

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5518727号  
(P5518727)

(45) 発行日 平成26年6月11日 (2014.6.11)

(24) 登録日 平成26年4月11日 (2014.4.11)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C07C</b> 4/06	(2006.01)	C07C	4/06
<b>C07C</b> 11/06	(2006.01)	C07C	11/06
<b>C10G</b> 2/00	(2006.01)	C10G	2/00
<b>B01J</b> 29/40	(2006.01)	B01J	29/40 M
<b>C07B</b> 61/00	(2006.01)	C07B	61/00 300

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2010-530920 (P2010-530920)	(73) 特許権者	305026873
(86) (22) 出願日	平成20年9月22日 (2008.9.22)		コリアリサーチインスティテュートオブケ
(65) 公表番号	特表2011-513198 (P2011-513198A)		ミカルテクノロジー
(43) 公表日	平成23年4月28日 (2011.4.28)		大韓民国 305-343 デジョン
(86) 国際出願番号	PCT/KR2008/005606		ユソング チャンドン 100
(87) 国際公開番号	W02009/054616	(74) 代理人	100092093
(87) 国際公開日	平成21年4月30日 (2009.4.30)		弁理士 辻居 幸一
審査請求日	平成22年5月21日 (2010.5.21)	(74) 代理人	100082005
(31) 優先権主張番号	10-2007-0108494		弁理士 熊倉 禎男
(32) 優先日	平成19年10月26日 (2007.10.26)	(74) 代理人	100084663
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 箱田 篤
前置審査		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 連続的な2段階反応を利用した合成ガスからの軽質オレフィンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

鉄触媒存在下で200~400、5~25気圧、500~8,000GHSVの流速で合成ガスからフィッシャー・トロプシュ反応を行い炭化水素化合物を製造する第1段階と、

ゼオライト触媒存在下で300~700、0.1~5気圧で炭化水素化合物を分解してC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>の軽質オレフィン製造する第2段階と、

を含む合成ガスから軽質オレフィンを製造する連続的な2段階方法であって、前記ゼオライト触媒はリン(P)、ランタン(La)またはそれらの混合物をゼオライトに基づいて0.01~10重量%含有し、前記ゼオライト触媒はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1モルに対してSiO<sub>2</sub>を80~6,000モル含有するZSM-5ゼオライト触媒であり、前記第1段階が更に分離工程を含まないことを特徴とする2段階方法。

【請求項2】

前記第1段階反応で製造された炭化水素化合物はオレフィン化合物を50~90炭素モル%含有する、請求項1記載の製造方法。

【請求項3】

前記鉄触媒は鉄を60~95重量%含有する、請求項1記載の製造方法。

【請求項4】

前記鉄触媒は、鉄1モルに対して銅、マンガン、クロム、バナジウム及び亜鉛の中から選択される金属を0.01~0.1モル更に含有する、請求項1記載の製造方法。

## 【請求項 5】

前記第 2 段階において、炭化水素化合物 1 重量部に対して水 0.01 ~ 1 重量部が追加で添加される、請求項 1 記載の製造方法。

## 【請求項 6】

前記製造された  $C_2 - C_4$  の軽質オレフィン、選択度が 30 ~ 65 炭素モル%であり、プロピレンは 10 ~ 35 炭素モル%である、請求項 1 記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、鉄触媒存在下でフィッシャー・トロプシュ反応によりオレフィン化合物を製造し、ゼオライト触媒存在下で前記オレフィン化合物を分解してからなる連続的な 2 段階工程を通して、従来の工程に比べて転換率及び  $C_2 - C_4$  の軽質オレフィン、特にプロピレンの選択度が著しく向上した合成ガスから軽質オレフィンを製造する方法に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

一般的に、軽質オレフィンは、石油の常圧蒸留から得たガソリン成分であるナフサが 750 ~ 850 で熱分解され、エチレン、プロピレン、ベンゼンなどの石油化学製品の基礎原料を生成する接触分解工程により製造される。

## 【0003】

特に、エチレンとプロピレンは様々な分野で使用される。具体的には、エチレンは反応性が高いため、塩化ビニル、ポリエチレン、酢酸、合成塗料などを含む多様な有用な物質の製造に使用される。プロピレンは液化石油ガスから得られ、重合ガソリン、及びイソプロピルアルコール、アセトン、酸化プロピレン、プロピレングリコール、アシルアルコール、グリセロール、アクリロニトリル、フェノールアセトン、ドデシルベンゼン、その他の石油化学製品の製造などの原料として使用される。その上、付加重合反応を通してポリプロピレンを製造して、合成繊維を製造するのに使用されている。

20

## 【0004】

従って、収率及び選択性が優れた軽質オレフィンの製造工程の開発が大いに要求されている。

## 【0005】

通常的に軽質オレフィンの選択性を向上させる技術としては、高温の反応温度で熱分解反応を増加させることである。しかし、上昇した反応温度では、触媒の長期安定性及び転換率が低下する。更に、高温反応では、触媒にコークスが急速に発生し、結局は触媒の活性と原料の供給速度の低下につながる。これらの要因により高収率でのエチレンとプロピレンの生産性に限界が生じる。軽質オレフィンの選択性を向上させる別の方法は、化学成分を添加して触媒の活性を改良させるものである。このような例の一つとしては、1 次分解 (cracking) 生成物を  $C_2 - C_4$  の軽質オレフィンに変換するようにリンを添加することにより、ZSM-5 触媒の分解活性を改良する。

30

## 【0006】

現在、多くの研究グループが分解反応を通じた軽質オレフィンの製造に取り組んでいる。

40

## 【0007】

大韓民国特許公開第 2002-7006467 号には、従来の液体式触媒分解 (FCC) 法を通して軽質オレフィンの製造に高効率の触媒組成物を開示している。オレフィンに対する選択性を持つ触媒組成物は、10 重量%の  $P_2O_5$  を含む化合物でゼオライト触媒を処理して製造される。

## 【0008】

大韓民国特許公開第 2000-7012182 号には、 $C_2 - C_4$  軽質オレフィンを選択的に製造するための分解方法を開示している。第 1 に、ガスオイルと残留ガスが FCC 法にてゼオライトに転換され、ナフサ沸騰範囲の炭化水素グループを含む低沸点の生成物を得る。その後、前記生成物は沸点を基に分画され、ナフサ沸騰範囲グループのみが第 2 段階

50

に移動される。第2段階反応で残った生成物は除去され、選択性が高い $C_2 - C_4$ 軽質オレフィンを得る。現在使用中の接触分解法の原理は、加熱前処理したフィードと分解反応（流体接触）のために加熱された触媒との流体接触を提供することである。流体接触法は、分解過程にコークスとその他の炭化水素性物質が触媒粒子に固着することにより、触媒活性と選択性を減少させる結果をもたらすため、それらを除去する除去工程が要求される。

【0009】

米国特許出願第2006/0116544号には、触媒選択性と収率が高いオレフィンを製造するための触媒を開示しており、希土類元素を含むペンタシル（pentasil）タイプのゼオライトを含有する触媒は、触媒分解で軽質オレフィンの選択性を向上させるために使用される。

10

【0010】

米国特許第5,026,936号には、2段階反応を利用したプロピレンの選択性を向上させる方法を提示している。第1段階で、プロピレン、エチレン及びブタンは、炭化水素フィードから触媒分解を通して高収率で製造される。プロピレンを製品流から分離した後、プロピレンを製造するために、オレフィンメタセシス反応を通してエチレンとブタンが第2段階で更に処理される。

【0011】

米国特許出願第2007/0083071号には、軽質オレフィンを製造するために、固定層または流動層反応器でのゼオライト系工程を開示している。触媒を触媒分解反応器に周期的または連続的に注入しながら、炭素水素フィードとスチームを前記反応器に注入して分解反応を行う。前記生成物は沸点を基に分離され、 $C_2 - C_3$ のパラフィン系炭化水素は熱分解により変換されて $C_2 - C_3$ のオレフィンを製造する。 $C_4$ 以上の炭化水素は原料と共に触媒分解段階で再使用される。

20

【0012】

米国特許第6,106,697号及び第6,258,257号には、軽質オレフィンの収率を向上させるための2段階工程を開示している。第1段階では、ガスオイルまたは残渣油（resid）を大きい気孔を有するゼオライト触媒を含むFCC単位で反応させて炭化水素混合物を製造する。第2段階では、炭化水素は反応域、ストリップング域及び触媒再生域に通されて $C_2 - C_4$ のオレフィンの選択性を向上させる。

30

【0013】

前記方法において、FCC法は軽質オレフィンを製造するために使用され、軽質オレフィンに対する選択性は、望まない生成物を再使用したり、軽質オレフィンの分離後に製品流を処理することで向上する。しかし、分解反応は様々な触媒及び反応温度、触媒活性及び接触時間などの工程条件に影響を受け、これはエチレンとプロピレンを選択的に製造するための条件を最適化するために精密に制御することが要求される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】大韓民国特許公開第2002-7006467号

40

【特許文献2】大韓民国特許公開第2000-7012182号

【特許文献3】米国特許出願第2006/0116544号

【特許文献4】米国特許第5,026,936号

【特許文献5】米国特許出願第2007/0083071号

【特許文献6】米国特許第6,106,697号

【特許文献7】米国特許第6,258,257号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

従来の軽質オレフィンの製造方法は複雑で分離工程を含むため、本発明の目的は、連続的

50

な2段階の触媒反応によって選択度及び転換率が向上された軽質オレフィンを製造する単純な工程を開発することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、オレフィン化合物を最大限製造するために、鉄触媒存在下、200～400、5～25気圧、500～8,000GHSVのフィード流速で合成ガスをフィッシャー・トロプシュ反応を行う第1段階と、ゼオライト触媒存在下、300～700、0.1～5気圧でオレフィン化合物を分解して $C_2 - C_4$ の軽質オレフィンを製造する第2段階とを含む合成ガスから軽質オレフィンを製造する連続的な2段階工程を提供する。

【発明の効果】

10

【0017】

本発明は連続的な2段階触媒反応を利用して合成ガスから軽質オレフィンを製造する方法を提供する。この方法は、転換率、及び $C_2 - C_4$ の軽質オレフィン、特にプロピレンの選択性が優れているため、多様な産業分野で有用に使用できると期待される。

【図面の簡単な説明】

【0018】

本発明の上記及び他の特徴は実例として添付図面に例示するその特定の実施形態を参照に詳細に説明するだけのものであり、本発明を限定するわけではない。

【0019】

【図1】本発明による2段階触媒反応の概略図である。フィッシャー・トロプシュ反応の第1段階反応器と、オレフィンの溶解反応の第2段階反応器とを含む。トラップが各反応器下端に設置されている。

20

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明の様々な実施形態、添付図面に例示し後に説明する例について詳細に説明する。本発明を典型的な実施形態と共に説明するが、本発明を本説明がこれらの典型的な実施形態に限定されないことを理解するだろう。また、本発明は典型的な実施形態だけでなく、添付した請求項により定義されるように本発明の精神及び範囲内で様々な可能性、変更、同等なもの及び別の実施形態を対象にするものである。

【0021】

30

本発明は、鉄触媒存在下でフィッシャー・トロプシュ反応により合成ガスから炭化水素化合物を製造する工程と、ゼオライト触媒存在下で炭化水素化合物を分解する工程からなる連続的な2段階工程を行うことで、従来の方法のように別途の分離工程がなくとも転換率、及び $C_2 - C_4$ 軽質オレフィン、特にプロピレンの選択性を著しく向上できる合成ガスから軽質オレフィンを製造する方法に関する。

【0022】

合成ガスを炭化水素に転換するフィッシャー・トロプシュ反応を行う第1段階において、鉄、その他の遷移金属及びカリウムが添加された鉄触媒は、メタンの生成を抑制すると同時に、全体炭化水素内の重質オレフィンの比率を極大化させるために使用される。前記反応は、合成ガスの転換率とオレフィンの収率が增加するように相対的に高い温度で行われる。圧力及び流速のような反応条件は変化してオレフィンの収率と選択度を向上させる。

40

【0023】

オレフィン分解を行う第2段階において、反応活性が優れ、軽質オレフィンの選択性が優秀な高シリカゼオライト触媒、特に、プロピレンの選択性が優れ、コークス生成に対する抵抗性が高く、低い酸密度及び高い $Si/Al$ 比を有するZDM-5触媒が触媒として使用され、高いポリピレン選択性とコークス生成に対する触媒安定性を確保できる。

【0024】

図1を参照に2段階触媒反応工程を詳細に説明する。2つの反応器は連続的に連結されている。触媒は第1段階反応器内に充填される。反応器の外部にはヒーターが連結されて、温度を調節できる。反応器の下端にはトラップが設置されて、炭化水素生成物を貯蔵する

50

。管を介してトラップが第2段階反応器に連結される。第1段階反応器と第2段階反応器の間には背圧弁(BPR)が設置されて、各反応器の圧力を調節する。他の部分とトラップを連結するラインは凝縮現象を防止するために熱線を利用して加熱できる。第2段階反応器は第1段階反応器と構造的に同じである。トラップからのラインはGC(ガスクロマトグラフィ)に連結されて反応結果を確認する。

**【0025】**

以下、本発明による合成ガスから軽質オレフィンを製造する方法を詳細に説明する。

**【0026】**

第1段階において、炭化水素化合物は鉄触媒存在下で合成ガスにフィッシャー・トロプシュ反応を行って製造される。

**【0027】**

鉄触媒は当分野で一般的に使用されるもので特別に限定されない。鉄が60~95重量%含有された触媒が使用できる。前記鉄含量が60重量%未満の場合、反応活性とオレフィン収率が減少し得る。一方、鉄が95重量%を超過すると、メタンとパラフィンの生成量が増加し得る。それ故、前記範囲を維持することが好ましい。また、鉄触媒は、鉄1モルに対して共触媒成分として鉄、マンガン、クロム、バナジウム及び亜鉛の中から選択される金属を0.01~0.1モル含有する。前記共触媒成分の含量が0.01モル未満の場合、メタンとパラフィンの生成量が増加し得る。一方、前記共触媒成分の含量が0.1モルを超過すると、反応活性とオレフィン収率が減少し得る。それ故、前記範囲を維持することが好ましい。

**【0028】**

更に、アルミナ、シリカ、マグネシア、チタンなどの酸化物が支持体として使用され、オレフィンの選択性を向上させてメタンの生成を抑制するように、触媒をカリウム含有化合物にて処理する。前記カリウム含有化合物は当分野で一般的に使用されるものであり、硝酸カリウム、炭酸カリウムなどであり、鉄1モルに対して0.01~0.2モルの量で使用される。

**【0029】**

鉄触媒は使用前に、常圧の350~450 で1~24時間水素雰囲気下で還元して活性化させることができる。前記活性化は当分野で一般的に使用されるもので、前記条件を効率的な還元を行うために推奨される。

**【0030】**

合成ガスとしては、一酸化炭素と水素が1:1~3(v/v)、好ましくは1:1.5~2.5混合されたものが使用される。水素の体積比が1未満の場合、転換率が低下し得る。一方、水素の体積比が3を超過すると、メタンとパラフィンの生成量が増加し得る。従って、前記範囲が維持されることが好ましい。

**【0031】**

前記反応は200~400、好ましくは250~350、5~25気圧、好ましくは10~20気圧、500~8,000GHSV、好ましくは1,000~6,000GHSVの流速で行われる。前記反応温度が200未満の場合、転換率とオレフィン収率が低下し得る。一方、前記反応温度が400を超過すると、触媒の非活性化が早い速度で進行する。前記反応圧力が5気圧未満の場合、転換率が低下し得る。一方、前記反応圧力が25気圧を超過すると、パラフィンの生産が増加し得る。前記流速が500GHSV未満の場合、生産性が低下し得る。そして、前記流速が8,000GHSVを超過すると、転換率が低下し得る。従って、前記範囲が維持されることが好ましい。

**【0032】**

前記で製造されたオレフィンの選択度は50~90炭素モル%である。メタンの選択度は30炭素モル%以下、好ましくは20炭素モル%以下に維持される。

**【0033】**

反応に使用される反応器は当分野で一般的に使用されるものが使用される。具体的に、固定床反応器、流動床反応器またはスラリー反応器が使用される。

10

20

30

40

50

## 【0034】

第1段階において、合成ガスはフィッシャー・トロプシュ反応により炭化水素化合物に転換される。生成された炭化水素化合物には不飽和オレフィン化合物と不飽和パラフィン化合物が含まれる。生成された炭化水素化合物は第2段階に移送され、別途の精製工程なしに連続的な分解が行われる。炭化水素化合物中、オレフィンのみが反応を起こす。この段階で、反応温度は選択的なオレフィン分解を促進させるために調節される。パラフィンは高温、主として750～900で反応が起きる。第1段階で生成された炭化水素化合物には沸点の低いものと沸点の高いものが含まれる。沸点の低い炭化水素化合物は気状であり、第2段階反応器に移送される。しかし、沸点の高い炭化水素化合物は十分に加熱されなければならない。トラップの温度を調節することで、沸点の高い炭化水素もガスとして第2段階反応器に移送される。第2段階反応器での分解反応は低分子重量の炭化水素の生成を促進する。C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>の軽質オレフィンの収率を向上させるために、第1段階で生成された全ての炭化水素は分解反応のために第2段階反応器に移送される。この目的を達成するために、トラップの温度は140～200に維持される。

10

## 【0035】

次に、炭化水素化合物はゼオライト触媒存在下で分解されてC<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>の軽質オレフィンを製造する。

## 【0036】

前記ゼオライト触媒は当分野で一般的に使用されるものである。天然または合成ゼオライトが特別に限定されることなく使用され得る。しかし、具体的に、MFI構造を有するZSM-5が使用される。特に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1モルに対してSiO<sub>2</sub>を80～6,000モル、好ましくは120～4000モル含有するものが使用される。前記SiO<sub>2</sub>含量が80モル当量未満の場合、触媒の酸密度と反応性がたかいため、H-転移反応が活発に起きる。その結果、パラフィンと芳香族化合物の選択性が高くなりオレフィンの選択度が低下する。そして、前記SiO<sub>2</sub>含量が6,000モル当量を超えると、反応活性点の数が少ないためオレフィンの分解がうまく行われぬ。それ故、前記範囲が維持されることが好ましい。

20

## 【0037】

ゼオライトの酸強度、密度などの酸特性は、リン(P)含有化合物、例えば、リン酸、リン酸アンモニウム[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>または(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>]などでゼオライトを処理することで変化し、オレフィンの選択性を向上させ、ゼオライト触媒の水熱安定性を増進させる。更に、酸特性を調節し、ゼオライトの水熱安定性はランタン含有化合物、例えば、硝酸ランタン、塩化ランタンなどで処理することで向上させることができる。リンまたはランタン化合物はゼオライトに対して0.01～10重量%の量で使用される。好ましくは、リン化合物はゼオライトに対して0.01～2.5重量%、ランタン化合物は0.01～10重量%の量で使用される。

30

## 【0038】

リン含有ゼオライトは、まずリン化合物をゼオライトに含浸させた後、100～120で乾燥させて、400～700で5～12時間焼成して製造される。リン及びランタン含有ゼオライトは、ランタン化合物を更に含浸させた後、100～120で乾燥させて、400～700で5～12時間焼成して製造される。

40

## 【0039】

触媒の開発においてゼオライトの水熱安定性が重要因子である。フィッシャー・トロプシュ反応中に生成された水と、コークス生成を防ぐために反応中に臨時で添加される水により水熱安定性に影響を及ぼす。特に、高温の水はゼオライト骨格からアルミニウムを放出させて(脱アルミニウム)、酸性部位を永久的に損失してしまう。

## 【0040】

水が第2段階で使用される場合、炭化水素化合物1重量部に対して0.01～1重量部の量で使用される。水が0.01重量部未満の量で使用されると、コークスの生成により触媒が非活性化し得る。一方、水が1重量部を超す量で使用されると、脱アルミニウム

50

化が発生するため、触媒が永久的に非活性化し得る。それ故、前記範囲を維持することが好ましい。

【0041】

前記反応は300～700、好ましくは400～600、0.1～5気圧、1,500～30,000GHSVの流速で行われる。前記反応温度が300未満の場合、オレフィン源が反応しないままとなるため、エチレンとプロピレンの収率が低下する。一方、前記反応温度が700を超過すると、オレフィンの分解中にコークスの生成が促進されるため、触媒の活性低下が早くなり原料の供給速度を遅くしなければならない。また、水素、飽和炭化水素及び芳香族炭化水素のような不必要な副産物の生成の増加がエチレンとプロピレンのようなオレフィンの生成を抑制する。前記反応圧力が0.1気圧未満のとき、転換率が低下する。前記反応圧力が5気圧を超過するとき、コークスの生成が増加する。従って、前記反応圧力の範囲を維持することが好ましい。同様に、流速が1,500GHSV未満のとき、オレフィン選択性が低下し、流速が30,000GHSVを超過するとき、転換率が低下する。それ故、前記供給流速の範囲が維持されることが好ましい。

10

【0042】

従って、最適化された反応条件での生成物は、 $C_2 - C_4$ の軽質オレフィンが30～65炭素モル%、プロピレンが10～35炭素モル%で選択度が向上する。

【0043】

以下、本発明を実施例を参照に詳しく説明する。しかし、本発明は実施例により限定されない。

20

【0044】

鉄触媒の製造

製造例1

250mLの水に $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  1.4g、 $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  2.02g及び $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  15.88gを溶かして作った金属水溶液と、250mLの水に $Na_2CO_3$  25.58gを溶かして作った炭酸ナトリウム水溶液とを攪拌しながら、70、100mL/hの速度で滴定した。同温度で2時間攪拌した後、室温(20)で溶液を冷却した。冷却により形成された沈殿物を70の水で3度洗浄し、110で12時間乾燥した後、500で6時間焼成してFe-Cu- $Al_2O_3$ 触媒を得た。

30

【0045】

製造例2

製造例1と同様の方法にて、鉄100重量部に対して銅6重量部とアルミナ16重量部を含有する触媒を製造した後、リン前駆体として硝酸リンを使用してリン6重量部を含有するK/Fe-Cu- $Al_2O_3$ 触媒が製造された。

【0046】

製造例3

製造例1と同様の方法にて、リン前駆体として硝酸リンを使用して鉄100重量部に対してリン6重量部を含有するFe-K触媒が製造された。

【0047】

製造例4

製造例1と同様の方法にて、鉄のみを含有する触媒が製造された。

40

【0048】

ゼオライト触媒の製造

製造例5

ZSM-5( $SiO_2/Al_2O_3 = 280$ モル比)ゼオライト触媒。

【0049】

製造例6

製造例5のゼオライト触媒からリンを更に含有するP/ZSM-5( $SiO_2/Al_2O_3 = 280$ モル比)触媒が製造された。

50

【 0 0 5 0 】

製造例 7

製造例 5 のゼオライト触媒からリン 0 . 2 5 重量%とランタン ( L a ) 1 . 1 重量%を更に含有する 0 . 2 5 重量% P / 1 . 1 重量% L a / Z S M - 5 ( S i O <sub>2</sub> / A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2 8 0 モル比) 触媒が製造された。

【 0 0 5 1 】

製造例 8

Z S M - 5 ( S i O <sub>2</sub> / A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2 3 モル比) ゼオライト触媒。

【 0 0 5 2 】

実施例：合成ガスから軽質オレフィンの製造

10

実施例 1

製造例 2 の鉄触媒を第 1 段階反応器に入れ、水素雰囲気下で 4 5 0 の常圧で 1 2 時間活性化させて還元した。それから、3 0 0 、 1 0 気圧の条件下で C O / H <sub>2</sub> 比が 2 である合成ガスを 6 0 0 0 G H S V の流速で流して炭化水素化合物を製造した。製造した炭化水素化合物をトラップに移送してトラップは 1 2 0 に維持された。前記製造した炭化水素化合物は製造例 5 のゼオライト触媒が充填された第 2 段階反応器に即時に移送され、5 0 0 の常圧で分解を行って軽質オレフィンが製造された。

【 0 0 5 3 】

製造された軽質オレフィンの転換率と選択度を下記表 1 に要約した。

【 0 0 5 4 】

20

実施例 2

第 2 段階反応器の温度を 4 0 0 に変更して、実施例 1 と同様の方法にて軽質オレフィンが製造された。製造された軽質オレフィンの転換率と選択度を下記表 1 に要約した。

【 0 0 5 5 】

実施例 3

第 2 段階反応器の温度を 6 0 0 に変更して、実施例 1 と同様の方法にて軽質オレフィンが製造された。製造された軽質オレフィンの転換率と選択度を下記表 1 に要約した。

【 0 0 5 6 】

実施例 4

第 1 段階反応時のトラップの温度を 2 0 0 に変更して、実施例 1 と同様の方法にて軽質オレフィンが製造された。製造された軽質オレフィンの転換率と選択度を下記表 1 に要約した。

30

【 0 0 5 7 】

実施例 5

第 1 段階反応時のトラップの温度を 1 8 0 に変更して、実施例 1 と同様の方法にて軽質オレフィンが製造された。製造された軽質オレフィンの転換率と選択度を下記表 1 に要約した。

【 0 0 5 8 】

実施例 6

第 1 段階反応時のトラップの温度を 1 6 0 に変更して、実施例 1 と同様の方法にて軽質オレフィンが製造された。製造された軽質オレフィンの転換率と選択度を下記表 1 に要約した。

40

【 0 0 5 9 】

実施例 7

第 1 段階反応時のトラップの温度を 1 4 0 に変更して、実施例 1 と同様の方法にて軽質オレフィンが製造された。製造された軽質オレフィンの転換率と選択度を下記表 1 に要約した。

【 0 0 6 0 】

実施例 8

第 2 段階反応で製造例 6 のゼオライト触媒を使用して、実施例 1 と同様の方法にて軽質オ

50



レフィンが製造された。製造された軽質オレフィンの転換率と選択度を下記表 1 に要約した。

【 0 0 6 1 】

実施例 9

第 2 段階反応で製造例 7 のゼオライト触媒を使用して、実施例 1 と同様の方法にて軽質オレフィンが製造された。製造された軽質オレフィンの転換率と選択度を下記表 1 に要約した。

【 0 0 6 2 】

実施例 1 0

第 2 段階反応で水を第 1 段階反応の合成ガスに対して  $H_2O / CO = 0.5$  モル比の量で使用して、実施例 1 と同様の方法にて軽質オレフィンが製造された。製造された軽質オレフィンの転換率と選択度を下記表 1 に要約した。

【 0 0 6 3 】

実施例 1 1

第 2 段階反応の圧力を 3 気圧に変更して、実施例 1 と同様の方法にて軽質オレフィンが製造された。製造された軽質オレフィンの転換率と選択度を下記表 1 に要約した。

【 0 0 6 4 】

実施例 1 2

第 1 段階反応の流速を 2,000 GHSV に変更して、実施例 1 と同様の方法にて軽質オレフィンが製造された。製造された軽質オレフィンの転換率と選択度を下記表 1 に要約した。

【 0 0 6 5 】

実施例 1 3

第 1 段階反応の温度を 275 に変更して、実施例 1 と同様の方法にて軽質オレフィンが製造された。製造された軽質オレフィンの転換率と選択度を下記表 1 に要約した。

【 0 0 6 6 】

比較例 1

第 2 段階反応の温度を 300 に変更して、実施例 1 と同様の方法にて軽質オレフィンが製造された。製造された軽質オレフィンの転換率と選択度を下記表 1 に要約した。

【 0 0 6 7 】

比較例 2

炭化水素化合物を製造する第 1 段階反応のみを行って、実施例 1 と同様の方法にて軽質オレフィンが製造された。製造された軽質オレフィンの転換率と選択度を下記表 1 に要約した。

【 0 0 6 8 】

比較例 3

第 2 段階反応で製造例 3 の鉄触媒を使用して、実施例 1 と同様の方法にて軽質オレフィンが製造された。製造された軽質オレフィンの転換率と選択度を下記表 1 に要約した。

【 0 0 6 9 】

比較例 4

第 2 段階反応で製造例 4 の鉄触媒を使用して、実施例 1 と同様の方法にて軽質オレフィンが製造された。製造された軽質オレフィンの転換率と選択度を下記表 1 に要約した。

【 0 0 7 0 】

比較例 5

第 2 段階反応で製造例 8 のゼオライト触媒を使用して、実施例 1 と同様の方法にて軽質オレフィンが製造された。製造された軽質オレフィンの転換率と選択度を下記表 1 に要約した。

【 0 0 7 1 】

10

20

30

40

【表 1】

	転換率(%)	選択度(%)	
		軽質オレフィン(C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> )	プロピレン
実施例 1	95.5	39.0	18.7
実施例 2	95.6	32.8	13.8
実施例 3	77.1	29.8	15.4
実施例 4	95.2	62.3	29.5
実施例 5	95.4	55.2	26.9
実施例 6	95.4	46.1	22.2
実施例 7	95.2	42.0	20.1
実施例 8	92.6	42.6	20.6
実施例 9	96.4	44.0	21.1
実施例 10	95.4	37.1	19.5
実施例 11	95.6	35.2	16.8
実施例 12	97.5	43.5	20.4
実施例 13	65.1	42.2	21.6
比較例 1	95.6	23.1	7.1
比較例 2	95.4	23.4	8.9
比較例 3	45.1	11.4	5.7
比較例 4	37.2	6.8	3.9
比較例 5	95.3	23.4	11.4

10

20

30

## 【0072】

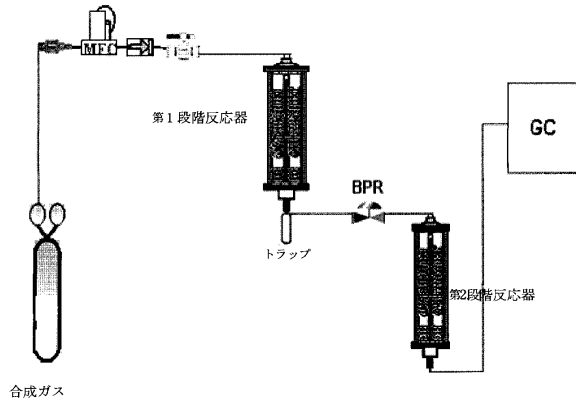
表 1 に表されるように、軽質オレフィンとプロピレンの選択度は比較例に比べて実施例 1 乃至 13 が優れている。

## 【0073】

本発明は好ましい実施形態を参照にして詳細に説明した。しかし、当業者により本発明の原理と精神から逸脱することなく、これら実施形態が変更され、本発明の範囲が添付された図面とその同等なものによって定義されることを理解されたい。

40

【図1】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100123777  
弁理士 市川 さつき
- (74)代理人 100111796  
弁理士 服部 博信
- (72)発明者 ジュン キ-ウォン  
大韓民国 305-761 デジョン ユ-ソン-グ ジョンミン-ドン エクスポ アパートメ  
ント 305-1602
- (72)発明者 リー ユン-ジョ  
大韓民国 305-761 デジョン ユ-ソン-グ ジョンミン-ドン エクスポ アパートメ  
ント 101-704
- (72)発明者 ベ ジョン-ウック  
大韓民国 305-343 デジョン ユ-ソン-グ ジャン-ドン コーリア リサーチ イン  
スティテュート オブ ケミカル テクノロジー ドーミトリー 207
- (72)発明者 パク ジョ ヨン  
大韓民国 300-182 デジョン ドン-グ ソンナム 2-ドン 500-1 401

審査官 品川 陽子

- (56)参考文献 特開平04-352731(JP,A)  
特開平11-253807(JP,A)  
特開昭52-023005(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |       |
|------|-------|
| C07C | 4/06  |
| C07C | 11/06 |
| C07B | 61/00 |