



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월02일
(11) 등록번호 10-1217915
(24) 등록일자 2012년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 1/24 (2006.01) C07C 11/04 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01) C07C 4/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7017619
(22) 출원일자(국제) 2009년02월05일
심사청구일자 2010년08월06일
(85) 번역문제출일자 2010년08월06일
(65) 공개번호 10-2010-0102706
(43) 공개일자 2010년09월24일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/051340
(87) 국제공개번호 WO 2009/098267
국제공개일자 2009년08월13일

(73) 특허권자
도탈 리서치 앤드 테크놀로지 펠루이
벨기에 비-7181 세네페 존 인터스트리엘르 씨
(72) 발명자
미누 델핀
벨기에 비-7181 파미이외외 빨라 뒤 샤토 드 파미
이외외 2
네스테렌코 니콜라이
벨기에 비-1400 니벨르 쇼세 드 나뮈르 바 32 부
아트 21
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

(30) 우선권주장
08151146.1 2008년02월07일
유럽특허청(EPO)(EP)
(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌
EP1190015 A
WO2007055361 A1
GB2002416 A

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 **에탄올로부터의 올레핀의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 하기 단계를 포함하는, 본질적으로 에틸렌 및 프로필렌을 제조하기 위한 에탄올의 전환 방법에 관한 것이다:

- a) 약 0.2 MPa 이상의 분압 하에 에탄올, 임의로는 물, 임의로는 비활성 성분을 포함하는 스트림을 반응기 (A) (제 1 저온 반응 구역으로 또한 지칭됨) 에 도입하는 단계;
 - b) 일부 이상의 에탄올을 본질적으로 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 이상인 올레핀 (C4+ 올레핀) 으로 전환시키는데 효과적인 조건 하에 상기 스트림을 상기 반응기 (A) 에서 촉매 (A1) 과 접촉시키는 단계;
 - c) 상기 반응기로부터 하기를 포함하는 배출물을 회수하는 단계:
 - 에틸렌, 및 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 을 주로 함유하는 C4+ 분획,
 - 프로필렌 및 각종 탄화수소,
 - 단계 a) 의 물, 임의로는 미전환된 에탄올 및 임의의 비활성 성분;
 - d) 단계 c) 의 상기 배출물을 분별시켜 물, 미전환된 에탄올, 임의로는 비활성 성분, 임의로는 프로필렌 및 임의로는 전체 또는 일부의 각종 탄화수소를 제거함으로써 본질적으로 에틸렌, 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 및 임의로는 비활성 성분을 포함하는 스트림 (D) 를 수득하는 단계;
 - e) 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 을 포함하는 스트림 (D1) 과 임의로 혼합된 일부 이상의 상기 스트림 (D) 를 상기 혼합물 (D)+(D1) 이 10 중량% 이상의 C4+ 올레핀을 포함하는 조건 하에 OCP 반응기 (제 2 고온 반응 구역으로 또한 지칭됨) 에 도입하는 단계;
 - f) 상기 OCP 반응기 내 일부 이상의 (D) 및 임의의 (D1) 을 포함하는 상기 스트림을 배출물 내의 경질 올레핀에 대해 선택적인 촉매와 접촉시켜 공급원료보다 낮은 분자량의 올레핀 함량을 갖는 배출물을 생성하는 단계;
 - g) 단계 f) 의 상기 배출물을 분별시켜 적어도 에틸렌 스트림, 프로필렌 스트림 및 본질적으로 탄소수 4 이상의 탄화수소로 이루어지는 분획을 생성하는 단계,
- 임의로는, 단계 f) 의 OCP 반응기의 유입구에서, 또는 반응기 (A) 의 유입구에서 전체 또는 일부 에틸렌을, 또는

단계 f) 의 OCP 반응기의 유입구에서 일부, 및 반응기 (A) 의 유입구에서 일부 에틸렌을 재순환시키는 단계, 임의로는, OCP 반응기의 유입구에서 본질적으로 탄소수 4 이상의 탄화수소로 이루어지는 분획을 재순환시키는 단계.

(72) 발명자

베르마이렌 발터

벨기에 비-3530 호우탈렌 비닝스트라트 4

판 돈크 잔더

벨기에 비-1180 위플 아브뉴 드 라 라브 32

그라쑈 자코모

벨기에 비-1060 브뤼셀 튀 보스께 81

(30) 우선권주장

08154404.1 2008년04월11일

유럽특허청(EPO)(EP)

08154405.8 2008년04월11일

유럽특허청(EPO)(EP)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는, 에틸렌 및 프로필렌을 제조하기 위한 에탄올의 전환 방법:

- a) 0.2 MPa 이상의 분압 하에 에탄올을 포함하는 스트림을 반응기 (A) (제 1 저온 반응 구역으로 또한 지칭됨)에 도입하는 단계,
 - b) 일부 이상의 에탄올을 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 이상인 올레핀 (C4+ 올레핀) 으로 전환시키는데 효과적인 조건 하에 상기 스트림을 상기 반응기 (A) 에서 촉매 (A1) 과 접촉시키는 단계,
 - c) 상기 반응기로부터 하기를 포함하는 배출물을 회수하는 단계:
 - 에틸렌, 및 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 을 함유하는 C4+ 분획,
 - 프로필렌 및 각종 탄화수소,
 - 단계 a) 의 미전환된 에탄올,
 - d) 단계 c) 의 상기 배출물을 분별시켜 미전환된 에탄올, 프로필렌 및 전체 또는 일부의 각종 탄화수소를 제거함으로써 에틸렌 및 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀)을 포함하는 스트림 (D) 를 수득하는 단계,
 - e) 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 을 포함하는 스트림 (D1) 과 혼합된 일부 이상의 상기 스트림 (D) 를 상기 혼합물 (D)+(D1) 이 10 중량% 이상의 C4+ 올레핀을 포함하는 조건 하에 OCP 반응기 (제 2 고온 반응 구역으로 또한 지칭됨)에 도입하는 단계,
 - f) 상기 OCP 반응기 내 일부 이상의 (D) 및 (D1) 을 포함하는 상기 스트림을 배출물 내의 경질 올레핀에 대해 선택적인 촉매와 접촉시켜 공급원료보다 낮은 분자량의 올레핀 함량을 갖는 배출물을 생성하는 단계,
 - g) 단계 f) 의 상기 배출물을 분별시켜 적어도 에틸렌 스트림, 프로필렌 스트림 및 탄소수 4 이상의 탄화수소로 이루어지는 분획을 생성하는 단계,
- 단계 f) 의 OCP 반응기의 유입구에서, 또는 반응기 (A) 의 유입구에서 전체 또는 일부 에틸렌을, 또는 단계 f) 의 OCP 반응기의 유입구에서 일부, 및 반응기 (A) 의 유입구에서 일부 에틸렌을 재순환시키는 단계,
- OCP 반응기의 유입구에서 탄소수 4 이상의 탄화수소로 이루어지는 분획을 재순환시키는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 단계 b) 의 에탄올의 WHSV 가 0.1 내지 20 h⁻¹ 인 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 단계 b) 의 에탄올의 WHSV 가 0.4 내지 20 h⁻¹ 인 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 (A1) 및 단계 f) 의 OCP 반응기 내의 촉매가 결정질 실리케이트 및 인 개질된 제올라이트 중에서 선택되는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 촉매 (A1) 로서의 결정질 실리케이트가 100 이상의 Si/Al 비율을 갖는 결정질 실리케이트, 및 탈알루미늄화된 결정질 실리케이트 중에서 선택되는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 100 이상의 Si/Al 비율을 갖는 결정질 실리케이트, 및 탈알루미늄화된 결정질 실리케이트가 MFI, MEL, FER, MTT, MWW, TON, EUO, MFS 및 ZSM-48 계열의, 규소, 알루미늄, 붕소 및 산소로 이루어지는 미세공 물질 중에서 선택되는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 100 이상의 Si/Al 비율을 갖는 결정질 실리케이트가 MFI 및 MEL 중에서 선택되는 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서, 결정질 실리케이트의 Si/Al 비율이 100 내지 1000 범위인 방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서, 100 이상의 Si/Al 비율을 갖는 결정질 실리케이트, 또는 탈알루미늄화된 결정질 실리케이트가 증기 처리되어 결정질 실리케이트 골격으로부터 알루미늄이 제거되는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 증기 처리에 추가적으로, 알루미늄에 대한 착화제와 촉매를 접촉시켜 증기 처리 단계 동안 침전된 알루미늄을 골격의 세공으로부터 제거함으로써 알루미늄을 촉매로부터 추출하여 촉매의 규소/알루미늄 원자비를 증가시키는 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, OCP 반응기의 온도가 540℃ 내지 590℃ 범위인 방법.

청구항 12

하기 단계를 포함하는, 에틸렌, 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 및 소량의 프로필렌을 제조하기 위한 에탄올의 전환 방법:

- a) 0.2 MPa 이상의 분압 하에 에탄올을 포함하는 스트림을 반응기 (A) 에 도입하는 단계,
- b) 일부 이상의 에탄올을 에틸렌, 및 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 을 함유하는 C4+ 분획으로 전환시키는데 효과적인 조건 하에 상기 스트림을 상기 반응기 (A) 에서 촉매와 접촉시키는 단계,
- c) 상기 반응기로부터 하기를 포함하는 배출물을 회수하는 단계:
 - 에틸렌 및 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀),
 - 프로필렌 및 각종 탄화수소,
 - 단계 a) 의 미전환된 에탄올

[상기 촉매는:

- 100 이상의 Si/Al 비율을 갖는 결정질 실리케이트, 또는
- 탈알루미늄화된 결정질 실리케이트, 또는
- 인 개질된 제올라이트이고,

온도는 280℃ 내지 500℃ 범위임].

청구항 13

제 12 항에 있어서, 단계 b) 의 에탄올의 WHSV 가 2 내지 20 h⁻¹ 범위인 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 단계 b) 의 에탄올의 WHSV 가 4 내지 20 h⁻¹ 인 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 3 항, 및 제 12 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a) 및 b) 의 에탄올의 분압이 0.20 MPa 내지 3 MPa 인 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 단계 a) 및 b) 의 에탄올의 분압이 0.35 MPa 내지 1 MPa 인 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 3 항, 및 제 12 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b) 의 온도가 300℃ 내지 400℃ 범위인 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 하기의 단계를 포함하는 방법:

- a) 0.2 MPa 이상의 분압 하에 에탄올 및 물을 포함하는 스트림을 반응기 (A) (제 1 저온 반응 구역으로 또한 지칭됨) 에 도입하는 단계,
 - b) 일부 이상의 에탄올을 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 이상인 올레핀 (C4+ 올레핀) 으로 전환시키는데 효과적인 조건 하에 상기 스트림을 상기 반응기 (A) 에서 촉매 (A1) 과 접촉시키는 단계,
 - c) 상기 반응기로부터 하기를 포함하는 배출물을 회수하는 단계:
 - 에틸렌, 및 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 을 함유하는 C4+ 분획,
 - 프로필렌 및 각종 탄화수소,
 - 단계 a) 의 물 및 미전환된 에탄올,
 - d) 단계 c) 의 상기 배출물을 분별시켜 물, 미전환된 에탄올, 프로필렌 및 전체 또는 일부의 각종 탄화수소를 제거함으로써 에틸렌 및 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 을 포함하는 스트림 (D) 를 수득하는 단계,
 - e) 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 을 포함하는 스트림 (D1) 과 혼합된 일부 이상의 상기 스트림 (D) 를 상기 혼합물 (D)+(D1) 이 10 중량% 이상의 C4+ 올레핀을 포함하는 조건 하에 OCP 반응기 (제 2 고온 반응 구역으로 또한 지칭됨) 에 도입하는 단계,
 - f) 상기 OCP 반응기 내 일부 이상의 (D) 및 (D1) 을 포함하는 상기 스트림을 배출물 내의 경질 올레핀에 대해 선택적인 촉매와 접촉시켜 공급원료보다 낮은 분자량의 올레핀 함량을 갖는 배출물을 생성하는 단계,
 - g) 단계 f) 의 상기 배출물을 분별시켜 적어도 에틸렌 스트림, 프로필렌 스트림 및 탄소수 4 이상의 탄화수소로 이루어지는 분획을 생성하는 단계,
- 단계 f) 의 OCP 반응기의 유입구에서, 또는 반응기 (A) 의 유입구에서 전체 또는 일부 에틸렌을, 또는 단계 f) 의 OCP 반응기의 유입구에서 일부, 및 반응기 (A) 의 유입구에서 일부 에틸렌을 재순환시키는 단계,
- OCP 반응기의 유입구에서 탄소수 4 이상의 탄화수소로 이루어지는 분획을 재순환시키는 단계.

청구항 19

제 1 항에 있어서, 하기의 단계를 포함하는 방법:

- a) 0.2 MPa 이상의 분압 하에 에탄올 및 비활성 성분을 포함하는 스트림을 반응기 (A) (제 1 저온 반응 구역으로 또한 지칭됨) 에 도입하는 단계,
- b) 일부 이상의 에탄올을 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 이상인 올레핀 (C4+ 올레핀) 으로 전환시키는데 효과적인 조건 하에 상기 스트림을 상기 반응기 (A) 에서 촉매 (A1) 과 접촉시키는 단계,
- c) 상기 반응기로부터 하기를 포함하는 배출물을 회수하는 단계:
 - 에틸렌, 및 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 을 함유하는 C4+ 분획,
 - 프로필렌 및 각종 탄화수소,
 - 단계 a) 의 미전환된 에탄올 및 비활성 성분,
- d) 단계 c) 의 상기 배출물을 분별시켜 미전환된 에탄올, 프로필렌 및 전체 또는 일부의 각종 탄화수소를 제거함으로써 에틸렌, 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 및 비활성 성분을 포함하는 스트림 (D) 를 수득하는 단

계,

e) 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 을 포함하는 스트림 (D1) 과 혼합된 일부 이상의 상기 스트림 (D) 를 상기 혼합물 (D)+(D1) 이 10 중량% 이상의 C4+ 올레핀을 포함하는 조건 하에 OCP 반응기 (제 2 고온 반응 구역으로 또한 지칭됨) 에 도입하는 단계,

f) 상기 OCP 반응기 내 일부 이상의 (D) 및 (D1) 을 포함하는 상기 스트림을 배출물 내의 경질 올레핀에 대해 선택적인 촉매와 접촉시켜 공급원료보다 낮은 분자량의 올레핀 함량을 갖는 배출물을 생성하는 단계,

g) 단계 f) 의 상기 배출물을 분별시켜 적어도 에틸렌 스트림, 프로필렌 스트림 및 탄소수 4 이상의 탄화수소로 이루어지는 분획을 생성하는 단계,

단계 f) 의 OCP 반응기의 유입구에서, 또는 반응기 (A) 의 유입구에서 전체 또는 일부 에틸렌을, 또는 단계 f) 의 OCP 반응기의 유입구에서 일부, 및 반응기 (A) 의 유입구에서 일부 에틸렌을 재순환시키는 단계,

OCP 반응기의 유입구에서 탄소수 4 이상의 탄화수소로 이루어지는 분획을 재순환시키는 단계.

청구항 20

제 12 항에 있어서, 하기 단계를 포함하는 방법:

a) 0.2 MPa 이상의 분압 하에 에탄올 및 물을 포함하는 스트림을 반응기 (A) 에 도입하는 단계,

b) 일부 이상의 에탄올을 에틸렌 및 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 을 함유하는 C4+ 분획으로 전환시키는데 효과적인 조건 하에 상기 스트림을 상기 반응기 (A) 에서 촉매와 접촉시키는 단계,

c) 상기 반응기로부터 하기를 포함하는 배출물을 회수하는 단계:

- 에틸렌 및 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀),
- 프로필렌 및 각종 탄화수소,
- 단계 a) 의 물 및 미전환된 에탄올

[상기 촉매는:

- 100 이상의 Si/Al 비율을 갖는 결정질 실리케이트, 또는
- 탈알루미늄화된 결정질 실리케이트, 또는
- 인 개질된 제올라이트이고,

온도는 280℃ 내지 500℃ 범위임].

청구항 21

제 12 항에 있어서, 하기 단계를 포함하는 방법:

a) 0.2 MPa 이상의 분압 하에 에탄올 및 비활성 성분을 포함하는 스트림을 반응기 (A) 에 도입하는 단계,

b) 일부 이상의 에탄올을 에틸렌, 및 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 을 함유하는 C4+ 분획으로 전환시키는데 효과적인 조건 하에 상기 스트림을 상기 반응기 (A) 에서 촉매와 접촉시키는 단계,

c) 상기 반응기로부터 하기를 포함하는 배출물을 회수하는 단계:

- 에틸렌 및 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀),
- 프로필렌 및 각종 탄화수소,
- 단계 a) 의 미전환된 에탄올 및 비활성 성분

[상기 촉매는:

- 100 이상의 Si/Al 비율을 갖는 결정질 실리케이트, 또는
- 탈알루미늄화된 결정질 실리케이트, 또는

· 인 개질된 제올라이트이고,
온도는 280℃ 내지 500℃ 범위임].

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 에탄올을 에틸렌, 프로필렌 및 중질 올레핀의 혼합물로 전환하는 것에 관한 것이다. 원유의 제한된 공급 및 증가된 비용은 에탈렌과 같은 탄화수소 생성물을 제조하기 위한 대안적인 방법의 탐색을 고무시킨다. 에탄올은 탄수화물의 발효에 의해 수득될 수 있다. 생명체에서 생성되는 유기물인 바이오매스는 전세계를 선도하는 재생가능 에너지 공급원이다. 유리한 구현예에서는, 중질 올레핀 및 일부의 에틸렌이 회수되고 촉매 상에서 분해되어 보다 많은 프로필렌이 수득된다.

배경기술

[0002] US 4207424 는, 승온에서 유기 실릴화제로 전처리되는 알루미늄 촉매의 존재 하에 알코올이 탈수되는, 불포화 유기 화합물을 형성하기 위한 알코올의 촉매적 탈수 방법을 기재한다. 실시예 12는 에탄올에 관한 것이고, 압력은 대기압, WHSV 는 1.2 h⁻¹ 이며, 동일하나 전처리되지 않은 알루미늄과 비교하여 전환만이 증가하였음을 나타낸다.

[0003] US 4302357 은 탈수 반응을 통해 에탄올로부터 에틸렌을 제조하는 방법에서 사용되는 활성화된 알루미늄 촉매에 관한 것이다. 상세한 설명에서, 에탄올의 LHSV 는 0.25 내지 5 h⁻¹, 바람직하게는 0.5 내지 3 h⁻¹ 이다. 실시예는 370℃, 10 Kg/cm² 의 압력, 및 1 h⁻¹ 의 LHSV 에서 실행되며, 에틸렌 수율은 65 내지 94% 이다.

[0004] [Process Economics Reviews PEP' 79-3 (SRI international) (1979년 12월)]은 315-360℃, 1.7 bar absolute 및 WHSV (에탄올 상에서) 0.3 h⁻¹ 에서 튜브형 고정층 내에서의 실리카-알루미늄 촉매 상의 에탄올-물 (95/5 중량%) 혼합물의 탈수를 기재한다. 에탄올 전환율은 99% 이고, 에틸렌 선택율은 94.95% 이다. 또한, 이는 399℃, 1.7 bar absolute 및 WHSV (에탄올 상에서) 0.7 h⁻¹ 에서 유동층 내에서의 실리카-알루미늄 촉매 상 에탄올-물 (95/5 중량%) 혼합물의 탈수를 기재한다. 에탄올 전환율은 99.6% 이고, 에틸렌 선택율은 99.3% 이다.

[0005] US 4232179 는 에틸 알코올의 탈수 방법을 기초로 하는 에틸렌의 제조에 관한 것이다. 보다 특히, 상기 선행 기술의 목적은 단일 반응기 및 높은 온도를 사용하여 촉매의 존재 하에 에틸렌을 제조하는 것이다. 상기 단일 반응기는 평행으로 사용될 수 있거나, 연속 배열, 또는 평행 연속물의 집합으로 배열될 수 있거나, 오직 단일 반응기만이 사용될 수 있다. 감열 (sensible heat) 수송 스트림과 공급물 사이의 비율은 0.2:1 내지 20:1 이지만, 바람직하게는 0.2:1 내지 10:1 범위 내에 포함될 수 있다. 한편, 공간 속도는 원하는 작업 강도에 따라 촉매 1 g 당 10 내지 0.01 g/h 범위의 에틸 알코올일 수 있고, 1.0 내지 0.01 g/h/g 의 범위가 특히 바람직하다. 실시예에서는 촉매가 실리카 알루미늄이고, 에탄올 상에서의 WHSV 는 0.07 내지 0.7 이고, 증기 대 에탄올의 비율은 3 내지 5 이다. 압력은 0.84 내지 7 kg/cm² 게이지의 범위이다.

[0006] EP 22640 은 향상된 제올라이트 촉매, 상기 촉매의 제조 방법, 및 에탄올 및 에틸렌을 액체 및 방향족 탄화수소로 전환 (에탄올을 에틸렌으로 전환하는 것을 포함) 시키는데 있어서의 이의 용도에 관한 것이다. 보다 특히, 선행 기술은 수성 및 무수 에탄올의 에틸렌으로의 전환 반응, 수성 에탄올의 고급 탄화수소로의 전환 반응, 및 에틸렌의 액체 및 방향족 탄화수소로의 전환 반응에서의, ZSM 및 관련 유형과 같은 11 내지 24 (실시예에서) 의 Si/Al 비율의 제올라이트 촉매의 용도에 관한 것이다. WHSV 는 5.3 내지 6 h⁻¹ 범위이고, 에틸렌으로의 탈수에서 반응기 온도는 240 내지 290℃ 이다. 압력은 1 내지 2 대기압 범위이다.

[0007] US 4727214 는 무수 또는 수성 에탄올의 에틸렌으로의 전환 방법에 관한 것이며, 상기 방법에서 결정질 제올라이트 유형의 하나 이상의 촉매가 사용되며, 한편 상기 촉매는 8 및/또는 10 개의 원소 또는 구성원을 갖는 산소 원자 사이클 또는 고리에 의해 형성되는 세공 또는 채널, 및 약 20 미만의 원자 Si/Al 비율을 갖는다. 실시예에서 온도는 217 내지 400℃ 이고, 대기압 및 WHSV 2.5 h⁻¹ 이다.

[0008] US 4847223 은 5 내지 54 의 Si/Al 원자비를 갖는 산-형성 펜타실 (pentasil) 제올라이트에 혼입된 0.5 내지 7 중량% 의 트리플루오로메탄설폰산을 포함하는 촉매, 및 이의 제조 방법을 기재한다. 희석 수성 에탄올을 에

틸렌으로 전환하는, 하기를 포함하는 방법이 또한 상기 선행 기술의 범주 내에 포함된다: 5 내지 54 의 Si/Al 원자비를 갖는 산-형성 펜타실 제올라이트에 혼입된 0.5 내지 7 중량% 의 트리플루오로메탄설폰산을 포함하는 촉매를 통해 상기 에탄올을 170°C 내지 225°C 의 온도, 대기압에서 흘려보내는 단계, 및 원하는 생성물을 회수하는 단계. WHSV 는 1 내지 4.5 h⁻¹ 이다. 상기 선행 기술에 직접적으로 관계되는 제올라이트는 ZSM 으로 지칭되는 계열 또는 펜타실 제올라이트 계열, 즉 ZSM-5 및 ZSM-11 유형의 제올라이트에 속한다.

- [0009] US 4873392 는 에탄올-함유 발효액을 가열함으로써 에탄올 및 물의 혼합물을 증발시키고, 상기 증발된 혼합물을 하기로 이루어지는 군에서 선택되는 ZSM-5 제올라이트 촉매와 접촉시키고, 이에 따라 제조된 에틸렌을 회수하는 것을 포함하는, 희석된 에탄올을 에틸렌으로 전환하는 방법을 기재한다:
- [0010] · 400 내지 800°C 범위의 온도에서 1 내지 48 시간 동안 증기로 처리된, 5 내지 75 의 Si/Al 원자비를 갖는 ZSM-5 제올라이트;
- [0011] · La 또는 Ce 이온이 이온 교환에 의해 0.1 내지 1.0% 의 중량% 로 혼입되거나, 함침에 의해 0.1 내지 5% 범위의 중량% 로 혼입된, 5 내지 50 의 Si/Al 원자비를 갖는 ZSM-5 제올라이트, 및
- [0012] · 0.5 내지 7 중량% 의 트리플루오로메탄설폰산으로 함침된, 5 내지 50 의 Si/Al 원자비를 갖는 ZSM-5 제올라이트.
- [0013] 실시예 1 에서는, 촉매는 21 의 Si/Al 비율을 갖는 증기 처리한 ZSM-5 이며, 수성 공급물은 10 중량% 의 에탄올 및 2 중량% 의 글루코오스를 함유하고, 온도는 275°C 이고, WHSV 는 3.2 내지 38.5 h⁻¹ 이다. 에틸렌 수율은 WHSV 의 증가와 함께 감소한다. WHSV 가 3.2 h⁻¹ 일 때 에틸렌 수율은 99.4% 이고, WHSV 가 38.5 h⁻¹ 일 때 20.1% 이다.
- [0014] 실시예 2 에서는, 10 의 Si/Al 비율을 갖는 ZSM-5 를, 동일하지만 La 또는 Ce 이온이 혼입된 것과 비교한다. 수성 공급물은 10 중량% 의 에탄올 및 2 중량% 의 글루코오스를 함유하며, 온도는 200°C 내지 225°C 이고, WHSV 는 1 h⁻¹ 이고, 가장 양호한 에틸렌 수율은 94.9% 이다.
- [0015] 실시예 3 에서는, 촉매는 트리플루오로메탄설폰산이 혼입된 10 의 Si/Al 비율을 갖는 ZSM-5 이며, 수성 공급물은 10 중량% 의 에탄올 및 2 중량% 의 글루코오스를 함유하며, 온도는 180°C 내지 205°C 이고, WHSV 는 1 h⁻¹ 이다. 에틸렌 수율은 온도와 함께 증가 (180°C 에서 73.3%, 200°C 에서 97.2%) 한 후 감소한다 (205°C 에서 95.8%). 압력은 상기 실시예에서 언급되지 않는다.
- [0016] US 4670620 은 ZSM-5 촉매에서의 에틸렌으로의 에탄올 탈수를 기재한다. 바람직한 구현예에서 상기 선행 기술에 따라 사용되는 촉매는 ZSM-5 유형의 것이며, 바람직하게는 일부 이상 수소 형태의 촉매이다. 상기 실시예에서는, 촉매는 40 내지 5000 의 Si/Al 비율을 갖는 ZSM-5 또는 a ZSM-11 이며 (실시예 13), LHSV 는 0.1 내지 1.8 h⁻¹ 이고, 대기압이며 온도는 230°C 내지 415°C 이다.
- [0017] WO 2007083241 A2 는 촉매에서 에탄올을 연속적으로 반응시켜 에탄올을 프로필렌으로 전환하는 것으로 이루어지는 프로필렌 제조 방법을 기재한다. 고체 산 촉매는 500°C 에서 촉매 상의 부탄 분해 반응의 운동 상수 k 가 0.1 내지 30 (cm³/분⁺g) 인 것을 특징으로 하며, 상기 고체 산 촉매는 프로필렌 제조 방법에 사용된다. 고체 산 촉매는 촉매의 표면에 형성된 세공의 개구부 직경이 0.3 내지 1.0 nm 인 것을 특징으로 하며, 상기 고체 산 촉매는 프로필렌의 제조 방법에 사용된다. 더욱이, 촉매 재생 방법은 산소 분위기 하의 열 처리가 본 발명의 프로필렌 제조 방법으로 프로필렌을 제조하는데 사용된 촉매 상에서 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0018] WO2007055361 A1 은 바이오매스-기원 탄소를 함유하는 프로필렌 제조 방법을 기재한다. 통상적으로 사용되는 바이오매스 공급원에서 수득된 에탄올은 물 이외의 불순물을 함유한다. 탈수 반응에 의해 에틸렌을 수득하는 경우, 이들 불순물 그 자체 또는 이의 분해 생성물은 에틸렌을 오염시키며, 복분해 (metathesis) 촉매의 활성에 대해 바람직하지 않은 효과를 가한다. 상기 선행 기술은 이러한 바이오매스에서 수득된 에탄올을 탈수 반응을 통해 에틸렌으로 전환하고, 이에 따라 형성된 물에서 에틸렌을 분리하고, 이에 따라 분리된 에틸렌을 흡수제로 패킹된 흡수 컬럼으로 흡착하여 정제하고, n-부텐을 함유하는 물질과 함께 복분해 반응을 수행하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 프로필렌 제조 방법을 기재한다. 따라서, 바이오매스에서 유래하는 탄소를 함유하는 감소된 환경적 부담을 갖는 프로필렌이, 촉매적 활성을 감소시키는 일 없이 효과적으로 제조될 수 있다.

[0019] (바이오) 에탄올이, 제 1 반응 조건 하에 탈수/올리고머화 유형 촉매 상에서 제 1 저온 반응 구역 (유리하게는 약 300°C~450°C) 에서 에탄올을 에틸렌, 프로필렌 및 중질 올레핀의 혼합물을 실질적으로 함유하는 탄화수소 혼합물로 전환하는 것을 포함하는 방법에 의해 (바이오) 프로필렌으로 전환될 수 있다는 것이 발견되었다. 이후, 유리하게는 프로필렌이 회수되고, 물이 나머지 미전환된 산소첨가제로 임의 추출되고, 중질 올레핀 및 에틸렌이 제 2 고온 (유리하게는 약 450°C~600°C) 반응 구역에서 OCP 촉매 (올레핀 분해 방법, Olefin Cracking Process) 로도 지칭되는 올레핀 분해 촉매와 접촉하여 높은 프로필렌 함량을 갖는 스트림이 수득된다.

발명의 내용

[0020] **발명의 개요**

[0021] 본 발명은 하기 단계를 포함하는, 본질적으로 에틸렌 및 프로필렌을 제조하기 위한 에탄올의 전환 방법에 관한 것이다:

[0022] a) 약 0.2 MPa 이상의 분압 하에 에탄올, 임의로는 물, 임의로는 비활성 성분을 포함하는 스트림을 반응기 (A) (제 1 저온 반응 구역으로 또한 지칭됨) 에 도입하는 단계,

[0023] b) 일부 이상의 에탄올을 본질적으로 에틸렌, 프로필렌 및 탄소수 4 이상인 올레핀 (C4+ 올레핀) 으로 전환시키는데 효과적인 조건 하에 상기 스트림을 상기 반응기 (A) 에서 촉매 (A1) 과 접촉시키는 단계,

[0024] c) 상기 반응기로부터 하기를 포함하는 배출물을 회수하는 단계:

[0025] - 에틸렌, 및 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 을 주로 함유하는 C4+ 분획,

[0026] - 프로필렌 및 각종 탄화수소,

[0027] - 단계 a) 의 물, 임의로는 미전환된 에탄올 및 임의의 비활성 성분,

[0028] d) 단계 c) 의 상기 배출물을 분별시켜 물, 미전환된 에탄올, 임의로는 비활성 성분, 임의로는 프로필렌 및 임의로는 전체 또는 일부의 각종 탄화수소를 제거함으로써 본질적으로 에틸렌, 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 및 임의로는 비활성 성분을 포함하는 스트림 (D) 를 수득하는 단계,

[0029] e) 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 을 포함하는 스트림 (D1) 과 임의로 혼합된 일부 이상의 상기 스트림 (D) 를 상기 혼합물 (D)+(D1) 이 10 중량% 이상의 C4+ 올레핀을 포함하는 조건 하에 OCP 반응기 (제 2 고온 반응 구역으로 또한 지칭됨) 에 도입하는 단계,

[0030] f) 상기 OCP 반응기 내 일부 이상의 (D) 및 임의의 (D1) 을 포함하는 상기 스트림을 배출물 내의 경질 올레핀에 대해 선택적인 촉매와 접촉시켜 공급원료보다 낮은 분자량의 올레핀 함량을 갖는 배출물을 생성하는 단계,

[0031] g) 단계 f) 의 상기 배출물을 분별시켜 적어도 에틸렌 스트림, 프로필렌 스트림 및 본질적으로 탄소수 4 이상의 탄화수소로 이루어지는 분획을 생성하는 단계,

[0032] 임의로는, 단계 f) 의 OCP 반응기의 유입구에서, 또는 반응기 (A) 의 유입구에서 전체 또는 일부 에틸렌을, 또는 단계 f) 의 OCP 반응기의 유입구에서 일부, 및 반응기 (A) 의 유입구에서 일부 에틸렌을 재순환시키는 단계,

[0033] 임의로는, OCP 반응기의 유입구에서 본질적으로 탄소수 4 이상의 탄화수소로 이루어지는 분획을 재순환시키는 단계.

[0034] 제 2 구현예에 따르면, 본 발명은 하기 단계를 포함하는, 본질적으로 에틸렌, 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 및 소량의 프로필렌을 제조하기 위한 에탄올의 전환 방법에 관한 것이다:

[0035] a) 0.2 MPa 이상의 분압 하에 에탄올, 임의로는 물, 임의로는 비활성 성분을 포함하는 스트림을 반응기 (A) 에 도입하는 단계,

[0036] b) 일부 이상의 에탄올을 본질적으로 에틸렌, 및 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 을 주로 함유하는 C4+ 분획으로 전환시키는데 효과적인 조건 하에 상기 스트림을 상기 반응기 (A) 에서 촉매와 접촉시키는 단계,

[0037] c) 상기 반응기로부터 하기를 포함하는 배출물을 회수하는 단계:

[0038] - 에틸렌 및 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀),

- [0039] - 프로필렌 및 각종 탄화수소,
- [0040] - 단계 a) 의 물, 임의로는 미전환된 에탄올 및 임의의 비활성 성분
- [0041] [상기 촉매는:
- [0042] · 약 100 이상의 Si/Al 비율을 갖는 결정질 실리케이트, 또는
- [0043] · 탈알루미늄화된 결정질 실리케이트, 또는
- [0044] · 인 개질된 제올라이트이고,
- [0045] 온도는 280℃ 내지 500℃ 범위임].

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] **상세한 설명**

[0047] 단계 a) 에서 도입되는 스트림에 대해, 비활성 성분은 촉매에 대해 악영향을 미치지 않는 임의의 성분이다. 탈수가 흡열성이기 때문에, 비활성 성분은 에너지를 제공하는데 사용될 수 있다. 예로서, 상기 비활성 성분은 탄소수 10 이하의 포화 탄화수소, 나프텐, 질소 및 CO₂ 중에서 선택된다. 유리하게는, 이는 탄소수 3 내지 7, 보다 유리하게는 탄소수 4 내지 6 의 포화 탄화수소 또는 포화 탄화수소의 혼합물이며, 바람직하게는 펜탄이다. 비활성 성분의 예는 임의의 개별 포화 화합물, 개별 포화 화합물의 합성 혼합물 뿐 아니라 선형 나프타, 부탄 등과 같은 일부 평형 정유 스트림일 수 있다. 유리하게는 비활성 성분은 탄소수 3 내지 6 의 포화 탄화수소이며 바람직하게는 펜탄이다. 각각의 알코올, 물 및 비활성 성분의 중량 비율은, 예를 들어 5~100/0~95/0~95 (총합 100) 이다. 스트림 (A) 는 액체 또는 기체일 수 있다.

[0048] 반응기 (A) 에 대해, 이는 고정층 반응기, 이동층 반응기 또는 유동층 반응기일 수 있다. 통상적인 유동층 반응기는 정유 공장에서 유동층 촉매 분해에 사용되는 FCC 유형 중 하나이다. 통상적인 이동층 반응기는 연속 촉매 리포밍 (reforming) 유형의 것이다. 탈수는 한 쌍의 평행 "호환 (swing)" 반응기를 사용하는 고정층 반응기 배열에서 연속적으로 수행될 수 있다. 본 발명의 다양한 바람직한 촉매는 높은 안정성을 나타내는 것으로 발견되었다. 이는 한 반응기가 작동할 때 다른 반응기는 촉매 재생을 거치는 2 개의 평행 "호환" 반응기에서 상기 탈수 공정이 연속적으로 수행될 수 있게 한다. 본 발명의 촉매는 또한 수 회 재생될 수 있다.

[0049] 단계 a) 및 b) 의 압력에 대해, 에탄올의 분압은 약 0.2 MPa absolute 초과, 유리하게는 0.2 MPa 내지 3 MPa absolute, 보다 유리하게는 0.35 MPa 내지 1 MPa absolute, 바람직하게는 0.4 MPa 내지 1 MPa absolute, 보다 바람직하게는 0.45 MPa 내지 1 MPa absolute 로 제공되는 임의 압력일 수 있다. "약 0.2 MPa 초과" 는 0.2 가 엄격한 제한이 아니라 탄소수 4 이상의 올레핀 (C₄+ 올레핀) 의 충분량을 제조하기에 충분한 압력이라는 것을 의미한다.

[0050] 단계 b) 의 온도에 대해, 이는 280℃ 내지 500℃, 유리하게는 280℃ 내지 450℃, 보다 유리하게는 300℃ 내지 450℃, 바람직하게는 330℃ 내지 400℃, 보다 바람직하게는 330℃ 내지 385℃ 범위이다.

[0051] 단계 b) 의 에탄올의 WHSV 에 대해, 이는 0.1 내지 20 h⁻¹, 유리하게는 0.4 내지 20 h⁻¹, 보다 유리하게는 0.5 내지 15 h⁻¹, 바람직하게는 0.7 내지 12 h⁻¹ 범위이다. 특정 구현예에서는, 단계 b) 의 에탄올의 WHSV 는 유리하게는 2 내지 20 h⁻¹, 보다 유리하게는 4 내지 20 h⁻¹, 바람직하게는 5 내지 15 h⁻¹, 보다 바람직하게는 7 내지 12 h⁻¹ 범위이다.

[0052] 단계 b) 의 촉매 (A1) 에 대해, 이는 상기 조건 하에 에탄올을 탄화수소로 전환할 수 있는 임의의 산 촉매일 수 있다. 예로서, 제올라이트, 개질된 제올라이트, 실리카-알루미나, 알루미나, 실리코-알루모포스페이트가 언급될 수 있다. 이러한 촉매의 예는 상기 선행 기술에서 언급된다.

[0053] 제 1 의 유리한 구현예에 따르면 촉매 (A1) 은 유리하게는 하나 이상의 10-원 고리를 구조 내에 함유하는 결정질 실리케이트이다. 예로서, MFI (ZSM-5, 실리칼라이트 (silicalite)-1, 보랄라이트 (boralite) C, TS-1), MEL (ZSM-11, 실리칼라이트-2, 보랄라이트 D, TS-2, SSZ-46), FER (페리어라이트 (Ferrierite), FU-9, ZSM-35), MTT (ZSM-23), MWW (MCM-22, PSH-3, ITQ-1, MCM-49), TON (ZSM-22, 테타 (Theta)-1, NU-10), EUO (ZSM-50, EU-1), MFS (ZSM-57) 및 ZSM-48 계열의, 규소, 알루미늄, 산소 및 임의로는 붕소로 이루어지는 미세공 물질

이다. 유리하계는 상기 제 1 구현예에서 촉매 (A1) 은 약 100 이상의 Si/Al 비율을 갖는 결정질 실리케이트 또는 탈알루미늄화된 결정질 실리케이트이다.

- [0054] 약 100 이상의 Si/Al 비율을 갖는 결정질 실리케이트는 유리하계는 MFI 및 MEL 중에서 선택된다.
- [0055] 약 100 이상의 Si/Al 비율을 갖는 결정질 실리케이트 및 탈알루미늄화된 결정질 실리케이트는 본질적으로 H-형태이다. 이는 소수 부분 (약 50% 미만) 이 금속성 보상 이온, 예를 들어 Na, Mg, Ca, La, Ni, Ce, Zn, Co 를 가질 수 있다는 것을 의미한다.
- [0056] 탈알루미늄화된 결정질 실리케이트는 유리하계는, 예를 들어 약 10 중량% 의 알루미늄이 제거된 것이다. 이러한 탈알루미늄화는 자체적으로 공지된 임의 통상적 기술에 의해 수행될 수 있으나, 유리하계는 증기 처리, 임의로는 이후 침출에 의해 이루어진다. 약 100 이상의 Si/Al 비율을 갖는 상기 결정질 실리케이트는 그 자체로서 합성될 수 있거나, 약 100 이상의 Si/Al 비율을 수득하기에 효과적인 조건 하에 결정질 실리케이트를 탈알루미늄화하여 제조될 수 있다. 이러한 탈알루미늄화는 유리하계는 증기 처리, 임의로는 이후 침출에 의해 이루어진다.
- [0057] 세 글자 명칭 "MFI" 및 "MEL" 은 각각 International Zeolite Association 의 Structure Commission 에 의해 확립된 바와 같은 특정 결정질 실리케이트 구조 유형을 나타낸다.
- [0058] MFI 유형의 결정질 실리케이트의 예는 합성 제올라이트 ZSM-5 및 실리칼라이트 및 당업계에 공지된 기타 MFI 유형 결정질 실리케이트이다. MEL 계열의 결정질 실리케이트의 예는 제올라이트 ZSM-11 및 당업계에 공지된 기타 MEL 유형 결정질 실리케이트이다. 기타 예는 [International Zeolite Association (Atlas of zeolite structure types, 1987, Butterworths)] 에 의해 기재된 바와 같은 보랄라이트 (Boralite) D 및 실리칼라이트 (silicalite)-2 이다. 바람직한 결정질 실리케이트는 10 개의 산소 고리 및 높은 규소/알루미늄 원자비에 의해 정의되는 채널 또는 세공을 갖는다.
- [0059] 결정질 실리케이트는 산소 이온의 분할에 의해 서로 연결된 XO_4 (식 중, X 는 3 가 (예를 들어 Al, B 등) 또는 4 가 (예를 들어 Ge, Si 등) 일 수 있음) 사면체의 골격을 기초로 한 미세공 결정질 무기 중합체이다. 결정질 실리케이트의 결정 구조는 사면체 단위체의 네트워크가 함께 연결되는 특정 순서에 의해 정의된다. 결정질 실리케이트 세공 개구부의 크기는 사면체 단위체의 수, 또는 대안적으로는 세공에 존재하는 양이온의 성질 및 세공을 형성하는데 필요한 산소 원자의 수에 의해 결정된다. 이는 하기 특성의 고유한 조합을 갖는다: 높은 내부 표면적; 하나 이상의 상이한 크기를 갖는 균일한 세공; 이온 교환가능성; 양호한 열 안정성; 및 유기 화합물을 흡착할 수 있는 능력. 이들 결정질 실리케이트의 세공이 다수의 실제적인 관심 유기 분자에 대해 크기가 유사하기 때문에, 이는 반응물 및 생성물의 입출입을 제어하여, 촉매 반응에 있어서 특별한 선택성을 지니게 된다. MFI 구조를 갖는 결정질 실리케이트는 하기의 세공 직경을 갖는 이방향성 교차 세공계를 갖는다: [010] 에 따른 직선 채널: 0.53-0.56 nm, 및 [100] 에 따른 사인 곡선 (sinusoidal) 채널: 0.51-0.55 nm. MEL 구조를 갖는 결정질 실리케이트는 0.53-0.54 nm 의 세공 직경을 갖는, [100] 에 따른 직선 채널을 갖는 이방향성 교차 직선 세공계를 갖는다.
- [0060] 본 명세서에서, 용어 "규소/알루미늄 원자비" 또는 "규소/알루미늄 비율" 은 결정질 실리케이트의 골격 Si/Al 원자비를 의미하도록 의도된다. 세공 내에 있을 수 있는 비결정질 Si 및/또는 Al 함유 종류는 골격의 일부가 아니다. 탈알루미늄의 과정에 있어서 하기에 설명한 바와 같이, 세공 내에 남아있는 비결정질 Al 이 존재하며, 이는 전체 Si/Al 원자비에서 제외되어야 한다. 상기 나타낸 전체 물질은 결합체의 Si 및 Al 종류를 포함하지 않는다.
- [0061] 특정 구현예에서는, 촉매는 바람직하게는 약 100 이상, 바람직하게는 약 150 초과, 보다 바람직하게는 약 200 초과인 높은 규소/알루미늄 원자비를 가지며, 이로써 촉매는 상대적으로 낮은 산도를 갖는다. 촉매의 산도는, 시차 열중량 분석에 의해 측정된 승온에서 후속 암모늄 탈착으로 촉매 상의 산 부위에 흡착되는 암모니아와 촉매를 접촉시킨 후 촉매 상의 잔류 암모니아의 양에 의해 결정될 수 있다. 바람직하게는, 규소/알루미늄 비율 (Si/Al) 은 약 100 내지 약 1000, 가장 바람직하게는 약 200 내지 약 1000 의 범위이다. 이러한 촉매는 자체적으로 공지된다.
- [0062] 특정 구현예에서는, 결정질 실리케이트가 증기 처리되어 결정질 실리케이트 골격으로부터 알루미늄이 제거된다. 증기 처리는 승온, 바람직하게는 425°C 내지 870°C 의 범위, 보다 바람직하게는 540°C 내지 815°C 의 범위, 및 대기압 및 13 내지 200 kPa 의 물 분압에서 수행된다. 바람직하게는, 증기 처리는 5 내지 100% 증기를 포함하는 분위기에서 수행된다. 증기 분위기는 바람직하게는 5 내지 100 부피% 의 증기 및 0 내지 95 부피%

의 비활성 기체, 바람직하게는 질소를 포함한다. 보다 바람직한 분위기는 72 부피%의 증기 및 28 부피%의 질소를 포함하며, 즉 1 대기압에서 72 kPa의 증기를 포함한다. 증기 처리는 바람직하게는 1 내지 200시간, 보다 바람직하게는 20시간 내지 100시간 동안 실행된다. 상기 언급된 바와 같이, 증기 처리는 알루미늄이나 형성함으로써 결정질 실리케이트 골격 내의 사면체 알루미늄의 양을 감소시키는 경향이 있다.

[0063] 보다 특이적인 구현예에서는, 촉매를 증기에서 가열하여 결정질 실리케이트 골격으로부터 알루미늄을 제거하고 알루미늄에 대한 착화제와 촉매를 접촉시켜 증기 처리 단계 동안 침전된 알루미늄을 골격의 세공으로부터 제거함으로써 촉매로부터 알루미늄을 추출하여 촉매의 규소/알루미늄 원자비를 증가시켜, 결정질 실리케이트 촉매가 탈알루미늄화된다. 본 발명의 촉매적 방법에서 사용되는 높은 규소/알루미늄 원자비를 갖는 촉매는 시판되는 결정질 실리케이트에서 알루미늄을 제거하여 제조된다. 예로서, 통상적인 시판되는 실리칼라이트는 약 120의 규소/알루미늄 원자비를 갖는다. 본 발명에 따라서, 시판되는 결정질 실리케이트는 결정질 실리케이트 골격 내의 사면체 알루미늄을 감소시키고 알루미늄 원자를 비결정질 알루미늄의 형태인 팔면체 알루미늄으로 전환시키는 증기 처리 방법에 의해 개질된다. 증기 처리 단계에서 알루미늄 원자가 결정질 실리케이트 골격 구조로부터 화학적으로 제거되어 알루미늄 입자를 형성하지만, 이들 입자는 골격 내의 세공 또는 채널의 부분 장애를 유발한다. 이는 본 발명의 탈수 방법을 억제할 수 있다. 따라서, 증기 처리 단계에 이어서, 결정질 실리케이트는 추출 단계를 거치게 되어 상기 단계에서 비결정질 알루미늄이 세공에서 제거되고, 미세공 부피가 일부 이상 회복된다. 침출 단계에 의해, 수용성 알루미늄 착물의 형성에 의한 세공으로부터의 비결정질 알루미늄의 물리적 제거로, 결정질 실리케이트의 탈알루미늄화의 전반적인 효과가 수득된다. 이러한 방법에서 결정질 실리케이트 골격에서 알루미늄을 제거한 후 세공에서 형성된 알루미늄을 제거함으로써, 상기 방법은 촉매의 전체 세공 표면의 전체에 걸쳐 실질적으로 균질한 탈알루미늄화가 이루어지는 것을 목표로 한다. 이는 촉매의 산도를 감소시킨다. 산도의 감소는 이상적으로, 결정질 실리케이트 골격에서 정의된 세공에 걸쳐 실질적으로 균질하게 일어난다. 증기 처리에 이어서, 침출에 의해 촉매를 탈알루미늄화하기 위해 추출 공정이 수행된다. 알루미늄은 바람직하게는, 알루미늄과 가용성 착물을 형성시키는 경향이 있는 착화제에 의해 결정질 실리케이트로부터 추출된다. 착화제는 바람직하게는 이의 수용액으로 존재한다. 착화제는 시트르산, 포름산, 옥살산, 타르타르산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 말레산, 프탈산, 이소프탈산, 푸마르산, 니트릴로트리아세트산, 하이드록시에틸렌디아민트리아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산, 트리클로로아세트산, 트리플루오로아세트산과 같은 유기산 또는 상기 산의 염 (예를 들어 나트륨염) 또는 상기 산 또는 염 중 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 착화제는 질산, 할로젠산, 황산, 인산과 같은 무기산 또는 상기 산의 염 또는 상기 산의 혼합물을 포함할 수 있다. 착화제는 또한 상기 유기산 및 무기산 또는 이의 상응하는 염의 혼합물을 포함할 수 있다. 알루미늄에 대한 착화제는 바람직하게는 알루미늄과 수용성 착물을 형성하며, 특히 결정질 실리케이트로부터의 증기 처리 동안 형성되는 알루미늄을 제거한다. 특히 바람직한 착화제는 아민, 바람직하게는 에틸렌 디아민 테트라아세트산 (EDTA) 또는 이의 염, 특히 이의 나트륨염을 포함할 수 있다. 바람직한 구현예에서는, 골격 규소/알루미늄 비율은 이러한 방법에 의해 약 150 내지 1000, 보다 바람직하게는 200 이상의 값으로 증가한다.

[0064] 알루미늄 침출 단계에 이어서, 결정질 실리케이트는 예를 들어 증류수로 후속 세척된 후, 바람직하게는 승온, 예를 들어 약 110°C의 온도에서 건조될 수 있다.

[0065] 추가적으로, 본 발명의 촉매의 제조 동안 알칼리 또는 알칼리 토금속이 사용되었다면, 분자체 (sieve)가 이온-교환 단계에 적용될 수 있다. 통상적으로는, 이온-교환은 암모늄염 또는 무기산을 사용하여 수용액 내에서 수행된다.

[0066] 탈알루미늄화 단계에 이어서, 촉매를 이후 예를 들어 400 내지 800°C의 온도에서 대기압에서 1 내지 10시간 동안 하소한다.

[0067] 또 다른 특정 구현예에서는, 결정질 실리케이트 촉매를 결합제, 바람직하게는 무기 결합제와 혼합하고, 원하는 형상 (예를 들어 펠렛)으로 성형한다. 상기 결합제는 본 발명의 탈수 방법에서 사용되는 기타 조건 및 온도에 잘 견디도록 선택된다. 결합제는 점토, 실리카, 금속 실리케이트, 금속 산화물 예컨대 ZrO₂ 및/또는 금속에서 선택되는 무기 물질, 또는 실리카 및 금속 산화물의 혼합물을 포함하는 겔이다. 결합제는 바람직하게는 알루미늄을 함유하지 않는다. 결정질 실리케이트와 함께 사용되는 결합제가 자체적으로 촉매 활성인 경우, 이는 촉매의 전환 및/또는 선택성을 변경시킬 수 있다. 결합제에 대한 비활성 물질은, 반응 속도를 제어하기 위한 기타 수단을 사용하지 않고도 경제적이고 질서 정연하게 생성물이 수득될 수 있도록, 전환량을 제어하기 위한 희석제로서 적합하게 작용할 수 있다. 양호한 파쇄 강도를 갖는 촉매를 제공하는 것이 바람직하다.

직하다. 이는 상업적 용도에서, 촉매가 분말형 물질로 파쇄되는 것을 방지하는 것이 바람직하기 때문이다.

이러한 점토 또는 산화물 결합체는 보통 촉매의 파쇄 강도를 향상시키고자 하는 목적만을 위해 사용되어 왔다. 본 발명의 촉매에 대해 특히 바람직한 결합체는 실리카를 포함한다. 미분된 결정질 실리케이트 물질과 결합체의 무기 산화물 매트릭스의 상대적 비율은 광범위하게 가변적일 수 있다. 통상적으로, 결합체 함량은 복합 촉매의 중량을 기준으로 5 내지 95 중량%, 보다 통상적으로는 20 내지 50 중량% 범위이다. 결정질 실리케이트 및 무기 산화물 결합체의 이러한 혼합물은 제형화된 결정질 실리케이트로서 지칭된다. 촉매와 결합체의 혼합에서, 촉매는 펠릿으로 제형화되거나, 다른 형상으로 압출되거나, 구형 또는 분무-건조된 분말로 형성될 수 있다. 통상적으로, 결합체 및 결정질 실리케이트 촉매는 혼합 공정에 의해 함께 혼합된다.

이러한 공정에서 겔 형태의 결합체, 예를 들어 실리카는 결정질 실리케이트 촉매 물질과 혼합되고 생성된 혼합물은 원하는 형상, 예를 들어 원통형 또는 다엽 (multi-lobe) 바 (bar) 로 압출된다. 구형은 회전 과립기에서 또는 유적 (oil-drop) 기술에 의해 제조될 수 있다. 촉매-결합체 현탁액을 분무-건조하여 소형 구체가 추가적으로 제조될 수 있다. 이후, 제형화된 결정질 실리케이트는 공기 또는 비활성 기체 중에서, 통상적으로 200 내지 900°C 의 온도에서 1 내지 48 시간 동안 하소된다. 결합체는 바람직하게는 알루미늄과 같은 임의의 알루미늄 화합물을 함유하지 않는다. 상기 언급된 바와 같이, 이는 본 발명에서 사용되는 바람직한 촉매가 탈-알루미늄화되어 결정질 실리케이트의 규소/알루미늄 비율을 증가시키기 때문이다. 결합 단계가 알루미늄 추출 단계 전에 수행된다면, 결합체 내의 알루미늄의 존재로 인해 기타 과량의 알루미늄이 수득된다. 알루미늄 추출 후 알루미늄-함유 결합체가 결정질 실리케이트와 혼합된다면, 이로 인해 촉매가 재-알루미늄화된다.

- [0068] 또한, 촉매와 결합체의 혼합은 증기 처리 및 추출 단계 전 또는 후에 실행될 수 있다.
- [0069] **제 2 의 유리한 구현예에 따르면, 촉매 (A1)** 은 단사정계 (monoclinic) 구조를 갖는 결정질 실리케이트 촉매이며, 이는 80 미만의 규소/알루미늄 원자비를 갖는 MFI 유형의 결정질 실리케이트를 제공하고; 결정질 실리케이트를 증기로 처리한 후 침출제의 수용액과 접촉시켜 제올라이트로부터 알루미늄을 침출시켜 180 이상의 촉매 중 규소/알루미늄 원자비를 제공함으로써 촉매가 단사정계 구조를 갖도록 하는 것을 포함하는 방법에 의해 제조된다.
- [0070] 바람직하게는, 증기 처리 단계에서 온도는 425 내지 870°C, 보다 바람직하게는 540 내지 815°C 이고, 물 분압은 13 내지 200 kPa 이다.
- [0071] 바람직하게는, 알루미늄은 알루미늄과 가용성 착물을 형성하는 경향이 있는 알루미늄에 대한 착화제 수용액과 제올라이트를 접촉시켜 수용성 화합물이 형성되도록 침출함으로써 제거된다.
- [0072] 단사정계 결정질 실리케이트를 제조하기 위한 상기 바람직한 방법에 따르면, MFI 유형의 출발 결정질 실리케이트 촉매는 사방정계 (orthorhombic) 대칭 및 상대적으로 낮은 규소/알루미늄 원자비를 가지며, 이는 임의의 유기 주형 분자 없이 합성될 수 있고, 최종 결정질 실리케이트 촉매는 연속적인 증기 처리 및 알루미늄 제거의 결과로서 상대적으로 높은 규소/알루미늄 원자비 및 단사정계 대칭을 갖는다. 알루미늄 제거 단계 후, 결정질 실리케이트는 알루미늄 이온과 이온 교환될 수 있다. 사방정계 대칭을 나타내는 이러한 MFI 유형 결정질 실리케이트가 스페이스 그룹 Pnma 에 속하는 것이 당업계에 알려져 있다. 이러한 사방정계 구조의 x-선 회절도는 $d = \text{약 } 0.365 \text{ nm}$, $d = \text{약 } 0.305 \text{ nm}$ 및 $d = \text{약 } 0.300 \text{ nm}$ 에서 하나의 피크를 갖는다 (EP-A-0146524 참조).
- [0073] 출발 결정질 실리케이트는 80 미만의 규소/알루미늄 원자비를 갖는다. 통상적인 ZSM-5 촉매는 3.08 중량%의 Al_2O_3 , 0.062 중량%의 Na_2O 를 가지며, 100% 사방정계이다. 이러한 촉매는 26.9 의 규소/알루미늄 원자비를 갖는다.
- [0074] 증기 처리 단계는 상기 설명한 바와 같이 실행된다. 증기 처리는 알루미늄을 형성함으로써 결정질 실리케이트 골격 내의 사면체 알루미늄의 양을 감소시키는 경향이 있다. 알루미늄 침출 또는 추출 단계는 상기 설명한 바와 같이 실행된다. 알루미늄 침출 단계에서, 결정질 실리케이트는 착화제를 함유하는 용액 또는 산성 용액에 함침된 후 바람직하게는 가열, 예를 들어 환류 조건 하에서 (농축 증기의 총 회수에 대한 비등점에서), 예를 들어 18 시간 동안의 연장된 기간 동안 가열된다. 알루미늄 침출 단계에 이어서, 결정질 실리케이트를 이후 예를 들어 증류수로 세척한 후, 바람직하게는 승온, 예를 들어 약 110°C 에서 건조시킨다. 임의로는, 예를 들어 결정질 실리케이트를 NH_4Cl 수용액에 함침시켜 결정질 실리케이트를 암모니아 이온과 이온 교환시킨다.
- [0075] 최종적으로, 촉매를 승온, 예를 들어 400°C 이상의 온도에서 하소한다. 하소 기간은 통상적으로 약 3 시간

이다.

- [0076] 생성된 결정질 실리케이트는 단사정계 대칭을 가지며, 스페이스 그룹 P2₁/n 에 속한다. 단사정계 구조의 x-선 회절도는 d = 약 0.36, 0.31 및 0.19 nm 에서 3개의 이중항을 나타낸다. 이러한 이중항의 존재는 단사정계 대칭에 대해 고유하다. 보다 특히, d = 약 0.36 에서의 이중항은 d = 0.362 nm 에서 하나의 피크, d = 0.365 nm 에서 하나의 피크인 2 개의 피크를 포함한다. 반대로, 사방정계 구조는 d = 0.365 nm 에서 단일 피크를 갖는다.
- [0077] 단사정계 구조의 존재는 d = 약 0.36 nm 에서 x-선 회절선 세기를 비교함으로써 정량화될 수 있다. 순수 사방정계 및 순수 단사정계 구조를 갖는 MFI 결정질 실리케이트의 혼합물이 제조되는 경우, 상기 혼합물의 조성을 단사정계성 지수 (in%) 로서 표현할 수 있다. x-선 회절 패턴이 기록되며, 단사정계성에 대해서는 d = 0.362 nm 에서, 사방정계성에 대해서는 d = 0.365 nm 에서 피크 높이를 측정하고 각각 I_m 및 I_o 로서 표시하였다. 단사정계성 지수와 I_m/I_o 사이의 선형 회귀선으로 미상의 샘플의 단사정계성을 측정하기에 필요한 관계식이 수득된다. 따라서, 단사정계성 지수 % = (axI_m/I_o-b) x 100 (식 중, a 및 b 는 회귀 매개변수임) 이다.
- [0078] 이러한 단사정계 결정질 실리케이트는 바람직하게는 결정화 단계 동안 유기 주형 분자를 사용하지 않고, 100 이상, 바람직하게는 약 200 초과의 상대적으로 높은 규소/알루미늄 원자비를 갖도록 제조될 수 있다. 더욱이, 단사정계 결정질 실리케이트의 미결정 크기는 통상적으로 1 마이크로 미만, 보다 통상적으로는 약 0.5 마이크로 미터로 상대적으로 낮게 유지될 수 있는데, 이는 출발 결정질 실리케이트가 후속 공정 단계에 의해 증가하지 않는 작은 미결정 크기를 갖기 때문이다. 따라서, 미결정 크기가 상대적으로 작게 유지될 수 있기 때문에, 이는 촉매의 활성을 상응하게 증가시킬 수 있다. 이는 통상적으로 미결정 크기가 1 마이크로 초과인 공지된 단사정계 결정질 실리케이트 촉매에 비해 유리한데, 이들이 유기 주형 분자의 존재 하에 제조되고, 고유하게 미결정 크기를 더욱 크게 하는 높은 Si/Al 비율을 직접적으로 가지기 때문이다.
- [0079] **제 3 의 유리한 구현예에 따르면, 촉매 (A1) 은 P-개질된 제올라이트 (인-개질된 제올라이트) 이다.** 상기 인 개질된 분자체는 MFI, MOR, MEL, 클리놉틸로라이트 또는 FER 결정질 알루미늄실리케이트 분자체 (유리하게는 4 내지 500 의 초기 Si/Al 비율을 가짐)를 기초로 하여 제조될 수 있다. 이러한 방법의 P-개질된 제올라이트는 낮은 Si/Al 비율 (30 미만) 을 갖는 염가의 결정질 실리케이트를 기초로 하여 수득될 수 있다.
- [0080] 예로서, 상기 P-개질된 제올라이트는 하기를 순서대로 포함하는 방법에 의해 제조된다:
- [0081] - H⁺ 또는 NH₄⁺-형태의 MFI, MEL, FER, MOR, 클리놉틸로라이트 중에서 제올라이트 (유리하게는 4 내지 500 의 Si/Al 비율을 가짐) 를 선택하는 단계;
- [0082] - 유리하게는 0.05 중량% 이상의 P 를 도입하기에 효과적인 조건에서 P 를 도입하는 단계;
- [0083] - 만약 있다면 액체에서 고체를 분리하는 단계;
- [0084] - 임의의 세척 단계 또는 임의의 건조 단계, 또는 임의의 건조 단계 후 세척 단계;
- [0085] - 하소 단계; XTO 의 촉매 및 OCP 의 촉매는 동일 또한 상이함.
- [0086] 낮은 Si/Al 비율을 갖는 제올라이트는 유기 주형을 직접적으로 첨가하거나 첨가하지 않고 이미 제조된 바 있다.
- [0087] 임의로는, 상기 P-개질된 제올라이트를 제조하는 방법에는 증기 처리 및 침출 단계가 포함된다. 상기 방법은 증기 처리 후 침출하는 것으로 이루어진다. 일반적으로, 제올라이트의 증기 처리가 제올라이트 골격을 이탈하고 제올라이트의 세공 내부 및 외부에서 산화알루미늄으로서 잔류하는 알루미늄을 생성한다는 것이 당업자에게 알려져 있다. 이러한 변형은 제올라이트의 탈알루미늄화로서 알려져 있으며, 상기 용어는 본문을 통해 사용될 것이다. 증기 처리된 제올라이트를 산 용액으로 처리함으로써, 골격외 산화알루미늄을 용해시킨다. 이러한 변형은 침출로서 알려져 있으며, 상기 용어는 본문을 통해 사용될 것이다. 이후 제올라이트는 유리하게는 여과에 의해 분리되고, 임의로는 세척된다. 건조 단계가 여과와 세척 단계 사이에서 예견될 수 있다. 예로서, 고체로부터의 여과에 의해 세척 후 용액이 분리되거나 증발될 수 있다.
- [0088] P 는 임의 수단, 또는 예를 들어 US 3,911,041, US 5,573,990 및 US 6,797,851 에 기재된 방법에 따라 도입될 수 있다.
- [0089] P-개질된 제올라이트로 제조되는 촉매 (A1) 은 P-개질된 제올라이트 자체일 수 있거나, 최종 촉매 생성물에 추

가적인 경도 또는 촉매 활성을 제공하는 기타 물질과 조합되어 촉매로 제형화된 P-개질된 제올라이트일 수 있다.

- [0090] 고체로부터의 액체의 분리는 유리하게는 0~90℃ 의 온도에서의 여과, 0~90℃ 온도에서의 원심분리, 증발 또는 이에 상당하는 것에 의해 이루어진다.
- [0091] 임의로는, 제올라이트는 분리 후 세척하기 전에 건조될 수 있다. 유리하게는 상기 건조는 40~600℃ 의 온도에서 유리하게는 1~10시간 동안 이루어진다. 상기 건조는 정지 상태 또는 기체 흐름 하에서 처리될 수 있다. 공기, 질소 또는 임의의 비활성 기체가 사용될 수 있다.
- [0092] 세척 단계는 냉수 (<40℃) 또는 온수 (>40 이지만 <90℃) 약간으로 여과하는 동안 (분리 단계) 수행될 수 있거나, 고체는 수용액에 적용되고 (1 kg 의 고체/4 l 수용액) 0.5~10 시간 동안 환류 조건 하에 처리된 후 증발 또는 여과될 수 있다.
- [0093] 최종 하소 단계는 유리하게는, 400~700℃ 의 온도에서, 정지 상태 또는 기체 흐름 하에서 수행된다. 공기, 질소 또는 임의의 비활성 기체가 사용될 수 있다.
- [0094] **본 발명의 상기 제 3 의 유리한 구현예의 특정 구현예에 따르면**, 인 개질된 제올라이트는 하기를 순서대로 포함하는 방법에 의해 제조된다:
- [0095] - H^+ 또는 NH_4^+ -형태의 MFI, MEL, FER, MOR, 클리눔틸로라이트 중에서 제올라이트 (유리하게는 4 내지 500, 특정 구현예에서는 4 내지 30 의 Si/Al 비율을 가짐) 를 선택하는 단계;
- [0096] - 400 내지 870℃ 범위의 온도에서 0.01~200시간 동안 증기 처리하는 단계;
- [0097] - 제올라이트에서 상당 부분의 Al 을 제거하기에 효과적인 조건에서 산 수용액으로 침출하는 단계;
- [0098] - 유리하게는 0.05 중량% 이상의 P 를 도입하기에 효과적인 조건에서 P 의 공급원을 함유하는 수용액을 이용해 P 를 도입하는 단계;
- [0099] - 액체에서 고체를 분리하는 단계;
- [0100] - 임의의 세척 단계 또는 임의의 건조 단계, 또는 임의의 건조 단계 후 세척 단계;
- [0101] - 하소 단계.
- [0102] 임의로는, 증기 처리 단계와 침출 단계 사이에 실리카 분말과의 접촉 및 건조와 같은 중간 단계가 존재한다.
- [0103] 유리하게는, 선택된 MFI, MEL, FER, MOR, 클리눔틸로라이트 (또는 H^+ 또는 NH_4^+ -형태의 MFI, MEL, FER, MOR, 클리눔틸로라이트) 는 100 이하, 특정 구현예에서는 4 내지 30 의 초기 원자비 Si/Al 를 갖는다. H^+ 또는 NH_4^+ -형태로의 전환은 자체적으로 공지되며, US 3911041 및 US 5573990 에 기재된다.
- [0104] 유리하게는 최종 P-함량은 0.05 중량% 이상, 바람직하게는 0.3 내지 7 중량% 이다. 유리하게는, 모 (parent) 제올라이트 MFI, MEL, FER, MOR 및 클리눔틸로라이트에 대해 10% 이상의 Al 이 침출에 의해 제올라이트로부터 추출 및 제거된다.
- [0105] 이후 제올라이트는 세척액으로부터 분리되거나, 세척액으로부터 분리되지 않고 건조된다. 상기 분리는 유리하게는 여과에 의해 이루어진다. 이후 제올라이트를 예를 들어 400℃ 에서 2~10시간 동안 하소한다.
- [0106] 증기 처리 단계에서, 온도는 바람직하게는 420 내지 870℃, 보다 바람직하게는 480 내지 760℃ 이다. 압력은 바람직하게는 대기압이고, 물 분압은 13 내지 100 kPa 범위일 수 있다. 증기 분위기는 5 내지 100 부피 % 의 증기 및 0 내지 95 부피 % 의 비활성 기체, 바람직하게는 질소를 함유한다. 상기 증기 처리는 바람직하게는 0.01 내지 200시간, 유리하게는 0.05 내지 200시간, 보다 바람직하게는 0.05 내지 50시간 동안 실행된다. 증기 처리는 알루미늄을 형성함으로써 결정질 실리케이트 골격 내의 사면체 알루미늄의 양을 감소시키는 경향이 있다.
- [0107] 침출은 예를 들어 시트르산, 포름산, 옥살산, 타르타르산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 말레산, 프탈산, 이소프탈산, 푸마르산, 니트릴로트리아세트산, 하이드록시에틸렌디아민트리아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산, 트리클로로아세트산, 트리플루오로아세트산과 같은 유기산 또는 상기 산의 염 (예를 들어 나트륨염)

또는 상기 산 또는 염 중 둘 이상의 혼합물로 이루어질 수 있다. 다른 무기산은, 질산, 염산, 메탄설폰산, 인산, 포스폰산, 황산과 같은 무기산 또는 상기 산의 염 (예를 들어 나트륨염 또는 암모늄염) 또는 상기 산 또는 염 중 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [0108] 잔류 P-함량은 P의 공급원을 함유하는 산 수용액 내의 P-농도, 건조 조건 및 세척 절차 (필요하다면)에 의해 조정된다. 건조 단계는 여과 및 세척 단계 사이에 있는 것으로 예견될 수 있다.
- [0109] 상기 P-개질된 제올라이트는 그 자체가 촉매로서 사용될 수 있다. 또 다른 구현예에서는, 상기 제올라이트는 최종 촉매 생성물에 추가적인 경도 또는 촉매 활성을 제공하는 기타 물질과 조합되어 촉매로 제형화될 수 있다. P-개질된 제올라이트와 배합될 수 있는 물질은 다양한 비활성 또는 촉매적 활성 물질, 또는 다양한 결합제 물질일 수 있다. 이들 물질은 카올린 및 기타 점토와 같은 조성물, 다양한 형태의 희토류 금속, 인산염, 금속 실리케이트, 알루미늄 또는 알루미늄 졸, 티타니아, 지르코니아, 석영, 실리카 또는 실리카 졸 및 이의 혼합물을 포함한다. 이들 성분은 촉매의 밀도를 높이고 제형화된 촉매의 강도를 증가시키는데 있어서 효과적이다. 촉매는 펠릿, 구체로 제형화될 수 있고, 기타 형상으로 압출되거나 분무-건조된 입자로 형성될 수 있다. 최종 촉매 생성물 내에 함유되는 P-개질된 제올라이트의 양은 총 촉매의 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 총 촉매의 20 내지 70 중량% 범위이다.
- [0110] 단계 c)에 대해, 에탄올의 탄화수소로의 전환율이 92% 이상 (탄소 기준)인 경우 에틸렌은 약 50 내지 55%이고, 프로필렌은 약 5%이고, C4+ 올레핀은 약 20 내지 30%이고, 각종 탄화수소는 약 11 내지 13%이다. 상기 각종 탄화수소는 본질적으로 약 1 내지 3%의 방향족 및 약 10%의 연료이다.
- [0111] 단계 d)에 대해, 단계 c)의 상기 배출물의 분별로 물, 미전환된 에탄올, 임의로는 비활성 성분, 임의로는 프로필렌 및 임의로는 전체 또는 일부의 각종 탄화수소가 제거되어, 본질적으로 에틸렌, 탄소수 4 이상의 올레핀 (C4+ 올레핀) 및 임의로는 비활성 성분을 포함하는 스트림 (D)가 취득된다. 분별은 자체적으로 공지된 임의 수단에 의해 실행된다. 스트림 (D)는 에틸렌, C4+ 올레핀, 각종 탄화수소 (전체 또는 일부), 임의로는 프로필렌 및 임의로는 비활성 성분을 포함한다.
- [0112] "임의로는 비활성 성분을 제거함"이라는 표현은 하기와 같이 이해되어야 한다:
- [0113] 비활성 성분이 단계 a)에 도입되지 않았다면, 상기 비활성 성분이 단계 c)의 배출물에 존재하지 않으며 스트림 (D)에 존재하지 않음이 명백하고,
- [0114] 비활성 성분이 단계 a)에 도입되었다면, 단계 d)의 분별에서;
- [0115] 이를 제거함으로써 상기 비활성 성분이 스트림 (D)에 존재하지 않는 선택, 또는
- [0116] 이를 그대로 둠으로써 상기 비활성 성분이 스트림 (D)에 존재하는 선택이 존재한다.
- [0117] 물 및 미전환된 에탄올만을 제거하는 것은, 이들이 수용성이고 단계 c)의 배출물의 잔류 성분이 비수용성이기 때문에 용이하다. 따라서, 분별이 용이하다. 물, 미전환된 에탄올 및 비활성 성분을 제거하는 것은 더 많은 장비를 필요로 하지만, 스트림 (D)가 감소하여 OCP 반응기가 필요하다.
- [0118] 유리하게는 (D)는 오직 C4+ 올레핀 및 에틸렌만을 포함한다. 보다 유리하게는 (D)는 오직 C4+ 올레핀 및 약 50 중량% 이하의 에틸렌만을 포함한다. 이는 단계 c)의 배출물 내의 에틸렌 농도가 지나치게 높은 경우 일부 에틸렌이 분리되고 적절한 회수 유닛으로 보내어지거나 예를 들어 단계 a)에서 재순환되어야 한다는 것을 의미한다.
- [0119] 단계 e)의 스트림 (D1)에 대해, 이는 임의 종류의 올레핀-함유 탄화수소 스트림을 포함할 수 있다. (D1)은 통상적으로 10 내지 100 중량% 올레핀을 포함할 수 있고, 더욱이 희석제로 희석되거나 희석되지 않은 채로 공급될 수 있다 (상기 희석제는 임의로는 비-올레핀성 탄화수소를 포함함). 특히, (D1)은 탄소 범위 C₄ 내지 C₁₀, 보다 바람직하게는 탄소 범위 C₄ 내지 C₆의 노르말 및 분지형 올레핀을 함유하는 탄화수소 혼합물일 수 있고, 임의로는 탄소 범위 C₄ 내지 C₁₀의 방향족 및/또는 노르말 및 분지형 파라핀과의 혼합물일 수 있다. 통상적으로, 올레핀-함유 스트림은 약 -15 내지 약 180°C의 비등점을 갖는다.
- [0120] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서는, (D1)은 정유 및 증기 분해 유닛으로부터의 C₄ 혼합물을 포함한다. 이러한 증기 분해 유닛은 광범위하게 다양한 공급원료 (에탄, 프로판, 부탄, 나프타, 경유, 연료유 등을 포함)를 분해한다. 그 중에서도 가장 특히, (D1)은 증유를 가솔린 및 경질 생성물로 전환하는데 사용되는 원유

정제에서의 유동층 촉매 분해 (FCC) 유닛으로부터의 C₄ 컷 (cut) 을 포함할 수 있다. 통상적으로, FCC 유닛으로부터의 이러한 C₄ 컷은 약 30~70 중량% 의 올레핀을 포함한다. 대안적으로는, (D1) 은 메탄올 또는 에탄올 및 이소부텐으로부터 제조되는 메틸 tert-부틸 에테르 (MTBE) 또는 에틸 tert-부틸 에테르 (ETBE) 를 제조하기 위한 원유 정제 내의 유닛으로부터의 C₄ 컷을 포함할 수 있다. 또한, MTBE/ETBE 유닛으로부터의 이러한 C₄ 컷은 통상적으로는 약 50 중량% 의 올레핀을 포함한다. 이들 C₄ 컷은 각각의 FCC 또는 MTBE/ETBE 유닛의 배출구에서 분별된다. (D1) 은 석유 화학 공장의 나프타 증기-분해 유닛으로부터의 C₄ 컷을 추가로 포함할 수 있으며, 그 중에서도, 약 15 내지 180℃ 의 비등점 범위를 갖는 C₅ 내지 C₉ 종류를 포함하는 상기 나프타가 증기 분해되어 C₄ 컷이 수득된다. 이러한 C₄ 컷은 통상적으로 40 내지 50 중량% 의 1,3-부타디엔, 약 25 중량% 의 이소부틸렌, 약 15 중량% 의 부텐 (부트-1-엔 및/또는 부트-2-엔의 형태) 및 약 10 중량% 의 n-부탄 및/또는 이소부탄을 포함한다. (D1) 은 또한 부타디엔 추출 (라피네이트 1) 후, 또는 부타디엔 수소화 후 증기 분해 유닛으로부터의 C₄ 컷을 포함할 수 있다.

[0121] (D1) 은 또한 대안적으로는, 수소화된 부타디엔-풍부 C₄ 컷, 통상적으로는 올레핀으로서 50 중량% 초과 의 C₄ 를 함유하는 C₄ 컷을 추가로 포함할 수 있다. 대안적으로는, (D1) 은 석유 화학 공장에서 제조된 순수 올레핀 공급원료를 포함할 수 있다.

[0122] (D1) 은 또한 대안적으로는, 경질 분해 나프타 (LCN) (다르게는 경질 촉매 분해 스피릿 (LCCS) 으로 공지됨) 또는 증기 분해제 또는 경질 분해 나프타로부터의 C₅ 컷을 추가로 포함할 수 있으며, 상기 경질 분해 나프타는 원유 정제에서의 상기 언급된 FCC 유닛의 배출물로부터 분별된다. 이러한 공급원료 모두는 올레핀을 함유한다. (D1) 은 또한 대안적으로는, 상기 FCC 유닛으로부터의 중간 분해된 나프타, 또는 원유 정제에서의 진공 증류 유닛의 잔류물을 처리하기 위한 비스브레이킹 (visbreaking) 유닛으로부터 수득된 비스브레이킹된 나프타를 포함할 수 있다.

[0123] 유리하게는, 단계 f) 의 OCP 로 보내진 (D) 및 (D1) 의 혼합물은 20 중량% 이상의 C₄₊ 올레핀 및 약 50 중량% 미만의 에틸렌을 함유한다.

[0124] **단계 f) 의 반응에 대해**, 이를 "OCP 공정" 으로 지칭한다. 경질 올레핀에 대해 선택적인 임의의 촉매가 제공될 수 있다. 상기 OCP 공정은 자체적으로 공지된다. 이는 그 내용이 본 발명에 포함되는 EP 1036133, EP 1035915, EP 1036134, EP 1036135, EP 1036136, EP 1036138, EP 1036137, EP 1036139, EP 1194502, EP 1190015, EP 1194500 및 EP 1363983 에 기재된다.

[0125] 촉매는 상기 단계 b) 의 촉매 (A1) 중에서 선택될 수 있으며, 특정 반응 조건 하에 이용함으로써 C₄⁺ 올레핀의 촉매 분해를 용이하게 진행시킨다. 상이한 반응 경로가 촉매에서 일어날 수 있다. 올레핀성 촉매 분해는 결합 파괴를 통해 더 짧은 분자가 생성되게 하는 공정을 포함하는 것으로 이해될 수 있다.

[0126] OCP 반응기의 촉매 분해 공정에서, 공정 조건은 원하는 프로필렌 또는 에틸렌에 대한 높은 선택성, 시간에 걸친 안정한 올레핀 전환, 및 배출물 내의 안정한 올레핀성 생성물 분포가 제공되도록 선택된다. 이러한 목적에는 낮은 압력, 높은 유입구 온도 및 짧은 접촉 시간이 바람직하며, 이들 공정 매개변수 모두는 상호관계되고 전체적인 누적 효과를 제공한다.

[0127] 공정 조건은 파라핀, 방향족 및 코크 (coke) 전구체의 형성을 야기하는 수소 전이 반응이 기피되도록 선택된다. 따라서 상기 공정 작동 조건은 높은 공간 속도, 낮은 압력 및 높은 반응 온도를 사용한다. LHSV 는 0.5 내지 30 hr⁻¹, 바람직하게는 1 내지 30 hr⁻¹ 범위이다. 올레핀 분압은 0.1 내지 2 bar, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 bar (본원에서는 절대 압력으로 지칭됨) 범위이다. 특히 바람직한 올레핀 분압은 대기압 (즉 1 bar) 이다. (D) 및 (D1) 의 혼합물은 바람직하게는 반응기를 통해 공급원료를 수송하기에 충분한 총 유입구 압력으로 공급된다. 상기 공급원료 ((D) 및 (D1) 의 혼합물) 는 비활성 기체, 예를 들어 질소 또는 증기로 희석되거나 희석되지 않은 채로 공급될 수 있다. 바람직하게는, 반응기 내의 총 절대 압력은 0.5 내지 10 bar 범위이다. 낮은, 예를 들어 대기압의 올레핀 분압의 사용은, 분해 공정에서의 수소 전이 반응의 발생을 저하시키는 경향이 있어, 이는 또한 코크 형성 가능성을 감소시켜, 촉매 안정성을 감소시키는 경향이 있다. 올레핀의 분해는 바람직하게는 400℃ 내지 650℃, 보다 바람직하게는 450℃ 내지 600℃, 보다 더 바람직하게는 540℃ 내지 590℃ 의 공급원료의 유입구 온도에서 수행된다. 에틸렌 및 프로필렌의 양을 최대화하고 메탄,

방향족 및 코크의 생성을 최소화하기 위해서는, 공급물 내의 디올레핀의 존재를 최소화하는 것이 필요하다. 모노올레핀 탄화수소로의 디올레핀 전환은 본원에 참고문헌으로 포함되는 미국 특허 제 4,695,560 호에 개시된 것과 같은 통상적인 선택적 수소화 방법으로 달성될 수 있다.

[0128] OCP 반응기는 고정층 반응기, 이동층 반응기 또는 유동층 반응기일 수 있다. 통상적인 유동층 반응기는 정유에서 유동층 촉매 분해에 사용되는 FCC 유형 중 하나이다. 통상적인 이동층 반응기는 연속 촉매 리포밍 유형의 것이다. 상기 기재된 바와 같이, 상기 공정은 한 쌍의 평행 "호환" 반응기를 사용하여 연속적으로 수행될 수 있다. (D) 및 (D1)의 혼합물 분해 공정은 흡열성이므로; 반응기는 적합한 반응 온도를 유지하는데 필요한 열이 공급되도록 적합화되어야 한다. 여러 반응기는, 반응기들 사이에서 일련의 내부가열(interheating)로 사용되어 반응에 필요한 열을 공급할 수 있다. 각각의 반응기는 공급원료의 전환 일부를 수행한다. 촉매의 온라인 또는 주기적 재생은 당업계에 공지된 임의 적합한 수단에 의해 제공될 수 있다.

[0129] OCP 반응기의 다양한 바람직한 촉매는 특히 예를 들어 10일 이하의 수 일에 걸쳐 안정한 프로필렌이 수득될 수 있게 하는 높은 안정성을 나타내는 것으로 발견된 바 있다. 이는 올레핀 분해 공정이 2 개의 평행 "호환" 반응기에서 연속적으로 수행될 수 있게 하는데, 상기 반응기에서 한 반응기가 작동 중일 때 다른 반응기는 촉매 재생을 거친다. 촉매는 수 회 재생될 수 있다.

[0130] 단계 g), 및 단계 f)의 OCP 반응기의 배출물에 대해, 상기 배출물은 메탄, 에틸렌, 프로필렌, 임의로는 비활성 성분 및 탄소수 4 이상의 탄화수소를 포함한다. 유리하게는 상기 OCP 반응기 배출물은 분별기로 보내지고 경질 올레핀(에틸렌 및 프로필렌)이 회수된다. 유리하게는, 탄소수 4 이상의 탄화수소는 OCP 반응기의 유입구에서 재순환된다. 유리하게는, OCP 반응기의 유입구에서 탄소수 4 이상의 상기 탄화수소를 재순환하기 전에, 탄소수 4 이상의 상기 탄화수소를 제 2 분별기에 보내어 중질 물질을 피징한다.

[0131] 임의로는, 에틸렌에 대한 프로필렌의 비율을 조정하기 위해, 전체 또는 일부의 에틸렌을 OCP 반응기로 재순환시키고 유리하게는 보다 많은 프로필렌으로 전환시킬 수 있다. 에틸렌은 또한 반응기(A)의 유입구에서 전체 또는 일부가 재순환될 수 있다.

[0132] 본 발명의 제 2 구현예에 대한 상세한 설명은 반응기(A) 내의 하기와 같은 촉매를 제외하고는 상기 설명한 바와 동일하다:

[0133] · 약 100 이상의 Si/Al 비율을 갖는 결정질 실리케이트, 또는

[0134] · 탈알루미늄화된 결정질 실리케이트, 또는

[0135] · 인 개질된 제올라이트.

[0136] 이들 촉매는 상기 기재된 바 있다.

[0137] 상기 제 2 구현예, 및 단계 a) 및 b)의 압력에 대해, 에탄올의 분압은 약 0.2 MPa absolute 초과, 유리하게는 0.2 MPa 내지 3 MPa absolute, 보다 유리하게는 0.35 MPa 내지 1 MPa absolute, 바람직하게는 0.4 MPa 내지 1 MPa absolute, 보다 바람직하게는 0.45 MPa 내지 1 MPa absolute 인 임의의 압력일 수 있다. "약 0.2 MPa 초과"는 0.2가 엄격한 제한은 아니지만 충분한 탄소수 4 이상의 올레핀(C4+ 올레핀)을 제조하기에 충분한 압력이라는 것을 의미한다.

[0138] 상기 제 2 구현예, 및 단계 b)의 온도에 대해, 이는 280°C 내지 500°C, 유리하게는 280°C 내지 450°C, 보다 유리하게는 300°C 내지 450°C, 바람직하게는 330°C 내지 400°C, 보다 바람직하게는 330°C 내지 385°C 범위이다.

[0139] 당업자는 또한 본 발명의 탈수 방법에 의해 제조된 올레핀이 예를 들어 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌이 형성되도록 중합될 수 있다는 것을 이해할 것이다.

[0140] **실시예**

[0141] 실시예 I

[0142] 이 촉매는 시판되는 실리카라이트(UOP 사제 S115, Si/Al=150)를 포함하는데, 이것을 Si/Al 비율 270이 제공되도록 산 처리와 증기 처리와의 조합으로 탈알루미늄화 처리하였다. 이후 탈알루미늄화된 제올라이트를 결합제로서 실리카를 사용하여 압출하여 70%의 제올라이트가 과립 내에 있게 하였다. 촉매 제조의 상세한 절차는 EP 1194502 B1(실시예 I)에 기재되어 있다.

[0143] 실시예 II

[0144] 반응기 (A) 에서의 에탄올 전환

[0145] 내경 11 mm 인 튜브형 반응기에 적재된 촉매 입자 (35-45 메쉬) 10 ml (6.3 g) 에 대해 촉매 시험을 수행하였다. 95 중량% 의 에탄올 + 5 중량% 의 물의 혼합물을, 380℃, LHSV = 7h⁻¹, P = 4 barg 에서의 고정층 반응기에서 실시예 I 에서 기재된 촉매와 접촉시켰다. 결과를 하기 표 1 에 나타내었다. 값은 탄소 기준으로 중량% 로 나타내었다.

[0146] 실시예 III (비교예)

[0147] 반응기 (A) 에서의 에탄올 전환

[0148] 내경 11 mm 인 튜브형 반응기에 적재된 촉매 입자 (35-45 메쉬) 10 ml (6.3 g) 에 대해 촉매 시험을 수행하였다. 95 중량% 의 에탄올 + 5 중량% 의 물의 혼합물을, 380℃, LHSV = 7h⁻¹, P = 0.35 barg 에서의 고정층 반응기에서 실시예 I 에서 기재된 촉매와 접촉시켰다. 결과를 하기 표 1 에 나타내었다. 값은 탄소 기준으로 중량% 로 나타내었다.

표 1

[0149]

	실시예 II	실시예 III
	HC* 로의 에탄올 탈수/올리고머화	에탄올 탈수
HC* 로의 EtOH 전환율, %	94.4	99.5
C-기준 수율, 중량%		
C1 (메탄)	0.01	0.00
C2-에틸렌	52.6	97.0
C3-프로필렌	5.3	0.4
C4+ 올레핀	25.6	1.8
방향족	1.3	0.0
파라핀	9.6	0.3

[0150] *HC- 탄화수소

[0151] 상기 데이터는 낮은 온도에서 실질적으로 모든 에탄올이 탄화수소 공급원료로 전환될 수 있다는 것을 입증한다.

[0152] 실시예 IV

[0153] OCP 반응 (OCP 반응기)

[0154] 40 중량% 의 C2-(에틸렌), 36.6 중량% 의 C4-(올레핀) 및 26.4 중량% 의 C4 파라핀을 함유하는 공급원료를 실시예 I 에서 기재된 촉매에 대해, 내경 11 mm 인 튜브형 반응기에서 분해하였다 (상기 실시예 II 에서와 동일) (560℃, WHSV = 11h⁻¹, P = 0.5 barg). 이러한 경우 상기 공급원료는, 프로필렌 및 물 추출물이 실시예 II 에서 기재된 동일한 배출물로부터의 C4+ 탄화수소와 배합 (임의로는 파라핀으로 회석됨) 된 후 제 1 반응기 (A) 에서 제조된 약 55 중량% 의 에틸렌이 분해 반응기로 보내지고 중량 비율 C4-/C2- 가 재순환 동안 0.8 로 유지된 것을 나타내었다. OCP 싱글-패스 배출물, 제 1 반응기에서 제조된 프로필렌, 및 미반응된 에틸렌의 합을 포함하는 총 결과를 하기 표 2 에 나타내었다. 표의 값은 탄소 기준으로 중량% 로 나타내었으며, 10시간 TOS 동안의 평균 촉매 성능을 나타내었다.

[0155] 실시예 V (비교예)

[0156] 중질 올레핀으로의 에틸렌 (OCP 조건 하에서 OCP 반응기에 에틸렌 공급)

[0157] 내경 11 mm 인 튜브형 반응기에 적재된 촉매 입자 (35-45 메쉬) 10 ml (6.3 g) 에 대해 촉매 시험을 수행하였다. 순수 에틸렌을, 560℃, LHSV = 11h⁻¹, P = 0.5 barg 에서의 고정층 반응기에서 실시예 I 에 기재된 촉매와 접촉시켰다. 결과를 하기 표 2 에 나타내었다. 표의 값은 탄소 기준 (건조 기준) 으로 중량% 로 나타내었으며, 10시간 TOS 동안의 평균 촉매 성능을 나타내었다.

[0158] 실시예 VI (비교예)

[0159] 올레핀으로의 에탄올 (OCP 조건 하에서 OCP 반응기에서의 에탄올의 직접 전환)

[0160] 내경 11 mm 인 튜브형 반응기에 적재된 촉매 입자 (35~45 메쉬) 10 ml (6.3 g) 에 대해 촉매 시험을 수행하였다. 순수 에탄올을, 550°C, LHSV = 10h⁻¹, P = 0.5 barg 에서의 고정층 반응기에서 실시예 I 에 기재된 촉매와 접촉시켰다. 결과를 하기 표 2 에 나타내었다. 표의 값은 탄소 기준 (건조 기준) 으로 중량% 로 나타내었으며, 10시간 TOS 동안의 평균 촉매 성능을 나타내었다.

표 2

[0161]

	실시예 IV	실시예 V: 비교예	실시예 VI: 비교예
공정	HC* 로의 EtOH + OCP (싱글 패스) : (D) 의 일부가 (D1) 과 혼합되고, OCP 반응기에서 반응함	에틸렌으로의 EtOH + OCP (싱글 패스)	올레핀으로의 EtOH (싱글 패스). EtOH 는 OCP 반응기에서 반응함
EtOH의 HC* 로의 전환	94.4 (제 1 + 제 2 반응기)	99.5 (제 1 + 제 2 반응기)	93.7
OCP 의 공급물	제 1 반응기 배출물로부터의 에틸렌 + C ₄ ⁺ 올레핀 (실시예 II)	제 1 반응기 배출물로부터의 에틸렌 (실시예 III)	EtOH
C-기준 수율, 중량%			
C1 (메탄)	0.2	0.1	0.4
C2-에틸렌	44.4	88.3	82.4
C3-프로필렌	19.7	4.2	4.5
방향족	2.5	0.2	1.4
C ₄ ⁺ 올레핀	17.0	6.2	3.0
파라핀	10.1	0.7	2.0

[0162] 상기 나타낸 데이터는 에틸렌 및 C₄⁺ 올레핀의 혼합물에 대해, 제 1 반응기에서 에탄올을 탄화수소로 전환시킨 후, 물을 제거하고 탄화수소 공급물을 OCP 반응기로 보내는 것이, OCP 조건 하에서 OCP 반응기에서의 (바이오-) 에탄올 또는 (바이오-) 에틸렌의 직접 전환에 대해 프로필렌 제조면에 있어서 유익하다는 것을 나타낸다. 또한, 이는 제 1 반응기 및 제 2 반응기 흡열 분해에서의 에틸렌 올리고머화 및 에탄올 탈수의 흡열 공정을 중질 물질로의 발열 에틸렌 변형과 조합하기 위한 해결책을 제공한다.