



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0058253
(43) 공개일자 2023년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 19/08 (2015.01) B01J 38/04 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) C07C 1/02 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01) C07C 2/74 (2006.01)
H05H 1/24 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 19/088 (2013.01)
B01J 38/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0142084

(22) 출원일자 2021년10월22일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

하경수

서울특별시 송파구 오금로32길 5 삼익아파트 207동 605호

정원호

서울특별시 강북구 삼양로 658 (우이동, 성원아파트 2동) 504호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인한얼

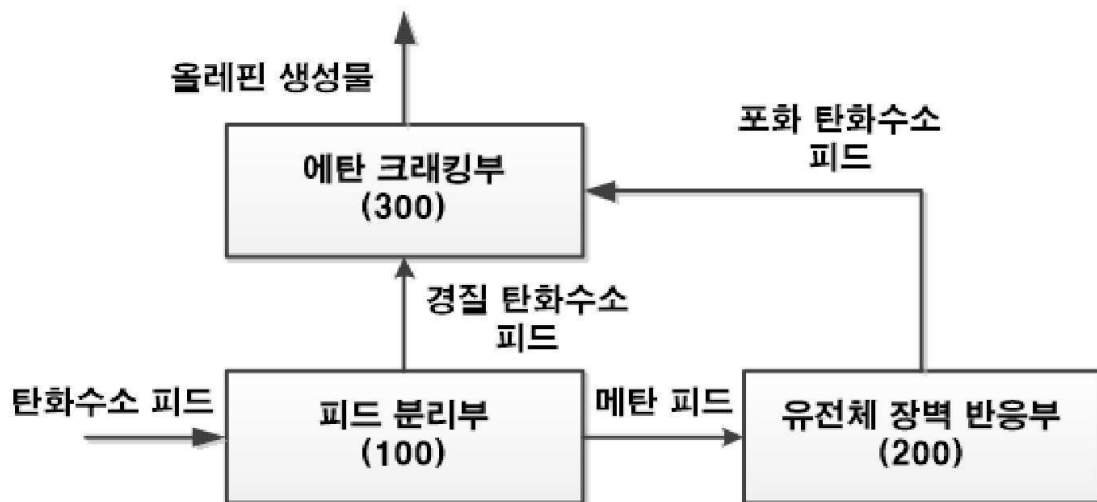
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **올레핀 제조 반응 장치 및 제조 공정**

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따르면, 공급된 탄화수소 피드로부터 메탄 피드와 경질 탄화수소 피드를 분리하는 피드 분리부; 상기 피드 분리부로부터 상기 경질 탄화수소 피드를 공급받아 에탄 크래킹 공정을 수행하여 올레핀 생성물을 제조하는 에탄 크래킹부; 상기 피드 분리부로부터 상기 메탄 피드를 공급받아 플라즈마 반응을 통해 포화 탄화수소 피드를 생성하는 유전체 장벽 반응부를 포함하고, 상기 포화 탄화수소 피드는 상기 에탄 크래킹부로 공급되고, 공급된 상기 포화 탄화수소 피드로부터 에탄 크래킹 공정을 통해 올레핀 생성물이 제조되는, 올레핀 제조 반응 장치가 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07B 61/00 (2013.01)
C07C 1/02 (2013.01)
C07C 11/04 (2013.01)
C07C 2/74 (2013.01)
H05H 1/2406 (2021.05)
C07C 2521/04 (2013.01)
C07C 2521/08 (2013.01)

이진원

서울특별시 송파구 양재대로 1218 (방이동, 올림픽
 선수기자촌아파트) 201동 1601호

(72) 발명자

김주찬

서울특별시 마포구 창전로2길 37, 404호 (신수동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711131548
과제번호	2018M3D3A1A0101800431
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	C1가스리파이너지사업
연구과제명	메탄으로부터 경질 탄화수소를 경유한 방향족 제조기술 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711035476
과제번호	2015M3D3A1A0106492931
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	C1가스리파이너지사업
연구과제명	C1 가스 전환 기술 공동시험 연구
기 여 율	1/3
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2021320170
과제번호	2019M3F4A107304421
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	탄소자원화기술고도화사업
연구과제명	탄소복합체 기반 촉매를 활용한 고효율 피셔-트롭시 반응 공정 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2021.01.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

공급된 탄화수소 피드로부터 메탄 피드와 경질 탄화수소 피드를 분리하는 피드 분리부;

상기 피드 분리부로부터 상기 경질 탄화수소 피드를 공급받아 에탄 크래킹 공정을 수행하여 올레핀 생성물을 제조하는 에탄 크래킹부;

상기 피드 분리부로부터 상기 메탄 피드를 공급받아 플라즈마 반응을 통해 포화 탄화수소 피드를 생성하는 유전체 장벽 반응부를 포함하고,

상기 포화 탄화수소 피드는 상기 에탄 크래킹부로 공급되고, 공급된 상기 포화 탄화수소 피드로부터 에탄 크래킹 공정을 통해 올레핀 생성물이 제조되는, 올레핀 제조 반응 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유전체 장벽 반응부 내에는 TiO_2 , 메르캅토프로필 기능화 실리카(mercaptopropyl-functionalized silica; MPS), MgO , Al_2O_3 , 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 플래티늄(Pt), 결정형 실리카(SiO_2)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 촉매 화합물이 제공되고,

상기 촉매 화합물은 상기 메탄 피드로부터 라디칼의 생성 및 라디칼간 결합 반응에 따른 상기 포화 탄화수소 피드 생성을 촉진하는, 올레핀 제조 반응 장치.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 유전체 장벽 반응부 내에는 상기 촉매 화합물을 재생하기 위한 촉매 재생부가 더 제공되는, 올레핀 제조 반응 장치.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유전체 장벽 반응부는 생성된 상기 포화 탄화수소 피드로부터 메탄(CH_4)을 분리하는 포화 탄화수소 분리부를 더 포함하고,

상기 포화 탄화수소 분리부로부터 분리된 메탄은 포화 탄화수소 피드를 생성하기 위한 플라즈마 반응에 다시 공급되는, 올레핀 제조 반응 장치.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유전체 장벽 반응부 내에는 복수 개의 유전체 장벽 반응 챔버가 제공되는, 올레핀 제조 반응 장치.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 올레핀 생성물은 에틸렌(ethylene) 및 프로필렌(propylene)을 포함하는, 올레핀 제조 반응 장치.

청구항 7

피드 분리부에 공급된 탄화수소 피드로부터 메탄 피드와 경질 탄화수소 피드를 분리하는 제1 단계;

에탄 크래킹부에 상기 경질 탄화수소 피드를 공급하고 에탄 크래킹 공정을 수행하여 올레핀 생성물을 제조하는 제2A 단계;

유전체 장벽 반응부에 상기 메탄 피드를 공급하고 플라즈마 반응을 통해 포화 탄화수소 피드를 제조하는 제2B 단계;

상기 포화 탄화수소 피드를 상기 에탄 크래킹부에 공급하여 에탄 크래킹 공정을 수행하는 제3 단계를 포함하는, 올레핀 제조 공정.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제2B단계 수행 후 생성된 상기 포화 탄화수소 피드로부터 메탄(CH_4)을 분리하여 포화 탄화수소 피드를 생성하기 위한 플라즈마 반응에 다시 공급하는, 올레핀 제조 공정.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 유전체 장벽 반응부 내부에는 촉매 화합물이 제공되고,

플라즈마 반응 후 상기 촉매 화합물을 재생하는 촉매 재생 단계가 더 수행되는, 올레핀 제조 공정.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 유전체 장벽 반응부 내에는 TiO_2 , 메르캅토프로필 기능화 실리카(mercaptopropyl-functionalized silica; MPS), MgO , Al_2O_3 , 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 플래티늄(Pt), 결정형 실리카(SiO_2)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 촉매 화합물이 제공되고,

상기 촉매 화합물은 상기 메탄 피드로부터 라디칼의 생성 및 라디칼간 결합 반응에 따른 상기 포화 탄화수소 피드 생성을 촉진하는, 올레핀 제조 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 셰일 가스 등의 탄소 화합물 피드로부터 에탄 크래킹 공정과 플라즈마 분해 공정을 이용하여 올레핀을 제조하기 위한 제조 장치 및 제조 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 경질 올레핀은 에틸렌, 프로필렌, 부텐 등을 뜻하며, 석유화학에서 가장 중요한 생성물 중의 하나로서, 주로 나프타의 열분해나 유동층 접촉분해(Fluidized Catalytic Cracking, FCC)에 의해 제조되고 있다. 하지만 최근의 석유자원 고갈과 고유가에 따른 석유를 대체할 수 있는 자원(석탄, 천연가스 등)으로부터 석유화학기초유분인 경질 올레핀을 제조하고자 하는 시도가 많이 이루어져왔다.

[0003] 한편 최근 주목을 받는 셰일 가스의 경우 일반적으로 CH_4 (80-90% v/v)와 기타 가벼운 알케인(예: C_2H_6 , C_3H_8)으로 구성되는데, 기존의 석유자원이 마찬가지로 셰일 가스로부터 경질 올레핀을 제조하려는 시도도 다양하게 시도되고 있다.

[0004] 현재 일반적으로 사용되는 공정은 에탄 크래킹 공정 또는 메탄 리포밍 공정이다. 그러나 이러한 공정은 고온 운전, 코크스 발생에 의한 촉매 비활성화 등 아직까지 많은 문제를 나타내고 있으며, 산업적으로 이용되기에는 제한적이라는 문제가 있다.

[0005] 경질 탄화수소 피드로부터 산업적으로 올레핀을 생성하기 위해서는 올레핀 생성 수율, 선택도(Selectivity)뿐만 아니라 동량의 올레핀을 생성하는데 필요한 비용도 매우 중요하다. 이러한 관점에서 보았을 때 기존의 에탄 크래킹 공정 또는 메탄 리포밍 공정은 올레핀 생성의 선택도 측면에서는 유리할지라도 산업성은 떨어진다는 단점

이 있다.

[0006] 따라서, 경질 탄화수소 피드로부터 산업적으로 올레핀을 생성하기 위한 기술과 관련하여 아직도 많은 연구, 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 탄화수소 피드로부터 높은 수율, 선택도 및 낮은 비용으로 올레핀을 제조하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 공급된 탄화수소 피드로부터 메탄 피드와 경질 탄화수소 피드를 분리하는 피드 분리부; 상기 피드 분리부로부터 상기 경질 탄화수소 피드를 공급받아 에탄 크래킹 공정을 수행하여 올레핀 생성물을 제조하는 에탄 크래킹부; 상기 피드 분리부로부터 상기 메탄 피드를 공급받아 플라즈마 반응을 통해 포화 탄화수소 피드를 생성하는 유전체 장벽 반응부를 포함하고, 상기 포화 탄화수소 피드는 상기 에탄 크래킹부로 공급되고, 공급된 상기 포화 탄화수소 피드로부터 에탄 크래킹 공정을 통해 올레핀 생성물이 제조되는, 올레핀 제조 반응 장치가 제공된다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유전체 장벽 반응부 내에는 TiO_2 , 메르캅토프로필 기능화 실리카(mercaptopropyl-functionalized silica; MPS), MgO , Al_2O_3 , 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 플래티늄(Pt), 결정형 실리카(SiO_2)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 촉매 화합물이 제공되나, 촉매 화합물의 종류가 상술한 예시에 국한되는 것은 아니다. 상기 촉매 화합물은 상기 메탄 피드로부터 라디컬의 생성 및 라디칼간 결합 반응에 따른 상기 포화 탄화수소 피드 생성을 촉진하는, 올레핀 제조 반응 장치가 제공된다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유전체 장벽 반응부 내에는 상기 촉매 화합물을 재생하기 위한 촉매 재생부가 더 제공되는, 올레핀 제조 반응 장치가 제공된다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유전체 장벽 반응부는 생성된 상기 포화 탄화수소 피드로부터 메탄(CH_4)을 분리하는 포화 탄화수소 분리부를 더 포함하고, 상기 포화 탄화수소 분리부로부터 분리된 메탄은 포화 탄화수소 피드를 생성하기 위한 플라즈마 반응에 다시 공급되는, 올레핀 제조 반응 장치가 제공된다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유전체 장벽 반응부 내에는 복수 개의 유전체 장벽 반응 챔버가 제공되는, 올레핀 제조 반응 장치가 제공된다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 올레핀 생성물은 에틸렌(ethylene) 및 프로필렌(propylene)을 포함하는, 올레핀 제조 반응 장치가 제공된다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 피드 분리부에 공급된 탄화수소 피드로부터 메탄 피드와 경질 탄화수소 피드를 분리하는 제1 단계; 에탄 크래킹부에 상기 경질 탄화수소 피드를 공급하고 에탄 크래킹 공정을 수행하여 올레핀 생성물을 제조하는 제2A 단계; 유전체 장벽 반응부에 상기 메탄 피드를 공급하고 플라즈마 반응을 통해 포화 탄화수소 피드를 제조하는 제2B 단계; 상기 포화 탄화수소 피드를 상기 에탄 크래킹부에 공급하여 에탄 크래킹 공정을 수행하는 제3 단계를 포함하는, 올레핀 제조 공정이 제공된다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2B단계 수행 후 생성된 상기 포화 탄화수소 피드로부터 메탄(CH_4)을 분리하여 포화 탄화수소 피드를 생성하기 위한 플라즈마 반응에 다시 공급하는, 올레핀 제조 공정이 제공된다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유전체 장벽 반응부 내부에는 촉매 화합물이 제공되고, 플라즈마 반응 후 상기 촉매 화합물을 재생하는 촉매 재생 단계가 더 수행되는, 올레핀 제조 공정이 제공된다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유전체 장벽 반응부 내에는 TiO_2 , 메르캅토프로필 기능화 실리카(mercaptopropyl-functionalized silica; MPS), MgO , Al_2O_3 , 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 플래티늄(Pt), 결정형 실리카(SiO_2)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 촉매 화합물이 제공되나, 촉매 화합물의 종류가 상술한 예시에 국한되는 것은 아니다. 상기 촉매 화합물은 상기 메탄 피드로부터 라디컬의 생성 및 라디칼간 결합 반응에 따른 상기 포화 탄화수소 피드 생성을 촉진하는, 올레핀 제조 공정이 제공된다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 탄화수소 피드로부터 높은 수율, 선택도 및 낮은 비용으로 올레핀을 제조할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 기존 공정에 비하여 적은 에너지만으로 탄화수소 피드로부터 올레핀을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀 제조 반응 공정을 나타낸 블록도이다.
- 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 올레핀 제조 반응 공정을 나타낸 블록도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유전체 장벽 반응기를 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예와 비교예에 따른 촉매 화합물을 이용하였을 때의 메탄 전환율, 불포화 탄화수소/포화 탄화수소 생성 비율을 분석한 결과이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예와 비교예에 따른 촉매 화합물을 이용하였을 때의 탄화수소 생성 조성을 분석한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀 제조 반응 장치 및 공정은 탄소수 1 내지 5의 경질 탄화수소 피드를 분해하기 위한 2개의 공정(에탄 크래킹, 플라즈마 분해)이 유기적으로 결합되어 경질 탄화수소 피드로부터 올레핀을 생산하는 수율이 우수하고, 올레핀 생산의 경제성 또한 우수한 것이 특징이다.
- [0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀 제조 반응 공정을 나타낸 블록도이다.
- [0024] 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 올레핀 제조 반응 장치/공정은 공급된 탄화수소 피드로부터 메탄 피드와 경질 탄화수소 피드를 분리하는 피드 분리부(100); 피드 분리부(100)로부터 경질 탄화수소 피드를 공급받아 에탄 크래킹 공정을 수행하여 올레핀 생성물을 제조하는 에탄 크래킹부(300); 피드 분리부(100)로부터 메탄 피드를 공급받아 플라즈마 반응을 통해 포화 탄화수소 피드를 생성하는 유전체 장벽 반응부(200)를 포함한다. 또한, 포화 탄화수소 피드는 에탄 크래킹부(300)로 공급되고, 공급된 포화 탄화수소 피드로부터 에탄 크래킹 공정을 통해 올레핀 생성물이 제조된다.
- [0025] 피드 분리부(100)는 공정으로 도입되는 탄화수소 피드를 정제/분리할 수 있다. 구체적으로 피드 분리부(100)로 도입된 탄화수소 피드는 경질 탄화수소 피드와 메탄 피드로 분리될 수 있다.
- [0026] 피드 분리부(100)로 도입되는 탄화수소 피드는 탄소수가 1 내지 5의 알케인(Alkane), 알켄(Alkene), 알카인(Alkyne)의 함량이 높은 혼합물일 수 있다. 탄화수소 피드는 예를 들어, 셰일 가스(Shale gas)일 수 있다. 셰일 가스는 예를 들어 메탄(CH_4), 에탄(C_2H_6) 및 프로판(C_3H_8)의 함량이 각각 80 mol%, 10 mol% 및 5 mol%인 혼합 조성물일 수 있다. 경우에 따라서, 탄화수소 피드는 다른 석유 화학공정의 부생물로 발생한 메탄(CH_4) 등을 포함할 수도 있다.
- [0027] 피드 분리부(100)는 공급된 탄화수소 피드에 포함된 불순물을 제거할 수 있다. 피드 분리부(100)는 예를 들어, 탄화수소 피드에 포함된 이산화탄소(CO_2), 황화수소(H_2S) 등의 불순물을 제거할 수 있다. 상술한 불순물 제거를 위하여 피드 분리부(100)에는 아민 수용액 수조, 집진 설비, 탈황 설비 등이 제공될 수 있다. 다만, 불순물 제거를 위한 방법에 특별한 제한은 없으며, 일반적으로 석유 화학 공정에서 불순물 제거를 위해 사용할 수 있는 수단을 이용할 수 있다. 또한, 필요에 따라서는 후속 공정에 불필요한 사이클로알케인, 방향족 탄화수소 등을 분리하는 공정이 피드 분리부(100)에서 수행될 수도 있다.
- [0028] 피드 분리부(100)에서 분리되어 생성되는 메탄 피드는 메탄 함량이 타 성분에 비하여 과반 이상으로 높은 함량을 갖는 혼합물일 수 있다. 또한, 경질 탄화수소 피드는 탄소수가 2 또는 3인 탄화수소를 과반 이상 함량으로

포함하는 혼합물일 수 있다.

- [0029] 피드 분리부(100)는 상술한 것과 같이 메탄 피드, 경질 탄화수소 피드를 분리/생산을 위해 증류, 압력변동흡착(PSA) 등의 방법을 이용할 수 있다. 다만, 상술한 방법 외에도 메탄과 탄소수가 2 또는 3인 탄화수소를 분리할 수 있는 방법이라면 제한 없이 채용할 수 있다.
- [0030] 피드 분리부(100)에서 분리된 메탄 피드는 유전체 장벽 반응부(200)에 공급될 수 있다.
- [0031] 유전체 장벽 반응부(200)는 메탄 피드를 공급받아 플라즈마 반응을 통해 포화 탄화수소 피드를 생성한다. 유전체 장벽 반응부(200)에서는 구체적으로 유전체 장벽 방전(Dielectric Barrier Discharge) 반응을 이용할 수 있다. 상술한 유전체 장벽 방전 반응에서 공급된 메탄 피드는 플라즈마와 반응하여 CH_3 라디칼, CH_2 라디칼 등의 라디칼을 생성하고, 생성된 라디칼은 서로 반응하거나 아직 반응하지 않은 메탄(CH_4)과 반응한다. 라디칼 반응에 의하여 에탄(C_2H_6), 프로판(C_3H_8) 등의 화합물을 포함하는 포화 탄화수소 피드가 생성될 수 있다.
- [0032] 유전체 장벽 반응부(200)는 메탄 피드로부터 포화 탄화수소 피드를 생산한다는 점에서 종래의 유전체 장벽 방전을 이용한 메탄 전환 반응과 상이하다. 종래 DBD 플라즈마를 이용한 CH_4 변환 방법 중 가장 활발하게 연구된 분야는 CH_4 (DRM)와 CO_2 의 건식 리폼 반응으로, 합성 가스(syngas) 나 액체 생성물을 수득한다. 그러나 이러한 반응 공정은 상대적으로 고온 조건(약 673 K 내지 약 773 K)을 필요로 하며, 코크스 형성률이 높다는 등의 몇 가지 단점이 있다. 본 발명의 유전체 장벽 반응부(200)에서 수행되는 DBD 플라즈마 반응에서는 메탄의 비산화성 전환에 의해 올레핀(불포화), 파라핀(포화), 수소를 포함한 HCs가 주로 생성된다. 이때 생성되는 물질의 조성은 유전체 장벽 반응부(200)에 제공되는 촉매 화합물의 종류와 조성, 공급되는 에너지의 양과 공급 패턴에 따라 달라질 수 있다.
- [0033] 유전체 장벽 반응부(200)에서 생성되는 포화 탄화수소 피드에 대하여 더 자세히 살펴보면, 포화 탄화수소 피드는 포화 탄화수소(C_2 , C_3 , C_4 , C_5+)를 포함한다. 상술한 조성의 포화 탄화수소 피드는 에탄 크래킹부에 공급되었을 때 더 많은 에틸렌과 프로필렌의 형성을 야기한다.
- [0034] 유전체 장벽 반응부(200)는 셀-튜브형 원자로뿐만 아니라 다양한 형태의 반응기를 포함할 수 있다. DBD 플라즈마를 적정방출전력 수준으로 생성하기 위한 유전 장벽 물질, 전극 및 전기회로로 반응기를 제조할 수 있다면 어떤 반응기 유형도 가능하다.
- [0035] 유전체 장벽 반응부(200)에는 플라즈마 반응에 의해 생성된 라디칼이 포화 탄화수소를 형성하도록 돕는 촉매 화합물이 제공될 수 있다. 상술한 촉매 화합물은 TiO_2 , 메르캅토프로필 기능화 실리카(mercaptopropyl-functionalized silica; MPS), MgO , Al_2O_3 , 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 플래티늄(Pt), 결정형 실리카(SiO_2)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 물질일 수 있다. 다만, 촉매 화합물의 종류가 상기 예시에 국한되는 것은 아니다. 촉매 화합물은 메탄 피드로부터 라디칼의 생성 및 라디칼간 결합 반응에 따른 포화 탄화수소 피드 생성을 촉진할 수 있다. 유전체 장벽 반응부(200)에 제공된 촉매 화합물의 종류에 따라 생성되는 물질의 조성이 변할 수 있으므로, 적절한 촉매 화합물을 사용하는 것이 중요하다. 촉매 화합물의 종류에 따른 생성물 조성 변화에 관한 상세한 분석 내용은 후술하고자 한다.
- [0036] 유전체 장벽 반응부(200)에서 생산된 포화 탄화수소 피드는 에탄 크래킹부(300)로 공급될 수 있다.
- [0037] 에탄 크래킹부(300)는 피드 분리부(100)로부터 공급된 경질 탄화수소 피드와 유전체 장벽 반응부(200)로부터 공급된 포화 탄화수소 피드에 대하여 에탄 크래킹 공정을 수행하여 올레핀 생성물을 제조한다. 이때 상술한 것과 같이 에탄 크래킹부(300)가 유전체 장벽 반응부(200)로부터 공급된 포화 탄화수소 피드에 대한 크래킹 공정을 더 수행하기 때문에 올레핀 제조 수율이 크게 향상될 수 있다.
- [0039] 에탄 크래킹부(300)에서는 관형 반응기(tubular reactor)가 사용될 수 있다. 관형 반응기에서는 반응기 내 공급 가스의 체류시간이 생산분포를 결정할 수 있다. 에탄 크래킹부(300)에서 반응물의 거주 시간(residence time)이 너무 짧으면 반응이 충분히 일어나지 않고 올레핀 수율이 감소할 수 있고, 거주 시간이 너무 길면 CH_4 선택도가 높기 때문에 올레핀 수율이 낮을 수 있다. 본 발명에서는 에탄 크래킹부에 기존 경질 탄화수소 피드 공급과 유전체 장벽 반응부(200)에서 생성된 포화 탄화수소 피드 공급이 동시에 이루어지므로, 피드 내 C_4 와 C_5+ 의 비율이 증가한다. 결합된 에틸렌 생산 기술의 반응물의 거주 시간은 기존 ECC에서의 거주 시간보다 짧다. 이에

따라, 생성물 내 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌을 포함한 올레핀의 양이 크게 증가한다.

- [0040] 상술한 것과 같이 본 발명의 일 실시예에 따르면, 유전체 장벽 반응부와 에탄 크래킹부가 유기적으로 조합되어 탄화수소 피드를 처리하며, 이에 따라 탄화수소 피드로부터 올레핀 화합물을 더 많은 양 생산할 수 있다.
- [0041] 아울러, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상술한 반응 장치를 이용한 올레핀 제조 반응 공정이 수행될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 피드 분리부에 공급된 탄화수소 피드로부터 메탄 피드와 경질 탄화수소 피드를 분리하는 제1 단계; 에탄 크래킹부에 상기 경질 탄화수소 피드를 공급하고 에탄 크래킹 공정을 수행하여 올레핀 생성물을 제조하는 제2A 단계; 유전체 장벽 반응부에 상기 메탄 피드를 공급하고 플라즈마 반응을 통해 포화 탄화수소 피드를 제조하는 제2B 단계; 상기 포화 탄화수소 피드를 상기 에탄 크래킹부에 공급하여 에탄 크래킹 공정을 수행하는 제3 단계를 포함하는, 올레핀 제조 공정이 제공될 수 있다.
- [0043] 본 발명의 올레핀 제조 반응 장치/공정은 올레핀 생산 효율 향상, 공정 비용 절감 등의 목적을 달성하기 위하여 다양한 부가적 구성을 추가로 포함할 수 있다.
- [0044] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 올레핀 제조 반응 공정을 나타낸 블록도이다.
- [0045] 도 2를 참고하면, 유전체 장벽 반응부(200)는 유전체 장벽 반응 챔버(210), 촉매 재생부(220), 포화 탄화수소 분리부(230) 및 메탄 버퍼(240)를 더 포함하고, 에탄 크래킹부(300) 후단에는 올레핀 분리부(310)가 더 제공된다.
- [0046] 유전체 장벽 반응 챔버(210)는 유전체 장벽 방전(DBD)에 따른 플라즈마 반응이 수행되는 반응기를 의미한다. 반응기인 유전체 장벽 반응 챔버(210) 내에는 DBD 플라즈마를 적정방출전력 수준으로 생성하기 위한 유전 장벽 물질, 전극 및 전기회로가 제공될 수 있다. 상술한 부재를 포함하는 유전체 장벽 반응 챔버(210)의 형태는 앞서 검토한 것과 같이 관형 반응기뿐만 아니라, 셀 앤 튜브 반응기, 다중 로드 반응기, 다중 적층 셀형 반응기 등 다양할 수 있다.
- [0047] 유전체 장벽 반응 챔버(210)는 복수 개 제공될 수 있다. 복수 개의 유전체 장벽 반응 챔버(210)는 동시에 또는 교번적으로(alternatively) 작동할 수 있다. 예를 들어, 유입되는 메탄 피드의 양이 많은 경우 유전체 장벽 반응 챔버(210)는 동시에 작동하여, 시간 당 메탄 피드 처리량을 늘릴 수 있다. 또한, 경우에 따라서는 복수 개의 유전체 장벽 반응 챔버(210)는 교번적으로 작동할 수 있는데, 이때 작동하지 않는 유전체 장벽 반응 챔버(210)에서는 촉매 화합물을 재생하기 위한 촉매 재생 공정이 수행될 수 있다. 촉매 재생이 완료된 후에는 작동 중이었던 유전체 장벽 반응 챔버(210)가 휴지 상태에 들어가고 촉매 재생이 수행될 수 있다. 이처럼 교번적으로 복수 개의 유전체 장벽 반응 챔버(210)를 작동시키고, 촉매 재생을 수행함으로써 촉매 화합물의 수명이 증가하고 계속되는 공정에도 높은 수준의 반응 효율을 유지할 수 있다.
- [0048] 상술한 촉매 재생 동작을 위하여, 촉매 재생부(220)가 제공된다.
- [0049] 촉매 재생부(220)는 유전체 장벽 반응 챔버(210) 내부에 제공된 촉매 화합물에 흡착된 코크스를 제거하는 등의 동작을 수행할 수 있다. 촉매 재생부는 공기 흐름을 유전체 장벽 반응 챔버(210) 내부로 제공하여 촉매 화합물을 재생시킨다. 촉매 재생부(220)는 복수 개의 유전체 장벽 반응 챔버(210)와 연결될 수 있으며, 촉매 화합물의 재생이 필요하다고 판단되는 경우, 유전체 장벽 반응 챔버(210) 내에서 메탄 피드의 플라즈마 반응을 중단시키고 고온의 공기를 유전체 장벽 반응 챔버(210) 내부로 제공하여 촉매 재생을 수행할 수 있다.
- [0050] 다음으로, 포화 탄화수소 분리부(230)는 유전체 장벽 반응 챔버(210)로부터 플라즈마 반응 후 생성된 포화 탄화수소 피드와 미반응 메탄 피드를 분리할 수 있다. 포화 탄화수소 분리부(230)는 상술한 분리를 증류, 압력변동 흡착(PSA) 등의 방법을 통해 수행할 수 있다.
- [0051] 포화 탄화수소 분리부(230)에서 분리된 포화 탄화수소 피드는 에탄과 프로판올을 주로 포함하며, 이들은 앞서 설명한 것과 같이 에탄 크래킹부(300)로 이동된다. 이에 비하여 포화 탄화수소 분리부(230)로부터 분리된 메탄 피드는 메탄을 주로 포함하며, 메탄 버퍼(240)로 전달되어 다시 유전체 장벽 반응에 이용된다. 따라서, 유전체 장벽 반응 챔버(210) 내부에서의 플라즈마 반응이 완전히 않더라도 미반응 메탄은 계속해서 플라즈마 반응에 이용되므로 최종적으로 메탄으로부터 포화 탄화수소 피드를 생성하는 공정 수율이 우수하다.
- [0052] 메탄 버퍼(240)는 상술한 것과 같이 포화 탄화수소 분리부(230)로부터 분리되어 되돌아온 메탄 피드와 피드 분리부(100)로부터 제공되는 메탄 피드를 혼합하는 기능을 수행한다. 경우에 따라 메탄 버퍼(240)에서 플라즈마

반응에 영향을 줄 수 있는 불순물을 제거하는 공정이 추가로 수행될 수도 있다.

- [0053] 다음으로, 에탄 크래킹부(300) 후단에는 올레핀 분리부(310)가 더 제공될 수 있다. 올레핀 분리부(310)는 에탄 크래킹 반응 후 생성된 올레핀 화합물과 다른 화합물을 분리할 수 있다. 예를 들어, 에틸렌과 프로필렌만을 올레핀 화합물로 이용하고, 기타 탄화수소 화합물은 분리하여 에너지원 등으로 활용할 수 있다.
- [0054] 올레핀 분리부(310)에서 올레핀 화합물을 분리하기 위한 방법에는 제한이 없다. 예를 들어, 증류, 압력변동흡착(PSA) 등의 방법을 통해 올레핀 화합물의 분리를 수행할 수 있다.
- [0056] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유전체 장벽 반응기를 나타낸 것이다.
- [0057] 도 3에 따른 유전체 장벽 반응기는 동력 전극(Powered Electrode), 접지 전극(Grounded Electrode), 유전체 장벽으로 이용되는 유전체 펠릿(Dielectric pellets), 가스 유입구(Gas Inlet) 및 가스 배출구(Gas Outlet)를 포함할 수 있다. 또한, 동력 전극은 플라즈마를 발생시킬 수 있도록 전원을 공급하는 전원부와 연결될 수 있다.
- [0058] 도 3에는 상술한 부재들이 관(Pipe)에 제공되어 있고, 반응물과 생성물이 관을 거쳐 유입되고 나가는 관형 반응기 형태가 개시되어 있다. 다만, 앞서 검토한 것과 같이 유전체 장벽 반응기의 형태는 상술한 예시에 제한되지 않는다. 유전체 장벽 반응기는 상술한 형태 외에도 다중 로드 반응기, 다중 적층 셀형 반응기 등 다양한 형태로 제공될 수 있다.
- [0059] 실시예에 따르면, 유전체 장벽 반응기 내에서 반응은 상온과 대기압에서 수행될 수 있다. 실시예에서 반응 중 공간속도(SV) $750\sim 1500\text{ h}^{-1}$ 의 메탄 혼합물($\text{CH}_4:\text{N}_2 = 1:1$)을 원자로에 주입했으며 총 반응 시간은 약 380분이었다. 실시예에서는 내경 6 mm, 외경 10 mm의 알루미늄 관이 계통의 관형 원자로로 사용되었다. 또한, 직경이 3 mm이고 길이가 50 mm인 스테인리스 강철 막대를 동력 전극으로 사용하였고, 접지 전극으로는 강철 와이어로 감싼 강철 그물을 사용했다. 이때 플라즈마 베드의 150 mm가 접지된 전극에 감겨 있었다. 알루미늄 튜브의 내부 표면과 동력 전극 사이의 방전 간격은 1.5 mm였다. 따라서 이 플라즈마 방출 영역의 부피는 3.18 cm^3 으로 고정되었다. 실시예에서 두 개의 입자 크기 범위(0.2~1.0mm 및 1.0~1.2mm)의 준비된 결정형 실리카(SiO_2)가 입자는 플라즈마 베드에 제공되었다. 또한, 사인과 전원 공급 장치(0~220 V, 60~1000 Hz)를 변압기(0~20 kV, 1000 Hz)에 연결하여 플라즈마 베드에 사인과 AC 전원을 공급했다. 인가 전압과 주파수는 각각 15kV(피크 대 피크 전압으로 30kV와 동일)와 1kHz로 설정되었다.
- [0061] 도 4는 본 발명의 실시예와 비교예에 따른 촉매 화합물을 이용하였을 때의 메탄 전환율, 불포화 탄화수소/포화 탄화수소 생성 비율을 분석한 결과이다.
- [0062] 유전체 장벽 반응부에서 생성물의 조성 분포는 유전 입자크기, 유전상수, 촉매 입자의 크기, 금속 도입 등의 요인에 의해 영향을 받는다.
- [0063] 촉매 입자 크기는 생성물 분포에 가장 큰 영향을 미쳤다. 촉매 입자 크기가 증가함에 따라 CH_4 변환률은 감소하였다(도 4의 (a)). 입자 크기가 100 μm 인 촉매가 사용될 때 CH_4 변환률은 약 40% 내지 약 60%였으며, 도 4의 (b)과 같이 포화 탄화수소에 대한 불포화 비율은 0.5보다 높게 나타났다. 또한 상술한 촉매를 이용했을 때는 아세틸렌이 가장 높은 수율을 보였고 소량의 에틸렌도 생성되었다.
- [0064] 반대로, 촉매 입자 크기가 100 μm 이상인 경우, CH_4 의 변환률은 상대적으로 낮았다(약 10% 내지 약 50%). 또한, 이때 불포화 대 포화 탄화수소의 비율은 0.5 미만이었다. 이 경우, 주로 C_2H_6 , C_3H_8 및 C_4 로 이루어진 포화 탄화수소의 수율은 높았다. 이 영역에는 다른 유전 특성을 가진 비금속 유전체 입자와 금속이 함유된 유전체 촉매가 모두 포함된다.
- [0065] 본 발명에서는 유전촉매 종들을 입자의 크기와 금속 함유 유무에 따라 비교예의 작은 비금속 유전 입자(그룹 A), 실시예의 금속 또는 산화물을 담지한 큰 유전 입자(그룹 B), 실시예의 비금속 큰 유전 입자(그룹 C)로 분류했다.

표 1

	Catalyst	d_p [μm]	X_{CH_4} [%]	Unsat. HCs [%]	Sat. HCs [%]	H_2 [%]	V [kV]	f [kHz]
그룹 A (비교예)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S)	25	54.8	53.5	46.5	59.00	15	1
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (M)	50	58.4	49.1	48.8	58.00	15	1
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (L)	100	46.4	27.5	53.8	50.00	15	1
	Sea sand (S)	25	54.6	38.2	48.1	64	15	1
	Sea sand (M)	50	57.2	22.2	42.1	65	15	1
	Sea sand (L)	100	43.5	21.9	53.8	52	15	1
	KIT-6 (S)	25	22.5	29.7	29.9	59	15	1
	KIT-6 (M)	50	52.9	23.6	44.7	59.5	15	1
	KIT-6 (L)	100	41.8	16.0	44.3	52	15	1
그룹 B (실시예)	$\text{TiO}_2/\text{MPS-20}$	350	18.63	15.1	83.8	48.60	15	1
	$\text{TiO}_2/\text{MPS-400}$	350	19.96	16.7	83.1	46.63	15	1
	$\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3(1)$	250	23.0	68	32.0	51.58	6	3
	$\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3(2)$	500	16.2	55.7	44.3	52.04	6	3
	$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	500	14.0	49.0	45.0	46.80	6	3
	$\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	200	48.1	7.54	52.2	38.89	3, 3.2, 4	23
	$\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	200	48.1	2.65	54.1	33.55	3, 3.2, 4	23
	$\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	200	47	0	62.7	32.92	3, 3.2, 4	23
그룹 C (실시예)	MPS-20	350	18.59	17.6	79.3	49.62	15	1
	MPS-400	350	20.61	16.4	78.1	46.09	15	1
	Sea Sand (1)	600	24.97	18.99	60.48	41.92	15	1
	Sea Sand (2)	1100	23.35	12.85	68.16	43.45	15	1
	Sea Sand (3)	1100	16.57	15.59	64.98	39.94	15	1
	Sea Sand (4)	1100	12.54	17.59	63.17	39.22	15	1
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	500	10.0	59.0	37.0	50.28	6	3
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	200	42.5	10.31	53.4	39.69	3, 3.2, 4	23

도면에서 확인할 수 있듯이, 비교예의 그룹 A의 경우 플라즈마 반응 후 불포화 탄화수소의 생성 비율이 높았으며, 실시예의 그룹 B, 그룹 C의 경우 포화 탄화수소 생성 비율이 높았음을 알 수 있다. 따라서, 그룹 A의 촉매 화합물을 이용할 경우, 불포화 탄화수소 비율이 높아 플라즈마 반응 후 생성된 포화 탄화수소 피드를 에탄 크래킹부에 공급하여 에탄 크래킹 공정을 수행하기가 어려움을 알 수 있다. 이에 비하여 실시예의 그룹 B, 그룹 C 촉매 화합물을 이용할 경우 포화 탄화수소 비율이 높기 때문에 플라즈마 반응 후 생성된 포화 탄화수소 피드를 에탄 크래킹부에 공급하여 에탄 크래킹 공정을 수행하기 적합함을 알 수 있다.

또한, 상용화 실현 가능성을 보다 검증하기 위해 각 그룹의 촉매 화합물에 대하여 CH_4 변환 실험을 수행하였다. 세 그룹의 촉매 화합물 입자의 유전 상수는 도 4의 (c)에 나타나있다.

유전 장벽 플라즈마 반응을 수행함에 있어서, 유전 장벽으로 주로 사용되는 물질은 알루미늄, 실리카 및 파이렉스 튜브로, 각각의 유전 상수는 9.8, 3.9, 4.84이다. 일반적으로 금속이나 산화물의 유전 상수는 알루미늄, 실리카, 파이렉스보다 높다.

유전 장벽 반응부에서 방출전력은 그룹 B와 그룹 C보다 그룹 A에서 더 높았다. 따라서, 실시예의 그룹 B와 그룹 C의 촉매 화합물을 이용할 경우 상대적으로 낮은 전력으로 반응을 수행할 수 있다.

DBD 플라즈마 반응을 이용하는 유전체 장벽 반응부와 에탄 크래킹부 및 유전체 장벽 반응부가 통합된 공정의 생성물 분포 및 열 지도는 각각 도 5의 (a)와 (b)에 나타나 있다. 그림 5의 (a)를 참고하면, 플라즈마 반응 후 생성된 C_2H_2 분율은 비교예 촉매인 그룹 A에서 가장 컸다. 또한, 비교예에서 C_2H_4 , C_2H_6 , C_4H_{10} , H_2 는 대량으로 생산

된 반면, C_3H_6 , C_4H_8 은 소량으로 생산되었다. 일반적으로 그룹 A의 제품 분포는 그룹 B와 C와는 달리 매우 다양하였으며, 이는 수많은 후방 분리 프로세스를 필요로 한다는 것을 의미한다.

[0073] 실시예인 그룹 B와 그룹 C의 촉매는 유사한 생성물 분포를 보여주었다. 그룹 B에서는, C_2H_4 와 코크스 침전물의 생성에서 차이가 있었으며, 그룹 B 촉매 화합물에 포함된 금속 산화물과 금속의 촉매 기능이 플라즈마 반응에 영향을 미침을 알 수 있었다. 보다 구체적으로, 그룹 B의 촉매에서 Ni, Ru 및 Pt와 같은 금속이 함유된 유전 촉매는 수소화에 의해 올레핀보다 더 많은 포화 탄화수소를 생성할 수 있다. 유전체 장벽 반응부 내부에 다량의 탄소가 침전된 것은 높은 바닥온도에 의한 것으로 파악된다. 또한 금속이 함유된 촉매의 높은 촉매 활성으로 인해 CH_4 변환 속도는 높게 나타났다. 반면, 금속 산화물이 함유된 유전 촉매는 코크스의 형성을 억제하고 포화 탄화수소에 대한 선택성을 증가시키지만, CH_4 변환 속도는 금속이 함유된 유전 촉매보다 낮았다.

[0075] 다음으로, 에탄 크래킹부와 유전체 장벽 반응부가 통합된 공정에서의 경우 도 5의(b)에서 확인할 수 있듯이 같이 에탄 크래킹 공정이 존재하기 때문에 실시예와 비교예 촉매 그룹에서 모두 다량의 에틸렌이 생성되었다. 비교예 촉매인 그룹 A는 생성물 분포는 여전히 복잡한 것으로 분석된다. 다만 그룹 A에서 C_2H_4 의 양은 C_2H_2 의 수소화에 의해 더욱 증가할 수 있다. 실시예의 그룹 B와 C에서는 C_3H_6 생성량이 유의하게 증가했다. 또한, 실시예 촉매 화합물을 이용할 경우 C_2H_4 와 C_3H_6 을 제외하고, 에탄 크래킹부에서 C4와 C5+의 소비로 인해 다른 탄화수소에 대한 선택성은 매우 낮았다.

[0076] 실시예의 그룹 B와 그룹 C의 촉매 화합물을 포함하는 유전체 장벽 반응부에서는 C_2H_6 , C_3H_8 , C4, C5+가 주로 생산된다. 에탄 크래킹부에 순수 C_2H_6 피드를 공급했을 때, C_2H_6 - C_3H_8 혼합물을 공급했을 때, 나프타(naphtha)를 공급했을 때에 따른 반응 생성물 조성은 아래 표에 기재된 것과 같다.

표 2

Composition (wt.%)	C_2H_6 피드	C_2H_6 - C_3H_8 피드	Naphtha 피드
H_2	3.77	3.1	1.0
CH_4	3.90	8.5	16.6
C_2H_2	0.43	0.1	0
C_2H_4	47.40	44.1	30.8
C_2H_6	39.48	26.5	4.0
C_3H_6	0.50	9.9	13.9
C_3H_8	0.15	4.2	0
C_4H_6	0	0	4.5
C_4H_8	0	0	5.0
Aromatics	0	0	24.2

[0078] 에탄 크래킹부에 대한 공급에서 C_2H_6 의 비율이 증가함에 따라 에틸렌의 선택성은 증가하였고, C4+ 탄화수소와 같은 부산물의 선택성은 거의 0으로 수렴되었다. 반대로 나프타에 포함된 C5+를 공급한 경우 C_2H_4 수율은 감소한 반면 C_3H_6 및 C_4H_8 수율은 증가했다.

[0079] 기존 에탄 크래킹 공정에서 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 을 포함하는 세일가스로부터의 에틸렌을 포함한 올레핀 생산 수율은 약 20.8%에 불과했다. 그러나 본 발명의 일 실시예에 따른 통합 공정을 이용하면 올레핀 생산 수율이 약 24.5 % 내지 약 38.3%까지 증가된다. 또한, 미반응 CH_4 의 90%가 유전체 장벽 반응부로 재활용될 경우 올레핀 생산수율은 약 45.9 % 내지 약 60.4 %로 증가한다.

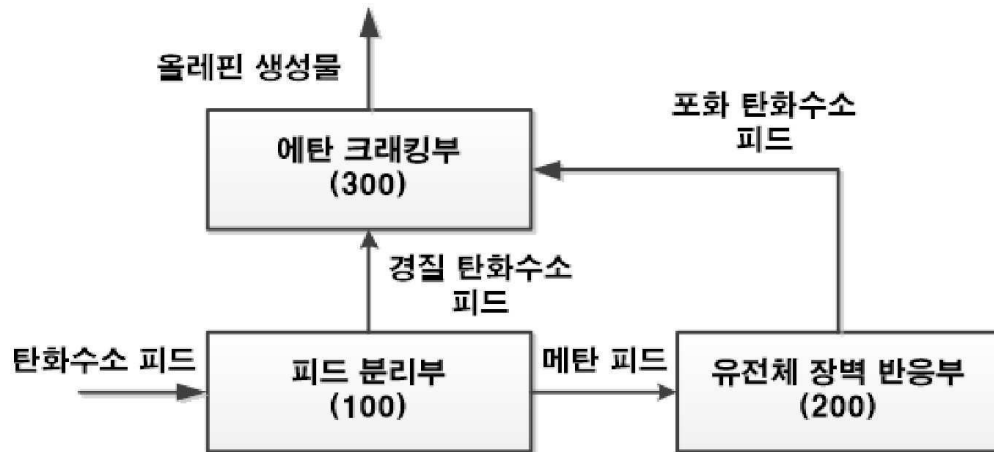
[0080] 따라서, 기존의 공정에 비하여 충분히 수율 확보 및 경제성 확보가 가능함을 의미한다.

[0081] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

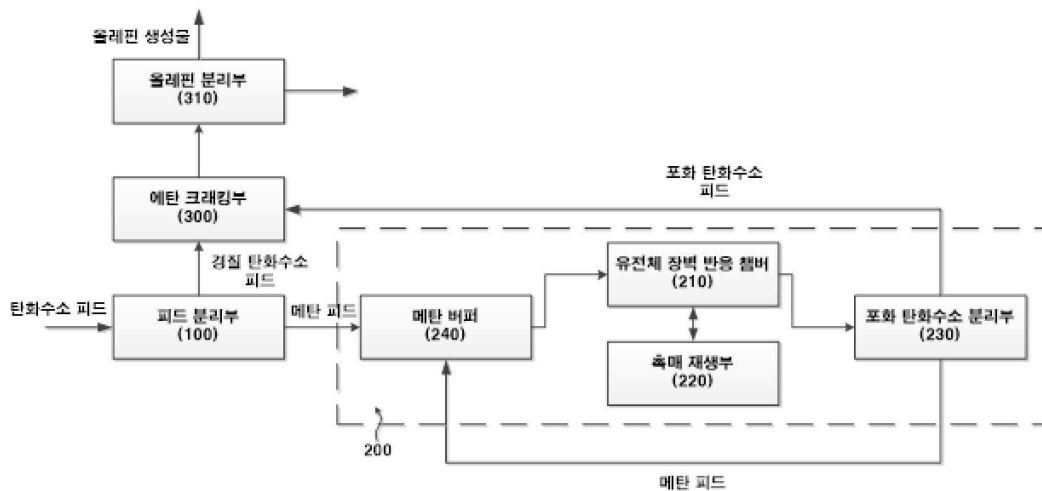
[0082] 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정하여져야만 할 것이다.

도면

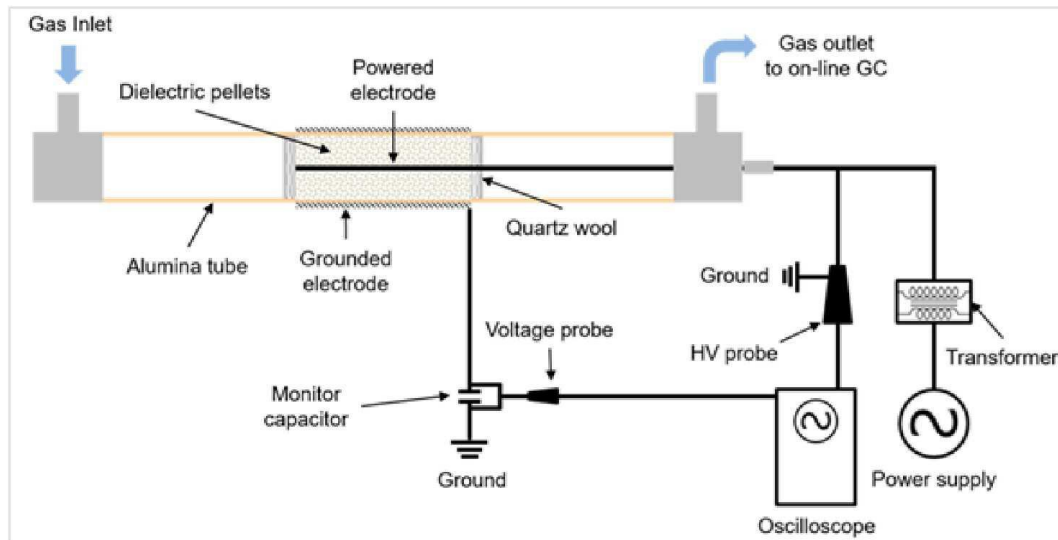
도면1



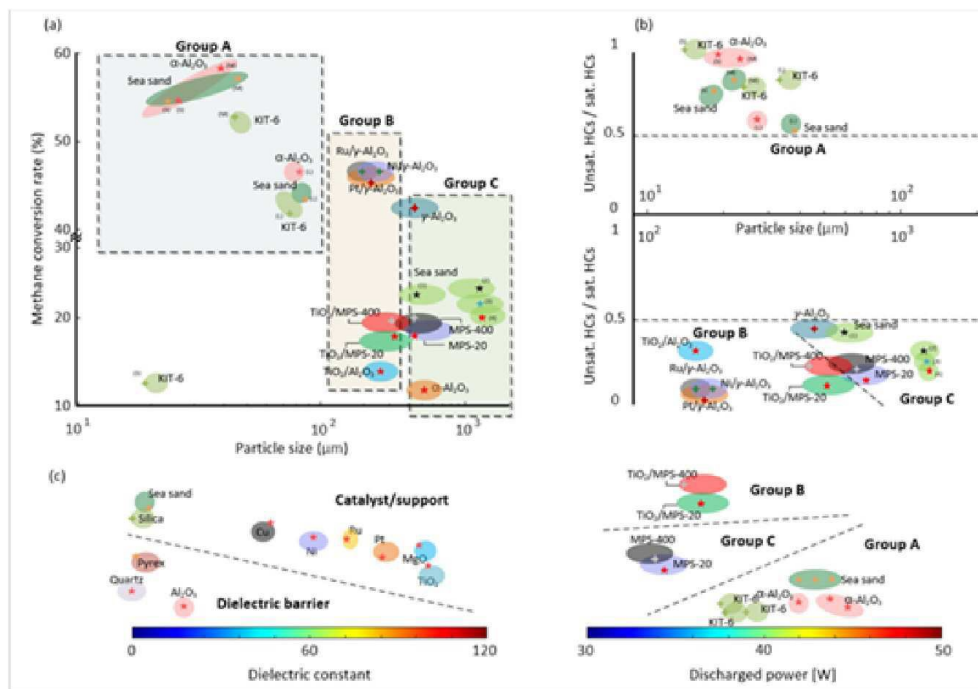
도면2



도면3



도면4



도면5

