하였다. 2시간 동안 반응한 후에 샘플링에 의해 생성물을 분석하였다. 반응 결과는 다음과 같았다: 에틸렌의 수율은 10.52%였고, 프로필렌의 수율은 47.01%였으며, 메탄올의 전환은 100%였다.

[0055] 실시예 13

이하를 제외하고 본 실시예에서의 여러 단계 및 조건은 실시예 12에서의 단계 및 조건과 동일하였다: 제 5 반응기를 제 4반응기의 후방에 직렬로 연결하였고, 모든 반응기에서 사용한 촉매는 300의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분자비를 갖는

ZSM-5 분자체 촉매였으며, 제 1반응기는 410°C의 반응온도, 70hr⁻¹의 WHSV 및 0.053MPa의 반응압력을 가졌고; 제 2반응기는 480°C의 반응온도, 50hr⁻¹의 WHSV 및 0MPa의 반응압력을 가졌고; 제 3반응기는 500°C의 반응온도, 48hr⁻¹의 WHSV 및 0MPa의 반응압력을 가졌고; 제 4반응기는 480°C의 반응온도, 30hr⁻¹의 WHSV 및 0MPa의 반응압력을 가졌고; 제 5반응기는 530°C의 반응온도, 2hr⁻¹의 WHSV 및 0MPa의 반응압력을 가졌다. 여기에서 사용한 공급원료는 순수한 메탄올이었고, 메탄올에 대한 수증기의 중량비는 0.4:1이었다. 물은 필요한 양만큼 먼저 메탄올과 혼합하였고 이어서 혼합물을 반응기에 유입하기 전에 증발을 실시하였다. 2시간 동안 반응한 후에 샘플링에 의해 생성물을 분석하였다. 반응 결과는 다음과 같았다: 에틸렌의 수율은 12.41%였고, 프로필렌의 수율은 47.36%였으며, 메탄올의 전환은 100%였다.

[0057] 실시예 14

[0058] 이 실시예에서 사용한 촉매는 실시예 1에서 설명한 여러 단계를 따라 만든 ZSM-5 형태의 분자체 촉매였다. 이 촉매를 반응 전에 2시간 동안 N₂ 분위기(N₂ atmosphere) 속에서 480°C로 활성화시켰다.

[0059] 제 1 및 제 2반응기 모두에서 사용한 촉매는 상기 ZSM-5 분자체 촉매였다. 제 1반응기는 50의 SiO₂/Al₂O₃ 분자비를 갖는 ZSM-5 분자체를 사용하였고, 450°C의 반응온도, 12hr⁻¹의 WHSV 및 0.02MPa의 반응압력을 가졌고; 제 2반응기는 300의 SiO₂/Al₂O₃ 분자비를 갖는 ZSM-5 분자체를 사용하였고, 500°C의 반응온도, 3.2hr⁻¹의 WHSV 및 0.02MPa의 반응압력을 가졌다. 여기에서 사용한 공급원료는 순수한 메탄올이었고, 메탄올에 대한 수증기의 중량비는 1:2이다. 물은 필요한 양만큼 먼저 메탄올과 혼합하였고 이어서 혼합물을 반응기에 유입하기 전에 증발을 실시하였다. 촉매의 수명에 대한 실험결과는 표 1에 리스트로 나타내었다.

표 1

반응시간(hr)	5	50	120	200	320	400	420	540
에틸렌의 수율(%)	9.21	9.40	9.30	9.18	9.08	9.03	8.97	8.95
프로필렌의 수율(%)	40.81	40.95	40.15	41.03	39.87	39.26	39.25	39.12

[0061] 실시예 15

[0062] 이 실시예에서 사용한 촉매는 실시예 1에서 설명한 여러 단계를 따라 만든 ZSM-5 형태의 분자체 촉매였다. 이 촉매를 반응 전에 2시간 동안 N₂ 분위기(N₂ atmosphere) 속에서 480°C로 활성화시켰다.

[0063] 제 1 및 제 2반응기 모두에서 사용한 촉매는 상기 ZSM-5 분자체 촉매였다. 제 1반응기는 60의 SiO₂/Al₂O₃ 분자비를 갖는 ZSM-5 분자체를 사용하였고, 450°C의 반응온도, 10hr⁻¹의 WHSV 및 정상압의 반응압력을 가졌고; 제 2반응기는 280의 SiO₂/Al₂O₃ 분자비를 갖는 ZSM-5 분자체를 사용하였고, 500°C의 반응온도, 4.0hr⁻¹의 WHSV 및 정상압의 반응압력을 가졌다. 여기에서 사용한 공급원료는 순수한 메탄올이었고, 메탄올에 대한 수증기의 중량비는 0.2:1이다. 물은 필요한 양만큼 먼저 메탄올과 혼합하였고 이어서 혼합물을 반응기에 유입하기 전에 증발을 실시하였다. 반응결과는 다음과 같았다: 에틸렌의 수율은 16.3%였고, 프로필렌의 수율은 43.5%였다.

[0064] 비교예 1

[0065] 이하를 제외하고 여러 단계 및 조건은 실시예 14에서 설명한 단계 및 조건과 동일하였다: 하나의 반응기를 사용하였고, ZSM-5 분자체는 300의 SiO₂/Al₂O₃ 분자비를 가졌고, 반응온도는 500°C, WHSV는 3.2hr⁻¹ 및 반응압력은 0.02MPa이었다. 여기에서 사용한 공급원료는 순수한 메탄올이었고, 메탄올에 대한 수증기의 중량비는 1:2이다. 물은 필요한 양만큼 먼저 메탄올과 혼합하였고 이어서 혼합물을 반응기에 유입하기 전에 증발을 실시하였다. 촉매의 수명에 대한 실험결과는 표 2에 리스트로 나타내었다.

표 2

반응시간(hr)	5	50	127	203	325	400
에틸렌의 수율(%)	9.17	9.08	9.01	8.76	8.31	7.98
프로필렌의 수율(%)	41.36	41.71	40.83	38.08	36.63	32.26

[0067] 명백히, 본 발명의 기술적 해법은 촉매의 활동 기간을 크게 연장시킬 수 있어, 분명한 기술적 이점을 갖는다.

발명의 효과

[0068] 본 발명에 의하면, 촉매의 높은 안정성 및 긴 수명뿐만 아니라, 목표 생성물로서 높은 수율 및 우수한 선택도를 갖는 저급 올레핀을 제공한다.