



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월02일

(11) 등록번호 10-2051168

(24) 등록일자 2019년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 5/333 (2006.01) B01J 19/24 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01) C07C 11/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7030267

(22) 출원일자(국제) 2013년03월28일

심사청구일자 2018년03월28일

(85) 번역문제출일자 2014년10월28일

(65) 공개번호 10-2014-0147876

(43) 공개일자 2014년12월30일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/034215

(87) 국제공개번호 WO 2013/148913

국제공개일자 2013년10월03일

(30) 우선권주장

61/617,506 2012년03월29일 미국(US)

61/617,535 2012년03월29일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US3887631 A

US4595788 A

KR100847206 B1

(73) 특허권자

티피씨 그룹 엘엘씨

미국 텍사스주 77002 휴스턴 달라스 스트리트 500
수트 1000 윈 알렌 센터

(72) 발명자

카치올라 리아나

미국 텍사스주 77077 휴스턴 엘드릿지 파크웨이
1600 아파트먼트 1907

더프 조셉 지

미국 텍사스주 77573-6266 리그 시티 베이포트 레
인 1319

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 15 항

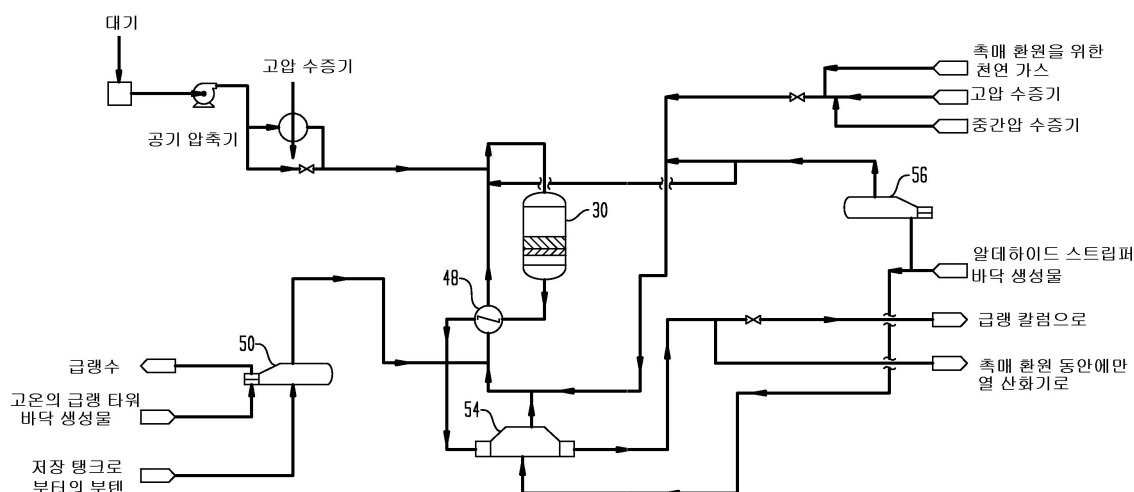
심사관 : 김예훈

(54) 발명의 명칭 부타다이엔을 생성하기 위한, 제어성이 개선된 산화 탈수소화 방법

(57) 요약

약 343℃(650°F) 이상의 온도에서 과열된 수증기 및 산소를 포함하는 과열된 부텐이 풍부한 공급물을 펄라이트 산화 탈수소화 촉매 파립의 약 69cm(27인치)보다 큰 깊이를 갖는 촉매 상 위로 통과시켜, 부텐이 풍부한 공급물로부터 부타다이엔을 제조한다. 산화 탈수소화 반응이 촉매의 최하층에서 최초로 이루어지도록 입구 조건을 제어한다. 공정 제어는 상 전체에서 온도를 모니터링하고, 산화 탈수소화 촉매의 활성 층이 탈활성화되기 시작할 때 활성 층에서의 온도 강하에 응답하여 입구 온도를 높여, 반응 대역이 산화 탈수소화 상에서 위 쪽으로 이동하도록 함을 포함한다.

대표도



(72) 발명자

차다 시리샤

미국 텍사스주 77044 휴스턴 와일드우드 스프링스
레인 14223

발라드 엘리자베쓰

미국 텍사스주 77062 휴스턴 세인트 클라우드 드라
이브 14627

맥파랜드 세실 지

미국 텍사스주 77573 리그 시티 아빌렌 1921

명세서

청구범위

청구항 1

부텐이 풍부한 탄화수소 공급물을 제공하고, 상기 부텐이 풍부한 탄화수소 공급물을 345℃(650°F) 이상의 온도로 기화 및 과열시키고, 상기 부텐이 풍부한 탄화수소 공급물을 과열된 수증기 및 산소가 풍부한 기체와 혼합하여 반응기 공급물 스트림을 형성하는 단계;

산화 탈수소화 촉매의 과립의 촉매 베드(bed)를 제공하고, 상기 반응기 공급물 스트림을 입구로부터 상기 촉매 베드를 통해 통과시킴으로써 부타다이엔이 풍부한 생성물 스트림을 생성시키는 단계로서, 이때 상기 산화 탈수소화 촉매의 촉매 베드가, 그에 연결된, 유동 방향에 따라 상기 베드 내의 온도를 측정하도록 구성된 복수개의 온도 감지 장치를 갖는, 단계;

상기 반응기로의 입구 조건을 제어하되, 상기 산화 탈수소화 반응이 상기 입구에서 가장 먼 상기 산화 탈수소화 촉매의 층에서 최초로 일어나도록 하는 단계로서, 상기 입구 조건은 입구 온도를 포함하고, 상기 산화 탈수소화 촉매 베드 내에서 온도 상승을 나타내는 활성 층을 특징으로 하는 반응 대역에서, 상기 반응기 공급물 스트림을 상기 촉매 상에서 반응시킴으로써 부타다이엔 풍부한 생성물 스트림을 형성시킴을 포함하는 단계; 및

상기 베드의 길이를 따라 수시로 온도를 모니터링하고, 입구 온도를 증가시켜 상기 반응 대역이 상기 산화 탈수소화 촉매 베드에 대해 상기 입구 쪽으로 이동하도록 하는 단계

를 포함하는, 부텐이 풍부한 공급물로부터 부타다이엔을 제조하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 방법이, 상기 부타다이엔이 풍부한 생성물 스트림으로부터 아세틸렌 불순물을 제거하는데 효과적인 알데하이드 및 알킨 제거 촉매의 베드를 통해 상기 부타다이엔이 풍부한 생성물 스트림을 통과시킴을 추가로 포함하는, 부텐이 풍부한 공급물로부터 부타다이엔을 제조하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 산화 탈수소화 촉매 과립이 1 mm 내지 30 mm의 직경을 갖는, 부텐이 풍부한 공급물로부터 부타다이엔을 제조하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 산화 탈수소화 촉매 과립이 1 mm 내지 5 mm의 직경을 갖는, 부텐이 풍부한 공급물로부터 부타다이엔을 제조하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 산화 탈수소화 촉매가 페라이트 산화 탈수소화 촉매인, 부텐이 풍부한 공급물로부터 부타다이엔을 제조하는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 페라이트 산화 탈수소화 촉매가 질산염을 함유하지 않는, 부텐이 풍부한 공급물로부터 부타다이엔을 제조하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 산화 탈수소화 촉매가 산소, 철, 아연, 망간, 인 및 질산염-비함유 칼슘 전구체의 잔류물을 포함하는, 부텐이 풍부한 공급물로부터 부타다이엔을 제조하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 부텐이 풍부한 탄화수소 공급물 중 부텐 1몰당 산소 0.5몰 이상이 제공되도록 상기 반응기 공급물 스트림 중 산소의 몰 수를 제어하는, 부텐이 풍부한 공급물로부터 부타다이엔을 제조하는 방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 페라이트 산화 탈수소화 촉매 베드가 70 cm(27 인치)보다 깊은 깊이를 갖는, 부텐이 풍부한 공급물로부터 부타다이엔을 제조하는 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 온도 감지 장치가 열전쌍을 포함하는, 부텐이 풍부한 공급물로부터 부타다이엔을 제조하는 방법.

청구항 11

부텐이 풍부한 탄화수소 공급물을 제공하고, 상기 부텐이 풍부한 탄화수소 공급물을 345°C(650°F) 이상의 온도로 기화 및 과열시키고, 상기 부텐이 풍부한 탄화수소 공급물을 과열된 수증기 및 산소가 풍부한 기체와 혼합하여 반응기 공급물 스트림을 형성하는 단계;

페라이트 산화 탈수소화 촉매의 과립의 촉매 베드 층을 제공하고, 상기 반응기 공급물 스트림을 상기 촉매 베드를 통해 통과시킴으로써 부타다이엔이 풍부한 생성물 스트림을 생성시키는 단계;

그 아래에 알데하이드 및 알킨 제거(AAR) 촉매 입자의 베드 층을 제공하는 단계로서, 이때 상기 페라이트 산화 탈수소화 촉매의 촉매 베드가, AAR 촉매 층 위로 5 내지 10 cm 이격된 하나 이상의 온도 감지 장치 및 AAR 촉매 층에서 15 내지 25 cm 위에 위치하는 다른 온도 감지 장치를 비롯하여, 그의 깊이에 따라 그에 내장된 복수개의 온도 감지 장치를 갖는, 단계;

상기 반응기로의 입구 조건을 제어하되, 상기 산화 탈수소화 반응이 상기 산화 탈수소화 촉매의 최하층에서 최초로 일어나도록 하는 단계로서, 상기 입구 조건은 입구 온도를 포함하고, 상기 산화 탈수소화 촉매 베드 내에서 온도 상승을 나타내는 활성 층을 특징으로 하는 반응 대역에서, 상기 반응기 공급물 스트림을 상기 촉매 상에서 반응시킴으로써 부타다이엔이 풍부한 생성물 스트림을 형성시킴을 포함하는 단계; 및

상기 반응 대역에서의 온도 강하에 응답하여 베드 전체에서 수시로 온도를 모니터링하고, 상기 반응 대역에서 산화 탈수소화 촉매의 활성 층이 탈활성화될 때 입구 온도를 증가시켜 상기 반응 대역이 상기 산화 탈수소화 베드에서 위 쪽으로 이동하도록 하고, 상기 산화 탈수소화 촉매 베드의 최상부에 위치하는 온도 감지 장치에 의해 표시되는 온도가 강하되기 시작한 후에 부텐이 풍부한 탄화수소 공급물의 공급을 중단하는 단계

를 포함하는, 부텐이 풍부한 공급물로부터 부타다이엔을 제조하는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 산화 탈수소화 촉매 과립이 1 mm 내지 30 mm의 직경을 갖는, 부텐이 풍부한 공급물로부터 부타다이엔을 제조하는 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 산화 탈수소화 촉매 과립이 1 mm 내지 5 mm의 직경을 갖는, 부텐이 풍부한 공급물로부터 부타다이엔을 제조하는 방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 페라이트 산화 탈수소화 촉매의 과립을, 로딩하기 전에, 60 cm(27") 내지 150 cm(60")의 깊이를 갖는 베드에서 사용할 수 있도록 하는데 필요한 크러쉬(crush) 강도를 제공하기에 충분한 정도까지 미리 환원시키거나 또는 달리 열처리하고, 상기 미리 환원된 입자의 벌크 밀도가 1121 kg/m^3 (70 lb/ft^3) 이하인, 부텐이 풍부한 공급물로부터 부타다이엔을 제조하는 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 미리 환원된 과립의 벌크 밀도가 930 kg/m^3 내지 1010 kg/m^3 (58 lb/ft^3 내지 63 lb/ft^3)인, 부텐이 풍부한 공급물로부터 부타다이엔을 제조하는 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 부타다이엔을 생성하기 위한, 제어성이 개선된 산화 탈수소화 방법에 관한 것이다.

[0002] 관련 출원(들)에 대한 교차 참조

[0003] 본 국제 특허원은 2012년 3월 29일자로 출원된 동시 계류중인 미국 특허 가출원 제 61/617,535 호(변리사 관리 번호 TPC-11-8; 발명의 명칭 "IMPROVED CONTROLLABILITY OXIDATIVE DEHYDROGENATION PROCESS FOR PRODUCING BUTADIENE")에 기초하고, 이 가출원에 대한 우선권을 주장하며, 이 가출원의 개시내용은 본원에 참고로 인용된다.

[0004] 본 국제 특허원은 또한 2012년 3월 29일자로 출원된 동시 계류중인 미국 특허 가출원 제 61/617,506 호(발명의 명칭 "LOW EMISSIONS OXIDATIVE DEHYDROGENATION PROCESS FOR PRODUCING BUTADIENE"; 변리사 관리 번호 TPC-10-25)에 기초하고, 이 가출원에 대한 우선권을 주장하며, 이 가출원의 개시내용은 본원에 참고로 인용된다.

배경 기술

[0005] 부텐이 풍부한 탄화수소 공급물로부터 부타다이엔을 생성시키기 위한 종래의 공지 방법은 압력 강하 고려사항에 의해 크게 지배되는 형상을 갖는 반응기를 사용하였는데, 상기 압력 강하 고려사항에 의해, 얇다고 생각되는, 즉 베드(bed)의 4개의 층 모두의 베드 깊이(유동 방향에서의 직선 치수)가 흔히 약 1m 이하이고 산화 탈수소화 촉매의 총 높이가 약 55 내지 60cm(22 내지 24인치) 이하인 반응기가 획득되었다. 구체적으로, 기존 방법은 전형적으로 천연 가스를 사용하여 부텐을 기화시키고 탄화수소, 바람직하게는 부텐, 산소 및 수증기의 혼합물을 260°C(500°F)보다 높거나, 더욱 통상적으로는 약 315°C(600°F)보다 높거나, 바람직하게는 약 345°C(650°F)보다 높거나, 또는 몇몇 경우에는 심지어 371°C(700°F)보다 높은 온도로 가열하였다. 전형적인 방법에서, 반응 혼합물은 부텐, 부텐이 풍부한 탄화수소 공급물중 부텐의 각 1몰당 약 0.4몰 내지 약 0.8몰, 더욱 전형적으로는 0.5 몰 내지 약 0.65몰을 약간 넘는 양의 산소, 및 약 12:1 내지 약 16:1의 양의 과열된 수증기를 포함한다. 가열된 반응 혼합물을, 4개의 층을 포함하는 다층 베드 위로 통과시켰다. 유동 분배 및 촉매 보유 층은 반응 혼합물이 촉매 베드를 통해 통과할 때 그의 채널 형성을 제한하고 또한 촉매 상 위에 존재하는 소용돌이에 대항하여 하부 층을 제 자리에 유지하는 역할을 하고; 베드의 대부분을 포함하는 제 2 층은 산화/탈수소화 촉매인 한편;

제 3 층은 생성물중 알킨 및 알데하이드를, 알킨 및 알데하이드보다는 부타다이엔의 중합 공정에 덜 유해한 화합물로 전환시키는 알데하이드 및 알킨 제거("AAR") 촉매를 포함한다. 최하 층은 불활성 미립자 지지체 물질을 포함한다. 전형적으로는, 언급한 바와 같이, 총 베드 높이가 약 1m 이하로 제한되는 한편, 산화에 의한 탈수소화 층의 깊이는 약 56m(22인치) 미만으로 제한되었다.

[0006] 산화/탈수소화 촉매 위로 통과시키는 동안, 부텐은 다량의 열을 방출하여 주위 온도를 540℃ 또는 595℃(1000°F 또는 1100°F)로 만들면서 부타다이엔으로 전환되었다. 과거에는, 촉매 베드의 깊이가 얇은 경우, AAR 촉매에 도달하기 전에 반응 혼합물에 존재하는 산소를 모두 소비하도록 보장하기 위하여 주의를 기울임에도 불구하고 AAR 촉매로의 산소 통과(breakthrough)를 방지하기 어려울 수 있었다. 산소 통과는 목적하는 부타다이엔 생성물의 손실, 및 더욱 심각하게는 AAR 촉매 및/또는 반응기 용기에 대한 손상을 야기할 수 있다. 결과적으로, 많은 경우에, 이들 고려사항은 더욱 보수적인 사이클 길이의 이용 및 때 이른 촉매 교체를 야기하여, 효과적인 촉매 수명이 필요한 것보다 또한 이용되는 스트림상에서의 시간의 백분율보다 더 짧았다.

[0007] 반응에 이어, 반응 생성물 혼합물을 냉각시키고, 흡수 오일과의 접촉 및 후속 분별에 의해 부타다이엔을 분리한다. 전형적으로, 이들 방법은 약 50 내지 약 70%, 더욱 전형적으로는 약 55 내지 약 65% 순도의 조질 부타다이엔을 생성시키고, 이를 공지 기술을 이용한 추가 가공을 위해 플랜트에서 전진시킨다.

[0008] 흥미있는 참조 문헌이 아래에서 논의된다.

[0009] 루이스(Lewis)의 문헌[HYDROCARBON CONVERSION PROCESS USING NOVEL METALLO MANGANESE OXIDES; 미국 특허 제 5,772,898 호; 1998년 6월 30일]은 3차원 골격 구조, 결정내 공극 시스템 및 하기 화학식으로 표현되는 무수 기준의 실험식 조성을 갖고, 망간이 +3 또는 +4의 원자가를 가지며 M이 +3, +4 또는 +5의 원자가를 갖고 조성물이 홀란다이트 구조를 가짐을 특징으로 하는 결정질 금속 산화물간 조성물을 포함하는 촉매와, 탄화수소 공급물을 접촉시킴을 포함하는, 탄화수소 전환 방법에 관한 것이다:

[0010] $A_yMn_{8-x}M_xO_{16}$

[0011] 상기 식에서, A는 알칼리금속, 알칼리토금속 및 암모늄 이온으로부터 선택되는 성형제(templating agent)이고; "y"는 A의 몰수이고, 약 0.5 내지 약 2.0으로 이루어진 군에서 변화되며; M은 크롬, 지르코늄, 주석, 백금, 로듐, 니오브, 탄탈, 바나듐, 안티몬, 루테튬, 갈륨 및 게르마늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속이고; "x"는 M의 몰수이고, 약 0.01 내지 약 4.0으로 변한다.

[0012] 사사키(Sasaki) 등의 문헌[IRON-ANTIMONY-CONTAINING METAL OXIDE CATALYST COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME; 미국 특허 제 5,139,988 호; 1992년 8월 18일]은 필수적인 성분으로서 결정질 안티몬산철 및 바나듐, 몰리브덴 및 텅스텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 함유하고, 유기 화합물의 산화 반응에서 촉매로서 유용한 조성물에 관한 것이다. 또한, 조성물을 생성시키는 방법도 개시되어 있다.

[0013] 드제이페(Dejaive) 등의 문헌[CATALYST FOR DEHYDROGENATING ORGANIC COMPOUNDS, A PROCESS FOR ITS PREPARATION AND ITS USE; 미국 특허 제 4,975,407 호; 1990년 12월 4일]은 산화철 제공 시약 및 산화칼륨 제공 시약으로부터 유도되고, 몰비가 1.5 내지 60이고 아철산칼륨 $K_2Fe_{12}O_{19}$ 상이 팔면체 Fe_3O_4 매트릭스 상에 지지되어 존재함으로써 $K_2Fe_{12}O_{19}$ 의 육방정계 구조와 Fe_3O_4 스핀넬(spinel)형 구조의 (111) 평면 사이에서 결정 에피택시(epitaxy)를 나타냄을 특징으로 하는 촉매에 관한 것이다.

[0014] 맥팔랜드(McFarland)의 문헌[ACETYLENE REMOVAL PROCESS; 미국 특허 제 4,658,080 호; 1987년 4월 14일]은, 페라이트 옥사이드 및 산화니켈, 알칼리토금속 산화물, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 또는 바륨의 탄산염 또는 과산화물, 및 리튬, 칼륨, 나트륨 또는 루비듐을 기제로 하는 알칼리금속 산화물 탄산염 또는 수산화물을 포함하는 아세틸렌 환원 촉매를 사용하여, 유기 화합물 스트림, 특히 C4-C8 탄화수소의 산화 탈수소화로부터 생성되는 스트림으로부터 아세틸렌을 제거하는 방법에 관한 것이다. 촉매의 사용은 C4-C8 탄화수소 상에서 산화 탈수소화를 수행하고, 동일한 파이프 반응기에서 아세틸렌 환원 촉매 베드 위로 반응 생성물을 즉시 통과시키는 파이프 반응기에서 예시된다. 또한, 맥팔랜드의 문헌[ACETYLENE REMOVAL PROCESS; 미국 특허 제 4,644,088 호; 1987년 2월 17일 및 미국 특허 제 4,513,159 호; 1985년 4월 23일]을 참조한다.

[0015] 파텔(Patel)의 문헌[PROCESS FOR REMOVING A-ACETYLENES FROM DIOLEFINS; 미국 특허 제 4,266,086 호]은, 약 90℃(200°F) 내지 약 130℃(260°F)의 온도에서 수소의 부재하에 액상을 지지된 금속 산화물 촉매(산화구리, 산화은 또는 이들의 혼합물)와 접촉시킴으로써, 약 1.0중량% 이하의 양의 알파-아세틸렌으로 오염된, 부타다이엔 및 혼합된 모노올레핀과 알칸을 함유하는 공급 스트림으로부터 비닐 아세틸렌 및 메틸 아세틸렌을 비롯한 알파-

아세틸렌을 제거하는 방법에 관한 것이다.

- [0016] 베소찌(*Besozzi*) 등의 문헌[PURIFICATION OF UNSATURATED COMPOUNDS; 미국 특허 제 4,150,063 호; 1979년 4월 17일]에서는, 불포화 탄화수소와 카본일 화합물을 함유하는 기상 스트림을, 8족, 1b족, 2b족, 4b족, 6b족의 하나 이상의 금속 및 1a족 및 2a족의 하나 이상의 원소를 포함하는 촉매와 접촉시켜, 불포화 탄화수소를 실질적으로 손실하지 않으면서 카본일 화합물을 파괴한다.
- [0017] 미클라스(*Miklas*)의 문헌[METHOD OF ACTIVATING ZINC-FERRITE OXIDATIVE DEHYDROGENATION CATALYST; 미국 특허 제 3,953,370 호; 1976년 4월 27일]은 370 내지 700℃(700 내지 1300°F)의 수증기를 사용하여 C₄-C₈ 탄화수소로부터 부타다이엔을 제조하기 위한 아철산아연 산화 탈수소화 촉매를 활성화시키는 방법에 관한 것이다.
- [0018] 츠프(*Tschopp*)의 문헌[DIOLEFIN PRODUCTION AND PURIFICATION; 미국 특허 제 3,943,185 호; 1976년 3월 9일]은 제 1 대역에서 흡수 오일에 C₄ 탄화수소를 흡수시키고; 수성 상을 제 2 대역에 유지시키는 온도 및 압력 조건 하에서 작동되는 제 2 대역에서 흡수 오일과 C₄ 탄화수소의 혼합물로부터 산소 및 불활성 비-응축성 기체를 스트립핑(striping)하며; (1) 제 2 대역으로부터의 우세하게 수성인 상, (2) 우세하게 모두가 산소 및 불활성 비-응축성 기체인 오버헤드 및 산소 및 불활성 비-응축성 기체를 실질적으로 함유하지 않는 흡수 오일 및 C₄ 탄화수소의 바닥 생성물을 회수함을 포함하는, 제거된 산소 및 불활성 비-응축성 기체를 실질적으로 함유하지 않는 산화 탈수소화된 C₄ 탄화수소의 스트림을 생성시키는 방법에 관한 것이다.
- [0019] 뵈르너(*Woerner*) 등의 문헌[PURIFICATION OF UNSATURATED HYDROCARBONS BY EXTRACTIVE DISTILLATION WITH ADDITION OF LIQUID SOLVENT TO STRIPPER OVERHEAD; 미국 특허 제 3,496,070 호; 1970년 2월 17일]에서는, 추출 증류 칼럼에서 탄화수소 혼합물을 선택적인 용매로 추출 증류시킴으로써, 탄화수소를 추출 증류 칼럼에서 선택적으로 추출하여, 용매 스트립핑 칼럼으로 공급되는 탄화수소가 풍부한 용매 분획을 형성하고(이 때, 상기 용매는 상기 스트립핑 칼럼으로부터 바닥 생성물로서 취해지고, 기상 탄화수소 분획은 상기 스트립핑 칼럼으로부터 오버헤드 분획으로서 취해짐); 액상의 상기 선택적인 용매를 용매 스트리퍼로부터의 기상 오버헤드에 첨가하여, 용매 스트리퍼 칼럼의 오버헤드 응축기 및 용매 스트리퍼에서의 압력을 낮춤을 포함하는, 불포화 탄화수소를 비롯한 4 내지 5개의 탄소 원자를 포함하는 탄화수소 혼합물을 분리하기 위한 탄화수소 분리 방법이 제공된다. 이 방법의 생성물을 다르게는 추출 증류 칼럼 대신 용매 스트리퍼로부터의 오버헤드로서 취할 수도 있는 것으로 기재되어 있다.
- [0020] 바자스(*Bajars*)의 문헌[DEHYDROGENATION WITH MAGNESIUM FERRITE; 미국 특허 제 3,284,536 호; 1966년 11월 8일]은 산소 및 아철산마그네슘 함유 촉매의 존재하에 승온에서 기상의 탄화수소를 탈수소화시키는 방법에 관한 것이다. 이 방법에 따라 탈수소화되는 탄화수소는 4 내지 7개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소, 바람직하게는 탄소 원자 4개 이상의 직쇄를 갖는 탄소 원자 4 내지 5개 또는 6개의 포화 탄화수소, 모노올레핀, 다이올레핀 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 지방족 탄화수소, 및 지환족 탄화수소이다. 산소는 탈수소화되는 탄화수소 1몰당 산소 0.2 내지 2.5몰의 양으로 반응 대역에 존재한다. 탈수소화 반응의 온도는 250℃보다 높고(예를 들어, 약 300℃ 또는 375℃보다 높음), 반응기의 최대 온도는 약 650℃ 또는 750℃ 또는 특정 상황에서서는 아마도 더 높을 수 있다.
- [0021] 레빈(*Levin*) 등의 문헌[PROCESS FOR REMOVING ALDEHYDES AND/OR KETONES FROM AN OLEFINIC STREAM; 미국 특허 공개 제 2004/0122275 호; 2004년 6월 24일]은 알데하이드 및/또는 케톤으로부터 선택되는 산소화물 불순물을 올레핀 생성물 스트림으로부터 제거하는 방법에 관한 것이다. 산소화물 불순물을 올레핀, 및/또는 알데하이드 및/또는 케톤보다 탄소 수가 더 많은 산소화물로 전환시키기에 충분한 조건하에 C1 내지 C6 알코올의 존재하에서 생성물 스트림을 금속 산화물-함유 촉매와 접촉시킨다. 금속 산화물-함유 촉매는 전형적으로 2족 금속, 3족 금속(란타넘계 및 악티늄계 금속 포함) 및 4족 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속의 산화물을 포함한다. 촉매는 금속의 동일한 족으로부터의 둘 이상의 금속을 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 금속 산화물을 함유하는 촉매는 산화란타넘 및 산화마그네슘을 포함한다. 다른 실시양태에서, 촉매는 Ti, Zr 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 산화물을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 촉매는 Sc, Y, La 및 Ce로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 산화물을 바람직하게 포함한다.
- [0022] 반 에그몬드(*Van Egmond*)의 문헌[DISTILLATION PROCESS FOR REMOVAL OF METHYL ACETYLENE AND/OR PROPADIENE FROM AN OLEFIN STREAM; 미국 특허 공개 제 2004/1022268 호; 2004년 6월 24일]은 2단계 분별 공정에서 프로필렌 및/또는 부틸렌으로부터 메틸 아세틸렌 및/또는 프로파다이엔(MAPD)을 제거함으로써 올레핀 스트림으로부터

프로필렌 생성물 스트림 및/또는 부틸렌 생성물 스트림을 생성시키는 방법에 관한 것이다.

[0023]

웰치(Welch) 등의 문헌["BUTADIENE VIA OXIDATIVE DEHYDROGENATION"; Hydrocarbon Processing, 1978년 11월, pp. 131-136]에서는 방열재(heat sink)로서 수증기를 사용하여 수증기, 공기 또는 산소 및 n-부텐을 가열하고, 약 430℃(800°F)에서 개시되지 않은 자동 재생성 불균일 촉매 상으로 통과시켜, 할로젠 및 황 화합물 같은 기상 첨가제를 사용하지 않고서도 단일 반응기 시스템에서 온도 상승을 조절하는 산화 탈수소화 방법을 논의한다. 이 방법은 공급물중 산소를 본질적으로 모두 소비하여 배출물중 산소 수준을 0.3% 미만으로 만드는 것으로 기재되어 있다. 아세틸렌 및 산소화된 부산물이 주요 부산물이다.

발명의 내용

[0024]

본 발명은 부텐이 풍부한 탄화수소 공급물을 제공하는 단계, 상기 부텐이 풍부한 탄화수소 공급물을 약 205℃(400°F) 이상의 온도로 기화 및 과열시키는 단계, 상기 부텐이 풍부한 탄화수소 공급물을 과열된 수증기 및 산소가 풍부한 기체와 혼합하여 반응기 공급물 스트림을 형성시키는 단계, 비-질소 칼슘 전구체, 바람직하게는 아세트산칼슘으로부터 유도되는 산화칼슘과 함께 다량의 산화철, 소량의 산화아연, 및 더욱 소량의 산화망간 및 인산을 포함하는 촉매 상에서 상기 반응기 공급물 스트림을 산화에 의해 탈수소화시킴으로써, 부타다이엔이 풍부한 생성물 스트림을 형성시키는 단계를 포함하는, 부텐이 풍부한 공급물로부터 부타다이엔을 제조하는 방법을 제공하며, 이 때 상기 반응기 공급물 스트림중 산소의 몰수는 부텐이 풍부한 탄화수소 공급물 1몰당 산소 약 0.4몰 이상, 더욱 바람직하게는 약 0.5몰 이상의 범위에 속하도록 제어된다. 전형적인 실시양태에서는, 가열된 반응 공급물 혼합물을 4개의 층을 포함하는 다층 베드 위로 통과시킨다. 바람직하게는 알파-알루미나의 구를 포함하는 불활성 유동 분배 및 촉매 보유 층은 반응 혼합물이 촉매 베드를 통해 통과할 때 그의 채널 형성을 제한하고 또한 촉매 상 위에 존재하는 소용돌이에 대항하여 하부 층을 제 자리에 유지하는 역할을 하고; 베드의 대부분을 포함하는 제 2 층은 69 또는 70cm(27인치)보다 큰 깊이를 갖는 산화/탈수소화 촉매인 한편; 제 3 층은 생성물중 알킨 및 알데하이드를, 알킨 및 알데하이드보다는 부타다이엔의 중합 공정에 덜 유해한 화합물로 전환시키는 알데하이드 및 알킨 제거("AAR") 촉매를 포함하고; 최하 층은 불활성 미립자 지지체 물질을 포함한다. 바람직하게는, 산화에 의한 탈수소화 반응이 산화 탈수소화 촉매 상의 하부에서 최초로 일어나도록 입구 조건, 주로 온도를 제어하여, 최초 반응 대역 위의 베드 부분에서 코크스화를 피하고, 3개 이상, 바람직하게는 5개 이상, 더욱 바람직하게는 약 8개 이상, 약 10개 내지 75개 이상의 원격 관통가능한 열전쌍을 베드의 산화/탈수소화 부분 내로 삽입하여 다양한 깊이뿐만 아니라 유동 방향에 대해 측방향으로 이격된 위치에서 그의 온도를 모니터링하며, 온도 프로파일을 모니터링하여, AAR 촉매에 가장 근접한 촉매의 유효 부분이 탈활성화될 때를 결정한다. 이것이 이루어지는 경우에는, 입구 온도를 약간 상승시켜, 산화/탈수소화 반응이 이루어지는 위치를 촉매 베드 위로 약간 이동시킬 수 있고, 촉매의 새로운 층을 효과적으로 사용한다. 이어, 반응 공정을 모니터링하여, 촉매의 새롭게 사용되는 층이 탈활성화되는 때를 결정하고, 입구 온도를 다시 높여 효과적인 반응 층을 상 내에서 더 높이 이동시킨다. 이러한 방식으로, 촉매의 상부 층의 코크스화를 제어하여, 베드의 최상 층이 촉매 교환이 정당화되기에 충분히 심각하게 탈활성화될 때까지 코크스화에 의해 비교적 영향을 받지 않는 촉매 층을 항상 사용할 수 있도록 한다. 동시에, 이 공정을 통해, AAR 촉매 및 산화 탈수소화 촉매의 하부 층의 산소 함량을 온도 프로파일의 모니터링에 대한 백업(backup)으로서 모니터링하여, AAR 촉매 내로의 산소의 통과 및 그의 매우 바람직하지 못한 결과를 피하도록 더욱 보장할 수 있다.

[0025]

본 발명에 적합한 페라이트 옥사이드 촉매는 통상 다소 잘 부서지거나 약해서, 종래의 기술을 이용하여 촉매를 배합 및 로딩하는 경우, 촉매 입자 파편에 의해 촉매 베드가 부분적으로 폐색되지 않도록 보장하는데 상당한 어려움이 있다. 이러한 파편은 로딩, 작업 동안의 입자 사이의 상대적인 움직임, 또는 심지어 베드의 최대 깊이 에 도달한 후 단순히 입자의 무게로부터 야기될 수 있다. (i) 촉매 입자를 반응기 내로 로딩하기 전에 이들 입자를 미리 환원시켜 이들을 더욱 내마모성으로 만듦으로써, 또한 (ii) 단순히 퍼넣는 것(dumping)과는 대조적으로 속(sock) 같은 저충격 로딩 기법을 이용하여 촉매를 로딩하거나 또는 심지어 촉매를 손으로 로딩함으로써 이 문제를 다룰 수 있다. 이상적으로는, 예비-환원 기법 및 저충격 배치 기법 둘 다를 함께 이용하여 베드를 통한 압력 강하를 가능한 한 낮게 유지하도록 보장한다.

도면의 간단한 설명

[0026]

본 발명은 다수의 실시예 및 첨부된 도면을 참조하여 이후 상세하게 기재되며, 도면에서 유사한 번호는 전체에서 유사한 부품을 가리킨다.

도 1a는 본 발명을 실시하는데 사용하기 위한 반응기의 개략적인 단면도이다.

도 1b 및 도 1c는 촉매 지지체 그리드 위의 반응기 오버헤드 공간, 및 출입 포트 및 장비 설치 포트와 촉매 지지체 그리드의 상대적인 배치를 도시하는, 반응기 셀의 더욱 상세한 개략도이다.

도 2는 부텐이 풍부한 공급물을 반응기 작동에 필요한 도입 조건으로 만들기 위한 반응기 및 전처리 설비를 도시하는 조절 부타다이엔 배터리의 반응기 구역의 흐름도이다.

도 3은 도 2의 반응기 구역에 의해 생성되는 부타다이엔이 풍부한 생성물 스트림을 초기 가공하기 위한 기체 압축 및 스크러빙 설비를 도시하는 조절 부타다이엔 배터리의 일부의 흐름도이다.

도 4는 도 3의 기체 압축 및 스크러빙 구역에 의해 가공한 후 부타다이엔이 풍부한 생성물 스트림을 가공하기 위한 알데하이드 스트립퍼 및 연결된 설비를 도시하는 조절 부타다이엔 배터리의 일부의 흐름도이다.

도 5는 도 4의 알데하이드 스트립퍼 구역으로부터 수용되는 부타다이엔이 풍부한 생성물 스트림의 가공에 의해 부타다이엔 약 50%의 조절 스트림을 생성시키기 위한 C4 흡수 및 스트립핑 설비를 도시하는 조절 부타다이엔 배터리의 일부의 흐름도이다.

도 6은 린 오일(lean oil)로부터 C4 화합물을 스트립핑한 후 린 오일을 처리하기 위해 사용되는 시스템의 일부를 도시하는 조절 부타다이엔 배터리의 일부의 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명은 예시하기 위한 목적으로만 도면과 관련하여 이후 상세하게 기재된다. 본 발명은 첨부된 특허청구범위에서 한정된다. 본원의 명세서 및 특허청구범위 전체에서 사용되는 용어에는 원래의 의미가 주어지는데, 예를 들어 달리 표시되지 않는 한 "간접적인 열 전달"은 열 교환기 벽을 통한 한 매질로부터 다른 매질로의 열 전달을 가리키고, 압력은 게이지 압력을 일컫는다. 본 발명의 방법을 수행할 때, 바람직하게는 열은 이후 기재되는 바와 같은 공급물 과열기에서 반응기 배출물로부터 반응기 공급물과 같이 더욱 고온의 스트림으로부터 더욱 저온의 스트림으로의 단일 열 교환기 벽을 통해 전달된다. 관 및 셀 열 교환기 또는 플레이트 및 화염 열 교환기 같은 임의의 적합한 설비를 이용하여 본 발명에 따라 간접적인 열 교환을 수행할 수 있다.

[0028] 달리 표시되지 않는 한, "부타다이엔" 또는 "BD"는 1,3 부타다이엔 또는 1,3 부타다이엔을 포함하는 혼합물을 말한다.

[0029] 본 발명의 부타다이엔 생성 시스템의 전방 말단은 다수개의 크게 동일한 공정 트레인을 포함하는데, 각 공정 트레인은 모든 공정 스트림이 합쳐지는 급랭 타워(64)에 들어가기 전에 유용한 열이 간접적인 열 교환에 의해 추출되는 부타다이엔이 풍부한 생성물 스트림을 생성시키는 하나의 반응기(30)를 갖는다. 불필요하게 너무 복잡해지지 않도록 하기 위하여 하나의 트레인만 도시한다.

[0030] 도 1a 내지 도 1c를 참조하면, 부텐이 풍부한 탄화수소 기체, 탄화수소 1몰당 산소 약 0.55몰의 비의 산소, 및 탄화수소 1몰당 수증기 약 15몰의 비의 수증기를 포함하는 반응 공급물 혼합물은 반응기(30)의 상부 입구 포트(31)를 통해 반응기(30)로 들어가고, 약 3mm 내지 약 10mm의 평균 입경을 갖는 알루미늄의 불활성 과립의 층(32)과 만나기 전에 하향 유동한다. 전형적으로, 이들 불활성 입자는 통상 감마 알루미늄으로 대략적으로 일컬어지는 더 높은 표면적을 갖는 몇몇 물질보다는 아마도 알파-알루미나 같은 표면적이 낮은 알루미나이지만, 알파-알루미나보다 더 높은 표면적을 나타내는 알루미나의 몇 가지 중간 형태가 존재한다. 하기 특징을 갖는 알파-알루미나의 구는 촉매 상에서 최상층 및 최하층 둘 다에 매우 적합하다:

특성	최소치	최대치
공칭 직경, 인치	1/4	1/2
개구를 통과하기 위해, 인치	0.371	0.624
개구에 보유되기 위해, 인치	0.263	0.525
벌크 밀도, Lb/cu.ft	128	125
공칭 직경, cm	0.635	1.27
개구를 통과하기 위해, cm	0.942	1.585
개구에 보유되기 위해, cm	0.668	1.334
벌크 밀도, kg/m ³	2050	2002

[0031]

[0032] 상부 층(32)은 깊이가 약 50mm 내지 약 100mm, 예를 들어 약 65 내지 85mm, 몇몇 경우에는 약 70 내지 80mm일 수 있다. 상부 층(32)을 비롯한 촉매 상의 각 층은, 그 아래의 산화 탈수소화 촉매의 파쇄를 피하기 위하여 상

부 층(32)의 깊이를 제한하면서, 그 아래의 촉매 층에 대한 손상을 피하기 위하여 속 로딩 기법 같은 저충격 배치를 이용하여 설치한다. 촉매 입자가 속 로딩되는 경우, 상당한 높이로부터의 입자의 낙하로 인해 발생하는 것과 같은 큰 힘에 이들을 노출시키지 않는 것이 중요하다. 특히 입자를 미리 환원시키거나 또는 달리 열처리하여 이들의 인성을 개선하는 경우 때때로 185cm(70 내지 75인치)의 높이로부터의 낙하도 견딜 수 있으나, 입자가 약 91cm(36인치)보다 높은 높이에서 낙하하지 않도록 베드 위의 속의 높이를 조절하면, 입자에 대한 상당한 손상의 위험이 거의 없다. 유사하게, 촉매가 속의 상부 말단의 호퍼에 위치되는 경우, 촉매 입자가 과도한 높이에서 낙하하지 않도록 마찬가지로 주의를 기울인다. 손으로 로딩할 수도 있다.

[0033] 다른 구성에서는, 층(34, 36)을 포함하는 베드(35)의 구역을 환형으로 배열하여 반응물이 상을 통해 방사상으로 유동하도록 할 수 있다. 이상적으로는, 촉매 상에 접근하는 반응 공급물 혼합물의 유동에서의 임의의 난류 또는 소용돌이로 인해 그 아래의 산화 탈수소화 촉매 층(34)이 교란되는 것을 방지하도록 불활성 유동 분배 과립의 크기 및 구성을 결정한다. 산화 탈수소화 촉매 입자는 불활성 지지체 상에 분산된 것들을 비롯한 촉매 활성 물질과 반응물을 효과적으로 접촉시키지만, 전형적으로는 표면적이 높은 촉매 지지체 상에 활성 물질이 분산되기 보다는 덩어리진 입자가 되는 임의의 물리적 배열을 가질 수 있다. 바람직하게는, 촉매 입자는 흔히 직경 약 1mm 내지 약 5mm의 압출물 또는 구의 형태를 취하면서 약 1 내지 약 25 내지 30mm의 크기를 갖는다. 특히, 본 발명과 관련하여 바람직하게 사용되는 촉매 입자는, 본 발명자들이 기존에 통상적으로 사용하던 것보다 더 깊은 촉매 베드를 사용하는 것을 선호하기 때문에, 촉매 베드를 통한 압력 강하를 제한하기 위하여, 종래의 관행에서 통상적으로 사용되던 것보다 약간 더 커야 한다. 더 높은 압력 강하는 시스템에서 더 높은 압력을 필요로 하고, 이는 선택성을 감소시킨다. 본 발명자들은 또한 기존 관행과는 두 가지 핵심적인 차이를 갖는 촉매 입자를 사용하는 것을 선호한다: (1) 입자를 로딩하기 전에 "미리 환원시키거나" 또는 달리 열처리하여, 약 50cm 내지 약 150cm(약 20" 내지 약 60")의 깊이, 적합하게는 약 65cm 내지 약 130cm(약 25" 내지 약 50") 또는 약 75cm 내지 약 100cm(약 30" 내지 약 40")의 깊이를 갖는 베드에 사용될 수 있기에 필요한 크러쉬 강도를 제공하는 한편, 하소된 입자의 벌크 밀도는 약 1100kg/m^3 (약 70lb/ft^3) 이하, 적합하게는 약 880kg/m^3 내지 1050kg/m^3 (약 55lb/ft^3 내지 65lb/ft^3), 또는 약 920kg/m^3 내지 1010kg/m^3 (약 58lb/ft^3 내지 63lb/ft^3)이고; (2) 이들 촉매 층으로 흔히 혼입되는 칼슘 화합물에 대한 전구체로서 통상적으로 사용되는 질산염의 사용을 피하는 것이 바람직하다. 아세트산칼슘은 이와 관련하여 적합한 전구체이고 NO_x 배출을 감소시키는 이점을 가지지만, 염화칼슘 및 탄산칼슘 또한 적합하다.

[0034] 본원과 동반 출원된 상기 인용된 출원[LOW EMISSIONS OXIDATIVE DEHYDROGENATION PROCESS FOR PRODUCING BUTADIENE]에 기재된 조성을 갖는 산화 탈수소화 촉매 입자가, 69cm(27") 내지 약 152cm(60"), 바람직하게는 약 71cm(28") 내지 127cm(50"), 더욱 바람직하게는 약 76cm(30") 내지 102cm(40")의 깊이를 갖는 층 또는 베드(34)에 배치되고, 부텐이 풍부한 탄화수소 공급물은 산화 탈수소화 촉매 입자의 층 또는 베드(34) 아래로 AAR 촉매의 층 또는 베드(36)를 통해 진행하는 부타다이엔이 풍부한 반응 생성물 스트림으로 전환된다.

[0035] AAR 촉매 입자의 층(36)에서는, 부타다이엔이 풍부한 반응 생성물 스트림중 알킨 및 알데하이드가, 통상적인 후속 중합 반응에서 부타다이엔을 사용하는데 그렇게 유해하지 않은 더욱 무해한 물질로 전환된다. 바람직하게는, AAR 촉매 층(36)은 산화 탈수소화 촉매의 깊이의 약 40% 내지 약 60%, 더욱 바람직하게는 약 50%의 깊이로 존재한다. 다르게는, 깊이는 약 30cm(12인치) 내지 약 51cm(20인치), 더욱 바람직하게는 약 33cm(13인치) 내지 약 48cm(19인치), 가장 바람직하게는 약 36cm(14인치) 내지 약 46cm(18인치)일 수 있다. AAR 촉매의 층(36) 아래에는, 약 1.0cm(0.4인치) 내지 2.54cm(1인치)의 직경을 갖는 알루미늄 구로 이루어진 불활성 지지체 층(38)이 있고, 불활성 지지체 층(38)은 깊이가 바람직하게는 약 2.54cm(1인치) 내지 약 20cm(8인치), 바람직하게는 약 5.08cm(2인치) 내지 약 10cm(4인치), 더욱 바람직하게는 약 6.4cm 내지 8.9cm(2.5 내지 3.5인치), 더욱더 바람직하게는 약 6.99cm 내지 7.62cm(2.75 내지 3인치)이다. 다른 경우에는, 도 1a에 도시된 바와 같이 더 작은 비드의 층에 의해 더 큰 비드의 층을 AAR 촉매로부터 분리할 수 있다. 불활성 지지체 층(38)에서 나간 후, 부타다이엔이 풍부한 생성물 스트림은 그에 함유된 발열량의 후속 회수를 위해 하부 출구 포트(33)를 통해 반응기(30)에서 나가고, 조절 부타다이엔 스트림에 함유된 부타다이엔의 농도는 부타다이엔 약 50 내지 60%의 농도를 갖는다.

[0036] 전형적으로는, 촉매 베드의 온도를 약 425°C (800°F)로 높이고; 전환이 관찰될 때까지 반응물을 첨가한 다음, 촉매 베드의 온도를 제어하기 위하여 입구 온도를 감소시킴으로써, 촉매에 의한 공정을 개시한다. 대부분의 경우, 스트림의 온도를 높이기 위하여 천연 가스를 사용하며; 전환이 관찰된 후에는 천연 가스의 사용을 급격하게 축소시키거나 완전히 단절시킨다. 정상 작동시, 부텐이 풍부한 공급물이 먼저 촉매 상과 만나기 때문에,

AAR 촉매 상의 산화 탈수소화 촉매 층(34)의 마지막 수cm에서 부텐의 부타다이엔으로의 전환의 대부분이 이루어 지도록 입구 조건을 조심스럽게 제어하는데, 이는 본질적으로 산화 탈수소화 촉매 층(34) 전체에 분포되는 열전 쌍(40)중 최하부의 열전쌍(반응이 이루어지는 산화 탈수소화 촉매 층의 열전쌍)에 의해 기록되는 온도의 단계적 변화로서 표시된다. 반응물이 AAR 촉매에 도달하기 전에 반응이 본질적으로 종결되는 것이 매우 중요하다. 이는, 반응 대역이 AAR 촉매 위에 위치하고 산화 탈수소화 촉매의 하부 층이 촉매 활성을 상실함에 따라 위 쪽으로 이동하도록 반응기에서의 온도 프로파일을 긴밀하게 관찰함으로써 주로 제어된다. 추가적인 보장 수단으로서, 산화 탈수소화 촉매의 최하층 바로 위 및 AAR 촉매 자체에서의 산소 함량을 측정함으로써 반응 대역의 위치를 입증할 수 있는데, 0.3% 내지 0.5%의 높은 산소 함량이 단기간동안 허용될 수 있다고 하더라도 임의의 양의 산소의 존재는 매우 유해한 것으로 생각된다. 반응이 진행됨에 따라, 산화 탈수소화 촉매 층(34)의 최하부에 있는 산화 탈수소화 촉매는 탈활성화되고, 이는 등록되는 온도의 감소에 의해 표시되고 선택성 또는 수율 측정치에 반영될 수 있다. 어레이의 하부 열전쌍이, AAR 촉매를 통해 산소가 통과할 상당한 위험이 있도록 온도 감소를 등록하기 시작할 때에는, 입구 온도를 약간 높여서 반응 대역을 산화 탈수소화 촉매에서 위 쪽으로 이동시킨다. 이러한 방식으로, 사용되는 층 위의 산화 탈수소화 촉매 층에서의 촉매의 코크스화를 피한다. 공정 전체에서, AAR 촉매에서의 산소 함량, 또는 더욱 정확하게는 상당한 산소 함량의 결여를 조심스럽게 모니터링하여, 산소가 AAR 촉매 층으로 통과하지 않도록 확인한다. 산화 탈수소화 촉매의 최상 층이, 촉매 교환이 요구될 정도까지 탈활성화되는 경우에는, 공정을 중단시키고, 새로운 촉매 베드를 공급한다. 많은 경우, 산소의 통과를 피한다는 적당한 정도의 확실성 없이 기록을 설정하고자 하는 것이 반드시 신중한 것은 아니지만, 80일을 초과하여 약 1년까지의 촉매 수명을 달성할 수 있다. 전형적으로는, 실행이 끝나갈 때 공정의 경제성이 다소 어려워지도록 실행하는 내내 입구 온도를 점진적으로 증가시켜야 해서 내구성 기록을 설정하고자 하는 시도를 추가로 좌절시킨다. 어느 정도의 불편이 존재하지 않으면, 본 발명자들은 전술한 예방책을 엄격하게 관찰하는 경우 최소 180일의 촉매 수명을 예상한다.

[0037] 도 1b 및 도 1c는 출입을 허용하는 크기의 출입 포트(들)가 반응기(30)의 측벽에 제공되고, 촉매 지지체 그리드(38)가 그 아래에 이격되어 있어, 오버헤드 공간, 적합하게는 촉매 베드의 충전 수준과 반응기 챔버의 상부 표면 사이에 약 1.8m(6피트) 이상의 간격을 허용하는, 본 발명의 반응기(30)의 구성이 도시되어 있다.

[0038] 유동 분배는 촉매 상에서 채널 형성 및 열점(hot spot)을 피하는데 또한 중요하다. 바람직한 유동 체계는 완전히 난류이며, 입구 분배기의 존재에 의해 향상된다. 즉, 입구 분배기를 유리하게 제공하여 촉매 베드를 통한 균일한 유동 분배를 확실하게 하고 채널 형성 및 열점(이는 촉매 수명을 단축할 수 있음)의 가능한 형성을 방지한다. 이 입구 분배 장치의 한 가지 바람직한 디자인은 유동의 균일한 분포를 촉진하고 입구 압력 손실을 최소화하기 위해 촉매 베드 위의 증기 공간에 장착되는 배플 및 고리의 형태이다.

[0039] 도 2를 참조하면, 이후 논의되는 바와 같이 본 방법에서 정상 상태 작동이 이루어진 후 고온의 반응 생성물과 접촉함으로써 가열되는 급랭 타워(64)의 바닥 생성물로부터 열을 제거함으로써 기화에 필요한 열이 공급되는 부텐 기화기(50)에서 부텐이 풍부한 공급물을 기화시킨다. 부텐 기화기(50)를 통해 통과한 후, 기화된 부텐 공급물을 수증기와 혼합하며, 이 때 수증기는 2개의 재순환 응축물 기화기(54, 56)에서 발생된다. 반응기 공급물 과열기(48)에서 나가는 부타다이엔이 풍부한 생성물 스트림과의 간접적인 열 교환에 의해, 재순환 응축물 기화기(54)에서 발생하는 수증기를 생성시킨다. 재순환 응축물 기화기(56)에서 수증기를 발생시키는데 필요한 열은 플랜트 그리드(plant grid)로부터의 또는 바람직하게는 열 산화기 또는 몇몇 다른 편리하게 입수가능한 공급원으로부터의 수증기에 의해 바람직하게 공급된다. 바람직하게는, 약 345℃(약 650°F), 바람직하게는 약 345℃ 내지 400℃(약 650°F 내지 750°F)의 온도를 갖는 합쳐진 유입 스트림을 갖는 반응기(30)에서 나가는 부타다이엔이 풍부한 생성물 스트림과의 간접적인 열 교환에 의해 반응기 공급물을 예열하는 반응기 공급물 과열기(48)를 통해 통과시키기 전의 기화된 부텐과 혼합하기 전에 수증기를 재순환 응축물 기화기(56)에서 완전히 기화시킨다. 따라서, 반응기(30)로의 공급물은 이후에 논의되는 바와 같이 통상 535℃(1000°F)가 넘는 온도, 더욱 전형적으로는 약 595℃(1100°F)의 온도를 갖는 출구 스트림과의 간접적인 열 교환에 의해 요구되는 온도로 가열된다. 중요하게는, 회수된 열은 중간 유체가 사용되는 체계와는 대조적으로 하나의 관 벽만 통과한다. 반응기 공급물 과열기(48)에서 나가는 예열된 반응기 공급물을 압축된 산소 함유 기체, 전형적으로는 공기와 혼합하는데, 이 때 공기 공급물의 양은 반응기로 통과하는 공급물중 탄화수소 각 1몰에 대해 약 0.5 내지 0.6몰의 산소가 공급되도록 조심스럽게 제어된다. 몇몇 경우에는, 고압 수증기를 사용하여 산소 함유 기체를 약 205 내지 235℃(약 400 내지 약 450°F)로 예열하는 것이 편리하다. 혼합한 후, 반응 공급물 스트림을 도 1에 도시된 내화성 라이닝을 갖는 단열 반응기(30)로 통과시키는데, 이 때 반응기(30) 내부의 부텐/수증기/공기 공급물은 먼저 불활성 유동 분배 층(32), 이어 83.8cm(33인치) 정도의 깊이를 갖는 산화 탈수소화 촉매 층(34), 알데하이

드 및 아세틸렌 제거(AAR) 촉매 층(36) 및 불활성 지지체(알루미나 구) 층(38)을 통해 통과한다.

[0040] 산화-탈수소화 층(34)의 높이를 따라 이격된 다수개의 원격 판독가능한 열전쌍(40)을 통해 각 반응기에서 이루어지는 강력한 발열 반응의 위치를 모니터링하여, 그의 반응 대역의 위치를 결정할 수 있다. 생성물 스트림에 잔류하는 산소의 양을 층(34)의 바닥 근처에 위치하는 산소 분석기(42)로 모니터링하여, 이후에 더욱 상세하게 논의되는 바와 같이 AAR 층(36) 내로의 산소 통과를 피한다. 또한, 반응기의 최하부에서 조성물을 모니터링할 수 있도록 층(36)의 수렴 분석기용 하부 샘플 포트(44)가 제공된다. 열전쌍(40)은 또한 AAR 대역에서의 온도를 모니터링하기 위하여 층(36)에 임의적으로 배치된다. 열전쌍 대신, 저항 온도 검출기 또는 비접촉 센서 같은 임의의 적합한 온도 감지 장치를 적합한 반응기 구성으로 사용할 수 있다.

[0041] 시스템을 제어하기 위하여, 반응 대역에서 반응 대역의 표적 온도를 미리 선택하고 유지시킨다. 층(36)의 반응 대역은 먼저 층(36)의 바닥 가까이 배치된다. 산화 탈수소화 촉매 층(36)의 반응 대역 또는 "활성" 층은 비교적 짧은 베드 깊이에 걸쳐 소정 표적 온도로의 비교적 급격한 온도 상승을 그 특징으로 한다. 일반적으로, 반응 대역은 1 내지 5인치(2.5cm 내지 13cm)의 베드 깊이 변화에 걸쳐 표적 온도로의 100°F 내지 300°F(55℃ 내지 167℃)의 온도 상승을 그 특징으로 한다. 더욱 전형적으로, 활성 층은 2 내지 4인치(5cm 내지 10cm)의 베드 깊이에 걸쳐 150°F 내지 250°F(83℃ 내지 139℃)의 온도 상승을 그 특징으로 한다. 베드(36)의 반응 대역 아래에서는, 산소가 반응 대역에서 완전히 또는 거의 완전히 고갈되어 시스템에 더 이상 존재하지 않기 때문에 시스템이 적절하게 제어되는 경우 바람직하게는 추가적인 온도 상승이 없다.

[0042] 산화 탈수소화 반응 대역에 적합한 작동 표적 온도는 1000°F 내지 1200°F(540℃ 내지 650℃)이다. 반응 대역의 표적화된 온도가 떨어지기 시작하면, 반응기의 입구 온도를 높이고 활성 대역을 층(36) 내에서 위 쪽으로 이동시킨다. 반응 대역의 상향 이동 속도로 표시되는 베드의 온도 변화 속도 및 반응 대역 위의 나머지 베드 깊이에 기초하여 산소 통과 시간을 추정할 수 있다. 통과까지의 시간의 추정치는, 반응 대역 위의 온도가 반응을 촉진시키는데 이용될 수 있는 비교적 신선한 촉매를 표시하기 때문에, 반응 대역에서의 또는 반응 대역 아래에서의 온도보다는 반응 대역 위의 층에서의 온도 판독치(반응 대역의 표적 온도보다는 낮음)에 더 많이 기초한다. 그러므로, 일시적인 온도 프로파일이, 반응 대역이 0.5cm/일의 속도로 위 쪽으로 이동함을 나타내고, 최상부 열전쌍(들)이 5cm의 새로운 촉매 층을 나타내는 경우, 산화 탈수소화 촉매 고갈 속도가 비교적 일정하게 유지된다면 산소 통과 전에 10일간의 작동이 남아 있다.

[0043] 본원에 기재된 방식으로 반응 대역의 이동을 제어함으로써, 산화 탈수소화 촉매는 장기간동안 최선의 성능을 제공한다.

[0044] 앞서 언급한 바와 같이, 반응기(30)로부터의 고온 반응 생성물 스트림은 반응기(30)로의 공급물을 요구되는 작동 온도로 만드는데 사용되는 열의 일부를 공급하는 반응기 공급물 과열기(48)(도 2)를 통해 통과하고, 이어 반응기 공급물 과열기(48)에서 나가는 반응 생성물은 그에 함유된 감지가능한 열의 일부를 사용하여 반응기(30)로 통과하는 수증기를 기화 및/또는 과열시키는 수증기 발생기(54)를 통해 통과한다.

[0045] 이어, 수증기 발생기(54)에서 나가는 부타다이엔이 풍부한 반응 생성물은 정상 작동 동안 예상되는 최대 액체 수준보다 약간 더 높은 높이에서 들어가면서 급랭 타워(64)(도 3)로 통과한다. 언급된 바와 같이, 바람직한 실시양태에서, 반응기(30)로부터의 부타다이엔이 풍부한 생성물 스트림은 급랭 타워(64)로 들어가기 전에 다른 반응기(도시되지 않음)로부터의 다른 부타다이엔이 풍부한 생성물 스트림과 합쳐진다. 하나의 실시양태에서, 급랭 타워(64)의 바닥 구역(66)에는 밸브 트레이가 설치되는 한편, 상부 구역(70)에는 란츠(Lantz) 등의 미국 특허 제 6,874,769 호(Structural Packing Plate and Element and Method of Fabricating Same) 또는 루코베나(Rukovena)의 미국 특허 제 4,740,334 호에 기재된 것과 유사한 코흐 플렉시팩(Koch Flexipac)® 같은 물결모양의 구조화된 금속 팩킹이 설치된다. 다르게는, 전체 타워에 분무 노즐을 사용할 수 있다. 다수의 경우에, 임의의 예비 상 분리 없이 기체 및 액체 반응 생성물 배출물의 혼합물을 직접 급랭 타워(64)에 공급할 수 있으나, 이러한 예비 상 분리는 적합한 경우 플래시 탱크(flash tank) 또는 유사한 상 분리 장치의 혼입에 의해 용이하게 제공될 수 있는 것으로 생각된다. 주로 응축된 수증기 및 급랭수로 이루어지는, 급랭 타워(64)의 하부 출구(67)에서 수집되는 응축물 액상을, 부텐 기화기(50)의 고온부를 통해 다시 공급하는데, 냉각된 액체를 급랭 응축물 공기 냉각기(76)를 통해 다시 되돌린 다음 급랭 타워 순환 냉각기(78)로 통과시킨 후 급랭 타워(64)의 팩킹된 구역(70) 위, 그러나 데미스터 패드(83) 아래의 소정 위치에서 급랭 타워(64) 내로 공급한다. 바람직하게는, 급랭 응축물 공기 냉각기(76)에는 모질식 관 뱅크(bank), 개별적으로 제어되는 팬(fan) 및 가변 피치 팬 블레이드가 설치되어, 다양한 주위 조건에서 온도 제어를 용이하게 한다. 많은 경우에, 연결된 플랜트의 다른 곳에서 사용하기 위하여 급랭 타워(64) 바닥 생성물 스트림으로부터 추가적인 열을 추출하여 급랭 타워 냉각기

(76, 78)의 크기 및 비용을 감소시킬 수 있다.

[0046] 조질 부타다이엔 증기는 데미스터 패드(83)(이는 주로 임의의 연행된 액체 소적으로부터 기체 응축기(84)를 보호하기 위해 포함됨)를 통해 통과하여 급랭 타워(64)의 상부 구역(70)에서 나가고(도 3), 2단계 원심분리 기체 압축기(84)의 흡입부 상에서 들어간다. 압축기 단계간 냉각기(88, 89)에 의해 간접적인 단계간 냉각이 제공되며, 압축기 단계간 냉각기(88)로의 냉각은 스트립핑된 물 냉각기(99)에서 나가는 공정 스트림에 의해 공급되고, 압축기 단계간 냉각기(88)의 쉘부로부터의 가열된 스트림은 알데하이드 스트리퍼(98)에 공급된다(도 4). 단계간 냉각기(89)로의 냉각은 플랜트 냉각 타워의 물에 의해 편리하게 공급된다.

[0047] 데미스터 패드(83) 상에 응집된 연행된 액체 소적을 급랭 타워(64)를 통해 환류시키는 한편, 1140절대kPa(약 150psig)로 압축된 증기상의 부타다이엔이 풍부한 생성물은 기체 압축기의 제 2 단계에서 나가고, 알데하이드 스크러버(92)로 통과하는데, 이 스크러버의 상부(93)는 노튼 인탈록스(Norton Intalox) 구조화된 팩킹 또는 상기 기재된 팩킹과 유사할 수 있는 구조화된 팩킹으로 팩킹된다. 알데하이드 스크러버(92)로부터의 바닥 생성물의 일부를 알데하이드 스크러버 바닥 생성물 냉각기(95)를 거쳐 구조화된 팩킹을 통해 재순환시키는 한편, 나머지는 급랭 타워 바닥 생성물 펌프(65)를 거쳐 급랭 타워(64) 바닥 생성물로부터의 또한 기체 압축기(84) 제 2 단계 너아웃 드럼(knock out drum)으로부터의 액체를 받아들이는 알데하이드 스크러버 바닥 생성물 분리기(96)(도 4)를 통해 알데하이드 스트리퍼(98)로 통과시킨다. 알데하이드 스크러버 바닥 생성물 분리기(96)에 함유된 물을 데미스터 패드(83) 아래의 위치에서 급랭 타워(64)로 복귀시킬 수 있다. C4보다 경질인 탄화수소 또는 다른 저가 휘발성 화합물중 상당량을 본원의 다양한 스트림으로부터 제거할 수 있는 경우, 이들 배출 가스를 연소시켜 전체 공정의 다양한 부분에서 필요한 열을 공급하는데 사용될 수 있는 수증기를 생성시키는 열 산화기로 이들 배출 가스를 공급함으로써, 정상 작동시 천연 가스 연소의 필요성을 크게 감소시키고, 또한 일산화탄소 및 이산화탄소의 동시 발생을 감소시키는 것이, 본 발명의 중요한 양태이다.

[0048] 알데하이드 스트리퍼(도 4)는 오일 상이 제거된 후 알데하이드 스크러버 바닥 생성물로부터의 수상을 받아들이는다. 이 스트림을 먼저 압축기 단계간 냉각기(88)의 쉘부에 도달한 곳으로부터 스트립핑된 물 냉각기(99)의 쉘부로 펌핑시키는데, 이는 알데하이드 스트리퍼(98)로 공급되기 전에 열 통합을 통해 스트림의 온도를 높이는데 도움을 주며, 알데하이드 스트리퍼(98)로부터의 이 오버헤드 증기의 일부는 알데하이드 스트리퍼 오버헤드 응축기(100)로 가고, 이어 환류로서 알데하이드 스트리퍼(98)로 복귀하여, 칼럼 내에서 증기/액체 평형상태를 유지하고 이 타워(98)로의 공급물에 함유된 알데하이드를 오버헤드로 몰아낸다. 오버헤드 응축기(100)를 우회하는 알데하이드 스트리퍼(98)로부터의 오버헤드 증기 스트림의 나머지를 다른 저가 연소성 화합물과 합치고, 과열된 수증기를 생성시키기 위하여 열 산화기(도시되지 않음)로 진행시킨다. 오버헤드 응축기(100)로부터의 응축된 오버헤드 스트림에 연행된 중질 탄화수소를 바닥 생성물 코일레서(coalescer)에 의해 수집하고, 또한 통상적인 함유 폐수 처리 설비(도시되지 않음)에서 처리함으로써 폐기한다. 알데하이드 스트리퍼 재비등기(reboiler)(102)는 수증기, 유리하게는 중간압 수증기를 사용하여 알데하이드 스트리퍼(98)로부터의 알데하이드 스트리퍼 바닥 생성물의 일부를 기화시키고 증기를 알데하이드 스트리퍼(98)의 바닥 트레이 아래에서 재도입하는 한편, 알데하이드 스트리퍼 바닥 생성물 펌프(105)를 사용하여 나머지를 2개의 위치로, 즉 (1) 2개의 스트립핑된 물 냉각기(도시되지 않음)를 거쳐 팩킹 아래의 알데하이드 스크러버(92) 바닥 생성물로 다시, 또한 (2) 재순환 응축물 기화기로 펌핑하는데, 재순환 응축물 기화기는 산화 탈수소화 반응에 사용되는 수증기의 대다수(전부는 아니더라도)를 발생시킨다.

[0049] 알데하이드 스크러버(92)(도 3) 오버헤드로부터의 반응 생성물을, 기체 액체 접촉을 촉진시키기 위한 다수의 트레이 또는 다른 공지의 장치를 함유하고 하나 이상의 중간 냉각기(111)가 설치된 C4 흡수기(110)(도 5)의 바닥으로 통과시킨다. 흡수기(110)에 사용되는 흡수 오일(또한 때때로 린 오일로 불림)은 적합하게는 파라핀, 또는 파라핀과 방향족 화합물의 혼합물일 수 있으나, 비닐 사이클로헥센(부타다이엔 이량체)이 풍부하거나 또는 가능하게는 전체가 비닐 사이클로헥센인 오일을 사용하여 특히 우수한 결과를 수득한다. 신선한 흡수 오일이 주로 에스퍼솔(Espersol) 250, 즉 표 1에 표시된 조성을 갖는 90°C 내지 150°C(200°F 내지 300°F)의 비등 범위를 갖는 방향족 나프타 생성물인 경우, 우수한 상업적 결과가 수득되었다(접씨 비점은 표 1A에 제공됨). 다르게는, 유사한 비점을 갖는 파라핀계 나프타 생성물을 사용할 수 있다.

[0050] [표 1]

흡수 오일 조성							
성분	분자량	N.B. 비점 (°F)	비중	크로마 %	추정 중량%	몰%	부피%
벤젠	78.11	176.2	0.8845	6	5	6.8	5
사이클로헥산	84.16	178	0.783	3	2	2.5	2.3
메틸 사이클로헥산	98.18	213.7	0.774	1	1	1.1	1.1
톨루엔	92.13	231	0.872	12	13	15	13.2
2,2,4-트라이메틸 펜탄	114.23	236.1	0.696	1	2	1.9	2.6
비닐 사이클로헥산	108.18	262.1	0.8335	3	5	4.9	5.3
에틸 사이클로헥산	112.22	269.2	0.788	1	1	0.9	1.1
M- 및 P-자일렌	106.16	281	0.867	19	20	20.1	20.4
O-자일렌	106.16	291	0.885	17	18	18.1	18
스타이렌	104.14	294	0.911	10	12	12.3	11.6
프로필 벤젠	120.19	318.6	0.862	1	2	1.8	2.1
부틸 벤젠	134.21	361.4	0.864	4	6	4.8	6.1
"중질" 물질(2-M 나프탈렌으로 추정됨)	142.2	466	1.029	22	13	9.7	11.2

[0051]

[0052] [표 1A]

흡수 오일 조성(섭씨 비점)							
성분	분자량	N.B. 비점 (°C)	비중	크로마 %	추정 중량%	몰%	부피%
벤젠	78.11	80.11	0.8845	6	5	6.8	5
사이클로헥산	84.16	81.1	0.783	3	2	2.5	2.3
메틸 사이클로헥산	98.18	100.9	0.774	1	1	1.1	1.1
톨루엔	92.13	111	0.872	12	13	15	13.2
2,2,4-트라이메틸 펜탄	114.23	113.4	0.696	1	2	1.9	2.6
비닐 사이클로헥산	108.18	127.8	0.8335	3	5	4.9	5.3
에틸 사이클로헥산	112.22	131.8	0.788	1	1	0.9	1.1
M- 및 P-자일렌	106.16	138	0.867	19	20	20.1	20.4
O-자일렌	106.16	144	0.885	17	18	18.1	18
스타이렌	104.14	146	0.911	10	12	12.3	11.6
프로필 벤젠	120.19	159.2	0.862	1	2	1.8	2.1
부틸 벤젠	134.21	183	0.864	4	6	4.8	6.1
"중질" 물질(2-M 나프탈렌으로 추정됨)	142.2	241	1.029	22	13	9.7	11.2

[0053]

[0054] 생성물 스트림의 부타다이엔은 C4 흡수기(110)의 상부에서 도입되는 흡수 오일에 흡수되고, 이로부터의 바닥 생성물은 C4 흡수기 바닥 생성물 펌프(113) 및 탈기기 공급물 냉각기(115)를 통해 탈기 타워(116) 위로 펌핑된다. 탈기 타워(116)는 잔류 기체, 구체적으로는 이산화탄소, 질소 및 수소의 제거를 용이하게 하기 위해 더욱 저압에서 작동되고, 이들은 알데하이드 스크러버(92)를 통해 통과하기 전에 부타다이엔이 풍부한 생성물 스트림으로 의 2단계 기체 응축기(84)의 단계간 냉각기(88)를 통해 통과한다. 탈기기(116)로부터의 탈기기 오버헤드 기체를 응축기(84)의 제 2 단계로, 이어 열 산화기(114)로의 통로를 궁극적으로 발견하는 스크러버(92) 및 흡수기(110)로 다시 재순환시킨다. 탈기기 재비등기(122)는 탈기 타워(116)의 액상의 온도를 상기 기재된 바와 같이 잔류 기체가 플래시되어 열 산화기(114)로 통과하도록 하기에 충분히 높게 유지한다. 흡수기 오일중 조질 부타다이엔 및 다양한 C4 화합물을 다량으로 포함하는 탈기 타워(116)로부터의 바닥 생성물을 C4 스트립퍼 공급물 바닥 생성물 교환기(127)를 통해 C4 스트립퍼(124)로 통과시키고, 여기에서 C4 스트립퍼(124)의 바닥 생성물로부터의 고온의 흡수 오일을 C4 스트립퍼 공급물/바닥 생성물 교환기(127)의 관을 통해 통과시킴으로써 이 바닥 생성물 스트림을 가열한다. 가열된 탈기기 바닥 생성물을 중간 높이에서 C4 스트립퍼(124) 내로 도입한다. 조질 부타다이엔 및 C4 화합물을 C4 스트립퍼(124)의 가열된 흡수 오일로부터 스트립핑하고 오버헤드로서 C4 스트립퍼 오버헤드 응축기(130)로 통과시키는 한편, C4 스트립퍼(124)로부터의 바닥 생성물에 수집된 열화된 흡수 오일을 C4 스트립퍼 재비등기(128)에서 재가열하고; C4 스트립퍼(124)로부터의 오버헤드 증기를 C4 스트립퍼 오

버헤드 응축기(130)에서 응축시켜 응축된 액체중 일부를 C4 스트립퍼 환류 드럼(125)에 축적시키는데, 이 환류 드럼에서는 잔류 물을 탄화수소 상으로부터 분리하고 알데하이드 스트립퍼 타워(98)로 되돌려보내는 한편, C4 스트립퍼(124)에서 충분한 분리가 달성되도록 하기 위하여 충분한 조질 부타다이엔을 환류로서 재순환시키면서 추가 가공을 위해 조질 부타다이엔 생성물을 C4 스트립퍼 환류 펌프(123)를 통해 펌핑한다.

[0055]

C4 스트립퍼(124)에서 나가는 바닥 생성물은 부타다이엔을 갖는 흡수 오일, 및 세 부분으로 분할되는, 그로부터 스트립핑된 다른 C4 화합물을 포함하는데, 상기 세 부분중 하나는 C4 스트립퍼 재비등기(128)를 통해 C4 스트립퍼(124)로 재순환되고, 두 번째 부분은 흡수 오일 서지 드럼(142)(도 6)으로 통과하며, 나머지 부분은 앞서 언급한 바와 같이 사용되어 C4 스트립퍼 공급물/바닥 생성물 교환기(127)를 통해 통과할 때 부타다이엔/흡수 오일 혼합물을 가열하며, 상기 교환기에서는 이 부분과 흡수 오일 서지 드럼(142)으로부터 재순환되는 오일을 흡수 오일 공기 냉각기(131) 및 흡수 오일 냉각기(133)로 통과시킨 후 재사용을 위해 C4 흡수기(110)로 복귀시킨다. 흡수 오일이 분해되어 중질 분자를 형성시킴에 따라, 신선한 오일 보충분을 시스템 내로 도입하는 한편, 나머지를 중질 화합물 세정을 위해 재작업(re-run) 칼럼으로 진행시킨다. 흡수 오일 재작업 타워(132)의 작동을 정당화하거나 필요로 하기에 충분한 양의 중질 화합물이 흡수 오일에 축적되면, 흡수 오일 서지 드럼(142)으로부터 재순환되는 오일의 일부를 증류시켜 흡수 오일 재작업 타워 바닥 생성물중 중질 성분을 제거하고, 오버헤드를 흡수 오일 재순환 루프로 다시 펌핑한다. 때때로, 회수된 오일을 저장 탱크(140)(신선한 흡수 오일이 저장됨)로 펌핑할 수 있다.

[0056]

표 2 및 표 2A는 23,000kg/시간(50,600lb/시간)의 부타다이엔 생성에 가능한 세 가지 플랜트 구성의 에너지 평형을 기재한다: 열 산화기를 갖지 않는 플랜트 구성; 주로 부텐을 부타다이엔으로 전환하는 공정에서 생성되는 저가 연소성 물질을 위한 크기의 작은 열 산화기를 갖는 플랜트 구성; 및 부텐을 부타다이엔으로 전환시키는 공정에서 생성되는 저가 연소성 물질뿐만 아니라 조질 부타다이엔을 판매가능한 등급으로 정제하는 공정에서 생성되는 저가 연소성 물질 둘 다를 위한 크기의 플랜트 구성. 반응 생성물 스트림중의 감지가능한 열을 부타다이엔 생성 및 정제로부터의 저가 연소성 물질의 열 산화로부터 생성되는 에너지와 합치는 경우에, 부텐을 부타다이엔으로 전환시키는 공정의 정상 작동 동안 반응기에 공급되는 다양한 스트림을 기화 및 과열시키기 위한 에너지 요구량이 놀라울 정도로 작음을 알 수 있다.

부탄의 산화 탈수소화의 지공해/열 통합						
BD 생성:					50,600 LB/H ^R /21	
요구되는 총 에너지†:					432,112,000 BTU/H ^R /21	
부탄다이엔이 풍부한 생성물 스트림의 감지가능한 열에 의해 제공되는 에너지(BTU/시간)						
부탄 기화기(56)					14,558,000	
과열기(48)(부탄)					--	
과열기(48)(수증기)					95,783,000	
응축물 기화기(54)					111,613,000	
소 계 †					221,954,000	
반응기 공급물의 수증기를 기화시키는데 필요한 추가적인 에너지(BTU/시간)*					210,159,000	
응축물 기화기(56)						
* 정상 작동의 제 1 단계 동안 1112BTU/LB를 생성시키기 위하여 수증기 비등기용 연료로서 21,000BTU/LB의 천연가스를 연소시킴으로써 제공되는, 부탄으로부터의 부산물의 열 산화 및 부탄다이엔 생성의 조합에 의해 발생되는 810°F에서의 150# 과열된 수증기에 기초하여 계산된 에너지						
열 산화기 크기:	부산물의 연소로부터의 에너지 기여분 (수증기를 통해 공급됨)	공정 공급원 으로부터의 에너지 %	확석 연료 로부터의 에너지 %	생성된 부탄다이엔 각 1lb에 대해 요구 되는 NG의 lb	열 산화기로부터의, 재순환 응축물을 기화시키고 공급물을 과열시키기 위한 에너지 %	반응기 배출물로부터의, 재순환 응축물을 기화시키고 공급물을 과열시키기 위한 에너지 %
없음	0	51	48	0.20	--	51
조절 BD 생성으로부터의 배출 가스	150,000 #/시간 150# 수증기	61	39	0.16	10	51
조절 BD 생성 및 정제로 부탄의 배출 가스	250,000 #/시간 150# 수증기	91	9	0.04	40	51

† 아림으로 인해 총계가 완벽하게 들어맞지는 않는다.

[2]

[0057]

[0058]

[0059] [표 2A]

(미터 단위)						
부텐의 산화 탈수소화의 저공해/열 통합						
BD 생성:					23,000 kg/시간	
요구되는 총 에너지†:					455,597,000 kJ/시간	
부타다이엔이 풍부한 생성물 스트림의 감지가능한 열에 의해 제공되는 에너지(kJ/시간)						
부텐 기화기(50)					15,349,000	
과열기(48)(부텐)					--	
과열기(48)(수증기)					100,988,000	
응축물 기화기(54)					117,679,100	
소계 †					234,017,000	
반응기 공급물의 수증기를 기화시키는데 필요한 추가적인 에너지(kJ/시간)					*	
응축물 기화기(56)					221,581,000	
* 정상 작동의 제 1 단계 동안 2585kJ/kg을 생성시키기 위하여 수증기 비등기용 연료로서 48,813kJ/kg의 천연가스를 연소시킴으로써 보충되는, 부텐으로부터의 부산물의 열 산화 및 부타다이엔 생성의 조합에 의해 발생되는 432℃에서의 68.0kg 과열된 수증기에 기초하여 계산된 에너지						
열 산화기 크기:	부산물의 연소로부터의 에너지 기여분 (수증기를 통해 공급됨)	공정 공급원으로부터의 에너지 %	화석 연료로부터의 에너지 %	생성된 부타다이엔 각 1kg에 대해 요구되는 NG의 kg	열 산화기로부터의, 재순환 응축물을 기화시키고 공급물을 과열시키기 위한 에너지 %	반응기 배출물로부터의, 재순환 응축물을 기화시키고 공급물을 과열시키기 위한 에너지 %
없음	0	51	48	0.20	--	51
조질 BD 생성으로 부터의 배출 가스	68,000 kg/시간 1 MPa 수증기	61	39	0.16	10	51
조질 BD 생성 및 정제로부터의 배출 가스	113,000 kg/시간 1 MPa 수증기	91	9	0.04	40	51

[0060]

[0061] 반응 구역의 에너지 요구량은 또한 아래 표 3 및 표 3A에 기재되는 바와 같이 kJ/kg(BTU/LB) 생성되는 BD(부타다이엔)으로 표현될 수 있다.

[0062] [표 3]

[0063] 반응 구역 에너지 이용

요구되는 총 에너지*:	8540BTU/LB BD
과열기(48)의 에너지	1890BTU/LB BD
기화기(50)의 에너지	288BTU/LB BD
기화기(54)의 에너지	2200BTU/LB BD
기화기(56)의 에너지	4150BTU/LB BD
* 어림값	

[0064]

[0065] [표 3A]

[0066] 미터 단위

요구되는 총 에너지*:	19,900kJ/kg BD
과열기(48)의 에너지	4,400kJ/kg BD
기화기(50)의 에너지	670kJ/kg BD
기화기(54)의 에너지	5,130kJ/kg BD
기화기(56)의 에너지	9,650kJ/kg BD
* 어림값	

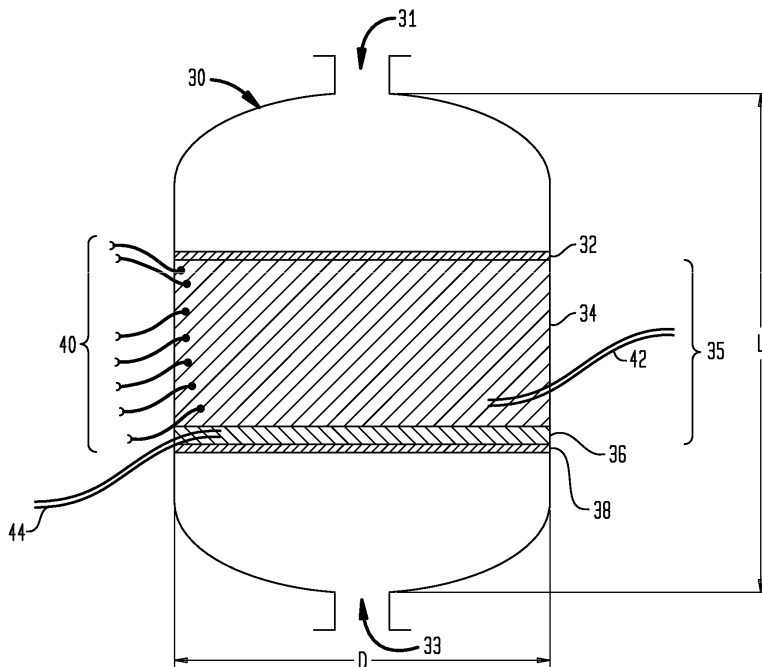
[0067]

[0068] 4400kJ/kg(1900BTU/lb) 부타다이엔을 초과하는 과열기(48)의 에너지 모두는 고온의 반응기 배출물 스트림으로부터의 감지가능한 열의 간접적인 열 전달에 의해 공급될 수 있으며, 배출물 생성물 스트림은 370℃(700°F)보다 높다. 마찬가지로, 기화기(54)의 에너지는 모두 배출물 생성물 스트림의 다소 더 낮은 온도에서의 간접적인 열 전달에 의해 유사하게 공급될 수 있다. 스트림이 공급물을 과열시키기 위하여 비교적 고온일 때 배출물 스트림으로부터 열을 추출함으로써, 또한 공급물을 기화시키기 위하여 비교적 더 낮은 온도에서 반응기 배출물로부터 열을 추출함으로써, 공정 스트림으로부터의 열 회수를 향상시킨다. 본원에 기재되는 산화 탈수소화 방법과 관련하여 발생하는 휘발성 유기 화합물의 열 산화로부터의 열을 끌어오는 플랜트 수증기 그리드로부터 기화기(56)의 에너지를 공급할 수 있다.

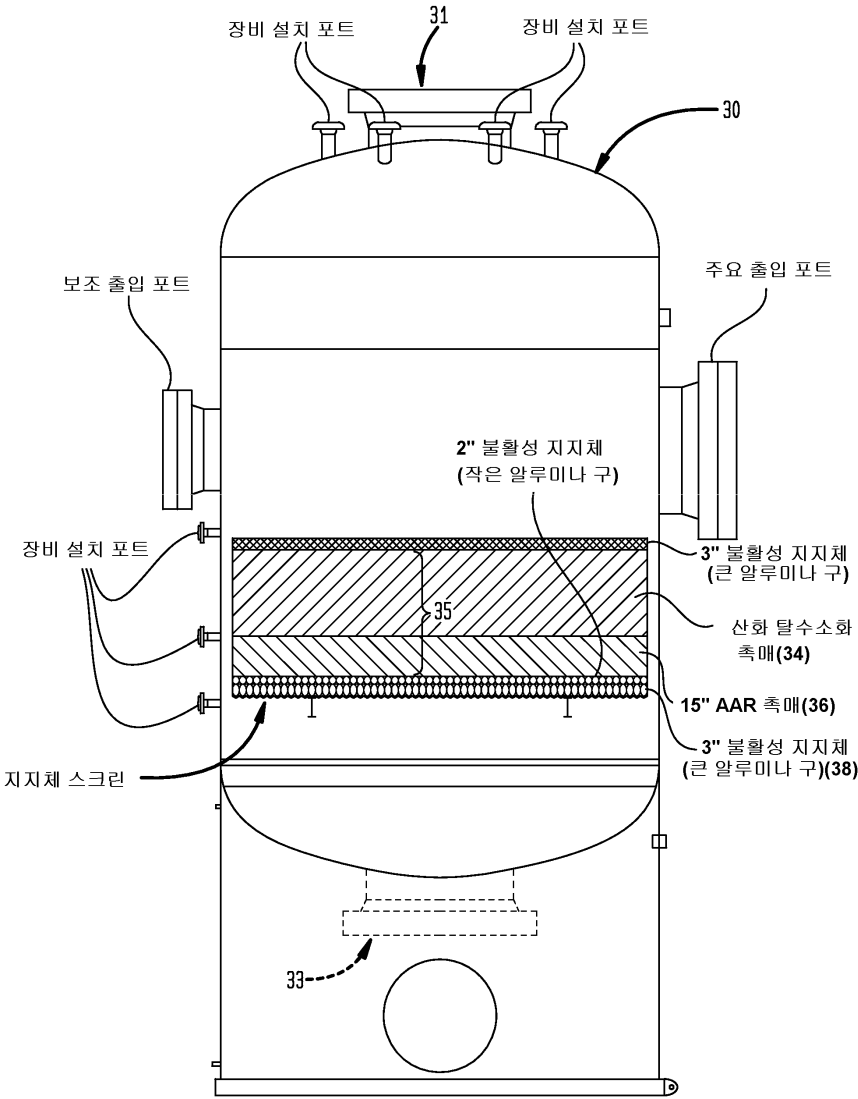
[0069] 본 발명을 상세하게 기재하였으나, 당 업자는 본 발명의 원리 및 영역 내에서 용이하게 변형할 수 있을 것이다. 상기 논의, 배경 기술 및 상세한 설명과 관련하여 상기 논의된 당 업계에서의 관련 지식 및 동시 계류중인 출원을 비롯한 참조 문헌(이들의 개시내용은 모두 본원에 참고로 인용됨)에 비추어, 추가적인 기재는 불필요해 보인다. 또한, 본 발명의 양태 및 다양한 실시양태의 일부를 전체적으로 또는 부분적으로 합치거나 교환할 수 있음을 알아야 한다. 또한, 당 업자는 상기 기재내용이 예일 뿐이고 본 발명을 한정하고자 하지 않음을 알 것이다.

도면

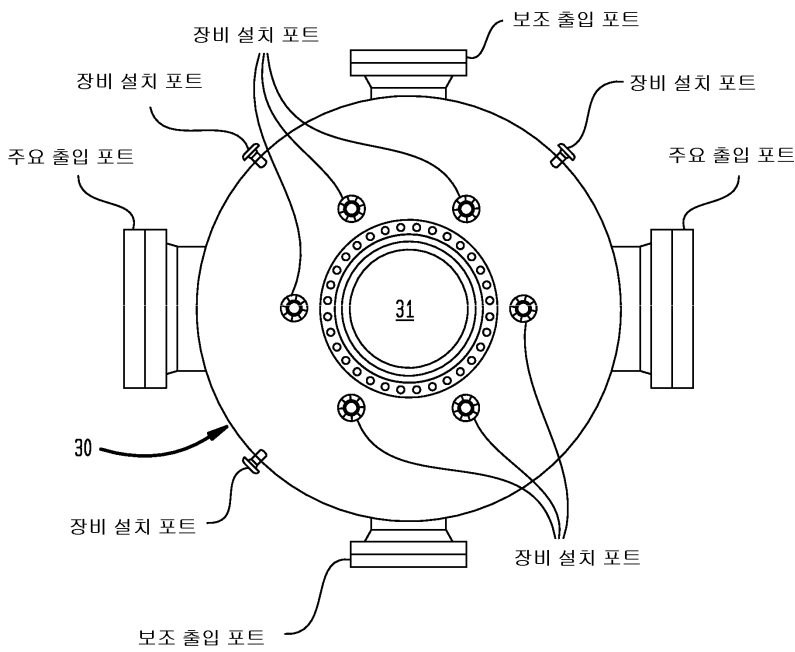
도면1a



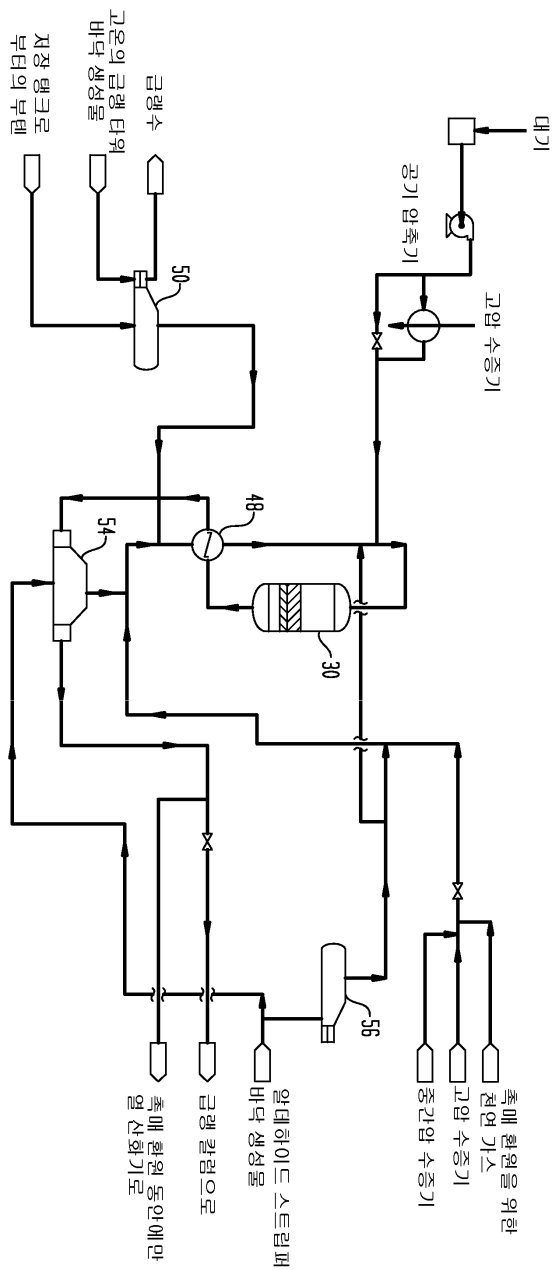
도면1b



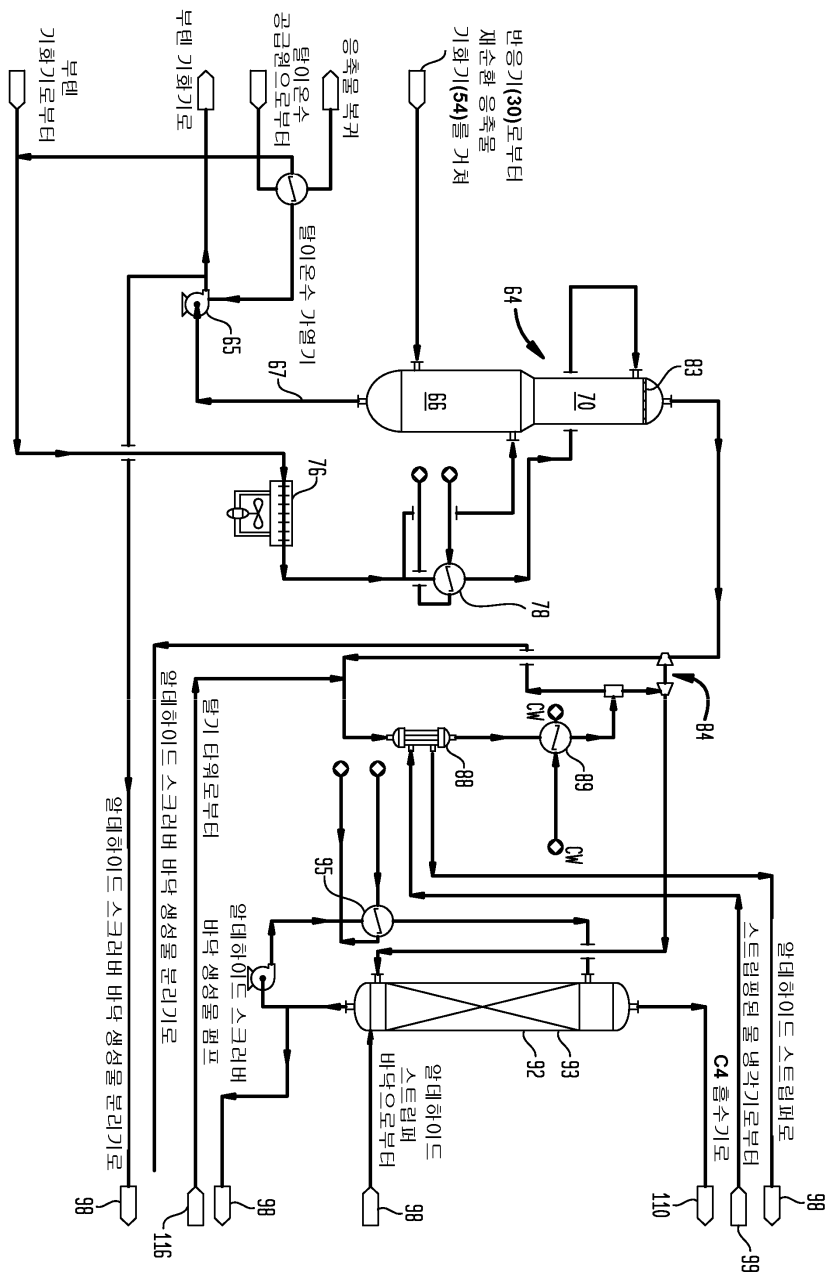
도면1c



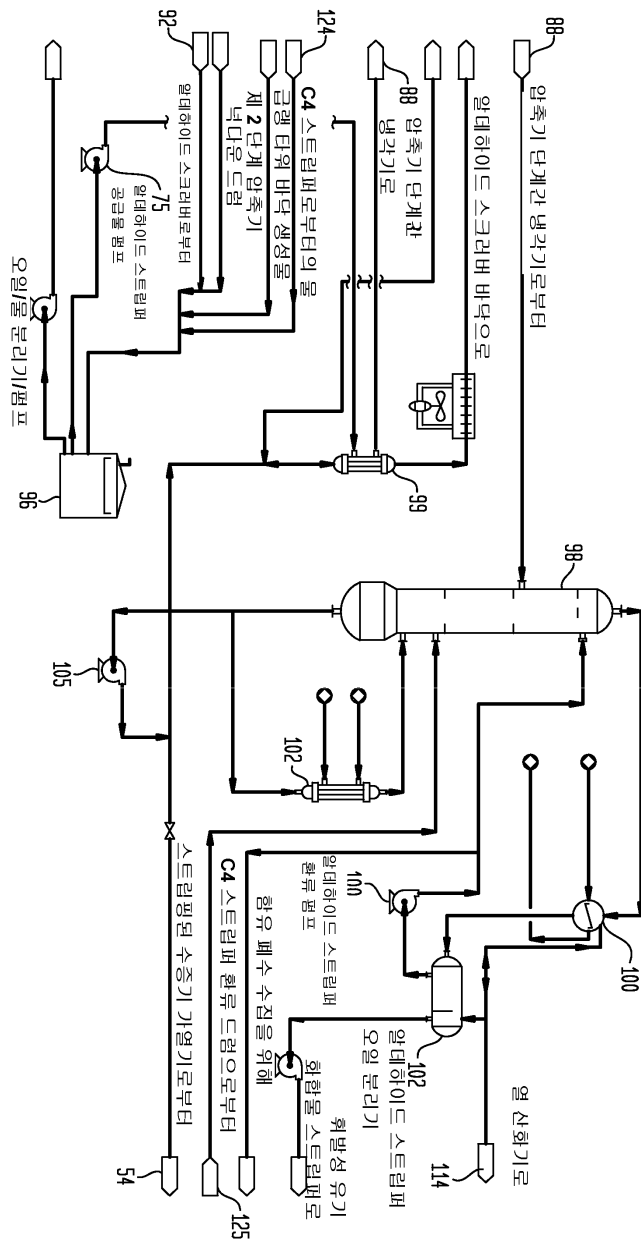
도면2



도면3



도면4



도면5

