

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C10G 70/04

(11) 공개번호 특2000-0076130

(43) 공개일자 2000년12월26일

(21) 출원번호	10-1999-7008219		
(22) 출원일자	1999년09월10일		
번역문제출일자	1999년09월10일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/03860	(87) 국제공개번호	WO 1998/40450
(86) 국제출원출원일자	1998년02월26일	(87) 국제공개일자	1998년09월17일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 감비아 짐바브웨 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐 스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투 갈 스웨덴 핀란드 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카 메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이 잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나 다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북 한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽 고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키 스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우 즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 가나 감비아 기네비쑈 인도네시아 시에라리온 유고슬라비아		
(30) 우선권주장	60/040,383	1997년03월10일	미국(US)
	60/046,339	1997년05월13일	미국(US)
	9/022,651	1998년02월12일	미국(US)
(71) 출원인	비피 아모코 코포레이션 랄프 찰스 메드허스트		
(72) 발명자	미국 일리노이주 60601 시카고 이스트 랜돌프 드라이브 200 엠/씨 1907에이 카민스키마크피. 미국일리노이주60190원필드오.사우스344섬밋드라이브 페이시유 미국일리노이주60563네이퍼빌다코타씨클931 월삭리차드에이. 미국일리노이주60540네이퍼빌사우스슬라이트스트리트432 휘택커로버트씨. 미국일리노이주60181빌라파크1사우스311머틀애브뉴		
(74) 대리인	이병호		

심사청구 : 없음

(54) 아세틸렌계 화합물의 흡착에 의한 올레핀의 정제 및 흡착제의 재생

요약

탄소수 2 내지 8의 올레핀, 탄소 함량이 동일하거나 유사한 아세틸렌계 불순물 및 임의로 포화 탄화수소 가스를 포함하는 스트림을 표면적이 크고 하나 이상의 금속 원소가 분산되어 있는 지지 재료를 주로 포함 하는 입상 흡착제 층을 통하여 통과시킴으로써, 전형적으로 적절한 탄화수소 공급 원액을 열분해하여 제 조한 올레핀을 정제하기 위해 균질한 흡착제를 사용하는 공정이 기재되어 있다. 함유되어 있는 아세틸렌 계 오염물을 층 내에서 필수적으로 이수소 부재 대기하에 흡착제를 사용하여 선택적으로 그리고 가역적으 로 흡착시키고/시키거나 착화시켜 흡착을 수행하고, 이로써 아세틸렌계 불순물을 소정의 수준 미만으로 함유하는 정제된 유출물을 수득한다. 함유되어 있는 아세틸렌계 불순물을 흡착제를 사용하여 선택적으로 그리고 가역적으로 흡착시키고/시키거나 착화시키는 것은, 유출물 스트림 속에서의 아세틸렌계 불순물의

수준이 소정의 수준으로 증가할 때까지 계속된다. 이어서, 생성된 흡착제 층은 이수소 함유 환원 가스의 존재하에 재생되어, 함유되어 있는 아세틸렌계 불순물을 흡착제로부터 배출시킨다.

대표도

도1

색인어

올레핀 정제, 아세틸렌계 불순물, 유출물 스트림, 이수소 함유 환원 가스, 데일 가스, 입상 흡착제 층

명세서

관련된 출원에 대한 참고사항

본원은 본 명세서의 전체에 걸쳐서 참고로 명확하게 인용되어 있는 미국 가 특허원 제60/040,383호(1997. 3. 10. 출원)와 미국 가 특허원 제60/046,339호(1997. 5. 13. 출원)의 이익을 주장한다.

기술분야

본 발명의 분야는 적절한 탄화수소 공급 원액을 열분해시켜 전형적으로 제조한 비교적 순수하지 않은 올레핀을 정제하는 데 있어서의 불균질한 흡착제의 용도에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 전형적으로 분해 가스 중의 불순물인 소량의 아세틸렌계 불순물, 탄소 산화물 및/또는 기타 유기 성분을 함유하는 올레핀계 공정 스트림을 알킨의 역상 흡착에 적절한 조건하에 표면적이 큰 담체 위에 지지되어 있는 금속을 포함하는 불균질한 입상 흡착제 층을 통하여 통과시키는 정제법에 관한 것이다.

본 발명에 따르는 공정은, 정제되는 올레핀이 탄화수소 공급 원액을 열분해시켜 형성한 에틸렌 및/또는 프로필렌인 경우에 특별히 유용한 공정이다.

배경기술

익히 공지되어 있는 바와 같이, 올레핀 또는 알켄은 2개의 탄소원자 사이에 4개의 공유 전자의 이중결합을 갖는 것을 특징으로 하는 균질한 계열의 탄화수소 화합물이다. 이러한 계열 중에서 가장 간단한 화합물인 에틸렌은 오늘날 제조된 유기 화학 제품 중에서 용적이 가장 큰 유기 화학 제품이다. 주로, 에틸렌, 프로필렌 및 소량의 부타디엔을 포함하는 올레핀은 다수의 중간체와 거대 규모의 최종 생성물, 주로 중합체 물질로 전환된다.

올레핀의 상업적 제조는 거의 전적으로 외부에서 점화되는 가열기에 설치되어 있는 관상 반응기 코일에서 탄화수소를 열분해함으로써 달성된다. 열분해 공급 원액은 비점 범위가 경질 직류(直溜) 가솔린(light straight-run gasoline)에서 가스 오일인 에탄, 프로판 또는 액체 탄화수소의 스트림을 포함한다. 사용되는 온도가 매우 높기 때문에, 상업적인 올레핀 공정에 따라 상당량의 아세틸렌과 메틸 아세틸렌이 항상 함께 제조된다. 아세틸렌을 1급 올레핀으로부터 분리시키는 것은 필수적으로 제조공장 비용을 상당히 증가시킬 수 있다.

전형적인 에틸렌 제조공장에서, 분해 분야는 전체 단위 비용의 약 25%를 차지하는 반면, 압축, 가열, 탈수, 회수 및 냉동 분야는 나머지 약 75%를 차지한다. 흡열 공정은 분해 공정에서 제조된 메탄을 연소시켜 부분적으로 공급되는 다량의 열을 거대한 열분해 노 속에서 소비함으로써 수행된다. 분해된 후, 반응기 유출물은 생성물(예: 에틸렌 및 프로필렌)의 극저온 분리를 포함하는 일련의 분리단계를 통하여 배출된다. 따라서, 이러한 공정에 대한 전체 에너지 필요량은 매우 크며 이를 저하시키는 방법은 실질적으로 상업적인 관심사이다. 또한, 분해 가공기에서 제조된 메탄과 중질 연료 오일의 양을 저하시킴으로써 연료의 가격에 대해서 뿐만 아니라 이를 이용하는 데 있어서도 유용하다.

탄화수소 열분해는 비점 범위가 경질 직류 가솔린에서 가스 오일인 에탄, 프로판 또는 액체 탄화수소인 공급 원액을 사용하여 수행한다. 에탄, 프로판, 액체 나프타 또는 이들의 혼합물은 탄화수소 열분해 단위로 공급되는 것이 바람직하다. 일반적으로, 탄화수소 열분해는 올레핀 공정으로부터의 메탄과 기타 폐가스를 적어도 부분적으로 연소시켜 가열함으로써 다량의 NOx 오염물을 생성하는 거대한 열분해 노 속에서 묽은 스트림의 존재하에 열적으로 수행한다. 탄화수소 열분해 공정은 상당히 흡열 공정이며 생성물 1b(one pound)당 다량의 열을 필요로 한다. 그러나, 탄화수소를 처리하는 보다 신규한 방법은, 훨씬 잘 바뀔 수 있는, 적어도 다소의 촉매적 공정을 이용하여 특별한 생성물 슬레이트를 제조하는 방법이다. 열 공정에서 공급 원액 1b당 사용되는 스트림의 양은 사용되는 공급 원액과 목적하는 생성물 슬레이트에 다소 좌우된다. 전형적으로, 스트림의 압력 범위는 약 30 내지 80lbs/in²이며, 사용되는 스트림의 양의 범위는 공급 원액 1b당 스트림 약 0.2 내지 0.7b이다. 탄화수소 열분해 공정에서 사용하는 온도, 압력 및 공간 속도 범위는 사용되는 공급 원액과 목적하는 생성물 슬레이트에 다소 좌우되며, 이는 당해 분야의 숙련가가 인식할 수 있는 바와 같이 익히 공지되어 있다.

또한, 열분해 공정에서 사용하는 노(furnace)의 유형은 익히 공지되어 있다. 그러나, 미국 특허 제 4,926,001호에 기재되어 있으며 이의 내용이 본 명세서에 참고로 특별히 인용되어 있는 벌집형 세라믹 노는, 이러한 공정에 대해 특별한 유용성을 가질 수 있는 신규한 유형의 분해의 예이다.

가스상 혼합물로부터 불포화 결합 함유 유기 가스를 분리시키기 위한 여러 가지 방법이 공지되어 있다. 이는, 예를 들면, 극저온 증류, 액체 흡착, 막 분리 및 흡착제가 재생되는 압력보다 높은 압력에서 흡착이 발생하는 소위 "압력 스윙 흡착(pressure swing adsorption)"을 포함한다. 극저온 증류와 액체 흡착은 일산화탄소와 알켄을 유사한 크기의 분자(예: 질소 또는 메탄) 함유 가스상 혼합물로부터 분리시키는

통상적인 기술이다. 그러나, 두 가지 기술은 모두 주요 비용이 높고 조작 비용이 비싸다는 단점이 있다. 예를 들면, 액체 흡착 기술은 용매가 손실되어 복잡한 용매 처리와 회수 시스템을 필요로 한다.

또한, 가스상 혼합물로부터 일산화탄소를 화학흡착법으로 선택적으로 흡착하는 분자체는 공지되어 있다. 미국 특허 제4,019,879호와 미국 특허 제4,034,065호는 압력 스윙 흡착법에서 일산화탄소에 대한 선택도가 비교적 높은 하이 실리카 제올라이트의 용도에 관한 것이다. 그러나, 이러한 제올라이트만이 일산화탄소에 대해 적당한 용량을 가지며, 보다 특히 매우 낮은 진공 압력을 필요로 하여 흡착된 가스를 회수하고/하거나 제올라이트를 재생한다.

미국 특허 제4,717,398호에는, 제올라이트가 포우저사이트(faujasite)형 결정 구조(Y)임을 특징으로 하는, 제1구리 이온(Cu¹⁺)으로 이온 교환된 제올라이트를 통하여 혼합물을 통과시켜 가스상 혼합물로부터 불포화 결합 함유 유기 가스를 선택적으로 흡착시키고, 이어서 회수하는 압력 스윙 흡착 공정이 기재되어 있다.

일본 공개특허공보 제1968-50929호에는, 에틸 아세틸렌, 비닐 아세틸렌 및 페닐 아세틸렌을 포함하는 아세틸렌계 화합물을 약 10중량% 이하 함유하는 비닐 화합물을 정제함으로써, 아세틸렌 화합물이 불활성 담체(예: δ-알루미나, 실리카 또는 활성탄) 위에 지지되어 있는 흡착제인 1가 및/또는 0가 구리 및/또는 은에 흡착되는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 아세틸렌과 이러한 아세틸렌계 화합물이 구리 및/또는 은과 반응하여 구리 아세틸라이드 또는 은 아세틸라이드로 되는 방법은 익히 공지되어 있다. 구리 아세틸라이드와 은 아세틸라이드는 둘 다 불안정한 화합물이다. 이러한 화합물은 몇 가지 조건하에서 폭발성이기 때문에, 이들의 가능한 형성으로 인하여 이러한 침전물을 함유하는 흡착제를 조작하고 처리하는 데 있어서 안전성 문제가 나타난다.

보다 최근에, 독일 공개 문헌 제2,059,794호에는, 파라핀성, 올레핀성 및/또는 방향족 탄화수소를 임의로 글리콜 또는 폴리글리콜의 존재하에 구리(Cu¹⁺) 염과 알칸올아민(예: 모노에탄올아민, 모노이소프로판올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 및 아릴알칸올아민)과의 착물로 필수적으로 이루어진 흡착제를 사용하여 정제하는 액체 흡착 공정이 기재되어 있다. 그러나, 생성물 스트림은 탄화수소 흐름에 흡착되어 있는 흡착제 성분이 허용되지 않는 수준으로 오염되어 있다. 이러한 오염물은 실리카 겔, 산화알루미늄 또는 공극이 큰 분자체의 추가의 층을 사용하여 제거 가능해야만 하는데, 이는 주요 비용, 조작 비용 및 가능한 안전성 문제와 추가로 연관된다.

올레핀-파라핀 분리는 화학 공업과 석유 화학 공업에 있어서 가장 중요하고도 가장 값비싼 분리의 한 종류이다. 이러한 분리를 위해, 지난 60년에 걸쳐서 극저온 증류가 사용되어 왔다. 이는, 밀접하게 관련된 휘발성 물질 때문에, 가장 에너지 집약적 증류법이다. 예를 들면, 에탄-에틸렌 분리는 트레이를 100개 이상 함유하는 컬럼 속에서 3201b·psig 압력하에 약 -25°C에서 수행하며, 프로판-프로필렌 분리는 30psig하에 약 -30°C에서 동일하게 에너지 집약적으로 증류시켜 수행한다.

불순물이란, 올레핀 제조공장 공급 원액과 생성물에 존재하는 화합물을 일컫는다. 불순물은 상당히 한정된 목표 수준으로 존재한다. 에틸렌과 프로필렌에 존재하는 통상적인 불순물은 아세틸렌, 메틸 아세틸렌, 메탄, 에탄, 프로판, 프로파디엔 및 이산화탄소를 포함한다. 열분해로부터의 경질 생성물과 올레핀 단위에서 잠재적으로 발견된 통상적인 몇몇 화합물에 대한 몰 중량과 대기 비점이 다음에 기재되어 있다. 비점 온도가 분해 생성물과 유사하고 공급 원액 속에 존재할 수 있거나 열분해 도중에 흔적량으로 제조될 수 있는 몇가지 화합물이 포함되어 있다.

[표 1]

화합물	몰 중량	정상 비점
		포인트, °C
수소	2.016	-252.8
질소	28.013	-195.8
일산화탄소	28.010	-191.5
산소	31.999	-183.0
메탄	16.043	-161.5
에틸렌	28.054	-103.8
에탄	30.070	-88.7
포스핀	33.970	-87.4
아세틸렌*	26.038	-84.0
이산화탄소*	44.010	-78.5
라돈	222.00	-61.8
황화수소	34.080	-60.4
아르신	77.910	-55.0
카보닐 설파이드	60.070	-50.3
프로필렌	42.081	-47.8
프로판	44.097	-42.1
프로파디엔(PD)	40.065	-34.5
사이클로프로판	42.081	-32.8
메틸 아세틸렌	40.065	-23.2
물	18.015	100

* 승화 온도

최근, 탄화수소 가공 산업에서의 경향은 대부분의 올레핀 생성물 스트림, 즉 에틸렌, 프로필렌 및 수소에서 상업적으로 허용되는 불순물의 수준을 저하시키는 것이다. 순도를 향상시키기 위한 요건은 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 제조용의 활성이 보다 높은 촉매와 한정된 정도의 기타 올레핀 유도체의 증가하는 사용과 직접 관련된다.

아세틸렌계 불순물은 선택적으로 수소화되며, 이로써 생성물 스트림을 이수소(분자 수소, H₂)의 존재하에 아세틸렌 수소화 촉매를 통하여 통과시킴으로써 생성물 스트림으로부터 제거되는 것으로 공지되어 있다. 그러나, 전형적으로, 이러한 수소화 공정은 탄소질 잔사 또는 "미가공 오일(green oil)"이 촉매를 탈활성화하는 촉매에 부착되게 한다. 따라서, 액체 또는 액화 가능한 올레핀과 디올레핀을 처리하기 위한 아세틸렌 수소화 공정은 전형적으로 산소화 단계 또는 "연소 단계"를 포함하여 촉매로부터 탈활성화 탄소질 잔사를 제거하고, 이어서 수소 환원단계를 수행하여 수소화 촉매를 다시 활성화한다[예를 들면, 존슨(Johnson) 등의 미국 특허 제3,755,488호, 헤틱(Hettick) 등의 미국 특허 제3,792,981호, 모건(Morgan) 등의 미국 특허 제3,812,057호 및 도요다(Toyoda) 등의 미국 특허 제4,425,255호]. 그러나, 미국 특허 제3,912,789호와 미국 특허 제5,332,705호에는, 팔라듐을 함유하는 선택된 수소화 촉매를 사용함으로써, 적어도 부분적인 재생이 산소화 단계의 부재하에 높은 온도(600°F 내지 700°F)에서 수소화 단계를 이용하여 달성될 수 있는 것으로 기재되어 있다.

일반적으로, 아세틸렌계 불순물 약 2,000 내지 4,000ppm을 에틸렌으로 선택적으로 수소화하는 것은 열 스트림 분해로 제조된 올레핀을 정제하기 위한 중대한 조작이다. 전형적인 소그룹인 상업적으로 유용한 촉매는 불활성 담체(예: 표면적이 약 10m²/gm 미만인 담체 펠릿의 표면 스킨(surface skin) 위에 지지되어 있는 팔라듐을 약 0.03%(300ppm) 미만 함유하는 입상 층) 위에 지지되어 있는 매우 낮은 수준의 활성 금속을 함유하는 재료이다.

일반적으로, 스트림 분쇄기를 사용하는 수많은 올레핀 제조공장에서는 통상적으로 프론트-엔드 아세틸렌 변환기(front-end acetylene converters)를 사용하는데, 즉 수소화 단위에는 경질 분해 가스 및 C₃이 공급되는데, 이는 수소 농도가 충분히 높아서 아세틸렌계 불순물을 수소화하기가 용이하지만, 부적당하게 조작되는 경우, 거대한 분획의 에틸렌과 프로필렌 생성물을 수소화한다. 아세틸렌과 에틸렌의 수소화는 다음에 기재되어 있는 바와 같이 매우 발열성이다:



촉매 선택도가 감소되어 발생한 촉진성 촉매 탈활성화와 열 폭주(thermal runaway)는 아세틸렌 변환기에 타격을 주는 공통적인 문제이다. 이러한 문제는 예정되지 않은 조업 정지를 야기하여 탈활성화 촉매를 대체하기 위한 비용이 증가한다.

과수소화의 문제는, 에틸렌의 에탄으로의 수소화 속도 상수가 아세틸렌의 에틸렌으로의 수소화 속도 상수보다 100배 빠르기 때문에 악화된다. C₂H₄ 수소화 열 폭주를 방지하기 위한 수단으로서, 아세틸렌, 일산화탄소 및 디올레핀 농도가 충분히 높아서 가장 활성인 부위가 피복되어야만 하고, 따라서 에틸렌을 전혀 흡수하지 않아야 한다. 예를 들면, 아세틸렌, 일산화탄소, 메틸 아세틸렌 및 프로파디엔의 팔라듐에 대한 결합 강도는 에틸렌의 팔라듐에 대한 결합 강도보다 훨씬 강하다. 결국, 활성 금속, 금속 입자의 크기 및 기타의 물리적 인자(因子)와 화학적 인자를 선택함에 따라, 아세틸렌의 에틸렌으로의 전환 온도의 δ (전형적으로 범위가 약 100°F 내지 약 150°F임)와 모든 분자 수소가 전환되고 대량의 에틸렌이 에탄으로 전환되는 열 폭주(약 170°F에서 약 225°F)인 "조작 온도 윈도우(operation temperature window)"에 영향을 끼친다. 윈도우가 넓을수록 단위를 조작하기가 보다 안전하다.

따라서, 본 발명의 일반적인 목적은, 탄화수소 공급 원액을 열분해시켜, 활성이 보다 높은 촉매를 사용하여 중합체 재료를 제조하는 데 사용할 수 있는 올레핀을 제조하는 방법으로서, 위에서 언급한 선행 기술 방법의 문제를 극복한 개선된 방법을 제공하는 것이다.

보다 특히, 본 발명의 목적은, 순수하지 않은 올레핀 스트림을 알킨 불순물의 가역적 흡착에 적합한 조건하에 표면적이 높은 담체 위에 지지되어 있는 금속을 포함하는 불균질한 입상 흡착제 층을 통하여 통과시킴으로써, 올레핀계 공정 스트림에서 불순물인 소량의 아세틸렌계 불순물, 탄소 산화물 및/또는 기타 유기 성분을 함유하는 에틸렌 및/또는 프로필렌을 정제하는 개선된 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은, 실질적인 노화 기간이 지난 후에도, 반복 재생을 견디는 능력을 나타내며 유용한 흡착 용량을 여전히 보유하는 흡착제를 사용하는, 위에서 언급한 개선된 정제방법을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명의 목적은, 아세틸렌계 불순물이 충전되어 있는 흡착제를 재생하는 개선된 방법에 관한 것이다.

본 발명의 기타 목적과 이점은 다음의 상세한 설명과 첨부된 청구범위를 이해할 때 명백해질 것이다.

발명의 요약

탄화수소를 열분해하여 제조한 비교적 순수하지 않은 올레핀을 정제하기 위한 경제적인 공정이 기재되어 있다. 본 발명의 공정은

탄소수 2 내지 약 8의 올레핀, 탄소 함량이 동일하거나 유사한 아세틸렌계 불순물 및 임의로 포화된 탄화수소 가스를 포함하는 가스상 혼합물을 표면적이 크고 주로 크롬, 철, 코발트, 니켈, 루테튬, 팔라듐 및 백금으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 원소가 분산되어 있는 지지 재료를 주로 포함

하는 입상 흡착제 층을 통하여 통과시켜, 함유되어 있는 아세틸렌계 오염물을 층 속에서 필수적으로 이수소 부재 대기(dihydrogen-free atmosphere)의 존재하에 흡착제를 사용하여 선택적으로 그리고 가역적으로 흡착시키고/시키거나 착화시킴으로써, 아세틸렌계 불순물을 소정의 수준 미만으로 함유하는 정제된 유출물을 수득하고,

생성된 흡착제 층을 이수소 함유 환원 가스의 존재하에 재생시켜, 함유되어 있는 아세틸렌계 불순물을 흡착제로부터 배출시킴을 포함하는, 올레핀의 정제방법을 포함한다.

특별히 중요한 또 다른 국면은, 소량의 아세틸렌을 함유하는 에틸렌 또는 프로필렌으로부터 아세틸렌계 불순물, 즉 하나 이상의 아세틸렌계 불순물 약 5,000중량ppm 미만을 분리하는 것이고, 약 1중량ppm 미만, 종종 오히려 약 0.5중량ppm 미만 함유하는 정제된 생성물을 유리하게 제공하는 것이다.

본 발명의 여전히 또 다른 국면에 있어서,

탄소수 2 내지 약 4의 올레핀 약 99용적% 이상과 탄소 함량 범위가 동일하거나 유사한 아세틸렌계 불순물 약 1 내지 약 1,000용적ppm을 포함하는 가스상 혼합물을 철, 코발트, 니켈, 아연, 루테튬, 팔라듐, 백금 및 칼륨으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 원소가 분산되어 있고 알루미늄, 실리카, 활성탄, 점토 및 제올라이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 지지 재료를 주로 포함하며 BET 가스 흡착법으로 측정된 표면적 범위가 약 10 내지 약 2,000m²/g인 입상 흡착제 층을 통하여 통과시켜 층으로부터 유출물 스트림을 공급하고,

아세틸렌계 불순물의 수준 범위가 유출물 스트림 속에서 약 1용적ppm 이하의 소정의 수준으로 증가할 때까지, 함유되어 있는 아세틸렌계 오염물을 층 속에서 필수적으로 이수소 부재 대기의 존재하에 흡착제를 사용하여 선택적으로 그리고 가역적으로 흡착시키고/시키거나 착화시킨 다음,

생성된 흡착제 층을 이수소 함유 환원 가스의 존재하에 재생시켜, 함유되어 있는 아세틸렌계 불순물을 흡착제로부터 배출시킴을 포함하는, 탄화수소를 열분해하여 제조한 올레핀의 정제방법이다.

본 발명에 따르는 공정에서 유용한 바람직한 흡착제 그룹은, BET 가스 흡착법으로 측정된 표면적 범위가 약 80 내지 약 500m²/g인 γ 알루미늄을 약 90중량% 이상 포함하고 황 함유 성분을 황 원소로서 계산하여 500중량ppm 미만 포함한다. BET 가스 흡착법으로 측정된 표면적 범위가 약 150 내지 약 350m²/g인 γ 알루미늄을 약 90중량% 이상 포함하고 지지 재료 위에 분산되어 있는 금속이 팔라듐이며 흡착제의 팔라듐 함량 범위가, 흡착제의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.01 내지 약 10중량%인 흡착제가 보다 바람직하다.

본 발명을 보다 완전히 이해하기 위해, 수반되는 도면에서 보다 상세하게 예시되어 있으며 본 발명의 실시예를 통하여 다음에 기재되어 있는 실시양태를 참고한다.

도면의 간단한 설명

첨부되어 있는 청구범위에는, 본 발명을 특징짓는 신규한 특징 사항이 기재되어 있다. 그러나, 본 발명 그 자체 뿐만 아니라 이의 이점은 첨부된 도면과 관련하여 다음의 바람직한 실시양태의 간단한 설명을 참고하여 가장 잘 이해할 수 있으며, 도 1은 본 발명에 따라 반응에 충분한 반응물을 제공하고 적합한 반응 온도를 유지하도록 조절된 연속식 모드로 본 발명의 공정을 가동하는 바람직한 방법의 개략적인 다이어그램이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 공정은 일반적으로 탄화수소를 열분해하여 제조한 지방족 불포화 유기 화합물을 정제하는 데 사용하기에 특히 적합하다.

본 발명의 정제 방법과 관련하여 가장 유용한 지방족 불포화 화합물은 탄소원자를 2 내지 약 8개, 바람직하게는 탄소원자를 2 내지 약 4개 함유하며, 보다 바람직하게는 에틸렌 또는 프로필렌이다. 기타의 통상적인 가스상 물질(예: 하나 이상의 에탄, 메탄, 프로판 및 탄소의 산화물)와의 혼합물 속에 함유될 수 있는 에틸렌 또는 프로필렌으로부터 아세틸렌계 불순물을 분리하는 것은 특별히 중요하다. 예를 들면, 당해 공정용 공급 원액을 함유하는 에틸렌의 공급원으로서 작용하는 혼합물은 에틸렌 약 1 내지 약 99중량%, 에탄 약 0 내지 약 50중량% 및/또는 메탄 약 0 내지 약 50중량%를 함유할 수 있다.

일반적으로, 본 발명에 기재되어 있는 아세틸렌계 불순물은 다음 화학식 1의 화합물이다.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

R은 수소 또는 탄소수 10 이하의 탄화수소 그룹이다.

본 발명의 공정에서 사용하는 가스상 혼합물을 처리하여 가스상 수소 및/또는 일산화탄소를 제거하는 것이 바람직하다. 가스상 혼합물 속의 수소의 양은, 흡착제와 접촉하기 전에, 10중량ppm 이하, 바람직하게는 2중량ppm 이하, 가장 바람직하게는 1중량ppm 이하로 적절하게 저하되어야만 한다.

유사하게, 입상 흡착제 층에 공급되는 가스상 혼합물에 존재하는 수은 함유 성분, 비소 함유 성분 및 황 함유 성분(예: 황화수소)은, 분산된 금속을 중독시킬 위험을 방지하기 위해, 임의의 공지된 방법으로 이로부터 적절하게 제거되어야만 한다. 본 발명의 공정에서 사용하는 탄화수소 혼합물은 대부분의 C₅와 고급 탄화수소 혼합물이 제거된 분해 가스가 적합하다. 따라서, 가스상 혼합물은 에틸렌, 프로필렌, 부텐,

메탄, 에탄, 프로판 및 부탄을 포함할 수 있다. 소량의 펜탄과 펜텐은 가스상 혼합물 속에서 허용될 수 있다.

본 발명에 따르는 공정의 바람직한 실시양태에 있어서, 정제되는 가스상 혼합물 속의 올레핀은 주로 에틸렌 또는 프로필렌이고, 가스상 혼합물은 수소를 약 0.5용적ppm 미만 함유하며, 수은 함유 성분, 비소 함유 성분 및 황 함유 성분을 약 1용적ppm 미만(각각 원소로서 계산) 함유하고, 가스상 혼합물이 층을 통하여 통과하는 동안에 이의 온도 범위는 약 -78 내지 약 100°C, 바람직하게는 약 -35 내지 약 65°C, 보다 바람직하게는 약 -10 내지 약 55°C이다.

또한, 본 발명의 공정에서 사용하는 가스상 혼합물은 물을 포함할 수 있으며 임의로 물로 포화될 수도 있다.

대체로, 본 발명에 따라, 주로 표면적이 크고 크롬, 철, 코발트, 니켈, 루테튬, 팔라듐 및 백금으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 원소가 분산되어 있는 지지 재료를 포함하는 입상 흡착제 층이 제공된다. 적합한 흡착제는 층 내에 필수적으로 이소수 부재 대기의 존재하에 아세틸렌계 오염물을 흡착제를 사용하여 선택적으로 그리고 가역적으로 흡착시키고/시키거나 착화시킴을 나타낸다. 본 발명에 따라, 분산된 금속 함량 범위는, 흡착제의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.01 내지 약 40중량%이다. 분산된 금속 함량 범위는, 흡착제의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.01 내지 약 20중량%가 바람직하다.

임의로, 흡착제는, 지지 재료 위에 분산되어 있는, 리튬, 나트륨, 칼륨, 아연, 몰리브덴, 주석, 텅스텐 및 이리듐으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 추가로 포함한다. 흡착제는, 지지 재료 위에 분산되어 있는, 리튬, 나트륨, 칼륨, 아연, 몰리브덴 및 주석으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 원소를 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따르는 공정에 있어서, 지지 재료 위에 분산되어 있는 금속은 유리하게는 철, 코발트, 니켈 및 팔라듐으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소이며, 흡착제의 분산된 금속 함량 범위는, 흡착제의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.05 내지 약 20중량%가 유리하다.

본 발명에 따르는 공정에 유용한 또 다른 그룹의 흡착제는 구리 또는 은의 분산액과 크롬, 철, 코발트, 니켈, 루테튬, 팔라듐 및 백금으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나의 금속 원소, 바람직하게는 백금을 포함하는 것이 유용하다.

본 발명에 따르는 공정에 보다 바람직한 것은, 팔라듐 금속이 지지 재료 위에 분산되어 있는 흡착제이고, 흡착제의 팔라듐 함량 범위는, 흡착제의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.05 내지 약 10중량%, 보다 바람직하게는, 흡착제의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.1 내지 약 5.0중량%이다.

금속 분산도와 충전도가 클수록 금속 표면적이 보다 커진다. 전형적으로, 흡착제의 용량은 금속 표면적과 직접 관련된다. 따라서, 큰 금속 표면적을 증가시키고/거나 유지하는 방법은 높은 아세틸렌 흡착 용량을 달성하는 데 이익이 된다.

본 발명에 따르는 공정에 바람직한 것은, 분산도가 약 10중량% 이상, 바람직하게는 약 20 내지 약 80중량% 이상인 흡착제이다. 분산도는 흡착제 위에 존재하는 활성 금속의 접근 능력(accessibility)을 측정하는 것이다. 이러한 분산법은 문헌[참조: H. C. Gruber's, Analytical Chemistry, Vol. 13, p. 1828, (1962)]에서 논의되어 있다. 본 발명에서 사용하기 위한 흡착제는 실시예에 보다 상세히 기재되어 있는 바와 같은 펄스 일산화탄소 기술(pulsed carbon monoxide technique)을 이용하여 분산도에 대해 분석한다. 분산율 값이 큰 팔라듐 함유 흡착제는 보다 많은 팔라듐 금속이 반응하는 데 이용되기 때문에 바람직하다.

지지 재료는 알루미늄, 실리카, 탄소, 점토 및 제올라이트(분자체)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것이 유리하다. BET 가스 흡착법으로 측정된 지지 재료의 표면적 범위는 약 10 내지 약 2,000m²/g이 바람직하다.

본 발명에서 유용한 바람직한 활성탄의 그룹은, 본 명세서에 참고로 기재되어 있는 웬너버그 아놀드 엔.(Arnold N. Wennerberg)과 오그래디 토마스 엠.(Thomas M. O'Grady)에게 통상적으로 양도된 미국 특허 제4,082,694호에 기재되어 있는 재료이다. 이러한 적합한 활성탄 생성물은 제조하는 동안에 향상된 수율과 가공 적합성을 제공하는 단계적 온도 공정으로 탄소질 재료로부터 제조한다. 탄소질 재료(예: 분쇄된 석탄, 석탄 코크스, 석유 코크스 또는 이들의 혼합물)의 공급원은 제1 저급 온도에서 실질적인 중량비의 수산화칼륨의 존재하에 교반하면서 가열되어 배합물을 탈수시킨다. 이어서, 온도는 제2 고급 온도로 상승되어 배합물을 활성화시키고, 배합물을 냉각시킨 다음, 세척하여 무기질을 제거하고, 미세 다공성의 양호한 벌크 밀도와 전체 유기 탄소 지수(Total Organic Carbon Index)를 나타내는 케이지형 구조(cage-like structure)의, 표면적이 큰 활성탄을 형성한다.

본 발명에 따라 지지 재료로서 사용하기 위한 활성탄 생성물의 BET법으로 측정된 유효 표면적은 바람직하게는 약 2,300m²/g 이상이고, 보다 바람직하게는 약 2,700m²/g 이상이며, 가장 바람직하게는 약 3,000m²/g 이상이다. 전형적으로, 지지 재료로서 사용하기 위한 활성탄 생성물의 벌크 밀도는 약 2,500g/cm³ 이상이고, 바람직하게는 약 2,700g/cm³ 이상이며, 보다 바람직하게는 약 3,000g/cm³ 이상이다. 또한, 유용한 활성탄 생성물의 전체 유기 탄소 지수는 바람직하게는 약 300 이상, 보다 바람직하게는 약 500 이상, 가장 바람직하게는 약 700 이상이다.

일반적으로, "분자체"라는 용어는 각종 양이온 함유 결정질 재료인 자연종과 합성종 둘 다를 포함한다. 이는, 기타의 결정질 재료가 넓은 의미에서 포함된다고 할지라도, 일반적으로 결정질 알루미늄실리케이트로서 특징지어진다. 결정질 알루미늄실리케이트는 규소원자와 알루미늄 원자가 산소원자를 공유하여 가교 결합되는 SiO₄와 AlO₄ 잔기의 정사면체 망상 조직으로 구성되어 있다. 알루미늄 원자의 전기 원자가는 양이온(예: 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 양이온)을 사용하여 평형을 이룬다.

본 발명에 유용한 천연 제올라이트 재료와 합성 제올라이트 재료는 둘 다 다수의 탄화수소 공정에 대한 촉매적 능력을 갖는 것으로 입증되어 왔다. 종종, 분자체라고 하는 제올라이트 재료는 통로에 의해 서로 연결되어 있는 큰 공동과 작은 공동을 한정된 구조의 정렬된 다공성 결정질 알루미늄실리케이트이다. 결정질 재료의 전체에 걸친 공동과 통로는 일반적으로 크기가 균일하여 탄화수소를 선택적으로 분리시킨다. 따라서, 많은 경우, 이러한 재료는, 당해 분야에서 분자체로서 분류되어야만 하고 선택적인 흡착공정 이외에 특정한 촉매적 특성에 대해 이용된다. 또한, 이러한 재료의 촉매적 특성은 분자의 크기에 따라 다소 영향을 받는데, 이는 결정 구조를 선택적으로 통과시켜 이러한 재료의 정렬된 구조 내에 활성 촉매 부위가 접촉된다.

현재까지, 각종 분자체 천연 조성물과 합성 조성물은 다수의 탄화수소 전환 반응에 유용한 것으로 밝혀졌다. 이러한 반응 중에는, 알킬화, 방향족화, 탈수소화 및 이성체화가 존재한다. 사용되고 있는 이러한 분자체 중에는, 문헌[참조: "Atlas of Zeolite Structure Types", Second Revised Edition 1987, published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Associates]에 기재되어 있고 참고로 본 명세서에 인용되어 있는 바와 같은 A형 분자체, X형 분자체, Y형 분자체 및 MFI 결정 구조의 분자체가 존재한다. 대표적인 최종 그룹은 ZSM-5 및 AMS 보로실리케이트 분자체이다.

선행 기술의 발전에 따라, 다수의 합성 결정질 재료가 형성되어 왔다. 결정질 알루미늄실리케이트는 가장 널리 알려져 있으며, 특히 문헌과 공개된 간행물에 기재되어 있는 바와 같이, 문자 또는 기타 편리한 기호로 지정되어 있다. 이러한 재료의 예는 제올라이트 A[참조: 밀튼(Milton)의 미국 특허 제2,882,243호], 제올라이트 X[참조: 밀튼의 미국 특허 제2,882,244호], 제올라이트 Y[참조: 브렉(Breck)의 미국 제 3,130,007호], 제올라이트 ZSM-5[참조: 아가우어(Argauer) 등의 미국 특허 제3,702,886호], 제올라이트 ZSM-11[참조: 추(Chu)의 미국 특허 제3,709,979호], 제올라이트 ZSM 12[참조: 로진스키(Rosinski) 등의 미국 특허 제3,832,449호] 등이다.

ZSM 재료의 제조는 혼합 염기 시스템을 이용하는데, 여기서 나트륨 알루미늄네이트와 규소 함유 재료가 특별한 반응 조건하에 수산화나트륨 및 유기 염기[예: 테트라프로필암모늄 하이드록사이드 및 테트라프로필암모늄 브로마이드]와 혼합되어 결정질 알루미늄실리케이트를 형성하며, 바람직하게는 MFI 결정 구조를 나타내는 결정질 메탈로실리케이트를 형성한다.

본 발명에 따르는 유용한 바람직한 분자체 그룹은, 참고로 본 명세서에 인용되어 있는, 클로즈 마빈 알.(Marvin R. Klotz)에게 통상적으로 양도된 미국 특허 제4,268,420호, 미국 특허 제4,269,813호, 미국 특허 제4,292,457호 및 미국 특허 제4,292,458호에 기재되어 있는 결정질 보로실리케이트 분자체이다.

발명의 바람직한 실시 양태의 간단한 설명

본 발명은 다수의 상이한 형태의 실시양태가 되기 쉬운 반면, 본 발명의 명세서와 수반되는 도면은 본 발명을 사용하는 예로서 몇가지 특별한 형태만을 기재한다. 특히, 올레핀, 바람직하게는 하나의 이중결합을 갖는 탄소수 2 내지 8의 올레핀, 탄소 함량이 동일하거나 유사한 아세틸렌계 불순물 및 임의로 알칸(파라핀 탄화수소) 및/또는 탄화수소를 열분해하여 제조한 하나 이상의 이중결합을 갖는 알켄(디올레핀 탄화수소 또는 트리올레핀 탄화수소)을 포함하는 가스상 혼합물을 정제하기 위한 본 발명의 바람직한 실시양태가 예시되고 기재되어 있다. 이렇게 기재되어 있는 실시양태로 본 발명을 한정하고자 하는 것은 아니며, 본 발명의 범주는 첨부된 청구범위에서 지적될 것이다.

본 발명의 장치는 특정한 통상적인 구성 요소를 사용하고 있는데, 이의 상세한 설명이 충분히 예시되어 있거나 기재되어 있지 않더라도, 당해 분야의 숙련자에게 명백하며 이러한 구성 요소의 필수적인 작용을 이해할 것이다.

보다 특히, 다음을 포함하는 집적 올레핀 정제 시스템을 예시하는 도면을 참고한다. 가스상 공급 스트림의 온도 범위를 약 -20°F 내지 약 200°F 로 조절하기 위한 하나 이상의 임의의 열 교환기는 공급 원액 교환기(20)로서 예시되고, 적합한 입상 고체 흡착제 층을 함유하는 흡착 용기는 용기(40)와 용기(60)로서 예시되며, 공급 원액과 유출물 스트림을 분석하기 위한 수단은 온-라인 분석 시스템(80)으로서 예시한다.

집적 올레핀 정제 시스템을 조작하는 동안, 아세틸렌 약 500중량ppm 미만과 상업적인 열분해 공정에서 화학 전환시켜 형성한 일산화탄소 불순물을 함유하는 가스상 혼합물은, 예를 들면, C_2 종류탑 또는 중간 저장소(도시되지 않음)의 오버헤드(overhead)로부터 도관(22)을 통과하여 흡착하는 동안에 온도를 조절하는 공급 원액 교환기(20)로 공급되는 에틸렌이다. 공급 원액 교환기(20)로부터의 유출물은 매니폴드(21)를 통하여, 또는 밸브(24)와 매니폴드(42)를 통하여 또는 밸브(26)와 매니폴드(62)를 통하여 적절한 고체 흡착제(예: γ 알루미늄) 층과 팔라듐을 1.0중량%(흡착제의 중량을 기준으로 함) 함유하는 2개의 흡착 용기(40) 및 흡착 용기(60) 중의 어느 한 용기로 흐른다.

조작하는 동안, 가스상 혼합물은 시간당 기체 공간 속도 범위가 약 0.05 내지 약 $20,000\text{hours}^{-1}$, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 $10,000\text{hours}^{-1}$ 인 입상 흡착제 층을 통하여 통과한다.

각각의 흡착 용기의 가스상 공급 원액과 유출물의 조성은 온-라인 분석 시스템(80)으로 모니터한다. 정제 부문에 있어서, 흡착 용기의 유출물에서의 아세틸렌계 불순물의 수준이 소정의 수준으로부터 아래쪽인 반면, 흡착 용기(40) 및/또는 흡착 용기(60)로부터 정제된 올레핀은 매니폴드(41)를 통하여, 밸브(43) 및/또는 매니폴드(61)와 밸브(63)를 통하여, 이어서 매니폴드(71)를 통하여 중합체 구배 에틸렌의 송유관 또는 저장소(도시되지 않음)로 직접 흐른다. 정제 부문에 있어서, 흡착 용기의 유출물에서의 아세틸렌계 불순물의 수준이 소정의 수준에 도달하거나 초과하는 경우, 매니폴드(71)를 통하여 흐르는 정제된 올레핀은 플레이어(도시되지 않음)로 전환되는 반면, 흡착 용기는 밸브(24)와 밸브(43) 또는 밸브(26)와 밸브(63)를 통하여 공정 흐름으로부터 분리되고, 따라서 생성된 충전된 흡착제 층을 처리하여 수소화하여, 함유되어 있는 아세틸렌계 불순물을 흡착제로부터 배출시킨다.

적절한 흡착제의 용량은, 올레핀 공급 원액이 아세틸렌을 약 0.5중량ppm 함유하는 흡착제 1lb당 약 300 내지 약 40,000lb의 올레핀 공급 원액을 처리하는 용량이다. 재생을 필요로 하기 전에, 대략 흡착제 1lb

당 5×10^{-4} 내지 약 1×10^{-2} lb의 아세틸렌이 흡착되는 것이 유리하다.

또한, 이러한 실시양태를 연속 조작하는 동안, 층을 함유하는 2개(도시된 바와 같음) 이상의 독립 흡착 용기를 사용함으로써, 충전된 흡착제를 처리하여 수소화시켜, 함유되어 있는 아세틸렌계 불순물을 흡착제로부터 배출시키기 위해 필요한 시간이 공급된다. 재생은 본 발명에 따라 세 가지 단계로 수행되는 것이 유리하다.

각각의 층의 흡착 사이클의 단부에 충전된 층을 함유하는 흡착 용기, 예를 들면, 용기(60)는 밸브(26)과 밸브(63)를 통하여 공정 흐름으로부터 분리되고 매니폴드(62), 밸브(64) 및 매니폴드(51)를 통하여 적절한 배출기[예: 플레어(도시되지 않음)]로 강하된다. 또한, 용기(40)는 밸브(24)와 밸브(43)를 통하여 공정 흐름으로부터 분리되고 매니폴드(42), 밸브(44) 매니폴드(51)를 통하여 배출기로 강하된다.

바람직하게는 탄소 산화물이 없는 무수 불활성 가스(예: 메탄, 에탄 또는 질소)를 재생하는 제1 단계 도중에, 불포화 탄화수소 및 수소는, 예를 들면, 질소 가스 공급 스트림(도시되지 않음)으로부터 도관(32), 밸브(52) 및 매니폴드(56)를 통하여 교환기(30)로 공급되어 재생하는 동안에 온도를 조절한다. 교환기(30)로부터의 유출물은 매니폴드(31)를 통하여, 또한 밸브(38)와 매니폴드(61) 또는 밸브(58)와 매니폴드(41)를 통하여 2개의 흡착 용기(40) 및 흡착 용기(60) 중의 어느 하나의 용기로 흐르고, 이로써 가스상 탄화수소를 퍼징하여 매니폴드(62), 밸브(64), 매니폴드(51), 밸브(74) 및 도관(75)을 통하여 또는 매니폴드(42), 밸브(44), 매니폴드(51), 밸브(74) 및 도관(75)을 통하여 배출기로 배출된다.

주로, 수소 함유 환원 가스 스트림을 재생하는 제2 단계 도중에, 예를 들면, 수소 가스 공급 스트림(도시되지 않음)으로부터 도관(34), 밸브(54) 및 매니폴드(56)를 통하여 교환기(30)로 공급되어 재생하는 동안에 온도를 조절한다. 교환기(30)로부터의 유출물은 매니폴드(31)를 통하여, 또한 밸브(38)와 매니폴드(61) 또는 밸브(58)와 매니폴드(41)를 통하여 2개의 흡착 용기(40) 및 흡착 용기(60) 중의 어느 하나의 용기로 흐르고, 이로써 층 속에 함유되어 있는 아세틸렌을, 바람직하게는 에틸렌으로 수소화한다. 수소화 하는 동안에 흡착 용기로부터의 유출물은 이로부터 매니폴드(62), 밸브(68) 및 도관(73)을 통하여 또는 매니폴드(42), 밸브(44), 매니폴드(51), 밸브(66) 및 도관(73)을 통하여 중간체 저장소(도시되지 않음)로 흐른다.

재생 가스를 가열할 필요가 있는 경우, 온도 범위가 약 4 내지 약 200°C (약 40 내지 약 400°F)로 증가하는 동안에, 제2 재생단계 도중의 온도 증가의 비율이 1분당 약 11°C (1분당 약 20°F) 미만의 비율로 조절되는 것이 바람직하다. 제2 재생 단계 도중의 수소 풍부 환원 가스의 압력 범위는 약 5 내지 약 500psig 가 유리하다. 환원 가스가 흡착제 층을 통하여 흐르는 동안에, 유출물 가스의 조성은 정기적으로 가스 분석기(80)를 사용하여 모니터링한다. 제2 재생단계는, 층으로부터의 유출물 가스 속에서의 C_2+ 탄화수소 수준이 공급 원액 속에서의 C_2+ 탄화수소 수준으로 환원될 때 종료된다.

제3 재생단계는 포화 탄화수소(예: 메탄 또는 에탄)의 존재 또는 부재하에 불활성 가스(예: 질소)를 사용하여 흡착 용기로부터 모든 가스상 수소를 퍼징하는 단계를 포함하는데, 용기 온도 범위는 약 140°F 이상이다. 이는, 밸브(54)의 차단과 밸브(52)의 개방을 포함하여 수소로부터 용기를 통하여 불활성 가스 흐름으로 개폐한다. 유출물 가스의 수소가 유리된 후, 유출물은 매니폴드(62)를 통하여, 밸브(64)와 밸브(74)를 거쳐서, 또는 매니폴드(42)를 통하여 밸브(64)와 밸브(74)를 거쳐서 플레어로 향한다. 이러한 제3 재생단계 도중에, 불활성 가스의 흐름은 약 5 내지 약 100psig하에 주위 온도 또는 주위 온도 미만에서 대략 주위 온도로 냉각되고, 이로써 재생공정이 완결된다.

흡착제의 표면적은 브라우너-엠메트-텔러(Brunaur-Emmett-Teller)(BET)법으로 측정할 수 있거나 보다 단순한 포인트(B)법으로 평가할 수 있다. 액체 질소 온도에서의 질소에 대한 흡착 데이터인 77K는 일반적으로 두 가지 방법에서 사용된다. 당해 분야에서 익히 공지되어 있는 브라우너-엠메트-텔러 방정식은 단일층 적용 범위(mono-layer coverage)에 대한 질소의 양을 계산하는 데 사용된다. 표면적은, 액체 밀도와 조밀 육방정(hexagonal close packing)을 가정하여 수득한, 질소 분자 영역을 기준으로 하여, 단일층 적용 범위에 대한 영역(16.2\AA^2)이다. 포인트(B)법에 있어서, II형 등온선의 직선 부분의 개시 지점은 단일층에 대한 완결점이다. 상응하는 흡착량에 분자 영역을 곱하여 표면적을 수득한다.

활성 금속 부위의 분산도와 표면적은 펄스 케미소브(Pulse Chemisorb) 2,700(Micromeritics)을 사용하여 일산화탄소 화학 흡착으로 측정한다. 당해 공정에 있어서, 대략 4g의 샘플을 헬륨 캐리어 가스로 퍼징시키고, 500°C 에서 1시간 동안 공기 속에서 소성시킨 다음, 헬륨으로 퍼징시키고, 500°C 에서 수소로 환원된 다음, 헬륨으로 퍼징시키고, 실온으로 냉각시킨다. 샘플은 헬륨 속에서 49.5% 일산화탄소(CO)로 처리하고, 투여된 0.045ml 펄스의 49.5% 일산화탄소(CO), 질소 잔여량 및 일산화탄소 흡입량은 열 전도성 셀로 측정한다. 팔라듐 분산율 값은 팔라듐 원자 1개당 1개의 일산화탄소 분자를 가정하여 계산한다. 팔라듐 충전량은 팔라듐 금속 중량%이다.

기공 용적을 특징으로 하여, 기공 직경에 걸쳐서 전체 기공 용적과 이의 분포가 둘 다 요구되고 있다. 전체 기공 용적은 일반적으로 헬륨과 수은 밀도 또는 치환에 의해 결정된다. 헬륨은, 이의 원자 크기와 무시해도 좋을 정도의 흡착량 때문에, 전체 공극(void)을 수득하는 반면, 수은은 주위 압력에서 기공 속으로 침투하지 않으며 입자간 공극을 수득한다. 전체 기공 용적은 2개의 공극 사이의 차이와 동일하다.

표면적이 큰 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상 팔라듐은 본 발명에 따라 올레핀을 정제하는 데 바람직한 흡착제이다. 팔라듐 및/또는 기타 적절한 금속 이온을 표면적이 큰 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 도입하기 위해, 단일층 분산을 위한 임의의 공지된 기술을 이용할 수 있다. 단일층 또는 보조 단일층 속에서 금속 산화물과 영의 자연 분산 현상은 표면적이 큰 무기 지지 재료의 표면 위로 형성되는데, 이는 문헌[예: 시(Xie)와 탕(Tang), 1990]에서 광범위하게 연구되고 있다.

실시예

다음 실시예는 본 명세서에 기재되어 있는 본 발명의 특정한 실시양태를 예시하는 역할을 할 것이다. 그

러나, 당해 분야의 숙련가가 인식하는 바와 같이, 본 발명의 취지에서 이탈하지 않는 한, 다양한 변화가 가능하기 때문에, 실시예가 신규한 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 않된다.

실시예 1

테프론(TEFLON)이 라이닝된 50ml들이 스텐레스 강 가압 용기를 시판되는 흡착제(γ -Al₂O₃상 0.29% 팔라듐 약 44ml) 31.99gm으로 충전시키고, 중심에 배치되어 총 온도를 모니터링하는 열전대 시스템에 연결시킨다. 이러한 흡착 용기를, 공급 원액 가스, 온도, 압력 및 분석 수단의 필요한 제어를 제공하는 가스 흡착 단위에 연결시킨 후, 흡착제 층을 하류 흐름 모드로 가동시킨다. 수소의 흐름 속에서 195°C로 가열하여 산화된 PdO/ γ -Al₂O₃ 흡착제를 환원시키기 전에, 용기를 통하여 질소를 퍼징한다. 75psig하에 약 250ml/min의 수소 유량으로 환원시키는 동안에 용기 주위를 램핑한 전기 가열 테이프를 사용하여 필요한 열을 공급한다. 약 2.5시간 후, 수소 흐름을 질소 흐름으로 대체한다. 용기를 실온으로 냉각시키고, 후속적인 흡착 공정 동안에 재순환 수속 속에 침지시켜 온도를 약 20.5°C에서 유지한다.

유출물 가스를 분석한 결과, 수소가 용기로부터 퍼징되었고, 순수한 에틸렌(아세틸렌 약 0.5ppm 미만)이 실온에서의 공급물로부터 280 내지 300ml/min의 유량으로 도입된 것으로 나타났다. 용기 압력이 110psig에 도달한 후, 15분 동안 용기를 통하여 순수한 에틸렌을 유동시키고, 순수한 에틸렌의 흐름을 잔여량의 에틸렌 속에 191ppm의 아세틸렌이 함유되어 있는 공급 원액 혼합물로 대체한다. 흡착시키는 동안, 아세틸렌/에틸렌 혼합물의 유량은 110ml/min이며 조작 온도와 조작 압력의 조건은 110psig하에 20.5°C에서 조절된다. 온-라인 가스 크로마토그래피를 사용하여 유출물 가스를 정기적으로 분석함으로써, 전체 28L(1atm과 21°C)의 공급 원액 가스를 처리한 후, 흡착제 층을 통하여 파괴되는 아세틸렌을 검출한다. 이러한 실시예에 있어서, 흡착제는 흡착제 1ml당 아세틸렌 약 0.12ml의 용량을 나타낸다.

아세틸렌/에틸렌 혼합물의 흐름을 중단시킨 후, 용기를 1atm로 감압시키고, 약 15분 동안 용기를 통하여 질소를 퍼징시킨다. 용기를 다시 가열 테이프로 램핑시키고, 150°C로 가열한다. 60psig하에 250ml/min의 유량으로 약 13시간 동안 순수한 수소를 사용하여 흡착제를 재생시킨다.

비교실시예

당해 비교실시예는 임의의 분산된 전이/귀금속 부재하에 순수한 γ 알루미늄지지 재료를 사용하여 아세틸렌 캡테이션(acetylene captation)에서의 전이/귀금속의 필수적인 역할을 예시하는 것이다. 이러한 실험은 알코아 에프-200(Alcoa F-200) 알루미늄을 1/8" 구체의 형태로 사용하여 수행한다. 테프론으로 라이닝된 또 다른 50ml들이 가압 용기를 21.98gm(31.5ml)의 알코아 에프-200 알루미늄으로 충전시키고, 용기를 실시예 1에서와 마찬가지로 가스 흡착 단위에 연결시킨다. 용기와 알루미늄 층을 통하여 질소를 퍼징시키고, 이를 수소의 흐름하에 170°C(약 338°F)로 가열한다. 예비처리 수소 환원은 15psig와 약 250ml/min의 수소 유량하에 수행한다. 3.5시간 후, 수소 예비처리는 수소 흐름을 질소 흐름으로 대체함으로써 중단된다. 용기를 대략 실온으로 냉각시키고, 이를 재순환 수속 속에 침지시켜 약 22°C(약 72°F)의 일정한 온도를 유지한다.

질소가 용기로부터 모든 수소를 퍼징시킨 후, 약 280 내지 약 300ml/min의 유량하에 순수한 에틸렌(아세틸렌 0.5ppm 미만)을 도입한다. 수 분후, 용기 속의 에틸렌 압력을 110psig로 증가시킨다. 순수한 에틸렌은, 잔여량의 에틸렌 속에 191ppm의 아세틸렌이 함유되어 있는 가스 공급 원액 혼합물로 스위칭하기 전에, 추가로 90분 동안 용기를 통하여 유동시킨다.

아세틸렌/에틸렌 혼합물의 유량은 110ml/min이고 용기는 110psig와 22°C(약 72°F)하에 존재한다. 가스 유출물 조성은, 정기적으로 온-라인 가스 크로마토그래피를 사용하여 아세틸렌이 흡착제 층을 통하여 파괴되기 시작할 때 측정한다. 아세틸렌/에틸렌 흐름이 시작된 지 단지 18분 경과한 후, 17ppm 이상의 아세틸렌이 가스 유출물 속에서 관찰된다. 이는, 알루미늄이 실제로 아세틸렌에 대해 캡테이션 능력이 없으며(흡착제 1ml당 아세틸렌 0.01ml 미만) 실시예 1에서 관찰한 아세틸렌 캡테이션이 알루미늄 지지 재료 위에 분산되어 있는 팔라듐 금속 때문임을 의미한다.

가스 공급 원액 혼합물의 흐름을 중단시키고, 용기를 1atm으로 감압시킨 다음, 약 10 내지 약 15분 동안 용기를 통하여 질소를 퍼징시킨다. 이어서, 재생은 250ml/min에서 120psig하에 약 17시간 동안 용기를 통하여 순수한 수소를 유동시킴으로써 개시한다.

실시예 2

당해 실시예에는, 잔여량의 에틸렌 속에 아세틸렌을 500ppm 미만 함유하는 공급 원액 가스 혼합물로부터 아세틸렌 흡착용 담체에 대한 활성 금속의 양과 이의 원자가 상태의 중대한 역할을 예시하기 위해 몇가지 흡착 사이클이 포함되어 있다. 모르타르(mortar)와 막자(pestle)를 사용하여 14중량%의 NiO가 충전되어 있는 1/8in 구체의 γ 알루미늄을 분쇄함으로써 실험용 흡착제를 14메시 위에서 8의 입자 크기 범위로 제조한다.

실시예 2 - 사이클 A

테프론으로 라이닝된 또 다른 50ml들이 가압 용기를 γ 알루미늄 위에 22.03gm(31.6ml)의 14% NiO로 충전시키고, 용기를 실시예 1에서와 마찬가지로 가스 흡착 단위에 연결시킨다. 용기와 흡착제 층을 통하여 질소를 퍼징시키고, 이를 수소의 흐름하에 140 내지 250°C의 온도 범위로 가열한다. 예비처리 수소 환원은 55psig와 약 250ml/min의 수소 유량하에 수행한다. 3시간 후, 수소 예비처리는 수소 흐름을 질소 흐름으로 대체함으로써 중단된다. 용기를 대략 실온으로 냉각시키고, 이를 재순환 수속 속에 침지시켜 약 21.5°C의 일정한 온도를 유지한다.

질소가 용기로부터 모든 수소를 퍼징시킨 후, 약 280 내지 약 300ml/min의 유량하에 순수한 에틸렌(아세틸렌 0.5ppm 미만)을 도입한다. 수 분후, 용기 속의 에틸렌 압력을 110psig로 증가시킨다. 순수한 에틸렌은, 잔여량의 에틸렌 속에 191ppm의 아세틸렌이 함유되어 있는 가스 공급 원액 혼합물로 스위칭하기 전에, 추가로 90분 동안 용기를 통하여 유동시킨다.

아세틸렌/에틸렌 공급 원액 혼합물의 유량은 114.5ml/min이고 용기 압력은 103psig하에 존재한다. 유출물 조성은, 정기적으로 온-라인 가스 크로마토그래피를 사용하여 아세틸렌이 흡착제 층을 통하여 파괴되기 시작할 때 측정한다. 아세틸렌/에틸렌 공급 원액의 흐름이 시작된 지 단지 16분 경과한 후, 약 11ppm의 아세틸렌이 유출물 속에서 관찰된다. 따라서, NiO/알루미나는 수소를 단지 3시간 동안 환원시키면서 에틸렌 공급 원액으로부터 아세틸렌을 만족스럽게 제거할 수 없다.

실시예 2 - 사이클 B

탄화수소 흐름을 중단시키고, 용기를 1atm로 감압시킨 다음, 10 내지 15분 동안 질소를 퍼징시킨다. 또 다른 재생은 250ml/min에서 65psig하에 용기를 통하여 순수한 수소를 유동시킴으로써 개시한다. 이러한 수소화/재생 동안, 용기는 다시 약 226°C에서 존재한다. 이렇게 처리하는 약 16시간 동안, 질소 퍼징하에 용기를 냉각시킨다.

2차 아세틸렌/에틸렌 흡착은 당해 실시예에 기재되어 있는 1차 흡착에서와 동일한 방법으로 수행한다. 아세틸렌은 최소의 아세틸렌 흡착 용량을 나타내는 1차 온-라인 GC 분석으로 흡착제 층으로부터의 유출물 속에서 검출한다. 추가의 16시간 동안, 수소 환원 사이클은 65psig하에 226°C에서 수행한다. 수소를 중단하고, 용기를 통하여 질소를 퍼징한 다음, 9.5°C로 냉각시킨다. 3차 아세틸렌/에틸렌 흡착은 100psig하에 9.5°C에서 수행한다. 이때, Ni/Al₂O₃ 흡착제는 223ppm의 아세틸렌이 함유되어 있는 에틸렌 공급 원액으로부터 아세틸렌을 모두 제거할 수 있다. 흡착 용량은 흡착제 1ml당 아세틸렌 0.0923ml이다.

아세틸렌/에틸렌 혼합물이 흡착제 층을 통하여 유출되는 경우, 소량의 부텐과 부타디엔이 유출물 속에서 관찰될 수도 있다는 사실은 주목하여야만 한다. 이는, 알루미나 흡착제 위에서 14% NiO가 아세틸렌을 올리고머화하고, 이로써 "미가공 오일" 또는 불포화 폴리부타디엔형 중합체를 형성한다는 사실을 의미한다. 흡착제가 중합체 등급 에틸렌을 퍼징시키는 데 사용되는 경우, 미가공 오일은 형성되지 않을 수 있다.

실시예 2 - 사이클 C

65psig하에 200 내지 268°C로 변하는 온도에서 수소를 사용하여 14시간 동안 재생시킨 후, 흡착제 층은 또 다른 에틸렌/아세틸렌 흡착 사이클을 수행한다. 재생한 수욕을 사용하여 흡착제 층을 21.8°C에서 유지시키고, 공급 원액 가스는 에틸렌 속에 243ppm의 아세틸렌을 함유한다. 공급 원액 가스 압력은 103psig이며, 가스 유량은 112.2ml/min이다. 아세틸렌은 아세틸렌/에틸렌 공급 원액의 흐름이 시작된 지 약 1.5시간이 될 때까지 흡착제 층을 통하여 파괴되지 않는다. 이는, 흡착제 1ml당 흡착된 아세틸렌 약 0.02ml에 상응한다. 흡착 사이클 동안, 소량의 부텐과 부타디엔은 유출물 속에서 검출될 수도 있는데, 이는 알루미나 흡착제 위에서 14% NiO를 사용하여 미가공 오일이 형성됨을 의미한다.

실시예 3

당해 실시예에는, 잔여량의 에틸렌 속에 아세틸렌을 500ppm 미만 함유하는 공급 원액 가스 혼합물로부터 아세틸렌 흡착용 흡착제 용량에 대한 온도와 압력의 중대한 역할을 예시하기 위해 몇가지 흡착 사이클이 포함되어 있다. 이러한 흡착 사이클은 Pd/Al₂O₃ 흡착제를 사용하여 미리 선택된 다양한 온도와 압력에서 수행되며 상당량의 아세틸렌 흡착 용량에 영향을 미치는 것으로 예시되어 있다. Pd/Al₂O₃ 흡착제(팔라듐 0.3중량%)는 실시예 2에서와 동일한 방법으로 제조한다.

흡착이 발생하는 온도는 흡착 용량과 바람직하지 않은 부반응(예: 미가공 오일 형성 또는 아세틸렌/에틸렌 분해)의 정도 둘 다에 영향을 주는 것으로 생각된다.

여섯 가지 연속 사이클에 있어서, 세 가지 흡착 온도는 7.4°C, 22°C 및 48.4°C인 것으로 연구되었다. 기타의 모든 변화는 다음과 같이 일정하게 된다: 약 210ppm의 아세틸렌, 198ml/min에서의 공급 원액 유량, 210psig의 압력 및 43ml의 Pd/Al₂O₃ 흡착제 층(팔라듐 0.23중량%)을 함유하는 에틸렌을 포함. 사이클 사이에서, 흡착제는, 약 21%의 수소, 5%의 에틸렌, 300ppm의 일산화탄소 및 잔여량의 메탄을 함유하는 데일 가스를 사용하여 80psig하에 120°F(약 49°C)에서 수 시간 동안 재생된다. 표 1에는, 세 가지 흡착 온도에서 아세틸렌 흡착제 층 1ml당 흡착된 아세틸렌의 평균 아세틸렌 흡착 용량(단위: ml)이 보고되어 있다.

[표 2]

온도(°C)	용량*
48.3	0.330
23.0	0.268
7.4	0.248

* 아세틸렌 흡착제 층 1ml당 흡착된 아세틸렌의 용량(ml)

실시예 4

당해 실시예에서 예시되고 있는 바와 같이, 압력은 또 다른 Pd/Al₂O₃ 흡착제(팔라듐 0.3중량%)에 대해 아세틸렌의 흡착 용량에 미치는 영향이 적다. 흡착 사이클 동안에 가스 압력이 증가하면, 단지 소량의 흡착 용량 증가가 관찰된다.

여섯 가지 실험적 유출은 다음과 같은 세 가지 상이한 압력하에 수행된다: 100, 200 및 300psig. 두 가지 유출은 각각의 압력하에 수행되어 평균치를 제공한다. 모든 기타의 변화는 218ppm의 아세틸렌, 120°F의 온도, 198ml/min에서의 공급 원액 유량 및 44ml(31.6gm)의 동일한 Pd/Al₂O₃ 흡착제 층을 함유하는 에틸렌 공급 원액을 포함하여 일정하게 된다. 표 2에는, 연구되고 있는 세 가지 압력하에 평균 아세틸렌 흡

착 용량이 보고되어 있다.

압력이 증가하면, 아세틸렌 흡착 용량이 약간 증가한다. 또한, 데이타는 1,800psig 이상에서 조작되는 중합체 등급 에틸렌 파이프라인에 연결된 보다 큰 단위를 사용하여 수득한다. 흡착 용량은 0.204 내지 0.0215lb 아세틸렌/ft³ 흡착제이며, 이는 실험실 장치에서 약 300psig에서 관찰되는 용량과 유사하다.

[표 3]

압력(psig)	용량*
100	0.24
200	0.30
300	0.32

*아세틸렌 흡착제 층 1m²당 흡착된 아세틸렌의 용량(ml)

실시예 5

순수한 수소는 아세틸렌 포화 Pd/Al₂O₃ 흡착제를 재생하는 데 만족스럽게 작용하도록 앞의 실시예에서 나타내었다. 그러나, 통상적인 올레핀 단위에 있어서, 순수한 수소는 값비싸며 한정된 스트림이다. 15 내지 35중량%의 수소, 0.1 내지 5중량%의 에틸렌, 100 내지 500ppm의 CO 및 잔여량의 메탄을 포함하는 테일 가스(tail gas)는, 올레핀 단위에서 순수한 수소에 비하여 보다 다량이며 덜 비싸다. 이러한 예는, 아세틸렌 포화 흡착제 층을 재생하기 위해 테일 가스를 사용하는 것이 순수한 수소를 사용하는 것만큼 효과적이라는 사실을 예시한다.

실시예 6 - 사이클 A

환원 온도를 75psig하에 7시간 동안 180°C로 유지하는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 같이 순수한 수소를 사용하여 31.96gm(43ml)의 기타 Pd/Al₂O₃ 흡착제(팔라듐 0.3%)를 환원시킨다. 수소 환원을 중단하고, 용기를 질소하에 약 49°C(120°F)로 냉각시킨 다음, 191ppm의 아세틸렌과 잔여량의 에틸렌 가스를 함유하는 스트림을 110psig하에 흡착제 층을 통하여 통과시킨다. 아세틸렌이 파괴될 때, 용기를 감압시키고, 질소로 퍼징시킨다. 아세틸렌 흡착 용량은 흡착제 1m²당 아세틸렌 0.006ml이다. 이어서, 재생은 순수한 250ml/min에서 75psig하에 약 49°C(120°F)에서 수소를 사용하여 수행한다. 재생시킨 후, Pd/Al₂O₃ 층을 또 다른 아세틸렌/에틸렌 흡착 사이클에 노출시키고, 아세틸렌 용량은 흡착제 1m²당 아세틸렌 0.062ml이다.

실시예 6 - 사이클 B

다음 재생 사이클은 21.32mol%의 수소, 0.1440mol%의 에틸렌, 0.101mol%의 일산화탄소 및 잔여량의 메탄을 함유하는 가스 배합물을 사용하여 수행한다.

테일 가스는 75psig하에 약 200ml/min의 유량으로 도입한다. 흡착 용기를 수욕 속에 침지시켜 재생시키는 동안, 온도는 약 49°C(120°F)에서 유지된다. 약 16시간 후, 테일 가스의 흐름을 중단시키고, 용기를 통하여 약 49°C(120°F)에서 30분 동안 질소를 퍼징시킨다. 이어서, 110ml/min의 흐름에서 110psig하에 약 1.5시간 동안 용기를 통하여 순수한 에틸렌을 유출시킨다. 이후, 110psig, 120°F 및 110ml/min의 유량에서 반응기를 통하여 191ppm의 아세틸렌/에틸렌 혼합물을 유출시킨다. 약 4.5시간 후, 흡착제 1m²당 흡착되는 0.0977ml의 아세틸렌에 상응하는 총 유출물 속에서 아세틸렌을 검출하는데, 이의 흡착 용량은 순수한 수소가 재생되는 데 사용될 때 관찰되는 흡착 용량을 능가한다.

실시예 6 - 사이클 C

16시간 동안 재생시키는 대신에, 2.75시간 동안만 재생시키는 것을 제외하고는, 위에서 언급한 바와 동일한 조건하에 테일 가스를 다시 사용하여 흡착제 층을 재생시킨다. 또 다른 에틸렌/아세틸렌 흡착 사이클에 노출시키는 경우, 아세틸렌 흡착 용량은 흡착제 1m²당 아세틸렌 0.089ml로서, 16시간 동안 재생시킬 때의 흡착 용량과 거의 동일하다. 재생에 테일 가스를 사용하고 흡착 용량이 순수한 수소의 흡착 용량에 비하여 실제로 증가하는 경우, 유독한 미가공 오일은 형성되지 않는다.

실시예 7

보다 큰 규모의 시험은, 본 발명을 보다 혹독한 조건[예: 1,800psig의 파이프라인 에틸렌 압력, 100 내지 700lb/hr의 에틸렌 유량 범위 및 약 27 내지 약 49°C(80 내지 120°F)의 온도]하에서 입증하기 위해, 통상적인 올레핀 스트림 분해 제조공장에서 수행된다.

시험 단위는 하류 반응 용기로 이루어지는데, 이는 γ 알루미나 흡착제(팔라듐 0.32중량%)에 1ft³의 팔라듐을 함유하고 있다. 1,800psig하에 1ppm 미만의 아세틸렌을 함유하는 중합체 등급 에틸렌이 올레핀 공급 원액이다. 흡착제를 환원시키고 재생시키기 위해, 약 42%의 수소, 0.8 내지 5%의 에틸렌, 300 내지 500ppm의 일산화탄소 및 잔여량의 메탄을 함유하는 주위 온도 테일 가스를 사용한다. 유량이 110lb/hr인 테일 가스를 사용하여 63psig하에 약 18시간 동안 새로운 흡착제를 환원시킨다. 테일 가스 속의 에틸렌의 수소화 열 때문에, 온도는 층의 도입구에서 배출구로 약 30 내지 40°C(약 86 내지 104°F) 증가한다. 테일 가스의 환원 사이클 흐름이 중단된 후, 용기를 통하여 질소를 퍼징시켜 전체 수소를 흡착제로부터 제거한다. 이어서, 용기를 300 내지 500psig의 질소로 가압하고, 이를 1,800psig의 에틸렌 스트림하에서 서서히 가압한다. 용기의 에틸렌 공급 원액 압력이 1,800psig인 경우, 유량은 약 100lb/hr로 조절된다.

유출물 에틸렌을 분석한 결과, 공급 원액 에틸렌 속의 아세틸렌은 0.2 내지 0.65ppm이지만, 아세틸렌은

20ppb 미만임을 나타낸다. 유량은 600 내지 700lbs/hr로 증가하고 약 58,000lbs의 에틸렌이 흡착제 층을 통하여 유출될 때까지 유지된다. 이어서, 소량의 파괴액인 0.08ppm의 아세틸렌이 유출물 속에서 검출된다. 에틸렌 흐름은 중단되고 용기는 감압되며 1/2시간 동안 질소하에 퍼징된다. 아세틸렌 흡착 용량은 아세틸렌 흡착제 층 1m²당 흡착된 아세틸렌 약 0.305m²이다.

재생은 63psig하에 주위온도에서 테일 가스를 사용하여 수행한다. 층을 110lbs/hr으로 통과하는 약 4시간 동안의 테일 가스 흐름은 흡착제 층 1ft³를 재생시키는 데 충분하다. 이어서, 테일 가스가 중단되고, 질소가 1/2시간 동안 단위를 통하여 퍼징되며, 다음의 에틸렌/아세틸렌 흡착 사이클이 개시된다.

공급 원액 유량이 400lbs/hr으로 일정한 것을 제외하고는, 2차 에틸렌/아세틸렌 흡착 사이클은 위의 1차 사이클과 동일한 조건하에 수행된다. 66,000lbs 이상의 에틸렌을 처리한 후, 소량의 0.06ppm의 아세틸렌은 층을 통하여 파괴되기 시작한다. 이는, 아세틸렌 흡착제 층 1m²당 흡착된 아세틸렌 약 0.32m²의 흡착 용량에 상응한다.

본 발명의 목적을 위해, "주로"는 대략 50% 이상으로서 정의한다. "실질적으로"는 충분히 자주 발생하거나 결합된 화합물 또는 시스템의 극히 미세한 특성에 측정 가능하게 영향을 미치게 하는 비율로 존재하는 것으로서 정의한다. 이러한 충격에 대한 빈도 또는 비율이 불분명한 경우, 실질적으로는 약 20% 이상인 것으로 간주한다. "필수적으로"는 극히 미세한 특성에 대해 무시해도 좋은 효과 이하의 약간의 변수와 최종 결과가 허용되는 경우, 전형적으로 약 0% 이하를 제외하고는, 절대적인 것으로서 정의한다.

본 발명의 특정 국면을 보다 잘 전달하기 위해 본 명세서에 예가 주어지고 가설이 제출되었다. 본 발명의 범주는 단지 첨부된 청구범위의 범주에 의해서만 결정된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

탄소수 2 내지 약 8의 올레핀, 탄소 함량이 동일하거나 유사한 아세틸렌계 불순물 및 임의로 포화된 탄화수소 가스를 포함하는 가스상 혼합물을 표면적이 크고 크롬, 철, 코발트, 니켈, 루테튬, 팔라듐 및 백금으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 원소가 분산되어 있는 지지 재료를 주로 포함하는 입상 흡착제 층을 통하여 통과시켜, 함유되어 있는 아세틸렌계 오염물을 층 속에서 필수적으로 이 수소 부재 대기(dihydrogen-free atmosphere)의 존재하에 흡착제를 사용하여 선택적으로 그리고 가역적으로 흡착시키고/시키거나 착화시킴으로써, 아세틸렌계 불순물을 소정의 수준 미만으로 함유하는 정제된 유출물을 수득하고,

생성된 흡착제 층을 이 수소 함유 환원 가스의 존재하에 재생시켜, 함유되어 있는 아세틸렌계 불순물을 흡착제로부터 배출시킴을 포함하는, 올레핀의 정제방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 흡착제가, 지지 재료 위에 분산되어 있는, 리튬, 나트륨, 칼륨, 아연, 몰리브덴, 주석, 텅스텐 및 이리듐으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 지지 재료가 알루미늄, 실리카, 활성탄, 점토 및 제올라이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 재료이며, BET 가스 흡착법으로 측정된 이의 표면적 범위가 약 10 내지 약 2,000m²/g인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 지지 재료 위에 분산되어 있는 금속이 철, 코발트, 니켈, 아연, 루테튬, 팔라듐, 백금 및 칼륨으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소이며, 흡착제의 분산된 금속 함량 범위가, 흡착제의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.01 내지 약 10중량%인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 가스상 혼합물이 0°C, 760mmHg의 표준 조건에서 측정된 약 0.05 내지 약 20,000hours⁻¹의 시간당 기체 공간 속도 범위에서 입상 흡착제 층을 통하여 통과하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 흡착제가, BET 가스 흡착법으로 측정된 표면적 범위가 약 80 내지 약 500m²/g인 γ 알루미나를 약 90중량% 이상 포함하며, 황 함유 성분을 황 원소로서 계산하여 500중량ppm 미만 함유하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 지지 재료 위에 분산되어 있는 금속이 팔라듐이고, 흡착제의 팔라듐 함량 범위가, 흡착제의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.01 내지 약 10중량%인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 정제되는 가스상 혼합물 속의 올레핀이 주로 에틸렌 또는 프로필렌이고, 가스상 혼합물이 수소를 약 0.5용적ppm 미만 함유하고 수은 함유 성분, 비소 함유 성분 및 황 함유 성분을 약 1용적ppm 미만(각각 원소로서 계산) 함유하며, 층을 통하여 통과하는 동안에 가스상 혼합물의 온도 범위가 약 -35 내지 약 65°C인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 흡착제가, BET 가스 흡착법으로 측정한 표면적 범위가 약 150 내지 약 350m²/g인 γ 알루미나를 약 90중량% 이상 포함하고, 지지 재료 위에 분산되어 있는 금속이 팔라듐이며, 흡착제의 팔라듐 함량 범위가, 흡착제의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.01 내지 약 10중량%인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 일산화탄소 화학흡착법으로 측정한 흡착제의 금속 분산율 값이 10% 이상인 방법.

청구항 11

탄소수 2 내지 약 4의 올레핀 약 99용적% 이상과 탄소 함량 범위가 동일하거나 유사한 아세틸렌계 불순물 약 1 내지 약 1,000용적ppm을 포함하는 가스상 혼합물을 철, 코발트, 니켈, 아연, 루테튬, 팔라듐, 백금 및 칼륨으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속 원소가 분산되어 있고 알루미나, 실리카, 활성탄, 점토 및 제올라이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 지지 재료를 주로 포함하며 BET 가스 흡착법으로 측정한 표면적 범위가 약 10 내지 약 2,000m²/g인 입상 흡착제 층을 통하여 통과시켜 층으로부터 유출물 스트림을 공급하고,

아세틸렌계 불순물의 수준 범위가 유출물 스트림 속에서 약 1용적ppm 이하의 소정의 수준으로 증가할 때까지, 함유되어 있는 아세틸렌계 오염물을 층 속에서 필수적으로 이수소 부재 대기의 존재하에 흡착제를 사용하여 선택적으로 그리고 가역적으로 흡착시키고/시키거나 착화시킨 다음,

생성된 흡착제 층을 이수소 함유 환원 가스의 존재하에 재생시켜, 함유되어 있는 아세틸렌계 불순물을 흡착제로부터 배출시킴을 포함하는, 탄화수소를 열분해하여 제조한 올레핀의 정제방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 흡착제가, 지지 재료 위에 분산되어 있는, 리튬, 나트륨, 칼륨, 아연, 몰리브덴, 주석, 텅스텐 및 이리듐으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 추가로 포함하는 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 지지 재료가 알루미나, 실리카, 탄소, 점토 및 제올라이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된 재료이며, BET 가스 흡착법으로 측정한 이의 표면적 범위가 약 10 내지 약 2,000m²/g인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 지지 재료 위에 분산되어 있는 금속이 철, 코발트, 니켈, 아연, 루테튬, 팔라듐, 백금 및 칼륨으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소이며, 흡착제의 분산된 금속 함량 범위가, 흡착제의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.01 내지 약 10중량%인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 가스상 혼합물이 0°C, 760mmHg의 표준 조건에서 측정한 약 0.05 내지 약 20,000hours⁻¹의 공간 속도 범위에서 입상 흡착제 층을 통하여 통과하는 방법.

청구항 16

제11항에 있어서, 흡착제가, BET 가스 흡착법으로 측정한 표면적 범위가 약 80 내지 약 500m²/g인 γ 알루미나를 약 90중량% 이상 포함하며, 황 함유 성분을 황 원소로서 계산하여 500중량ppm 미만 함유하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 지지 재료 위에 분산되어 있는 금속이 팔라듐이고, 흡착제의 팔라듐 함량 범위가, 흡착제의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.01 내지 약 10중량%인 방법.

청구항 18

제11항에 있어서, 정제되는 가스상 혼합물 속의 올레핀이 주로 에틸렌 또는 프로필렌이고, 가스상 혼합물이 수소를 약 0.5용적ppm 미만 함유하고 수은 함유 성분, 비소 함유 성분 및 황 함유 성분을 약 1용적ppm 미만(각각 원소로서 계산) 함유하며, 층을 통하여 통과하는 동안에 가스상 혼합물의 온도 범위가 약 -35 내지 약 65°C인 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 흡착제가, BET 가스 흡착법으로 측정한 표면적 범위가 약 150 내지 약 350m²/g인 γ 알루미나를 약 90중량% 이상 포함하고, 지지 재료 위에 분산되어 있는 금속이 팔라듐이며, 흡착제의 팔라듐 함량 범위가, 흡착제의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.01 내지 약 10중량%인 방법.

청구항 20

제11항에 있어서, 일산화탄소 화학흡착법으로 측정한 흡착제의 금속 분산율 값의 범위가 약 20 내지 약 80%인 방법.

도면

도면1

