



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월22일  
(11) 등록번호 10-1127676  
(24) 등록일자 2012년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 6/04 (2006.01) C07C 11/06 (2006.01)  
B01J 23/30 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2009-7021754  
(22) 출원일자(국제) 2008년04월18일  
심사청구일자 2009년10월19일  
(85) 번역문제출일자 2009년10월19일  
(65) 공개번호 10-2009-0122393  
(43) 공개일자 2009년11월27일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/057578  
(87) 국제공개번호 WO 2008/136280  
국제공개일자 2008년11월13일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2007-118891 2007년04월27일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
WO2006093058 A1  
US19864575575 A1  
US19984754098 A1  
US19874684760 A1

(73) 특허권자  
미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2  
(72) 발명자  
타카이 토시히로  
일본국 오사카후 타카이시시 타카사고 1-6 미쓰  
이가가쿠 가부시키키가이샤나이  
이케나가 히로카즈  
일본국 치바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미  
쓰이가가쿠 가부시키키가이샤나이  
(뒤편에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인 원전

전체 청구항 수 : 총 3 항

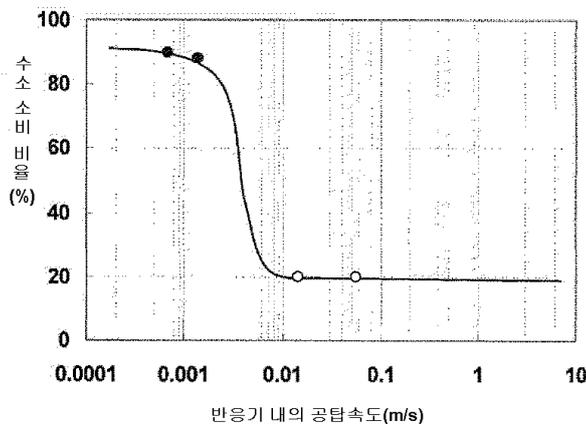
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 **올레핀의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명의 메타세시스 반응에 의한 올레핀의 제조 방법은, 텅스텐, 몰리브덴, 레늄, 니오브, 탄탈 및 바나듐으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종류의 금속 원소를 포함하는 촉매와, 주기율표 제 Ia족(알칼리 금속), 제 IIa족(알칼리토류 금속), 제 IIb족 및 제 IIIa족으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 원소를 함유하는 염기성 화합물을 포함하는 조촉매를 가지는 촉매층에, 수소 가스의 존재하에, 올레핀을 도입하고, 그 도입한 올레핀과는 다른 구조의 올레핀을 제조하는 방법에 있어서, 상기 촉매층을 흐르는 가스의 공압속도를, 0.01~2.0m/초의 범위 내로 설정하는 것을 특징으로 하고 있다. 본 발명에 의하면, 수소 가스의 공존에 의해 메타세시스 촉매 활성을 큰폭으로 향상시킨 채로, 부반응에 의한 파라핀의 생성을 억제할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**코타니 마코토**

일본국 치바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미  
쓰이가가쿠 가부시키키가이샤나이

**후지이 시게아키**

일본국 오사카후 타카이시시 타카사고 1-6 미쓰이  
가가쿠 가부시키키가이샤나이

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

텅스텐, 몰리브덴, 레늄, 니오브, 탄탈 및 바나듐으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 금속 원소를 포함하는 촉매와, 리튬, 나트륨, 칼륨, 세슘, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 아연 및 이트륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 원소를 함유하는 산화물, 복수산화물, 복합 산화물, 수산화물, 질산염 및 아세트산염 중 적어도 하나의 염기성 화합물을 포함하는 조촉매를 가지는 촉매층에, 수소 가스의 존재하에, 올레핀을 도입하고, 그 도입한 올레핀과는 다른 구조의 올레핀을 제조하는 방법에 있어서,

상기 촉매층을 흐르는 원료 올레핀 및 수소가스를 포함하는 가스의 공탑속도를, 0.01~2.0m/초의 범위 내로 설정하는 것을 특징으로 하는 메타세시스 반응에 의한 올레핀의 제조 방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서, 상기 메타세시스 반응을 실시하는 원료 올레핀 가스 중에, 수소 가스를 공존시킴과 동시에, 그 수소 가스의 양이 도입되는 원료올레핀 가스와 수소 가스 전체의 가스의 배합 비율(100용량% 중)에 대하여, 0.05~10.0용량%의 범위 내에 있는 것을 특징으로 하는 메타세시스 반응에 의한 올레핀의 제조 방법.

**청구항 3**

제 1항에 있어서, 그 메타세시스 반응의 반응 온도가, 100~500℃의 범위 내에 있는 것을 특징으로 하는 메타세시스 반응에 의한 올레핀의 제조 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 수소 가스의 공존하에, 메타세시스 반응에 의해, 도입 올레핀을 효율 좋게 다른 올레핀으로 변환시키는 올레핀의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 나프타 크래킹에 의해 탄화수소 화합물을 제조할 때에는, 필연적으로 일정한 비율로 에틸렌, 프로필렌, 부텐 등의 여러 가지의 올레핀이 생성한다. 이와 같이 하여 생성하는 올레핀의 생성 비율은, 반드시 올레핀의 수요 비율과는 일치하지 않기 때문에, 나프타 크래킹에 의해 생성한 올레핀류를 올레핀류의 수요에 적합하도록 변환할 필요가 있다. 이러한 올레핀류의 변환에는 메타세시스 반응이 이용되고 있다. 이 메타세시스 반응은, 동종 또는 이종의 올레핀끼리를 반응시켜 다른 구조의 올레핀을 주는 반응이며, 나프타 크래킹에 의해 생성하는 올레핀류를, 올레핀의 수요 구조의 변화에 대응시켜 변환하는 것이 가능한 매우 중요한 기술이다.

[0003] 이러한 올레핀의 메타세시스 반응 자체에 관해서는, 1931년에 725℃라고 하는 고온도 하, 무촉매 하에서 진행되는 것이 발견되고 있지만, 이 메타세시스 반응의 공업적인 가치가 확인된 것은, 촉매로서 몰리브덴, 텅스텐, 레늄 등 금속의 산화물을, 고표면적 담체에 담지한 촉매가 발견되고나서 부터이다. 이러한 촉매를 사용한 메타세시스 반응의 최초의 예는, 산화 몰리브덴을  $\gamma$ -알루미나에 담지한 촉매를 사용한 프로필렌끼리의 메타세시스 반응에 의한 에틸렌과 2-부텐의 생성이며, Phillips사에 의해 1964년에 개발되었다.

[0004] 이러한 메타세시스 반응은 가역 반응이기 때문에 평형 조성이 존재한다. 예를 들면 에틸렌과 2-부텐으로 이루어지는 프로필렌을 얻는 메타세시스 반응에 임해서는, 평형 조성은 저온일수록 프로필렌의 생성율이 높아진다. 이러한 실정으로부터 촉매의 개량에 의한 반응 온도의 저감이 검토되었다. 그 중에 Phillips사에 의해, 산화 텅스텐을 실리카에 담지한 촉매와, 조촉매인 산화 마그네슘을 조합시킨 방법이 개발되어, 현재는 Lummus사의 프로필렌 제조 프로세스로서 알려져 있다.

[0005] 보다 상세하게는, USP4,575,575호 명세서(특허 문헌 1) 및 Journal of Molecular Catalysis 28권 117 페이지(1985년)(비특허 문헌 1)에, 실리카 담지 산화 텅스텐 촉매를 사용하여, 에틸렌과 2-부텐의 메타세시스 반응을 330℃로 실시하면 부텐 전환율은 31%에 지나지 않는데 대하여, 산화 마그네슘을 조촉매로서 조합하여 사용하

면 전화율이 67%로 향상하는 것이 보고되어 있다.

- [0006] 또한, USP4,754,098호 명세서(특허 문헌 2)에는, 같은 330℃에 있어서의 메타세시스 반응으로, 산화 마그네슘을  $\gamma$ -알루미나에 담지한 촉매를 사용하면 부텐의 전화율이 75%까지 향상하는 것이, 또한, USP4,684,760호 명세서(특허 문헌 3)에는, 산화 마그네슘과 수산화 리튬을  $\gamma$ -알루미나에 담지한 조촉매를 사용하면, 또한 저온도의 270℃에서도 부텐 전화율을 74%로 유지할 수 있는 것이 보고되어 있다.
- [0007] 그러나, 상기 문헌에 기재되어 있는 반응 온도, 예를 들면 특허 문헌 3에 기재되어 있는 반응 온도 270℃에서도, 실제의 공업화 프로세스로 270℃의 반응 온도를 실현하려면 가열로 등의 설비가 필요하고, 보다 간편한 스팀 가열이 가능한 온도, 예를 들면 200℃ 정도까지 메타세시스 반응의 반응 온도를 저하하는 것이 요망된다.
- [0008] 이들 문제를 해결하는 방법으로서, 이미 우리는, 산화 텅스텐을 실리카에 담지한 촉매와, 산화 마그네슘 단체 또는 수산화 나트륨을  $\gamma$ -알루미나에 담지한 조촉매를 조합하여 사용하는 반응에 소량의 수소를 공존시키는 것에 의해, 촉매 활성이 큰폭으로 향상하는 것을 발견하고 있다(특허 문헌 4). 이 방법에 의하면, 반응 온도의 저감에 의해 프로필렌 선택율을 큰폭으로 향상할 수 있고, 또한 반응 온도를 동일하게 한 경우에 보다 장기간에 걸쳐 안정적으로 프로필렌을 제조할 수 있는 등의 다대한 효과가 얻어진다.
- [0009] 그러나, 이 반응에 있어서는, 소량이지만 수소 가스를 공존시킬 필요가 있어, 이 공존 수소가 에틸렌 혹은 프로필렌과 바람직하지 않은 반응을 하고, 그 결과 에탄이나 프로판의 부생(副生)을 초래한다고 하는 개선해야 할 과제를 남기고 있었다.
- [0010] 예를 들면 이 부반응에 의해 부생하는 프로판은, 생성하는 프로필렌의 순도 저하로 연결되고, 또한 에탄의 부생은 미반응의 에틸렌을 반응기에 리사이클하는 경우에 계내에 에탄이 농축·축적한다고 하는 프로세스적인 문제의 원인이 된다.
- [0011] 한편, 일본 특허공개공보 소48-16482호(특허 문헌 5), 일본 특허공개공보 소57-13532호(특허 문헌 6)에는, 산화 몰리브덴 및 산화 레늄을 알루미나에 담지한 촉매를 단독으로 사용하는 반응에 수소를 공존시키는 메타세시스 반응의 기재가 있지만, 수소화에 의한 부생물의 생성은 문제로 되어 있지 않고, 공탑(空塔)속도에 관해서도 언급되어 있지 않다.
- [0012] 특허 문헌 1: USP4,575,575호 명세서
- [0013] 특허 문헌 2: USP4,754,098호 명세서
- [0014] 특허 문헌 3: USP4,684,760호 명세서
- [0015] 특허 문헌 4: W02006/093058호 명세서
- [0016] 특허 문헌 5: 일본 특허공개 소48-16482호
- [0017] 특허 문헌 6: 일본 특허공개 소57-13532호
- [0018] 비특허 문헌 1: Journal of Molecular Catalysis 28권 117페이지(1985년)

**발명의 상세한 설명**

- [0019] **발명의 개시**
- [0020] **발명이 해결하고자 하는 과제**
- [0021] 본 발명은, 수소 가스를 공존시켜 실시하는 메타세시스 반응에 있어서, 파라핀의 부생을 억제하여 효율 좋게 올레핀류를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.
- [0022] **과제를 해결하기 위한 수단**
- [0023] 본 발명의 메타세시스 반응에 의한 올레핀의 제조 방법은, 텅스텐, 몰리브덴, 레늄, 니오브, 탄탈 및 바나듐으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 금속 원소를 포함하는 촉매와, 주기율표 제 Ia족(알칼리 금속), 제 IIa족(알칼리토류 금속), 제 IIb족 및 제 IIIa족으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 원소를 함유하는 염기성 화합물을 포함하는 조촉매를 가지는 촉매층에, 수소 가스의 존재하에, 올레핀을 도입하고, 그 도입한 올레핀과는 다른 구조의 올레핀을 제조하는 방법에 있어서,

- [0024] 상기 촉매층을 흐르는 가스의 공탑속도를, 0.01~2.0m/초의 범위 내로 설정하는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0025] 메타세시스 반응에 있어서, 촉매층 중의 공탑속도는, 촉매와의 접촉 시간을 충분히 확보하기 위해서 0.001m/초 정도로 설정되는 것이 일반적이지만, 이러한 저속에서는 공존하는 수소 가스와 올레핀이 촉매를 개입하여 반응하고, 파라핀이 생성되기 쉬워지는 것을 알 수 있었다. 그리고, 메타세시스 반응에 의한 올레핀의 변환에는, 촉매와의 접촉 시간은 단시간에 충분하고, 본 발명에 있어서는 촉매층을 흐르는 가스의 공탑속도를, 0.01~2.0m/초의 범위 내로 매우 고속으로 하여 촉매와 올레핀과의 접촉을 실시하는 것에 의해, 파라핀 등의 부생의 생성을 억제하여, 효율 좋게 목적으로 하는 올레핀을 제조할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 에틸렌과 2-부텐의 메타세시스 반응에 있어서는, 촉매층을 흐르는 가스의 공탑속도를, 0.01~2.0m/초의 범위 내로 설정하는 것에 의해 목적물인 프로필렌을 효율 좋게 생성시킬 수 있음과 동시에, 이 반응에 의해 부생하는 에탄 혹은 프로판 등의 파라핀의 부생량을 저감할 수 있다.
- [0026] **발명의 효과**
- [0027] 본 발명의 올레핀의 제조 방법에 의하면, 흐르는 가스의 공탑속도를 높게 설정하기 있기 때문에, 원료 올레핀 및 수소 가스와 메타세시스 반응 촉매와의 접촉 시간이 짧아진다. 그 결과, 올레핀의 재조합 반응은 진행하지만, 올레핀의 수첨(水添) 반응은 진행하기 어렵고, 따라서 본 반응에 있어서 바람직하지 않은 파라핀의 생성을 억제할 수 있는 것이다.
- [0028] **발명을 실시하기 위한 최선의 형태**
- [0029] 다음에 본 발명의 메타세시스 반응에 의한 올레핀의 제조 방법에 관하여 구체적으로 설명한다.
- [0030] 본 발명의 메타세시스 반응을 이용한 올레핀의 제조 방법에서는, 촉매와 조촉매를 조합하여 사용한다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 촉매로서는, 텅스텐, 몰리브덴, 레늄, 니오브, 탄탈 및 바나듐으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 금속 원소를 포함하는 촉매를 사용한다. 이들 중에서도 텅스텐, 몰리브덴, 레늄의 활성이 비교적 높고, 특히 텅스텐을 이용하는 것에 의해 높은 활성을 가지는 촉매를 조제할 수 있다.
- [0032] 상기 금속을 사용한 촉매는, 금속의 산화물, 금속의 황화물, 금속의 수산화물 등으로 하여 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 조합하여 사용할 수 있다. 특히 본 발명에서는 이들의 금속 화합물을 담체에 담지하여 사용할 수 있다. 상기의 촉매를 사용한 메타세시스 반응은, 고정상(床) 유통 반응으로 실시하는 것이 바람직하고, 이러한 고정상 유통 반응에서는, 열화한 촉매를 재차 소성하여 재생할 수 있기 때문에, 상기 금속의 산화물을 촉매로 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0033] 상기의 촉매를 담지하는 담체로서는, 표면적이 큰 담체를 사용하는 것이 바람직하고, 통상은 표면적이 10m<sup>2</sup>/g 이상인 담체를 사용한다. 이러한 담체가 산성을 나타내면 올레핀의 올리고머화가 진행하기 때문에, 담체로서는 산성을 나타내지 않는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0034] 이러한 담체의 예로서는, 실리카, γ-알루미나, 티타니아 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 담체로서 표면적이 큰 실리카를 사용하는 것이 바람직하다. 담체로서 실리카를 사용하는 경우의 담체에 대한 금속의 담지량은, 산화물 환산으로 0.01~50중량%의 범위 내인 것이 바람직하고, 또한 0.1~20중량%의 범위 내인 것이 특히 바람직하다.
- [0035] 이러한 담체에의 금속 화합물(촉매)의 담지 방법으로는, 여러 가지의 방법을 채용할 수 있다. 예를 들면 금속의 질산염 혹은 수산화물, 텅스텐, 몰리브덴, 레늄의 경우에는, 이들의 폴리산, 이소폴리산, 및 폴리산의 암모늄염, 이소폴리산의 암모늄염을 출발 물질로서 사용하고, 이들의 수용액에 담체를 침지시킨 후에 용액을 증발 건조시켜, 산소 분위기하에서 300℃ 이상의 온도로 소성하는 것에 의해 조제할 수 있다.
- [0036] 여기서 사용되는 담체는, 시판되고 있는 담체를 그대로 사용할 수도 있고, 대응하는 금속염을 염기성으로 하는 것에 의해 얻어지는 수산화물을 소성하여 산화물로 하는 것에 의해 조제할 수도 있다.
- [0037] 또한, 담체를 대응하는 금속염으로부터 조제할 때에, 촉매로 되는 금속염을 공존시켜, 담체 합성과 촉매 금속 화합물의 담지를 동시에 실시하는 공침법(共沈法)을 채용할 수도 있다.
- [0038] 이렇게 하여 얻어지는 담체는, 예를 들면, 구상, 원주상, 압출상, 분쇄상 등 여러 가지의 형상으로 성형하고 나서 사용되는 것이 일반적이다. 이 성형체의 크기는, 메타세시스 반응의 반응기에 충전 가능한 크기이면 좋고, 통상은 0.01~100mm의 범위 내로 설정된다.

- [0039] 본 발명에서는, 상기의 촉매를, 조촉매와 함께 사용한다. 본 발명에 있어서 사용되는 조촉매의 예로서는, 주기율표 제 Ia족(알칼리 금속), IIa족(알칼리토류 금속), IIb족, 및 IIIa족에 해당하는 금속 원소의 화합물을 들 수 있다. 이들의 화합물은 단독으로 혹은 조합하여 사용할 수 있다. 상기 주기율표의 각 족에 포함되는 금속 중, 리튬, 나트륨, 칼륨, 세슘, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 아연, 이트륨을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0040] 전술한 USP4,575,575호 명세서, USP4,754,098호 명세서, USP4,684,760호 명세서(출원인 Phillips사)에는, 조촉매로서 산화 마그네슘을 필수 성분으로서 사용하는 것이 기재되어 있지만, 본 발명에서는, 조촉매로서, 산화 마그네슘은 반드시 필수 성분으로서 사용할 필요는 없고, 메타세시스 반응의 촉매 활성으로부터 보아 산화 마그네슘 대신에, 혹은, 산화 마그네슘과 함께 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 금속 화합물을 사용할 수도 있다. 이들은 단독으로 혹은 조합하여 사용할 수 있다.
- [0041] 이들의 조촉매는, 산화물, 수산화물, 질산염, 아세트산염과 같은 고체상태로 사용할 수 있고, 또한 이들의 금속 화합물이 다른 금속 원소를 함유하고 있어도 좋다. 이러한 다른 금속 원소를 포함하는 조촉매의 예로서는, 알루미늄과 마그네슘의 층상 복수 산화물인 하이드로탈사이트, 이 하이드로탈사이트를 소성하여 얻어지는 산화 알루미늄과 산화 마그네슘의 고용체를 들 수 있다. 또한, 이들의 금속 산화물, 복수 산화물, 복합 산화물, 수산화물, 질산염, 아세트산염을, 큰 표면적을 가지는 담체에 담지하여 사용할 수도 있다.
- [0042] 상기와 같이 조촉매를 담체에 담지하여 사용하는 경우, 사용하는 담체가 산성을 나타내면, 올레핀의 올리고머화가 진행하기 쉬워지기 때문에, 여기서 사용하는 담체는, 조촉매를 담지한 후에도 산성을 나타내지 않는 물질인 것이 바람직하다.
- [0043] 이러한 조촉매의 담체로서 매우 적합하게 사용할 수 있는 성분의 예로서는,  $\gamma$ -알루미나, 지르코늄, 티타니아를 들 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 조합하여 사용할 수 있다. 이 때의 담체의 표면적은 10m<sup>2</sup>/g 이상인 것이 바람직하다.
- [0044] 또한, 본 발명에서는 조촉매의 담체로서 표면적이 크기 때문에 산화 마그네슘을 사용할 수도 있다. 또한, 상기의 금속 산화물과 산화 마그네슘을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도  $\gamma$ -알루미나는 화학적 안정성이 높기 때문에,  $\gamma$ -알루미나와 산화 마그네슘을 조합하여 사용하는 것이 바람직하고, 또한 알루미늄과 마그네슘과의 복합 산화물을 사용할 수도 있다.
- [0045] 조촉매를 상기 담체에 담지하여 사용하는 경우, 담체에 대한 조촉매 금속의 담지량은, 산화물 환산으로, 통상은, 0.01~50중량%의 범위 내로 설정되고, 또한, 바람직하게는 0.1~20중량%의 범위 내로 설정한다.
- [0046] 조촉매를 담지하기 위한 담체로서 시판의 것을 그대로 사용할 수도 있고, 공지의 방법에 의해 대응하는 금속염을 알칼리성으로 하는 것에 의해 얻어지는 수산화물을 소성하여 산화물로 하는 것에 의해 조제할 수도 있다.
- [0047] 상기의 조촉매로 되는 금속 화합물 중 산화물을 담체에 담지하는 방법으로는 공지의 방법을 채용할 수 있다. 예를 들면, 금속의 질산염의 수용액 또는 물현탁액, 금속의 수산화물의 수용액 또는 물현탁액에, 담체를 침지시킨 후, 용액을 증발건조시켜, 공기 분위기하에서 300℃ 이상의 온도로 소성하는 것에 의해 조제할 수 있다.
- [0048] 또한, 담체를 대응하는 금속염으로부터 조제하는 경우에, 조촉매로 되는 금속염을, 담체로 되는 금속염과 공존시키고, 담체 합성과 조촉매 금속 화합물의 담지를 동시에 실시하는 공침법을 채용할 수도 있다.
- [0049] 상기와 같은 방법으로 조제되는 조촉매, 혹은 조촉매의 담체의 형상에 특별히 제한은 없지만, 구상?원주상?압출상?분쇄상 등 다양한 형상으로 성형하고 나서 사용되는 것이 일반적이다. 또한, 이 성형체의 크기는 메타세시스 반응의 반응기에 충전 가능한 크기이면 좋고, 통상은 0.01mm~100mm의 범위 내로 설정된다.
- [0050] 또한, 본 발명의 메타세시스 반응에 있어서는, 메타세시스 반응의 촉매인 텅스텐, 몰리브덴, 레늄, 니오브, 탄탈 및 바나듐으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 원소와, 조촉매인 주기율표 제 Ia족(알칼리 금속), IIa족(알칼리토류 금속), IIb족 및 IIIa족으로 이루어지는 군으로부터 선택된 금속 원소를 공존시키고, 상술한 담체에 동시에 담지시킬 수도 있다.
- [0051] 본 발명의 메타세시스 반응의 촉매에 대한 조촉매의 양(메타세시스 반응의 조촉매/촉매의 양(중량비))은, 통상은 0.1~20의 범위 내로 설정한다. 이 값이 상기 범위를 하회하면, 본 발명의 메타세시스 반응에 있어서 미량으로 첨가하는 수소 가스의 첨가 효과가 발현하기 어렵고, 또한 상기 범위를 상회하면, 사용하는 촉매와 조촉매의 합계량에 대한 메타세시스 반응의 촉매량의 저하에 의한 촉매 활성의 저하가 현저해진다.
- [0052] 본 발명에 있어서, 메타세시스 촉매 중에 함유되는 수분, 탄산 가스, 일산화탄소, 디엔류, 메르캅토 화합물, 알

코올류, 카르본산 화합물 등은, 메타세시스 촉매의 활성을 현저하게 저하시킨다. 그러므로 원료 성분으로서 사용하는 올레핀류가 상기와 같은 촉매 활성을 저하시키는 성분을 포함하는 경우에는, 메타세시스 반응 촉매와 접촉하기 전에 충분히 원료 올레핀을, 예를 들어 증류, 흡착, 추출, 세정 등의 방법에 따라, 정제하는 것이 바람직하다. 다만, 과도하게 정제를 실시하면, 원료 정제에 다대한 비용을 필요로 하므로, 메타세시스 촉매의 활성 지속성과 원료 정제에 필요로 하는 비용을 고려하여, 원료 올레핀의 정제를 실시하는 것이 바람직하다.

- [0053] 또한, 반응 장치에 도입되는 질소 가스, 수소 가스 등의 성분에 관해서도, 가능한 한 불순물을 함유하지 않는 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0054] 상기와 같이 하여 조제한 촉매 및 조촉매는, 통상은 통(筒)상의 반응기에 충전되지만, 이 때 반응기의 상부 및 하부에  $\alpha$ -알루미나를 등을 충전하여 촉매 및 조촉매가 반응기 중앙에서 누설되는 것을 방지한다.
- [0055] 반응기에 충전된 촉매 및 조촉매는, 약간 수분을 포함하는 것이 있다. 이러한 수분은 메타세시스 반응의 촉매 활성을 현저하게 저하시키므로, 원료 올레핀과 접촉하기 전에, 이러한 수분을 제거하는 것이 바람직하고, 예를 들어, 반응기에, 촉매 및 조촉매를 충전한 후, 헬륨 가스, 질소 가스, 아르곤 가스, 크세논 가스 등의 불활성 가스를, 통상은 300℃ 이상의 온도로 가열하고, 통상은 10분간 이상 유통시키는 것에 의해, 촉매, 조촉매, 담체,  $\alpha$ -알루미나를 등에 흡착하고 있던 수분을 제거할 수 있다.
- [0056] 이렇게 하여 가열하여 불활성 가스를 유통시킨 후, 통상은 환원성 가스를 가열하여 유통시키는 것에 의해, 촉매를 활성화하는 환원 처리를 실시한다. 이 때에 사용하는 환원성 가스로서는, 일산화탄소 가스, 수소 가스를 들 수 있다. 이러한 환원성의 가스를, 통상은 300℃ 이상으로 가열하고, 10분 이상 유통시킨다. 본 발명의 메타세시스 반응에 의한 올레핀의 제조 방법에서는, 소량의 수소 가스의 존재하에 올레핀의 재조합 반응을 실시하기 때문에, 메타세시스 반응 장치 내에 소량의 수소 가스가 잔존해도, 이러한 잔존 수소 가스에 의해 메타세시스 반응의 반응수율이 현저하게 저하하는 것은 없다.
- [0057] 본 발명에서는, 상기와 같은 전 처리를 실시한 메타세시스 촉매 및 조촉매와, 올레핀을 접촉시키는 것에 의해, 올레핀의 재조합을 실시한다.
- [0058] 메타세시스 반응에 있어서는, 원료 물질로서 올레핀을 사용한다. 여기서 사용하는 올레핀은, 동일해도 달라도 좋다. 본 발명의 메타세시스 반응을 이용한 올레핀의 제조 방법에 있어서는, 나프타의 크래킹에 의해 생성하는 올레핀의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0059] 본 발명의 메타세시스 반응에서 사용할 수 있는 올레핀은 저급 올레핀이며, 이러한 올레핀의 예로서는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐, 2-펜텐, 2-헥센, 4-메틸-2-펜텐, 3-메틸-1-부텐 등이 있다. 본 발명에서는 이들을 단독으로 혹은 조합하여 사용할 수 있다.
- [0060] 예를 들면, 에틸렌과 2-부텐을 조합한 원료 올레핀으로부터 프로필렌을 제조할 수 있고, 에틸렌과 2-펜텐을 조합한 원료 올레핀으로부터 프로필렌과 1-부텐을 얻을 수 있으며, 에틸렌과 2-헥센을 조합한 원료 올레핀으로부터 프로필렌과 1-펜텐을 얻을 수 있고, 에틸렌과 2-메틸-2-부텐을 조합한 원료 올레핀으로부터 프로필렌과 이소부텐을 얻을 수 있으며, 에틸렌과 4-메틸-2-펜텐을 조합한 원료 올레핀으로부터 프로필렌과 3-메틸-1-부텐을 얻을 수 있다. 이 메타세시스 반응은 가역 반응이기 때문에, 상기 예시 열거한 반응에 있어서는, 반응 조건을 선정하는 것에 의해, 상술한 생성 올레핀으로부터 원료 올레핀을 제조하는 것도 가능하다.
- [0061] 2종류 이상의 올레핀을 원료로 하여 메타세시스 반응에 의해 새로운 올레핀을 제조하는 경우, 원료 중에 함유되는 올레핀의 몰비는 특별히 한정되지 않지만, 2종류 이상의 올레핀 중에 에틸렌이 함유되는 경우에는, 원료 올레핀 중에 함유되는 에틸렌의 함유율을 다른 올레핀보다 과잉으로 하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 에틸렌과 2-부텐으로부터 프로필렌을 얻는 반응의 경우, n-부텐(1-부텐과 2-부텐의 합계)에 대한 에틸렌의 몰비(에틸렌/n-부텐)는, 통상은 1~50의 범위 내, 바람직하게는 1~5정도의 범위 내로 설정한다. 이 비가 너무 작으면 부텐끼리의 반응이 우선되고, 또한 이 비가 지나치게 크면 미반응 에틸렌을 회수하기 위해서 다대한 설비와 에너지를 필요로 한다.
- [0062] 본 발명의 메타세시스 반응을 이용한 올레핀의 제조 방법에서는, 고정상, 유동상, 현탁상, 봉단(棚段) 고정상과 같은 여러 가지의 방식으로 메타세시스 촉매와 원료 올레핀을 접촉시킬 수 있다.
- [0063] 예를 들면, 이 반응에 있어서 고정상 유통 장치에 촉매를 충전하는 경우, Journal of Molecular Catalysis 28 권 117페이지(1985년)에 기재되어 있듯이, 촉매와 조촉매를 물리적으로 혼합하여 충전해도 좋고, 원료 공급 방향에 가까운 쪽으로부터, 조촉매, 촉매의 순서로 충전해도 좋다. 또한, 이들을 조합한 방법도 들 수 있다.

- [0064] 본 발명의 메타세시스 반응을 사용한 올레핀의 제조 방법에서는, 촉매층을 흐르는 가스의 공탑속도를, 0.01~2.0m/초의 범위 내로 설정한다. 또한, 이 촉매층 내를 흐르는 가스의 공탑속도의 하한치를 0.014m/초로 설정하여, 상한치를 1.5m/초로 설정하여 이 범위 내에서 메타세시스 반응을 실시하는 것이 바람직하다.
- [0065] 여기서 공탑속도란, 공업적인 규모로 메타세시스 반응을 실시할 때에 촉매 분리가 용이한 고정상 반응 장치로 플러그 플로우적인 흐름을 실현할 수 있는 경우를 대표로 하여 설명하면, 이 때의 반응 장치의 내경을 Di(m), 원료의 공급량을 Fv(m<sup>3</sup>/초)로 하면, 공탑속도(Uavg)는 다음 식(1)로 나타낼 수 있다.
- [0066] [수 1]
- [0067] 
$$U_{avg}(m/초) = F_v / [\pi \times (D_i/2)^2] \dots (1)$$
- [0068] 즉, 이 공탑속도(Uavg)는, 메타세시스 촉매 및 조촉매를 통과할 때의 가스(원료 가스)의 유속이다.
- [0069] 종래부터 실시되고 있는 메타세시스 반응에 있어서의 공탑속도는 촉매와 원료 올레핀과의 접촉을 보다 확실하게 실시하기 위해서, 저속으로 설정되어 있고, 따라서, 원료 올레핀과 메타세시스 촉매 및 조촉매와의 접촉 시간은 비교적 장시간이었다. 이 때문에 수소 가스를 공존시킨 경우에는, 올레핀의 수첨 반응도 진행하고, 파라핀류의 생성율이 무시할 수 없을 정도로 높아져 있었다고 생각된다.
- [0070] 한편, 원료 올레핀과 메타세시스 촉매 및 조촉매와의 접촉 시간을 큰폭으로 단축해도, 올레핀의 재조합 반응은 완결하고, 그 이상의 촉매와의 접촉은, 올레핀의 수첨에 의한 파라핀의 생성을 초래할 뿐이다. 이러한 이유로 부터 본 발명에 있어서의 공탑속도의 하한은, 상기와 같이, 종래 기술과 비교하면 매우 고속으로 설정되어 있다. 또한, 공탑속도의 상한치는, 메타세시스 반응을 완결하기 위한 원료 올레핀과 촉매와의 접촉 시간의 최단 시간을 나타내고, 이 이상 공탑속도를 높게 하면, 메타세시스 반응이 충분히 진행하지 않는다.
- [0071] 상기 공탑속도는, 총촉매 중량(메타세시스 촉매와 조촉매의 합계 중량)에 대한 1시간 당의 원료 공급량(WHSV: 1/시간)이 통상은 0.1~50h<sup>-1</sup>의 범위, 바람직하게는 0.5~30h<sup>-1</sup>의 범위 내에서 유효하다. 이 원료 공급량(WHSV)이 상기 하한을 하회하면 메타세시스 촉매 및 조촉매와의 접촉 시간이 길어져 파라핀의 부생량이 많아지고, 또한 상기 상한을 상회하면 메타세시스 반응이 충분히 진행하지 않는다.
- [0072] 본 발명에서는, 메타세시스 반응기에 원료 올레핀을 도입하지만, 이 원료 올레핀과 함께, 소량의 수소 가스를 공존시키는 것이 바람직하다. 여기서 첨가되는 수소 가스는, 공급되는 가스 전체 용량(원료 올레핀 가스와 수소 가스와의 총용량) 중에 통상은 0.05~10용량%, 바람직하게는 0.08~5용량%의 범위 내로 설정된다. 이와 같이 소량의 수소 가스를 도입하는 것에 의해 메타세시스 촉매 활성을 장시간 유지할 수 있지만, 상기 범위를 일탈하여 적으면 수소 가스를 첨가한 효과가 발현하지 않고, 또한, 상기 범위를 일탈하여 많으면, 미반응 수소의 분리 공정에 있어서의 부하가 커진다. 또한, 상기와 같은 양으로 수소 가스를 도입해도, 파라핀의 부생량에 두드러진 증가는 확인되지 않고, 메타세시스 촉매의 촉매 활성이 장기간 유지된다. 이와 같이 메타세시스 촉매의 활성이 저하하기 어렵기 때문에, 공탑속도를 상술한 범위 내로 해도 유효하게 메타세시스 반응이 진행되는 것으로 생각된다.
- [0073] 이러한 수소 가스는, 통상은 가스상(狀)으로 연속적으로 공급하는 것이 일반적이지만, 메타세시스 반응 개시시에 수소 가스를 첨가한 후, 반응 중에는 수소 가스의 공급을 정지하고, 어느 일정시간 후에 재차 수소 가스를 공급하는 간헐적인 공급이라도 좋다.
- [0074] 또한, 본 발명에 있어서는, 원료 올레핀 및 수소 가스를 메타세시스 촉매 및 조촉매와 접촉시켜, 생성하는 경비유분과 함께 수소 가스를 회수할 수 있고, 이와 같이 하여 탑정부(塔頂部)로부터 회수된 수소 가스를 반복하여 공급할 수도 있다.
- [0075] 이와 같이 적어도 촉매의 환원 처리에 사용한 수소 가스를 질소 치환한 때의 잔류 수소가 반응기에 도입되었다고 해도, 극히 초기에는 수소첨가 효과는 보여질 수 있으나, 새로운 수소의 공급이 없는 경우에는, 메타세시스 촉매의 활성은 점차 저하하여, 마침내는 수소 가스를 첨가하지 않는 경우의 반응 성적과 동등해진다. 따라서, 본 발명의 메타세시스 반응을 이용한 올레핀의 제조 방법을 실시할 때에는, 일정량의 수소 가스를, 반응계에 계속 공급하는 것에 의해, 메타세시스 촉매 및 조촉매를 장기간에 걸쳐 안정하게 계속 사용할 수 있다.
- [0076] 반응 온도는, 통상은, 100~500℃, 바람직하게는 130~350℃의 범위이다. 반응 온도가 극단적으로 너무 낮으면 반응속도가 저하하고, 반응 생성물의 생산성이 저하한다. 한편, 반응 온도가 극단적으로 너무 높으면 부반응 등이 진행하고, 파라핀 등의 부생의 생성량이 증대함과 동시에, 촉매의 열화가 촉진된다.

- [0077] 본 발명에서는, 원료로서 사용하는 올레핀 및 수소 가스를 통상은 100~300℃ 정도의 온도로 예비 가열한 후, 통상은 기체 상태로, 올레핀을 메타세시스 촉매 및 조촉매가 충전된 반응 장치에 도입한다.
- [0078] 상기와 같은 온도 조건에 있어서의 반응 압력은, 감압, 가압, 및 상압의 어느 상태로 실시하는 것도 가능하다. 반응 효율(단위 체적 당의 반응 효율)의 관점에서, 통상은, 0.1~200기압이며, 바람직하게는 0.5~100기압이다. 상기의 범위 내로 하는 것에 의해 메타세시스 반응이 원활히 진행하지만, 압력이 너무 높으면, 고압에서 견딜 수 있는 반응 장치가 필요해지는 등, 설비의 점에서 불리하다.
- [0079] 본 발명의 메타세시스 반응을 이용한 올레핀의 제조 방법에서는, 특단 반응 용매, 회석 기체 등의 존재를 필요로 하는 것은 아니지만, 반응계 내에 촉매 및 원료에 대해서 불활성인 용매 혹은 기체가 존재하고 있어도 좋다. 구체적으로는, 전술한 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄 등의 알칸, 질소 및 헬륨 등의 불활성 기체가 회석체에 존재하고 있어도 좋다. 또한 반응의 제어 등을 위해 이러한 성분을 반응계에 존재시키는 것도 가능하다.
- [0080] 상기와 같이 하여 메타세시스 반응을 실시한 후, 반응 생성물을 상기 촉매, 원료 올레핀, 수소 가스 등으로부터 분리 회수한다. 즉, 목적 생성물인 올레핀은, 반응 혼합물보다 증류·추출·흡착과 같은 공지의 방법에 따라 분리되고, 또한, 미반응 원료는 회수하여, 다시 반응계에 리사이클하여 사용할 수도 있다.
- [0081] 본 발명의 메타세시스 반응을 이용한 올레핀의 제조 방법은, 액상, 기상, 기체-액혼합상의, 어느 형태에서도 실시하는 것이 가능하지만, 반응 효율적인 관점에서 기상 반응으로 실시하는 것이 바람직하다.
- [0082] 본 발명의 올레핀의 제조 방법에 있어서는, 생성 올레핀의 생산량을 유지하기 위해서, 반응기를 2개 이상 병렬로 나란히 놓아, 하나의 반응기 내에 있는 메타세시스 촉매 및 조촉매를 가열한 공기 또는 질소 회석 공기를 이용하여 재생하는 사이에, 나머지의 반응기로 메타세시스 반응에 의한 올레핀의 제조를 실시할 수 있다. 이러한 방식은 통상 회전목마 방식이라 칭해지고 있고, 본 발명에서는 이 회전목마 방식에 의해 효율 좋게 올레핀을 제조할 수 있다. 또한 반응기가 3개 있는 경우, 다른 반응기 2개를 직렬로 이어, 생산량의 변동을 줄이는 방법을 취해도 좋다. 또한 유동상(床) 유통 반응 방식이나 이동상(床) 반응 방식으로 실시하는 경우에는, 반응기로부터 연속적 또는 단속적으로, 일부 또는 모든 촉매를 빼내고, 상당하는 분(分)을 보충하는 것에 의해 일정한 활성을 유지하는 것이 가능하다.
- [0083] 본 발명의 메타세시스 반응을 이용한 올레핀의 제조 방법에 있어서는, 메타세시스 촉매 및 조촉매는, 시간의 경과와 함께 그 촉매 활성이 저하한다. 이와 같이 촉매 활성이 저하한 촉매는, 촉매 재생을 실시하여 촉매의 활성을 회복할 수 있다. 일반적으로는 질소 가스로 흡착한 올레핀을 퍼지하고, 그 후 300℃ 이상의 온도에 있어서 공기 또는 질소 회석 공기로 산화하고, 금속이 텅스텐, 몰리브덴인 경우, 또한 이후에 수소 가스 혹은 일산화탄소 등의 환원성 가스로 환원 처리를 실시하는 것에 의해, 촉매를 재활성화할 수 있다.

**실시예**

- [0085] 이하에 이 발명을 실시예에 의해 설명하지만, 이 발명은, 이들 실시예에 의해 조금도 한정되는 것은 아니다.
- [0086] [실시예 1]
- [0087] 메타텅스텐산암모늄(Aldrich사 제) 8.3g을 증류수 1리터에 용해시키고, 이 용액에 후지실리시아사 제 실리카겔 Q-10(표면적 300㎡/g, 세공 용적 1ml/g, 150~500μm) 50g을 투입하여 현탁시켜, 실온에서 30분 교반한 후, 증발기(evaporator)로 물을 증류제거했다.
- [0088] 얻어진 백색 고체를 공기 분위기 하 550℃에서 6시간 소성했다. 얻어진 소성체를 촉매 WQ-10으로 한다.
- [0089] 또한, 산화 마그네슘(교와화학(주) 제 교와마그 150(등록상표))은 미분상이므로, 유압식 프레스기로 200kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 3분간 유지하는 것에 의해 압축 성형하고, 이것을 분쇄 후, 분급하여 150~500μm의 입경으로 했다.
- [0090] 이와 같이 하여 조제한 12g의 촉매 WQ-10과 48g의 산화 마그네슘을 물리적으로 혼합하여, 외경 18mm, 내경(Di) 16mm, 길이 1000mm의 SUS제 튜브의 중심부분에 충전하고, 이 튜브의 상부 및 하부에 α-알루미나볼을 충전하여 메타세시스 반응의 반응기로 했다.
- [0091] 이 때의 촉매층 높이는 0.5m이다.
- [0092] 반응 전에 이하의 순서로 전 처리를 실시했다. 반응기의 상부로부터 상압 질소 가스를 100ml/분간의 유량으로 유통시키고, 500℃로 승온하여 1시간 유지했다. 뒤이어, 상압 수소 가스를 20ml/분간의 유량 및 질소 가스를 80ml/분간의 유량으로 도입하고, 상기와 동일하게 500℃의 온도에서 30분 유통시킨 후, 재차 질소 가스를

100ml/분간의 유량으로 흘리면서, 500℃에서 2시간 유지하고, 그 후, 질소 가스를 흘리면서 300℃로 강온했다.

- [0093] 미리 액화 1-부텐(순도 99%, 미츠이화학(주) 제)을  $\gamma$ -알루미나(스미토모화학(주) 제 NKHD-24)에 의해 흡착 처리하여 불순물을 제거한 알루미나 흡착 처리 액화 1-부텐을 준비했다.
- [0094] 전 처리 종료후, 에틸렌 및 수소를 25℃, 상압에 있어서의 유속으로 환산하여 각각 1.87리터/분간, 31.6ml/분간의 속도로 공급하고, 반응기 내의 압력이 3.5MPa가 되도록 배압변(back pressure valve)을 조절했다.
- [0095] 다음에, 상기 정제를 실시한 액화 1-부텐을, 메타세시스 반응기의 앞에 배치한 예열기(200℃)에 2.88g/분간의 속도로 공급하고, 예열기를 통과하여 기화한 1-부텐가스를 에틸렌, 수소와 함께 반응기에 공급하는 것에 의해 반응을 개시했다.
- [0096] 이 때의 반응기 내(300℃, 3.5MPa)에 있어서의 원료의 공급량(Fv)은  $2.87 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{초}$ 이다. 이 조건은 원료 공급 중량(g/h)의 총축매 중량(g)에 대한 공급 비율 WHSV로 나타내면,  $5\text{h}^{-1}$ 로 나타낼 수 있고, 또한 원료 중의 수소 농도는 1용량%에 상당하고, 또한 메타세시스 반응기 내경(Di)과 원료의 공급량(Fv)으로부터 다음 식(1)로 구한 반응기 내의 공탐속도(Uavg)는, 0.014m/초였다.
- [0097] [수 2]
- [0098] 
$$U_{avg}(\text{m}/\text{초}) = F_v / [\pi \times (D_i/2)^2] \dots (1)$$
- [0099] 반응 생성물을 배압변을 거쳐 상압으로 된 상태에서 자동 채취하고, 이렇게 하여 얻어진 샘플에 관하여 가스 크로마토그래피를 사용하여 온라인 분석을 실시했다.
- [0100] 그 결과, 반응 개시 3시간 후의 조성에서, 공급한 1-부텐의 양으로부터, 출구 가스 중의 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐, 및 1-부텐을 합계한 양을 공제한 부텐 전화율은, 70%였다.
- [0101] 이 때의 부텐 기준의 프로필렌 선택율은 88%이고, 그 밖에 소량의 펜텐 및 헥센이 생성하고 있었다.
- [0102] 이 때 공급한 수소의 2할이 에탄 및 프로판의 부생에 소비되고 있었다. 또한 이 후 40시간 반응을 계속했지만, 부텐 전화율의 저하는 보여지지 않았다.
- [0103] 이와 같이 공탐속도가 0.014m/초의 조건에서는, 1%용량의 수소를 첨가하는 것에 의해 반응 활성의 지속성이 비약적으로 성장하는 동시에, 첨가한 수소에 의한 파라핀의 부생을 큰폭으로 억제할 수 있었다.
- [0104] [비교예 1]
- [0105] 실시예 1에 있어서, 촉매 WQ-10을 0.6g과, 산화 마그네슘을 2.4g을 물리적으로 혼합하고, 외경 18mm, 내경(Di) 16mm, 길이 400mm의 SUS제 메타세시스 반응 장치에 촉매를 충전하고, 동일한 방법으로 전 처리를 실시했다.
- [0106] 알루미나 흡착 처리 액화 1-부텐을 0.145g/분간, 에틸렌을 25℃, 상압에 있어서의 유속으로 환산하여 87ml/분간의 속도로 유통시키고, 수소의 공급을 정지한 것 이외에는 동일하게 3.5MPa, 300℃에 있어서 가압 유통 반응을 실시했다.
- [0107] 이 조건은 원료 공급 중량(g/h)의 총축매 중량(g)에 대한 공급 비율 WHSV로 나타내면,  $5\text{h}^{-1}$ 로 나타낼 수 있고, 또한 원료 중의 수소 농도는 0용량%, 또한 반응기 내경(Di)과 원료의 공급량(Fv)으로부터 상술한 식(1)에서 구한 반응기 내의 공탐속도(Uavg)는 0.0007m/초이다.
- [0108] 반응 생성물을 배압변을 거쳐 상압으로 된 상태에서 자동 채취하고, 이렇게 하여 얻어진 샘플에 관하여 가스 크로마토그래피를 이용하여 온라인 분석을 실시했다.
- [0109] 반응 개시 1시간째의 조성 분석 결과를 기초로, 공급한 1-부텐의 양으로부터 출구 가스 중의 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐, 및 1-부텐을 합계한 양을 공제한 부텐 전화율은, 70%였다. 이 때의 부텐 기준의 프로필렌 선택율은 88%이고, 그 밖에 소량의 펜텐 및 헥센이 생성하고 있었다.
- [0110] 이 때 에탄 및 프로판의 부생은 보여지지 않았지만, 반응 개시 후 10시간에 부텐의 전화율은 0%로 감소했다.
- [0111] [비교예 2]
- [0112] 비교예 1에 있어서, 6g의 WQ-10과 24g의 산화 마그네슘을, 외경 18mm, 내경(Di) 16mm, 길이 700mm의 SUS제 튜브에 충전한 원료 정제기를 예열기의 앞에 설치하고, 질소 가열, 수소 환원, 재차의 질소 가열을 실시한 후, 실

온까지 강온했다. 원료 정제기내를 1-부텐이 통과하는 것에 의해, 부텐 중의 부타디엔 등의 불순물을 완전하게 흡착 제거한 것 이외에는 비교예 1과 동일하게 반응을 실시했다.

- [0113] 반응 생성물을 배압변을 거쳐 상압으로 된 상태에서 자동 채취하고, 이렇게 하여 얻어진 샘플에 관하여 가스 크로마토그래피를 이용하여 온라인 분석을 실시했다.
- [0114] 반응 개시 1시간째의 조성 분석 결과를 기초로, 공급한 1-부텐의 양으로부터 출구 가스 중의 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐, 및 1-부텐을 합계한 양을 공제한 부텐 전화율은, 70%였다. 이 때의 부텐 기준의 프로필렌 선택율은 88%이고, 그 밖에 소량의 펜텐 및 헥센이 생성하고 있었다. 이 때 에탄 및 프로판의 부생은 보여지지 않고, 또한, 반응 개시 후 20시간에 부텐의 전화율은 전혀 변화하지 않았다.
- [0115] 이와 같이 비교예 2의 결과로부터, 원료 부텐 중의 피독물질을 철저히 제거하면 촉매의 활성 유지 시간은 연장되지만, 철저한 제거 방법은 공업적으로는 비용이 너무 든다.
- [0116] 본 발명에서는  $\gamma$ -알루미나를 사용하여 원료로 되는 1-부텐의 정제를 실시한 후의 1-부텐을 원료로서 사용하고 있지만, 원료로서 사용하는 1-부텐의 정제 정도를 높게 하면, 메타세시스 촉매의 활성 시간을 장시간 유지할 수 있다. 그러나, 이러한 원료 성분의 정제에는 다대한 비용이 들어, 본 발명의 실시예 1에서 실시하고 있는  $\gamma$ -알루미나로 1-부텐을 처리하는 정도의 처리 방법으로 처리한 원료를 이용하는 것에 의해, 공업적으로 충분한 채산성으로 메타세시스 반응을 실시할 수 있다.
- [0117] [비교예 3]
- [0118] 비교예 1에 있어서, 메타세시스 반응 장치에의 수소 가스의 공급량을 25℃, 상압에 있어서의 유속으로 환산하여 1.5ml/분간으로 변경한 이외, 즉 반응 원료에 대해서 수소 가스의 공급량을 1용량% 첨가하여 반응을 실시한 것 이외에는 동일하게 실시했다.
- [0119] 반응 개시 3시간 후의 조성에서, 공급한 1-부텐의 양으로부터, 출구 가스 중의 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐, 및 1-부텐을 합계한 양을 공제한 부텐 전화율은, 70%였다. 이 때의 부텐 기준의 프로필렌 선택율은 88%이고, 그 밖에 소량의 펜텐 및 헥센이 생성하고 있었다. 이 때 공급한 수소의 90%가 에탄 및 프로판의 부생에 소비되고 있었다. 또한 이 후 20시간 반응을 계속했지만, 부텐 전화율의 저하는 보여지지 않았다.
- [0120] [비교예 4]
- [0121] 비교예 3에 있어서, 반응기에 수소 가스 0.7ml/분간, 즉 반응 원료에 대해서 0.5용량% 첨가하고 반응을 실시한 것 이외에는 동일하게 실시했다. 반응 개시 3시간 후의 조성에서, 공급한 1-부텐의 양으로부터, 출구 가스 중의 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐, 및 1-부텐을 합계한 양을 공제한 부텐 전화율은, 70%였다.
- [0122] 이 때의 부텐 기준의 프로필렌 선택율은 88%이고, 그 밖에 소량의 펜텐 및 헥센이 생성하고 있었다. 이 때 공급한 수소의 90%가 에탄 및 프로판의 부생에 소비되고 있었다. 또한 이후 20시간 반응을 계속했지만, 부텐 전화율의 저하는 보여지지 않았다.
- [0123] 이와 같이, 반응에 수소를 첨가하면, 부타디엔의 제거가 불충분한 원료를 사용해도 반응 활성의 유지를 개선할 수 있지만, 첨가한 수소에 의한 파라핀의 부생이 병발(併發)하고, 이것은 수소량의 조정만으로는 회피되어 있지 않다.
- [0124] [비교예 5]
- [0125] 비교예 1에 있어서, 촉매 WQ-10의 사용량을 1.2g으로 하고, 산화 마그네슘의 사용량을 4.8g으로 하고, 또한 원료인 액화 1-부텐의 공급량을 0.29g/분간의 비율로 유통시키고, 에틸렌 및 수소를 25℃, 상압에 있어서의 유속으로 환산하여 각각 180ml/분간, 3ml/분간의 속도로 유통시킨 것 이외에는 동일하게, 3.5MPa, 300℃에 있어서 가압 유통 반응을 실시했다.
- [0126] 이 조건은 원료 공급 중량(g/시간)의 총촉매 중량(g)에 대한 공급 비율 WHSV로 나타내면,  $5h^{-1}$ 로 나타낼 수 있고, 또한 원료 중의 수소 농도는 1용량%, 또한 반응기 내경(Di)과 원료의 공급량(Fv)으로부터 상술한 식(1)로 구한 반응기 내의 공탑속도(Uavg)는 0.0014m/초이다.
- [0127] 반응 개시 3시간 후의 조성에서, 공급한 1-부텐의 양으로부터, 출구 가스 중의 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐, 및 1-부텐을 합계한 양을 공제한 부텐 전화율은, 70%였다. 이 때의 부텐 기준의 프로필렌 선택율은 88%이고, 그 밖에 소량의 펜텐 및 헥센이 생성하고 있었다. 이 때 공급한 수소의 88%가 에탄 및 프로판의 부생에 소비되고 있

었다. 또한 이후 20시간 반응을 계속했지만, 부텐 전화율의 저하는 보여지지 않았다. 이와 같이, 공탑속도를 0.0014m/초까지 올려도, 동등의 반응 활성, 및 활성의 유지를 얻을 수 있지만, 첨가한 수소에 의한 파라핀의 부생을 억제하는 효과는 거의 확인할 수 없다.

[0128] [실시예 2]

[0129] 실시예 1에 기재된 방법과 동일한 방법으로 조제한  $WO_3/SiO_2$ 와 산화 마그네슘을, 각각 성형했다. 이  $WO_3/SiO_2$  성형품 180g과, 산화 마그네슘 성형품 550g을 물리 혼합하고, 외경 48.6mm, 내경 41.2mm, 길이 2m의 SUS계 원통형 반응기에 충전하고, 또한 그 상부에 산화 마그네슘 성형품 240g을 충전했다. 반응기의 상부 및 하부에는 알루미늄 나뭇을 충전하고, 촉매층을 고정했다. 이 때의 촉매층 높이는 약 1m였다.

[0130] 상압 하, 반응기의 상부로부터 질소 가스를 10.2리터/분간의 유량으로 유통시키고, 550℃까지 승온하고, 약 10시간 유지했다. 뒤이어, 동일 온도로 수소 가스를 1.5리터/분간의 유량 및 질소 가스를 14.7리터/분간의 유량으로 3시간 유통시켜 촉매를 환원한 후, 재차 질소 가스를 10.2리터/분간의 유량으로 흘리면서, 550℃에서 24시간 유지하고, 그 후, 질소 가스를 흘리면서 반응 온도인 300℃까지 강온했다.

[0131] 다음에, 질소 가스에서 반응 가스로 바꾸고, 배압변의 조절에 의해 반응기 내를 2.7MPa로 보압(保壓)하여 반응을 개시했다.

[0132] 반응 가스는, 에틸렌, 탄소 원자를 4개 가지는 물질의 혼합물(이하 「C4혼합물」이라고도 기재한다.) 및 수소로 구성된다. C4혼합물 중에는, 2-부텐(시스체, 트랜스체를 포함한다), 1-부텐 이외에 이소부텐, 이소부탄, n-부탄이 포함되어 있었다. 전형적인 C4혼합물의 조성은, 2-부텐과 1-부텐의 합계인 n-부텐을 50~60중량% 포함하고 있었다.

[0133] 에틸렌 및 C4혼합물을 각각 2.1kg/시간, 4.7kg/시간의 속도로 공급하고, 수소를 25℃, 상압에 있어서의 유속으로 환산하여 40리터/시간의 속도로 공급했다. 300℃, 2.7MPa에 있어서의 원료의 총공급량(Fv)은  $7.6 \times 10^{-5} m^3/초$ 이다. 이 조건은 총원료 공급 중량(g/h)의 총촉매 중량(g)에 대한 공급 비율 WHSV로 나타내면,  $7h^{-1}$ 로 나타낼 수 있고, 또한 총원료 중의 수소 농도는 1용량%에 상당하고, 또한 메타세시스 반응기 내경(Di)과 원료의 총공급량(Fv)으로부터 상술한 식(1)로 구한 반응기 내의 공탑속도(Uavg)는, 0.055m/초였다.

[0134] 배압변의 앞에서 분기한 샘플링 라인으로부터 생성 가스를 채취하고, 가스 크로마토그래피를 사용하여 정기적으로 분석을 실시했다.

[0135] 그 결과, 반응 개시 24시간 후의 조성에서, 공급한 C4혼합물 중의 1-부텐과 2-부텐의 합계량으로부터, 출구 가스 중의 2-부텐 및 1-부텐을 합제한 양을 공제하여 구한 부텐 전화율은, 68.5%였다. 이 때 공급한 수소의 2할이 에탄 및 프로판의 부생에 소비되고 있었다. 또한 계속하여 반응을 실시한 바, 반응 개시 500시간 후에 있어서의 부텐 전화율은 58%였다.

[0136] [실시예 3]

[0137] 실시예 2에 있어서, 메타세시스 반응기에의 수소 가스의 공급량을 25℃, 상압에 있어서의 유속으로 환산하여 12리터/시간으로 변경한 것 이외, 즉 총원료 공급량에 대해서 수소 가스의 공급량을 0.3용량%로 변경한 것 이외에는 동일하게 실시했다.

[0138] 반응 개시 24시간 후의 부텐 전화율은, 68.5%였다. 이 때 공급한 수소 2할이 에탄 및 프로판의 부생에 소비되고 있었다. 또한 계속하여 반응을 실시한 바, 반응 개시 500시간 후에 있어서의 부텐 전화율은 53%였다.

[0139] [실시예 4]

[0140] 실시예 2에 있어서, 산화 마그네슘 성형품을, 하이드로탈사이트를 소성하여 얻은 산화 마그네슘/산화 알루미늄 고용체( $MgO/Al_2O_3$ ) 성형품(자사 체)으로 변경한 것 이외에는 동일하게 실시했다.

[0141] 반응 개시 24시간 후의 부텐 전화율은, 71%였다. 이 때 공급한 수소 2할이 에탄 및 프로판의 부생에 소비되고 있었다. 또한 계속하여 반응을 실시한 바, 반응 개시 500시간 후에 있어서의 부텐 전화율은 65%였다.

[0142] [비교예 6]

[0143] 실시예 2에 있어서, 수소를 첨가하지 않는 것 이외에는 동일한 방법으로 실험을 실시했다.

[0144] 반응 개시 24시간 후의 부텐 전화율은 70%였지만, 반응 개시 500시간 후에 있어서의 부텐 전화율은 40%까지 저하했다.

[0145] 실시예 2~4 및 비교예 6의 결과로부터, 공탐속도가 0.055m/초의 조건에서는, 수소를 첨가하는 것에 의해 반응 활성의 지속성이 비약적으로 신장하는 동시에, 첨가한 수소에 의한 파라핀의 부생을 큰폭으로 억제할 수 있는 것을 알았다.

**산업상 이용 가능성**

[0146] 본 발명의 방법에 의하면, 텅스텐, 몰리브덴, 레늄, 니오브, 탄탈 및 바나듐으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 금속 원소를 포함하는 촉매와, 주기율표 제 Ia족(알칼리 금속), 제 IIa족(알칼리토류 금속), 제 IIb족 및 제 IIIa로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속 원소를 포함하는 염기성 화합물의 조촉매를 가지는 촉매층에, 수소 가스의 존재하에, 올레핀을 도입하고, 그 도입한 올레핀과는 다른 구조의 올레핀을 제조하는 메타세시스 반응에 의해 상이한 올레핀을 제조하는 방법에 있어서, 상기 촉매층을 흐르는 가스의 공탐속도를, 0.01~2.0m/초의 범위 내로 설정하는 것에 의해, 파라핀을 생성하는 부반응을 억제하면서, 높은 수율로 목적으로 하는 올레핀을 제조할 수 있다.

[0147] 그리고, 본 발명에 의하면, 예를 들면 프로필렌을 얻고자 하는 경우, 프로필렌 순도를 저하시키는 프로판의 생성을 억제할 수 있고, 또한 미반응 에틸렌을 리사이클할 때에 계내에 농축·축적하는 에탄의 양이 적기 때문에, 부생인 에탄과 같은 파라핀의 분리에 다대한 에너지를 요구할 필요가 없고, 안전상, 프로세스상 및 경제상 현저하게 우위로 올레핀류를 생산할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0084] [도 1] 실시예 1, 실시예 2, 비교예 3 및 비교예 5에 있어서의 반응기 내의 공탐속도와 파라핀의 생성에 사용된 수소 소비량과의 관계를 나타낸 그래프이다.

**도면**

**도면1**

