



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년05월02일
C07C 4/06 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0714257
C07C 11/04 (2006.01)	(24) 등록일자	2007년04월26일

(21) 출원번호	10-2005-7013680	(65) 공개번호	10-2005-0097513
(22) 출원일자	2005년07월25일	(43) 공개일자	2005년10월07일
심사청구일자	2005년07월25일		
번역문 제출일자	2005년07월25일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2004/000676	(87) 국제공개번호	WO 2004/072002
국제출원일자	2004년01월27일	국제공개일자	2004년08월26일

(30) 우선권주장	JP-P-2003-00037318	2003년02월14일	일본(JP)
	JP-P-2003-00150857	2003년05월28일	일본(JP)

(73) 특허권자      미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2

(72) 발명자      행 팔라  
일본국 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠가부시키키  
가이샤 내

우메노 미치야키  
일본국 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠가부시키키  
가이샤 내

무라이시 데루오  
일본국 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠가부시키키  
가이샤 내

다카이 도시히로  
일본국 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠가부시키키  
가이샤 내

(74) 대리인      문두현  
문기상

(56) 선행기술조사문헌  
국제공개특허공보 WO 01/90279(2001.11.29 공개) \*  
\* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 이숙주

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 저급 올레핀의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 제올라이트 촉매를 사용하여, 탄소수 4 내지 12의 올레핀을 함유하는 탄화수소를 접촉분해하여, 에틸렌 및 프로필렌을 주성분으로 하는 저급 올레핀을 제조할 때, 촉매 활성을 저하시키는 디엔류를 비교적 많이 함유하는 원료이에도 수소, 포화 탄화수소, 방향족 탄화수소 및 코크스 등의 부산물의 생성을 억제하여, 장기적으로 촉매의 열화가 적고, 에틸렌 및 프로필렌을 선택적으로 또한 고생산성으로 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명은 올레핀을 포함하는 탄화수소 원료를 촉매를 사용하여 접촉분해시킴으로써, 원료보다 저급인 올레핀을 제조하는 방법으로서, 원료 중 적어도 1종의 탄소수 4 내지 12의 올레핀을 함유하고, 또한 10 내지 70 wt%의 적어도 1종의 탄소수 1 내지 12의 포화 탄화수소를 함유하는 원료를 MFI형 제올라이트 촉매를 함유하는 촉매의 존재하 및 0.05 내지 2 MPa의 반응 압력하, 촉매 단위 중량당 원료의 공급 속도 (WHSV)가 32 내지 256 hr<sup>-1</sup>, 반응 온도 400 내지 580℃에서 접촉시키는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법을 제공한다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

올레핀을 포함하는 탄화수소 원료를 촉매를 사용하여 접촉분해시킴으로써, 원료보다 저급인 올레핀을 제조하는 방법으로서, 원료 중 적어도 1종의 탄소수 4 내지 12의 올레핀을 함유하고, 또한 10 내지 70 wt%의 적어도 1종의 탄소수 1 내지 12의 포화 탄화수소를 함유하는 원료를 MFI형 제올라이트 촉매를 함유하는 촉매의 존재하 및 0.05 내지 2 MPa의 반응 압력하, 고정상에 의해, 촉매 단위 중량당 원료의 공급 속도 (WHSV)가 32 내지 256 hr<sup>-1</sup>, 반응 온도 400 내지 580℃에서 접촉시킴에 의한 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 올레핀을 포함하는 탄화수소 원료를 촉매를 사용하여 접촉분해시킴으로써, 원료보다 저급인 올레핀을 제조하는 방법으로서, 반응기의 출구에서의 반응 생성 유출물에 함유되는 펜텐의 프로필렌에 대한 중량비가 0.20 내지 0.80인 것을 특징으로 하는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 MFI형 제올라이트 촉매의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 120 초과 5000 이하인 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 원료 중의 탄소수 1 내지 12의 포화 탄화수소의 함유량이 10 내지 60 wt%인 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 접촉분해의 반응 온도가 480 내지 580℃인 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.

**청구항 6.**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 원료의 촉매 단위 중량당 원료의 공급 속도 (WHSV)가 40 내지 256 hr<sup>-1</sup>인 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.

**청구항 7.**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 원료 중에 적어도 1종 함유되는 올레핀이 탄소수 4 내지 8의 올레핀인 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.

**청구항 8.**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 원료 중에 함유되는 포화 탄화수소가 탄소수 1 내지 8의 포화 탄화수소인 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.

**청구항 9.**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 원료 중 2 wt% 이하의 디엔이 함유되는 에틸렌 및 프로필렌의 제조 방법.

**명세서****기술분야**

본 발명은 탄소수 4 내지 12의 올레핀류로부터, 촉매를 사용하여 접촉분해함으로써, 원료보다 저급인 올레핀, 특히 에틸렌 및 프로필렌을 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

에틸렌 및 프로필렌은 각종 화학품과 수지의 기초 원료로서 중요한 물질이다. 종래, 이들 올레핀은 나프타 크래커에서 열 또는 촉매적인 분해로 얻어지고 있지만, 그 생성비는 1 대 0.6 부근으로, 에틸렌 또는 프로필렌의 수요와 공급의 괴리를 낳는 근원이 되고 있다. 그래서, 최근에 부텐, 펜텐 등의 이용가치가 적은 성분인 탄소수 4 내지 12의 올레핀류를 포함하는 탄화수소 원료로부터 프로필렌을 선택적으로 얻는 제조법이 중요해지고 있다. 이들 탄소수 4 내지 12의 올레핀류를 포함한 탄화수소 원료를 제올라이트 촉매를 사용하여 접촉전화하는 방법으로는 많은 방법이 알려져 있다. 그러나, 탄소수 4 내지 12의 올레핀을 포함하는 탄화수소 원료를 촉매를 사용하여 접촉분해하여, 에틸렌 및 프로필렌을 고 생산성으로, 또한 장시간에 걸쳐 안정적으로 제조하는 것은 이하에 기술하는 이유에 의해 곤란하였다.

예를 들면, 유럽 특허 제109059호에는 프로톤형 ZSM-5 제올라이트 (MFI 제올라이트의 다른 명칭)를 사용하여 부텐을 접촉분해하여, 프로필렌을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법에는 400와 500℃의 저반응 온도 및 60 hr<sup>-1</sup> 이상의 고 촉매 단위 중량당 원료의 공급 속도 (WHSV)라는 반응 조건이 기재되어 있다. 그러나, 이 방법에서 이용된 원료 부텐 농도는 100%로 높고, 또한 사용한 제올라이트 촉매의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비는 28로 낮기 때문에, 기재되어 있지 않지만, 상기 조건하에서는 코크스의 생성량이 많고, 따라서 촉매의 활성 저하가 빨라서, 장시간 사용할 수 없다.

유럽 특허 제109060호에는 프로톤형 실리칼라이트를 사용하여 부텐을 접촉분해하여, 프로필렌을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 상기 방법에서 사용되고 있는 실리칼라이트가 MFI형 제올라이트 구조를 갖는 제올라이트인 것은 그 후의 연구로 명백해졌다. 그러나, 상기 방법에서 사용된 원료 부텐 농도는 100%로 높고, 고 생산성이 얻어지는 고 촉매 단위 중량당

원료의 공급 속도 (WHSV) 조건하에서는 촉매의 활성 저하는 빠르다. 또한, 실시예에 기재되어 있는 촉매를 장시간 사용할 수 있는 저온 500°C라는 반응 조건에서는 촉매 단위 중량당 원료의 공급 속도 (WHSV)가 6 hr<sup>-1</sup>로 낮고, 따라서 프로필렌과 에틸렌의 생산성이 낮다.

미국 특허 제5,981,819호에는 올레핀 원료에 물을 공존시켜, 500°C 이하의 저반응 온도 조건하, 펜타실형 제올라이트를 사용하여 프로필렌을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 방법에서는 촉매 단위 중량당 원료의 공급 속도 (WHSV)가 1 내지 3 hr<sup>-1</sup> 정도로 낮아서, 프로필렌과 에틸렌의 고 생산성이 얻어지지 않는다.

일본국 특개평 6-73382호 공보에는 프로톤형 ZSM-5의 예가 기재되어 있다. 유동상을 상정한 고 생산성을 얻기 위해, 600°C이라는 고 반응 온도이며, 공급한 원료의 총중량에 대하여 600 PPM에 상당하는 다량의 코크스의 석출이 실시예에 기재되어 있어, 고정상에서 사용하는 경우 촉매의 활성 저하가 빠름이 예상된다.

일본국 특개평 11-246445호 공보 (WO9929805호에 대응), 특개평 11-246869호 공보 (WO9929802호에 대응), 특개평 11-246870호 공보 (WO9929808호에 대응), 특개평 11-246871호 공보 (WO9929804호에 대응), 특개평 11-246872호 공보 (WO9929806호에 대응), 특개평 11-263983호 공보 (WO9929807호에 대응), 특개평 11-267510호 공보 (WO9929421호에 대응), 특개 2001-26786호 공보 (WO0077122호에 대응), 특개 2001-31979호 공보 (WO0077123호에 대응), 특개 2001-31980호 공보 (WO0100749호에 대응), 특개 2001-40369호 공보 (WO0078894호에 대응)와 유럽 특허 1195424호에는 프로톤형 MFI 제올라이트를 사용하여 올레핀류를 함유하는 탄화수소 원료를 접촉분해하여, 에틸렌과 프로필렌을 함유하는 생성물을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

기재된 실시예에 의하면, 이들 방법에서는 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 360 이상인 MFI 촉매가 사용되고, 반응 온도 550°C로 비교적 온화한 반응 조건하에서는 어느 정도 장시간에 걸쳐서 촉매의 활성 저하가 없이 부텐의 접촉분해반응이 행하여짐이 개시되었다. 그러나, 이들 방법에서는 촉매 단위 중량당 원료의 공급 속도 (WHSV)가 30 hr<sup>-1</sup> 이하로 낮고, 따라서 에틸렌 및 프로필렌의 고 생산성이 얻어지지 않는다.

또한, 이 일련의 특허 중에는 원료 중의 디엔 화합물을 수소첨가처리에 의해 줄여 활성 저하를 억제하는 기재가 있고, 디엔 화합물이 촉매의 활성 저하를 가져오므로, 원료 중의 디엔 화합물을 0.1 wt% 이하로 하는 것이 바람직하다고 기재되어 있다. 예를 들면, 특개평 11-246871호 공보 (WO9929804호에 대응)의 기재에 의하면, 원료 중의 디엔 화합물이 0.5 wt%에서는 활성이 안정되지 않고 프로필렌의 수율이 경시적으로 저하한다 (비교 실시예 4, 페이지 16 및 도 8, 페이지 38).

국제 특허 WO0010948호에서는 은으로 이온 교환한 ZSM-5 촉매의 사용이 기재되어 있다. 이러한 수식(修飾)된 MFI 촉매를 사용한 방법에서는 촉매 활성이 저하하고, 그 때문에 600°C로 약간 높은 온도에서 반응을 행해도, 코크스 석출량은 어느 정도 저감되지만, 공급한 원료의 총중량에 대한 코크스 석출량은 예를 들면 74 중량 PPM으로 아직도 많다. 또한, 이 방법에서는 고 촉매 단위 중량당 원료의 공급 속도 (WHSV) 조건하에서 반응을 행하는 것이 곤란하여, 에틸렌과 프로필렌의 고 생산성을 얻을 수 없다.

즉, 보다 높은 반응 온도 조건에서는 코크스의 생성이 가속되어 촉매의 활성이 빠르게 저하하기 때문에, 원료의 공급 속도 (WHSV)를 낮게 해야 하고, 부생하는 수소, 포화 탄화수소 및 방향족 탄화수소의 수율이 증가하는데다가, 에틸렌 및 프로필렌의 고 생산성을 얻을 수 없다. 한편, 수식함으로써, 보다 저 활성의 제올라이트 촉매를 사용하거나, 또는 보다 저 반응 온도의 조건하에서 접촉분해반응을 행하는 경우, 올레핀 원료가 충분히 전화하지 않고 미반응의 원료가 많아져서, 에틸렌 및 프로필렌의 수율이 저하하여, 고 생산성이 얻어지지 않는 결과로 된다. 이러한 조건하에서는 고 생산성을 얻기 위해, 탄소수 4 내지 12의 올레핀 원료를 높은 속도로 공급하면 (고 WHSV), 오히려 코크스의 생성이 가속되어 촉매의 활성이 빠르게 저하하는 결과로 된다.

본 발명은 제올라이트 촉매를 사용하여, 탄소수 4 내지 12의 올레핀을 함유 하는 탄화수소를 접촉분해하여, 에틸렌 및 프로필렌을 주성분으로 하는 저급 올레핀을 제조할 때, 수소, 포화 탄화수소, 방향족 탄화수소 및 코크스 등의 부생을 억제하고, 또한 디엔 화합물이 비교적 많이 함유되는 원료에서도 촉매 상으로의 코크스의 석출을 억제하여, 장기적으로 촉매의 열화가 적고, 에틸렌 및 프로필렌을 선택적으로 동시에 고 생산성으로 제조하는 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

[발명의 개시]

본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위해, 예의 연구를 거듭하였다. 그 결과, 에틸렌 및 프로필렌의 고 선택률, 긴 촉매의 수명을 기대할 수 있는 저 코크스 축적, 고 생산성을 나타내는 제조 기술을 개발하였다.

이 제조 기술은 지금까지 계통적인 검토가 이루어지지 않았던 접촉분해반응의 기구에 관해서 고찰한 결과로 생긴 것이다. 즉, 탄소수 4 내지 12의 올레핀으로부터 에틸렌 및 프로필렌이 생성하는 반응의 기구는 탄소수 4의 올레핀(부텐)과 탄소수가 4를 초과하는 올레핀에서는 크게 다르다. 즉, 탄소수가 4를 초과하는 올레핀에서는 촉매의 산성 활성점에 있어서 카르보 양이온이 발생하여, 탄소-탄소 결합이 절단됨으로써, 보다 저급인 올레핀이 생성된다. 한편, 부텐의 경우에는 문헌 [참조: Applied Catalysis A: General 206 (2001) 57-66] 에 보고되어 있는 올레핀의 이성화 반응 기구를 참고로 이하와 같이 설명할 수 있다.

즉, 부텐의 경우, 우선 이량화에 의해 옥텐이 생성되고, 보다 안정한 2급의 카르보 양이온을 경유하여, 프로필렌과 펜텐으로 된다. 반응 중간체가 안정하기 때문에, 이 반응은 빠르게 진행된다. 그 다음에 생성한 펜텐이 분해하여, 에틸렌과 프로필렌이 얻어지지만, 에틸렌이 생성하기 위해서는 불안정한 1급의 카르보 양이온을 경유하기 때문에, 이 반응은 느리다. 또한, 본 발명자들은 계산 화학 방법을 이용하여 검토한 바, 이 추정이 뒷받침되는 결과를 얻었다. 즉, 부텐으로부터 프로필렌을 얻는 반응에는 복수의 반응이 존재하지만, 그 반응의 진행 용이성에 차이가 있기 때문에, 보다 선택적으로 에틸렌과 프로필렌을 얻기 위해서는 촉매 활성, 반응 온도, 접촉 시간 등의 반응 조건을 정밀하게 제어하여, 바람직한 반응을 선택적으로 진행시키는 것이 중요하다.

본 발명에서는 원료 중 적어도 1종의 탄소수 4 내지 12의 올레핀을 함유하고, 또한 10 내지 70 wt%의 적어도 1종의 탄소수 1 내지 12의 포화 탄화수소를 함유하는 원료를 MFI형 제올라이트 촉매를 함유하는 촉매에, 0.05 내지 2 MPa의 반응 압력하, 촉매 단위 중량당 원료의 공급 속도 (WHSV)가 32 내지 256 hr<sup>-1</sup>, 400 내지 580℃의 반응 온도에서 접촉시킴으로써, 또한 바람직하게는 반응 생성물 유출액 중 펜텐의 프로필렌에 대한 중량비를 0.20 내지 0.80로 제어함으로써, 수소, 포화 탄화수소, 방향족 탄화수소 및 코크스 등의 부생을 억제하고, 또한 디엔 화합물이 비교적 많이 함유되는 원료에서도 촉매 상으로의 코크스의 석출을 억제하여, 에틸렌과 프로필렌의 고 선택성과 생산성 및 긴 촉매 수명이 얻어진다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 9, 10 및 실시예 1에 있어서의 부텐 전화율, 에틸렌, 프로필렌 수율의 경시적 변화를 나타낸다. 마름모꼴을 연결한 그래프는 실시예 9를, 정사각형을 연결한 그래프는 실시예 10을, 원형을 연결한 그래프는 실시예 1을 나타낸다. 또한, 최상단의 그래프가 부텐의 전화율을, 중단의 그래프가 프로필렌 수율을, 최하단의 그래프가 에틸렌 수율을 나타낸다.

[발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

본 발명에 의하면, 원료 중 적어도 1 종류 이상의 탄소수 4 내지 12의 올레핀을 함유하고, 또한 10 내지 70 wt%의 적어도 1 종류 이상의 탄소수 1 내지 12의 포화 탄화수소를 함유하는 원료를 촉매를 사용한 접촉분해에 의해, 주로 올레핀 성분으로부터 선택적으로 에틸렌과 프로필렌을 얻을 수 있다. 본 발명자들은 놀랍게도 이러한 올레핀과 포화 탄화수소의 혼합 원료를 사용함으로써, 코크스의 생성이 억제되어, 촉매 활성의 저하가 억제되는 것을 알아냈다. 또한, 디엔 화합물이 비교적 많이 함유되는 원료에서도 촉매 상으로의 코크스의 석출을 억제하여, 촉매 활성의 저하가 억제되는 것을 알아냈다. 또한, 사용하는 원료에, 수소가 함유되어도, 마찬가지로 코크스의 생성을 억제할 수 있다. 이 경우, 수소의 분압이 0.1 내지 0.9의 범위 내의 값이 바람직하다.

본 발명에 따르면, 사용하는 원료 중의 탄소수 4 내지 12의 올레핀으로는 예를 들면, 1-부텐, 시스-2-부텐, 트랜스-2-부텐, 이소부텐, 1-펜텐, 시스-2-펜텐, 트랜스-2-펜텐, 2-메틸-1-부텐, 2-메틸-2-부텐, 3-메틸-1-부텐, 시클로펜텐, 1-헥센, 2-헥센, 3-헥센, 메틸부텐류, 디메틸부텐류, 네오헥센, 시클로헥센, 메틸시클로펜텐, 직쇄상 헥텐류, 분기상 헥텐류, 환상 헥텐류, 메틸시클로헥센류, 탄소수 9 내지 12의 직쇄상, 분기상, 또는 환상 올레핀류를 들 수 있다.

본 발명에 따르면, 사용하는 원료 중의 탄소수 1 내지 12의 포화 탄화수소류의 함유량은 10 내지 70 wt%이며, 바람직하게는 10 내지 60 wt%, 더욱 바람직하게는 20 내지 50 wt%로 나타낸다. 본 발명의 조건하에서는 이러한 포화 탄화수소의 전화는 실질적으로 일어나지 않지만, 놀랍게도, 사용하는 원료 중에 이들 포화 탄화수소의 함유량이 상기 범위보다 낮으면 촉매의 활성 저하가 빨라진다. 탄소수 1 내지 12의 포화 탄화수소의 예로는 메탄, 에탄, 프로판, n-부탄, 이소부탄, 직쇄상, 분기상, 환상 펜탄, 직쇄상, 분기상, 환상 헥산, 직쇄상, 분기상, 환상 헥탄, 직쇄상, 분기상, 환상 옥탄을 들 수 있다. 그 이외의 성분으로서, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소가 함유되어도 된다.

또한, 본 발명에 따르면, 사용하는 원료 중에 함유되는 디엔 화합물은 탄소수 3 내지 12의 탄화수소 디엔류이며, 프로파디엔, 1,2-부타디엔, 1,3-부타디엔, 1,2-펜타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,4-펜타디엔, 2,3-펜타디엔, 1,2-헥사디엔, 1,3-헥사디엔, 1,4-헥사디엔, 1,5-헥사디엔, 2,3-헥사디엔, 2,4-헥사디엔, 1,2-헵타디엔, 1,3-헵타디엔, 1,4-헵타디엔, 1,5-헵타디엔, 1,6-헵타디엔, 2,3-헵타디엔, 2,4-헵타디엔, 2,5-헵타디엔, 3,4-헵타디엔, 1,2-옥타디엔, 1,3-옥타디엔, 1,4-옥타디엔, 1,5-옥타디엔, 1,6-옥타디엔, 1,7-옥타디엔, 2,3-옥타디엔, 2,4-옥타디엔, 2,5-옥타디엔, 2,6-옥타디엔, 3,4-옥타디엔, 3,5-옥타디엔 등의 직쇄상 디엔 화합물, 2-메틸-1,3-부타디엔, 3-메틸-1,2-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 3-에틸-1,2-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔, 2-메틸-1,4-펜타디엔, 3-메틸-1,4-펜타디엔, 2,3-디메틸-1,3-펜타디엔, 2,4-디메틸-1,3-펜타디엔, 3,4-디메틸-1,3-펜타디엔, 2,3-디메틸-1,4-펜타디엔, 2,4-디메틸-1,4-펜타디엔, 2-메틸-1,3-헥사디엔, 3-메틸-1,3-헥사디엔, 4-메틸-1,3-헥사디엔, 5-메틸-1,3-헥사디엔, 2-메틸-1,4-헥사디엔, 3-메틸-1,4-헥사디엔, 4-메틸-1,4-헥사디엔, 5-메틸-1,4-헥사디엔 등의 분기상 디엔 화합물, 시클로펜타디엔, 1-메틸시클로펜타-1,3-디엔, 2-메틸시클로펜타-1,3-디엔, 5-메틸시클로펜타-1,3-디엔, 1,3-시클로헥사디엔, 1,4-시클로헥사디엔 등의 환상 디엔 화합물이 함유되어 있어도 되지만, 바람직하지 않은 촉매 활성의 저하를 일으킬 가능성이 있으므로, 그 함유량은 2 wt% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 wt% 이하이다.

이러한 성분을 갖는 원료로는 예를 들면, 나프타 열분해로, 또는 나프타 접촉분해로에서 얻어지는 혼합물로부터 C1 내지 C3 증류분을 분리한 후 이송되는 탈부탄탑의 탑정에서 얻어지는 증류분(미정제(crude) C4 증류분)으로부터 부타디엔을 추출 제거한 후의 증류분(라피네이트-1), 또는 미정제(crude) C4 증류분 중의 부타디엔을 추출하지 않고 그 전량을 선택적으로 접촉수소첨가(catalytic hydrogenation)하여 디엔 성분을 2 wt% 이하로 한 올레핀 증류분, 또는 라피네이트-1로부터 이소부텐을 분리한 후의 증류분(라피네이트-2), 또는 탈부탄탑의 탑저로부터 얻어지는 증류분(미정제 C5 증류분)으로부터 이소프렌을 추출제거한 후의 증류분, 또는 미정제 C5 증류분으로부터 이소프렌을 추출하지 않고 그 전량을 선택적으로 접촉수소첨가하여 디엔 성분을 2 wt% 이하로 한 올레핀 증류분, 또는 나프타 열분해로, 또는 나프타 접촉분해로에서 얻어지는 혼합물로부터 C1 내지 C3 증류분을 분리한 후 이송되는 탈펜탄탑의 탑정으로부터 얻어지는 증류분으로부터 부타디엔이나 이소프렌을 추출하지 않고 그 전량을 선택적으로 접촉수소첨가하여 디엔 성분을 2 wt% 이하로 한 올레핀 증류분 등을 들 수 있다.

이들 원료는 단독으로 사용해도 되고, 또는 임의의 분량으로 혼합하여 사용해도 지장없다. 원료는 상술한 것에 한정되는 것은 아니고, 탄소수 4 내지 12의 올레핀 및 10 내지 70 wt%의 적어도 1종의 탄소수 1 내지 12의 포화 탄화수소류를 함유하는 것이면, 어느 원료도 사용할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 촉매는 MFI형 제올라이트 촉매가 사용된다. 제올라이트의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비는 통상 120 초과 5000 이하, 바람직하게는 200 내지 5000, 더욱 바람직하게는 280 내지 5000, 특히 바람직하게는 280 내지 2000이다. SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 이것보다 낮은 것은 촉매 활성이 너무 높기 때문에, 분해 반응이 열역학적으로 유리하게 일어나는 온도 영역에서는 코크스의 석출 속도가 높고, 또 촉매를 반복사용할 때에 그 안정성에 문제가 있으므로 바람직하지 않다. 한편, 이 범위보다 높은 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비를 갖는 경우, 활성점의 수가 감소하여, 산촉매로서는 작용할 수 없게 되어 바람직하지 않다.

MFI형 제올라이트 촉매는 목적하는 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비를 갖는 시판품을 그대로 사용해도 되지만, 이들 범위를 일탈하는 조성의 제올라이트를 원료로 하여 공지의 방법에 의해 얻는 것도 가능하다. 즉, 낮은 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비의 시판품을 탈알루미늄시켜, 보다 고 실리카 제올라이트로 전화시키는 것도 가능하다. 탈알루미늄의 방법으로는 예를 들면, 문헌 [참조: Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications (J. Weitkamp and L. Puppe, Eds., Springer, 1999), pp. 127-155]에 기재된 수증기 처리, 사염화규소에 의한 처리, 헥사플루오로실리케이트 처리 등의 방법을 들 수 있다.

MFI형 제올라이트의 시판품은 나트륨이나 암모늄을 양이온으로서 함유하는 것이 많지만, 이하의 처리를 실시하면, 어느 것도 본 발명에 사용할 수 있다. 즉, 암모늄 양이온으로 교환된 제올라이트는 예를 들면, 500℃에서 5시간에 걸쳐서 처리함으로써, 이것을 프로톤형으로 변환시키고 나서, 접촉분해반응 촉매로서 사용한다. 한편, 나트륨 등의 알칼리 금속 이온을 갖는 것은 공지의 방법, 즉 1 내지 10% 정도의 질산암모늄 수용액 중, 60℃에서 6시간 교반한 후, 여과, 세정하고, 그 후 500℃에서 5시간에 걸쳐서 처리함으로써, 이것을 프로톤형으로 변환시켜 사용할 수 있다.

상기 MFI형 제올라이트 촉매는 산성을 나타내는 것이 필요한 요건이기 때문에, 그 제올라이트는 프로톤형 이외에, 금속 이온으로 교환된 산성을 나타내는 제올라이트를 사용할 수 있다. 그 금속 이온의 구체적인 예는 1가의 금속 이온으로는 Cu,

Ag 등의 IB족 금속을 들 수 있고, 또한 2가 이상의 금속 이온으로는 Mg, Ca, Sr, Ba 등의 알칼리 토류 금속, La, Ce 등의 희토류 금속, Fe, Ni, Mn, Co, V 등의 전이 금속을 들 수 있다. 이들은 프로톤과 임의의 비율로 동시에 존재해도 지장없다. 이 때, 제올라이트의 교환 용량 전체를 상술한 프로톤, 또는 상기 금속으로 치환해도 되지만, 활성이 지나치게 높은 경우에는 그 교환 용량의 일부를 임의의 비율로 Li, Na, K 등의 알칼리 금속으로 치환하여 산성도를 내려도 된다. 단, 알칼리 금속의 교환 용량에서 차지하는 비율이 90%를 넘으면 산성도가 지나치게 낮아지기 때문에 이것 이하의 비율로 하는 것이 바람직하다.

상기 MFI형 제올라이트는 그 외에 산성을 나타내는 P 등의 원소를 함유하는 것을 사용할 수 있다. 이 때, P의 함유량은 몰 표시로 프로톤이나 다른 금속 양이온의 함유량 이상인 것이 바람직하다.

이들 원소를 촉매에 함유시키는 방법으로는 공지의 방법이 취해진다. 예를 들면, 프로톤형 MFI 제올라이트와 이온 교환법으로, 금속 원자의 양이온을 프로톤과 교환시키는 방법이나, 이들 원소가 함유하는 염이나 착화체의 화합물을 MFI 제올라이트에 함침시키는 방법 등을 들 수 있다.

상기 MFI형 제올라이트 촉매에는 활성 제어, 선택성 향상, 코크스 생성의 억제 및 촉매 열화 속도의 억제를 목적으로, 공지의 방법에 따라, Si와 Al 이외의 제3 금속으로서 B, Sn, Ga, Mn, Fe 및 Ti를 MFI형 제올라이트 구조의 골격에 함유한 것을 사용할 수도 있다.

상기 MFI형 제올라이트 촉매는 공지의 방법으로 수증기 처리를 행하고 나서 사용할 수 있다. 상기 처리 방법으로서 온도가 500 내지 750°C, 증기압 0.1 MPa 내지 1 MPa, 처리 시간 10 내지 48이 바람직하다. 또한, 상기 처리는 이하에서 기술하는 방법으로 촉매를 성형한 후에 행할 수도 있다.

상술한 촉매는 이하의 형태로 반응기에 충전된다. 즉, 수열합성 (hydrothermal synthesis)에 의해 얻은 MFI 제올라이트는 본질적으로는 미분말 상태이다. 얻어진 미분말의 MFI 제올라이트 촉매를 그대로 고정상 반응기에 충전해도 되지만, 압력 손실이 커지는 것을 막기 위해, 본 접촉분해에 불활성인 충전제, 예를 들면, 실리카 불, 알루미늄 불과 물리적으로 혼합하여 충전해도 상관없다. 게다가, 얻어진 미분말의 MFI 제올라이트 촉매를, 촉매 성능을 변화시키지 않는 소결제 (바인더)와 혼련한 후, 성형해도 상관없다. 소결제는 실리카계가 대표적이지만, 그 외도 알루미늄계, 티타니아계, 지르코니아계, 규조토계 중에서 선택할 수 있다.

소결은 500 내지 800°C의 범위에서 행해지는 것이 바람직하다. 또한, 성형하는 형상은 타블렛 (Tablets), 압출상 (Extrusions), 펠릿 (Pellets), 구·소구 (Spheres, Micro spheres), CDS 압출상 (CDS Extrusions), 트리로브 (Trilobes), 쿼드로브 (Quardlobes), 링 (Ring), 2 스포크 링 (2 Sporkes rings), HGS, EW, LDP 등의 특수 스포크 링, 리브 링 (Rib rings) 및 과쇄상 (Granules) 등을 예시할 수 있다.

본 발명에 의하면, 접촉분해는 고정상, 유동상, 이동상 등의 어느 형식의 반응기에 있어서도 이용할 수 있지만, 설비가 간단한 고정상 반응기인 것이 바람직하다. 이러한 반응기에 상기 촉매를 충전하여, 올레핀 함유 탄화수소 원료를 공급함으로써 접촉분해반응이 행해진다. 이 접촉분해반응을 행할 때에, 이하와 같이 정밀하게 반응 조건을 제어한다.

반응 온도는 400 내지 580°C, 바람직하게는 480 내지 580°C, 더욱 바람직하게는 480 내지 560°C로 한다. 이 범위보다 반응 온도가 낮은 경우에는 공급하는 올레핀의 전환율이 저하하여, 충분한 에틸렌 및 프로필렌의 생산성이 얻어지지 않으므로 바람직하지 않다. 한편, 이 범위보다 높은 반응 온도에서는 코크스의 생성 속도가 가속하여, 촉매의 활성 저하가 빨라진다.

반응 압력은 0.05 MPa 내지 2 MPa, 바람직하게는 0.05 내지 1 MPa, 보다 바람직하게는 0.05 내지 0.5 MPa로 한다.

MFI 촉매 단위 중량당 전체 원료의 공급 속도 (WHSV)는 32 내지 256 hr<sup>-1</sup>, 바람직하게는 40 내지 256 hr<sup>-1</sup>, 보다 바람직하게는 40 내지 128 hr<sup>-1</sup>로 한다. 이 범위보다 원료 공급 속도 (WHSV)가 낮은 경우는 반응 생성 유출물 중의 펜텐 함유량이 낮아지고, 또한 촉매의 활성 저하 속도가 어느 정도 억제되지만, 수소, 포화 탄화수소 및 방향족 탄화수소의 수율이 증가하여, 에틸렌 및 프로필렌의 고 선택률과 생산성이 얻어지지 않는다. 한편, 이 범위보다 큰 원료 공급 속도 (WHSV)의 반응 조건하에서는 코크스의 생성 속도가 빨라지므로 바람직하지 않다.

또한, 반응기는 단일 반응기이어도 복수의 반응기로 이루어져도 되고, 특히 복수의 반응기의 경우, 직렬로 반응기를 설치함으로써 반응 조건을 보다 정밀하게 제어할 수 있다. 또한 병렬로 설치한 경우에는, 한쪽의 반응기에서 접촉분해운전을

행하고, 다른 반응기에서는 재생 등을 행하며, 이들을 바꾸면서 운전함으로써 일정한 생산량을 유지하는 것이 가능해진다. 이러한 반응 조건하에서, 프로필렌의 선택률, 수율과 생산성이 최대한으로 얻어지고, 촉매의 활성 저하의 원인이 되는 코크스의 생성이 억제된다.

본 발명의 방법에 의하면, 반응기 출구에 있어서의 반응 생성 유출물 중에 펜텐의 프로필렌에 대한 중량비는 통상 0.20 내지 0.80으로 하지만, 바람직하게는 0.25 내지 0.80, 0.30 내지 0.80로 하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 직렬로 복수 설치된 반응기의 경우, 제 1 번째의 반응기의 출구에 있어서의 반응 생성 유출물 중에 펜텐의 프로필렌에 대한 중량비는 통상 0.20 내지 0.80으로 하지만, 바람직하게는 0.25 내지 0.80, 0.30 내지 0.80으로 하는 것이 더욱 바람직하다.

즉, 접촉분해반응에서는 이상 기술한 바와 같이 반응속도가 상이한 복수의 반응이 동시에 진행하고, 이 중에서 반응속도가 느린 펜텐의 분해를 어느 정도 억제함으로써, 바람직하지 않은 코크스의 축적을 억제하고, 그 결과 충분히 긴 시간, 일정한 촉매 활성을 유지하는 것이 가능하다. 복수 설치된 반응기의 제 1 반응기의 생성물로부터, 에틸렌 및 프로필렌을 제거하는 경우, 제 2 번째의 반응기에서의 반응을 보다 과욕한 조건에서 행함으로써, 전체적으로 공급한 원료의 대부분을 전회시키는 것이 가능해진다.

한편, 반응기를 하나 밖에 사용하지 않는 경우에는, 펜텐을 포함하는 탄소수 4 이상의 올레핀은 반응 생성 유출물로부터 분리된 후, 접촉분해반응기로 리사이클하여 새로운 원료와 합쳐서 사용하는 것도 가능하고, 또한 이들 탄소수 4 이상의 올레핀은 분리 후, 나프타 크래커에 새로운 나프타 원료와 합쳐서 사용하는 것도 가능하다.

본 발명에서는 원료 중 적어도 1종의 탄소수 4 내지 12의 올레핀을 함유하고, 또한 10 내지 70 wt%의 적어도 1종의 탄소수 1 내지 12의 포화 탄화수소를 함유하며, 경우에 따라 2 wt% 이하의 디엔 화합물을 함유하는 원료를, MFI형 제올라이트 촉매를 함유하는 촉매에, 0.05 내지 2 MPa의 반응 압력하, MFI 촉매 단위 중량당 전체 원료의 공급 속도 (WHSV)가 32 내지 256 hr<sup>-1</sup>, 400 내지 580℃의 반응 온도에서 접촉시키므로써, 반응 생성 유출물 중 펜텐의 프로필렌에 대한 중량비를 0.20 내지 0.80으로 제어함으로써, 수소, 포화 탄화수소, 방향족 탄화수소 및 코크스 등의 부생물을 억제하고, 또한 디엔 화합물이 비교적 많이 함유되는 원료에서도 촉매 상으로의 코크스의 석출을 억제하여, 프로필렌의 고 선택성 및 긴 촉매 수명이 얻어진다.

이하 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

실시예 1:

시판품의 분말상 암모늄염형 ZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비 280) 분말을 550℃에서 5시간에 걸쳐 소성하였다. 소성 후, 압축 성형, 분쇄, 분급에 의해 입경 250 내지 500 μm의 촉매를 얻었다.

반응은 고정상 유통식 반응기 (내경 10.7 mm, 길이 250 mm)를 사용하였다. 상기 촉매 0.125 g, 보지재로서 석영울과 석영사를 전체 길이가 250 mm가 되도록 석영관에 충전하였다. 이 석영관을 반응기에 장전하고, 촉매층의 온도 550℃로 유지하여, 나프타의 크래킹으로 얻어진 C4 종류분 원료 C (표 1)를 시간당 8 g의 유량으로 공급하여, 0.05 MPa의 반응 압력하에서 접촉분해반응을 행하였다. 유출한 반응 생성물을 기상 상태로 유지하고, 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석을 행하였다.

소정 시간 반응을 행한 후, 원료의 공급을 정지하여, 촉매층의 온도를 450℃로 내렸다. 원료의 공급을 정지하고 1시간 후에, 질소로 희석한 공기로 축적한 코크스의 연소를 개시하였다. 축적한 코크스의 연소가 종료할 때까지 공기의 공급을 계속하였다. 연소 반응에 의해 생성한 수소, 일산화탄소 및 이산화탄소를 가스 크로마토그래피로 정량을 행하여, 이들 가스의 생성 중량으로부터 코크스의 생성 중량을 산출하였다.

원료의 전회율과 생성물의 수율을 다음 식에 의해 산출하였다.

$$(1) \text{부텐 전회율} (\%) = (1 - (\text{미반응 부텐 중량} / \text{공급 부텐 중량})) \times 100$$

$$(2) \text{생성물의 수율} (\%) = (\text{각 성분 생성 중량} / \text{공급 부텐 중량}) \times 100$$

$$(3) \text{코크스의 수율 (PPM)} = (\text{코크스 생성 전체 중량} / \text{공급 부텐 전체 중량}) \times 1,000,000$$

반응의 결과를 표 2에 나타낸다. 90 시간에 걸쳐, 에틸렌 및 프로필렌의 생산성이 안정적으로 얻어지는 결과이다. 또한, 코크스의 생성 수율도 낮고, 축적한 코크스를 연소시켜 제거하는 방법이 취해지므로, 코크스의 연소에 의해 발생하는 열량이 작으며, 또한 촉매의 열화에 바람직하지 않은 증기의 발생량이 적어진다. 따라서, 촉매를 반복 사용할 때, 그 수명이 길어지는 것을 기대할 수 있다.

비교예 1:

실시에 1과 동일한 조건에서, 단 실시예 1의 원료 C를 n-부텐 원료로 변경하여 접촉분해반응을 행하였다. 결과를 표 3에 나타낸다. 포화 탄화수소인 부탄을 함유하지 않는 원료를 사용하는 이 조건하에서는 에틸렌 및 프로필렌의 생산성이 안정적으로 얻어지는 반응 시간이 불과 20 시간이었다

[표 1]

(원료 조성)

	원료 A	원료 B	원료 C	원료 D	원료 E
성분	wt%				
포화 탄화수소					
메탄	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
에탄	< 0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
프로판	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
iso-부탄	3.3	5.8	4.5	10.6	15.6
n-부탄	14.6	24.4	35.3	33.2	45.5
펜탄	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1
포화 탄화수소 합계	18.4	30.6	40.0	43.9	61.2
올레핀					
trans-2-부텐	18.4	24.3	20.6	23.0	7.6
1-부텐	22.4	17.9	18.3	16.3	20.5
iso-부텐	12.3	13.1	0.3	3.2	3.6
cis-2-부텐	27.3	13.3	20.5	12.8	5.2
부텐류 합계	80.4	68.6	59.6	55.3	36.9
프로필렌	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
1,3-부타디엔	0.045	0.11	0.051	0.49	0.075
기타	1.2	0.7	0.3	0.3	1.8
전체 합계	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[표 2]

(실시예 1)

반응 조건	촉매 H-ZSM-5 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 280), 원료 C (포화 탄화수소 40.0 wt%), 온도 550°C, WHSV 64 hr <sup>-1</sup> , 압력 0.05 MPa									
	4	12	20	30	42	54	66	78	84	90
반응 시간 (hr)										
부텐 전환율 (%)	76.5	74.9	75.1	76.3	69.8	72.5	66.4	65.5	70.1	68.6
수율 (wt%)										
수소	0.10	0.08	0.11	0.09	0.06	0.05	0.05	0.03	0.04	0.05
메탄	0.43	0.33	0.48	0.41	0.28	0.24	0.23	0.18	0.26	0.28
에탄	0.54	0.40	0.61	0.53	0.32	0.26	0.24	0.17	0.27	0.28
프로판	4.7	3.5	4.7	4.2	2.7	2.2	2.0	1.3	1.9	2.0
부탄	2.3	0.1	4.2	1.0	2.5	3.0	3.1	0.9	3.2	4.1
에틸렌	10.1	8.3	10.4	9.2	7.3	6.5	6.0	4.8	6.0	6.2
프로필렌	31.4	30.7	33.2	30.5	32.0	30.0	31.3	28.9	29.5	32.2

펜텐	9.5	10.0	9.8	9.4	11.5	10.6	12.5	12.4	10.7	12.6
C5 이상의 비방향족	17.2	17.1	17.7	16.3	18.6	16.7	19.0	18.1	16.4	19.1
방향족	5.1	4.0	5.4	4.6	3.0	2.7	2.6	1.7	2.4	2.6
코크스	35 PPM									

[표 3]

(비교예 1)

반응 조건	촉매 H-ZSM-5 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 280), 원료 n-부텐, 온도 550°C, WHSV 64 hr <sup>-1</sup> , 압력 0.05 MPa								
반응 시간 (hr)	2	8	14	20	26	32	38	44	
부텐 전화율 (%)	79.1	78.0	74.5	68.6	57.4	41.6	26.3	14.5	
수율 (wt%)									
수소	0.18	0.13	0.08	0.05	0.03	0.02	0.01	0.01	
메탄	0.46	0.37	0.27	0.22	0.16	0.13	0.11	0.09	
에탄	0.45	0.37	0.26	0.18	0.09	0.06	0.04	0.03	
프로판	4.2	3.3	2.4	1.6	0.75	0.30	0.11	0.04	
부탄	6.3	5.3	4.5	3.9	2.8	2.0	1.3	0.8	
에틸렌	10.3	8.9	7.5	5.8	3.3	1.6	0.7	0.3	
프로필렌	28.1	27.5	28.5	29.1	24.8	17.5	9.7	4.3	
펜텐	8.8	9.1	10.6	12.2	12.7	10.6	6.9	3.5	
C5 이상의 비방향족	16.6	15.7	16.7	17.5	16.1	12.4	7.8	3.8	
방향족	7.1	5.7	4.4	3.3	1.9	1.0	0.47	0.18	
코크스	103 PPM								

실시에 2 내지 4:

실시에 2 내지 4에서는 각각 표 4에 나타난 원료를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조건에서, 주로 부탄류의 포화 탄화수소를 18.4 wt%, 30.6 wt% 및 61.2 wt% 포함하는 원료의 접촉분해를 행한 예로, 결과를 표 4에 나타낸다. 비교예 1과 비교하면, 원료가 포화 탄화수소를 18.4 wt% 함유하는 것만으로, 코크스의 생성 수율이 반감하여, 에틸렌 및 프로필렌의 생산성이 안정적으로 얻어지는 반응 시간이 20 시간에서 42 시간으로 급격하게 길어진 것을 알 수 있다. 실시예 4에서는 포화 탄화수소 함유량이 61.2 wt%로 높은 원료의 접촉분해예이다. 운전을 100 시간에서 정지했지만, 이 시점에서의 촉매의 활성 저하는 적었다.

[표 4]

(실시예 1 내지 4, 비교예 1)

반응 조건	촉매 H-ZSM-5 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 280), 온도 550°C, WHSV 64 hr <sup>-1</sup> , 압력 0.05 MPa									
원료	비교예 1		실시예 2		실시예 3		실시예 1		실시예 4	
부텐	0		18.4		30.6		40.0		61.2	
포화 탄화수소 (wt%)	0		18.4		30.6		40.0		61.2	
반응 시간 (hr)	2	20	4	42	4	58	4	90	4	100
부텐 전화율 (%)	79.1	68.6	77.1	68.5	77.0	66.4	76.5	68.6	77.0	72.8
수율 (wt%)										
수소	0.18	0.05	0.14	0.06	0.14	0.05	0.10	0.05	0.11	0.06
메탄	0.46	0.22	0.50	0.36	0.56	0.28	0.43	0.28	0.35	0.33
에탄	0.45	0.18	0.55	0.39	0.68	0.26	0.54	0.28	0.50	0.44
프로판	4.2	1.6	5.2	2.1	5.3	1.9	4.7	2.0	4.6	3.8
부탄	6.3	3.9	5.0	2.1	3.3	1.7	2.3	4.1	1.7	1.3

에틸렌	10.3	5.8	10.1	6.4	11.1	6.2	10.1	6.2	9.1	8.9
프로필렌	28.1	29.1	30.7	30.5	31.4	30.5	31.4	32.2	32.1	31.3
펜텐	8.8	12.2	9.5	12.5	9.2	11.9	9.5	12.6	9.2	10.4
C5 이상의 비방향족	16.6	17.5	16.5	17.6	17.2	18.0	17.2	19.1	18.6	18.1
방향족	7.1	3.3	6.6	3.5	6.8	3.0	5.1	2.6	4.2	3.4
코크스	103 PPM		57 PPM		52 PPM		35 PPM		26 PPM	

실시에 5 내지 6 및 비교예 2:

실시에 5 내지 6 및 비교예 2에서는 반응 온도를 500°C, 각각 표 5에 나타난 WHSV로 하고, 또한 원료 D를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 반응 조건에서 접촉분해를 행하였다. 결과를 표 5에 나타낸다. 실시예 5에 나타내는 바와 같이, 촉매 중량 단위당 원료의 공급 속도 (WHSV)의 값이 128 hr<sup>-1</sup>로 높은 조건하에서는, 펜텐의 프로필렌에 대한 중량비가 0.5 이상으로 되어 있다. 이 조건하에서는 코크스의 생성이 극히 낮은 것을 알 수 있다. 그러나, 비교예 2에 나타내는 바와 같이, 생산성을 억제한 반응 조건하, 즉 WHSV의 값이 8 hr<sup>-1</sup>로 낮으면, 펜텐의 수율은 감소하지만, 포화 탄화수소, 방향족 탄화수소나 코크스 등의 바람직하지 않은 부생물의 수율이 역으로 크게 높아진다.

[표 5]

(실시에 5 내지 6, 비교예 2)

	실시에 5		실시에 6		비교예 2	
반응 조건	촉매 H-ZSM-5 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 280), 원료 D (포화 탄화수소 43.9 wt%), 온도 500°C, 압력 0.05 MPa					
WHSV (hr <sup>-1</sup> )	128		32		8	
반응 시간 (hr)	7	43	7	43	8	44
부텐 전환율 (%)	73.4	70.8	82.9	78.3	88.6	89.0
수율 (wt%)						
수소	0.04	0.03	0.14	0.11	0.42	0.33
메탄	0.10	0.06	0.36	0.31	1.4	1.2
에탄	0.12	0.06	0.61	0.52	2.6	2.3
프로판	2.0	2.7	7.4	6.5	20.7	17.4
부탄	0.4	0.4	1.7	1.8	2.8	2.1
부텐	1.5	1.1	4.1	2.0	1.2	5.0
에틸렌	4.8	2.8	8.1	8.0	8.2	7.4
프로필렌	25.6	22.7	21.0	24.8	15.9	14.9
펜텐	13.2	13.5	8.3	8.8	2.5	2.9
C5 이상의 비방향족	21.5	21.9	17.6	19.8	13.2	14.3
방향족	2.3	3.01	6.3	7.2	19.4	19.3
코크스	11 PPM		33 PPM		120 PPM	

실시에 7: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비 500의 제올라이트

이 실시예에서는 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비가 500인 MFI 제올라이트 촉매를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조건에서 137 시간 접촉분해를 행한 예로, 결과를 표 6에 나타낸다. 고 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비의 제올라이트를 사용함으로써, 에틸렌 및 프로필렌의 생산성을 실질적으로 감소시키지 않고도, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비 280의 MF 제올라이트 촉매를 사용한 실시예 1보다 1.5 배 이상이나 반응을 행할 수 있었다.

[표 6]

(실시에 7)

반응 조건	촉매 H-ZSM-5 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 500), 원료 C (포화 탄화수소 40.0 wt%), 온도 550°C, WHSV 64 hr <sup>-1</sup> , 압력 0.05 MPa				
	6	36	72	108	137
반응 시간 (hr)	6	36	72	108	137
부텐 전환율 (%)	75.1	77.9	72.1	70.3	67.7
수율 (wt%)					
수소	0.07	0.06	0.07	0.04	0.03
메탄	0.25	0.23	0.24	0.17	0.14
에탄	0.31	0.24	0.21	0.17	0.19
프로판	3.8	3.5	2.5	2.0	2.3
부탄	0.9	2.5	1.0	2.3	1.4
에틸렌	11.7	11.1	8.4	9.0	7.9
프로필렌	31.3	30.1	32.4	31.3	30.9
펜텐	11.6	12.2	10.5	12.0	12.7
C5 이상의 비방향족	16.7	18.5	17.4	19.3	19.3
방향족	4.4	3.2	3.7	2.4	2.8
코크스	32 PPM				

실시예 8:

이 예는 촉매의 반복 사용예를 나타낸다. 실시예 1에서는 접촉분해반응을 행하여, 생성 코크스의 연소를 행하였다. 촉매를 반응기에 보유하고, 실시예 1과 동일한 조건에서 원료를 공급하여 접촉분해반응을 재스타트하여, 반응 후 동일 조건에서 코크스의 연소를 행하였다. 이 조작을 6회 반복한 결과, 촉매의 열화가 전혀 확인되지 않았다.

실시예 9, 10:

실시예 9, 10에서는 원료 C에 부타디엔을 첨가하여, 각각 부타디엔 함유량이 0.51 및 1.1 wt%인 원료를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 반응 조건에서 접촉분해를 행하였다. 결과를 도 1에 나타낸다. 실시예 1의 부타디엔 함유량 0.05 wt%와 비교하여, 부타디엔 함유량이 1.1 wt%이어도 프로필렌 수율을 60 시간 이상 안정적으로 얻을 수 있었다. 또한, 코크스의 생성 수율도 37 ppm, 40 ppm로 약간 증가하는 정도였다.

도면

도면1

