

도 1

색인어

제올라이트, 백금, 주석, 납, 수소첨가 분해, 탈알킬화, 트랜스알킬화, 접촉개질유, 열분해가솔린, 액화석유가스

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따라 탄화수소 혼합물로부터 방향족 탄화수소 및 액화석유가스를 제조하는 일 구체예를 도시하는 공정도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 탄화수소 혼합물로부터 액상의 방향족 탄화수소 혼합물 및 기상의 비방향족 탄화수소 혼합물, 예를 들면 액화석유가스(LPG)를 제조하는 방법 및 이에 사용되는 촉매에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 30~250℃의 비점을 갖는 탄화수소 혼합물 내의 방향족 화합물을 탈알킬화 및/또는 트랜스알킬화 반응을 통하여 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등을 포함하는 유분으로 전환시키고, 비방향족 화합물을 수소첨가분해 반응을 통하여 LPG가 풍부한 기상물질로 전환시키는 방법 및 이에 사용되는 촉매에 관한 것이다.

방향족 탄화수소는 일반적으로 접촉개질공정을 통하여 생산된 접촉개질유(reformate)와 납사(naphtha) 분해공정에서 생산된 열분해 가솔린(pyrolysis gasoline) 등의 방향족 화합물이 풍부한 원료 유분을 용제 추출(solvent extraction) 공정을 통하여 비방향족 탄화수소로부터 분리 수득된다. 상기와 같이 분리 수득된 방향족 탄화수소 혼합물은 통상 끓는점 차이에 따라 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 C₉이상의 방향족 화합물로 분리되어 석유화학공업의 기초 유분으로 사용되며, 비방향족 탄화수소류는 납사분해공정의 원료 또는 연료로 사용된다.

이에 관하여, 미국특허 제4,058,454호는 극성 탄화수소와 비극성 탄화수소를 포함하는 탄화수소 혼합물로부터 극성 탄화수소를 분리 및 회수하기 위한 용제 추출 공정을 개시하고 있다. 상기 특허를 비롯한 용제추출 공정에서는 방향족 탄화수소들이 공통적으로 극성을 띠고 있다는 성질을 이용하고 있다. 즉, 설폴레인(sulfolane)과 같이 극성물질을 용해하는 성질을 갖는 용제를 탄화수소 혼합물과 접촉시키면 극성의 방향족 탄화수소를 선택적으로 용해시켜 비극성의 비방향족 탄화수소로부터 분리할 수 있는 것이다. 상기 방법은 고순도의 방향족 탄화수소혼합물을 얻을 수 있는 장점을 갖고 있는 반면, 별도의 용제추출 시설을 필요로 하고, 운전 과정에서 지속적으로 용제를 공급해 주어야 하는 단점을 갖고 있다. 따라서, 별도의 용제 추출 단계를 포함하지 않고도 원료유로부터 방향족 탄화수소과 비방향족 탄화수소를 분리하여 수득하는 방안이 요구되어 왔다.

방향족 화합물을 비방향족 화합물로부터 분리하기 위하여 용제추출공정이 아닌 반응계를 이용하고자 하는 노력들이 있어 왔다. 방향족 화합물과 섞여 있는 비방향족 화합물은 촉매 상에서 수소첨가분해반응에 의하여 기상의 탄화수소로 전환되며, 반응기 후단의 기액분리기를 이용하여 방향족 혼합물과 비방향족 혼합물을 분리할 수 있다. 상기와 같은 개념은 미국 특허번호 제3,729,409호로부터 발전되어왔다. 상기 특허와 미국특허번호 제2,849,290호 및 제3,950,241호는 방향족 화합물과 섞여있는 선형탄화수소 성분을 ZSM-5형 제올라이트를 사용하여 수소첨가분해시켜 기상성분으로 전환시킴으로써 액상성분중의 방향족 함량을 높여 양질의 휘발유성분을 생산하는데 그 목적을 두고 있다. 이러한 개념은 미국특허번호 제5,865,986호에 의하여 개질공정의 연속반응기들 중 일부를 제올라이트계 촉매를 충전하여 개질공정의 벤젠/톨루엔 생산을 증진시키는 개념으로 발전되었다. 미국특허번호 제6,001,241호에서도 개질공정의 일부반응기에 유사한 반응특성을 갖는 제올라이트계 촉매를 충전하여 방향족 수율을 높이는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 상기 개념을 방향족생산을 목적으로 하는 개질기와 별개의 독립된 공정으로 사용한 예는 없었다. 독립공정으로서 접촉개질유와 열분해가솔린 등을 원료

유로 처리할 경우 방향족 생산과 함께 액화석유가스 생산을 병행할 수 있다. 특히, 대한민국과 같이 액화석유가스(LPG)의 대부분을 수입에 의존하는 지역의 경우 부산물로서 생산되는 액화석유가스로 수입분의 상당부분을 대체할 수 있는 것이다.

반면, 상기 개념을 상용화하기 위하여는 많은 제약이 따르게 된다. 특히 촉매상의 코크(coke) 침적이 부반응으로 유발되어 촉매의 수명이 단축되는 문제가 있기 때문에 이에 대한 효과적인 보완기술이 요구된다. 코크의 침적은 주기율표상의 VIII 족 금속과 같이 수소화활성이 큰 금속성분을 제올라이트 촉매상에 담지하여 억제할 수 있다. 그러나, 금속성분으로 인한 강한 수소화활성은 방향족 화합물을 수소화반응에 의하여 비방향족 화합물로 전환시키는 부작용을 유발하게 된다. 따라서, 금속성분에 의한 수소화 기능을 조절할 필요성이 있다. 전술한 미국특허번호 제5,865,986호는 황화합물을 이용하여 금속활성을 조절하는 내용을 포함하고 있다. 또한, 미국특허번호 제6,001,241호에서는 납 또는 비스무스를 이용하여 수소화기능을 조절하고 있다. 이러한 추세에 따라, 제2 금속성분을 도입하여 VIII 족 금속의 수소화활성을 조절하는 방법에 대한 연구가 계속적으로 이루어져왔다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 따라, 본 발명자들은 별도의 용제추출공정을 거치지 않고도, 접촉개질유, 열분해가솔린 등의 원료유를 백금에 주석 또는 납을 담지시킨 제올라이트 계열의 촉매 존재 하에서 액상의 방향족 탄화수소 혼합물과 기상의 비방향족 탄화수소 혼합물로 전환시켜 고순도의 방향족 탄화수소 혼합물 및 부산물로서 액화석유가스(LPG)를 수득하는 방법을 개발하게 되었다.

따라서, 본 발명의 목적은 용제추출 단계를 반응공정으로 대체함으로써 원료유로부터 고순도의 방향족 탄화수소 혼합물 및 부산물로서 액화석유가스(LPG)를 수득하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 원료유 중의 비방향족 탄화수소 화합물들을 촉매의 존재 하에서 수소첨가분해 반응시켜 LPG 성분이 풍부한 기상 생성물로 전환하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 방법에 적합한 제올라이트 계열의 촉매를 제공하는 것이다.

상기 목적 및 기타 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 모더나이트, 베타형 제올라이트 및 ZSM-5형 제올라이트로 구성된 군으로부터 적어도 하나가 선택되는, 실리카/알루미나의 몰 비가 200 이하인 제올라이트 10~95 중량% 및 무기질 바인더 5~90 중량%를 혼합하여 담체로 사용하고, 상기 혼합담체에 백금/주석 또는 백금/납을 담지시킨 촉매의 존재 하에서, 탄화수소 혼합물 중 방향족 화합물을 탈알킬화 및 트랜스알킬화 반응을 통하여 벤젠과 톨루엔, 자일렌 등이 풍부한 유분으로 전환시키고, 비방향족 화합물을 수소첨가분해 반응을 통하여 LPG 성분이 풍부한 기상물질로 전환시킨다.

발명의 구성 및 작용

이하, 도면을 참고로 하여 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

전술한 바와 같이 본 발명은 30~250°C의 비점을 갖는 탄화수소 혼합물로부터 방향족 탄화수소 혼합물 및 LPG를 제조하기 위한 방법 및 상기 방법에 사용되는 촉매에 관한 것이다. 상기 탄화수소 혼합물의 대표적인 예로는 접촉개질유, 열분해가솔린, C₉ 이상의 방향족 성분을 함유하는 혼합물, 나프타, 이들의 혼합물 등이 있으며, 방향족의 수득이 주목적인 경우에는 접촉개질유와 열분해가솔린 등의 방향족 성분의 함량이 높은 원료유를 사용하는 것이 바람직하고 LPG 생산이 주목적인 경우에는 나프타를 비롯한 비방향족 성분의 함량이 높은 원료유를 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 촉매 상에서는 비방향족 탄화수소 화합물들의 수소첨가분해 반응, 방향족 화합물들의 탈알킬화 반응, 트랜스알킬화 반응 등이 동시에 일어나게 된다. 상기 반응들을 통하여 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 석유화학공업의 주요 기초 유분들이 수득되며, 부산물로서 LPG를 비롯한 비방향족 화합물이 수득된다. 상기 반응들 중에서, 액상의 비방향족 화합물들이 수소첨가 분해반응을 통하여 기상의 물질로 전환되는 반응이 가장 중요하다. 상기 수소첨가 분해반응에 의하여 방향족 탄화수소 화합물들의 용제추출 공정을 필요로 하지 않게 된다. 방향족 화합물들의 탈알킬화 반응과 트랜스알킬화 반응은 방향족 화합물들의 성상을 개선하는 반응들이다. 즉, 연료유로서 주로 사용되는 C₉ 이상의 방향족 화합물들을 탈알킬화 반응을 통하여 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등으로 전환시켜 성상을 개선할 수 있는 것이다. 방향족 화합물간의 트랜스알킬화 반응도 방향족계 탄화수소 혼합물의 성상을 개선하는 반응이다. 예를 들어, 벤젠과 C₉ 이상의 방향족 화합물을 반응시키면 톨루엔과 자일렌을 얻을 수 있다.

상기 반응들은 강한 산기능을 갖는 제올라이트 계열의 촉매를 사용함으로써 가능하다. 이러한 제올라이트 계열의 촉매는 30~250℃의 비점을 갖는 C₅~C₁₂의 탄화수소 분자들이 통과하고 반응하는데 적절한 크기(약 5~7Å)의 기공(pore)을 갖는다. 또한, 상기 촉매는 모더나이트, 베타형 제올라이트 및 ZSM-5형 제올라이트로 구성되는 균으로부터 적어도 하나를 선택하고, 이를 무기질 바인더와 혼합한 혼합담체 형태로 사용된다.

상기와 같이 수소첨가 분해반응 및 탈알킬화 반응시키는 경우에는 부반응으로서 에틸렌, 프로필렌 등의 올레핀(olefin)이 생성되는데, 이러한 올레핀을 신속하게 수소화시키는 것이 매우 중요하다. 상기 생성된 올레핀 성분들이 방향족 화합물에 재알킬화되어 방향족 성분의 성상을 악화시키며, 또는 중합반응을 야기하여 역상의 비방향족 화합물을 형성하거나 촉매의 비활성화를 일으키는 코크의 생성을 촉진하기 때문이다. 따라서, 제올라이트 상에 강한 수소화 기능을 갖는 금속을 반드시 포함시켜야 한다. 일반적으로, 강한 수소화 기능이 요구되는 경우에는 주기율표 상에서 VIII 족의 금속류인 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 백금(Pt) 등을 사용한다. 상기 언급된 활성금속 중에서 백금이 가장 강한 수소화 기능을 갖고 있으므로, 본 발명에서는 이러한 부반응을 억제하기 위한 방법으로 촉매에 가장 바람직한 금속인 백금을 포함시키는 것이 중요하다.

한편, 백금은 가장 강한 수소화 기능을 갖는 활성금속 성분으로서 본 발명에서 요구되는 올레핀류의 신속한 수소화를 달성하여 반응생성물의 성장개선, 촉매 비활성화 속도의 감소 등 긍정적인 효과를 갖도록 하는 반면, 방향족 화합물의 나프텐계 화합물로의 전환이라는 부반응을 유발하게 된다. 즉, 수소첨가 분해반응, 탈알킬화반응 및 트랜스 알킬화 반응 이외에도 방향족 화합물이 수소화 반응에 의하여 나프텐계 탄화수소로 전환되고, 상기 나프텐계 화합물이 다시 수소첨가 분해되어 기상의 파라핀계 탄화수소로 전환되는 반응이 일어나기 때문이다. 상기 반응은 방향족 화합물의 잔존량을 감소시키기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 올레핀류에 대한 선택적 수소화 반응을 일으키기 위하여 백금활성을 적절하게 조절해야 한다. 본 발명에서는 백금에 선택적 수소화 기능을 부여하기 위하여 주석 또는 납을 제2 금속성분으로 사용한다.

전술한 모더나이트, 베타형 제올라이트 및 ZSM-5형 제올라이트는 최초 합성 시 나트륨 형태로 제조되며, 염화암모늄 또는 질산암모늄 등으로 이온교환하여 암모늄 형태로 얻을 수 있다. 상기 암모늄 형태의 제올라이트를 다시 소성하여 수소형태의 제올라이트를 얻을 수 있다. 본 발명에서는 암모늄 또는 수소 형태의 모더나이트, 베타형 제올라이트 및 ZSM-5형 제올라이트를 사용한다. 본 발명에서 사용되는 모더나이트, 베타형 제올라이트 및 ZSM-5형 제올라이트는 실리카/알루미나의 몰 비율이 200 이하인 것으로, 이때 실리카/알루미나의 몰 비율이 200을 초과하면 반응활성이 약화되어 반응에 필요한 온도가 크게 상승하는 문제가 발생한다.

상기 제올라이트는 한가지 이상의 무기질 바인더와 혼합된 혼합담체로 사용되는데, 이때 무기질 바인더는 감마알루미나, 실리카, 실리카알루미나, 벤토나이트, 카올린, 크리노프티로라이트 및 몬트모리로나이트로 이루어진 균으로부터 적어도 하나가 선택되어 사용되며, 바람직하게는 감마알루미나, 실리카 및 실리카알루미나의 무결정 무기산화물로 구성되는 균으로부터 적어도 하나가 사용되고, 가장 바람직하게는 감마알루미나 및/또는 실리카가 사용된다. 상기 무기질 바인더와 제올라이트를 결합시킬 경우에는, 10~95 중량%의 제올라이트 및 5~90 중량%의 무기질 바인더를 혼합한 후, 실린더(cylinder) 또는 구(sphere) 형태로 성형한다. 실린더형으로 성형할 경우에는 직경이 1~3mm, 길이가 5~30mm가 되도록 성형하는 것이 바람직하다. 이때, 제올라이트의 함량이 10 중량% 미만이면 요구되는 반응온도가 지나치게 상승하는 문제가 발생하고, 95 중량%를 초과하면 촉매의 기계적 강도가 좋지 않다. 또한, 구형으로 성형할 경우에는 직경이 1~5mm가 되도록 하는 것이 바람직하다. 상기와 같이 성형된 제올라이트와 무기질 바인더의 혼합담체는 바람직하게는 0.4~1.0 cc/g의 겔보기 충전 밀도, 50~200Å의 평균 기공직경, 0.1~1 cc의 기공부피, 및 200~400m²/g의 비표면적을 갖는다.

본 발명에 있어서, 제올라이트와 무기질 바인더를 혼합하여 성형한 후에 백금/주석 또는 백금/납을 담지시켜 최종 촉매를 제조할 수 있고, 먼저 금속 성분을 제올라이트에 담지시킨 후에 무기질 바인더를 혼합하여 성형할 수도 있다. 이와 같이 성형 전 또는 성형 후에 금속을 담지시키는 경우 담지된 두 금속의 도입 순서는 상기 금속성분 중 어느 하나를 먼저 도입해도 무방하며, 동시에 2종을 도입할 수도 있다. 또한, 담체 성형 시 상기 2종의 금속을 함께 혼합하여 성형할 수도 있고, 성형 시 상기 2종의 금속 중 1종을 혼합하여 성형한 후 나머지 금속을 담지시켜 최종 촉매를 제조할 수도 있다.

상기 촉매의 활성성분인 백금은 제올라이트와 무기질 바인더의 혼합담체 100중량부에 대하여 0.01~0.5 중량부를 담지시키는 것이 바람직하다. 이때, 백금의 중량이 상기 혼합담체 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 미만이면 수소첨가 분해반응 및 탈알킬화 반응이 저하되어 반응온도를 상승시켜야 하고, 촉매의 비활성화 속도도 증가하는 문제가 발생한다. 백금의 중량이 상기 혼합담체 100 중량부에 대하여 0.5중량부를 초과하면 수소첨가 분해반응이 활발하게 일어나므로 방향족 화합물의 나프텐계 화합물로의 전환이 증가하게 된다.

백금의 담지방법으로는 이온교환이나 함침(impregnation), 또는 물리적인 혼합방법을 모두 사용할 수 있으며, 이는 당업계에서 통상의 지식을 갖는 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있다. 다만, 이온교환에 의한 백금의 담지 시에는 전구체로서 염화백금산암모늄, 디니트로디아미노백금 등의 수용액을 사용하고, 함침에 의한 백금 도입 시에는 전구체로서 염화백금산, 염화백금산암모늄 등의 수용액을 사용할 수 있으며, 그리고 물리적인 혼합 시에는 상기 모든 전구체의 수용액을 사용하여도 무방하다.

본 발명의 반응에 있어서, 백금과 함께 혼합담체에 담지되는 금속 성분으로 사용되는 주석은 제올라이트와 무기질 바인더의 혼합담체 100 중량부에 대하여 0.01~5.0 중량부로 도입되는 것이 바람직하며, 이때 주석의 사용량이 상기 혼합담체 100 중량부에 대하여 5.0 중량부를 초과하면, 백금의 기능을 너무 약화시켜 반응성에 문제가 있고, 0.01 중량부 미만인 경우에는 백금의 강한 수소화 기능을 적절하게 조절하지 못하여 방향족 화합물의 나프텐계 화합물로의 전환이 증가하는 결과를 초래한다. 또한, 납의 경우에는 제올라이트와 무기질 바인더의 혼합담체 100 중량부에 대하여 0.02~5.0 중량부로 도입되는 것이 바람직하며, 상기 도입량의 범위 밖에서는 주석의 경우와 동일한 문제가 발생한다.

주석 또는 납은 함침이나 혼합 방법에 의하여 혼합담체에 담지되는 것이 바람직하며, 전구체로서 주석의 경우에는 이염화주석, 사염화주석, 주석아세테이트, 주석셀레이트 등을 사용할 수 있으며, 납의 경우에는 납아세테이트, 납니트레이트 및 납셀레이트 등을 사용할 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 혼합담체에 백금/주석 또는 백금/납이 담지된 후에는 공기 분위기, 60~200℃의 온도범위에서 건조되며, 건조시간은 30분 내지 12시간이 바람직하다. 상기 건조된 촉매는 공기 또는 질소 분위기 및 300~600℃의 온도범위에서 소성되며, 소성시간은 1~12시간이 바람직하다.

전술한 바와 같이, 상기 백금/주석 또는 백금/납 중 한 쌍의 금속 성분들이 제올라이트와 무기질 바인더의 혼합 담체에 담지될 때, 도입순서는 큰 관계가 없으며, 2종 금속을 동시에 도입하여도 무방하나, 상기 금속들은 서로 결합된 상태에서 존재하는 것이 바람직하다. 특히, 백금은 촉매 내에서 독립적으로 존재하기보다는 주석 또는 납과 결합된 형태 또는 서로 전기적 화학적으로 영향을 줄 수 있는 정도의 근접한 거리로 존재할 때 우수한 촉매 성능을 기대할 수 있다.

즉, 백금이 단독으로 존재할 경우에는 백금의 높은 수소화 활성으로 인하여 전술한 바와 같은 부반응이 발생할 수 있지만, 주석 또는 납이 백금과 결합되거나, 충분히 근접한 거리에 존재하는 경우에는 앙상블 효과 또는 리간드 효과 등으로 설명될 수 있는 금속 성분 상호간의 작용으로 인하여 백금이 선택적 수소화 기능을 갖게 되므로 최적의 반응성능을 기대할 수 있는 것이다.

도 1은 본 발명에 따라 탄화수소 혼합물로부터 방향족 탄화수소 및 액화석유가스를 제조하는 일 구체예를 도시하는 공정도이다.

상기 도면에서, 전술한 촉매는 반응영역 내의 적어도 하나의 반응기에서 원료혼합물의 탈알킬화, 트랜스알킬화 및 수소첨가 분해반응이 일어나도록 한다. 방향족 성분 및 비방향족 성분을 함유하는 원료혼합물은 상기 반응기에 도입되기 전에 수소와 혼합된다. 이때, 수소와 원료혼합물의 몰 비는 0.5 ~ 10으로서 0.5 미만인 경우에는 촉매의 비활성화가 급격히 진행되는 문제가 있으며, 10을 초과할 경우에는 방향족 성분이 포화고리형 탄화수소로 전환되어 방향족의 수율이 낮아지는 문제가 있다. 공정으로 유입되는 탄화수소 원료혼합물 흐름(11)은 수소 흐름(21) 및 고순도의 수소 흐름(12)과 합쳐진다. 상기 원료유는 반응기(3)로 0.5~10 공간속도(WHSV)로 유입되며, 250~600℃의 온도범위 및 5~50 기압의 압력조건에서 반응된다.

이때, 상기 반응온도까지 수소/원료혼합물의 온도를 상승시키기 위하여 별도의 가열기(2)가 설치되는데, 가열기로 유입되기 전에 상기 수소/원료혼합물은, 반응기(3)로부터 배출되어 열교환기(1)로 순환되는 반응 생성물 흐름(15)과의 열교환을 통하여 어느 정도 승온된 상태(13)에서 가열기 내로 유입된다.

수소/원료혼합물(14)이 유입된 반응기 내에서는 상기 반응조건 및 촉매의 존재 하에서 방향족 성분의 탈알킬화반응, 트랜스알킬화 반응 및 비방향족 성분의 수소첨가 분해반응이 이루어진다.

반응이 종료된 후의 생성물(15)은 비교적 고온인 기상(gaseous) 생성물로 존재하게 되고, 기액분리기(4)로 도입되기 전에 순환되어 열교환기(1)로 유입되며, 여기에서 수소/원료혼합물로 열을 방출한 다음 제1 냉각기(5)를 거치게 된다.

상기 제1 냉각기(5)를 거친 생성물 흐름(17)은 약 30~50℃의 상태에서 기액분리기(4)로 유입되어 기상 성분 및 액상 성분으로 분리된다. 상기 기상 성분은 제1 상단 흐름(overhead stream)으로서 기액분리기로부터 배출되며, 액상 성분은 제1 바닥 흐름으로서 배출된다. 이때, 기상성분(19)은 몰 기준으로 약 60~75%의 수소와 25~40%의 탄화수소 성분으로 이루어지며, 특히 상기 탄화수소 성분은 탄소수가 비교적 적은 메탄, 에탄, LPG 등으로 이루어져 있다. 상기 수소성분은 압축기(6)에서 압축된 후에 수소순도를 조절하기 위하여 유입되는 고순도 수소(12)와 합쳐져 원료혼합물(11)과 함께 반응영역으로 도입된다. 반면, 액상 성분(18)은 방향족 성분이 대부분을 차지하고 있는 반면, 잔여 수소 및 가벼운 비방향족 성분들을 소량 함유하고 있다. 따라서, 액상성분은 다시 분리 정제공정을 거치게 되는데, 제1 증류탑(7) 내에서 비점에 따라 잔여수소와 비방향족 성분인 제2 상단흐름(22) 및 99% 이상의 순도를 갖는 방향족 성분인 제2 바닥흐름(28)으로 분리된다. 상기 제2 바닥흐름은 회수된 후에 제2 증류탑에서 벤젠, 톨루엔, 자일렌, C₉ 이상의 방향족 화합물 등으로 분리될 수 있다.

상기 제2 상단 흐름은 제2 냉각기(8)에서 냉각된 다음 기액분리기(9)에서 잔여 수소, 메탄, 및 에탄 혼합물인 기상의 제3 상단 흐름(29)으로 회수되어 연료로서 사용가능하며, 액상의 제3 바닥 흐름(26)은 다시 증류탑(7)으로 순환하면서 일부가 펜탄, 헥산, LPG 성분 등의 흐름(27)으로 회수된다. 상기 증류탑으로 순환되는 성분은 다시 제1 바닥흐름과 함께 분리공정을 거치게 된다. 상기 공정을 통하여 방향족 혼합물은 99% 이상의 순도로 분리될 수 있으며, 또한 LPG 성분은 제1상단흐름(19)으로부터 수소를 제거한 흐름(20) 및 흐름(27)으로 수득되며, 대략적으로 총 LPG 성분의 70~90%에 해당되는 양이 흐름(20)에 포함된다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예 1

실리카/알루미나의 몰 비가 20인 모더나이트와 바인더로 감마 알루미나를 사용하여 혼합담체를 성형하는 과정에서 H₂PtCl₆ 수용액과 SnCl₂ 수용액을 혼합하고, 백금 및 주석을 제외한 담체 중 모더나이트 함량이 75 중량%가 되도록 하였다. 백금 및 주석은 상기 모더나이트와 바인더의 총량 100 중량부에 대하여 각각 0.05 중량부 및 0.5 중량부로 담지시켜 직경 1.5mm 및 길이 10mm가 되도록 성형하였고, 200℃에서 12시간 동안 건조시킨 후에 500℃에서 4시간 동안 소성함으로써 촉매를 제조하였다. 상기 방법에 따라 제조된 촉매를 사용하여 탄화수소 혼합물에 대하여 실험하였다. 실험 조건 및 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다

실시예 2

실리카/알루미나의 몰 비가 30인 ZSM-5형 제올라이트와 바인더로 감마 알루미나를 사용한 혼합담체를 성형하는 과정에서 H₂PtCl₆ 수용액과 SnCl₂ 수용액을 혼합하여, 백금과 주석을 제외한 담체 중 ZSM-5형 제올라이트의 함량이 75 중량%가 되도록 하였다. 백금과 주석은 상기 ZSM-5형 제올라이트와 바인더의 총량 100 중량부에 대하여 각각 0.05 중량부 및 0.5 중량부로 담지시켜 직경 1.5mm 및 길이 10mm가 되도록 성형하였고, 200℃에서 12시간 동안 건조시킨 후에 500℃에서 4시간 동안 소성하여 촉매를 제조하였다. 상기 방법에 따라 제조된 촉매를 사용하여 탄화수소 혼합물에 대하여 실험하였다. 실험 조건 및 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

실시예 3

실리카/알루미나의 몰 비가 30인 ZSM-5형 제올라이트와 바인더로 감마 알루미나를 사용한 혼합담체를 성형하는 과정에 H₂PtCl₆ 수용액과 Pb(NO₃)₂ 수용액을 혼합하여, 백금과 납을 제외한 담체 중 ZSM-5형 제올라이트의 함량이 75 중량%가 되도록 하였다. 백금 및 납은 상기 ZSM-5형 제올라이트와 바인더의 총량 100 중량부에 대하여 각각 0.05 중량부 및 0.15 중량부로 담지시켜 직경 1.5mm 및 길이 10mm가 되도록 성형하였고, 200℃에서 12시간 동안 건조시키고, 500℃에서 4시간 동안 소성하여 촉매를 제조하였다. 상기 방법에 따라 제조된 촉매를 사용하여 탄화수소 혼합물에 대하여 실험하였다. 실험 조건 및 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

실시예 4

실리카/알루미나의 몰 비가 25인 베타형 제올라이트와 바인더로 감마 알루미나를 사용한 혼합담체를 성형하는 과정에서 H₂PtCl₆ 수용액과 SnCl₂ 수용액을 혼합하여, 백금과 주석을 제외한 담체 중 베타형 제올라이트의 함량이 75 중량%가 되도록

록 하였다. 백금과 주석은 상기 베타형 제올라이트와 바인더의 총량 100 중량부에 대하여 각각 0.05 중량부 및 0.5 중량부로 담지시켜 직경 1.5mm 및 길이 10mm가 되도록 성형하였고, 200℃에서 12시간 동안 건조시킨 후에 500℃에서 4시간 동안 소성하여 촉매를 제조하였다. 상기 방법에 따라 제조된 촉매를 사용하여 탄화수소 혼합물에 대하여 실험하였다. 실험 조건 및 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]
촉매 반응성능 평가 결과

반응 조건		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
반응 온도 (°C)		420	410	410	500
반응물 (중량%)		비방향족 : 34.3, C ₆ ~C ₈ 방향족 : 51.2, C ₉ 이상 방향족 : 14.5			
생성물 (중량%)	C ₁ ~C ₂	13.46	14.37	10.09	12.62
	LPG	30.33	24.23	25.99	31.63
	C ₅ ~C ₆ 비방향족	1.05	0.82	0.44	1.45
	C ₆ ~C ₈ 방향족	49.04	54.65	53.99	46.68
	C ₉ 이상 방향족	6.13	5.94	8.68	7.62

상기 표에서 알 수 있듯이, 제올라이트와 무기질 바인더의 혼합담체에 백금/주석 또는 백금/납을 담지시킨 촉매를 사용할 경우, C₇이상의 비방향족 화합물들을 효과적으로 C₁, C₂, LPG 등의 기상 탄화수소 화합물로 전환함으로써 액상의 방향족 화합물과 분리시킬 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 따른 촉매 및 이를 이용하여 탄화수소 원료혼합물로부터 고순도의 방향족 탄화수소 혼합물 및 부산물로서 LPG를 비롯한 비방향족 탄화수소 화합물을 수득하는 방법은 별도의 용제추출 설비를 설치하지 않고도 증류탑만을 사용함으로써 비방향족 성분과 방향족 성분으로 용이하게 분리할 수 있는 장점을 갖는다. 또한, 원료혼합물 중 효용가치가 낮은 비방향족 화합물들을 LPG로 전환시켜 공정의 경제성을 제고할 수 있으며, 특히 고부가가치 물질인 방향족 화합물들은 고순도로 수득할 수 있도록 한다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

- a) 30~250℃의 비점을 갖는 방향족 탄화수소와 비방향족 탄화수소의 원료 혼합물 및 수소를 적어도 하나의 반응 영역 내로 유입시키는 단계;
- b) 상기 반응 영역 내에서 촉매의 존재하에 상기 방향족 탄화수소 화합물을 탈알킬화 또는 트랜스 알킬화 반응시키고, 상기 비방향족 탄화수소 화합물을 수소첨가 분해반응시키는 단계;
- c) 상기 반응 종료 후에 반응영역으로부터 배출되는 생성물을 기액분리기에 도입하여 수소, 메탄, 에탄과 LPG를 포함하는 제1 상단 흐름, 및 벤젠, 톨루엔 및 자일렌이 풍부한 방향족 혼합물과 소량의 수소와 비방향족 성분을 포함하는 제1 바닥 흐름으로 분리하는 단계;
- d) 상기 제1 상단 흐름으로부터 LPG를 회수하는 단계;
- e) 상기 제1 바닥 흐름을 증류탑으로 도입하여 잔여수소와 비방향족 성분을 포함하는 제2 상단흐름 및 방향족 혼합물을 포함하는 제2 바닥흐름으로 분리하는 단계; 및
- f) 상기 제2 상단흐름으로부터 LPG를 회수하고, 상기 제2 바닥흐름으로부터 방향족 혼합물을 회수하는 단계;

를 포함하며,

상기 촉매는 모더나이트, 베타형 제올라이트 및 ZSM-5형 제올라이트로 구성된 군으로부터 적어도 하나가 선택되는, 실리카/알루미나의 몰 비가 200 이하인 제올라이트 10~95 중량% 및 무기질 바인더 5~90 중량%를 혼합하여 담체로 사용하고, 상기 혼합담체에 백금/주석 또는 백금/납을 담지시켜 제조되며, 상기에서 혼합담체 100 중량부에 대하여 상기 백금의 함량은 0.01~0.5 중량부이고, 상기 주석의 함량은 0.01~5.0 중량부이며, 그리고 상기 납의 함량은 0.02~5.0 중량부인 것을 특징으로 하는 탄화수소 혼합물로부터 방향족 탄화수소 화합물과 액화석유가스를 제조하는 방법.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 a) 단계의 반응영역으로 도입되는 원료혼합물 및 수소의 공간속도가 0.5~10 hr⁻¹이고, 수소와 원료 혼합물의 몰 비가 0.5~10인 것을 특징으로 하는, 탄화수소 혼합물로부터 방향족 탄화수소 화합물과 액화석유가스를 제조하는 방법.

청구항 11.

제9항에 있어서, 상기 b) 단계의 반응이 250~600℃ 및 5~50 기압에서 이루어지는 것을 특징으로 하는, 탄화수소 혼합물로부터 방향족 탄화수소 화합물과 액화석유가스를 제조하는 방법.

청구항 12.

제9항에 있어서, 상기 원료 혼합물이 접촉개질유, 열분해 가솔린, C₉ 이상인 방향족 함유 혼합물, 나프타 및 이들의 혼합물로부터 이루어진 균으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 탄화수소 혼합물로부터 방향족 탄화수소 화합물과 액화석유가스를 제조하는 방법.

청구항 13.

제9항에 있어서, 상기 제올라이트 및 무기질 바인더의 혼합담체가 0.4~1.0 cc/g의 겔보기 충전 밀도, 50~200Å의 평균 기공직경, 0.1~1 cc의 기공부피 및 200~400m²/g의 비표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 탄화수소 혼합물로부터 방향족 탄화수소 화합물과 액화석유가스를 제조하는 방법.

청구항 14.

제9항에 있어서, 상기 무기질 바인더는 감마알루미나, 실리카, 실리카알루미나, 벤토나이트, 카오린, 크리노프티로라이트 및 몬트모리로나이트로 이루어진 균으로부터 적어도 하나가 선택되는 것을 특징으로 하는 탄화수소 혼합물로부터 방향족 탄화수소 화합물과 액화석유가스를 제조하는 방법.

청구항 15.

제9항에 있어서, 상기 촉매는 제올라이트 및 무기질 바인더를 혼합, 성형하는 단계; 주석 또는 납을 상기 성형된 혼합담체에 담지시키는 단계; 및 상기 주석 또는 납이 담지된 혼합담체에 백금을 담지시키는 단계에 따라 제조된 것임을 특징으로 하는 탄화수소 혼합물로부터 방향족 탄화수소 화합물과 액화석유가스를 제조하는 방법.

청구항 16.

제9항에 있어서, 상기 촉매는 제올라이트 및 무기질 바인더를 혼합하는 단계; 상기 혼합담체에 백금과 주석 또는 납을 혼합하여 담지시키는 단계; 및 상기 담지된 혼합담체를 성형하는 단계에 따라 제조된 것임을 특징으로 하는 탄화수소 혼합물로부터 방향족 탄화수소 화합물과 액화석유가스를 제조하는 방법.

청구항 17.

제9항에 있어서, 상기 촉매는 제올라이트에 백금을 담지시키는 단계; 상기 백금이 담지된 제올라이트 및 무기질 바인더를 혼합하고 성형하는 단계; 및 상기 백금이 담지된 혼합담체에 주석 또는 납을 담지시키는 단계에 따라 제조된 것임을 특징으로 하는 탄화수소 혼합물로부터 방향족 탄화수소 화합물과 액화석유가스를 제조하는 방법.

청구항 18.

제9항에 있어서, 상기 촉매는 제올라이트 및 무기질 바인더를 혼합, 성형하면서 백금과 주석 및 납 중 어느 하나의 금속을 담지시키는 단계; 및 상기 혼합담체에 전단계에서 담지되지 않은, 나머지 금속을 담지시키는 단계에 따라 제조된 것임을 특징으로 하는 탄화수소 혼합물로부터 방향족 탄화수소 화합물과 액화석유가스를 제조하는 방법.

청구항 19.

제9항에 있어서, 상기 촉매는 상기 혼합담체에 백금/주석 또는 백금/납을 담지한 후에 60~200℃에서 30분 내지 12시간 동안 건조시킨 다음, 공기 또는 질소 분위기 및 300~600℃의 온도조건에서 1~12시간 동안 소성시킨 것임을 특징으로 하는 탄화수소 혼합물로부터 방향족 탄화수소 화합물과 액화석유가스를 제조하는 방법.

도면

도면1

