

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁷
B01J 8/00
C10G 45/32

(45) 공고일자 2005년04월06일
(11) 등록번호 10-0457472
(24) 등록일자 2004년11월08일

(21) 출원번호 10-1996-0072716
(22) 출원일자 1996년12월27일

(65) 공개번호 10-1997-0033012
(43) 공개일자 1997년07월22일

(30) 우선권주장 95/15530 1995년12월27일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 앵스띠뛰 프랑세 뒤 빠뜨롤
프랑스공화국, 뒤 말메종 92506, 아브뉴 드 브와 뽀레오 4

(72) 발명자 뽈 미끼뽕꼬
프랑스, 놔시 르 로이, 레지당스 오레 드 말리 25

크리스틴 트라버스
프랑스, 루이 말메종, 뒤 데 꾸드로 25 비스

장 꼬쟁
프랑스, 몰, 루뜨 데르브빌 50

샤를르 까미롱
프랑스, 파리, 뒤 두르느포르 6

장-루끄 노까
프랑스, 루이 말메종, 아브뉴 베르트로 19

프랑스와 몽떼꼬
프랑스, 레 끌레이에 수 브와, 아브뉴 랩 30

장-샤를르 빌타르
프랑스, 발렝세, 뒤 빅토르 위고 95, 레지당스 르 베유 페이유

미셀 도르봉
프랑스, 리용, 플라세 다이나이 2

블래제 디디롱
프랑스, 루이 말메종, 뒤 데 봉스 라이쟁 19 베

(74) 대리인 김성기

심사관 : 김명희

(54) 수소가분배되는반응영역을가진촉매증류영역을포함하는장치

요약

본 발명은 반응 영역과 연결된 증류 영역을 구비한 반응성 증류 장치에 관한 것이다. 상기 반응 영역의 적어도 일부는 상기 증류 영역의 내부에 있으며, 촉매 및 수소를 함유한 하나 이상의 가스 스트림의 존재하에서 공급원료를 전환시키는 하나 이상의 촉매층을 포함하고, 상기 반응 영역의 내부에 있는 각 촉매층은 상기 가스 스트림과 액체가 상승 병류에 의해 관통된다. 또한, 본 발명은 분자당 5개 이상의 탄소원자를 함유하는 탄화수소를 주성분으로 한 혼합물을 포함하는 경 불포화

탄화수소, 주로 올레핀 및 벤젠에 대한 선택적 수소화 반응 및 열역학적 평형에 거의 상응하는 비율로 이소부텐, 또는 1-부텐과 2-부텐을 포함하는 올레핀계 탄화수소를 주성분으로 포함하는 공급원료중에 포함된 1-부텐의 적어도 일부의 수소 이성질화 반응에 관한 것이다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

촉매 셀 및 칼럼내의 셀의 배치를 도시한 개요도.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반응 영역과 연결된 증류 영역을 구비한 반응성 증류 장치에 관한 것이다. 상기 반응 영역의 적어도 일부는 상기 증류 영역의 내부에 있으며, 촉매 및 수소를 함유한 하나 이상의 가스 스트림의 존재하에서 공급원료를 전환시키는 하나 이상의 촉매층을 포함하고, 상기 반응 영역의 내부에 있는 각 촉매층에 상승 병류 방식으로 상기 가스 스트림과 액체가 관통된다. 또한, 본 발명은 분자당 5개 이상의 탄소원자를 함유하는 탄화수소를 주성분으로 한 혼합물을 포함하는 경 불포화 탄화수소, 주로 올레핀 및 벤젠에 대한 선택적 수소화 반응 및 열역학적 평형에 거의 상응하는 비율로 이소부텐, 또한 1-부텐과 2-부텐을 포함하는 올레핀계 탄화수소를 주성분으로 포함하는 공급원료중에 포함된 1-부텐의 적어도 일부의 수소 이성질화 반응에 관한 것이다.

톨루엔 및 크실렌과 같은 중 불포화 화합물의 주목할 만한 수소화 반응 없이, 올레핀 및 벤젠을 비롯한 경 불포화 화합물의 개질생성물의 선택적 수소화 반응외에도, 본 발명의 장치는 평형화되거나 완결될 수 있는 각종 촉매 반응에 적용될 수 있는 바, 촉매 반응은 1종 이상의 반응 생성물이 반응, 보다 구체적으로, 주쇄의 재조직, 이중결합의 치환(수소 이성체화) 또는 주쇄의 재조직에 의한 올레핀 이성체화, 불포화 화합물을 포화 화합물로, 수소화반응, 포화 화합물을 불포화 화합물로, 탈수소화 반응, 및 수소의 존재를 필요로 하는 임의의 반응과 관련된 파라핀 이성질화 반응과 유사한 온도 및 압력 조건하에서 증류에 의해 정제되거나 또는 회석된 상태로 분리될 수 있다.

수소화 반응 촉매는 촉매 증류를 수행하기 위하여 제안된 다른 기술을 사용하는 반응 영역에 배치될 수 있다. 이들 기술은 에테르화 반응용으로 주로 개발되었으며, 이 반응은 균일한 액체상 반응물 및 고체 상 촉매간의 접촉과 관련이 있다. 이들 기술에는 두 종류가 있다. 제 1 유형의 기술에 있어서, 반응 및 증류가 국제 특허 출원 WO-A-90/02603, 미국 특허 제 US-A-4 471 154, US-A-4 475 005, US-A-215 011, US-A-4 307 254, US-A-4 336 407, US-A-4 439 350, US-A-5 189 001, US-A-5 266 546, US-A-5 073 236, US-A-5 215 011, US-A-5 275 790, US-A-5 338 517, US-A-5 308 592, US-A-5 236 663, US-A-5 338 518호 및 유럽 특허 제 EP-B1-0 008 860, EP-B1-0 448 884, EP-B1-0 396 650 및 EP-B1-0 494 550, EP-A1-0 559 511호에 교시된 바와 같이 동일한 물리적 공간에서 동시에 진행된다. 일반적으로, 촉매는 증류 영역의 상부에 유입된 환류물에 의해 발생된 하강하는 액체상과 접촉하는 동시에, 상기 영역의 바닥부에 유입된 재가열 증기에 의해 발생된 상승하는 기체상과 접촉한다. 제 2 유형에 있어서, 촉매는 일반적으로 US-A-4 847 430, US-A-5 130 102 및 US-A-5 368 691에 교시된 바와 같이, 반응 및 증류가 개별적으로 차례로 일어나도록 배치되고, 증류 단계에서 배출된 증기는 실제로 반응 영역내의 임의의 촉매층을 관통하지 않는다.

증류 공급물에 외래 기상 반응물의 첨가를 필요로 하는 모든 화학 반응에 있어서, 이 반응은 촉매 증류를 수행하기 위하여 선택된 기술 유형에 따라 상이한 방식으로 반응 영역에 유입되어야만 한다. 제 1 유형에서, 기상 반응물은 단순히 임의의 높이에서 증류 증기에 첨가하되, 항상 반응 영역에 통과되기 전에 첨가해야 하며, 일반적으로 반응 영역의 하나 이상의 촉매층의 유입구로 첨가해야 한다. 제 2 유형에서, 기상 반응물은 촉매층에서 액체와 기체를 직접 순환시키기 위하여 선택된 옵션에 적합한 방식으로 도입되어야만 한다.

따라서, 장치는 고체 촉매의 존재하에서 액체상 반응물 및 액체중에서 단지 약간 가용성인 기체상 반응물 사이에서 반응(예컨대, 다른 탄화수소와 함께 혼합된 불포화 탄화수소의 수소첨가 반응)이 수행되고, 옵션은 촉매위로 증류 증기의 통과를 회피함으로써 촉매 증류를 수행하고, 액체 및 기체 반응물을 촉매층에 상승 병류 방식으로 순환시키는 것을 포함하는 것이 가장 효율적이다. 제 1 유형에서 촉매 층(들)에 걸친 압력 강하는 수소를 함유한 액체 및 가스 스트림의 친밀 혼합물을 생성하지 못한다. 요컨대, 반응 및 증류가 동일한 물리적 공간에서 동시에 진행되는 유형의 기술에서 액체는 스트림, 즉, 액체의 스트림으로 촉매층을 통해 하강한다. 공급원료의 기화된 분획을 함유하는 기체 분획과 수소를 함유하는 가스 스트림은 기체로 칼럼내의 촉매층을 통해 상승한다. 이러한 배치에서, 시스템의 엔트로피는 더 크고, 촉매층(들)을 가로지르는 압력 강하는 더 낮다. 따라서, 제 1 유형에 따른 작동은 불포화 화합물(들)을 포함하는 액체상으로 수소의 용해를 촉진하지 않는다.

수소화되는 액체 분획과 수소를 포함하는 가스 스트림을 분배하기 위한 특정 장치를 포함하고, 상기 액체 분획 및 상기 가스 스트림은 상승 병류식으로 촉매층을 관통하는 제 2 유형은 기체 분획의 공급물의 부재 및 촉매층(들)에 걸쳐 압력 강하가 가장 큰 조건하에서 수소화 반응에 효과적일 수 있다. 본 발명의 특정 장치에 기인한 압력 강하의 증가는 액체상에서 수소의 가용성을 증가시킬 수 있고, 액체 분획물에서 수소화 반응을 촉진시킬 수 있다.

또한, 불포화 화합물인 벤젠과 올레핀의 독성 문제가 인식되었기 때문에, 일반적으로 가솔린중에 이들 성분의 함량을 감소시키려는 경향이 있다. 벤젠은 발암 특성을 가지며, 대기를 오염시킬 가능성이 있기 때문에 가능한 한 제한되어야 하고, 특히 자동차 연료에서 이들을 배제하는 것이 한 제한 방법이다. 미국에서, 개질된 가솔린은 벤젠을 1% 이상 함유하지 않으며, 유럽에서는 아직 큰 제한은 없으나, 상기 수치로 서서히 접근해야 한다는 주장이 있다. 또한, 올레핀은 오존의 형성을 유발하고, 대기중에서 일어나는 질소 산화물과의 광화학 반응의 사이클중의 대부분의 반응성 탄화수소중 하나로서 인식되어왔다. 공기중의 오존 농도의 증가는 호흡계통의 문제를 야기할 수 있다. 가솔린에 포함된 올레핀의 함량, 특히 가솔린의 조작중 휘발되는 경향이 큰 가장 가벼운 올레핀의 함량을 감소시키는 것이 요망된다.

가솔린중의 벤젠 함량은 가솔린중의 개질생성물 성분의 함량에 따라 크게 좌우된다. 주로 분자당 6 내지 9개의 탄소 원자를 포함하고, 옥탄가가 매우 높은 방향족 탄화수소를 제조하기 위하여 나프타를 촉매 처리한 결과 수득한 개질생성물은 antiknock 특성을 지닌 가솔린을 제공한다. 상술한 바와 같은 독성 때문에, 개질 생성물중의 벤젠 함량을 가능한 한 감소시켜야 한다. 이를 수행하기 위하여 다수의 방법을 고려할 수 있다.

제 1 방법은, 촉매적 개질 유닛으로의 공급 원료를 구성하는 나프타중의 시클로헥산 및 메틸 시클로펜탄과 같은 벤젠 전구 물질의 양을 제한하는 단계로 구성된다. 이로써 개질 유닛으로부터 배출된 유출물중의 벤젠 함량이 저하되긴 하나, 그 함량이 1% 정도로 낮게 저하되어야 하는 경우에는 그 자체로서 충분하지는 않다. 제 2 방법은 벤젠-함유 개질 생성물의 가벼운 분획을 증류를 통해 제거하는 단계로 구성된다. 이 단계에 의하면, 가솔린중에 사용될 수 있는 탄화수소중 약 15% 내지 20% 정도가 손실된다. 제 3 방법은 유출물중에 존재하는 벤젠을 개질 유닛으로부터 추출시키는 단계로 구성된다. 용매 추출법, 추출 증류법, 흡착법 등의 다수의 기술을 주로 사용할 수 있으나, 이들 방법들은 모두 경제적인 방식으로 벤젠을 선택적으로 추출해낼 수 없기 때문에 산업적인 규모로 적용되지 않는다. 제 4 방법은 벤젠을 화학적으로 전환시켜 법적 제한치를 위배하지 않는 성분으로 전환시키는 단계로 구성된다. 에틸렌에 의한 알킬화 반응은, 예를 들어 벤젠을 주로 에틸 벤젠으로 전환시킨다. 그러나, 이러한 반응에서는 상당량의 에너지를 이용하는 분리단계가 필수적으로 수행되는 2차 반응이 일어나므로 비용이 많이 소요된다.

개질 생성물중의 벤젠은 또한 수소첨가 반응을 통해 시클로헥산으로 형성될 수 있다. 톨루엔과 크실렌으로 구성된 탄화수소 혼합물중의 벤젠을 선택적으로 수소화 시키는 것은 불가능하기 때문에, 상기 탄화수소 혼합물을 먼저 분별시켜 벤젠만을 함유한 유분을 분리시킨 후 이것을 수소화시킬 수 있다. 벤젠을 다른 방향족 물질로부터 분리시키는 증류 컬럼의 정류 영역내에 벤젠 수소화 촉매를 구비시킴으로써 장치중에서 이를 절약할 수 있는 방법도 또한 공지되어 있다(Benzene Reduction - 캐리 록 앤드 캐리 길더트, CDTECH -1994- Conference on Clean Air Act Implementation and Reformulated Gasoline -1994.10).

또한, 중합 반응의 이소부텐은 순도가 99% 이상이어야 하며, 단지 미량의 1-부텐 및 2-부텐(수십 중량 ppm)만을 포함할 수 있다. 이소부텐중 불순물의 양이 너무 많은 경우에는, 수득된 중합체의 품질이 열악하며 중합 반응의 수율도 저조하다. 따라서, 분자당 4개의 탄소원자를 포함하는 다른 올레핀 탄화수소는 이소부텐을 함유한 탄화수소 유분으로부터 제거되어야 한다. 1-부텐 및 이소부텐은 그 비점이 상당히 근접하고 있다. 증류에 의한 분리는 단지 격렬한 조치를 취할 때에만 가능하다. 4개의 탄소원자를 포함한 다른 올레핀 탄화수소는 이소부텐으로부터 증류를 통해 제거될 수 있다. 따라서, 고순도 이소부텐의 제조시 주요 문제점은 이소부텐으로부터 1-부텐을 분리시키는 것이다. 그러한 분리과정을 수행하는 데에는 다수의 방법을 사용할 수 있다.

제 1 방법은 황산을 이용한 추출 단계로 구성된다: 먼저 이소부텐을 선택적으로 수화시킨 후 수성 상을 처리함으로써 재생시킨다. 온도 및 농도가 적절히 조절된 경우, 상기 방법을 통해 고순도의 이소부텐을 제조할 수 있다. 그러나, 그 수율은 90%를 초과하지 않고, 추출되 완전하지 못하며 이량체 및 올리고머가 생성됨에 따라 독성 산 찌꺼기의 생성을 야기시킨다. 제 2 방법은 t-부틸 알콜의 메틸 에테르(MTBE)를 크래킹하는 단계로 구성된다: 이소부텐을 메탄올과 반응시켜 C₄ 유분으로부터 추출시킴으로써 MTBE를 형성시킨다. 이어서, MTBE는 산 촉매상에서 메탄올 및 이소부텐으로 크래킹시킨다. 수율은 96% 이상일 수 있다. 생성된 이소부텐은 순도가 높으나, 크래킹 과정동안 형성될 수 있는 디메틸에테르가 제거되어야만 한다. 제 3의 가능한 방법은 t-부틸 알콜(TBA)을 탈수시키는 방법이다. 선행과정에서는 메탄올을 물로 교체시킬 수 있으며, 이로써 TBA가 생성된다. 이어서 TBA를 탈수시킴으로써 이소부텐이 회수된다. 주로 TBA는 프로필렌 옥사이드 시장과 긴밀한 연관성이 있다는 이유로 인해, 이 방법은 실제적으로는 전혀 사용되지 않는다. 상기 방법을 이용할 경우, TBA는 프로필렌 옥사이드의 부산물일 수 있다.

미국 특허 제 A-2 403 672호에는 이소부텐과 1-부텐의 혼합물을 이성질화 및 분별 영역으로 투입시키는 단계로 구성된 상기 혼합물로부터 이소부텐을 분리시키는 방법이 기재되어 있는데, 이때 이성질화 촉매는 또한 증류 기능을 수행하는 팩킹으로서도 작용한다. 이 방법은 증류 효율이 양호하지 않다는 주요 단점을 가지며, 따라서 1-부텐으로부터 이소부텐을 분리시키는 용량면에서도 그저 보통에 지나지 않는다. 이러한 기술에서는, 반응 및 증류과정이 동일한 물리적 공간내에서 동시에 진행된다. 촉매는, 증류 영역의 상부에 유입된 환류물에 의해 생성된 하강 액상과; 증류 영역의 하부로 유입된 재가열 증기에 의해 형성된 상승 증기상과 접촉하고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 반응 영역과 연결된 정류 영역 및 분리 영역을 포함하는 증류 영역과(상기 반응 영역의 적어도 일부는 상기 증류 영역의 내부에 있음), 또한 수소를 함유한 하나 이상의 가스 스트림 및 촉매의 존재하에서 공급 원료를 전환시키는 하나 이상의 촉매층을 포함하는 반응성 증류 장치에 관한 것으로서, 상기 장치는 상기 반응 영역중의 내부에 존재하는 각 촉매층이 상기 가스 스트림과 액체의 상승 병류에 의해 관통되는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 장치는 통상적으로,

· 촉매를 통해 바닥부로부터 상부까지 액체의 대부분을 분배시키는 하나 이상의 수단;

- 상기 증기가 실제로 촉매와 접촉하지 않도록 하기 위하여 촉매층을 통해 바닥부로부터 상부까지 증류 증기의 대부분을 순환시키는 하나이상의 수단; 및
- 촉매를 통해 바닥부로부터 상부까지 가스 스트림의 대부분을 분배시키는 하나이상의 수단을 포함한다.

증류 영역으로 공급된 공급원료는 통상적으로 상기 영역중의 1 높이 이상, 바람직하게는 주로 상기 영역의 단일 높이까지 상기 영역내에 주입된다.

증류 영역은 당업자에게 공지된 바와 같이 통상적으로 플레이트, 느슨한 팩킹 및 팩킹 구조물로 형성된 군중에서 선택된 하나이상의 증류 접촉 수단을 갖춘 하나 이상의 컬럼을 포함하며, 전체 효율이 통상적으로 5이상의 이론치가 된다. 단일 컬럼의 작업이 문제점을 유발시키는 공지된 경우에는, 통상적으로 상기 영역을 분할시켜 2개 이상의 컬럼을 사용하도록 하는것이 바람직한데, 이때 상기 2개 이상의 컬럼을 양말단에 배치하면 이들 컬럼에 의해 상기 영역이 형성되고, 즉 정류 영역, 가능하게는 반응영역과 분리 영역이 상기 컬럼에 걸쳐 분배된다. 실제로, 반응 영역의 적어도 일부가 증류 영역의 내부에 존재하는 경우에는, 정류 또는 분리 영역, 바람직하게는 분리 영역이 통상적으로 반응영역의 내부를 포함하는 컬럼과는 다른 하나 이상의 컬럼이 된다.

촉매층을 통해 바닥부로부터 상부까지 분배 증기를 순환시키는 수단은, 촉매 층이 위치하는 반응 영역 수위를 통과하는데, 즉 반응 영역은 통상적으로 촉매층 내에 위치하지만 상기 촉매층의 가장자리에 위치할 수도 있다.

반응영역은 통상적으로 하나이상의 촉매층, 바람직하게는 2 내지 6개, 보다 바람직하게는 2 내지 4개의 촉매층(들)을 포함하며, 2개 이상의 촉매층이 반응 영역중에 포함되는 경우에는, 이들 2개의 층이 하나이상의 증류 접촉 수단에 의해 분리될 수 있다.

본 발명의 장치는 통상적으로, 전환시키고자 하는 액체의 흐름이 수소를 함유한 가스 스트림과 병류 상태에 있어서 증류 증기가 실제로 반응영역 내부의 임의의 촉매층을 통과하지 않는다(이는, 즉 실제로 상기 증기가 상기 액체로부터 분리됨을 의미한다). 이러한 제 2 유형의 기술은 모든 경우에, 증류 영역내에 있는 반응 영역부의 각 촉매층이 통상적으로, 수소를 함유한 가스 스트림과 반응할 액체 스트림이 상기 층을 통해 병류적으로 순환하는 상태에 있으며, 이러한 순환 과정은 심지어 촉매층 영역중에서 수소를 함유한 가스 스트림과 반응할 액체 스트림이 역류 방식으로 순환하게 되는 경우에도 통상적으로 상승적으로 이루어진다. 그러한 시스템은 통상적으로 반응 영역의 내부에 있는 각 촉매층 중에, 예를 들어 액체 분배기일 수 있는 하나 이상의 액체 분배 장치를 포함한다. 그럼에도 불구하고, 본 발명의 방법에 사용되는 기술이 액체 반응물 사이의 촉매 반응용으로 창안된 경우, 이 방법은 변경되지 않고는 반응물중 하나, 즉 수소가 가스 상태인 촉매 반응에 적합하지 않다. 반응 영역의 내부에 각 촉매층에서는, 통상적으로 예를 들어 후술된 기술을 이용하여 수소를 함유한 가스 스트림을 유입시키는 장치를 부가시킬 필요가 있다.

반응 영역의 내부에 있는 각 촉매층에서, 반응 영역의 내부는, 통상적으로 상기 촉매층 아래에 위치한 하나 이상의 액체 분배 수단, 및 통상적으로 상기 촉매층내 또는 그 아래에 위치한 하나 이상의 가스 스트림 유입 수단을 포함하는데, 상기 가스 스트림 유입 수단은 액체 유입 수단과 근접하는 것이 바람직하다. 한 기술에서는, 가스 스트림을 각 촉매층내로 유입시키는 수단이 촉매층 내에 액체를 분배시키는 수단과 동일하고, 즉 액체 분배 수단의 액체 상류내로(액체의 순환 방향에 대하여) 가스를 유입시키는 수단이 존재한다. 통상적으로 이는, 가스가 액체 분배 수단의 액체 상부 스트림내로 주입됨을 의미한다. 또 다른 기술에서는, 가스 스트림 유입 수단이 거의 액체 분배 수단의 수준으로 위치하고, 가스와 액체는 촉매층 내로 별도로 유입된다. 또 다른 기술에서는, 가스 스트림의 주입 수단이 촉매층의 아래 또는 그 내부에 위치하되, 액체 분배 수단과 그리 멀리 떨어지지 않는 것이 바람직하다.

또한 본 발명의 한 실시태양의 장치는, 상기 스트림의 대부분이 수소이고, 이들 수소의 대부분, 바람직하게는 거의 전량은 증류 영역의 외부에서 제공된 것이다.

본 발명의 장치는 통상적으로, 증류 영역의 내부에 있는 반응 영역의 일부로부터 배출된 공급원료가 인출 지점에서 인출되고, 이것이 증류 영역내에 흐르는, 바람직하게는 정류 영역, 보다 바람직하게는 정류 영역의 중간부를 흐르는 액체의 적어도 일부, 바람직하게는 대부분을 나타내는데, 이때 반응 영역으로부터 배출된 인출물은 적어도 부분적으로, 바람직하게는 대부분이 증류 영역에 거의 근접하게, 즉 통상적으로는 증류 영역과 거의 동일한 높이 또는 바로 위 또는 바로 아래, 대개는 동일한 높이 또는 바로 아래, 즉 상기 인출 지점으로부터 0 내지 4의 이론단 범위에 있는 높이에 상응하는 거리에 위치한 바로 아래로 재-유입됨으로써 계속적으로 증류가 이루어지도록 한다. 따라서, 증류 영역의 내부에 있는 반응 영역 부분에서는, 액체가 증류 영역의 내부에 있는 반응 영역의 일부에서 유동되어 자연적으로 인출되며, 증류 영역의 내부에 있는 반응 영역의 일부로부터 액체가 유동됨에 따라 증류 영역으로의 액체의 재유입이 자연적으로 이루어진다.

통상적으로, 본 발명의 장치는 1 내지 4개의 인출부(들)를 포함하는데, 이것은 반응 영역에 증류 영역의 내부에 완전히 들어가지 않는 경우 반응 영역의 외부로 공급해준다. 통상적으로, 부분적으로 또는 완전히 반응할 액체는 먼저 반응 영역의 외부에서 순환한 후 상기 영역의 내부를 순환한다. 이 두 경우가 모두 가능하다. 첫 번째 경우에는, 반응 영역의 외부로 단일 인출부를 통해 공급한 후, 상기부가 2개 이상의 반응기를 포함하는 경우, 이들을 직렬로 또는 병렬로 배치한다. 보다 바람직한 두 번째 경우에는, 반응영역의 외부는 2개 이상의 인출부에 의해 공급된다.

본 발명의 바람직한 실시양태중 하나의 장치는, 반응 영역이 증류 영역의 내부에 완전히 들어간다.

본 발명의 장치의 바람직한 실시태양에서, 촉매는 미국 특허 제 A-5 368 691호에 정의된 기본 장치에 기재된 바와 같이 반응 영역내에 배치되며, 기저부에 규칙적으로 분배된 각 촉매층에, 예를 들어 후술된 기술중 하나를 이용하여 수소를 함유한 가스 스트림이 공급되도록 배열되어 있다. 이러한 기술을 이용하면, 증류 영역이 1개의 컬럼을 포함하는 경우, 및 반

응 영역이 완전히 상기 컬럼내에 있는 경우, 증류 영역내에 있는 각 촉매층중에 포함된 촉매는 이어서 증류 영역의 상부에 도입된 환류물에 의해 형성된 상승 액체 상과 접촉하고, 또한 상기 액체 상과 동일한 방향으로 순환하는 수소와 접촉하여, 본배 영역을 통해 하나 이상의 특수 장착된 분연구를 통과함에 따라 증류를 통해 배출된 증기상과의 접촉은 방지된다.

본 발명은 또한 공급 원료의 처리 방법에 관한 것으로서, 상기 공급원료의 대부분은 분자당 5 이상, 바람직하게는 5 내지 9 개의 탄소원자를 포함하는 탄화수소로 구성되며, 벤젠을 비롯하여 분자당 6개 이하의 탄소원자를 포함하는 하나 이상의 불포화 화합물을 포함하고; 상기 처리 방법은 적어도 부분적으로 상기 증류 영역의 내부에 있는 수소화 반응 영역과 연결된 분리 영역 및 정류 영역을 포함하는 증류 영역 내에서 상기 공급 원료를 처리하고, 이때 분자당 6개 이하의 탄소를 포함하는 공급원료중의 불포화 화합물 즉, 공급원료에 포함되어 있으며 분자당 6개 및 그 보다 작은수의 탄소를 포함하는 화합물 중 적어도 일부, 바람직하게는 대부분은 수소를 함유한 하나 이상의 가스 스트림(대부분을 차지) 및 수소화촉매의 존재하에 수소화됨에 따라, 분자당 6개 이하의 탄소원자를 포함하는 불포화 화합물 함량이 낮은 유출물을 증류 영역의 헤드부로부터 배출시키고, 또한 분자당 6개 이하의 탄소원자를 포함하는 불포화 화합물 함량이 낮은 유출물을 증류 영역의 바닥부로부터 배출시키며, 수소화 영역의 내부에 각 촉매층은 상기 가스 스트림과 액체의 상승 병류에 의해 관통되고, 촉매 층은 실제로 증류 증기에 의해 관통되지 않는다.

수소첨가 반응 영역은 적어도 부분적으로 공급원료 중의 벤젠을 수소화시키되, 통상적으로 헤드부 유출물중의 벤젠의 농도는 설정 농도와 기껏해야 동일하도록 이루어지며, 상기 반응 영역은 공급원료중에 존재할 수 있는 분자당 6개 이하의 탄소원자를 포함하는 각 불포화 화합물(벤젠 제외)의 적어도 일부, 바람직하게는 대부분을 수소화시킨다.

본 발명의 방법에는 본 발명의 장치를 이용하는 것이 바람직하다.

증류 영역 및 가스 스트림의 특성, 반응 영역등은 본 발명의 장치에 대해 상기에 기술되었다.

본 발명의 방법의 한 실시예에 있어서는, 증류 영역의 바닥부 유출물이 상기 영역의 헤드부 유출물과 혼합된다. 이러한 경우, 필요에 따라 안정화 시킨후에 수득된 혼합물을 직접 연료로서 사용하거나 연료 분획에 혼합시켜 사용한다.

본 발명의 방법을 이용한 수소화 과정을 수행하는 데에는, 원하는 벤젠 전환율에 필수적인 수소의 이론적 몰 비율이 3이다. 수소화 영역 이전 또는 그 영역내로 주입된 수소의 양은 임의로는 이러한 화학량론적 양에 비해 과량이며, 공급원료 중의 벤젠 이외에도, 공급 원료중에 존재하는 분자당 6개 이하의 탄소원자를 포함한 각 불포화 화합물이 수소화되어야 하는 경우에는 더욱 그러하다. 과량의 수소가 존재하는 조건하에서는, 예를 들어 후술된 기술중 하나를 이용하여 과량의 수소를 제거하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 증류 영역이 헤드부로부터 배출된 과량의 수소는 회수되어 촉매적 개질 유닛과 연결된 압출 단계의 상류에 주입되고, 상기 유닛의 수소와 혼합되는데, 이때 상기 유닛은 저압(즉, 통상적으로 8바아 미만의 압력)에서 작동하는 것이 바람직하다. 이러한 과량의 수소는 또한 회수된 후, 압축되어 다시 반응 영역에 사용된다.

본 발명의 반응 영역에 사용된 대부분, 바람직하게는 거의 전부의 수소는 통상적으로 증류 영역의 외부에서 제공된 것이다. 이것은 50 부피% 이상의 순도, 바람직하게는 80 부피% 이상, 보다 바람직하게는 90 부피% 이상의 순도를 가진 수소를 생성시키는 임의의 원료로부터 제공될 수 있다. 예를 들어, 촉매적 개질 공정, PSA(가압 스윙 흡착), 전기화학적 생성, 증기 크래킹 또는 증기 개질과정에서 산출된 수소를 사용할 수 있다.

본 발명의 방법에서 수소화 영역의 작업 조건은 증류시 사용된 작업 조건과 연결되어 있다. 증류는 통상적으로 2 내지 20 바아, 바람직하게는 4 내지 15바아, 보다 바람직하게는 4 내지 10바아(1바아 = 10^5 Pa)의 압력에서 수행하고, 이때 환류비는 1 내지 10, 바람직하게는 3 내지 6이다. 헤드부 영역의 온도는 통상적으로 40℃ 내지 180℃이고, 바닥부 영역의 온도는 통상적으로 120℃ 내지 280℃이다. 수소화 반응은 가장 통상적으로 증류 영역의 헤드부와 바닥부의 중간, 즉 100℃ 내지 200℃의 온도, 바람직하게는 120℃ 내지 180℃의 온도, 및 2 내지 20바아, 바람직하게는 4 내지 10바아의 압력의 조건하에 수행한다. 수소화된 액체는 수소와 함께 공급되고, 이 유속은 상기 액체중의 벤젠 농도 및 보다 통상적으로는 증류 영역으로 배출된 공급 원료중 분자당 6개 이하의 탄소원자를 포함한 불포화 화합물의 농도에 따라 달라진다. 이 유속은 통상적으로 일어나는 수소화 반응(수소화 반응 공급원료중에 포함된 벤젠과 분자당 6개 이하의 탄소원자를 포함하는 다른 불포화 화합물의 수소화 반응)의 화학량론적 양에 상응하는 유속과 적어도 동일하며, 최대로는 화학량론적 양의 10배에 상응하는 유속, 바람직하게는 6배 이하, 보다 바람직하게는 3배 이하의 유속에 상응한다.

수소화 영역의 일부가 증류 영역의 외부인 경우에, 상기 외부에 배치된 촉매는 당업자에게 공지된 임의의 기술을, 증류 영역의 작업 조건과 무관하거나 또는 무관하지 않을 수 있으나, 무관한 것이 바람직한 작업 조건(온도, 압력 등)하에서 이용할 수 있다. 증류 영역의 외부에 있는 수소첨가 영역의 일부에서, 작업 조건은 통상적으로 다음과 같다. 수소화 단계에 요구되는 압력은 통상적으로 1 내지 60 바아의 절대 압력, 바람직하게는 2 내지 50 바아, 보다 바람직하게는 5 내지 35 바아이다. 수소화 영역의 작업 온도는 통상적으로 100℃ 내지 400℃, 바람직하게는 120℃ 내지 350℃, 보다 바람직하게는 140℃ 내지 320℃이다. 촉매에 대해 계산된 상기 수소화 영역내의 공간 속도는 통상적으로 1 내지 50 h^{-1} , 보다 구체적으로는 1 내지 30 h^{-1} (시간당 공급원료의 부피/촉매의 부피)이다. 일어나는 수소화 반응의 화학량론적 양에 상응하는 수소 유속은 상기 화학량론적 양의 0.5 내지 10배, 바람직하게는 1 내지 6배, 보다 바람직하게는 1 내지 3배이다. 그러나, 온도 및 압력 조건은 또한 본 발명의 영역에서 이탈됨이 없이 증류 영역의 헤드부 및 바닥부에 설정된 범위내에 있을 수 있다.

보다 통상적으로, 증류 영역에 대한 수소화 영역의 위치와는 무관하게, 본 발명의 수소화 영역에 사용된 촉매는 니켈 및 백금으로 구성된 군중에서 선택된 하나 이상의 금속을 포함하며, 이들은 그 자체로 사용되거나 또는 지지체상에 증착시켜 사용하는 것이 바람직하다. 금속은 통상적으로 그 전체량의 50 중량% 이상이 환원된 형태이다. 그러나, 당업자에게 공지된 임의의 다른 수소화 촉매도 또한 사용할 수 있다.

백금을 사용하는 경우, 촉매는 이의 0.2 내지 2 중량%에 해당하는 비율로서, 1종 이상의 할로젠을 포함한다. 염소 또는 불소, 또는 이들 혼합물을 총 촉매 중량의 0.2 내지 1.5 중량%의 범위 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 백금을 함유한 촉매

를 사용하는 경우에는, 백금 결정체의 평균 크기가 60×10^{-10} m 이하, 바람직하게는 20×10^{-10} m 미만, 보다 바람직하게는 10×10^{-10} m 미만인 촉매를 통상적으로 사용한다. 또한, 백금의 총 비율은 통상적으로 총 촉매 중량의 0.1 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.6 중량%이다.

니켈을 사용하는 경우, 니켈의 비율은 촉매 총 중량의 5 내지 70 중량%, 보다 구체적으로는 10 내지 70 중량%, 바람직하게는 15 내지 65 중량%이다. 또한, 촉매는 통상적으로, 니켈 결정체의 평균 크기가 100×10^{-10} m 미만, 바람직하게는 80×10^{-10} m, 보다 바람직하게는 60×10^{-10} m 미만인 것을 사용한다.

지지체로는 통상적으로 알루미늄, 실리카-알루미늄, 실리카, 제올라이트, 활성 목탄, 점토, 알루미늄 시멘트, 희토류 산화물 및 알칼리 토류 산화물로 구성된 성분을 단독으로 또는 혼합물로서 사용한다. 비 표면적이 30 내지 300 m²/g, 바람직하게는 90 내지 260 m²/g 인 알루미늄 또는 실리카를 주성분으로 하는 지지체를 사용하는 것이 바람직하다.

최종적으로, 본 발명은 이소부텐, 1-부텐 및 2-부텐을 비롯하여 분자당 4개의 탄소원자를 포함하는 올레핀 탄화수소를, 열역학적 평형 상태에 거의 상응하는 비율로서 주성분으로 포함하는 공급원료의 처리 방법에 관한 것으로, 이때 상기 공급원료는 수소이성질화 반응 영역과 연결된 분리 영역 및 정류 영역을 포함하는 증류 영역에서 처리되고, 상기 반응 영역은 적어도 부분적으로 상기 증류 영역의 내부에 존재하며 하나 이상의 촉매층을 포함하는데, 이때 1-부텐의 적어도 일부, 바람직하게는 대부분의 이성질화 반응이 수소이성질화 촉매 및 수소를 바람직하게는 주성분으로 포함하는 가스 스트림의 존재하에 수행되며, 이로써 고순도의 이소부텐 함량이 높은 유출물이 증류 영역 헤드부에서 유출되며 이소부텐이 고갈된 유출물이 바닥으로부터 유출된다. 상기 방법은 수소이성질화 영역의 내부에 있는 각 촉매층이 상기 가스 스트림 및 액체의 상승하는 병류에 의해 관통하며 실제로 증류 증기에 의해 관통되지 않는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 방법은 바람직하게는 본 발명의 장치의 이용을 포함한다.

증류 영역에 공급된 공급 원료는 통상적으로 상기 영역의 적어도 한 수위, 바람직하게는 주로 상기 영역의 단일 수위까지 공급된다. 이것은 주입시 1-부텐/2-부텐 열역학적 평형에 거의 상응하는 비율이다. 본 발명의 방법의 바람직한 수행시에는, 이소부텐 및 1-부텐을 비롯한 분자당 4개의 탄소원자를 포함하는 올레핀 탄화수소를 주성분으로 하는 유분을 제1 수소이성질화 영역에서 처리함으로써 상기 유분으로부터 공급 원료를 수득한다. 이때, 상기 제1 수소이성질화 영역은 통상적으로 연결된 증류 영역의 외부에 있는 수소이성질화 반응 영역의 임의부와는 무관하며, 상기 제1 수소이성질화 영역에서 배출된 유출물의 대부분은 공급 원료(명세서에 후술된 정의에 따르면 제1 또는 제2)로서 작용하며 증류 영역으로 공급된다. 공급 원료가 다중 불포화 화합물, 대개는 디엔 및/또는 아세틸렌을 포함하는 경우에는, 화합물을 제1 수소이성질화 영역에서 부텐으로 전환시킨 후 증류 영역으로 유입시키는 것이 바람직하다. 그러나, 1-부텐 및 2-부텐이 올레핀 C₄ 탄화수소를 주성분으로 가진 유분으로부터 열역학적 평형에 거의 상응하는 비율로 존재하는 공급 원료를 제조할 수 있는 임의의 다른 기술도 또한 본 발명의 영역 내에 포함되는 것이다.

증류-반응 영역의 상류에 위치한 제1의 임의의 수소이성질화 반응 영역에서는, 다중 불포화 화합물, 대개는 부탄디엔과 같은 디엔의 적어도 부분적인 선택적 수소 첨가 반응 및 1-부텐에서 2-부텐으로의 적어도 일부의 수소이성질화 반응이 수행된다. 이것은 통상적으로 1 내지 4개의 촉매층을 가지는 것이 바람직한 수소이성질화 촉매를 포함하는 하나 이상의 촉매 수소이성질화층을 포함하며; 2개 이상의 촉매층이 반응 영역 내에 포함된 경우에는, 이들 2개의 층이 2개 이상의 반응기에 걸쳐 직렬로 또는 병렬로, 바람직하게는 직렬로 분배되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 제1 반응 영역은 1개 이상의 촉매층, 바람직하게는 단지 1개의 촉매층을 포함한다. 본 발명의 방법의 바람직한 수행시에는, 상기 제1 반응 영역이 통상적으로 하나 이상, 바람직하게는 단지 1개의 촉매층을 직렬로 포함하는 2개의 반응기를 포함한다. 반응 영역이 2개 이상의 반응기를 포함하는 경우에는, 제1 반응 영역 중의 하나 이상의 반응기로부터 제1 영역으로의 유출물의 적어도 일부를 통상적으로 한 반응기의 주입구, 바람직하게는 상기 반응기의 주입구로 순환시킨 후, 수소-함유 기체상 화합물을 주입시키는 것이 바람직하다. 또한, 제1 영역 자체 주위, 즉 통상적으로 상기 영역의 제1 반응기 주입부까지 재순환시킨 후, 수소 함유 기체상 화합물을 주입하는 것이 바람직할 수 있으며; 예를 들어, 2개의 반응기에서는 제2 반응기로부터 배출된 유출물의 적어도 일부가 제1 반응기의 주입부로 재순환된다. 이로써, 제1 반응 영역으로부터 유출된 유출물 중의 다중 불포화된 화합물 농도가 유리하게 저하될 수 있다.

제1 수소이성질화 영역(존재하는 경우)의 작업 조건은 통상적으로 다음과 같다: 촉매는 후술될 수소이성질화 영역의 촉매와 동일하다. 압력은 통상적으로 4 내지 40 바아(1바아 = 0.1MPa), 바람직하게는 6 내지 30 바아이다. 온도는 통상적으로 10 내지 150°C, 바람직하게는 20 내지 100°C이다. H₂/탄화수소의 몰비는 통상적으로, 다중 불포화 화합물, 예를 들어 부탄디엔의 거의 완전한 전환 및 1-부텐의 2-부텐으로의 충분한 이성질화가 제한된 알칸 형성과 함께 이루어지도록 조절된다.

증류 영역과 연결된 수소이성질화 반응 영역은 통상적으로 수고이성질화 촉매를 포함하는 하나 이상의 촉매 수소이성질화층, 바람직하게는 2 내지 4, 보다 바람직하게는 2 내지 6개의 촉매층을 포함한다; 2개 이상의 촉매층이 상기 증류 영역에 포함된 경우에는, 이들 2개의 층이 하나 이상의 증류 접촉 수단에 의해 분리되는 것이 바람직하다. 수소이성질화 반응 영역은, 공급원료중에 존재하는 적어도 일부, 바람직하게는 대부분의 1-부텐을 2-부텐(시스 및 트랜스)으로 적어도 부분적으로 수소화이성질화시킴에 따라, 통상적으로 증류 영역으로부터 헤드부 유출물 중의 1-부텐 농도가 최대치가 된다.

본 발명의 방법에 사용된 증류 영역은 상기된 바와 동일하다.

주 공급원료를 증류 영역에 공급하는 것 이외에도 본 발명의 방법의 바람직한 실행시에는, 제1의 임의의 수소이성질화 반응 영역과 같은 수소이성질화 반응 영역으로부터 산출되거나 또는 산출되지 않을 수도 있으며, 증류 영역으로의 주 공급원료의 공급과는 무관하거나 또는 그렇지 않을 수도 있는 2차 공급 원료(주 공급원료에 비해 제2 공급원료임)가 공급된다. 제2공급원료는 통상적으로 하나 이상의 이소부텐, 1-부텐 및 2-부텐을 열역학적 평형상태에 거의 상응하는 비율로 포함하는 C₄ 유분으로서, 통상적으로 미정제 C₄ 유분 또는 1-라피네이트와 같은 증기 크래킹 공정 또는 촉매적 크래킹으로부터

터 산출되고; 통상적이면서 바람직하게는 제2 공급 원료가 다중 불포화 화합물이 거의 함유되지 않고 1-부텐 함량이 주요 공급 원료중의 1-부텐 함량보다 낮은 C_4 유분이다. 제2 공급원료 중의 불포화 화합물의 함량이 높은 경우에는, 공급원료를 선택적 수소화 영역에서 처리한 후 증류 영역으로 유입시키는 것이 바람직하다.

주 공급원료가 단일 유입 높이로 유입되는 경우, 제2 공급원료는 통상적으로 증류 영역의 하나 이상의 유입 높이, 바람직하게는 단일 유입 높이로 유입되며, 상기 유입 높이는 제2 공급 원료의 조성고 관련이 있다. 따라서, 제1 예에서, 제2 공급원료는 이소부텐 함량이 상당히 높을 수 있고, 1-부텐은 주요 공급 원료에 함유된 1-부텐의 1.5배 미만으로 함유할 수 있는데, 이러한 경우 제2 공급 원료는 주요 공급 원료가 유입되는 수준의 상부에 위치한 단일 수준에 유입되는 것이 바람직하다. 제2 예에서, 제2 공급물은 1-부텐을 거의 함유하지 않고, 이러한 경우 제2 공급원료는 주요 공급 원료가 유입되는 수준보다 아래에 위치한 단일 수준으로 유입되는 것이 바람직하다. 주요 공급원료는 증류 영역내로 유입되기 전에 제2 공급원료와 혼합될 수 있다.

증류 영역과 연결된 수소이성질화 반응 영역은 통상적으로 하나 이상의 촉매적 수소이성질화 층, 바람직하게는 2 내지 6 개, 보다 바람직하게는 2 내지 4개의 촉매층을 포함한다; 2개 이상의 촉매층이 증류 영역내에 포함된 경우에는, 이들 2개의 층이 하나 이상의 증류 접촉 수단에 의해 임의로 분리된다. 수소이성질화 반응 영역은 공급 원료중에 존재하는 1-부텐의 적어도 일부, 바람직하게는 대부분을 2-부텐(시스 및 트랜스)으로 적어도 부분적으로 수소이성질화 반응시켜, 통상적으로 증류 영역의 상부 유출물 중의 1-부텐 농도가 소정의 값 중 최대치로 된다.

본 발명의 방법은 통상적으로, 수소이성질화 영역의 내부에 있는 각 촉매층 내에서 수소이성질화 될 액체의 흐름이 수소 함유 가스 스트림의 흐름과 병류 관계이며, 증류 증기는 실제로 반응 영역의 내부에 있는 임의의 촉매층을 관통하지 않는다(이는, 증기가 수소이성질화될 액체로부터 실제로 분리되어 있음을 의미한다). 증류 영역의 내부에 있는 반응 영역 일부의 각 촉매층은 통상적으로, 수소 함유 가스 스트림과 반응할 액체 스트림이 층에 걸쳐 병류적으로 통상적으로 상승하면서 순환하도록 배치되고, 심지어 촉매 증류 영역 전체에서도 수소함유 가스 스트림과 반응할 액체 스트림이 역류적으로 순환하도록 배치된다. 그러한 시스템은 통상적으로, 예를 들어 반응 영역의 내부에 있는 각 촉매층에 대한 액체 분배기일 수 있는 하나 이상의 액체 분배 장치를 포함한다. 가스 스트림 분배 및 액체 분배용 분배 장치는 전술한 바 있다.

본 발명은 일반적으로 수소이성질화 반응 영역의 모든 부분, 내부 또는 경우에 따라서는 외부에 있어서, 공급원료는 인출 높이에서 인출되어 증류 영역에서 유동하는, 바람직하게는 정류 영역에서 유동되고, 더욱 바람직하게는 정류 영역의 중간 높이에서 유동하는 액체(환류물)의 적어도 일부분, 바람직하게는 대부분을 제공하고, 수소이성질화 반응 영역의 유출물은 적어도 부분적으로, 바람직하게는 대부분 증류 영역으로 재주입됨으로써, 증류의 연속성을 확보할 수 있도록 되어 있다. 증류 영역의 외부인 반응 영역의 임의 선택 부분에 대해서는, 증류 영역의 유출물의 재주입을 거의 부근에서, 즉, 실질적으로 동일한 높이거나 바로 위 또는 바로 아래에서, 통상 동일한 높이 또는 바로 위, 즉, 인출 지점, 바람직하게는 상기 인출 지점으로부터 0 내지 4개의 이론단의 범위내에 있는 높이에 상당하는 거리에 위치한 높이에서 수행하여, 증류의 연속성을 확보한다. 증류 영역에 대하여 내부에 존재하는 반응 영역의 일부분에 있어서는, 액체(환류물) 인출이 증류 영역에 대한 내부인 반응 영역의 일부분에서의 유동에 의해 자연적으로 발생하며, 유출물의 증류 영역으로의 재주입 또는 증류 영역에 대한 내부의 반응 영역으로부터의 액체의 유동에 의해 자연적으로 발생한다.

일반적으로, 수소이성질화 반응 영역이 완전히 증류 영역에 대한 내부가 아닐 경우에는, 본 발명의 방법은 수소이성질화 영역의 외부에 공급되는 1 내지 6개, 바람직하게는 2 내지 4개의 인출 물질을 포함한다. 이러한 경우에, 수소이성질화시키 고자 하는 액체는, 부분적으로 또는 완전히, 먼저 수소이성질화 영역의 외부에서 순환한 후에, 그 영역의 내부에서 순환한다. 이때 2가지 경우가 가능하다. 첫번째 경우에 있어서는, 반응 영역의 외부에 단일의 인출물질이 공급되므로, 상기 부분이 2개 이상의 반응기를 포함할 경우에, 이들은 직렬로 또는 병렬로 배치된다. 바람직한 두 번째 경우에 있어서는, 수소이성질화 영역의 외부에 2개 이상의 인출 물질이 공급된다. 주어진 인출물질이 공급되는 수소이성질화 영역의 외부의 일부분은, 그 외부가 2개 이상의 인출물질을 포함할 경우, 통상 하나 이상의 반응기, 바람직하게는 단일의 반응기를 포함한다. 상기 외부의 일부분이 2 이상의 반응기를 포함할 경우에, 증류 영역에 대한 외부인 각각의 반응기에는 일반적으로, 바람직하게는 단일의 재주입 높이와 연결된 단일의 인출물질이 공급되며, 상기 인출물질은 다른 반응기(들)에 공급된 인출물질과는 상이하다.

본 발명의 바람직한 실시예에서, 본 발명의 방법은 수소화 영역이 증류 영역에 대해 완전히 내부에 존재하도록 구성된다.

1-부텐의 수소이성질화에 사용되는 수소의 대부분, 바람직하게는 거의 전부는 증류 영역 외부로부터 유래한다. 또한 이는 50 부피% 이상의 순도, 바람직하게는 80 부피% 이상의 순도, 더욱 바람직하게는 90 부피% 이상의 순도로 수소를 생성하는 임의의 공급원으로부터 유래할 수도 있다. 일례로서, 촉매적 개질 공정으로부터, PSA(압력 스윙 흡착), 전기화학적 발생, 증기 크래킹 또는 증기 개질로부터 유래한 수소를 사용할 수 있다.

증류 영역에 대한 내부인 수소이성질화 영역의 부분에서 작동 조건은 증류에 사용된 작동 조건과 연관되어 있다. 증류는 일반적으로 바닥부 생성물 중의 이소부텐의 양을 극소화하는 방식으로 수행되어 공정으로부터 얻어지는 이소부텐의 수율을 극대화시키고 헤드부 생성물 중의 2-부텐 및 1-부텐의 양을 극소화시켜서 헤드부에서 고순도 이소부텐을 생성시킨다. 증류는 통상 2 내지 30 바아 범위, 바람직하게는 4 내지 15 바아 범위, 더욱 바람직하게는 4 내지 10 바아 범위의 압력하에서, 1 내지 30 범위, 바람직하게는 5 내지 20 범위의 환류 비율을 사용하여 수행한다. 그 영역의 헤드부 온도는 0 °C 내지 200 °C 범위이고, 그 영역의 바닥부 온도는 통상 5 °C 내지 250 °C 이다. 수소이성질화 반응은 통상 증류 영역의 헤드부와 바닥부에서 설정된 조건 사이의 중간인 조건하에서, 20 °C 내지 150 °C 범위, 바람직하게는 40 °C 내지 80 °C 범위의 온도, 및 2 내지 30 바아 범위, 바람직하게는 4 내지 15 바아 범위, 더욱 바람직하게는 4 내지 10 바아 범위의 압력하에서 수행한다. 수소이성질화되는 액체에는 수소를 포함하는, 바람직하게는 수소를 주성분으로 하는 가스 스트림이 공급된다.

수소이성질화 영역이 증류 영역에 대하여 외부인 부분을 포함할 경우에는, 상기 외부의 부분에 장착된 촉매는 통상적으로 증류 영역내의 작동 조건과 무관한 작동 조건(온도, 압력)하에 당업자에게 공지된 임의의 기법을 사용할 수 있다. 증류 영역에 대한 외부인 수소이성질화 영역의 임의 부분에서, 작동 조건은 일반적으로 다음과 같다. 수소이성질화 단계에 필요한 압력은 약 1 내지 40 바아(절대 압력) 범위, 바람직하게는 약 2 내지 30 바아 범위, 더욱 바람직하게는 약 4 내지 25 바아 범위이다. 수소이성질화 영역의 작동 온도는 통상 약 20 °C 내지 150 °C 범위, 바람직하게는 약 40 °C 내지 100 °C 범위, 더욱 바람직하게는 약 40 °C 내지 80 °C 범위이다. 촉매에 대하여 순환되는 상기 수소이성질화 영역내의 공간 속도는 통상

약 1 내지 100 h^{-1} , 더욱 바람직하게는 약 4 내지 50 h^{-1} 범위이다. (시간당 공급원료 부피/촉매 부피). 상응하는 수소 유속은 수소이성질화 영역내로 유입될 때 H_2 /탄화수소 몰 비율이 바람직하게는 약 10^{-5} 이상이 될 정도이다. 이 비율은 통상 약 10^{-5} 내지 약 3이며, 대개 약 10^{-3} 내지 약 1이다. 그러나, 온도 및 압력 조건은 본 발명의 범위를 벗어나는 일 없이, 증류 영역의 헤드부와 바닥부에서 설정되는 범위내일 수도 있다.

본 발명의 방법을 사용하여 수소이성질화 반응을 수행하기 위해서, 증류 영역과 연결된 반응 영역내의 1-부텐의 목적하는 전환율에 요구되는 수소의 이론적 몰비율은 상기 영역에 유입될 때 H_2 /탄화수소 몰 비율이 10^{-5} 이상이 될 수 있을 정도이다. 이와 같은 몰비율은 모든 수소를 수소이성질화 반응 영역에서 소모함으로써, 반응 영역의 배출구에서 수소 회수 장치를 사용할 필요성을 배제하고, 부수적인 수소첨가 반응을 극대화하여 공정으로부터 얻어지는 이소부텐 수율을 극대화시키고, 궁극적으로는 1-부텐의 2-부텐으로의 수소이성질화 반응이 일어날 수 있도록 반응 영역의 전체 길이를 따라 충분한 수소가 존재하도록 최적화될 수 있다. 그러나, 이러한 조건은 과량의 수소가 존재할 정도의 조건이며, 그 과량의 수소는 예를 들어 전술한 바와 같은 기법 중 하나를 사용하여 유리하게 회수할 수 있다. 일례로서, 증류 영역 헤드부에서 배출되는 과량의 수소를 회수한 후에, 촉매적 개질 유닛과 연결된 압축 단계의 상류에 주입하고, 상기 유닛으로부터 유래한 수소와 혼합하며, 상기 유닛은 저압하에(즉, 통상 8 바아 이하의 압력) 작동하는 것이 바람직하다. 이러한 과량의 수소는 또한 회수한 후에 압축하여 반응 영역에 다시 사용할 수 있다.

증류 영역과 연결된 수소이성질화 영역의 일부분이 증류 영역에 대해 외부에 존재하는 경우, 본 발명의 방법은 임의로 컬럼에 사용된 것과 상이한 온도 및/또는 압력하에서 증류 영역의 외부에서 대부분의 1-부텐을 2-부텐으로 이성질화시킬 수 있다. 컬럼에 대해 외부에 존재하는 수소이성질화 영역의 일부분의 촉매층에 공급된 인출 지점에서 주입 온도(및 배출 온도 각각)은 거의 유사한 것, 즉, 그 차이가 (재주입 높이에 대해) 인출 지점의 높이에서의 온도와 비교하여 10°C 이하인 것이 바람직하다. 유사하게, 수소이성질화 반응은 컬럼에 대한 외부인 반응 영역의 일부분에서 증류 영역에 대한 내부에서 사용된 것보다 높은 압력하에서 유리하게 수행할 수 있다. 따라서 이러한 압력의 증가는 이성질화 시키고자 하는 1-부텐을 함유하는 액상의 수소 함유 가스 스트림의 용해를 증가시킬 수 있다.

이러한 경우에, 본 발명의 방법은 "펌프어라운드(pumparound)"로서 공지된 기법의 사용방법을 포함하며, 이는 증류 영역 외부의 액체(환류물)의 일부분, 바람직하게는 대부분을, 바람직하게는 계수 1 이상인 양으로, 즉, 증류 영역과 연결된 수소 이성질화 영역의 외부에서의 촉매층(상기 층에는 인출 지점(즉, 상기 액체 유출물의 일부분이 인출되는 지점)에서 상기 인출 지점과 연결된 증류 플레이트상에서 유동하는 액체 유출물(환류물)의 일부분 및 상기 인출 지점과 거의 동일한 높이 또는 바로 위나 아래의 높이로부터 상기 유출물을 재순환시키는 것에 대응하는 액체의 적어도 일부분이 공급됨)이 유속이 상기 플레이트상에서 유동하는 액체의 유속의 1배 이상, 바람직하게는 1.5 배인 양으로 통과시키는 것으로 이루어진다.

일반적으로, 본 발명의 방법의 수소이성질화 영역에 사용되는 촉매는 통상 원소주기율표 VIII 족의 귀금속 및 니켈로 이루어진 군 중에서 선택된, 즉, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐 및 백금으로 이루어진 군 중에서 선택되고, 바람직하게는 팔라듐 또는 니켈인 하나 이상의 금속을 포함하며, 이 금속은 그 자체로서, 또는 바람직하게는 지지체상에 부착된 형태로 사용된다. 금속의 50 중량% 이상은 통상 환원된 형태로 존재한다. 촉매의 귀금속 함량은 통상 약 0.01 내지 약 2 중량%이다. 니켈을 사용할 경우, 촉매 총 중량에 대한 니켈의 분율은 5 % 내지 70 %, 바람직하게는 10% 내지 70 % 범위이며, 일반적으로 니켈 결정의 평균 크기가 10 nm 이하, 바람직하게는 8 nm 이하, 더욱 바람직하게는 6 nm 이하인 촉매가 사용된다. 그러나, 당업자에게 공지된 기타 임의의 수소이성질화 촉매를 선택할 수도 있다. 사용전에, 촉매는 대개 황 화합물에 이어서 수소로 처리한다. 촉매는 통상 동일계상에서, 또는 외부계상에서 황화됨으로써 황을 금속의 적어도 일부분상에 화학적으로 수착시킨다. 화학적 수착된 황은 이소부텐 수소첨가 반응에 대해서 1-부텐의 2-부텐으로의 이성질화를 촉진함으로써 본 발명의 방법의 이소부텐 수율을 극대화시킨다.

수소화이성질화 촉매 지지체는 일반적으로 단독으로, 또는 혼합물로서 사용되는 알루미늄, 실리카-알루미늄, 실리카, 제올라이트, 활성탄, 점토, 알루미늄 함유 시멘트, 히토티 산화물 및 알칼리토류 산화물로부터 선택된다. 알루미늄 또는 실리카를 주성분으로하고, 비표면적인 10 내지 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 30 내지 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 지지체를 사용하는 것이 바람직하다.

시판되는 촉매를 본 발명에 사용할 수도 있으며, 그러한 제품의 예로서는 컴패니 캐탈리스즈 앤드 케미칼스에서 상표명 C-31로 시판하는 것 또는 거들로 코오포레이션 상표명 G-55로 시판하는 것, 또는 바람직하게는 프로캐탈리스즈에서 상표명 LD-265, LD-265S, LD-267 및 LD-267R로 시판하는 것을 들 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다.

발명의 구성 및 작용

실시예

실시예 1 및 2는 분자 하나 당 6개 이하의 탄소원자를 함유하는 불포화 화합물, 예를 들면 벤젠을 본 발명에 따라 작동되는 수소첨가 영역(실시예2) 및 본 발명에 따라 작동되는 것이 아닌 수소첨가 영역(실시예 1)에서, 증류 영역에서 하향 순환하는 액체와 상향 순환하는 증기가 관통하는 증류 플레이트상에 저밀도로 충전된 촉매를 사용하여 작업한 것을 예시한다.

실시예1(비교예)

직경 50 mm 인 금속 증류 컬럼을 사용하였으며, 그 컬럼에는 컬럼내에 설정된 온도 기울기를 일으키도록 온도가 조절되는 가열 외장에 의해 단열성이 제공되었다. 4.5 m의 높이에 걸쳐, 컬럼은 헤드부로부터 바닥부까지, 도관과 배출구를 구비한 11개의 분자체 플레이트로 구성된 정류 영역, 접촉 수소첨가 증류 영역 및 63개의 천공된 플레이트로 구성된 분리 영역을 포함하였다. 접촉 수소첨가 증류 영역은 본 실시예에서는 도관을 구비한 분자체 플레이트인 3개의 반응성 플레이트로 구성되었으며, 3.5 cm 만큼 상승된 배출구를 가지며, 배출구의 상단과 플레이트 상이의 용적은 촉매로 팩킹할 수 있다. 유출부의 상단에 배치된 금속 스크린은 촉매 입자가 플레이트로부터 방출되는 액체와 함께 배출되는 것을 방지하기 위한 필터로써 작용한다.

세 개의 셀 각각은 프로캐탈리즈에서 상표명 LD 746으로 시판하는 니켈 촉매 36 g을 충전하였다. 분자 하나당 5개 이상의 탄소원자를 함유하는 탄화수소를 주성분으로 하는 개질 생성물 260 g/h를 바닥부로부터 계산하여 컬럼의 37번째 플레이트로 주입하였다. 개질 생성물의 조성은 하기 표1에 나타내었다. 또한 수소 18N1/h를 각각의 셀의 기부에 주입하였다. 환류 비율을 5로 설정하고, 바닥부 온도를 176℃, 그리고 압력을 7 바아로 조정함으로써 컬럼의 작동을 개시하였다.

정상 상태에서, 각각 138 g/h 및 113 g/h의 잔류물과 액체 증류물을 회수하였다. 그 조성은 하기 표1에 제시하였다. 가장 가벼운 탄화수소로 이루어진 소량의 증류물을 과량의 수소와 함께 컬럼으로부터 배기시켰으며, 이는 조성에 산입하지 않았다. 유출물의 분석 결과 공급원료 중의 올레핀과 벤젠의 수소첨가도는 각각 100 % 및 55 % 인 반면에, 톨루엔은 변화하지 않는 것으로 밝혀졌다.

실시예 2(본 발명에 의한 실시예)

실시예 1의 장치를 사용하되, 촉매 증류 영역의 설계를 달리하였다. 본 실시예에서 촉매 수소화 증류 영역은 3개의 촉매 증류 컬럼쌍으로 구성되었으며, 각각의 컬럼 쌍 자체는 촉매 셀로 이루어지고, 그 셀상에는 3개의 천공된 플레이트가 장착되었다. 촉매 셀 및 컬럼내의 셀의 배치의 상세한 구성은 첨부된 도1에 도시하였다. 촉매 셀(1)은 기부가 편평하고 컬럼의 내경보다 2 mm 작은 외경을 가진 원통형 컨테이너로 이루어진다. 그 기부의 저부에는 촉매에 대한 지지체로서, 또한 수소에 대한 분배기로서 작용하는 스크린(2)이 구비되어 있다. 촉매 보유 스크린(3)이 상단에 구비되며, 그 높이는 다양할 수 있다. 촉매(4)는 이들 2개의 스크린 사이의 전체 용적에 충전된다. 촉매 셀은 상부 증류 플레이트(5)로부터 도관(6)을 통해 액체를 수용한다. 상승하는 방향으로 셀을 통과한 후에, 액체는 도관(7)을 통해 유출됨으로써 배기되고, 저부 증류 플레이트(8)로 유동한다. 저부 플레이트(8)로부터 유래한 증기는, 오리피스(10)(도1에는 단 하나만 도시함)를 관통하고 오리피스(11)(도1에는 단 하나만 도시함)를 통해 상부 플레이트(5) 아래로 방출됨으로써, 셀과 일체화된 중앙 분열구(9)로 급송된다. 수소는 도관(12)을 통해 촉매 셀의 기부에 주입되고, 이어서 셀의 바깥둘레에 분포된 오리피스(13)(총 6개)를 통해 기부의 중간 부근에 주입된다. 밀봉부(14)는 수소가 촉매층에 도달하기 전에 유실되는 것을 방지한다.

3개의 셀에는 각각 프로캐탈리즈에서 상표명 LD 746으로 시판하는 니켈 촉매 36 g을 충전하였다. 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 공급원료 260 g/h를 바닥부로부터 계산하여 컬럼의 37번째 플레이트로 주입하였다. 개질 생성물의 조성은 하기 표1의 두 번째 란에 나타냈다. 또한 수소 6N1/h를 각각의 셀의 기부에 주입하였다. 환류 비율을 5로 설정하고, 바닥부 온도를 176℃, 그리고 압력을 7 바아로 조정함으로써 컬럼의 작동을 개시하였다.

정상 상태에서, 각각 143 g/h 및 106 g/h의 잔류물과 액체 증류물을 회수하였다. 그 조성은 하기 표1에 제시하였다. 가장 가벼운 탄화수소로 이루어진 소량의 증류물을 과량의 수소와 함께 컬럼으로부터 배기시켰으며, 이는 조성에 산입하지 않았다. 유출물의 분석 결과 공급원료 중의 올레핀과 벤젠의 수소첨가 정도는 각각 100 % 및 87 %인 반면에, 톨루엔은 변화하지 않는 것으로 밝혀졌다.

[표1]

촉매 컬럼의 공급원료와 유출물의 조성

	조성(중량%)				
	실시예1			실시예2	
	공급원료	잔류물	액체증류물	잔류물	액체증류물
C5 이하	7.65		10.22		7.36
C5 이하중 올레핀	0.11		0		0
C6	44.83	9.55	89.78	12.4	92.59
C6 중 올레핀	0.13		0		0
벤젠	6.07	0.63	5.45	0.07	1.84
시클로헥산	1.1	8.34	0.34	12.16	0.73
C7	42.55	80.72		78.27	0.05
C7 중 톨루엔	4.78	9.1		8.87	
C8 이상	4.97	9.73		9.33	
올레핀 전환율		100%			100%
벤젠 전환율		55%			87%
수소 전환율		15%			70%

상기 결과로부터 본 발명의 방법이 더욱 우수한 벤젠 전환율 및 더욱 우수한 수소 전환율을 제공할 수 있다.

실시예 3과 4는 공급원료의 대부분이 분자 하나당 4개의 탄소 원자를 함유하는 올레핀계 탄화수소, 예를 들면 이소부텐, 1-부텐 및 2-부텐을 실질적으로 열역학적 평형에 상응하는 비율로 포함하는 경우의 공급원료의 처리에 있어서 본 발명의 방법을 사용한 예를 예시한 것이다.

실시예 3

C₄ 증류 유분에 대하여 순차적으로 불연속적으로 수소이성질화 작업을 수행하였다. 공급원료를 먼저 수소이성질화시켰다. 제1 테스트의 유출물을 증류하였다: 중간 추출물을 나타내는 증류 헤드부 생성물을 수소이성질화 시켰다. 컬럼내로 재주입될 물질을 나타내는 수소이성질화 유출물을 증류하였다. 제2 증류 단계의 헤드부 생성물을 수소이성질화시키고 제3 수소이성질화 단계의 유출물을 증류하였다.

수소이성질화 작업은 단열 반응기를 구비한 실험 유닛에서 수행하였다. 그 반응기에는 1.5 ℓ의 촉매 LD-265(프로캐탈리즈에서 입수)를 충전하였다. 촉매 공급업체에서 추천하는 절차에 따라서 촉매를 동일계상에서 황화시키고 활성화시켰다.

증류 작업은 내경이 163 mm 이고, 높이가 10 m 인 단열 컬럼에서 실시하였다. 그 컬럼은 공급원료 주입 지점위로 높이 1.78 m이고, 쉬저사에서 상표명 M550Y로 시판하는 충전재로 충전된 4개의 층, 및 공급원료 주입 지점 아래로 1 m 높이인 팔고리(Pall ring)로 충전된 2개의 층으로 구성되었다.

제1 수소이성질화 단계

테스트하는 동안 평균 작동 조건은 다음과 같다:

반응기 온도: 80 °C

반응기 압력: 20 바

체류 시간: 0.25 시간

H₂/공급원료 물 비율:3

하기 표 2는 전술한 바와 같은 조건하에서 작동하는 수소이성질화 반응기의 공급원료 및 유출물의 조성을 제시한 것이다.

[표 2]

	공급원료(중량%)	유출물(중량%)
<C ₄	0.25	0.23
iC ₄	2.98	3.10
iC ₄ =	44.90	44.42
C ₄ =1	26.95	4.26
C ₄ =1,3	0.13	0.00
nC ₄	11.72	14.41
C ₄ =2 트랜스	8.73	21.37
네오 C ₅	0.24	0.23
Me 시클로 C ₃	0.06	0.06
C ₄ =2 시스	4.03	11.92
>C ₄	0.01	0.00

표2 및 하기의 표에 사용된 약어는 다음과 같은 의미를 갖는다:

<C₄ : 분자 하나당 4개 이하(4개는 제외)의 탄소원자로 이루어진 화합물 (또는 C₃-)

iC₄ : 이소부탄

iC₄= : 이소부텐

$C_4=1$: 1-부텐

$C_4==1,3$: 1,3-부타디엔

nC_4 : n-부탄

$C_4=2$ 트랜스: 트랜스 2-부텐

네오 C_5 : 네오 펜탄(또는 디메틸프로판)

Me 시클로 C_3 : 메틸시클로프로판

$C_4=2$ 시스: 시스 2-부텐

$>C_4$: 분자 하나당 4개 이상(4개는 제외)의 탄소원자를 함유하는 화합물 (또는 C_5+)

제1 증류 단계

상기 테스트로부터 얻은 유출물의 증류는 다음과 같은 작동 조건하에 실시하였다.

컬럼 압력 : 4 바아

환류 비율(R/D): 20

공급원료 온도 : 33 °C

환류 온도 : 32 °C

컬럼 헤드부 온도 : 57 °C

컬럼 바닥부 온도 : 63 °C

하기 표3은 전술한 바와 같은 작동 조건하에서 공급원료 및 증류 컬럼으로부터 얻은 헤드부 유출물의 조성을 제시한 것이다.

[표3]

	공급원료(중량%)	유출물(중량%)
$<C_4$	0.23	0.44
iC_4	3.10	6.71
$iC_4=$	44.42	83.35
$C_4=1$	4.26	7.39
$C_4==1,3$	0.00	0.00
nC_4	14.41	1.62
$C_4=2$ 트랜스	21.37	0.44
네오 C_5	0.23	-
Me 시클로 C_3	0.06	-
$C_4=2$ 시스	11.92	0.05
$>C_4$	-	-

제2 수소이성질화 단계

테스트하는 동안 평균 작동 조건은 다음과 같다:

반응기 온도 : 65 °C

반응기 압력 : 20 바아

체류 시간 : 0.25 시간

H₂/공급원료 몰 비율: 0.6

하기 표4는 전술한 바와 같은 조건하에서 작동하는 수소이성질화 반응기에서 공급원료와 유출물의 조성을 제시한 것이다.

[표 4]

	공급원료(중량%)	유출물(중량%)
⟨C ₄	0.44	0.39
iC ₄	6.71	6.91
iC ₄ =	83.35	82.94
C ₄ =1	7.39	0.81
C ₄ =1,3	-	-
nC ₄	1.62	2.09
C ₄ =2 트랜스	0.44	4.44
네오 C ₅	-	-
Me 시클로 C ₃	-	-
C ₄ =2 시스	0.05	2.42
⟩C ₄	-	-

제 2 증류 단계

상기 테스트로부터 얻은 유출물의 증류 단계는 다음과 같은 작동 조건하에 수행하였다:

- 컬럼 압력: 4 바아

- 환류 비율(R/D): 13.5

- 공급원료 온도: 36°C

- 환류 온도: 41°C

- 컬럼 헤드부 온도: 51°C

- 컬럼 바닥부 온도: 55°C

하기 표 5는 전술한 바와 같은 작동 조건하에서 공급원료 및 증류 컬럼으로부터 얻은 헤드부 유출물의 조성을 제시한 것이다.

[표 5]

	공급원료(중량%)	유출물(중량%)
<C ₄	0.39	0.65
iC ₄	6.91	13.71
iC ₄ =	82.94	84.82
C ₄ =1	0.81	0.51
C ₄ =1,3	-	-
nC ₄	2.09	0.14
C ₄ =2 트랜스	4.44	0.12
네오 C ₅	-	-
Me 시클로 C ₃	-	-
C ₄ =2 시스	2.42	0.05
C ₄	-	-

제 3 수소이성질화 단계

테스트하는 동안 평균 작동 조건은 다음과 같다:

- 반응기 온도: 60℃
- 반응기 압력: 20 바아
- 체류 시간: 0.25 내지 0.1 시간
- H₂/공급원료 몰 비율: 1

하기 표 6은 전술한 바와 같은 조건하에서 작동하는 가수소이성질화 반응기에서 공급원료와 유출물의 조성을 제시한 것이다.

[표 6]

	공급원료(중량%)	유출물(중량%)
<C ₄	0.65	0.57
iC ₄	13.71	14.55
iC ₄ =	84.82	84.07
C ₄ =1	0.51	0.03
C ₄ =1,3	-	-
nC ₄	0.14	0.22
C ₄ =2 트랜스	0.12	0.38
네오 C ₅	-	-
Me 시클로 C ₃	-	-
C ₄ =2 시스	0.05	0.18
>C ₄	-	-

제 3 증류 단계

상기 테스트로부터 얻은 유출물의 증류 단계는 다음과 같은 작동 조건하에 수행하였다:

- 컬럼 압력 : 4바아
- 환류 비율(R/D): 13.5

- 공급원료 온도: 36℃
- 환류 온도: 41℃
- 컬럼 헤드부 온도: 53℃
- 컬럼 바닥부 온도: 55℃

하기 표 7은 전술한 바와 같은 작동 조건하에서 공급원료 및 증류 컬럼으로부터 얻은 헤드부 유출물의 조성을 제시한 것이다.

[표 7]

	공급원료(중량%)	헤드부(중량%)
<C ₄	0.57	0.57
iC ₄	14.55	14.66
iC ₄ =	84.07	84.69
C ₄ =1	0.03	0.03
C ₄ =1,3	-	-
nC ₄	0.22	0.01
C ₄ =2 트랜스	0.38	0.04
네오 C ₅	-	-
Me 시클로 C ₃	-	-
C ₄ =2 시스	0.18	-
C ₄	-	-

상기한 바와 같은 순차적이고 비연속적인 수소이성질화 및 증류 작업은 본 발명의 방법에서 연속적으로 수행되는 이소부텐으로부터의 1-부텐의 분리 작업을 나타낸다.

실시예 4

각각의 촉매층에 충전된, 프로케탈리즈로부터 입수한 수소이성질화 촉매 LD267R을 사용하여 1-라피네이트를 사용해서 실험적인 수소이성질화 테스트를 수행하였다. 그 테스트 결과는 하기 표 8에 나타내었다. 그 결과로부터 본 발명의 방법을 적당한 소프트웨어를 사용해서 모의할 수 있도록 하는 컴퓨터 연산 피라미터를 결정할 수 있다. 모의 작업에 사용된 소프트웨어는 SIMCI에서 상표명 Pro2로 시판한다.

[표 8]

실험 테스트 결과

T(℃)		40	80	90	50	50	50	50	50	50	50
HSV (h ⁻¹)		30	30	30	30	30	30	30	30	20	40
P(바아)		10	10	10	6.5	10	15	10	10	10	10
H2/HC (m/m)		0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.1	0.19	0.17	0.17
	공급원료	유출물	유출물	유출물	유출물	유출물	유출물	유출물	유출물	유출물	유출물
<C ₄	0.14	0.11	0.12	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.09
iC ₄	5.69	5.75	5.75	5.73	5.71	5.76	5.75	5.72	5.76	5.75	5.74
iC ₄ =	78.67	78.71	78.72	78.73	78.78	78.72	78.73	78.74	78.72	78.71	78.74
1-C ₄ =	3.66	1.30	0.91	0.75	1.15	0.01	1.18	1.13	1.00	0.8	1.32
nC ₄	7.16	7.19	7.17	7.14	7.14	7.18	7.19	7.16	7.20	7.19	7.18
트랜스2 -C ₄ =	4.36	5.40	5.48	5.40	5.46	5.49	5.41	5.46	5.48	5.59	5.37
시스2 -C ₄ =	0.32	1.54	1.85	2.14	1.66	1.74	1.64	1.69	1.75	1.86	1.56

촉매 수소이성질화 증류 영역은 2 또는 3 개의 촉매 증류 컬럼 쌍을 포함하였으며, 각각의 쌍은 도 1 에 도시한 유형의 것으로서, 그 컬럼 쌍 자체는 촉매셀로 이루어지고, 촉매 셀상에는 3 개의 천공된 플레이트가 장착되었다.

계산에 의거 모의한 2 가지 실시예를 수행하였다. 그 실시예를 이하에 기술하였다.

실시예 4A

컬럼 내부에 위치한 3 개의 촉매 수소이성질화 층, 소위 반응성 플레이트를 포함하는 유닛의 구성은 다음과 같다:

- 130 개의 이론단을 가진 컬럼, 상단으로부터 바닥부를 향해 계수함;
- 플레이트 번호 90에 공급함;
- 반응성 플레이트는 10, 25 및 39 임. 각각은 7.5cm²의 촉매를 함유함.

작동 조건:

- 컬럼으로의 액체 공급 유속: 292.9 kmole/h;
- 환류 비율 :12;
- 컬럼 헤드부 압력: 6.2 바아(절대 압력);
- 컬럼 바닥부 압력: 7 바아(절대 압력);
- 컬럼으로의 공급 온도: 59℃;
- 컬럼 헤드부 온도: 52℃;
- 컬럼 바닥부 온도: 64.5℃;
- 반응성 플레이트 번호 10의 온도: 53℃;
- 반응성 플레이트 번호 10의 압력: 6.6 바아(절대 압력);
- 반응성 플레이트 번호 10을 관통하는 액체의 유속: 1660 kmol/h;
- 반응성 플레이트 번호 25의 온도: 54℃;
- 반응성 플레이트 번호 25의 압력: 6.6 바아(절대 압력);
- 반응성 플레이트 번호 25를 관통하는 액체의 유속: 1660 kmol/h,
- 반응성 플레이트 번호 39의 온도: 54℃;

- 반응성 플레이트 번호 39의 압력: 6.7 바아(절대 압력);
- 반응성 플레이트 번호 39를 관통하는 액체의 유속: 1660 kmol/h.

이와 같은 구성을 사용하여 상기 작동 조건하에서, 모의 작업은 하기 표 9와 같은 결과를 산출하였다:

[표 9]

	컬럼 공급원료 (kmol/h)	컬럼 헤드부 (kmol/h)	컬럼 바닥부 (kmol/h)
<C ₄	1.12	1.12	0.00
iC ₄	4.46	5.58	0.00
iC ₄ =	110.08	108.07	0.89
C ₄ =1	7.53	0.02	0.17
nC ₄	55.27	0.13	55.23
C ₄ =2 트랜스	79.76	0.03	84.56
C ₄ =2 시스	33.49	0.00	35.91
H ₂	1.21	0.00	0.00
합계	292.92	114.95	176.76

컬럼 헤드부에서 이소부텐의 수율: 98.2%

컬럼 헤드부에서 1-부텐/이소부텐 몰비율: 1.85×10^{-4} .

실시예 4B

컬럼 내부에 위치한 2 개의 촉매 수소이성질화 층, 소위 반응성 플레이트를 포함하는 유닛의 구성은 다음과 같다:

- 130 개의 이론단을 가진 컬럼, 상단으로부터 바닥부를 향해 계수함;
- 플레이트 번호 90에 공급함;
- 반응성 플레이트는 10 및 39 임. 각각은 7.5cm²의 촉매를 함유함.

작동 조건:

- 컬럼으로의 액체 공급 유속: 292.9 kmole/h;
- 환류 비율 :12;
- 컬럼 헤드부 압력: 6.2 바아(절대 압력);
- 컬럼 바닥부 압력: 7 바아(절대 압력);
- 컬럼으로의 공급 온도: 59℃;
- 컬럼 헤드부 온도: 52℃;
- 컬럼 바닥부 온도: 64.5℃;
- 반응성 플레이트 번호 10의 온도: 53℃;
- 반응성 플레이트 번호 10의 압력: 6.6 바아(절대 압력);
- 반응성 플레이트 번호 10을 관통하는 액체의 유속: 1660 kmol/h;
- 반응성 플레이트 번호 39의 온도: 54℃;

- 반응성 플레이트 번호 39의 압력: 6.7 바(절대 압력);
- 반응성 플레이트 번호 39를 관통하는 액체의 유속: 1660 kmol/h.

이와 같은 구성을 사용하여 상기 작동 조건하에서, 모의 작업은 하기 표 10와 같은 결과를 산출하였다:

[표 10]

	컬럼 공급원료 (kmol/h)	컬럼 헤드부 (kmol/h)	컬럼 바닥부 (kmol/h)
<C ₄	1.12	1.12	0.00
iC ₄	4.46	5.17	0.00
iC ₄ =	110.08	108.48	0.89
C ₄ =1	7.53	0.09	0.17
nC ₄	55.27	0.13	55.20
C ₄ =2 트랜스	79.76	0.06	84.50
C ₄ =2 시스	33.49	0.00	35.90
H ₂	1.21	0.00	0.00
합계	292.92	115.49	176.66

컬럼 헤드부에서 이소부텐의 수율: 98.6%

컬럼 헤드부에서 1-부텐/이소부텐 몰비율: 8.30×10^{-4} .

(57) 청구의 범위

청구항 1.

반응 영역과 연결된 정류 영역 및 분리 영역을 포함한 증류 영역을 포함하고, 상기 반응 영역의 적어도 일부는 상기 증류 영역의 내부에 있으며, 또한 수소를 함유한 하나 이상의 가스 스트림과 촉매의 존재하에 공급 원료를 전환시키는 하나 이상의 촉매층을 포함하는 반응성 증류 장치에 있어서, 상기 반응 영역의 내부에 있는 각각의 촉매층은 상기 가스 스트림과 액체의 상승 병류에 의해 관통되며, 증류 증기는 실제로 촉매와 접촉되지 않는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 2.

제1항에 있어서,

촉매를 통해 바닥부로부터 상부까지 액체의 대부분을 분배시키는 하나 이상의 수단;

상기 증기가 실제로 촉매와 접촉하지 않도록 하기 위하여 촉매층을 통해 바닥부로부터 상부까지 증류 증기의 대부분을 순환시키는 하나 이상의 수단; 및

촉매를 통해 바닥부로부터 상부까지 가스 스트림의 대부분을 분배시키는 하나 이상의 수단을 포함하는 장치.

청구항 3.

제2항에 있어서, 반응 영역의 내부에 있는 각 촉매층에서, 상기 액체 분배 수단은 촉매층의 아래에 위치하고, 가스 스트림 분배 수단은 촉매층의 아래에 또는 촉매층 내에 위치하는 장치.

청구항 4.

제2항 또는 제3항에 있어서, 가스 스트림을 각 촉매층 내로 유입시키는 수단이 촉매층내에 액체를 분배시키는 수단과 동일하여, 액체 분배 수단의 상류의 액체 내로(액체의 순환 방향에 대하여) 가스를 유입시키는 수단이 존재하는 장치.

청구항 5.

제2항 또는 제3항에 있어서, 가스 스트림 유입 수단이 거의 액체 분배 수단의 높이에 위치하고, 가스와 액체는 촉매층 내에 별도로 주입되는 장치.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 가스 스트림 유입 수단이 촉매층 내에 위치하는 장치.

청구항 7.

제5항에 있어서, 상기 가스 스트림 유입 수단이 촉매층 아래에 위치하는 장치.

청구항 8.

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 가스 스트림 유입 수단이 액체 분배 수단의 부근에 위치하는 장치.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 영역이 완전히 증류 영역의 내부에 존재하는 장치.

청구항 10.

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 스트림의 대부분이 수소인 장치.

청구항 11.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 영역의 내부가 적어도 부분적으로 정류 영역내에 포함되는 장치

청구항 12.

대부분이 분자당 5개 이상의 탄소원자를 함유하는 탄화수소로 구성되며, 벤젠을 비롯하여 분자당 6개 이하의 탄소원자를 함유하는 하나 이상의 불포화 화합물을 포함하는 공급원료를 처리하는 방법으로서, 적어도 부분적으로 증류 영역의 내부에 있는 수소화 반응 영역과 연결된 분리 영역 및 정류 영역을 포함하는 증류 영역 내에서 상기 공급 원료를 처리하고, 이때 공급원료에 함유된 분자당 6개 이하의 탄소원자를 포함하는 불포화 화합물 중 적어도 일부, 바람직하게는 대부분은 수소를 함유한 하나 이상의 가스 스트림 및 수소화 촉매의 존재하에서 수소화시켜서, 분자당 6개 이하의 탄소원자를 포함하는 불포화 화합물 함량이 극히 낮은 유출물을 증류 영역의 헤드부로부터 유출시키고, 또한 분자당 6개 이하의 탄소원자를 포함하는 불포화 화합물 함량이 낮은 유출물을 증류 영역의 바닥부로부터 유출시키며, 수소화 영역의 내부의 각 촉매층은 상기 가스 스트림과 액체의 상승 병류에 의해 관통되고, 증류 영역에서 배출된 증기는 촉매와 실제로 접촉되지 않는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 액체 분배 수단 및 가스 스트림 유입 수단이 존재하고, 반응 영역의 내부에 있는 각 촉매층에서 상기 액체 분배 수단은 촉매층의 아래에 위치하고 가스 스트림 유입 수단은 촉매층의 아래에 또는 촉매층 내에 위치하는 방법.

청구항 14.

제12항 또는 제13항에 있어서, 액체 분배 수단 및 가스 스트림 유입 수단이 존재하고, 가스 스트림을 각 촉매층 내로 유입시키는 수단이 촉매층 내에 액체를 분배시키는 수단과 동일하여, 액체 분배 수단의 상류의 액체내로(액체의 순환 방향에 대하여) 가스를 유입시키는 수단이 존재하는 방법.

청구항 15.

제12항 또는 제13항에 있어서, 액체 분배 수단 및 가스 스트림 유입 수단이 존재하고, 가스 스트림 유입 수단이 거의 액체 분배 수단의 높이에 위치하고, 가스와 액체는 촉매층 내에 별도로 주입되는 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 액체 분배 수단 및 가스 스트림 유입 수단이 존재하고, 상기 가스 스트림 유입 수단이 촉매층 내에 위치하는 방법.

청구항 17.

제15항에 있어서, 액체 분배 수단 및 가스 스트림 유입 수단이 존재하고, 상기 가스 스트림 유입 수단이 촉매층 아래에 위치하는 방법.

청구항 18.

제16항 또는 제17항에 있어서, 액체 분배 수단 및 가스 스트림 유입 수단이 존재하고, 상기 가스 스트림 유입 수단이 액체 분배 수단의 부근에 위치하는 방법.

청구항 19.

제12항 또는 제13항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 수소화 영역이 완전히 증류 영역의 내부에 존재하는 방법.

청구항 20.

제12항 또는 제13항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 스트림의 대부분이 수소인 방법.

청구항 21.

제12항 또는 제13항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 증류 영역의 바닥부 유출물을 상기 영역의 헤드부 유출물과 혼합시키는 방법.

청구항 22.

제21항에 있어서, 상기 수득한 혼합물을 필요에 따라 안정화시킨 후에 직접 연료로서 사용하거나 연료 분획에 혼입시키는 방법.

청구항 23.

제12항 또는 제13항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 영역의 내부가 적어도 부분적으로 정류 영역에 포함되는 방법.

청구항 24.

주성분으로 이소부텐, 1-부텐, 및 2-부텐을 비롯하여 분자당 4개의 탄소원자를 포함하는 올레핀 탄화수소를, 열역학적 평형 상태에 거의 상응하는 비율로 포함하는 공급원료를 하나 이상의 수소이성질화 반응 영역과 연결된 분리 영역 및 정류 영역을 포함하는 증류 영역에서 처리하고, 상기 수소이성질화 반응 영역은 적어도 부분적으로 상기 증류 영역의 내부에 존재하고 하나 이상의 촉매층을 포함하며, 상기 촉매층에서는 1-부텐의 적어도 일부, 바람직하게는 대부분의 수소이성질화 반응이 수소이성질화 촉매 및 수소를 함유한 하나 이상의 가스 스트림의 존재하에 수행되며, 이로써 이소부텐 함량이 높은

유출물을 증류 영역 헤드부에서 유출시키고, 2-부텐의 함량이 높은 유출물을 바닥부로부터 유출시켜서 상기 공급원료를 처리하는 방법에 있어서, 상기 수소이성질화 영역의 내부에 있는 각 촉매층은 상기 가스 스트림 및 액체의 상승 병류에 의해 관통되며, 상기 촉매층은 실제로 증류 증기와 접촉되지 않는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 25.

제24항에 있어서, 액체 분배 수단 및 가스 스트림 유입 수단이 존재하고, 반응 영역의 내부에 있는 각 촉매층에서 상기 액체 분배 수단은 촉매층의 아래에 위치하고 가스 스트림 유입 수단은 촉매층의 아래에 또는 촉매층 내에 위치하는 방법.

청구항 26.

제24항 또는 제25항에 있어서, 액체 분배 수단 및 가스 스트림 유입 수단이 존재하고, 가스 스트림을 각 촉매층 내로 유입시키는 수단이 촉매층 내에 액체를 분배시키는 수단과 동일하여, 액체 분배 수단의 상류의 액체내로(액체의 순환 방향에 대하여) 가스를 유입시키는 수단이 존재하는 방법.

청구항 27.

제24항 또는 제25항에 있어서, 액체 분배 수단 및 가스 스트림 유입 수단이 존재하고, 가스 스트림 유입 수단이 거의 액체 분배 수단의 높이에 위치하고, 가스와 액체는 촉매층 내에 별도로 주입되는 방법.

청구항 28.

제27항에 있어서, 액체 분배 수단 및 가스 스트림 유입 수단이 존재하고, 상기 가스 스트림 유입 수단이 촉매층 내에 위치하는 방법.

청구항 29.

제27항에 있어서, 액체 분배 수단 및 가스 스트림 유입 수단이 존재하고, 상기 가스 스트림 유입 수단이 촉매층 아래에 위치하는 방법.

청구항 30.

제28항 또는 제29항에 있어서, 액체 분배 수단 및 가스 스트림 유입 수단이 존재하고, 상기 가스 스트림 유입 수단이 액체 분배 수단의 부근에 위치하는 방법.

청구항 31.

제24항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 수소이성질화 영역이 완전히 증류 영역의 내부에 존재하는 방법.

청구항 32.

제24항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 수소화이성질화 영역의 내부가 적어도 부분적으로 정류 영역내에 포함되는 방법.

청구항 33.

제24항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 스트림의 대부분이 수소인 방법.

도면

도면1

