



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0038475
(43) 공개일자 2020년04월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 5/48 (2006.01) C07C 11/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 5/48 (2013.01)
C07C 11/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7004133
(22) 출원일자(국제) 2018년08월02일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년02월12일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/070953
(87) 국제공개번호 WO 2019/034435
국제공개일자 2019년02월21일
(30) 우선권주장
17386028.9 2017년08월16일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
헬 인터내셔널 리써취 마트샤피지 비.브이.
네덜란드왕국 엔엘-2596 에이치알 더 헤이그 카렐
반 바일란트틀란 30
(72) 발명자
칼보, 라우라, 마틸
네덜란드 1031 하베 암스테르담 그라스베크 31
에스포시토 카시바, 이바나, 다니엘라
네덜란드 1031 하베 암스테르담 그라스베크 31
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

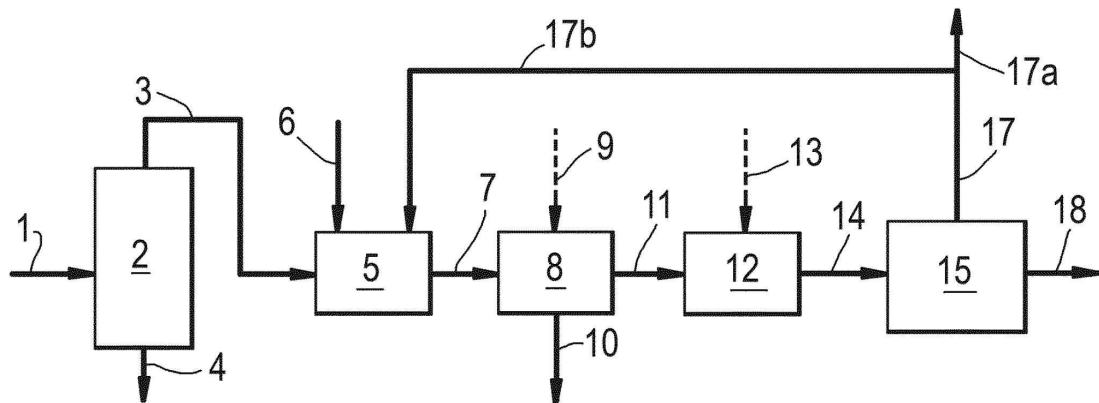
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 에탄의 산화적 탈수소화

(57) 요약

본 발명은 에탄의 산화적 탈수소화(oxidative dehydrogenation) 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은: (a) 에탄을 포함하는 스트림을 산화적 탈수소화 조건들에 노출시키는 단계; (b) 단계 (a)로부터 생성된 유출물의 적어도 일부에서 물을 제거하는 단계; (c) 임의적으로, 단계 (b)로부터 생성된 에틸렌, 비전환 에탄, 이산화탄소, 임의 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



적으로 비전환 산소, 임의적으로 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌을 포함하는 스트림의 적어도 일부에서 비전환 산소 및/또는 일산화탄소 및/또는 아세틸렌을 제거하는 단계; (d) 착물 분리법(complexation separation method)에 의해 단계 (b) 또는 (c)로부터 생성된 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림의 적어도 일부에서 에틸렌을 제거하는 단계; (e) 단계 (d)로부터 생성된 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림의 적어도 일부에서 이산화탄소를 부분적으로 그리고 선택적으로 제거하는 단계; (f) 단계 (e)로부터 생성된 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림의 적어도 일부를 단계 (a)로 재순환시키는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C07C 2523/28 (2013.01)

(72) 발명자

밋키디스, 헤오르히오스

네덜란드 1031 하베 암스테르담 그라스베크 31

파얏트, 페이만

네덜란드 1031 하베 암스테르담 그라스베크 31

판 로섬, 휘스

네덜란드 1031 하베 암스테르담 그라스베크 31

샌 로만 마시아, 마리아

카타르 3747 라스 라판 펄 쥐티엘 컨스트럭션 사이트 피엠씨 빌딩

쇼넬비크, 로날트, 안

네덜란드 1031 하베 암스테르담 그라스베크 31

클루세너르, 페터르, 안톤, 아우휘스트

네덜란드 1031 하베 암스테르담 그라스베크 31

명세서

청구범위

청구항 1

에탄의 산화적 탈수소화(oxidative dehydrogenation) 방법으로,

(a) 혼합 금속 산화물(mixed metal oxide)을 포함하는 촉매의 존재하에 에탄을 산소와 접촉시키는 것을 포함하여, 에탄을 포함하는 스트림을 산화적 탈수소화 조건들에 노출시키는 단계로서, 이산화탄소를 포함하는 희석제가 단계 (a)로 공급되어, 에틸렌, 임의적으로 아세트산, 비전환 에탄, 물, 이산화탄소, 임의적으로 비전환 산소, 임의적으로 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌을 포함하는 유출물을 생성하는 단계;

(b) 단계 (a)로부터 생성된 상기 유출물의 적어도 일부에서 물을 제거하여, 에틸렌, 비전환 에탄, 이산화탄소, 임의적으로 비전환 산소, 임의적으로 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌을 포함하는 스트림 및 물 및 임의적으로 아세트산을 포함하는 스트림을 생성하는 단계;

(c) 임의적으로, 단계 (b)로부터 생성된 상기 에틸렌, 비전환 에탄, 이산화탄소, 임의적으로 비전환 산소, 임의적으로 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌을 포함하는 스트림의 적어도 일부에서 비전환 산소 및/또는 일산화탄소 및/또는 아세틸렌을 제거하여, 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림을 생성하는 단계;

(d) 상기 스트림의 적어도 일부를 착화제(complexation agent)를 포함하는 액체 용매와 접촉시키는 것을 포함하는 착물 분리법(complexation separation method)에 의해 단계 (b) 또는 (c)로부터 생성된 상기 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림의 적어도 일부에서 에틸렌을 제거하여, 에틸렌을 포함하는 스트림 및 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림을 생성하는 단계;

(e) 단계 (d)로부터 생성된 상기 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림의 적어도 일부를 단계 (a)로 재순환시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 단계 (d)는:

(d1) 단계 (b) 또는 (c)로부터 생성된 상기 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림의 적어도 일부를 상기 착화제를 포함하는 상기 액체 용매와 접촉시켜, 적어도 일부가 단계 (e)에서 단계 (a)로 재순환되는 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림 및 용매, 착화제 및 착화된 에틸렌을 포함하는 액체 스트림을 생성하는 단계; 및

(d2) 단계 (d1)로부터 생성된 상기 용매, 착화제 및 착화된 에틸렌을 포함하는 액체 스트림의 적어도 일부에서 착화된 에틸렌을 탈착시켜, 탈착된 에틸렌을 포함하는 스트림 및 용매 및 착화제를 포함하는 액체 스트림을 생성하는 단계; 및

(d3) 단계 (d2)로부터 생성된 상기 용매 및 착화제를 포함하는 액체 스트림의 적어도 일부를 단계 (d1)로 재순환시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 단계 (d1)로부터 생성된 액체 스트림은 용매, 착화제, 착화된 에틸렌 및 흡수된 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하고, 흡수된 비전환 에탄 및 이산화탄소는 에틸렌을 포함하는 스트림과 접촉함으로써 상기 액체 스트림의 적어도 일부에서 탈리되어, 적어도 일부가 단계 (d1)으로 공급되는 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림 및 적어도 일부가 단계 (d2)로 공급되는 용매, 착화제 및 착화된 에틸렌을 포함하는 액체 스트림을 생성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 4

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (d)로의 상기 공급물 내 이산화탄소의 양은 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소의 총량을 기준으로, 1 내지 99 vol.%, 바람직하게는 5 내지 95 vol.%, 더 바람직하게는 10 내

지 90 vol.%, 더 바람직하게는 20 내지 85 vol.%, 더 바람직하게는 30 내지 80 vol.%, 더 바람직하게는 40 내지 75 vol.%, 가장 바람직하게는 50 내지 70 vol.%를 갖는, 방법.

청구항 5

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (d)에서의 상기 착화제는 금속 염인, 방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 금속 염은 은(I) 이온 또는 구리(I) 이온, 바람직하게는 은(I) 이온을 함유하는, 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 금속 염은 질산 은인, 방법.

청구항 8

청구항 1 내지 7 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (d)에서의 상기 액체 용매는 물, 유기 용매, 이온성 액체 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 물인, 방법.

청구항 9

청구항 1 내지 8 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (e) 전 상기 단계 (d)로부터 생성된 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림은 적어도 두 서브 스트림으로 분리되고, 적어도 하나의 분할된 서브 스트림은 단계 (a)로 재순환되고 적어도 하나의 분할된 서브 스트림은 단계 (a)로 재순환되지 않는, 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서, (i) 단계 (a)로 재순환되는 상기 분할된 서브 스트림(들) 대 (ii) 분할 전 총 스트림의 비율은 80 내지 99.9 vol.%, 더 바람직하게는 85 내지 99 vol.%, 더 바람직하게는 90 내지 98 vol.%, 더 바람직하게는 90 내지 95 vol.%를 갖는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 에탄의 산화적 탈수소화(산화적 탈수소화, ODH) 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산화적 탈수소화(산소 탈수소화, ODH) 방법으로 에탄을 산화적으로 탈수소화시키는 것이 알려져 있다. 촉매들 및 다른 방법 조건들을 포함하는 에탄 ODH 방법들의 예들이 예를 들어, US7091377, W02003064035, US20040147393, W02010096909 및 US20100256432에 개시되어 있다. 금속들로서 몰리브덴(Mo), 바나듐(V), 니오븀(Nb) 및 임의적으로 텔루륨(Te)을 함유하는 혼합된 금속 산화물 촉매들이 에탄 산소 탈수소화 촉매들로서 사용될 수 있다.

[0003] 나아가, 그러한 에탄 ODH 방법들에 희석제로서 이산화탄소를 사용하는 것이 알려져 있다. 이산화탄소를 포함하는 희석제를 에탄 ODH 단계에 공급하는 것은 예를 들면 US20160326070에 개시되어 있다. 에틸렌 및 물 이외에, 그러한 에탄 ODH 단계로부터 생성된 유출물은 또한 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함한다. 양 비전환 에탄 및 이산화탄소 희석제를 에탄 ODH 단계로 재순환시키는 것이 바람직하다. 그러나, US20160326070(도 1 내지 5 참조)의 방법의 단점은 이산화탄소 및 비전환 에탄이 두 가지 상이한 단계로 에탄 ODH 유출물에서 분리된다는 점이다. US20160326070의 도 1의 방법으로부터 생성된 에탄 ODH 유출물에서 물이 제거된 후, 예를 들어 세정함으로써 이산화탄소가 제거되고 반응기로 재순환된다. 마지막으로, 상기 방법의 별개의 단계에서, 에탄이 이산화탄소와 별도로, C2 스플리터에서 에틸렌과 분리되고 반응기로 재순환된다.

[0004] 본 발명의 목적은 이산화탄소를 희석제로서 에탄 ODH 단계에 공급하는 단계를 포함하며, 비전환 에탄 및 이산화탄소 희석제가 에탄 ODH 단계로 재순환될 수 있고 그러한 방식으로 에탄 생성물이 회수될 수 있어, 기술적으로 바람직하고 간단하고 효율적이며 비용 경쟁력이 있는 에탄 ODH 방법을 제공하는 것이다. 그러한 기술적으로 바

람직한 방법은 바람직하게는 에너지 수요를 낮추고/거나 자본 지출을 낮출 것이다.

발명의 내용

- [0005] 놀랍게도 상술된 목적은 착물 분리(complexation separation)를 수반하고 상기 에탄, 이산화탄소 및 에틸렌을 포함하는 스트림의 적어도 일부를 착화제(complexation agent)를 포함하는 액체 용매와 접촉시키는 것을 포함하여, 에틸렌을 포함하는 스트림 및 차후에 에탄 ODH 단계로 재순환되는 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림을 생성하는 단계에 의해, 비전환 에탄 및 이산화탄소 회석제를 함께 분리하는 동시에 에틸렌 생성물을 회수함으로써 이루어질 수 있음이 밝혀졌다.
- [0006] 따라서, 본 발명은 에탄의 산화적 탈수소화(oxidative dehydrogenation) 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은:
- [0007] (a) 혼합 금속 산화물(mixed metal oxide)을 포함하는 촉매의 존재하에 에탄을 산소와 접촉시키는 것을 포함하여, 에탄을 포함하는 스트림을 산화적 탈수소화 조건들에 노출시키는 단계로서, 이산화탄소를 포함하는 회석제가 단계 (a)로 공급되어, 에틸렌, 임의적으로 아세트산, 비전환 에탄, 물, 이산화탄소, 임의적으로 비전환 산소, 임의적으로 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌을 포함하는 유출물을 생성하는 단계;
- [0008] (b) 단계 (a)로부터 생성된 상기 유출물의 적어도 일부에서 물을 제거하여, 에틸렌, 비전환 에탄, 이산화탄소, 임의적으로 비전환 산소, 임의적으로 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌을 포함하는 스트림 및 물 및 임의적으로 아세트산을 포함하는 스트림을 생성하는 단계;
- [0009] (c) 임의적으로, 단계 (b)로부터 생성된 상기 에틸렌, 비전환 에탄, 이산화탄소, 임의적으로 비전환 산소, 임의적으로 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌을 포함하는 스트림의 적어도 일부에서 비전환 산소 및/또는 일산화탄소 및/또는 아세틸렌을 제거하여, 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림을 생성하는 단계;
- [0010] (d) 상기 스트림의 적어도 일부를 착화제(complexation agent)를 포함하는 액체 용매와 접촉시키는 것을 포함하는 착물 분리법(complexation separation method)에 의해 단계 (b) 또는 (c)로부터 생성된 상기 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림의 적어도 일부에서 에틸렌을 제거하여, 에틸렌을 포함하는 스트림 및 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림을 생성하는 단계;
- [0011] (e) 단계 (d)로부터 생성된 상기 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림의 적어도 일부를 단계 (a)로 재순환시키는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 본 발명의 방법의 단계 (a) 내지 (e)를 다루는 일 실시 예를 도시한다.
- 도 2는 본 발명의 방법의 단계 (d)에 관한 일 실시 예를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 발명의 방법은 단계 (a) 내지 (e)를 포함하며, 단계 (c)는 임의적인 단계이다. 이러한 단계들 및 임의적인 추가 단계가 더 상세히 후술된다.
- [0014] 그에 따라, 본 발명의 방법은 단계 (a) 및 (b), 임의적인 단계 (c) 및 단계 (d) 및 (e)를 포함한다. 상기 방법은 단계 (a)와 단계 (b) 사이, 단계 (b)와 단계 (c) 사이, 단계 (c)와 단계 (d) 사이 그리고 단계 (d)와 단계 (e) 사이에 하나 이상의 중간 단계를 포함할 수 있다. 나아가, 상기 방법은 단계 (a)에 전 그리고/또는 단계 (e) 후에 하나 이상의 추가 단계를 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 방법 및 상기 방법에서 사용되는 조성 또는 스트림은 각각 하나 이상의 다양한 설명되는 단계 및 성분을 "포함하는" 또는 "함유하는" 또는 "포함한"의 용어들로 설명되지만, 그것들은 또한 각각 상기 하나 이상의 다양한 설명되는 단계 및 성분으로 "필수적으로 구성" 또는 "구성"될 수도 있다.
- [0016] 본 발명의 문맥에서, 조성 또는 스트림이 두 개 이상의 성분을 포함하는 경우, 이러한 성분들은 100 vol.% 또는 100 wt.%를 초과하지 않는 총량으로 선택되어야 한다.
- [0017] 본 명세서 내에서, "실질적으로 없다"는 것은 조성 또는 스트림에 해당 성분의 검출 가능한 양이 존재하지 않는다는 것을 의미한다.
- [0018] 나아가, 본 명세서 내에서, "새로운 에탄(fresh ethane)"은 비전환 에탄을 포함하지 않는 에탄을 지칭한다. 본

명세서 내에서, "비전환 에탄"은 본 발명의 방법의 단계 (a)에서 산화적 탈수소화 조건들에 노출되었지만 전환되지 않은 에탄을 지칭한다.

[0019] 단계 (a)

[0020] 본 방법의 단계 (a)는 혼합 금속 산화물(mixed metal oxide)을 포함하는 촉매의 존재하에 에탄을 산소와 접촉시키는 것을 포함하여, 에탄을 포함하는 스트림을 산화 탈수소화 조건들에 노출시키는 단계로서, 이산화탄소를 포함하는 희석제가 단계 (a)로 공급되어, 에틸렌, 임의적으로 아세트산, 비전환 에탄, 물, 이산화탄소, 임의적으로 비전환 산소, 임의적으로 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌을 포함하는 유출물을 생성하는 단계를 포함한다.

[0021] 에탄 ODH 단계 (a)에서, 에탄의 산화적 탈수소화에 의해 에틸렌이 생성된다. 처음에는 에틸렌이 형성된다. 그러나, 상기 동일한 단계에서, 에틸렌은 아세트산으로 산화될 수 있다. 나아가, 상기 동일한 단계에서, 에틸렌은 아세틸렌(에틴)으로 탈수소화될 수 있다. 또한 에탄이 아세트산 또는 아세틸렌으로 직접 전환될 수도 있다. 더 나아가, 상기 동일한 단계에서는, 예를 들어, 에탄 및/또는 에틸렌 및/또는 아세트산 및/또는 아세틸렌의 연소에 의해 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO₂)가 제조될 수 있다.

[0022] 에탄 ODH 단계 (a)에서, 에탄, 산소(O₂) 및 이산화탄소(CO₂)는 반응기로 공급될 수 있다. 상기 성분들은 함께 또는 별개로 반응기에 공급될 수 있다. 즉, 상기 성분들 중 하나 이상의 성분을 포함하는 하나 이상의 공급 스트림, 적절하게는 가스 스트림이 반응기에 공급될 수 있다. 예를 들어, 산소, 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 하나의 공급물 스트림이 반응기에 공급될 수 있다. 대안적으로, 둘 이상의 공급물 스트림, 적절하게는 가스 스트림이 반응기에 공급될 수 있으며, 이 공급물 스트림들은 반응기 내부에서 조합된 스트림을 형성할 수 있다. 예를 들어, 산소를 포함하는 하나의 공급물 스트림, 에탄을 포함하는 다른 공급물 스트림 및 이산화탄소를 포함하는 또 다른 공급물 스트림이 반응기에 별개로 공급될 수 있다. 에탄 ODH 단계 (a)에서, 적절하게는 에탄, 산소 및 이산화탄소가 가스상으로 반응기에 공급된다.

[0023] 바람직하게는, 에탄 ODH 단계 (a)에서, 즉 촉매의 존재하에 에탄을 산소와 접촉시키는 동안, 온도는 300 내지 500℃를 갖는다. 더 바람직하게는, 상기 온도는 310 내지 450℃, 더 바람직하게는 320 내지 420℃, 가장 바람직하게는 330 내지 420℃를 갖는다.

[0024] 더 나아가, 에탄 ODH 단계 (a)에서, 즉 촉매의 존재하에 에탄을 산소와 접촉시키는 동안, 통상적인 압력은 0.1-30 또는 0.1-20 bara(즉, "절대 bar")이다. 나아가, 바람직하게는, 상기 압력은 0.1 내지 15 bara, 더 바람직하게는 1 내지 10 bara, 가장 바람직하게는 3 내지 10 bara를 갖는다. 상기 압력은 총 압력을 의미한다.

[0025] 산소 및 에탄 이외에, 이산화탄소도 또한 희석제로서, 에탄 ODH 단계 (a)에 공급된다. 희가스, 질소(N₂), 증기(H₂O) 및 메탄, 적절하게는 질소 및 메탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 희석제가 에탄 ODH 단계 (a)로 공급될 수 있다. 그러나, 본 방법에서는 이산화탄소가 이미 희석제로서 에탄 ODH 단계 (a)로 공급되기 때문에, 추가 희석제가 첨가할 필요가 없다. 따라서, 적절하게는, 추가 희석제, 특히 증기는 에탄 ODH 단계 (a)로 공급되지 않는다. 일부 메탄은 단계 (a)로의 에탄 공급물 중의 불순물로서 단계 (a)로 공급될 수 있다. 나아가, 일부 질소가 단계 (a)로의 산소 공급물 중의 불순물로서 단계 (a)로 공급될 수 있다. 이러한 경우들에서, 메탄과 질소는 이산화탄소 이외에 추가 희석제로 작용한다.

[0026] 일반적으로, 희석제에 기인한 단계 (a)로의 전체 공급물 스트림의 비율은 5 내지 90 vol.%, 바람직하게는 25 내지 75 vol.% 범위 내이다. 바람직하게는, 등온으로 작동되는 반응기의 경우, 희석제에 기인한 단계 (a)로의 전체 공급물 스트림의 비율은 5 내지 90 vol.%, 바람직하게는 25 내지 75 vol.% 그리고 더 바람직하게는 40 내지 60 vol.% 범위 내이다. 나아가, 바람직하게는, 단열적으로 작동되는 반응기의 경우, 희석제에 기인한 단계 (a)로의 전체 공급물 스트림의 비율은 50 내지 95 vol.%, 바람직하게는 60 내지 90 vol.% 그리고 더 바람직하게는 70 내지 85 vol.% 범위 내이다.

[0027] 바람직하게는, 단계 (a)로 공급될 때 희석제는 1 내지 100 vol.%, 더 바람직하게는 5 내지 100 vol.%, 더 바람직하게는 10 내지 100 vol.%, 더 바람직하게는 20 내지 100 vol.%, 더 바람직하게는 40 내지 100 vol.%, 더 바람직하게는 60 내지 100 vol.%, 더 바람직하게는 80 내지 100 vol.%, 더 바람직하게는 90 내지 100 vol.%, 더 바람직하게는 95 내지 100 vol.% 그리고 가장 바람직하게는 99 내지 100 vol.%의 이산화탄소를 포함하며, 나머지는 희가스, 질소(N₂), 증기(H₂O) 및 메탄, 적절하게는 질소 메탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 다른 희석제로 구성된다. 이산화탄소 이외의 희석제들이 서로 임의의 목적하는 비로 사용될 수 있다. 이산화

탄소 이외의 상기 추가 희석제들 중 하나 이상이 단계 (a)로 공급될 때, 희석제 중의 이산화탄소 비율의 상한은 20 vol.%, 바람직하게는 40 vol.%, 더 바람직하게는 60 vol.%, 더 바람직하게는 80 vol.%, 더 바람직하게는 90 vol.%, 더 바람직하게는 95 vol.% 그리고 가장 바람직하게는 99 vol.%일 수 있다.

[0028] 에탄 ODH 단계 (a)로 공급될 때 산소는 산화제이며, 이에 의해 에탄의 산화적 탈수소화가 일어난다. 상기 산소는 예를 들어, 공기와 같은 임의의 공급원으로부터 유래할 수 있다. 산소 대 에탄의 몰비에 대한 적절한 범위들은 0.01 내지 1.1, 더 적절하게는 0.01 내지 1, 더 적절하게는 0.05 내지 0.8, 가장 적절하게는 0.05 내지 0.7의 화학량론적 몰비(에탄 ODH 반응의 경우 0.5) 이하의 비, 그 비 그리고 초과하는 비를 커버한다. 일 실시 예에서, 산소 대 에탄의 몰비는 0.05 내지 0.5, 더 적절하게는 0.05 내지 0.47, 가장 적절하게는 0.1 내지 0.45를 갖는다. 나아가, 다른 실시 예에서, 산소 대 에탄의 몰비는 0.5 내지 1.1, 더 적절하게는 0.53 내지 1, 가장 적절하게는 0.55 내지 0.9를 갖는다. 상기 산소 대 에탄의 비는 산소 및 에탄이 촉매와 접촉되기 전의 비이다. 다시 말해, 상기 산소 대 에탄의 비는 공급될 때 산소 대 공급될 때 에탄의 비이다. 촉매와의 접촉 후, 산소 및 에탄의 적어도 일부가 소모될 것임이 분명하다. 나아가, 상기 산소 대 에탄의 몰비에서 상기 "에탄"은 새로운 에탄 및 재순환된 (비전환) 에탄 둘 다를 포함한다.

[0029] 바람직하게는, 순수한 또는 실질적으로 순수한 산소(O_2)가 본 발명의 방법의 단계 (a)에서 산화제로서 사용된다. 본 명세서 내에서, "순수한 또는 실질적으로 순수한 산소"는 예를 들어 질소(N_2)를 비롯하여 최대 1 vol.%, 적절하게는 부피 기준 최대 7,000 백만분율(ppmv), 더 적절하게는 최대 5,000 ppmv, 더 적절하게는 최대 3,000 ppmv, 더 적절하게는 최대 1,000 ppmv, 더 적절하게는 최대 500 ppmv, 더 적절하게는 최대 300 ppmv, 더 적절하게는 최대 200 ppmv, 더 적절하게는 최대 100 ppmv, 더 적절하게는 최대 50 ppmv, 더 적절하게는 최대 30 ppmv, 가장 적절하게는 최대 10 ppmv일 수 있는 비교적 소량의 하나 이상의 오염물을 함유할 수 있는 산소를 지칭한다.

[0030] 그러나, 대안적으로, 단계 (a)에서 산화제로서 공기 또는 산소가 풍부한 공기를 사용하는 것이 가능할 수도 있다. 그러한 공기 또는 산소가 풍부한 공기는 여전히 1 vol.% 초과 78 vol.% 이하(공기), 적절하게는 1 내지 50% vol.%, 더 적절하게는 1 내지 30 vol.%, 더 적절하게는 1 내지 20 vol.%, 더 적절하게는 1 내지 10 vol.%, 가장 적절하게는 1 내지 5 vol.%의 양으로 질소(N_2)를 포함할 것이다. 상기 질소는 이산화탄소 이외에 추가 희석제로서 작용할 것이고, 본 방법의 작물 분리 단계 (d)로부터 생성되어 적어도 일부가 본 방법의 에탄 ODH 단계 (a)로 재순환되는 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림으로 들어갈 것이다.

[0031] 본 방법에서 질소의 축적을 방지하기 위해, 단계 (e)에서 재순환하기 전에 단계 (d)로부터 생성된 상술한 스트림에서 예를 들어 번거로운 초저온 증류에 의해 질소를 제거할 수 있다. 나아가, 상기 축적은 더 후술될 바와 같이, 재순환 전에 단계 (d)로부터 생성된 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림의 일부를 퍼지함으로써 방지될 수 있다. 그러나, 상기 스트림의 일부를 퍼지함으로써, 비전환 에탄의 일부가 손실되고 단계 (a)로 재순환되지 않는다. 따라서, 본 방법에서 재순환되는 희석제로서 이산화탄소가 사용되기 때문에, 본 발명의 방법의 단계 (a)에서 산화제로서 바람직하게는 상술된 순수한 또는 실질적으로 순수한 산소가 사용된다. 그러나, 단계 (a)로의 산소 공급물이 여전히 비교적 소량의 질소를 포함하는 경우, 그러한 소량의 질소는 단계 (e)에서의 재순환 전에 단계 (a) 및 가능하게는 임의적인 단계 (c)에서의 이산화탄소 생성물로부터 생성된 추가 이산화탄소와 함께 여전히 퍼지될 수 있다.

[0032] 단계 (a)에서, 에탄 ODH 촉매는 혼합된 금속 산화물을 포함하는 촉매이다. 바람직하게는, ODH 촉매는 불균일 촉매이다. 또한, 바람직하게는, ODH 촉매는 금속들로서 몰리브덴, 바나듐, 니오븀 및 임의적으로 텔루륨을 함유하는 혼합된 금속 산화물 촉매이며, 이 촉매는 다음의 화학식을 가질 수 있다:

[0033] $Mo_1V_aTe_bNb_cO_n$

[0034] 여기서:

[0035] a, b, c 및 n은 당해 원소의 몰량 대 몰리브덴(Mo)의 몰량의 비를 나타내고;

[0036] a(V에 대한)는 0.01 내지 1, 바람직하게는 0.05 내지 0.60, 더 바람직하게는 0.10 내지 0.40, 더 바람직하게는 0.20 내지 0.35, 가장 바람직하게는 0.25 내지 0.30이고;

[0037] b(Te에 대한)는 0 또는 >0 내지 1, 바람직하게는 0.01 내지 0.40, 더 바람직하게는 0.05 내지 0.30, 더 바람직하게는 0.05 내지 0.20, 가장 바람직하게는 0.09 내지 0.15이고;

- [0038] c(Nb에 대한)는 >0 내지 1, 바람직하게는 0.01 내지 0.40, 더 바람직하게는 0.05 내지 0.30, 더 바람직하게는 0.10 내지 0.25, 가장 바람직하게는 0.14 내지 0.20이며;
- [0039] n(0의 경우)은 산소 이외의 원소들의 원자가와 빈도에 의해 결정되는 수이다.
- [0040] 에탄 ODH 단계 (a)에서 촉매의 양은 필수적인 것은 아니다. 바람직하게는, 촉매 반응을 일으키는 유효량, 즉 에탄 산소 수소화화를 촉진시키기 위해 충분한 양의 촉매가 사용된다.
- [0041] 에탄 ODH 단계 (a)에서 사용될 수 있는 ODH 반응기는 고정층 및 유동층 반응기들을 비롯한 임의의 반응기일 수 있다. 적절하게는, 반응기는 고정층 반응기이다.
- [0042] 촉매들 및 방법 조건들을 포함하는 산소 탈수소화 방법들의 예들은 예를 들어, 상술된 US7091377, WO2003064035, US20040147393, WO2010096909 및 US20100256432에 개시되어 있으며, 이들의 개시 내용은 여기에 참고로 통합된다.
- [0043] 에탄 ODH 단계 (a)에서, 목적하는 에탄 생성물 이외에 생성물 스트림으로 들어가는 물이 형성된다. 나아가, 상술된 바와 같이, 단계 (a)에서 아세트산, 아세틸렌, 일산화탄소 및 이산화탄소가 형성될 수 있다. 나아가, 이산화탄소는 회석제로서 단계 (a)로 공급된다. 더 나아가, 에탄의 일부는 단계 (a)에서 전환되지 않고 모든 산소가 단계 (a)에서 전환되는 것이 아닐 수 있다. 즉, 에탄 ODH 단계 (a)는 에틸렌, 임의적으로 아세트산, 비전환 에탄, 물, 이산화탄소, 임의적으로 비전환 산소, 임의적으로 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌을 포함하는 유출물을 생성한다.
- [0044] 단계 (b)
- [0045] 본 방법의 단계 (b)는 단계 (a)로부터 생성된 상기 유출물의 적어도 일부에서 물을 제거하여, 에틸렌, 비전환 에탄, 이산화탄소, 임의적으로 비전환 산소, 임의적으로 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌을 포함하는 스트림 및 물 및 임의적으로 아세트산을 포함하는 스트림을 생성하는 단계를 포함한다.
- [0046] 물 제거 단계 (b)에서, 물은 적절하게는 응축에 의해 제거된다. 단계 (a)로부터 생성된 유출물 중의 물은 후자의 유출물을 더 낮은 온도, 예를 들어, 실온으로 냉각시킴으로써 응축될 수 있으며, 이후 응축된 물이 분리되어, 응축된 물을 포함하는 액체 스트림이 생성될 수 있다.
- [0047] 물 제거 단계 (b)에서, 온도는 10 내지 150℃, 예를 들어, 20 내지 80℃를 가질 수 있다. 적절하게는, 상기 단계 (b)에서, 온도는 최소 10℃ 또는 최소 20℃ 또는 최소 30℃이다. 더 적절하게는, 상기 단계 (b)에서, 온도는 최대 150℃ 또는 최대 120℃ 또는 최대 100℃ 또는 최대 80℃ 또는 최대 60℃이다.
- [0048] 더 나아가, 물 제거 단계 (b)에서, 통상적인 압력은 0.1-30 또는 0.1-20 bara(즉, "절대 bar")이다. 나아가, 바람직하게는, 상기 압력은 0.1 내지 15 bara, 더 바람직하게는 1 내지 10 bara, 가장 바람직하게는 3 내지 10 bara를 갖는다. 상기 압력은 총 압력을 의미한다.
- [0049] 물 제거 단계 (b)로 공급되는 스트림이 추가로 아세트산을 포함하는 경우, 상기 아세트산은 상기 스트림으로부터의 물과 함께, 적절하게는 상기 스트림으로부터의 응축될 때 물과 함께 물 제거 단계 (b)에서 제거될 수 있다. 물 제거 단계 (b) 동안 또는 후에, 추가의 물이 임의의 아세트산의 제거를 촉진시키기 위해 첨가될 수 있다.
- [0050] 그에 따라, 물 제거 단계 (b)는 에틸렌, 비전환 에탄, 이산화탄소, 임의적으로 비전환 산소, 임의적으로 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌을 포함하는 스트림 및 물 및 임의적으로 아세트산을 포함하는 스트림을 생성한다. 후자의 스트림은 응축된 물 및 임의적으로 아세트산을 포함하는 액체 스트림 일 수 있다.
- [0051] 임의적인 단계 (c)
- [0052] 본 발명의 임의적인 단계 (c)는 (b)로부터 생성된 상기 에틸렌, 비전환 에탄, 이산화탄소, 임의적으로 비전환 산소, 임의적으로 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌을 포함하는 스트림의 적어도 일부에서 비전환 산소 및/또는 일산화탄소 및/또는 아세틸렌을 임의적으로 제거하여, 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림을 생성하는 단계를 포함한다.
- [0053] 단계 (b)로부터 생성된 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림이 추가로 비전환 산소 및/또는 일산화탄소 및/또는 아세틸렌을 포함하는 경우, 이러한 추가 성분들은 착물 분리 단계 (d) 전에 임의적인 단계 (c)에서 제거될 수 있다. 대안적으로, 이러한 추가 성분들은 더 후술될 바와 같이, 착물 분리 단계 (d) 동안 그

리고/또는 후에 제거될 수 있다. 그러나, 착물 분리 단계 동안 그리고/또는 후에 이러한 추가 성분들을 제거하는 데 어려움을 방지하기 위해, 착물 분리 단계 (d) 전에 이것들을 제거하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 아세틸렌은 단계 (d)에서 착화제와 강한 결합을 형성할 수 있다. 그에 따라, 임의적인 단계 (c)에서 임의의 아세틸렌을 제거함으로써, 바람직하게는 단계 (d)에서 아세틸렌의 존재와 연관될 잠재적인 문제들이 방지될 수 있다. 마찬가지로, 목적하는에틸렌 생성물 이외에, 또한 일산화탄소가 단계 (d)에서 착화제에 착화될 수 있다. 일산화탄소는 단계 (d)에서 사용될 착화제에 존재할 수 있는 Cu(I)와 강하게 착화된다. 마지막으로, 산소는 단계 (d)에서 착화제로서 사용될 수 있는 금속 염 또는 금속 착물로부터 금속, 예를 들어 Cu(I)를 산화시킬 수 있다. 따라서, 착물 분리 단계 (d) 전에 임의의 비전환 산소 및/또는 일산화탄소를 제거하는 것이 또한 바람직하다.

[0054] 본 방법의 임의적인 단계 (c)에서, 임의의 아세틸렌은 임의의 알려져 있는 방식으로 제거될 수 있다. 예를 들어, 아세틸렌은 선택적 수소화 또는 아세톤 또는 디메틸포름아미드를 사용하는 흡수 공정에 의해 제거될 수 있다. 수소(H_2)는 아세틸렌을 에틸렌으로 수소화하는 데 사용될 수 있는 수소화제이다. 나아가, 바람직하게는, 에틸렌의 에탄으로의 수소화에 비해 아세틸렌의 에틸렌으로의 수소화를 촉진시키는 것을 우선하는 선택적 아세틸렌 수소화 촉매가 사용된다.

[0055] 나아가, 본 방법의 임의적인 단계 (c)에서, 임의의 비전환 산소 및/또는 일산화탄소가 또한 임의의 알려져 있는 방식으로 제거될 수 있다. 예를 들어, 비전환 산소 및 일산화탄소는 일산화탄소의 이산화탄소로의 촉매 산화에 의해 제거될 수 있으며, 여기서 적절하게는 백금 또는 팔라듐 함유 산화 촉매가 사용된다(예를 들어, 상술된 US20160326070 참조). 적절하게는, 임의적인 단계 (c)에서 아세틸렌 및 비전환 산소 및 일산화탄소가 둘 다 제거되는 경우, 이는 수소화제로서 수소를 사용하여 상술된 아세틸렌의 선택적 수소화를 먼저 수행한 후, 상술된 일산화탄소의 이산화탄소로의 산화를 수행하여, 임의의 잔류 수소가 산소와 물로 반응될 수 있게 함으로써 이루어질 수 있다.

[0056] 대안적으로, 임의적인 단계 (c)에서, 비전환된 산소 및 일산화탄소는 먼저 증류, 예를 들어, 초저온 증류에 의해, 그 후 수소화제로서 수소를 사용하여 상술된 아세틸렌의 선택적 수소화에 의해 제거될 수 있다. 나아가, 수소화제로서 수소를 사용하여 상술된 아세틸렌의 선택적 수소화를 먼저 수행한 후, 상기 증류에 의해 비전환 산소, 일산화탄소 및 임의의 잔류 수소를 제거하는 것이 가능하다.

[0057] 그러나, 전술된 경우들에서, 착물 분리 단계 (d) 전에 비전환 산소, 일산화탄소 및 아세틸렌을 제거하기 위해 다수의 단계를 적용하는 것은 번거롭다. 본 방법의 임의적인 단계 (c)의 일 실시 예에서, 단계 (b)로부터 생성된 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림이 추가로 비전환된 산소, 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌을 포함하는 경우, 이러한 추가 성분들은 바람직하게는 일산화탄소 및 임의의 아세틸렌의 이산화탄소로의 산화에 의해 바람직하게는 한 단계로 제거된다. 그에 따라, 상기 바람직한 실시 예에서, 임의적인 단계 (c)는 단계 (b)로부터 생성된 에틸렌, 비전환 에탄, 이산화탄소, 비전환 산소, 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌을 포함하는 스트림의 적어도 일부로부터 비전환 산소, 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌을 임의적으로 제거하는 것을 포함하며, 여기서 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌은 이산화탄소로 산화되어, 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림을 생성한다. 아세틸렌과 같은 탄화수소의 임의의 산화와 마찬가지로, 상기 바람직한 실시 예에서 아세틸렌이 존재하는 경우 물이 생성된다.

[0058] 임의적인 단계 (c)의 상기 바람직한 실시 예에서, 바람직하게는 비전환 산소가 일산화탄소 및 아세틸렌 둘 다를 이산화탄소로 산화시키는 데 사용될 수 있다. 상술된 바와 같이, 아세틸렌을 수소화하기 위한 수소화제로서 사용될 수 있는 수소와 같은 추가 산화제 또는 임의의 다른 화학 물질을 첨가할 필요는 없다. 또한, 상기 바람직한 실시 예에서는, 비전환 산소, 일산화탄소 및 임의의 수소를 제거하기 위해 번거로운 (극저온) 증류 단계를 적용할 필요도 없다.

[0059] 임의적인 단계 (c)의 상기 바람직한 실시 예에서, 온도는 넓은 범위들 내에서 변할 수 있고 일반적으로 20 내지 500°C를 갖고, 50 내지 500°C 또는 100 내지 400°C를 가질 수 있다. 바람직하게는, 상기 단계 (c)에서, 온도는 100 내지 400°C, 더 바람직하게는 150 내지 300°C, 더 바람직하게는 170 내지 260°C, 가장 바람직하게는 200 내지 260°C 범위 내이다. 상기 단계 (c)에서, 온도는 최소 20°C 또는 최소 50°C 또는 최소 100°C 또는 최소 100°C 초과 또는 최소 110°C 또는 최소 110°C 초과 또는 최소 120°C 또는 최소 120°C 초과 또는 최소 130°C 또는 최소 130°C 초과 또는 최소 140°C 또는 최소 140°C 초과 또는 최소 150°C 또는 최소 150°C 초과 또는 최소 160°C 또는 최소 160°C 초과 또는 최소 170°C 또는 최소 170°C 초과 또는 최소 180°C 또는 최소 180°C 초과 또는 최소 190°C 또는 최소 190°C 초과 또는 최소 200°C 또는 최소 200°C 초과 또는 최소 210°C 또는 최소 220°C 또는 최소 230°C 또는 최소 240°C일 수 있다. 나아가, 상기 단계 (c)에서, 온도는 최대 500°C 또는 최대 400°C 또는 최

대 350℃ 또는 최대 340℃ 또는 최대 330℃ 또는 최대 320℃ 또는 최대 310℃ 또는 최대 300℃ 또는 최대 290℃ 또는 최대 280℃ 또는 최대 270℃ 또는 최대 260℃ 또는 최대 250℃일 수 있다.

[0060] 더 나아가, 임의적인 단계 (c)의 상기 바람직한 실시 예에서, 통상적인 압력은 0.1-30 또는 0.1-20 bara(즉, "절대 bar")이다. 나아가, 바람직하게는, 상기 압력은 0.1 내지 15 bara, 더 바람직하게는 1 내지 8 bara, 가장 바람직하게는 2 내지 7 bara를 갖는다. 상기 압력은 총 압력을 의미한다.

[0061] 나아가, 임의적인 단계 (c)의 상기 바람직한 실시 예에서, 추가의 산소가 상기 단계 (c)로 공급될 수 있다. 그러한 추가의 산소는 상기 단계 (c)로 공급되는 에틸렌, 비전환 에탄, 이산화탄소, 비전환 산소, 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌을 포함하는 스트림으로부터의 산소 이외에 첨가된다. 그러한 추가의 산소는 후자의 스트림이 동일한 스트림으로부터의 일산화탄소 및 임의의 아세틸렌 전부를 이산화탄소로 산화시키기에 충분한 비전환 산소를 함유하지 않는 경우에 필요할 수 있다. 그러한 추가의 산소는 특히 상기 단계 (c) 전 그리고/또는 동안 임의의 지점에, 상기 단계 (c)로 직접 또는 간접적으로 첨가될 수 있다.

[0062] 임의적인 단계 (c)의 상기 바람직한 실시 예에서, 산소, 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌은 일산화탄소 및 임의의 아세틸렌을 이산화탄소로 산화시킴으로써 에틸렌, 비전환 에탄, 이산화탄소, 비전환 산소, 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌을 포함하는 스트림에서 제거된다. 즉, 후자의 스트림으로부터의 비전환 산소가 일산화탄소 및 임의의 아세틸렌을 이산화탄소로 산화시키는 데 사용된다. 상술한 바와 같이, 모든 일산화탄소 및 아세틸렌(만약에 있다면)을 이산화탄소로 전부 전환시키기 위해 추가의 산소가 공급될 수 있다. 그러한 산화는 연소로 지칭될 수도 있다. 그에 따라, 상기 단계 (c)는 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림을 생성한다.

[0063] 또한 아세틸렌이 에탄 ODH 단계 (a)에서 생성되는 경우에, 그러한 아세틸렌은 특히 아세틸렌의 에틸렌으로의 수소화에 의해, 물 제거 단계 (b) 후 상술된 산화 단계 전에, 임의적인 단계 (c)의 상기 바람직한 실시 예의 부분으로서 제거될 수 있다는 것이 구상된다.

[0064] 적절하게는, 임의적인 단계 (c)의 상기 바람직한 실시 예에서, 산소는 상기 단계 (c)로부터 생성된 스트림이 산소를 포함하지 않거나 산소의 잔류량이 상기 단계 (c)로부터 생성된 스트림의 총 부피를 기준으로, 부피 기준 최대 10,000 백만분율(ppmv) 또는 최대 1,000 ppmv 또는 최대 500 ppmv 또는 최대 100 ppmv 또는 최대 50 ppmv 또는 최대 10 ppmv 또는 최대 2 ppmv 또는 최대 1 ppmv인 정도까지 제거될 수 있다. 나아가, 적절하게는, 임의적인 단계 (c)의 상기 바람직한 실시 예에서, 일산화탄소 및 임의의 아세틸렌은 상기 단계 (c)로부터 생성된 스트림이 일산화탄소 및 아세틸렌을 포함하지 않거나 일산화탄소 및 아세틸렌의 잔류량이 상기 단계 (c)로부터 생성된 스트림의 총 부피를 기준으로, 최대 15 vol.% 또는 최대 10 vol.% 또는 최대 5 vol.% 또는 최대 1 vol.% 또는 부피 기준 최대 500 백만분율(ppmv) 또는 최대 100 ppm 또는 최대 50 ppmv 또는 최대 10 ppmv 또는 최대 2 ppmv 또는 최대 1 ppmv인 정도까지 제거될 수 있다.

[0065] 임의적인 단계 (c)의 상기 바람직한 실시 예는 촉매, 적절하게는 산화 촉매의 존재하에 수행될 수 있다. 적절하게는, 상기 산화 촉매는 일산화탄소 및 임의의 아세틸렌의 이산화탄소로의 산화를 촉진시킨다. 특히, 적절하게는, 상기 산화 촉매는 일산화탄소 및 임의의 아세틸렌의 이산화탄소로의 산화에 의해 일산화탄소 및 임의의 아세틸렌 및 산소의 이산화탄소로의 전환을 촉진시킨다.

[0066] 임의적인 단계 (c)의 상기 바람직한 실시 예에서, 일산화탄소의 이산화탄소로의 산화를 촉진하는 임의의 산화 촉매가 사용될 수 있다. 예를 들어, EP499402A1, US4956330, EP306945A1, EP421169A1, US5157204 및 US5446232에 설명된 바와 같은 일산화탄소 산화 촉매들 중 하나가 상기 단계 (c)에서 사용될 수 있으며, 이의 개시 내용은 여기에 참고로 통합된다. 바람직하게는, 상기 촉매는 또한 임의의 아세틸렌의 이산화탄소로의 산화를 촉진한다.

[0067] 바람직하게는, 임의적인 단계 (c)의 상기 바람직한 실시 예에서 사용될 수 있는 상술된 산화 촉매는 전이 금속을 포함한다. 더 바람직하게는, 상기 촉매는 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 백금(Pt), 금(Au), 철(Fe), 망간(Mn), 세륨(Ce), 주석(Sn), 루테튬(Ru) 및 크롬(Cr)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속, 더 바람직하게는 니켈, 구리, 아연, 은, 백금 및 루테튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속, 훨씬 더 바람직하게는 니켈, 구리 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함한다. 가장 바람직하게는, 상기 촉매는 구리 및/또는 백금을 포함한다. 적절하게는, 상기 촉매는 구리 또는 백금, 더 적절하게는 구리를 포함한다. 예를 들어, 상기 촉매는 구리 및 아연을 포함할 수 있다. 특히, 상기 촉매는 부분적으로 환원된 금속 산화물 촉매일 수 있는 금속 산화물 촉매일 수 있으며, 여기서 금속(들)은

상술된 바와 같이, 예를 들어, 산화 구리 및 임의적으로는 산화 아연을 포함하는 촉매이다. 촉매는 지지된 촉매일 수 있으며, 상기 금속들 중 하나 이상이 지지체에 의해 수송되는 지지 촉매, 또는 비지지 촉매일 수 있다. 촉매가 지지 촉매인 경우, 지지체는 임의의 지지체, 예를 들어, 알루미늄, 티타니아, 실리카, 지르코니아 또는 탄화 규소, 적절하게는 알루미늄일 수 있다. 나아가, 지지 촉매는 정제 및 압출물을 포함하는 임의의 형상으로 형성되거나, 기재 상에 코팅될 수 있다.

[0068] 일부 경우에서, 임의적인 단계 (c)의 상기 바람직한 실시 예에서, 상술된 바와 같이 비전환 산소 및 임의의 추가의 산소를 사용하여, 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌의 이산화탄소로의 산화에 의해 산소, 일산화탄소 및 임의적으로 아세틸렌을 완전히 제거하는 것이 가능하지 않거나 바람직하지 않을 수 있다. 그러한 경우 그리고 임의의 나머지 양의 산소 및/또는 일산화탄소 및/또는 아세틸렌을 제거하는 것이 바람직한 경우, 상기 산화 후, 추가 제거 처리가 임의적인 단계 (c)의 상기 바람직한 실시 예의 부분으로서 수행될 수 있다. 그러한 추가 제거 처리는 임의의 나머지 산소, 일산화탄소 및 아세틸렌을 선택적으로 흡착할 수 있는 흡착제(흡착제 및/또는 흡수제)를 포함하는 가드층에 스트림을 통과시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0069] 단계 (d)

[0070] 본 방법의 단계 (d)는 상기 스트림의 적어도 일부를 착화제(complexation agent)를 포함하는 액체 용매와 접촉시키는 것을 포함하는 착물 분리법(complexation separation method)에 의해 단계 (b) 또는 (c)로부터 생성된 상기 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림의 적어도 일부에서 에틸렌을 제거하여, 에틸렌을 포함하는 스트림 및 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림을 생성하는 단계를 포함한다.

[0071] 본 방법의 단계 (d)에서, 단계 (b) 또는 (c)로부터 생성된 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림의 적어도 일부는 착물 분리법을 거친다. 그러한 착물 분리법에서, 올레핀(에틸렌)이 비-올레핀(비전환 에탄)에서 선택적으로 제거될 수 있다. 본 발명에서, 바람직하게는, 에틸렌이 착물 분리법에 의해 비전환 에탄과 선택적으로 분리될뿐만 아니라, 비교적 다량으로 존재할 수 있고 또한 비전환 에탄과 마찬가지로 재순환될 필요가 있는 이산화탄소 회석제와도 선택적으로 분리된다. 본 방법의 단계 (d)로의 공급물 내, 이산화탄소의 양은 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소의 총량을 기준으로, 1 내지 99 vol.%, 바람직하게는 5 내지 95 vol.%, 더 바람직하게는 10 내지 90 vol.%, 더 바람직하게는 20 내지 85 vol.%, 더 바람직하게는 30 내지 80 vol.%, 더 바람직하게는 40 내지 75 vol.%, 가장 바람직하게는 50 내지 70 vol.%를 가질 수 있다. 나아가, 상기 이산화탄소의 양은 최소 1 vol.% 또는 최소 5 vol.% 또는 최소 10 vol.% 또는 최소 20 vol.% 또는 최소 30 vol.% 또는 최소 40 vol.% 또는 최소 50 vol.%일 수 있다. 더 나아가, 상기 이산화탄소의 양은 최대 99 vol.% 또는 최대 95 vol.% 또는 최대 90 vol.% 또는 최대 85 vol.% 또는 최대 80 vol.% 또는 최대 75 vol.% 또는 최대 70 vol.%일 수 있다.

[0072] 본 발명에서, 상술된 착물 분리법은 단계 (b) 또는 (c)로부터 생성된 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림의 적어도 일부를 착화제를 포함하는 액체 용매와 접촉시키는 것을 포함한다. 착화제는 상기 액체 용매에 용해된다. 즉, 본 방법의 단계 (d)에서의 착물 분리법은 소위 흡수 착물 분리를 포함한다. 그러한 흡수 착물 분리에서, 에틸렌은 액체 용매에 용해되는 착화제에 우선적으로 착화된다.

[0073] 일반적으로, 올레핀의 착물 분리는 착화제를 사용하여 올레핀과 가역적 착물, 바람직하게는 π -결합 착물을 선택적으로 형성한다:

[0074] 올레핀 + 착화제 $\leftrightarrow$ 올레핀제 착물

[0075] 착화 반응의 가역성은 반응 평형의 방향을 이동시킴으로써 올레핀이 포집 및 방출될 수 있게 한다. 정방향 착화 반응은 더 높은 올레핀 분압 및 더 낮은 온도에 의해 우선되는 반면, 역방향 탈착 반응은 더 낮은 올레핀 분압 및 더 높은 온도에 의해 우선된다. 그에 따라, 압력, 온도 또는 양자를 선회시킴으로써 착화/탈착 사이클이 생성될 수 있다.

[0076] 바람직하게는, 본 발명에서, 착물 분리 단계 (d)는 다음 하위 단계들의 사이클을 포함한다:

[0077] (d1) 단계 (b) 또는 (c)로부터 생성된 상기 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림의 적어도 일부를 상기 착화제를 포함하는 상기 액체 용매와 접촉시켜, 적어도 일부가 단계 (e)에서 단계 (a)로 재순환되는 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림 및 용매, 착화제 및 착화된 에틸렌을 포함하는 액체 스트림을 생성하는 단계; 및

[0078] (d2) 단계 (d1)로부터 생성된 상기 용매, 착화제 및 착화된 에틸렌을 포함하는 액체 스트림의 적어도 일부에서

착화된 에틸렌을 탈착시켜, 탈착된 에틸렌을 포함하는 스트림 및 용매 및 착화제를 포함하는 액체 스트림을 생성하는 단계; 및

[0079] (d3) 단계 (d2)로부터 생성된 상기 용매 및 착화제를 포함하는 액체 스트림의 적어도 일부를 단계 (d1)로 재순환시키는 단계를 포함하는, 방법.

[0080] 본 방법의 단계 (d)에서, 적절한 착화제는 에틸렌과 착물을 선택적으로 그리고 가역적으로 형성하고, 비전환 에탄 및 이산화탄소와는 착물을 형성하지 않거나 실질적으로 형성하지 않는 것이다. 착화제는 액체 용매에 가용성인 금속 염 또는 금속 착물의 형태일 수 있다. 은(I) 또는 구리(I)의 염 또는 화합물은 단독으로 또는 알루미늄과 같은 다른 금속과 함께 사용될 수 있다. 착화제는 바람직하게는 금속 염이며, 나아가 바람직하게는 은(I) 이온 또는 구리(I) 이온, 더 바람직하게는 은(I) 이온을 함유하는 금속염이다. 임의적으로, 착화제들의 혼합물, 예를 들어, 구리 및 은 염의 혼합물이 채용될 수 있다.

[0081] 염을 함유하는 적절한 은(I) 이온은 질산 은, 테트라플루오로보산 은, 헥사플루오로규산 은, 히드록시트리플루오로보산 은, 트리플루오로보산 은, 과염소산 은, 은 트리플레이트($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-\text{Ag}^+$) 및 헥사플루오로안티몬산 은($\text{V})(\text{SbF}_6^-\text{Ag}^+)$)을 포함한다. 염을 함유하는 적절한 구리(I) 이온은 질산 제일구리; 할로겐화 제일구리 이를테면 염화 제일구리; 황산 제일구리; 술폰산 제일구리; 카복시산 제일구리; 플루오로카복실산의 제일구리 염, 이를테면 트리플루오로보산 제일구리 및 퍼플루오로보산 제일구리; 플루오르화된 아세틸아세톤산 제일구리; 헥사플루오로아세틸아세톤산 제일구리; 도데실벤젠술폰산 제일구리; 할로겐화 구리-알루미늄, 이를테면 테트라염화 제일구리 알루미늄; $\text{CuAlCl}_3\text{Cl}_3$; $\text{CuAlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$; 및 시아노트리염화 제일구리 알루미늄을 포함한다. 질산 은은 가장 바람직한 착화제이다.

[0082] 액체 용매 중 착화제의 농도는 실질적으로 모든 착화제가 해당 용매에 용해되도록 해야 하며, 이는 상기 용매 중 상기 제제의 (최대) 용해도에 의존한다. 예를 들어, 질산 은은 35°C에서 10.9 몰(75.4 wt.%)의 용해도(수중)를 갖는다. 일반적으로, 착화제의 농도는 1 내지 10 몰, 더 적절하게는 1 내지 8 몰, 더 적절하게는 1 내지 6 몰, 더 적절하게는 2 내지 5 몰, 가장 적절하게는 2.5 내지 4 몰을 가질 수 있다.

[0083] 단계 (d)에서 임의의 적절한 액체 용매 또는 액체 용매들의 혼합물이 착화제를 용해시키기 위해 사용될 수 있다. 본 명세서 내에서, "액체 용매"는 25°C의 온도 및 1 기압에서 액체 상태인 용매를 지칭한다. 바람직하게는, 상기 액체 용매는 물, 유기 용매, 이온성 액체 또는 이들의 혼합물이다. 물이 가장 바람직하다.

[0084] 물은 은 또는 구리 염에 용매로서 사용될 수 있는 반면, 방향족 용매와 같은 탄화수소 용매는 유기 리간드를 함유하는 염에 사용될 수 있다. 에탄 및 질소와 같은 다른 비-올레핀이 수용액에 매우 적게 용해되기 때문에 물이 바람직한 용매이다. 대조적으로, 에탄은 탄화수소 용매 중 더 높은 용해도를 갖는다. 에틸렌과 같은 올레핀은 용해된 착화제로의 물질 전달이 적절한 속도로 일어나기에 충분한 수중 용해도를 갖는다.

[0085] 상술된 바와 같이, 착화제를 용해시키는 데 사용되는 액체 용매는 이온성 액체일 수 있다. "Angewandte Chemie" 2000, 112, 페이지 3926-3945에 Wasserscheid 및 Keim에 의해 정의된 바와 같이, 이온성 액체는 비교적 저온에서 용해되는 염이다. 따라서 이온성 액체는 비교적 저온에서 이미 액체이다. 또한, 그것들은 일반적으로 가연성이 아니고 증기압이 측정 가능하지 않다. 본 명세서 내에서, "이온성 액체"는 100°C 미만인 융점 또는 용해 범위를 갖는 염을 의미한다.

[0086] 이온성 액체는 양이온 및 음이온(각각 카티온 및 아니온)으로 형성되지만, 전체 전하는 중성이다. 양이온 및 또한 음이온은 주로 1가이지만, 5개 이하, 바람직하게는 4개 이하, 특히 바람직하게는 3개 이하 그리고 특히 바람직하게는 2개 이하의 전하를 갖는 다가 아니온 및/또는 카티온도 가능하다. 각 이온들 내의 전하들은 편재화되거나 비편재화된다.

[0087] 본 발명에서 이온성 액체가 착화제를 용해시키는 데 사용되는 경우에, 상기 이온성 액체는 N,N'-디알킬이미다졸륨 이온 또는 N-알킬피리디늄 이온, 바람직하게는 N,N'-디알킬이미다졸륨 이온인 카티온을 포함할 수 있다.

[0088] 상술된 N,N'-디알킬이미다졸륨 이온 및 N-알킬피리디늄 이온에서의 알킬기들은 C_1 - C_{10} 알킬기들, 바람직하게는 C_1 - C_4 알킬기들일 수 있다. 적절한 C_1 - C_{10} 알킬기들의 예들은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 2-에틸 헥실, 2,4,4-트리메틸펜틸 및 데실이다. 바람직하게는, 이온성 액체에 대한 카티온은 N,N'-디알킬이미다졸륨 이온, 바람직하게는 N,N'-디알킬이미다졸륨 이온이며, 여

기서 알킬기들은 상술된 바와 같은 C_1 - C_{10} 알킬기들, 바람직하게는 상술된 바와 같은 C_1 - C_4 알킬기들이다.

- [0089] 특히 바람직한 N,N'-디알킬이미다졸륨 이온은 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 이온(BMIM 이온)이다. 다른 특히 바람직한 N,N'-디알킬이미다졸륨 이온은 1,3-디메틸이미다졸륨 이온(DMIM 이온)이다. 또 다른 특히 바람직한 N,N'-디알킬이미다졸륨 이온은 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 이온(EMIM 이온)이다.
- [0090] 본 발명에서 이온성 액체가 착화제를 용해시키는 데 사용되는 경우에, 상기 이온성 액체는 테트라플루오로붕산 이온(BF_4^-), 알콕시포스폰산 이온, 알킬술폰산 이온, 헥사플루오로인산 이온(PF_6^-) 및 아미드 이온들로 이루어진 군으로부터 선택되는 아니온을 포함할 수 있다. 더 바람직하게는, 상기 아니온은 테트라플루오로붕산 이온, 알콕시포스폰산 이온들 및 아미드 이온들로 이루어진 군에서 선택된다. 가장 바람직하게는, 상기 아니온은 테트라플루오로붕산 이온이다.
- [0091] 상술된 알콕시포스폰산 이온은 화학식 $RO-PH(=O)O^-$ 를 가지며 이때 R은 알킬기, 바람직하게는 C_1 - C_{10} 알킬기, 더 바람직하게는 C_1 - C_4 알킬기이다. 적절한 C_1 - C_{10} 알킬기들의 예들은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 2-에틸 헥실, 2,4,4-트리메틸펜틸 및 데실이다. 특히 바람직한 알콕시포스폰산 이온은 메톡시포스폰산 이온이다.
- [0092] 상술된 알킬술폰산 이온은 화학식 $R-S(=O)_2O^-$ 를 가지며 이때 R은 알킬기, 바람직하게는 C_1 - C_{10} 알킬기, 더 바람직하게는 C_1 - C_4 알킬기이다. 적절한 C_1 - C_{10} 알킬기들의 예들은 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 2-에틸 헥실, 2,4,4-트리메틸펜틸 및 데실이다.
- [0093] 상술된 아미드 이온은 화학식 $R-N^--R'$ 을 가지며 이때 R 및 R'은 동일하거나 상이할 수 있고 바람직하게는 전자 구인성 치환기들이다. 전자 구인성 치환기들은 일반적으로, 분자 내 전자가 풍부한 곳의 전자, 이 경우 상기 아미드 이온 내 전자가 풍부한 질소 원자로부터 전자를 이탈시키는 치환기들이다. 바람직하게는, R 및 R'은 시아노 및 알칸설폰닐로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0094] 특히 바람직한 아미드 이온은 디시아나미드 이온, 즉 상기 화학식 $R-N^--R'$ (이때 R 및 R'은 시아노)의 이온이다.
- [0095] 상기 아미드 이온 내 상기 알칸설폰닐 치환기는 화학식 $R-S(=O)_2-$ 를 가지며 이때 R은 알킬기, 바람직하게는 C_1 - C_{12} 알킬기, 더 바람직하게는 C_1 - C_4 알킬기, 예를 들어, 메틸, 에틸 또는 n-부틸이다. 상기 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다. 나아가, 상기 알킬기는 하나 이상의 할로젠 원자로 치환될 수 있다. 상기 알칸설폰닐 치환기는 바람직하게는 화학식 $CX_3-S(=O)_2-$ (이때 X는 불소, 염소, 브롬 및 요오드로 이루어진 군으로부터 선택되는 할로젠 원자)인 트리할로젠 메탄설폰닐 치환기이다. 더 바람직하게는, 상기 할로젠 원자는 불소이다. 가장 바람직하게는, 상기 트리할로젠메탄설폰닐 치환기는 트리플루오로메탄설폰닐($CF_3-S(=O)_2-$)이다.
- [0096] 본 발명에서 이온성 액체가 착화제를 용해시키는 데 사용되는 경우에, 이온성 액체는 바람직하게는 카티온으로서 상술된 N,N'-디알킬이미다졸륨 이온을 그리고 아니온으로서 테트라플루오로붕산 이온을 포함한다. 바람직하게는, 상기 N,N'-디알킬이미다졸륨 이온은 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 이온 또는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 이온, 더 바람직하게는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨이다.
- [0097] 일반적으로, 착화제를 용해시키기 위해 사용될 수 있는 적절한 이온성 액체는 "Potential of Silver-Based Room-Temperature Ionic Liquids for Ethylene/Ethane Separation", Galan Sanchez 등, Ind. Eng. Chem. Res., 2009, 48, 페이지 10650-10656, 특히 상기 기사의 표 1에 개시되어 있으며, 이 개시 내용은 여기에 참고로 통합된다. 추가의 적절한 이온성 액체들은 "Olefin Paraffin Separation Using Ionic Liquids", Goodrich, Cat. Rev., 2015, 28, 페이지 9-13에 개시되어 있으며, 이 개시 내용은 여기에 참고로 통합된다. 또한 추가의 적절한 이온성 액체들은 W0201108664, W0200359483, W0200198239 및 GB2383328에 개시되어 있으며, 이의 개시 내용은 여기에 참고로 통합된다.
- [0098] 나아가, 본 방법의 착물 분리 단계 (d)에서, 착화제를 포함하는 액체 용매로서 이온성 액체가 사용된다는 것이 구상된다. 그러한 경우에, 이온성 액체는 동시에 상기 액체 용매 및 상기 착화제 둘 다이다. 바람직하게는, 그러한 이온성 액체는 은(I) 이온 또는 구리(I) 이온, 더 바람직하게는 은(I) 이온을 포함한다. 나아가, 그러한 이온성 액체에서의 아니온은 상술된 같은 아니온일 수 있다. 그러한 방식으로 사용될 수 있는 그러한 이온성 액

체들의 예들은 화학식 $[(CF_3-S(=O)_2)_2N]^- Ag^+ (Ag[NTf_2])$ 을 갖는 비스(트리플루오로메탄설포닐) 아미드화 은(I), 및 화학식 $[(CF_3CF_2)_3F_3P]^- Ag^+ (Ag[FAP])$ 을 갖는 트리스(퍼플루오로에틸) 트리플루오로 인산 은(I)이다. 이러한 및 다른 적절한 은(I) 이온을 함유하는 이온성 액체들이 “Liquid silver tris(perfluoroethyl) trifluoro phosphate salts as new media for propene/propane separation”, Pliquette 등, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 페이지 28242-28253에 개시되어 있다. 그러나, 이러한 이온성 액체들의 경우, 추가의 액체 용매, 예를 들어, 카티온으로서 금속 이온을 갖지 않는 다른 이온성 액체가 금속 이온을 함유하는 이온성 액체를 액화 및/또는 희석하기 위해 첨가되는 것이 여전히 바람직하다.

[0099] 착화제 이외에, 액체 용매는 개질제 또는 개질제들의 혼합물, 이를테면 산, 올레핀을 착화시키지 않는 염, 산화제 또는 작용기 유기 화합물을 포함할 수 있다. 그러한 개질제는 용매 중 착화제의 용해도 및/또는 안정성을 증가시키기 위해 사용될 수 있다. 산 개질제들의 적절한 예들은 질산(HNO_3) 및 플루오로붕산(HF_4)이다. 또한, 그러한 산 개질제, 특히 질산은 액체 용매 중 이산화탄소의 물리적 용해도를 감소시킬 수 있으며, 이는 바람직하게는 착물 분리 단계 (d)에서 에틸렌과 이산화탄소의 분리를 단순화시킨다. 본 발명에서 이온성 액체가 착화제를 용해시키는 데 사용되는 경우에, 산 개질제(예를 들어, HF_4)의 아니온은 이온성 액체의 아니온과 상응하는 것이 바람직하다.

[0100] 질산 은이 본 발명의 실시예에 가장 바람직한 착화제이다. 질산 은은 용해도가 높고 물에서 매우 안정적이다. 나아가, 형성될 수 있는 임의의 원소 은은 소량의 질산을 사용함으로써, 질산 은으로 쉽게 전환될 수 있다. 그에 따라, 바람직하게는, 본 발명의 단계 (d)에서, 착화제로서 질산 은을 포함하는 수용액이 사용된다. 나아가 후자의 수용액은 바람직하게는 개질제로서 질산을 포함한다.

[0101] 상술된 착화 단계 (d1)에서, 단계 (b) 또는(c)로부터 생성된 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림의 적어도 일부는 착화제를 포함하는 액체 용매와 접촉된다. 상기 단계 (d1)에서 에틸렌 분압은 0.5 내지 30 bar, 더 적절하게는 1 내지 20 bar, 가장 적절하게는 2 내지 10 bar를 가질 수 있다. 단계 (d1)에서의 에틸렌 분압은 적어도 대략 단계 (b) 또는(c)로부터 생성된 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림에서의 에틸렌 분압만큼 높거나, 그보다 더 높을 수 있다. 바람직하게는, 에틸렌 분압은 단계 (d1) 전에, 예를 들어 압축기에서의 압축에 의해 증가된다. 나아가, 상기 단계 (d1)으로 공급될 때 액체 용매의 온도는 바람직하게는 50℃ 미만, 더 바람직하게는 40℃ 미만이고, -20 내지 75℃, 더 적절하게는 0 내지 50℃, 가장 적절하게는 10 내지 40℃를 가질 수 있다. 단계 (d1) 동안, 내부 냉각에 의해 과도한 온도 상승이 방지될 수 있다.

[0102] 단계 (d1)은 향류탑에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 단계 (b) 또는(c)로부터 생성된 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림의 적어도 일부가 상기 탑의 하단으로 공급되고 착화제를 포함하는 액체 용매가 상기 탑의 상단으로 공급된다. 상기 탑은 패킹 또는 트레이들, 바람직하게는 패킹을 함유할 수 있다. 착화 단계 (d1)에서의 에틸렌 회수는 바람직하게는 95%, 더 바람직하게는 98%를 초과한다.

[0103] 상술된 탈착 단계 (d2)에서, 착화된 에틸렌이 단계 (d1)로부터 생성된 상기 용매, 착화제 및 착화된 에틸렌을 포함하는 액체 스트림의 적어도 일부에서 탈착된다. 본 발명에서, 단계 (d2)에서의 탈착은 에틸렌 분압을 감소시키거나 온도를 증가시킴으로써 또는 둘 다에 의해 이루어질 수 있다. 에틸렌 분압을 감소시키고 온도를 증가시키는 조합이 바람직하다. 상기 단계 (d2)에서의 총 압력은 1 mbar 내지 5 bar, 더 적절하게는 1 mbar 내지 3 bar, 가장 적절하게는 0.5 내지 1.5 bar를 가질 수 있다. 나아가, 상기 단계 (d2)로 공급될 때 액체 스트림의 온도는 55 내지 130℃, 더 적절하게는 65 내지 130℃, 가장 적절하게는 80 내지 120℃를 가질 수 있다. 바람직하게는, 상기 액체 스트림의 온도는 예를 들어 가열에 의해, 단계 (d2)로 공급되기 전에 증가된다. 탈착 단계 (d2)에서의 에틸렌 회수는 바람직하게는 95%, 더 바람직하게는 98%를 초과한다. 탈착 단계 (d2)로부터 생성된 용매 및 착화제를 포함하는 액체 스트림은 바람직하게는 냉각 후, 착화 단계 (d1)로 재순환된다.

[0104] 상술된 착화 단계 (d1)에서, 비전환 에탄 및 이산화탄소의 일부는 액체 용매에 물리적으로 흡수(용해)되고, 착화제와 착화되지 않을 수 있다(이하 "흡수된" 비전환 에탄 및 이산화탄소라 함). 단계 (d1)로부터 생성된 액체 스트림이 용매, 착화제, 착화된 에틸렌 및 흡수된 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 경우에, 탈착 단계 (d2)로 공급하기 전 상기 비전환 에탄 및 이산화탄소를 상기 액체 스트림에서 탈리시키는 것이 바람직하다. 그러한 경우, 바람직하게는, 흡수된 비전환 에탄 및 이산화탄소는 에틸렌을 포함하는 스트림과 접촉함으로써 상기 액체 스트림의 적어도 일부에서 탈리되어, 적어도 일부가 단계 (d1)으로 공급되는 에틸렌, 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림 및 적어도 일부가 단계 (d2)로 공급되는 용매, 착화제 및 착화된 에틸렌을 포함하는

액체 스트림이 생성된다. 바람직하게는, 상기 탈리 단계에서, 에틸렌 분압 및 온도는 단계 (d2) 전 임의의 초기 탈착을 방지하기 위해 실질적으로 변하지 않는다.

[0105] 상술된 탈리 단계는 향류탑에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 단계 (d1)로부터 생성된 액체 스트림의 적어도 일부가 상기 탑의 상단으로 공급되고 에틸렌을 포함하는 탈리 스트림이 상기 탑의 하단으로 공급된다.

[0106] 아세틸렌이 에탄 ODH 단계 (a)에서 형성되고 임의적인 단계 (c)에서 제거되지 않은 경우, 아세틸렌은 착물 분리 단계 (d)로의 공급물에 존재할 수 있다. 상술한 바와 같이, 아세틸렌은 단계 (d)에서 착화제와 강한 결합을 형성할 수 있다. 활성 수소를 함유하는 아세틸렌은 수용액 중 용해도가 제한되고 탈착 동안 분해되지 않는 아세틸화 은 또는 구리 화합물들을 형성할 수 있어, 그것들이 침전될 때까지 그것들이 축적될 수 있다. 이로 인해 착화제가 소모되어 흐름을 방해하고 안전 위험이 발생할 수 있다. 이러한 침전물들은 특히 건조할 때 폭발하기 쉬우므로, 효과적으로 그것들을 처리하기 위한 주의를 기울여야 한다. 이를 처리하는 한 가지 방식은 산화제로서 과망간산 은을 사용함으로써 아세틸화 은 농도를 안전한 수준으로 유지하는 것이다. 부분 진공하에서, 작은 사이드 스트림이 탈착기로부터 인출되고 예를 들어 75°C로 가열될 수 있다. 고체 은 과망간산염이 첨가되어 아세틸화물을 파괴하며, 이는 이산화탄소 및 유리 은 이온을 형성한다. 생성된 이산화망간이 침전되고 용액으로부터 여과된다. 이는 외부 이온 첨가 없이 은을 회수한다. 아세틸화 은의 데이터 및 처리가 US4174353에 주어지며, 이의 개시 내용은 여기에 참고로 통합된다.

[0107] 일산화탄소가 에탄 ODH 단계 (a)에서 형성되고 임의적인 단계 (c)에서 제거되지 않은 경우, 일산화탄소는 착물 분리 단계 (d)로의 공급물에 존재할 수 있다. 상술한 바와 같이, 목적하는 에틸렌 생성물 이외에, 또한 일산화탄소가 단계 (d)에서 착화제에 착화될 수 있다. 일산화탄소는 단계 (d)에서 사용될 착화제에 존재할 수 있는 Cu(I)와 강하게 착화된다. 후자의 경우, 그러한 착화된 일산화탄소는 상술된 탈리 단계에서 제거되지 않지만, 상술된 탈착 단계 (d2)에서 에틸렌과 함께 탈착되어, 에틸렌 및 일산화탄소 양자를 포함하는 스트림이 생성될 것이다.

[0108] 에탄 ODH 단계 (a)에서 모든 산소가 전환되지 않고 비전환 산소가 임의적인 단계 (c)에서 제거되지 않은 경우, 산소는 착물 분리 단계 (d)로의 공급물에 존재할 수 있다. 상술한 바와 같이, 산소는 단계 (d)에서 착화제로서 사용될 수 있는 금속 염 또는 금속 착물로부터 금속, 예를 들어 Cu(I)를 산화시킬 수 있다. 임의의 산소는 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림의 적어도 일부로서 상술된 착화 단계 (d1)에서 제거될 수 있다.

[0109] 나아가, 수소(H₂)가 착물 분리 단계 (d)로의 공급물에 존재할 수 있다. 수소는 Ag(I)를 금속성 은으로 점진적으로 환원시킬 수 있다. 콜로이드 입자들을 형성하고 표면들 상에 석출함으로써 은이 손실되는 것을 방지하기 위해 그러한 은 환원을 제거하는 것이 바람직하다. 용액 중 유지 수준의 질산과 결합되는 소량의 과산화수소의 첨가는 용해된 은을 침전에 대해 안정화시킬 수 있다. 그러한 방법에 대한 더 많은 정보가 US4174353에 주어지며, 이의 개시 내용은 여기에 참고로 통합된다.

[0110] 단계 (e)

[0111] 본 방법의 단계 (e)는 생성된 상기 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림의 적어도 일부를 단계 (d)로부터 단계 (a)로 재순환시키는 단계를 포함한다.

[0112] 단계 (d)로부터 생성된 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 재순환 스트림은 5 내지 90 vol.%, 더 적절하게는 10 내지 80 vol.%, 가장 적절하게는 20 내지 70 vol.%의 이산화탄소를 포함할 수 있다. 나아가, 상기 재순환 스트림은 10 내지 95 vol.%, 더 적절하게는 20 내지 90 vol.%, 가장 적절하게는 30 내지 80 vol.%의 비전환 에탄을 포함할 수 있다. 또한, 상기 재순환 스트림은 메탄, 질소, 일산화탄소 및/또는 산소를 포함할 수 있다. 적절하게는, 메탄의 양은 20 vol.% 미만, 더 적절하게는 10 vol.% 미만, 더 적절하게는 5 vol.% 미만이다. 나아가, 적절하게는, 질소, 일산화탄소 및/또는 산소의 총량이 10 vol.% 미만, 더 적절하게는 5 vol.% 미만, 더 적절하게는 3 vol.% 미만이다. 상기 메탄은 에탄 ODH 단계 (a)로의 새로운 에탄의 공급물로부터 유래할 수 있다. 나아가, 상기 질소는 에탄 ODH 단계 (a)로의 새로운 산소의 공급물로부터 유래할 수 있다.

[0113] 바람직하게는, 에탄을 ODH 단계 (a)로 재순환하기 전, 단계 (d)로부터 생성된 비전환 에탄 및 이산화탄소를 포함하는 스트림은 적어도 두 서브 스트림으로 분리되며, 이때 적어도 하나의 분할된 서브 스트림은 단계 (a)로 재순환되고 적어도 하나의 분할된 서브 스트림은 단계 (a)로 재순환되지 않는다. 재순환되지 않은 서브 스트림(들)은 방법에서 제거(폐지)되고 그에 따라 폐기될 수 있다. (i) 단계 (a)로 재순환되는 분할된 서브 스트림(들) 대 (ii) 분할 전 총 스트림의 비율은 80 내지 99.9 vol.%, 더 바람직하게는 85 내지 99 vol.%, 더 바람직하게는 90 내지 98 vol.%, 더 바람직하게는 90 내지 95 vol.%를 갖는다. 나아가, 상기 비율은 최소 80

vol.% 또는 최소 85 vol.% 또는 최소 90 vol.% 또는 최소 95 vol.% 또는 최소 97 vol.% 또는 최소 98 vol.% 또는 최소 99 vol.% 또는 최소 99.5 vol.%일 수 있다. 나아가, 상기 비율은 최대 99.9 vol.% 또는 최대 99.7 vol.% 또는 최대 99.5 vol.% 또는 최대 99.3 vol.% 또는 최대 99 vol.% 또는 최대 98 vol.% 또는 최대 95 vol.%일 수 있다. 바람직하게는, 추가 이산화탄소가 에탄 ODH 단계 (a) 및 가능하게는 임의적인 단계 (c)에서 생성되는 경우, 그러한 추가 이산화탄소는 재순환 전에 재순환 스트림을 분리함으로써 제거될 수 있어, 에탄 ODH 단계 (a)로 공급되는 이산화탄소 희석제의 양은 일정하게 유지될 수 있게 된다..

[0114] 상술된 재순환 전에 분리되는 경우의 추가 이점은, 단계 (a) 및 가능하게는 임의적인 단계 (c)로부터 생성된 추가 이산화탄소를 제거할 때 동시에, 바람직하게는 본 방법의 특정 성분들의 축적이 재순환 전 재순환 스트림의 일부를 폐지함으로써 또한 방지될 수 있다는 점이다. 바람직하게는 폐지될 수 있는 상기 추가 성분들은 예를 들어, 상술된 바와 같이, 새로운 에탄 공급물로부터의 메탄 및 산소 공급물로부터의 질소를 포함한다. 그에 따라, 이러한 분리 및 폐지 절차는 단계 (a)로의 새로운 에탄 공급물이 일정량의 메탄 불순물, 적절하게는 5 vol.% 이하 또는 3 vol.% 이하 또는 2 vol.% 이하 또는 1 vol.% 이하 또는 부피 기준 5,000 백만분율(ppmv) 이하 또는 2,000 ppmv 이하 또는 1,000 ppmv 이하 또는 500 ppmv 이하를 함유할 수 있다는 추가 이점을 갖는다. 마찬가지로, 단계 (a)로의 산소 공급물은 일정량의 질소 불순물, 적절하게는 5 vol.% 이하 또는 3 vol.% 이하 또는 2 vol.% 이하 또는 1 vol.% 이하 또는 부피 기준 5,000 백만분율(ppmv) 이하 또는 2,000 ppmv 이하 또는 1,000 ppmv 이하 또는 500 ppmv 이하를 함유할 수 있다는 추가 이점을 갖는다. 재순환 스트림의 일부를 단계 (a)로 폐지함으로써, 단계 (a)에서 이러한 성분들의 수준들 또한 바람직하게 안정화될 수 있다.

[0115] 임의적인 추가 단계들

[0116] 임의적으로, 임의의 프로판이 예를 들어, 증류에 의해 단계 (a)로 공급하기 전에 분리 전 단계에서 에탄을 함유하는 스트림에서 제거된다. 그에 따라, 프로판이 에탄 공급물에 존재하는 경우, 본 방법의 단계 (a) 전 단계에서, 에탄 및 프로판을 포함하는 스트림을 증류탑에 공급하여 프로판을 포함하는 스트림 및 에탄을 포함하는 스트림을 얻는 것이 바람직하다. 프로판은 함유하지 않거나 실질적으로 함유하지 않으면서 에탄을 포함하는 후자의 스트림이 본 방법의 단계 (a)로 공급된다. 상기 단계 (a)에서는 프로판이 존재하지 않거나 실질적으로 존재하지 않기 때문에, 단계 (a)에서 프로판으로부터 ODH에 의해 프로필렌이 형성되지 않거나 실질적으로 형성되지 않는다. 이는 프로필렌 및 에틸렌 양자가 단계 (d)에서 사용되는 착화제에 착화될 수 있기 때문에, 단계 (d)에서 회수될 때 바람직하게는 에틸렌에서 프로필렌을 제거하는 번거로운 분리 후 단계를 방지한다. 에탄 ODH 단계로 공급하기 전에 에탄을 함유하는 스트림에서 프로판을 제거하는 분리 전 단계가 W02017072086에 개시되어 있으며, 이의 개시 내용은 여기에 참고로 통합된다.

[0117] 나아가, 단계 (d)로부터 생성된 에틸렌을 포함하는 스트림이 프로필렌, 일산화탄소, 산소, 이산화탄소 및 물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 오염물을 추가로 포함하는 경우에서, 이러한 오염물(들)은 하나 이상의 추가 단계에서 제거될 수 있다. 그러나, 그러한 추가 정제가 항상 필요한 것은 아니다. 일부 경우에는, 미정제 에틸렌 스트림이 추가 정제없이 에틸렌이 추가로 전환되는 유닛으로 보내질 수 있다. 상기 오염물(들)이 제거되어야 하는 경우에, 이는 당업자에게 알려져 있는 임의의 방식으로 행해질 수 있다. 프로필렌은 증류에 의해 제거될 수 있다. 일산화탄소는 예를 들어, 산화 촉매로서 산화 구리를 사용하여 이산화탄소로의 전환(산화) 및 후속하는 이산화탄소 제거에 의해 제거될 수 있다. 산소는 예를 들어, 금속성 구리를 산화하는 데 그것을 산화제로서 사용함으로써 제거될 수 있다. 이산화탄소는 가성 세척(caustic wash)으로 제거될 수 있다. 물은 건조 시킴으로써, 예를 들어, 분자 체들(molecular sieves)을 사용함으로써 제거될 수 있다.

[0118] 도 1 및 도 2

[0119] 본 발명의 방법이 도 1 및 도 2에 의해 더 설명된다.

[0120] 도 1은 본 발명의 방법의 단계 (a) 내지 (e)를 다루는 일 실시 예를 도시한다. 도 1에서, 새로운 에탄 및 일부 프로판 및 메탄을 포함하는 스트림(1)은 증류탑(2)으로 공급되고, 여기서 그것은 새로운 에탄 및 메탄을 포함하는 상단 스트림(3) 및 프로판을 포함하는 하단 스트림(4)으로 분리된다. 상기 스트림(3), 산소를 포함하는 스트림(6) 및 이산화탄소(희석제), 비전환 에탄 및 일부 메탄을 포함하는 재순환 스트림(17b)이 혼합된 금속 산화물을 포함하고 ODH 조건들 하에서 작용하는 에탄 ODH 촉매를 함유하는 산화적 탈수소화(ODH) 유닛(5)으로 공급되며, 여기서 에탄은 본 발명의 방법의 상술된 단계 (a)에 따라 에틸렌으로 전환된다. ODH 유닛(5)으로부터 오는 생성물 스트림(7)은 물, 메탄, 에탄, 에틸렌, 산소, 일산화탄소, 아세틸렌, 이산화탄소 및 아세트산을 포함한다. 상기 스트림(7)은 물 응축 유닛(8)으로 공급된다. 물 응축 유닛(8)에서, 본 발명의 방법의 상술된 단계 (b)에 따라 스트림(10)을 통한 응축에 의해 물 및 아세트산이 제거된다. 임의적으로, 추가의 물이 스트림

도면2

