



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년06월25일
 (11) 등록번호 10-0904297
 (24) 등록일자 2009년06월16일

(51) Int. Cl.
 C07C 9/02 (2006.01) C07C 7/00 (2006.01)
 C07C 4/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-0108494
 (22) 출원일자 2007년10월26일
 심사청구일자 2007년10월26일
 (65) 공개번호 10-2009-0042630
 (43) 공개일자 2009년04월30일
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2006070006 A2
 US5371308 A
 KR100632571 B1

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전 유성구 장동 100번지
 (72) 발명자
 전기원
 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트
 305-1602호
 이윤조
 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 101-704
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 김영우, 백남훈, 이학수

전체 청구항 수 : 총 8 항

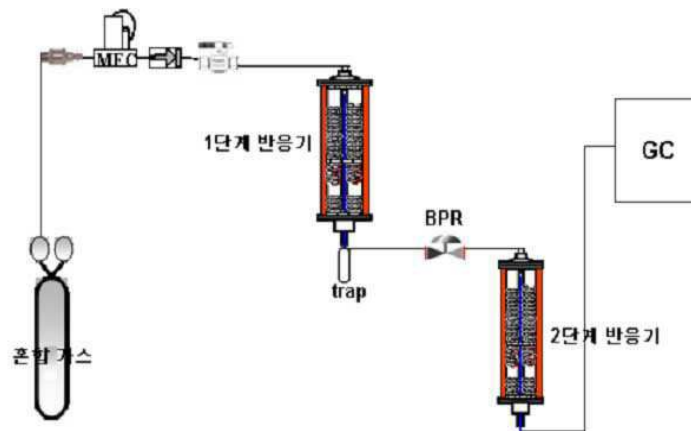
심사관 : 유준석

(54) 연속적인 2단계 촉매 반응을 이용한 합성가스로부터 경질올레핀의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 철계 촉매하에서 합성가스의 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응으로 최대한 올레핀 화합물을 제조하고, 상기 올레핀 화합물을 제올라이트계 촉매하에서 크래킹(cracking)하는 2단계 일련의 연속적인 공정을 수행하여 종래에 비해 전환율 및 탄소수 2 내지 4의 경질 올레핀의 선택도 특히 프로필렌의 선택도가 현격히 향상된 합성가스로부터 경질 올레핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박조용

대전 동구 성남2동 500-1 401호

배종욱

대전 유성구 장동 100 번지 한국화학연구원 기숙사
207호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2006-CCC-11P0200002006

부처명 산업자원부

연구사업명 에너지자원기술개발사업

연구과제명 합성가스로부터 FT합성유의 제조기술 개발

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2007년 08월 01일 ~ 2008년 07월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

철계 촉매, 200 ~ 400 ℃, 5 ~ 25 기압 및 500 ~ 8000 GHSV 범위의 유속하에서, 합성가스를 피셔-트롭쉬 반응하여 탄화수소 화합물을 형성하는 1단계와 ;

상기 형성된 탄화수소 화합물을 제올라이트계 촉매, 300 ~ 700 ℃, 0.1 ~ 5 기압하에서 크래킹하여 C₂ ~ C₄ 범위의 경질 올레핀을 제조하는 2단계

를 포함하여 연속적으로 수행하는 것을 특징으로 하는 합성가스로부터 경질 올레핀의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 1단계의 탄화수소 화합물은 올레핀 화합물이 50 ~ 90 탄소몰% 범위인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 철계 촉매는 철이 60 ~ 95 중량% 범위로 함유된 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 철계 촉매는 철 금속 1몰에 대하여 구리, 망간, 크롬, 바나듐, 아연 중 선택된 금속이 0.01 ~ 0.1 몰비 범위로 추가 함유된 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 제올라이트계 촉매는 Al₂O₃ 1몰에 대하여 SiO₂가 80 ~ 6000 몰비 범위인 ZSM-5 제올라이트 촉매인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 제올라이트계 촉매는 제올라이트에 대하여 인(P), 란타넘(La) 또는 이들의 혼합물이 0.01 ~ 10 중량% 범위로 함유된 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 2단계 반응은 탄화수소 화합물 1중량에 대하여 물을 0.01 ~ 1 중량비로 추가 함유하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 제조된 C₂ ~ C₄ 범위의 경질 올레핀은 선택도가 30 ~ 65 탄소몰% 범위이고, 프로필렌은 10 ~ 35 탄소몰% 범위를 유지하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 철계 촉매하에서 합성가스의 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응으로 올레핀 화합물을 제조하고, 상기 올레핀 화합물을 제올라이트계 촉매하에서 크래킹(cracking)하는 2단계 일련의 연속적인 공정을 수행하여 종래에 비해 전환율 및 탄소수 2 내지 4의 경질 올레핀의 선택도 특히 프로필렌의 선택도가 현격히 향상된 합성가스로부터 경질 올레핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 일반적으로 경질 올레핀을 제조하는 접촉 분해 방법은 원유의 상압 증류장치에서 얻은 가솔린 유분인 나프타를 750 ~ 850 °C에서 열분해하여 석유화학제품의 기초 원료인 에틸렌, 프로필렌, 벤젠 등을 생성하는 반응으로 석유화학공업에서 가장 중요한 제조공정 중에 하나이다.
- <3> 특히, 생성물 중 에틸렌과 프로필렌의 이용 분야는 매우 다양한 바, 구체적으로 에틸렌은 반응성이 좋아 많은 유용한 물질 즉 염화비닐, 폴리에틸렌, 아세트산, 합성도료 등을 합성하는데 이용되고 있으며, 프로필렌은 액화석유가스로 연료로서 사용되며, 중합가솔린의 제조원료로 사용되고 있으며, 이외에도 석유화학원료로 이소프로필알코올, 아세톤, 프로필렌옥시드, 프로필렌글리콜, 알릴알코올, 글리세롤, 아크릴로니트릴, 페놀 아세톤 및 도데실 벤젠의 제조 등 그 용도가 매우 넓다. 뿐만 아니라 이를 다수 첨가중합하여 폴리프로필렌을 만들어 합성섬유를 제조하는 데 이용이 되고 있다.
- <4> 즉, 경질 올레핀의 수율 및 선택성이 우수한 방법에 대한 개발이 시급히 요구되고 있는 실정이다.
- <5> 통상적으로 경질 올레핀을 선택적으로 향상시키는 방법으로 반응온도를 증가시켜 열 크래킹(cracking)의 분포를 증가시킴으로써 경질의 탄화수소의 선택성을 향상시킬 수 있다. 그러나, 반응온도가 증가함에 따라 촉매의 연속적 안정성이 떨어지고 전환율이 상대적으로 낮아지는 문제점이 발생하게 되며, 또한 높은 반응 온도 조건에서는 코크스의 생성이 가속되어 촉매의 활성이 빠르게 저하하기 때문에, 원료의 공급 속도를 낮게 해야 하고, 에틸렌 및 프로필렌의 고 생산성을 얻을 수 없다. 이외에 경질 올레핀을 선택적으로 향상시키는 방법으로 촉매를 첨가하는 방법이 있는 바, ZSM-5에 인을 첨가하여 제조된 촉매를 이용하여 1차 크래킹 생성물을 C₂ ~ C₄ 범위의 경질 올레핀으로 변환시키는 방법이 있다.
- <6> 현재 크래킹을 통한 경질 올레핀을 제조하는 기술이 다양하게 연구되어지고 있는 바, 이를 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- <7> 대한민국 특허공개 제 2002-7006467호는 고효율의 촉매조성물에 관한 종래 기술로써 경질 올레핀의 제조에 효율적인 유동 촉매 크래킹(FCC, fluid catalytic cracking)용 촉매 조성물에 관한 것으로, 10 중량%의 P₂O₅을 함유하고 있는 화합물을 제올라이트(zeolite) 촉매에 처리하여 올레핀에 대한 선택성을 갖는 촉매 제조하는 방법을 제시하고 있다.
- <8> 대한민국 특허공개 제 2000-7012182호는 C₂ ~ C₄ 경질 올레핀을 선택적으로 제조하기 위한 분해 방법을 제시하고 있는 바, 첫 번째 단계는 가스 오일 및 잔사유를 제올라이트 촉매하에서 나프타 비등 범위 스트림을 포함하는 저비등성 생성물로 전환하는 유체 접촉 분해하는 것이고, 이를 다양한 비등점으로 분획하여 나프타 비등 범위만을 2단계로 이동시켜 반응을 수행하고, 반응으로 얻어진 생성물을 스트립화(stripping)하여 C₂ ~ C₄ 경질 올레핀 선택성을 높이는 방법을 제안하였다. 이상과 같이 현재 사용중인 접촉분해 방법은 가열 전처리된 피드(feed)가 원하는 분해 반응을 위하여 가열된 분해 촉매와 접촉하는 유체 접촉방법이다. 유체 접촉 방법은 분해과정 중에 코크스와 탄화수소성 물질들이 촉매입자에 고착됨으로 인해 촉매의 활성 및 선택성을 감소시키는 결과를 초래하는 단점이 있어 이를 제거하는 스트리핑 공정이 요구된다.
- <9> 미국특허 제 2006/0116544호 A1에서는 올레핀의 선택성, 수율 특성이 좋은 촉매를 제조하는 방법에 관한 것으로, 펜타실(penta-sil) 구조의 제올라이트에 희토류 금속을 포함하는 촉매를 제조하여 촉매 크래킹을 통하여 경질의 올레핀 선택성을 향상시키는 방법을 제안하고 있다.
- <10> 미국특허 제 5026936호에서는 프로필렌의 선택성 향상을 위한 방법을 제시하였는데, 2개의 반응기를 사용하여 1 단계에서는 탄화수소 피드로부터 프로필렌, 에틸렌, 부텐의 수율을 높이는 크래킹 촉매반응을 시키고 생성물을 분리과정을 거쳐 프로필렌의 선택성을 향상시킨 후, 에틸렌, 부텐 등을 2단계 반응기에서 복분해(metathesis)를 통하여 프로필렌을 제조하는 방법을 제안하고 있다.
- <11> 미국특허 제 2007/0083071호 A1은 경질 올레핀의 생산 공정에 관한 것으로, 촉매를 주기적 또는 연속적으로 촉매 크래킹 반응기에 주입을 하고 탄화수소 피드와 스팀을 주입하여 크래킹 반응을 시키고 생성물은 각각의 비등점에 의해 분리를 한 다음, C₂ ~ C₃의 파리핀계 탄화수소는 재생 반응기로 이동을 시켜 열 크래킹 반응에 의해 C₂ ~ C₃의 올레핀계로 변환시키고 C₄ 이상의 탄화수소는 다시 처음 반응의 피드와 같이 촉매 크래킹 반응에 사용이 된다. 이때, 사용된 촉매는 제올라이트이고, 반응기는 고정층 및 유동층 반응기를 사용하였다.

<12> 미국특제 제6106697호, 제6258257호 등을 보면 경질의 올레핀 수율을 높이는 공정에 대한 것으로 1단에서는 유동 촉매 크래킹(FCC) 단위 공정에서 가스오일이나 잔사유(resid)를 큰 기공(pore)을 갖는 제올라이트 촉매를 사용하여 탄화수소를 제조하고 2단계에서 다시 반응 대역, 스트리핑 대역, 촉매 재생 대역으로 구분하여 C₂ ~ C₄의 선택성을 높이는 방법을 제안하였다.

<13> 이상의 방법들은 경질의 올레핀을 선택적으로 향상시키기 위하여 유동 촉매 크래킹(FCC) 단위 공정을 사용하였으며, 경질의 올레핀을 분리하고 나머지 생성물을 변화 및 반응시켜 경질의 올레핀 선택성을 개선시켰다. 그러나, 경질의 올레핀이 생성, 경질의 올레핀으로 크래킹되는 반응, 및 고분자, 저분자 탄화수소에 따라 다르기 때문에, 선택적으로 에틸렌 및 프로필렌을 얻기 위해서는 촉매 활성, 반응 온도, 접촉 시간 등의 반응 조건을 정밀하게 제어하여, 바람직한 반응을 선택적으로 진행시키는 것이 중요 인자로 작용된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<14> 본 발명은 종래와 같은 경질 올레핀을 제조하는 방법이 별도의 분리 공정을 반드시 사용하게 되므로 공정이 복잡하게 수행되는 단점이 있는 바, 2단계의 연속적인 촉매 반응공정을 수행하여 별도의 분리 공정 없이 선택도 및 전환율이 향상된 경질 올레핀을 제조하는 방법을 제시하고자 한다.

과제 해결수단

<15> 본 발명은 철계 촉매, 200 ~ 400 °C, 5 ~ 25 기압 및 500 ~ 8000 GHSV 범위의 유속하에서, 합성가스를 피셔-트롭쉬 반응하여 올레핀 화합물을 최대한 형성하는 1단계와, 상기 형성된 올레핀 화합물을 제올라이트계 촉매, 300 ~ 700 °C, 0.1 ~ 5 기압하에서 크래킹하여 C₂ ~ C₄ 범위의 경질 올레핀을 제조하는 2단계를 포함하여 연속적으로 수행하는 합성가스로부터 경질 올레핀의 제조방법에 그 특징이 있다.

효 과

<16> 본 발명은 2단계 촉매 반응기를 연속적으로 사용하여 합성가스로부터 경질 올레핀을 제조하는 방법에 관한 것으로, 이의 방법은 전환율이 우수하고, 이로부터 제조된 C₂ ~ C₄ 범위의 경질 올레핀의 선택성 특히 프로필렌의 선택성이 우수하여 다양한 산업 분야에서 유용하게 사용될 것이라 기대된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<17> 본 발명은 철계 촉매하에서, 제올라이트 촉매하에서 탄화수소 화합물의 크래킹을 수행하는 2단계 반응의 연속적인 공정을 수행하여 종래와 같이 별도의 분리공정을 사용하지 않으면서 전체 올레핀 수율을 최대한 높이고, C₂ ~ C₄ 범위의 경질 올레핀, 특히 프로필렌의 선택성을 향상시키는 합성가스로부터 경질 올레핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

<18> 즉, 본 발명은 1단계 피셔-트롭쉬 반응의 합성가스에서 탄화수소로의 전환반응에서는 촉매로서 구리를 비롯한 전이금속과 칼륨 등이 첨가된 철계 촉매를 사용하여 전체 탄화수소 중 중질 올레핀 비율을 극대화하면서 메탄의 생성은 억제한다. 또한, 반응조건으로는 비교적 높은 온도에서 반응을 수행함으로써 합성가스 전환율과 올레핀의 수율을 증가시키며, 압력이나 유속 범위 등의 반응조건을 변화시켜 올레핀의 수율 및 선택도를 향상시키게 된다.

<19> 2단계 올레핀 크래킹 반응에서, 촉매로서는 반응활성이 뛰어나고 경질올레핀의 선택성이 우수한 고함량 실리카 제올라이트, 그 중에서도 프로필렌의 선택성이 우수하며, 코크 생성에 대한 저항성이 큰 ZSM-5 촉매, 특히 낮은 산 밀도를 가지나 산세기 큰 Si/Al 비가 높은 ZSM-5를 촉매로 사용함으로써 높은 프로필렌 선택성과 낮은 코크 생성에 의한 높은 촉매 안정성을 확보한다.

<20> 다음 도 1에 나타난 2단 촉매 반응 공정도를 보다 구체적으로 살펴보면, 2개의 반응기가 연속적으로 연결이 되어있고, 1단계의 반응기에서는 촉매가 충전되고 반응기 외부에 히터가 연결이 되어 온도를 제어할 수 있다. 반응기 하단부에는 탄화수소 생성물을 저장할 수 있는 트랩(trap)이 연결되어 있으며 트랩의 중간 부근에 관을 연결하여 2단계 반응기에 연결하도록 되어있다. 이때, 1단계 반응기와 2단계 반응기 사이에 백 프레스서 레귤레이터(back pressure regulator, BPR)를 연결하여 각 반응기의 압력을 조절할 수 있게 하였으며 트랩부분과 가

부분을 연결하는 라인에서 응축현상이 일어나는 것을 방지하기 위해 열선을 이용하여 가열할 수 있도록 한다.

2단계의 반응기는 1단계의 반응기와 같은 구조를 가지고 있으며 트랩 중간에서 나온 라인은 GC(gas chromatography)와 연결되어 반응결과를 확인할 수 있게 한다.

- <21> 이하, 본 발명에 따른 합성가스로부터 경질 올레핀을 제조하는 방법을 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- <22> 먼저, 1단계 반응은 철계 촉매하에서, 합성가스를 피셔-트롭쉬 반응하여 탄화수소 화합물을 형성한다.
- <23> 상기 철계 촉매는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 전체 촉매량에 대하여 철 금속이 60 ~ 95 중량% 함유된 것을 사용한다. 상기 철의 함량이 60 중량% 미만이면 반응 활성과 올레핀이 수율이 떨어지고, 95 중량% 범위를 초과하는 경우에는 메탄 생성량이 많아지고 파라핀 생성량이 증가하는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 철계 촉매는 철 금속 1 몰에 대하여 구리, 망간, 크롬, 바나듐 및 아연 중에서 선택된 금속을 0.01 ~ 0.1 몰비 범위로 함유하여 조촉매 성분으로 사용할 수 있는 바, 상기 함유량이 0.01 몰비 미만이면 메탄 생성량이 많아지고 파라핀 생성량이 증가하는 문제가 발생하고 0.1 몰비를 초과하는 경우에는 반응 활성과 올레핀이 수율이 떨어지는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- <24> 또한, 알루미늄, 실리카, 마그네시아, 티타니아 등의 산화물을 지지체로 사용할 수 있으며, 올레핀에 대한 선택성을 향상하고 메탄 생성을 억제시키기 위하여 칼륨 함유 화합물을 처리한 촉매를 사용한다. 상기 칼륨 함유 화합물은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로, 질산칼륨, 탄산칼륨 등을 사용할 수 있으며, 철 금속의 1 몰비에 대하여 0.01~ 0.2 몰비 범위로 사용할 수 있다.
- <25> 이와 같은 철계 촉매는 상압, 350 ~ 450 ℃에서 1 ~ 24 시간 동안 수소분위기에 환원하는 활성화 과정을 수행한 후에 사용될 수 있다. 상기 활성화 과정은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 상기 온도, 압력 및 시간 등은 효율적인 환원을 수행하기 위한 것으로 상기 범위를 유지하는 것이 좋다.
- <26> 상기 합성가스인 일산화탄소와 수소는 일산화탄소 1 부피에 대하여 1 ~ 3 부피비 범위, 바람직하기로는 바람직하게는 1.5 ~ 2.5 부피비 범위로 사용하는 바, 1 부피비 미만이면 반응의 전환율이 떨어지고 3 부피비를 초과하는 경우에는 메탄과 파라핀의 생성이 증가하는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- <27> 이때, 상기 반응은 200 ~ 400 ℃, 바람직하기로는 250 ~ 350 ℃, 5 ~ 25 기압, 바람직하기로는 10 ~ 20 기압, 및 500 ~ 8000 GHSV, 바람직하기로는 1000 ~ 6000 GHSV 범위의 유속하에서 수행한다. 반응온도가 200 ℃ 미만이면 전환율과 올레핀 생성율이 떨어지고 400 ℃을 초과하는 경우에는 촉매 비활성화가 빠르게 진행되는 문제가 발생한다. 반응압력이 5 기압 미만이면 전환율이 떨어지고, 25 기압을 초과하는 경우에는 파라핀 생성이 많아지는 문제가 발생한다. 또한, 유속이 500 GHSV 미만이면 생산성이 떨어지고, 8000 GHSV을 초과하는 경우에는 전환율이 떨어지는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- <28> 상기와 같은 반응으로 제조된 올레핀은 선택도가 50 ~ 90 탄소몰% 범위이고, 메탄의 선택도는 30 탄소몰% 이하, 바람직하기로는 20 탄소몰% 이하로 유지한다.
- <29> 상기 반응을 수행하기 위한 반응기는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 구체적으로, 고정층 반응기, 유동층 반응기 또는 액상 반응기 등을 사용할 수 있다.
- <30> 상기 1단계 반응은 합성가스의 피셔-트롭쉬 반응에 의해 탄화수소 화합물로 전환되는 바, 상기 탄화수소 화합물에는 불포화 탄화수소인 올레핀 화합물과 포화 탄화수소인 파라핀 화합물이 포함되어 있다. 생성된 모든 탄화수소 화합물은 별도의 정제과정 없이 연속적으로 크래킹 반응이 수행되는 2단계 반응으로 이송되어 포함된 탄화수소 화합물 중 올레핀만이 반응을 일으키게 된다. 이는 반응온도의 조절에 의해 올레핀만의 반응이 가능하게 되는 것으로 통상적으로 파라핀은 이보다 높은 750 ~ 900 ℃ 범위에서 수행하게 된다. 또한, 1단계에서 생성된 탄화수소 화합물은 비점이 낮은 것에서부터 높은 것까지 다양하게 분포하는데 낮은 비점의 탄화수소 화합물은 기상으로 2단계 반응기로 이송이 가능하지만 높은 비점의 경우에는 충분한 온도를 가해 쪼야한다. 따라서, 트랩의 온도에 제어에 따라서 비점이 높은 탄화수소가 2단계 반응기로 기상으로 이동하게 되고 크래킹이 일어나면서 저분자의 탄화수소로 전환될 수 있게 된다. 1단계 반응에서 생산된 탄화수소를 가능하면 모두 2단계 반응기로 보내 크래킹하는 것이 C₂ ~ C₄의 경질 올레핀의 수율을 증가시킬 수 있는 바, 상기 트랩의 온도를 140 ~ 200 ℃ 범위를 유지하는 것이 대부분의 탄화수소 화합물을 2단계 반응기로 이송하게 된다.
- <31> 다음으로, 상기 형성된 탄화수소 화합물을 제올라이트계 촉매에서 크래킹하여 C₂ ~ C₄ 범위의 경질 올레핀을 제

조한다.

- <32> 상기 제올라이트계 촉매는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 천연 및 합성 제올라이트 등을 사용할 수 있어 특별히 한정하지는 않으나, 구체적으로 MFI 구조를 갖는 ZSM-5를 사용하며, 특히 Al₂O₃ 1몰에 대하여 SiO₂ 가 80 ~ 6000 몰비 범위, 바람직하기로는 120 ~ 4000 몰 범위를 유지하는 것이 좋다. 상기 80 몰비 미만 이면 촉매의 산 밀도가 높아 활성이 커서 H-transfer 반응이 활발해서 파라핀과 방향족 화합물이 많이 생겨 올레핀 선택도가 떨어지며, 6000 몰비 범위를 초과하는 경우에는 반응 활성점이 수가 적어 올레핀 크래킹 반응이 잘 일어나지 않는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 좋다.
- <33> 또한, 제올라이트를 인(P)을 함유하는 화합물, 구체적으로 인산, 인산암모늄((NH₄)₂PO₄ 또는 (NH₄)₂HPO₄) 등을 이용하여 처리하면 산세기, 밀도 등의 산특성을 변화시켜 올레핀 선택성을 향상시킬 수 있고 제올라이트 촉매의 수열안정성을 증진시킬 수 있다. 이외에 란탄늄을 함유하는 화합물, 구체적으로 질산란탄늄, 염화란탄늄 등을 이용하여 처리하면 제올라이트 수열안정성 증진과 산 특성 조절 등의 효과를 볼 수 있다. 이때, 상기 인 및 란탄늄 화합물은 제올라이트에 대하여 0.01 ~ 10 중량% 범위로 사용할 수 있으며, 바람직하기로는 인은 제올라이트에 대하여 0.01 ~ 2.5 중량% 범위, 란탄늄은 제올라이트에 대하여 0.01 ~ 10 중량% 범위로 사용하는 것이 좋다.
- <34> 상기 인을 함유하는 제올라이트의 제조는, 먼저 인 화합물을 함침시킨 후, 100 ~ 120 °C에서 건조하고, 400 ~ 700 °C에서 5 ~ 12시간 소성하여 제조한다. 인과 란탄늄을 함유하는 제올라이트의 제조는, 상기에서 제조한 인을 함유하는 제올라이트에 란탄늄 화합물을 함침시키고, 100 ~ 120 °C에서 건조한 후에 400 ~ 700 °C에서 5 ~ 12시간 소성하여 사용할 수 있다.
- <35> 일반적으로 제올라이트는 고온에서 물이 있으면 제올라이트 골격내의 알루미늄이 빠져나와(dealumination) 산점을 영구적으로 잃게 되는 특성이 있으며, 피셔-트롭쉬 반응에도 물이 생성되고 제올라이트 촉매에 코크 생성을 억제하기 위해서도 물을 고의로 넣어주는 경우가 있다. 따라서, 2단계 반응기와 같이 물이 존재하는 반응 시스템에서는 제올라이트 촉매의 수열안정성이 더욱 중요하게 된다.
- <36> 상기와 같은 2 단계 반응에 물을 사용하는 경우에는 탄화수소 화합물 1 중량에 대하여 0.01 ~ 1 중량비 범위로 사용하는 바, 상기 사용량이 0.01 중량비 미만이면 촉매에 코크 생성에 의해 비활성화가 진행되며, 1 중량비를 초과하는 경우에는 제올라이트 탈알루미늄화가 일어나 영구적인 촉매 비활성화가 일어나는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- <37> 이때, 상기 반응은 300 ~ 700 °C, 바람직하기로는 400 ~ 600 °C 반응온도, 0.1 ~ 5 기압, 및 1,500 ~ 30,000 GHSV 하에서 수행한다. 상기 반응온도가 300 °C 미만이면 올레핀 원료가 충분히 전화하지 않고 미반응의 원료가 많아져서, 에틸렌 및 프로필렌의 수율이 저하하여, 고 생산성이 얻어지지 않으며, 700 °C를 초과하는 경우에는 올레핀 크래킹 반응이 일어날 경우 제올라이트 촉매에서 코크 생성이 가속되어 촉매의 활성이 빠르게 저하하기 때문에, 원료의 공급 속도를 낮게 해야 하고, 부생하는 수소, 포화 탄화수소 및 방향족 탄화수소의 수율이 증가하는데다가, 에틸렌 및 프로필렌의 고 생산성을 얻을 수 없다. 반응압력이 0.1 기압 미만이면 전환율이 떨어지며, 5 기압을 초과하는 경우에는 촉매에 코크생성이 증가하는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다. 또한, 유속이 1,500 GHSV 미만이면 생산성이 떨어지고, 30,000 GHSV을 초과하는 경우에는 전환율이 떨어지는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- <38> 상기와 같은 반응으로 제조된 C₂ ~ C₄ 범위의 경질 올레핀은 선택도가 30 ~ 65 탄소몰% 범위이고, 프로필렌은 10 ~ 35 탄소몰% 범위를 유지한다.
- <39> 이하는 본 발명을 실시예에 의거 상세히 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- <40> **철계 촉매 제조**
- <41> **제조예 1**
- <42> 250 ml 물에, Fe(NO₃)₃·9H₂O 51.4 g, Cu(NO₃)₂·6H₂O 2.02 g, Al(NO₃)₃·6H₂O 15.88 g 녹인 금속 수용액과, 물 250 ml에 Na₂CO₃ 25.58 g 녹인 탄산나트륨 수용액을 교반과 함께, 70 °C 유지하며 100ml/h의 속도로 적정하고 2 시간동안 같은 온도에서 교반하고 상온(20 °C)까지 냉각시켰다. 냉각으로 형성된 침전물은 3차례에 걸쳐 70 °C의 물로 세척하고, 110 °C에서 12시간 동안 건조한 후 500 °C에서 6 시간동안 소성하여 Fe-Cu-Al₂O₃ 촉매를

제조하였다.

<43> **제조예 2**

<44> 상기 제조예 1과 동일하게 수행하되, 철 100 중량부에 대하여 구리 6 중량부, 알루미늄 16 중량부가 함유되도록 촉매를 제조한 후 칼륨 6 중량부가 함유되도록 칼륨 전구체 질산칼륨을 사용하여 K/Fe-Cu-Al₂O₃ 촉매를 제조하였다.

<45> **제조예 3**

<46> 상기 제조예 1과 동일하게 수행하되, 철 100 중량부에 대하여 칼륨 6 중량부가 함유되도록 칼륨 전구체인 질산칼륨을 사용하여 Fe-K 촉매를 제조하였다.

<47> **제조예 4**

<48> 상기 제조예 1과 동일하게 수행하되, 철 만으로 이루어진 촉매를 제조하였다.

<49> **제올라이트계 촉매 제조**

<50> **제조예 5**

<51> ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃=280 몰비) 제올라이트계 촉매.

<52> **제조예 6**

<53> 상기 제조예 3의 제올라이트계 촉매에 대하여 인이 0.25 중량% 함유된 P/ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃=280 몰비) 촉매를 제조하였다.

<54> **제조예 7**

<55> 상기 제조예 3의 제올라이트계 촉매에 대하여 인이 0.25 중량%와 란탄늄(La)이 1.1 중량% 범위로 함유된 0.25 중량% P/1.1 중량% La/ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃=280 몰비) 촉매를 제조하였다.

<56> **제조예 8**

<57> ZSM-5(SiO₂/Al₂O₃=23 몰비) 제올라이트계 촉매.

<58> **실시예 : 합성가스로부터 경질 올레핀 제조**

<59> **실시예 1**

<60> 상기 제조예 2의 철계 촉매를 1단계 반응기에 넣고 상압, 450 °C에서 12시간동안 수소분위기에 활성화 과정을 수행하여 환원하였다. 이후에, 반응온도 300 °C, 반응압력 10 기압의 조건에서, CO/H₂의 비가 2인 합성가스를 6000 GHSV의 유속으로 흘려주면서 반응을 수행하여 탄화수소 화합물을 제조하였다. 이때, 상기에서 제조된 탄화수소 화합물은 트랩으로 이동하고 트랩의 온도는 120 °C로 유지하였다. 상기에서 제조된 탄화수소 화합물은 바로 상기 제조예 5의 제올라이트계 촉매가 충전된 2단계 반응기로 이동하고, 반응온도는 500 °C, 반응 압력은 상압에서 크래킹 반응을 수행하여 경질 올레핀을 제조하였다.

<61> 상기에서 제조된 경질 올레핀의 전환율 및 선택도 등을 정리하여 다음 표 1에 나타내었다.

<62> **실시예 2**

<63> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 2단계 반응의 온도를 400 °C로 하여 경질 올레핀을 제조하였다. 상기에서 제조된 경질 올레핀의 전환율 및 선택도 등을 정리하여 다음 표 1에 나타내었다.

<64> **실시예 3**

<65> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 2단계 반응의 온도를 600 °C로 하여 경질 올레핀을 제조하였다. 상기에서 제조된 경질 올레핀의 전환율 및 선택도 등을 정리하여 다음 표 1에 나타내었다.

<66> **실시예 4**

<67> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 1단계 반응시 트랩 온도를 200 °C로 하여 경질 올레핀을 제조하였다.

상기에서 제조된 경질 올레핀의 전환율 및 선택도 등을 정리하여 다음 표 1에 나타내었다.

<68> **실시예 5**

<69> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 1단계 반응시 트랩 온도를 180 °C로 하여 경질 올레핀을 제조하였다. 상기에서 제조된 경질 올레핀의 전환율 및 선택도 등을 정리하여 다음 표 1에 나타내었다.

<70> **실시예 6**

<71> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 1단계 반응시 트랩 온도를 160 °C로 하여 경질 올레핀을 제조하였다. 상기에서 제조된 경질 올레핀의 전환율 및 선택도 등을 정리하여 다음 표 1에 나타내었다.

<72> **실시예 7**

<73> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 1단계 반응시 트랩 온도를 140 °C로 하여 경질 올레핀을 제조하였다. 상기에서 제조된 경질 올레핀의 전환율 및 선택도 등을 정리하여 다음 표 1에 나타내었다.

<74> **실시예 8**

<75> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 2단계의 반응 촉매를 상기 제조예 6에서 제조된 제올라이트계 촉매를 사용하여 경질 올레핀을 제조하였다. 상기에서 제조된 경질 올레핀의 전환율 및 선택도 등을 정리하여 다음 표 1에 나타내었다.

<76> **실시예 9**

<77> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 2단계의 반응 촉매를 상기 제조예 7에서 제조된 제올라이트계 촉매를 사용하여 경질 올레핀을 제조하였다. 상기에서 제조된 경질 올레핀의 전환율 및 선택도 등을 정리하여 다음 표 1에 나타내었다.

<78> **실시예 10**

<79> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 2단계 반응시 물을 1단계 반응의 합성가스 대비 H₂O/CO = 0.5 몰비를 사용하여 경질 올레핀을 제조하였다. 상기에서 제조된 경질 올레핀의 전환율 및 선택도 등을 정리하여 다음 표 1에 나타내었다.

<80> **실시예 11**

<81> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 2단계 반응의 압력을 3 기압으로 하여 경질 올레핀을 제조하였다. 상기에서 제조된 경질 올레핀의 전환율 및 선택도 등을 정리하여 다음 표 1에 나타내었다.

<82> **실시예 12**

<83> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 1단계 반응의 유속을 2000 GHSV로 하여 경질 올레핀을 제조하였다. 상기에서 제조된 경질 올레핀의 전환율 및 선택도 등을 정리하여 다음 표 1에 나타내었다.

<84> **실시예 13**

<85> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 1단계 반응의 온도를 275 °C로 하여 경질 올레핀을 제조하였다. 상기에서 제조된 경질 올레핀의 전환율 및 선택도 등을 정리하여 다음 표 1에 나타내었다.

<86> **비교예 1**

<87> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 2단계 반응의 온도를 300 °C로 하여 경질 올레핀을 제조하였다. 상기에서 제조된 경질 올레핀의 전환율 및 선택도 등을 정리하여 다음 표 1에 나타내었다.

<88> **비교예 2**

<89> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 1단계 탄화수소 화합물을 제조하는 공정만 수행하여 경질 올레핀을 제조하였다. 상기에서 제조된 경질 올레핀의 전환율 및 선택도 등을 정리하여 다음 표 1에 나타내었다.

<90> **비교예 3**

<91> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 2단계의 반응 촉매를 상기 제조예 3에서 제조된 제올라이트계 촉매를 사용하여 경질 올레핀을 제조하였다. 상기에서 제조된 경질 올레핀의 전환율 및 선택도 등을 정리하여 다음 표

1에 나타내었다.

<92> **비교예 4**

<93> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 2단계의 반응 촉매를 상기 제조예 4에서 제조된 제올라이트계 촉매를 사용하여 경질 올레핀을 제조하였다. 상기에서 제조된 경질 올레핀의 전환율 및 선택도 등을 정리하여 다음 표 1에 나타내었다.

<94> **비교예 5**

<95> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 2단계의 반응 촉매를 상기 제조예 8에서 제조된 제올라이트계 촉매를 사용하여 경질 올레핀을 제조하였다. 상기에서 제조된 경질 올레핀의 전환율 및 선택도 등을 정리하여 다음 표 1에 나타내었다.

표 1

구 분	전환율 (%)	선택도 (%)	
		경질 올레핀(C ₂ ~ C ₄)	프로필렌
실시예 1	95.5	39.0	18.7
실시예 2	95.6	32.8	13.8
실시예 3	77.1	29.8	15.4
실시예 4	95.2	62.3	29.5
실시예 5	95.4	55.2	26.9
실시예 6	95.4	46.1	22.2
실시예 7	95.2	42.0	20.1
실시예 8	92.6	42.6	20.6
실시예 9	96.4	44.0	21.1
실시예 10	95.4	37.1	19.5
실시예 11	95.6	35.2	16.8
실시예 12	97.5	43.5	20.4
실시예 13	65.1	42.2	21.6
비교예 1	95.6	23.1	7.1
비교예 2	95.4	23.4	8.9
비교예 3	45.1	11.4	5.7
비교예 4	37.2	6.8	3.9
비교예 5	95.3	23.4	11.4

<96>

<97> 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 실시예 1 ~ 13은 경질 올레핀 및 프로필렌 선택도가 비교예에 비해 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

<98> 도 1은 본 발명에 따른 2단계 촉매 반응기의 모식도를 나타낸 것으로, 1단계 반응기는 피셔-트롭쉬 반응, 2단계 반응기는 올레핀의 크래킹 반응을 수행하고, 각각의 반응기 하단에는 트랩이 설치되어 있다.

도면

도면1

