



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0109998
(43) 공개일자 2012년10월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 2/00 (2006.01) C07C 11/04 (2006.01)
B01J 23/04 (2006.01) B01J 6/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7030878
(22) 출원일자(국제) 2010년06월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2011년12월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/039887
(87) 국제공개번호 WO 2011/008464
국제공개일자 2011년01월20일
(30) 우선권주장
12/494, 117 2009년06월29일 미국(US)

(71) 출원인
피나 테크놀로지, 인코포레이티드
미국, 텍사스주 77598, 휴스턴, 피.오.박스
674412
(72) 발명자
친타, 시바디나라야나
미국, 텍사스 77459, 미주리 시티, 메이드우드 드
라이브 2107
토만, 조셉
미국, 텍사스 77004, 휴스턴, 투암 스트리트 1641
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박경재

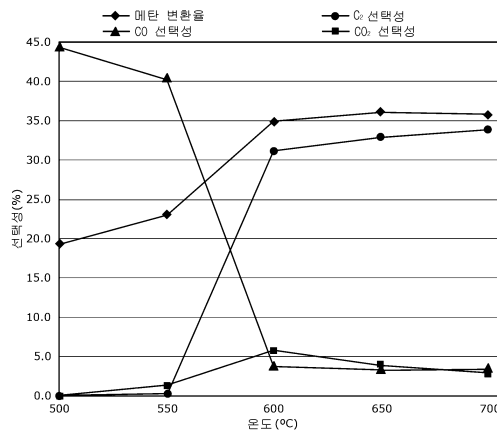
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 메탄의 산화성 작반응을 위한 방법

(57) 요약

메탄의 산화성 작반응과 같은 탄화수소의 산화성 작반응을 위한 방법은, 산화성 촉매를 반응기 내에 제공하는 단계와, 한 세트의 반응 조건 하에서 산화성 작반응을 수행하는 단계를 포함한다. 상기 산화성 촉매는, (A) 란탄족, Mg, Ca, 및 주기율표의 4족 원소(Ti, Zr 및 Hf)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소와, (B) Li, Na, K, Rb, Cs의 1족 원소와 주기율표의 3족(La와 Ac 포함) 및 5 - 15족의 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소와, (C) Li, Na, K, Rb, Cs의 1족 원소와 원소 Ca, Sr, 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소와, (D) 산소를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

버틀러, 제임스, 알.

미국, 텍사스 77573, 리그 시티, 제사민 웨이 422

헌터, 조

미국, 텍사스 77546, 프렌즈우드, 루시안 레인
4322

리브즈, 타일러

미국, 텍사스 77062, 휴스턴, 라마다 드라이브
1415

특허청구의 범위

청구항 1

메탄의 산화성 짝반응(oxidative coupling)을 위한 방법으로서,

메탄을 포함하는 탄화수소 공급류(feedstream)를 제공하는 단계와,

(A) 란탄족, Mg, Ca, 및 주기율표의 4족 원소(Ti, Zr 및 Hf)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소와, (B) Li, Na, K, Rb, Cs의 1족 원소 및 주기율표의 3족(La 및 Ac 포함) 및 5 - 15족의 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소와, (C) Li, Na, K, Rb, Cs의 1족 원소와, 원소 Ca, Sr, 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소와, (D) 산소를 포함하는 산화성 촉매를 반응기 내에 제공하는 단계로서, 주기율표의 1족의 원소가 (B)에 사용되면, (C)에는 사용될 수 없는, 상기 단계와,

상기 탄화수소 공급류와 산소원을 상기 반응기에 공급하는 단계와,

한 세트의 반응 조건에 따라 산화성 촉매 상에서 메탄과 메탄의 산화성 짝반응을 수행하는 단계와,

상기 반응기로부터 생성물 탄화수소를 회수하는 단계를

포함하는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, (A)에서 선택된 상기 적어도 하나의 원소는 촉매의 40 내지 90 중량% 범위에 있는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, (B)에서 선택된 상기 적어도 하나의 원소는 촉매의 0.01 내지 40 중량% 범위에 있는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, (C)에서 선택된 상기 적어도 하나의 원소는 촉매의 0.01 내지 40 중량% 범위에 있는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, (D)에서 산소는 촉매의 10 내지 45 중량% 범위에 있는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 촉매는 상기 원소가 결합된 후에 하소되는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 촉매의 상기 하소는 750℃ 이상으로 가열하는 단계를 포함하는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 생성물 탄화수소는 에탄과 에틸렌을 포함하는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 메탄의 상기 산화성 짝반응은 500℃ 내지 750℃의 온도에서 반응기에서 수행되는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 메탄의 상기 산화성 짝반응은 1:1 내지 100:1의 메탄 대 산소의 몰비로 일어나는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 촉매는 탄화수소의 산화성 짝반응에 사용되기 전에 반응기에서 전처리되는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

청구항 12

제 6항에 있어서, 상기 전처리하는 상기 반응기를 750℃ 이상으로 가열하는 단계를 포함하는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 생성물 탄화수소의 조성은 상기 반응의 온도를 조절하여 조절될 수 있는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

청구항 14

제 1항에 있어서, 상기 생성물 탄화수소의 조성은 상기 반응의 공간 속도를 조절하여 조절될 수 있는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

청구항 15

메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법으로서,

메탄을 포함하는 탄화수소 공급류를 제공하는 단계와,

(A) 란타늄, Mg, Ca, 및 주기율표의 4족 원소(Ti, Zr 및 Hf)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소로서, (A)의 상기 원소는 촉매의 40 내지 90 중량% 범위인, 원소와, (B) Li, Na, K, Rb, Cs의 1족 원소 및 주기율표의 3족(La와 Ac 포함) 및 5 - 15족의 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소로서, (B)의 상기 원소는 촉매의 0.01 내지 40 중량% 범위인, 원소와, (C) Li, Na, K, Rb, Cs의 1족 원소와 원소 Ca, Sr, 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소로서, (C)의 상기 원소는 촉매의 0.01 내지 40 중량% 범위인, 원소와, (D) 촉매의 10 내지 45 중량% 범위의 산소를 포함하는 산화성 촉매를 반응기 내에 제공하는 단계로서, 주기율표의 1족의 원소가 (B)에 사용되면 (C)에는 사용될 수 없고, 상기 촉매는 원소가 결합된 후에 하소되는, 상기 단계와,

탄화수소 공급류와 산소원을 상기 반응기에 공급하는 단계와,

한 세트의 반응 조건에 따라 산화성 촉매 상에서 메탄과 메탄의 산화성 짝반응을 수행하는 단계와,

상기 반응기로부터 에탄과 에틸렌을 포함하는 생성물 탄화수소를 회수하는 단계를

포함하는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

청구항 16

제 15항에 있어서, 메탄의 상기 산화성 짝반응은 500℃ 내지 750℃의 온도에서 반응기에서 일어나는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

청구항 17

제 15항에 있어서, 메탄의 상기 산화성 짝반응은 1:1 내지 100:1의 메탄 대 산소의 몰비로 반응기에서 일어나는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

청구항 18

제 15항에 있어서, 상기 촉매는 탄화수소의 상기 산화성 짝반응에 사용되기 전에 상기 반응기에서 전처리되고, 상기 전처리하는 촉매를 750℃ 이상으로 가열하는 단계를 포함하는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

청구항 19

제 15항에 있어서, 상기 생성물 탄화수소의 상기 조성은 상기 반응의 온도를 조절하여 조절될 수 있는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

청구항 20

제 15항에 있어서, 상기 생성물 탄화수소의 상기 조성은 상기 반응의 공간 속도를 조절하여 조절될 수 있는, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법.

명세서

기술분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 발명은, 본 출원과 동일자로 Fina Technology, Inc.에 의해 출원된 공동 계류 중인 출원인, 탄화수소의 산화성 짝반응을 위한 촉매(Catalysts For Oxidative Coupling of Hydrocarbons)와, 탄화수소의 산화성 짝반응을 위한 방법(Process For The Oxidative Coupling Of Hydrocarbons)에 관한 것이다.

[0003] 본 발명은 일반적으로 메탄의 산화성 짝반응에 관한 것이다.

배경기술

[0004] 메탄은 천연 가스의 주요 성분이다. 천연 가스는 연료로 유용할 수 있지만, 천연 가스 공급원은 멀리 있을 수 있고, 흔히 메탄을 수송하기 위해 비용 면에서 비효율적이다. 천연 가스를 수송하는 한 가지 방법은 가스를 액화시키는 것이지만, 메탄의 비점은 액화가 어렵고 고비용이 들 수 있도록 충분히 낮다. 연구는 상기 자원을 이용하는 새롭고 비용 효율적인 방식을 발견하기 위해 수행되었다.

[0005] 한 가지 가능한 해법은 메탄을 에탄 또는 에틸렌과 같은 고급 탄화수소로 변환시키는 것이다. 에틸렌 및 고급 탄화수소는 멀리 있는 지역으로부터 더 쉽게 액화되고 수송될 수 있으며, 또한 유용한 생성물이다. 에틸렌은 우선적으로 이것이 스티렌의 생성을 위해 사용될 수 있으므로 유용한 생성물일 수 있으며, 폴리에틸렌, 에탄올, 에틸렌 글리콜, 및 폴리염화비닐과 같은 많은 다른 용도를 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 통상적으로, 에틸렌은 에탄, 프로판, 부탄 또는 나프타와 같은 탄화수소의 열분해로부터 얻어진다. 에틸렌은 다양한 정제 공정으로부터 생성되고 회수될 수 있다. 이들 공급원으로부터의 에틸렌은 또한 에틸렌으로부터 분리 시키기에 고비용이 들 수 있는 디올레핀 및 아세틸렌을 포함하는 다양한 바람직하지 않은 생성물을 포함할 수 있다. 분리 방법은 예를 들어 추출 증류 및 다시 에틸렌으로의 아세틸렌의 선택적 수소화를 포함할 수 있다. 비교적 순수한 에틸렌의 생성을 위한 열분해 및 분리 기술은 상당한 생산 비용을 발생시킬 수 있다. 따라서, 통상적인 경로의 일부에 의해서보다는 메탄으로부터의 에틸렌의 생성이 에틸렌 생산 비용을 감소시킬 수 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 실시예는 일반적으로 메탄의 산화성 짝반응과 같은 탄화수소의 산화성 짝반응과 같은 방법을 포함한다. 방법은 일단의 반응 조건들에 따라 산화성 촉매를 제조하고, 반응기 내에서 산화성 촉매 상에서 산화성 짝반응을 실행하는 단계를 포함할 수 있다.

[0008] 본 발명의 일 실시예는, (A) 란타늄족, Mg, Ca, 및 주기율표의 4족 원소(Ti, Zr, 및 Hf)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 포함하는 촉매의 제조 및/또는 사용이다. 촉매는 추가로 (B) Li, Na, K, Rb, Cs의 1족 원소 및 주기율표의 3족(La 및 Ac 포함) 및 5 - 15족의 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소 및 (C) Li, Na, K, Rb, Cs의 1족 원소 및 원소 Ca, Sr 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 (D) 산소와 함께 포함한다. 주기율표의 1족의 원소가 (B)에 사용되면, (C)에는 사용될 수 없다. 촉매는 반응기에 넣기 전에 건조되고, 하소되고, 체질될 수 있다. 촉매는 촉매를 750℃ 초과와 같은 상승된 온도까지

가열함으로써 하소될 수 있다.

- [0009] (A)로부터 선택된 원소(들)은 촉매의 40 내지 90 중량%일 수 있다. (B)로부터 선택된 원소(들)은 촉매의 0.01 내지 40 중량%일 수 있다. (C)로부터 선택된 원소(들)은 촉매의 0.01 내지 40 중량%일 수 있다. (D)에서 산소는 촉매의 10 내지 45 중량%일 수 있다.
- [0010] 산화성 짝반응은 산소원과 함께 메탄과 같은 탄화수소를 반응기에 공급하는 것을 포함한다. 촉매는 메탄의 산화성 짝반응(OCM)을 위해 반응기에 사용될 수 있다. OCM에 대해, 온도는 500℃ 내지 750℃, 선택적으로 600℃ 내지 750℃일 있다. 메탄 대 산소의 몰비는 1:1 내지 100:1, 선택적으로 4:1 내지 80:1일 수 있다.
- [0011] 산화성 짝반응의 생성물 분포는 반응기의 온도를 조절하여 변경될 수 있다. 온도의 조절은 또한 산화성 짝반응에 의해 생성되는 발열을 변경시킬 수 있다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예는, 메탄을 포함하는 탄화수소 공급류를 제공하고, 산화성 촉매를 반응기 내에 제공하는 것을 포함하는 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법이다. 촉매는 (A) 촉매의 40 내지 90 중량% 범위의 란타늄, Mg, Ca, 및 주기율표의 4족 원소(Ti, Zr 및 Hf)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소; (B) 촉매의 0.01 내지 40 중량% 범위의 Li, Na, K, Rb, Cs의 1족 원소 및 주기율표의 3족(La 및 Ac 포함) 및 5 - 15족의 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소; (C) 촉매의 0.01 내지 40 중량% 범위의 Li, Na, K, Rb, Cs의 1족 원소 및 원소 Ca, Sr 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 원소; 및 (D) 촉매의 10 내지 45 중량%의 산소를 포함하며, 주기율표의 1족의 원소가 (B)에 사용되면, (C)에는 사용될 수 없고, 촉매는 원소들이 조합된 후에 하소된다. 탄화수소 공급류 및 산소원이 반응기에 공급되며, 여기에서 메탄과 메탄의 산화성 짝반응이 반응 조건의 세트에 따라 산화성 촉매 상에서 일어난다. 에탄과 에틸렌을 포함하는 생성물 스트림이 반응기로부터 회수된다.
- [0013] 반응기 온도는 500℃ 내지 750℃이고, 메탄 대 산소의 몰비는 1:1 내지 100:1일 수 있다. 대안적으로, 온도는 600℃ 내지 750℃이고, 메탄 대 산소의 몰비는 4:1 내지 80:1일 수 있다. 촉매는 이것이 탄화수소의 산화성 짝반응에 사용되기 전에 반응기에서 전처리될 수 있으며, 전처리는 촉매를 750℃ 이상으로 가열하는 것으로 구성된다.
- [0014] 생성물 탄화수소의 조성은 반응 온도를 조절하여 조절될 수 있다. 조성은 또한 반응의 공간 속도를 조절하여 조절될 수 있다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명은, 메탄의 산화성 짝반응을 위한 방법을 제공하는 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은, 예 B로부터의 OCM 시험의 생성물 탄화수소의 메탄 변환율 및 선택성을 포함하는 데이터를 나타내는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 산화성 짝반응의 결과는 반응 조건, 공급물의 공급원 및 함유물 및 반응기 설계와 같은 많은 요인에 의해 영향받을 수 있다. 반응에 사용되는 촉매가 가장 중요한 요인 중 하나일 수 있다. 반응의 효율은 변환율, 선택성 및 수율에 대해 측정될 수 있다. 변환율은 화학 반응을 일으키는 반응물(예를 들어, 메탄)의 비율을 의미한다. 선택성은 혼합물 중의 특정 화합물과 관련한 촉매의 상대 활성을 의미한다. 선택성은 모든 다른 것들에 대한 특정 생성물의 비율로서 정량화된다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예는 OCM의 공정이다. 공정은 반응의 세트에 따라 산화성 촉매를 제조하는 단계, 산화성 촉매를 반응기 내측에서 전처리하는 단계 및 산화성 짝반응을 반응기 내측에서 수행하는 단계와 같은 단계를 포함할 수 있다. 촉매의 제조 및 전처리 및 반응 조건은 OCM 및 다른 짝반응의 변환율, 선택성 및 수율에 영향을 줄 수 있다.
- [0019] 본 발명의 공정의 하나의 양상은 OCM을 위한 촉매의 제조를 포함한다. 본 발명의 촉매는 일반적으로 기질, 하나 이상의 금속 촉진제 및 산소를 포함한다. 촉매는 이의 활성, 유용한 실행 수명 및 다른 특징에 대해 변할 수 있다. 상기 변동은 기질 및 기질에 의해 지지되는 금속 촉진제의 조합의 선택에 영향을 줄 수 있다.

- [0020] 일 실시예에 따라, 본 발명의 촉매는 촉매의 40 내지 90 중량% 범위의 기질을 포함할 수 있으며, 기질은 란타늄족(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Th, Yb, Lu), Mg, Ca, 및 주기율표의 4족 원소(Ti, Zr 및 Hf)로 구성되는 세트 A의 원소 중 하나 이상으로 이루어진다. 기질은 촉매의 0.01 내지 40 중량% 범위의 Li, Na, K, Rb, Cs, 및 주기율표의 3족(La 및 Ac 포함) 및 5 - 15족의 원소로 구성된 세트 B의 원소 중 하나 이상으로부터 선택된 제 1 촉진제를 지지한다. 기질은 추가로 촉매의 0.01 내지 40 중량% 범위의 Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr 및 Ba로 구성된 세트 C의 원소 중 하나 이상으로부터 선택된 제 2 촉진제를 지지한다. 주기율표의 1족의 원소(Li, Na, K, Rb, Cs)가 세트 B로부터의 촉매 작용 원소로 사용되면, 세트 C로부터의 촉매 작용 원소로는 사용될 수 없다. 촉매는 추가로 10 내지 45 중량%의 산소로 구성된 세트 D를 포함한다. 모든 비율은 하소 후의 촉매에 대한 것이다.
- [0021] 촉매는 상기에 주어진 범위 내에서 세트 A, B, C 및 D 각각으로부터의 적어도 하나의 원소를 함유한다. 촉매의 적어도 90 중량%는 하소 과정 후에 최종 촉매 조성물 중의 세트 A, B, C의 원소 및 산소로 이루어진다. 선택적으로 촉매의 적어도 95 중량%의 촉매는 하소 과정 후에 최종 촉매 중의 세트 A, B, C 및 D의 원소로 이루어진다. 잔류 음이온이 최종 촉매, 예를 들어 질산염, 할로겐화물, 황산염 및 아세트산염 중에 존재할 수 있다. 촉매는 이의 활성, 이의 염기성, 이의 수명 및 다른 특징에 대해 변할 수 있다. 상기 변동은 세트 A, B, C 및 D로부터 선택된 원소 및 촉매 중의 이들의 각각의 함량의 선택에 의해 영향받을 수 있다.
- [0022] 촉매를 구성하는 다양한 원소는 원소 형태, 또는 탄산염, 산화물, 수산화물, 질산염, 아세트산염, 염화물, 인산염, 황화물 및 술폰산염과 같은 유기 또는 무기물의 화합물 또는 배위 착염과 같은 임의의 적합한 공급원으로부터 유도될 수 있다. 원소 및/또는 화합물은 이러한 물질의 제조를 위해 당분야에 공지된 임의의 적합한 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0023] 본원에 사용되는 바와 같은 용어 "기질"은 상기 성분이 반드시 비활성이며, 나머지 금속 및/또는 촉진제는 활성 중임을 나타내는 것을 의미하지 않는다. 대조적으로, 기질은 촉매의 활성 부분일 수 있다. 용어 "기질"은 단순히 기질이 현저한 양, 일반적으로 전체 촉매의 40 중량% 이상을 구성함을 나타낸다. 촉진제는 개별적으로 촉매의 0.01% 내지 40 중량%, 선택적으로 0.01% 내지 10%일 수 있다. 하나를 초과하는 촉진제가 조합되는 경우, 이들은 함께 일반적으로 촉매의 0.01% 내지 50 중량%일 수 있다. 촉매 조성물의 원소는 원소 형태, 염, 배위 화합물 등과 같은 임의의 적합한 공급원으로부터 제공될 수 있다.
- [0024] 촉매 물성을 개선시키기 위한 지지 물질의 첨가가 본 발명 내에서 가능하다. 결합제 물질, 압출 산 또는 다른 첨가제가 촉매 조성물에 첨가될 수 있거나, 최종 촉매 조성물이 지지 구조를 제공하는 구조화 물질에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 최종 촉매 조성물은 알루미늄이나 또는 알루미늄에이트 골격을 포함하는 구조화 물질에 의해 지지될 수 있다. 이러한 결합제 물질, 압출 산, 구조화 물질, 또는 다른 첨가제, 및 이들의 각각의 하소 생성물의 함량은 본원에 규정된 세트 A - D의 규정된 비율 범위 내에서 고려되지 않을 것이다. 추가적 예로서, 세트 A - D 내에 함유된 원소를 함유할 수 있는 결합제 물질이 촉매 조성물에 첨가될 수 있다. 하소 시에, 이들 원소는 최종 촉매 구조 내의 산소의 상대 함량을 증가시키는 산화를 통해서와 같이 변경될 수 있다. 결합제 물질 원소 및 하소 생성물은 본원에 규정된 세트 A - D의 규정된 비율 범위 내에서 고려되지 않는다. 결합제, 압출 산, 구조화 물질, 또는 다른 첨가제, 및 이들의 각각의 하소 생성물과 같은 추가적 원소와 조합된 본 발명의 촉매의 조합물이 본 발명의 범위 내에 포함된다.
- [0025] 하나의 양상에서, 본 발명은 OCM, OMT, 또는 또 다른 산화성 적반응을 위한 산화성 촉매의 제조 방법이다. 일 실시예에서, 촉매는 세트 A로부터의 적어도 하나의 원소로부터 선택된 기질을 세트 B로부터 선택된 적어도 하나의 촉진제 원소, 세트 C로부터 선택된 적어도 하나의 촉진제 원소 및 세트 D로부터의 산소와 조합시킴으로써 제조될 수 있다. 본 발명은 촉매 제조의 방법에 의해 제한되지 않으며, 모든 적합한 방법이 본원의 범위 내에 있는 것으로 고려되어야 한다. 특히 효과적인 기술은 고체 촉매의 제조를 위해 이용되는 기술이다. 통상적인 방법은 단독으로 또는 다양한 조합으로 수성, 유기 또는 조합 용액-분산액으로부터의 공동 침전, 합침, 건식 혼합, 습식 혼합 등을 포함한다. 일반적으로, 규정된 성분들을 효과적인 양으로 함유하는 물질의 조성물을 제공하는 임의의 방법이 사용될 수 있다. 일 실시예에 따라, 기질을 초기 습식 합침을 통해 촉진제로 충전될 수 있다. 선택적으로, 침지, 세공 용적 합침 또는 삼출과 같은 다른 합침 기술이 사용될 수 있다. 이온교환, 위시코트, 침전 및 겔 형성과 같은 대안적 방법이 또한 사용될 수 있다. 촉매 제조를 위한 다양한 방법 및 과정은 그 전문이 본원에 통합된 기술보고서 Manual of Methods and Procedures for Catalyst Characterization by J. Haber, J. H. Block and B. Dolmon, published in the International Union of Pure and Applied Chemistry, Volume 67, Nos 8/9, pp. 1257-1306, 1995에 기재되어 있다.

- [0026] 일 실시예에서, 기질은 세트 A의 하나 이상의 원소의 금속 산화물일 수 있다. 본 발명에 유용한 산화물 기질의 일례는 산화마그네슘, MgO 이다. 산화물 기질은 상업적으로 얻어지거나 실험실에서 생성될 수 있다. 예를 들어, 금속 산화물은 $750^{\circ}C$ 까지 상승된 온도에서 임의 상응하는 염의 열분해에 의해 제조될 수 있다. 산화물 기질을 생성시키는 전구물질 염의 선택은 궁극적 촉매의 성능에 대한 일부 효과를 가질 수 있다.
- [0027] 슬러리, 침전물 등이 제조되는 경우, 일반적으로, 이들은 보통 $100^{\circ}C$ 내지 $250^{\circ}C$ 와 같은 물 또는 다른 담체를 휘발시키기에 충분한 온도에서 건조될 것이다. 성분들이 조합되는 방식과 무관하게 그리고 성분들의 공급원과 무관하게, 건조된 조성물은 일반적으로 유리 산소 함유 가스의 존재하에, 일반적으로 약 $300^{\circ}C$ 내지 약 $900^{\circ}C$ 의 온도에서 1 내지 24시간 동안 하소된다. 하소는 환원 또는 불활성 분위기 또는 산소 함유 분위기에서 이루어질 수 있다.
- [0028] 촉매에 따라, 촉매의 전처리가 필요하거나 필요하지 않을 수 있다. 일 실시예에서, 본 발명은 OCM, OMT, 또는 또 다른 산화성 짝반응을 위해 산화성 촉매의 전처리를 수반한다. 제조된 촉매는 분쇄되고, 압착되고, 체로 걸러지고 반응기 내로 충전된다. 반응기는 고정층, 유동층 또는 스윙층 반응기와 같은, 촉매 입자를 만들기 위해 당분야에 공지된 임의의 유형일 수 있다. 반응기 셋업은 선택적으로 재순환 스트림을 포함할 수 있다. 선택적으로 석영 칩과 같은 불활성 물질이 사용되어 촉매층을 지지하고 촉매를 층 내에 위치시킬 수 있다. 전처리를 위해, 반응기는 100 ml/분 과 같은 공기 흐름으로 $800^{\circ}C$ 내지 $900^{\circ}C$ 와 같은 상승된 온도까지 가열되고, 이들 조건에서 1 내지 3시간과 같은 시간 동안 유지될 수 있다. 그 다음, 반응기는 약 반응기의 운전 온도, 예를 들어 $500^{\circ}C$ 내지 $650^{\circ}C$ 의 온도로 냉각되거나, 선택적으로 기온 또는 다른 바람직한 온도로 냉각될 수 있다. 반응기는 헬륨과 같은 불활성 퍼지 하에 유지될 수 있다.
- [0029] 본 발명의 공정의 또 다른 양상은 OCM, 또는 또 다른 산화성 짝반응에서 사용되는 반응 조건의 한 세트이다. 공급물 조성, 탄화수소 반응물 대 산소의 몰비, 온도, 압력, 가동 시간, 제조 방법, 입자 크기, 다공성, 표면적, 접촉 시간 등을 포함하는 여러 가지 파라미터가 반응의 결과에 영향을 줄 수 있다. 거의 모든 반응 조건에 대해, 산화성 짝반응에 가장 적합한 범위의 값이 있을 수 있다. 일반적으로 변환율 및 선택성을 증가시키기 위한 조치가 이루어진다.
- [0030] 메탄의 산화성 짝반응을 위해, 공급물의 함유물은 메탄 및 산소원을 포함할 수 있다. 산소는 산화성 짝반응을 위한 공급물의 필요한 성분이다. 메탄은 천연 가스로부터, 또는 발효를 통한 폐기물의 분해와 같이 유기 공급원으로부터 얻어질 수 있다. 공급원이 무엇이든지, OMT에 사용되는 메탄은 산화성 짝반응에 현저히 간섭하거나 유해 효과를 제공하는 오염물질을 함유하지 않아야 한다. 산소원은 순산소, 산소-부화 공기 또는 공기와 같은, 산소를 반응 영역에 제공하기에 적합한 임의의 공급원일 수 있다. 산소를 함유하는 가스는 산화성 짝반응에 현저히 간섭하는 임의의 오염물질을 함유하지 않아야 한다. 니트로벤젠, 아산화질소 또는 다른 산소 함유 화합물과 같은 산소의 대안적 공급원이 또한 사용될 수 있다.
- [0031] 산화성 짝반응에 현저히 간섭하는 오염물질은 피해야 하지만, 미량의 반응 조절제의 첨가는 유용할 수 있다. 반응 조절제는 특정 촉매의 변환율, 선택성 또는 활성의 조절 또는 변경을 위해 또는 특정 반응 조건에 응하여 사용될 수 있다. 가능한 반응 조절제의 비제한적 예는 염소, 에틸렌 및 일산화탄소를 포함한다.
- [0032] 헬륨 및 질소와 불활성 희석제가 공급물 중에 포함되어 가스 부분 압력을 조절할 수 있다. 선택적으로, CO_2 또는 물(스팀)이, 이들 성분이 코크스 퇴적의 방지에서와 같이 유익한 특성을 가질 수 있으므로 공급류에 포함될 수 있다. 산화성 짝반응에 대한 압력은 일반적으로 1 psia 내지 200 psia 이상이다. 반응 압력은 본 발명에 대한 제한 요인이 아니며, 임의의 적합한 조건이 본 발명의 범위 내에서 고려된다.
- [0033] 산화성 짝반응을 위한 온도는 일반적으로 $500^{\circ}C$ 내지 $800^{\circ}C$, 선택적으로 $600^{\circ}C$ 내지 $750^{\circ}C$ 일 수 있다. 반응 온도는 본 발명에 대한 제한 요인이 아니며, 임의의 적합한 조건이 본 발명의 범위 내에 있는 것으로 고려된다. 메탄 대 산소 몰비는 $1:1$ 내지 $100:1$, 선택적으로 $4:1$ 내지 $80:1$ 이다.
- [0034] 임의의 적합한 공간 속도가 본 발명의 범위 내에 있는 것으로 고려될 수 있다. 본원에 사용되는 바와 같이, 공간 속도는 하기와 같이 규정된다: $\text{공간 속도} = [\text{중기로서의 공급물 유량}(\text{cm}^3/\text{h})] / [\text{촉매 중량}(\text{g})]$. 공간 속도는 일반적으로 $15,000\text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$ 내지 $100,000\text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$, 선택적으로 $20,000\text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$ 내지 $85,000\text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$ 일 수 있다. 상기 범위는 고정층 반응기에 대한 것과 같은 가능한 공간 속도의 표시이다. 물론, 촉매 조성을 변경시키면, 불활성 물질 등의 양은 공간 속도를 상기 범위 밖으로 변경시킬 수 있다. 또한, 고정층으로부터 유동층과 같은 대안적 설계로의 반응기의 변화는 또한 상대 공간 속도를 급격히 변화시킬 수 있고, 규정된 범위 밖일 수 있다. 주어진 공간 속도 범위는 본 발명에 대한 제한이 아니고, 임의의 적합한 조건이 본 발명의 범위 내에 있는 것으

로 고려된다.

[0035] 하기의 반응식 1-2가 OCM 촉매 상에서 반응기에서 수행될 수 있는 반응이다. 반응식은 이들의 엔탈피 변화 또는 반응열과 함께 표현된다. 반응식 1-2가 나타내는 바와 같이, OCM 동안 일어나는 반응은 발열성이다.

[0036] 반응식 1. $2 \text{CH}_4 + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}; \Delta H = -174.2 \text{ kJ/몰}$

[0037] 반응식 2. $\text{C}_2\text{H}_6 + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}; \Delta H = -103.9 \text{ kJ/몰}$

[0038] 하기 예는 특정 양상의 더 우수한 이해를 제공하도록 의도되며, 본 발명의 실시예는 어떠한 식으로도 본 발명의 범위를 제한하도록 의도되지 않는다.

[0039] 비교예 A

[0040] Ba로 촉진시킨 MgO 기질을 포함하는 산화성 촉매를 제조하였다. Ba/MgO 촉매를 메탄의 산화성 짝반응 및 톨루엔의 산화성 메틸화에 사용하였다. 촉매는 5 중량%의 Ba를 포함하였으며, 수용액 중에서의 초기 습식 합침 방법에 의해 질산바륨(6.53g)(Sigma Aldrich, 98.0%) 및 MgO(23.46g)(Fisher, 99%)로부터 제조하였다. 혼합물을 3시간 동안 120℃에서 건조시킨 후, 1시간 동안 공기 중에서 850℃에서 하소하였다. 촉매를 분쇄하고, 압착시키고, 20 - 40 메쉬 크기(420 - 841 μm)로 체로 거른 후, 0.577 g의 촉매를 석영 스톱 플러그 및 석영 칩을 사용하여 석영 반응기 내로 충전시켜서 촉매층을 제 위치에 유지시켰다. 촉매 전처리를 위해, 반응기를 100 ml/분의 공기 하에 850℃로 가열하고, 2시간 동안 유지시켰다. 반응기를 헬륨 하에 600℃까지 냉각시켜서 OCM 및 OMT 실험을 위해 준비하였다.

[0041] 2가지 OCM 시험을 수행하였다. 하나의 시험에서, 반응기 온도는 600℃이었으며; 나머지 시험에서, 반응기 온도는 650℃이었다. 온도와는 다른 모든 반응 조건을 2가지 시험 동안 일정하여 유지하였다. 산소원은 공기이었다. 메탄 대 산소 몰비는 5:1이었다. 가스의 전체 유량은 500 cm³/분(250 cm³/분 공기 및 250 cm³/분 메탄)이고, 공간 속도는 51,993 cm³g⁻¹h⁻¹이었다. 하기의 표는 2가지 시험의 결과를 나타낸다. 본원에 사용되는 바와 같이 C₂ 선택성은 아세틸렌, 에탄과 에틸렌의 누적 선택성이다.

표 1

[0042] Ba/MgO 촉매 상에서 OCM에 대한 결과

반응 시간	600℃	650℃
메탄 변환율(몰%)	0.3	14.3
C ₂ 선택성(%)	54.3	68.2
아세틸렌 선택성(%)	0	5.3
에탄 선택성(%)	54.3	31.6
에틸렌 선택성(%)	0	31.4
CO ₂ 선택성(%)	31.4	28.7
CO 선택성(%)	14.3	3.0

[0043] 표 1에 나타난 바와 같이, 600℃에서 메탄 활성화는 거의 없었으며, 에틸렌의 생성은 없었다. 650℃에서, 메탄 변환율은 14.3%로 더 높았으며, 에틸렌 선택성은 31.4%이었다.

[0044] 예 B

[0045] Sr 및 La로 촉진시킨 산화물 기질, MgO를 포함하는 산화성 촉매를 제조하였다. Sr/La/MgO 촉매를 메탄의 산화성 짝반응에 사용하였다. 촉매는 질산스트론튬으로부터의 5 중량% Sr(3.62g) 및 산화란탄으로부터의 5 중량% La(3.51g)를 포함하였고, 수용액 중에서의 초기 습식 합침 방법에 의해 Sr(NO₃)₂ 염, La₂O₃(Sigma Aldrich, 98.0%) 및 MgO(22.85g)(Fisher, 99%)로부터 제조하였다. 혼합물을 3시간 동안 120℃에서 건조시킨 후, 1시간 동안 공기 중에서 850℃에서 하소하였다. 촉매를 분쇄하고 20 - 40 메쉬 크기로 체질하고, 0.855 g의 촉매를 석영 스톱 플러그 및 석영 칩을 사용하여 석영 반응기 내로 충전시켜서 촉매층을 제 위치에서 유지시켰다. 촉매 전처리의 형태로서, 반응기를 100 ml/분의 공기 하에 850℃로 가열한 후, 2시간 동안 유지시켰다. 반응기를 헬륨 하에 600℃까지 냉각시켜서 OCM 실험을 위해 준비하였다.

[0046] 5가지 OCM 시험을 Sr/La/MgO 촉매를 사용하여 수행하였다. 5가지 시험은 500℃와 700℃ 사이의 5가지 온도에 상

응한다. 5가지 시험 모두를 위해, 산소원은 공기이고, 가스의 전체 유량은 500 cm³/분(250 cm³/분 메탄, 250 cm³/분 공기)이고, 메탄 대 산소 몰비는 5:1이고, 공간 속도는 35,088 cm³g⁻¹h⁻¹이었다. 첫 번째 25분 후에, 상응하는 샘플을 생성물 분포 및 선택성에 대해 분석하였다. 표 2는 5가지 OCM 시험의 결과를 나타낸다.

표 2

Sr/La/MgO 촉매 상에서 OCM에 대한 결과

온도	500℃	550℃	600℃	650℃	700℃
메탄 변환율(중량%)	19.4	23.1	34.9	36.1	35.8
C ₂ 선택성(%)	3.8	3.2	29.9	33.4	33.8
아세틸렌 선택성(%)	0	0	0.9	0.7	0.7
에탄 선택성(%)	3.8	3.2	14.2	16.1	15.6
에틸렌 선택성(%)	0	0	14.8	16.6	17.5
CO ₂ 선택성(%)	0	1.5	5.7	3.9	3.0
CO 선택성(%)	44.5	40.4	3.0	3.5	3.5

C₂ 생성물(아세틸렌, 에탄과 에틸렌)의 선택성은 제한되었고, 부분 산화 생성물인 CO가 600℃ 미만에서 생성물의 많은 부분을 차지하였다. 600℃ 이상에서, 메탄 변환율은 더 높고, C₂ 생성물은 더 높은 선택성을 가졌으며, CO에 대한 선택성은 더 낮았다.

도 1은 표 2에 나타난 데이터를 그래프로 나타낸 것이다. 550℃ 내지 600℃의 온도에서, 메탄 변환율 및 C₂ 선택성은 갑자기 상승하였으며, CO 선택성은 급격히 감소하였다.

예 C

Na, Cs 및 Re로 충전시킨 MgO 기질을 포함하는 산화성 촉매를 제조하였다. Na/Cs/Re/MgO 촉매를 메탄의 산화성 짝반응에 사용하였다. 촉매는 수용액 중에서의 초기 습식 합침 방법에 의해 5 중량% Na(3.811 g)의 염화나트륨, 5 중량% Cs(2.199 g)의 질산세슘 및 0.01 중량% Re(0.5856 g)의 염화레늄 및 MgO(23.4033 g)(Fisher, 99%)를 포함하였다. 혼합물을 3시간 동안 120℃에서 건조시킨 후, 1시간 동안 공기 중에서 850℃에서 하소하였다. 촉매를 분쇄하고 20 - 40 메쉬 크기(420 - 841 μm)로 체질하고, 0.597 g의 촉매를 석영 스톱 플러그 및 석영 칩을 사용하여 석영 반응기 내로 충전시켜서 촉매층을 제 위치에서 유지시켰다. 촉매 전처리를 위해, 반응기를 100 ml/분의 공기 하에 850℃로 가열하고, 2시간 동안 유지시켰다. 반응기를 헬륨 하에 600℃까지 냉각시켜서 OCM 및 OMT 실험을 위해 준비하였다.

4가지 OCM 시험을 600℃ 내지 750℃의 반응 온도에서 수행하였다. 모든 시험에서, 산소원은 공기이고, 가스의 전체 유량은 500 cm³/분(250 cm³/분 공기, 250 cm³/분 메탄)이고, 메탄 대 산소 몰비는 5:1이고, 공간 속도는 50,251 cm³g⁻¹h⁻¹이었다. 생성물 샘플을 25분의 실행 시간 후에 얻고, 생성물 분포에 대해 분석하였다. 시험의 결과를 하기의 표에 나타내었다.

표 3

Na/Cs/Re/MgO 촉매 상에서 OCM에 대한 결과

온도	600℃	650℃	700℃	750℃
메탄 변환율(중량%)	0.2	0.4	1.0	4.8
C ₂ 선택성(중량%)	0.0	0.0	0.0	4.8
아세틸렌 선택성(중량%)	0.0	0.0	0.0	0.0
에탄 선택성(중량%)	0.0	0.0	0.0	3.8
에틸렌 선택성(중량%)	0.0	0.0	0.0	1.0
CO ₂ 선택성(중량%)	0.0	17.6	14.6	9.8
CO 선택성(중량%)	0.0	0.0	0.0	10.8

도면은 본원에서 그래프 상의 데이터 포인트로서 나타난 데이터를 예시하기 위해 사용된다. 데이터 포인트를 연

결하는 라인은 눈을 안내하고 데이터의 일반적 경향을 예시하는 것을 보조하기 위해 사용된다. 라인은 이들이 추가적 데이터 포인트가 이들이 이용될 수 있는 경우에 반드시 속하는 예측 변수로서 의도되지 않는다.

[0055] 본원에 사용되는 바와 같이 용어 " C_2 선택성"는 아세틸렌, 에탄과 에틸렌의 누적 선택성이다.

[0056] 본원에 사용되는 바와 같이 "OCM"의 약칭은 메탄의 산화성 짝반응을 의미한다. 예를 들어, 메탄은 메탄과 짝반응하여 에탄 또는 에틸렌과 같은 고급 탄화수소를 생성시킬 수 있다.

[0057] 청구항의 임의의 원소에 대한 용어 "선택적으로"의 사용은 대상 원소가 필요하거나, 대안적으로 필요하지 않음을 의미하도록 의도된다. 2가지 대안 모두가 특허청구의 범위 내에 있는 것으로 의도된다. 구성되는, 포함하는, 갖는 등과 같은 더 넓은 용어의 사용은 구성되는, 필수적으로 구성되는, 실질적으로 이루어지는 등과 같은 더 좁은 용어에 대한 지지를 제공하는 것으로 이해되어야 한다.

[0058] 본원에 사용되는 바와 같이, 공간 속도는 하기와 같이 규정된다: 공간 속도 = [증기로서의 공급물 유량(cm^3/h)] / [촉매 중량(g)].

[0059] 상기 예는 본 발명의 가능한 실시예를 나타낸다. 문맥에 의존하여, "발명"에 대한 본원의 모든 언급은 일부 경우에 단지 특정 실시예를 의미할 수 있다. 다른 경우에, 이는 청구항의 반드시 전부는 아니지만 하나 이상에 열거된 주제를 의미한다. 상기는 본 발명에서의 정보가 이용할 수 있는 정보 및 기술과 조합되는 경우에 당업자가 본 발명을 제조하고 사용할 수 있도록 의도되는 본 발명의 실시예, 변형예, 및 예에 관한 것이지만, 본 발명은 이들 특정 실시예, 변형예, 및 예에만 제한되지 않는다. 본 발명의 다른 및 추가의 실시예, 변형예, 및 예는 이의 기본 범위로부터 벗어나지 않으면서 구상될 수 있으며, 이의 범위는 하기의 특허청구범위에 의해 결정된다.

도면

도면1

