(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0142677
(43) 공개일자 2021년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 5/333 (2006.01) *C07C 11/04* (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 5/3332 (2013.01)
C07C 11/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7033232
(22) 출원일자(국제) 2020년03월19일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년10월14일
(86) 국제출원번호 PCT/US2020/023627
(87) 국제공개번호 WO 2020/191192
국제공개일자 2020년09월24일
(30) 우선권주장
62/821,672 2019년03월21일 미국(US)

(71) 출원인
켈로그 브라운 앤드 루트 엘엘씨
미국 텍사스주 77002 휴스턴 제퍼슨 애브뉴 601
(72) 발명자
톨맨 마이클 제이
미국 77002 텍사스주 휴스턴 제퍼슨 애비뉴 601 켈로그 브라운 앤드 루트 엘엘씨 씨/오
나그베카르 마노즈
미국 77002 텍사스주 휴스턴 제퍼슨 애비뉴 601 켈로그 브라운 앤드 루트 엘엘씨 씨/오
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

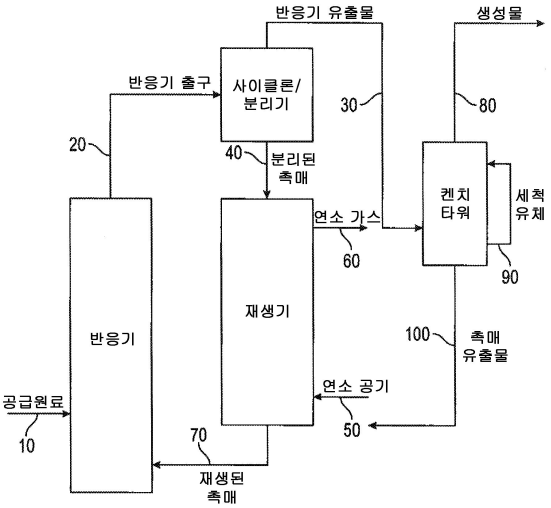
(54) 발명의 명칭 **촉매 파라핀 탈수소화 및 촉매 회수를 위한 방법**

(57) 요 약

2-8 탄소 원자를 갖는 파라핀은 라이저, 유동층 또는 고정층 스윙 반응기에서 소정 반응 조건 하에서, 프로필렌과 같은 경질 올레핀을 생성시키도록 파라핀을 금속 산화물 촉매(들) 와 접촉시킴으로써 탈수소화될 수 있다.

탈수소화 반응에 의해 형성된 반응기 유출물 스트림에 함유된 그 결과로 인한 금속 산화물 촉매 미립자들은 반응기 유출물 스트림을 세척 유체와 접촉시켜 촉매 유출물 스트림을 형성함으로써 회수될 수 있고, 이는 후속적으로 슬러리화되고 여과되어 잠재적인 재사용을 위해 촉매 미립자들을 포획한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07C 11/06 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

파라핀들을 탈수소화하기 위한 방법으로서,

반응기에서 약 0.05초 내지 약 10분 범위의 반응 기간 동안 2-8 탄소 원자들을 갖는 파라핀과 적어도 하나의 금속 산화물 촉매를 접촉시키는 단계를 포함하고;

상기 파라핀은 프로판, n-부탄, 이소부탄 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

상기 금속 산화물 촉매는 아연, 티타늄, 구리, 철, 망간, 알루미늄, 규소, 지르코늄, 세륨, 디스프로슘, 에르븀, 유로퓸, 가돌리늄, 란타늄, 네오디뮴, 프라세오디뮴, 사마륨, 테르븀, 이테르븀, 이트륨, 니오븀, 및 그 조합의 산화물들로 이루어진 군으로부터 선택되고;

상기 금속 산화물 촉매에는 백금 및 크롬이 실질적으로 없는, 파라핀들을 탈수소화하기 위한 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 반응기는 라이저 반응기, 유동층 반응기, 또는 고정층 스윙 반응기인, 파라핀들을 탈수소화하기 위한 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

올레핀을 포함하는 반응기 유출물 스트림을 생성하는 단계를 추가로 포함하는, 파라핀들을 탈수소화하기 위한 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 올레핀은 프로필렌, 에틸렌 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 파라핀들을 탈수소화하기 위한 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 반응은 약 500℃ 내지 약 800℃ 범위의 온도에서 발생하는, 파라핀들을 탈수소화하기 위한 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 반응은 약 0.01 MPa 내지 약 0.02 MPa 범위의 압력에서 발생하는, 파라핀들을 탈수소화하기 위한 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 파라핀은 불활성 희석제 또는 스팀과 상기 반응기에 도입되는, 파라핀들을 탈수소화하기 위한 방법.

청구항 8

촉매 파라핀 탈수소화 반응의 반응기 유출물 스트림으로부터 촉매 미립자들을 회수하기 위한 방법으로서,

a. 반응기에서 2-8 탄소 원자들을 갖는 파라핀과 금속 산화물 촉매를 접촉시키는 단계로서,

i. 상기 파라핀은 프로판, n-부탄, 이소부탄 및 그 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고;

ii. 상기 금속 산화물 촉매는 아연, 티타늄, 구리, 철, 망간, 알루미늄, 규소, 지르코늄, 세륨, 디스프로슘, 에르븀, 유로퓸, 가돌리늄, 란타늄, 네오디뮴, 프라세오디뮴, 사마륨, 테르븀, 이테르븀, 이트륨, 니오븀, 및 그 조합의 산화물들로 이루어진 군으로부터 선택되고;

iii. 상기 금속 산화물 촉매에는 백금 및 크롬이 실질적으로 없는, 상기 금속 산화물 촉매를 접촉시키는 단계;

b. 상기 파라핀과 상기 금속 산화물 촉매를 접촉시킨 후, 금속 산화물 촉매 미립자들을 포함하는 반응기 유출물 스트림을 생성하는 단계; 및

c. 금속 산화물 촉매 미립자들을 상기 반응기 유출물 스트림으로부터 세척 유체 내로 전달하고 냉각된 촉매 유출물 스트림 및 실질적으로 촉매가 없는 생성물 스트림을 형성하도록 상기 세척 유체와 상기 반응기 유출물 스트림을 접촉키는 단계를 포함하는, 촉매 파라핀 탈수소화 반응의 반응기 유출물 스트림으로부터 촉매 미립자들을 회수하기 위한 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

냉각된 상기 촉매 유출물 스트림을 슬러리로 전환시키는 단계를 추가로 포함하는, 촉매 파라핀 탈수소화 반응의 반응기 유출물 스트림으로부터 촉매 미립자들을 회수하기 위한 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 금속 산화물 촉매 미립자들을 분리하도록 상기 슬러리를 하나 이상의 필터들로 지향시키는 단계를 추가로 포함하는, 촉매 파라핀 탈수소화 반응의 반응기 유출물 스트림으로부터 촉매 미립자들을 회수하기 위한 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 슬러리는 금속 산화물 촉매 미립자들을 상기 슬러리로부터 분리하도록 여과 모드로 제 1 필터를 통해 연속적으로 통과되는 한편, 상기 제 1 필터와 평행한 제 2 필터는 분리된 상기 금속 산화물 촉매 미립자를 상기 슬러리로부터 제거하도록 백플러싱 모드로 되는, 촉매 파라핀 탈수소화 반응의 반응기 유출물 스트림으로부터 촉매 미립자들을 회수하기 위한 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 슬러리의 여과는 여과 모드와 백플러싱 모드 사이에서 상기 제 1 필터 및 상기 제 2 필터를 주기적으로 교대시키는 단계를 포함하는, 촉매 파라핀 탈수소화 반응의 반응기 유출물 스트림으로부터 촉매 미립자들을 회수하기 위한 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

분리된 상기 금속 산화물 촉매 미립자들은 촉매 어큐뮬레이터에 축적되는, 촉매 파라핀 탈수소화 반응의 반응기 유출물 스트림으로부터 촉매 미립자들을 회수하기 위한 방법.

청구항 14

제 8 항에 있어서,

상기 반응기 유출물 스트림은 켄치 타워에서 상기 세척 유체와 접촉되는, 촉매 파라핀 탈수소화 반응의 반응기

유출물 스트림으로부터 촉매 미립자들을 회수하기 위한 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 켄치 타워는 증기-액체 접촉 요소들을 갖는, 촉매 파라핀 탈수소화 반응의 반응기 유출물 스트림으로부터 촉매 미립자들을 회수하기 위한 방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 켄치 타워는 세척 오일을 접촉 요소들로 연속적으로 재순환시키기 위한 재순환 루프를 갖는, 촉매 파라핀 탈수소화 반응의 반응기 유출물 스트림으로부터 촉매 미립자들을 회수하기 위한 방법.

청구항 17

제 14 항에 있어서,

상기 세척 유체는 오일 또는 물을 포함하는, 촉매 파라핀 탈수소화 반응의 반응기 유출물 스트림으로부터 촉매 미립자들을 회수하기 위한 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 프로필렌과 같은 경질 올레핀을 생성하도록 파라핀 스트림들을 금속 산화물 촉매(들) 와 반응시킴으로써 파라핀들의 탈수소화를 위한 방법, 및 세척 유체 및 여과를 사용하여 반응기 유출물 스트림으로부터 금속 산화물 촉매 미립자들의 회수를 위한 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 셰일과 비경제성 가스로부터의 알칸들과 파라핀들의 풍부성은, 경질 올레핀들을 생산하도록 보다 비용 효율적인 방법의 개발에 박차를 가해왔고, 그 요구는 최근 몇 년 동안 상당히 증가하였다. 공급원료로서 보다 경질 셰일 응축물들을 사용하는 스팀 크래커 유닛은 에틸렌과 같은 경질 올레핀들의 수요에서의 증가를 충족시키도록 사용되어 왔다. 그러나, 이들 유닛들은 낮은 프로필렌/에틸렌 비 및 낮은 프로필렌 수율로 인해 프로필렌 생산에 대해 부족하다는 것으로 밝혀졌다. 그 결과로서 프로필렌의 목표된 생산을 위한 루틴 찾기는 상당한 관심을 받았다.

[0003] 촉매 탈수소화는 단일 올레핀 생성물에 대한 높은 선택성의 가능성을 제공한다는 것이 밝혀졌다. 프로필렌 및 다른 경질 올레핀들의 제조를 위한 현재의 알칸 탈수소화 방법들은 백금계 및 크롬계 촉매들의 사용을 채용한다. 백금과 연관된 비용 및 크롬의 발암성 특성들을 고려하면, 탈수소화를 위한 방법 동안 양호한 알켄 선택성 및 상응하게 높은 수율을 가질 수 있는 덜 비싸고 덜 독성인 금속 산화물 촉매를 개발할 필요가 있다.

[0004] 라이저 또는 유동층 타입 반응기를 채용하는 알칸 또는 파라핀 탈수소화 방법에 대한 잠재적인 부족한 부분은 탈수소화 반응기를 떠나는 유출물 스트림에서 촉매 미립자의 양이다. 반응기 유출물 스트림과 관련하여, 특히 희석 스팀이 알칸 또는 파라핀의 분압을 낮도록 사용되는 경우, 물 켄치 타워가 반응기 유출물을 냉각하고 그 안의 물을 응축하도록 사용된다. 반응기 유출물 스트림에 함유된 촉매 미립자들은 켄치수로부터 쉽게 분리될 수 없어, 장비에서의 과도한 오염과 결과적으로 높은 유지 비용들을 초래한다. 따라서, 탈수소화 반응기로부터의 유출물 스트림에서 발견되는 촉매 미립자들의 개선된 회수가 또한 필요하다.

발명의 내용

[0005] 하나의 형태에서, 약 0.05초 내지 약 10분 범위의 반응 기간 동안 라이저, 유동층 또는 고정층 스윙 반응기에서 2-8 탄소 원자를 갖는 파라핀과 금속 산화물 촉매를 접촉시킴으로써 파라핀들을 탈수소화하기 위한 방법이 제공된다. 일 실시예에서, 상기 금속 산화물 촉매는 아연, 티타늄, 구리, 철, 망간, 알루미늄, 규소, 지르코늄,

세륨, 디스프로슘, 에르븀, 유로퓸, 가돌리늄, 란타늄, 네오디뮴, 프라세오디뮴, 사마륨, 테르븀, 이테르븀, 이트륨, 니오븀, 및 그 조합의 산화물들로 이루어진 군으로부터 선택되고; 금속 산화물 촉매에는 실질적으로 백금 및 크롬이 없다.

[0006] 라이저 또는 유동층 타입 반응기에서 촉매 파라핀 탈수소화 반응의 반응기 유출물 스트림으로부터 촉매 미립자들 회수하는 방법으로서, 상기 방법은, 2-8 탄소 원자들을 갖는 파라핀과 금속 산화물 촉매를 접촉시키는 단계, 상기 파라핀과 상기 금속 산화물 촉매를 접촉시킨 후, 금속 산화물 촉매 미립자들을 포함하는 반응기 유출물 스트림을 생성하는 단계; 및 금속 산화물 촉매 미립자를 상기 반응기 유출물 스트림으로부터 세척 유체 내로 전달하고 냉각된 촉매 유출물 스트림 및 실질적으로 촉매가 없는 생성물 스트림을 형성하도록 세척 유체와 상기 반응기 유출물 스트림을 접촉키는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0007] 도 1 은 본원에 설명된 종류의 촉매 파라핀 탈수소화 및 촉매 회수를 위한 방법의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 반응기에서 약 0.05초 내지 약 10분 범위의 기간 동안 탈수소화 반응에서 2-8 탄소 원자들을 갖는 파라핀과 하나 이상의 금속 산화물 촉매들을 접촉시키는 것은 프로필렌 및 에틸렌과 같은 소정 올레핀들의 제조를 위해 더 양호하게 선택적으로 유도될 수 있다는 것이 발견되었다. 또한, 라이저 또는 유동층 타입 반응기에서의 마멸로 인해 생성된 금속 산화물 촉매 미립자들이 반응기 유출물 스트림 내에 함유된다는 것이 발견되었다. 이러한 촉매 미립자들은 냉각된 촉매 유출물 스트림 및 실질적으로 촉매가 없는 생성물 스트림을 형성하고, 그 후 냉각된 촉매 유출물 스트림을 필터들의 세트로 여과하여 잠재적인 재사용을 위해 촉매 미립자를 포획하도록 반응기의 유출물 스트림을 세척 유체, 전형적으로 오일 또는 물과 접촉시킴으로서 회수될 수 있다.

[0009] 일 실시예에서, 금속 산화물 촉매(들) 와 접촉되는 파라핀은 프로판, 에탄, n-부탄, 이소부탄, 및 그 조합일 수 있다. 다른 실시예에서, 파라핀은 불활성 희석제 또는 스팀을 갖거나 또는 갖지 않고 반응기에 도입될 수 있다.

[0010] 경질 올레핀 생성물 가스를 생성하도록 파라핀을 탈수소화하는 데 유용한 금속 산화물 촉매들은 다음의 산화물들 중 하나 이상으로 구성될 수 있다: 아연, 티타늄, 구리, 철, 망간, 알루미늄, 규소, 지르코늄, 세륨, 디스프로슘, 에르븀, 유로퓸, 가돌리늄, 란탄, 네오디뮴, 프라세오디뮴, 사마륨, 테르븀, 이테르븀, 이트륨, 또는 니오븀. 비-제한적인 실시예에서, 사용된 금속 산화물 촉매(들) 에는 백금 및 크롬이 실질적으로 없다.

[0011] 상기 설명된 종류의 금속 산화물 촉매들을 사용한 파라핀의 탈수소화 및 반응기 유출물 스트림에서 촉매 미립자들의 회수는, 비제한적인 일 실시예에서, 2-8 탄소를 갖는 파라핀들을 포함하는 파라핀 공급원료 (10) 가 탈수소화 조건 하에 라이저 또는 유동층 반응기에서 하나 이상의 금속 산화물 촉매들과 접촉되는 도 1 에 도시된 방법에 의해 달성될 수 있다. 이러한 방법은 500~800℃ 의 반응 온도, 0.1~1h^{-1} 의 공간 속도, 0.01~0.2 Mpa 의 압력에서 수행될 수 있다. 일 실시예에서, 반응 시간은 약 0.05초 내지 약 10분의 범위일 수 있다. 다른 비제한적인 실시예에서, 파라핀과 금속 산화물 촉매(들) 사이의 탈수소화 반응은 또한 반응기 출구 스트림 (20) 이 형성되는 고정층 스윙 또는 라이저 또는 유동층 반응기에서 수행될 수 있다. 비제한적인 일 실시예에서, 반응기 출구 스트림 (20) 은 그후 반응기 출구 스트림으로부터 촉매를 분리하고 오버헤드 반응기 유출물 스트림 (30) 을 형성하도록 사이클론 또는 분리기 (disengager) 로 보내진다.

[0012] 비-제한적인 실시예에서, 반응기 유출물 스트림 (30) 은 제한 없이 프로필렌 및/또는 에틸렌과 같은 경질 올레핀들을 포함한다. 대량의 촉매는 반응기 내에 보유되거나 사이클론/분리기에서 회수되고, 그후 분리된 촉매 스트림 (40) 으로서 재생기로 보내지고, 재생기는 연소 공기 (50) 를 사용하여 연도 가스 스트림 (60) 및 반응기로 복귀되는 재생된 촉매 스트림 (70) 을 생성한다.

[0013] 그러나, 라이저 또는 유동층 반응기들과 같은 반응기 타입들에서의 마멸로 인해 형성된 일부 촉매 미립자들은 반응기 유출물 스트림 (30) 에 포함될 수 있다. 이들 금속 산화물 촉매 미립자들은 반응기 유출물 스트림 (30) 이 반응기 유출물 스트림으로부터 세척 유체로 금속 산화물 촉매 미립자들을 전달하고 냉각된 촉매 유출물 스트림 (100) 및 실질적으로 촉매가 없는 생성물 스트림 (80) 을 형성하도록 켄치 타워에서 세척 유체 (90), 전형적으로 오일 또는 물과 접촉되는 방법에서 회수될 수 있다. 비제한적인 일 실시예에서, 반응기 유출물 스트림 (30) 은, 제한 없이, 패킹 또는 트레이들과 같은 증기-액체 접촉 요소를 포함하는 켄치 타워에서 세척 유체와 접촉된다. 다른 실시예에서, 켄치 타워는 또한 접촉 요소들로 세척 유체를 연속적으로 재순환시키기

위한 재순환 루프를 가질 수 있다.

[0014] 또 다른 비제한적 실시예에서, 냉각된 촉매 유출물 스트림 (100) 은 후속하여 슬러리로 전환될 수 있고, 그후 금속 산화물 촉매 미립자들을 분리하도록 하나 이상의 필터들로 지향될 수 있다. 일 실시예에서, 슬러리는 금속 산화물 촉매 미립자를 슬러리로부터 분리하도록 여과 모드로 제 1 필터를 통해 연속적으로 통과되는 한편, 제 1 필터와 평행한 제 2 필터는 분리된 금속 산화물 촉매 미립자를 슬러리로부터 제거하도록 백플러싱 모드로 된다. 슬러리의 여과는 여과 모드와 백플러싱 모드 사이에서 제 1 및 제 2 필터를 주기적으로 교대시키는 것을 포함할 수 있다. 여과 후, 분리된 금속 산화물 촉매 미립자들은 촉매 어큐뮬레이터에 수집되어 축적될 수 있다. 그후, 촉매 미립자들은 탈수소화 반응에서 재사용을 위해 준비될 수 있다.

[0015] 전술한 명세서에서, 본 발명은 그 구체적인 실시예를 참조하여 설명되었다. 그러나, 본 명세서는 제한적인 의미보다는 예시적인 것으로 간주되어야 한다. 예를 들어, 파라핀들, 금속 산화물 촉매들, 탈수소화 반응 조건들 및 장비, 및 청구되거나 개시된 파라미터 내에 속하지만, 특정 예에서 구체적으로 확인되거나 시도되지 않는 촉매 미립자 회수 조건들 및 장비는 본 발명의 범위 내에 있을 것으로 예상된다.

[0016] 본 발명은 개시되지 않은 요소의 부재 하에서 실시될 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명은 개시된 요소들을 적절하게 포함하거나, 그들로 구성되거나 또는 본질적으로 구성될 수 있다. 예를 들어, 상기 방법은 약 0.05 초 내지 약 10분 범위의 반응 기간 동안 반응기에서 2-8 탄소 원자를 갖는 파라핀과 금속 산화물 촉매를 접촉시키는 단계를 포함하거나, 단계로 이루어지거나, 또는 본질적으로 이루어질 수 있다.

[0017] 대안적으로, 반응기 유출물 스트림으로부터 촉매 미립자들의 회수는, 2-8 탄소 원자를 갖는 파라핀과 금속 산화물 촉매를 접촉시키는 단계, 금속 산화물 촉매를 파라핀과 접촉시킨 후 금속 산화물 촉매 미립자들을 포함하는 반응기 유출물 스트림을 생성하는 단계, 및 금속 산화물 촉매 미립자를 반응기 유출물 스트림으로부터 세척 유체 내로 전달하고 냉각된 촉매 유출물 스트림 및 실질적으로 촉매가 없는 생성물 스트림을 형성하도록 반응기 유출물 스트림을 세척 유체와 접촉시키는 단계를 포함하거나, 단계로 이루어지거나, 본질적으로 이루어질 수 있다.

[0018] 청구범위 전체에 걸쳐 사용된 용어 "포함하는" 및 "갖는" 은 각각 "포함하지만 이에 제한되지 않음" 및 "갖지만 이에 제한되지 않음" 을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

[0019] 본원에서 사용된 바와 같이, "실질적으로" 라는 단어는 "전체적으로 특정되지 않고 대부분" 이라는 것을 의미한다.

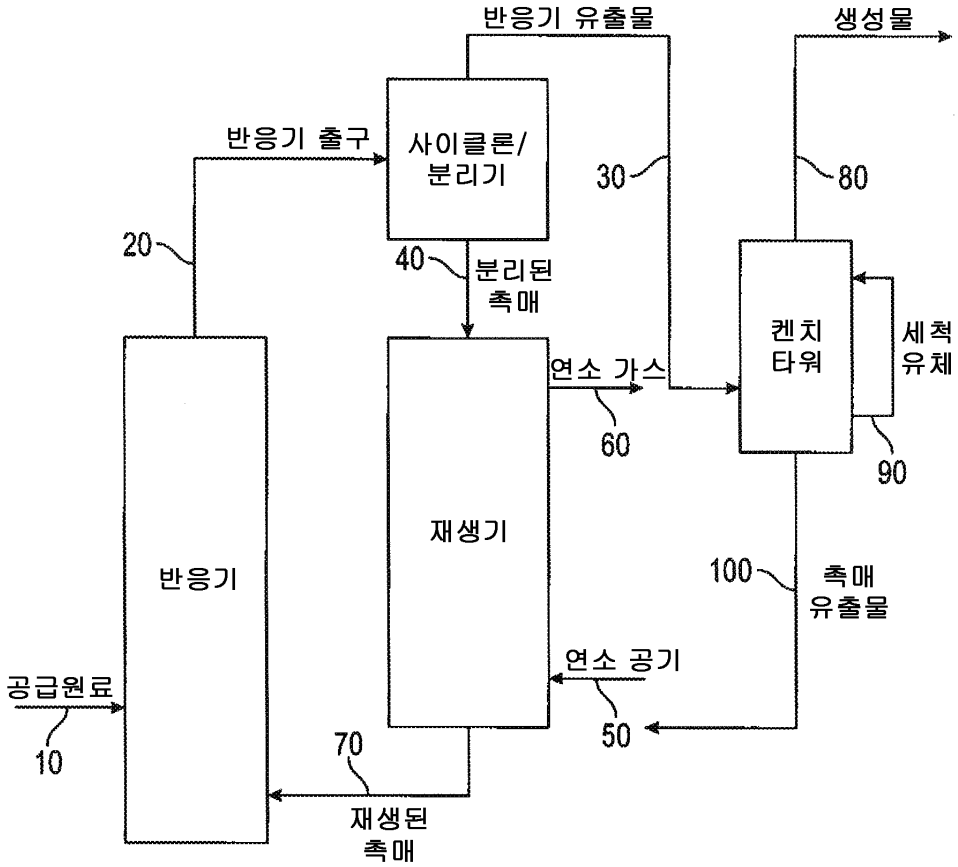
[0020] 본원에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 본문에 명백하게 다르게 나타내지 않는 한 또한 복수 형태들을 포함하도록 의도된다.

[0021] 본원에서 사용된 바와 같이, 주어진 파라미터에 대한 기준에서 용어 "약" 은 언급된 값을 포함하고, 문장 (예를 들어,주어진 파라미터의 측정과 연관된 에러의 정도를 포함함) 에 의해 지시된 의미를 갖는다.

[0022] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 연관된 열거된 아이템들 중 하나 이상의 임의의 그리고 모든 조합들을 포함한다.

도면

도면1


반응기 유출물
생성물
반응기 출구
사이클론/
분리기
30
80
20
40
분리된
촉매
켄치
타워
세척
유체
연소 가스
60
90
재생기
반응기
100
촉매
유출물
연소 공기
공급원료
50
10
70
재생된
촉매