



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월08일

(11) 등록번호 10-1886908

(24) 등록일자 2018년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 15/18 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)
C01B 3/56 (2006.01) *C07C 7/12* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7011038
 (22) 출원일자(국제) 2012년05월30일
 심사청구일자 2017년04월28일
 (85) 번역문제출일자 2014년04월24일
 (65) 공개번호 10-2014-0069262
 (43) 공개일자 2014년06월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/GB2012/051214
 (87) 국제공개번호 WO 2013/045883
 국제공개일자 2013년04월04일
 (30) 우선권주장
 1116801.0 2011년09월29일 영국(GB)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP09225297 A*
 JP2002502685 A*
 JP6024624 B2*
 JP09225296 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니
 영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25
 5티에이치 플로어
 (72) 발명자
 밥티스트 콜린
 영국 티에스9 5엔큐 노스 요크셔 엔알 스톡슬리
 시머 시머 힐 로지
 카힐 클레어
 영국 티에스14 7엘디 클리블랜드 기스버러 크레이
 븐 베일 8
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 양영준, 백만기

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 류시웅

(54) 발명의 명칭 정제 방법

(57) 요약

(i) 할로겐화 수소를 함유하는 공정 유체를 제1 흡착체(sorbent)에 통과시켜 할로겐화 수소를 제거하고, 할로겐화 수소 결핍(depleted) 공정 유체를 생성하는 단계, 및 이어서 (ii) 할로겐화 수소 결핍 공정 유체를 제2 흡착체에 통과시켜 그로부터 유기 할로겐화물 화합물을 제거하는 단계를 포함하는, 공정 유체로부터 할로겐 화합물, 특히 염소 화합물을 제거하는 방법이 설명된다. 공정 유체로부터 할로겐화 수소 및 유기 할로겐화물 화합물을 제거하기에 적합한 정제 시스템이 또한 설명된다.

(72) 발명자

커즌스 맷류 존

영국 비비2 4에프큐 랭커셔 블랙번 메트칼프 클로즈 14

데이비스 데이비드

영국 디엘2 2에스더블유 카운티 더럼 달링톤 크로프트 몽크 엔드 덜리

월슨 미셸 데일러

영국 티에스17 5에이엘 클리블랜드 스톡튼-온-티즈 잉글비 바워 호튼 뱅크스 1

영 크리스토퍼 존

영국 티에스26 0더블유에프 클리블랜드 하틀리폴 비숍 커스버트 블루벨 웨이 15

명세서

청구범위

청구항 1

공정 유체로부터 할로젠 화합물을 제거하기 위한 방법으로서,

(i) 할로젠화 수소를 함유하는 공정 유체를 제1 흡착체(sorbent)에 통과시켜 할로젠화 수소를 제거하고, 할로젠화 수소 결핍(depleted) 공정 유체를 생성하는 단계, 및 이어서 (ii) 할로젠화 수소 결핍 공정 유체를 제2 흡착체에 통과시켜 그로부터 유기 할로젠화물 화합물을 제거하는 단계를 포함하며,

제1 흡착체는 알칼리화 알루미늄 또는 알칼리화 아연-알루미늄을 포함하고, 제2 흡착체는 전이 알루미늄 또는 수화 알루미늄으로부터 선택된 알루미늄, 제올라이트 Y 또는 제올라이트 13X로부터 선택된 제올라이트, 또는 산화철, 산화망간, 산화구리 및 산화니켈로부터 선택된 전이 금속 산화물을 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 공정 유체가 50 부피% 이상의 수소를 포함하는 수소 기체 스트림인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 공정 유체가 탄화수소를 포함하는 기체 스트림인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 공정 유체가 액체 탄화수소 스트림인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 할로젠 화합물이 브롬 화합물 또는 염소 화합물인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 흡착체에 공급된 공정 유체의 할로젠화 수소 함량이 0.1 내지 20 ppm의 범위인 방법.

청구항 7

제3항에 있어서, 제1 흡착체가 하나 이상의 유기 할로젠화물 화합물을 형성하는 산성 사이트(acidic site)를 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 유기 할로젠화물 화합물이 제거된 공정 유체를 제3 흡착체에 통과시켜 잔류의 할로젠화 수소 또는 형성된 할로젠화 수소를 제거하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 제3 흡착체가 제1 흡착체와 동일한 것인 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 0 내지 300℃ 범위의 온도에서 수행되는 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 1 내지 100 bar abs 범위의 압력에서 수행되는 방법.

청구항 12

공정 유체로부터 할로젠 화합물을 제거하기에 적합한 정제 시스템으로서,

제1 흡착체, 및 상기 제1 흡착체의 하류에 위치하는 제2 흡착체를 포함하며,

제1 흡착체가 상기 공정 유체로부터 할로겐화 수소를 제거하여 할로겐화 수소 결핍 공정 유체를 생성하고, 제2 흡착체가 할로겐화 수소 결핍 공정 유체로부터 유기 할로겐화물 화합물을 제거하며,

제1 흡착체는 알칼리화 알루미나 또는 알칼리화 아연-알루미나를 포함하는 펠릿, 과립 또는 압출물을 포함하고, 제2 흡착체는 전이 알루미나 또는 수화 알루미나로부터 선택된 알루미나, 제올라이트 Y 또는 제올라이트 13X로부터 선택된 제올라이트, 또는 산화철, 산화망간, 산화구리 및 산화니켈로부터 선택된 전이 금속 산화물을 포함하는 펠릿, 과립 또는 압출물을 포함하는 정제 시스템.

청구항 13

제12항에 있어서, 제1 흡착체가 산성 사이트를 포함하고, 하나 이상의 유기 할로겐화물 화합물을 형성하는 정제 시스템.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 제2 흡착체의 하류에 위치한 제3 흡착체를 더 포함하고, 제3 흡착체는 공정 유체로부터 할로겐화 수소를 제거하는 정제 시스템.

청구항 15

제14항에 있어서, 제3 흡착체가 제1 흡착체와 동일한 것인 정제 시스템.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 정제 방법 및 구체적으로는 기체 또는 액체 공정 유체로부터 할로겐 화합물, 특히 염소 화합물의 제거에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 할로겐 화합물, 예컨대 염화수소 화합물 및 유기 염화물 화합물은 다양한 공정 유체에 오염물로서 존재할 수 있지만, 수소- 및 탄화수소-함유 기체 및 액체의 처리 시 특수한 문제가 되는데, 이 경우 할로겐 화합물은 탄화수소 처리에 사용된 장비 및 독성 촉매에 부식성 손상을 야기할 수 있다. 전형적으로, 약 2 ppmv (ppm by volume) 미만, 바람직하게는 약 0.1 ppmv 미만의 그러한 오염물을 함유하는 공정 유체를 갖는 것이 바람직하다.

[0003] WO 99/39819 (A1)은, 알칼리 또는 알칼리 토금속 대 아연 원자 비가 0.5x 내지 2.5x 범위이고 및 알칼리 또는 알칼리 토금속 대 알루미늄 원자 비가 0.5x 내지 1.5x 범위(여기서 x는 알칼리 또는 알칼리 토금속의 원자가임)이고 5 내지 20 중량%의 결합제를 함유하는 알칼리 또는 알칼리 토류, 아연 및 알루미늄 성분의 하소된 친밀

혼합물을 포함하는 염화물 흡수제(adsorbent)로서 사용하기에 적합한 형상화된 흡수제 유닛을 기술한다. 바람직한 조성물은, 탄산 또는 중탄산 나트륨, 염기성 탄산아연 또는 산화아연 및 알루미늄 또는 수화 알루미늄으로부터 제조된다. 그러한 재료는 그들의 우수한 염화수소 수착 능력 외에 유기 염화물 화합물에 대해서 일부 능력을 갖지만, 개선된 유기 염화물 제거를 제공하는 처리가 매우 바람직하다.

[0004] US 2011/0040136은, 수소의 존재하에서 리포밍(reforming), 방향족 제조, 탈수소화, 이성질체화 또는 수소화 영역으로부터의 유출물의 적어도 일부를 접촉시킴으로써, 염화수소 및 유기염소 화합물의 형태인 염소의 제거에 의한 정제 방법을 기술하는데, 유출물의 상기 일부는 두 개의 덩어리(mass)의 사슬 배열을 포함하는 제거 영역 상에 올려핀, 염화수소 및 유기염소 화합물을 포함하고, 제1 덩어리는 광물성 캐리어 상에 퇴적된 VIII족으로부터의 적어도 하나의 금속을 포함하는 덩어리이고, 제2 덩어리는 염화수소 흡착제(adsorbent)이다. 이 방법에서 VIII족 촉매(Pt 또는 Pd)는 유기염소 화합물의 수소화에 촉매 작용하고, 이어서 유기염소 화합물은 염화수소 흡착제 상에 포획된다.

발명의 내용

[0005] 본 발명은, 고가의 Pt 또는 Pd 수소화 촉매 없이, 할로젠화 수소 흡착체가 유기 할로젠화물 흡착체 앞에 위치하여 유기 할로젠화물 흡착체가 할로젠화 수소에 의해 포화되지 않는 대안적인 방법을 제공한다. 이러한 방식으로, 본 발명자들이 발견한, 특정 할로젠화 수소 흡착체의 표면 상에 형성될 수 있는 유기 할로젠화물의 결합 제거가 개선된다.

[0006] 따라서, 본 발명은 (i) 할로젠화 수소를 함유하는 공정 유체를 제1 흡착체에 통과시켜 할로젠화 수소를 제거하고, 할로젠화 수소 결핍(depleted) 공정 유체를 생성하는 단계, 및 이어서 (ii) 할로젠화 수소 결핍 공정 유체를 제2 흡착체에 통과시켜 그로부터 유기 할로젠화물 화합물을 제거하는 단계를 포함하는, 공정 유체로부터 할로젠 화합물을 제거하기 방법을 제공한다.

[0007] 본 발명은 제1 흡착체 및 상기 제1 흡착체의 하류에 위치한 제2 흡착체를 포함하는, 공정 유체로부터 할로젠 화합물을 제거하기에 적합한 정제 시스템을 추가로 제공하고, 제1 흡착체는 상기 공정 유체로부터 할로젠화 수소를 제거하여 할로젠화 수소 결핍 공정 유체를 생성하고, 제2 흡착체는 할로젠화 수소 결핍 공정 유체로부터 유기 할로젠화물 화합물을 제거한다.

[0008] 여기서의 "흡착체(sorbent)"는 흡착제(adsorbent) 및 흡수제(absorbent)를 포함한다.

[0009] 공정 유체는 바람직하게는 50 부피% 이상의 수소, 보다 바람직하게는 80 부피% 이상의 수소, 가장 바람직하게는 90 부피% 이상의 수소를 포함하는 수소 기체 스트림일 수 있다. 공정 유체는 수소, 일산화탄소 및 이산화탄소를 포함하는 합성 기체 스트림일 수 있다. 일부 경우에, 공정 유체는 탄화수소를 포함하는 기체 스트림, 예컨대, 예를 들어 하나 이상의 탄화수소, 예컨대 메탄, 에탄, 프로판, 또는 부탄 및 특히 하나 이상의 알켄, 예컨대 에탄, 프로펜 및 부텐을 함유하는 천연 가스 또는 정제된 오프-가스일 수 있다. 알킨이 또한 존재할 수 있다. 탄화수소 함량은 0.1 내지 100 부피%의 범위일 수 있지만, 바람직하게는 0.5 내지 20 부피%의 범위이다.

[0010] 대안으로, 공정 유체는 액체 탄화수소 스트림일 수 있다. 그러한 스트림은 액체 천연 가스, 천연 가스 액체, 응축물, LPG, 케로센(kerosene), 분해된(cracked) 나프타 및 디젤 연료를 포함한다.

[0011] 할로젠 화합물은 전형적으로 브롬 화합물 및/또는 염소 화합물이지만, 보다 일반적으로는 염소 화합물이다. 따라서, 용어 "유기 할로젠화물 화합물"은 특히 할로알칸, 예컨대 클로로메탄, 클로로에탄, 클로로프로판 및 클로로부탄뿐만 아니라 다른 더욱 긴 사슬의 클로로알칸을 포함한다.

[0012] 할로젠 화합물의 양은 공정 유체에 의존하여 가변될 수 있지만, 본 발명의 방법은, 제1 흡착체에 공급된 공정 유체의 할로젠화 수소 함량이 0.1 내지 20 ppm의 범위인 경우에 특히 효과적이다.

[0013] 제1 흡착체는 예를 들어, 탄소, 알루미늄, 알칼리화 금속 산화물, 예컨대 알칼리화 알루미늄, 알칼리화 실리카 및 알칼리화 알루미늄실리케이트를 포함하는 흡착체를 포함하는 통상적인 할로젠화 수소 흡착체 재료일 수 있다.

[0014] 바람직하게는, 제1 흡착체는 예를 들어, EP 1053053에 설명된 알칼리화 알루미늄을 포함하고, 보다 바람직하게는 이전에 언급된 WO 99/39819 (A1)에 설명된 알칼리화 아연-알루미늄 조성물을 포함한다. 그러므로, 제1 흡착체는 바람직하게는

[0015] a) 알루미늄 및/또는 수화 알루미늄으로부터 선택된 알루미늄 성분,

- [0016] b) 임의로, 산화아연, 수산화아연, 탄산아연, 중탄산아연 및/또는 염기성 탄산아연으로부터 선택된 아연 성분,
- [0017] c) 하나 이상의 알칼리 또는 알칼리 토금속의 하나 이상의 화합물로부터 선택된 염기성 금속 성분, 및
- [0018] d) 5 내지 20 중량%의 결합제
- [0019] 의 하소된 친밀 혼합물로부터 형성된 형상화된 유닛을 포함한다.
- [0020] 바람직하게는 제1 흡착체는 $0.5x$ 내지 $2.5x$ 범위의 염기성 금속 대 아연 원자 비 및 $0.5x$ 내지 $1.5x$ 범위의 염기성 금속 대 알루미늄 원자 비를 갖는 아연 성분을 포함하는데, 여기서 x 는 염기성 금속의 원자가이다.
- [0021] 바람직하게는 제1 흡착체는 900°C 에서 유닛의 샘플의 발화 후에 샘플이 10 중량% 이상, 특히 15 중량% 이상 및 보다 특히 20 중량% 이상의 염기성 금속 산화물 함량을 갖도록 염기성 금속 함량을 갖는다. 사용될 수 있는 염기성 금속 화합물은 리튬, 나트륨, 칼륨, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨의 화합물을 포함한다. 바람직한 화합물은 나트륨 또는 칼륨, 특히 나트륨의 화합물이다. 특히 바람직한 알칼리 또는 알칼리 토류 화합물은 카르보네이트 및/또는 비카르보네이트이다. 알칼리 금속 화합물이 사용되는 경우에 " x "는 1이다.
- [0022] 아연 성분은 바람직하게는 산화아연, 탄산아연 또는, 특히 염기성 탄산아연이다. 염기성 금속 및 아연 성분은 적어도 부분적으로 혼합된 염, 예컨대 탄산아연나트륨 및/또는 염기성 탄산아연나트륨으로 존재할 수 있다.
- [0023] 결합제는 적합한 수경성 시멘트, 예컨대 칼슘 알루미늄에이트 시멘트일 수 있다. 대안으로 그리고 바람직하게는, 결합제는 점토, 예를 들어 침상 점토, 예컨대 아타폴사이트 또는 세피올라이트(sepiolite) 점토를 포함한다.
- [0024] 바람직하게는 제1 흡착체는 수화 알루미늄, 중탄산나트륨, 산화아연 또는 염기성 탄산아연, 및 점토 결합제의 혼합물로부터 제조되는데, 여기서 알칼리 금속 대 아연 원자 비는 0.8 초과이다. 알칼리 금속 대 아연 원자 비가 약 0.8 내지 2.2 범위인 것이 특히 바람직하다.
- [0025] 제1 흡착체는 알루미늄 또는 수화 알루미늄, 예컨대 알루미늄 삼수화물, 염기성 금속 성분, 임의로 아연 성분, 및 결합제의 요구된 비율의 혼합물을 펠릿화, 과립화 또는 압출시키고, 생성된 혼합물을 하소시켜서 제조될 수 있다. 용어 "과립화"는, 결합제를 포함하는 분말화 성분을 약간의 습윤제, 예컨대 물과, 슬러리를 형성시키기 위해 불충분한 양으로 혼합시키고, 생성된 혼합물을 일반적으로 대략 구체 형태의 집합체로 형성시키는 것을 의미한다. 이러한 과립화 기법은 본 기술분야에 잘 알려져 있다. 과립화에 대한 대안으로, 조성물은 예를 들어, 동물 사료를 펠릿화하는데 사용된 유형의, 예를 들어 펠릿 밀(pellet mill)을 사용하여 압출물로 형성될 수 있는데, 여기서 펠릿화되는 혼합물은 회전하는 천공 실린더에 충전되고, 천공 실린더의 구멍을 통해서 혼합물이 바 또는 롤러에 의해 실린더 내로 밀려 들어간다. 생성되는 압출된 혼합물은 목적하는 길이의 펠릿을 제공하도록 위치한 독터 나이프(doctor knife)에 의해서 회전하는 실린더의 표면으로부터 절단된다. 적절한 강도의 형상화된 유닛을 제조하기 위해서는, 미세하게 분할된 형태의 성분을 사용하는 것이 바람직하다. 전형적으로, 성분은 1 내지 $20\ \mu\text{m}$ 범위, 바람직하게는 50 내지 $10\ \mu\text{m}$ 범위의 평균 입자 크기를 갖는다. 알루미늄 함유 조성물의 과립화 또는 압출이 가공상의 어려움을 제공하는 경향이 있기 때문에, 오히려 알루미늄보다는 알루미늄 삼수화물을 사용하는 것이 바람직하다. 수화 알루미늄이 알루미늄 성분으로서 사용되는 경우에, 하소에 의해 흡착체의 표면적에서의 실질적인 증가가 얻어진다. 이러한 이유로, 하소는 바람직하게는 200 내지 450°C 범위, 특히 240°C 초과, 및 가장 바람직하게는 300°C 초과 범위의 온도에서 실시된다. 바람직하게는, 하소 온도는 염기성 금속 화합물 및 알루미늄의 반응을 최소화하기 위해서 500°C 미만이다.
- [0026] 제1 흡착체는 바람직하게는 $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 이상, 특히 $50\ \text{m}^2/\text{g}$ 초과, 및 가장 바람직하게는 $90\ \text{m}^2/\text{g}$ 초과 BET 표면적을 갖는다.
- [0027] 이러한 재료는 매우 효과적인 할로젠화 수소 흡착체이지만, 알루미늄 함유 흡착체는 일부 조건 하에서는 할로젠화 수소 및 탄화수소, 예컨대 알케ンを 함유하는 공정 유체 중에 유기 할로젠화물 화합물을 생성시킬 수 있는 산성 알루미늄 사이트(site)를 함유할 수 있다. 본 발명자들은, 알칼리화 아연-알루미늄 조성물이 더욱 적은 수준의 유기 할로젠화물을 생성시킨다는 점에서 알칼리화 알루미늄 흡착체보다는 우수하다는 것을 발견하였다.
- [0028] 제2 흡착체는 제1 흡착체와는 상이하며, 예를 들어 알루미늄, 탄소, 제올라이트, 전이 금속 산화물, 예컨대 산화철 및 산화니켈 및 지지된 흡착체 재료, 예컨대 지지된 술폰산, 지지된 전이 금속 산화물뿐만 아니라 지지된 산화바륨, 및 지지된 산화납을 포함하는 임의의 유기 할로젠화물 제거 재료를 포함할 수 있다. 바람직한 제2 흡착체는 알루미늄, 예컨대 전이 알루미늄 또는 수화 알루미늄, 제올라이트, 예컨대 제올라이트 Y 또는 제올라이트 13X, 또는 산화철, 산화망간, 산화구리 및 산화니켈로부터 선택된 전이 금속 산화물 중 하나 이상을 포함

한다.

- [0029] 제2 흡착체는 흡착체 분말을 펠릿화, 과립화 또는 압출시켜서 제조될 수 있다. 지지된 흡착체 재료는 과립화되거나 압출된 생성물을 코팅 화합물의 적합한 용액으로 함침시키고, 건조시키고, 흡착체를 하소시켜서 코팅 화합물을 상응하는 금속 산화물로 전환시켜서 제조될 수 있다. 코팅 화합물은 알칼리 코팅 화합물, 전이 금속 코팅 화합물, 납 코팅 화합물 또는 바륨 코팅 화합물일 수 있다. 적합한 알칼리 코팅 화합물은 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 아세트산나트륨을 포함한다. 적합한 전이 금속 코팅 화합물은 금속 아세트산염 및 질산염, 예를 들어 질산철을 포함한다. 적합한 납 또는 바륨 코팅 화합물은 질산염을 포함한다. 용액은 공지된 함침 기법을 사용하여 적용될 수 있다. 압출되거나 과립화된 지지체 상의 코팅된 금속 산화물의 수준은 바람직하게는 5 내지 45 중량%의 범위이다.
- [0030] 특히 바람직한 실시양태에서, 제2 흡착체는 제2 흡착체에 공급된 공정 유체 중에 존재하는 유기 할로겐화물의 적어도 일부를 할로겐화 수소로 전환시킨다. 할로겐화 수소는 제2 흡착체 상에서 포획될 수 있고, 필요한 경우 제3 흡착체가 하류에 제공되어 제2 흡착체 상에 트랩되지 않은 임의의 할로겐화 수소를 포획할 수 있다.
- [0031] 특히 바람직한 실시양태에서, 제2 흡착체는 1 내지 10 중량% 결합체를 포함하는 과립화되거나 압출된 형상화된 유닛 형태의 혼합된 전이 알루미늄을 포함한다. 전이 알루미늄은 깁사이트(gibbsite), 베마이트(boehmite) 또는 바이어라이트(bayerite)로부터 유래할 수 있다. 전이 알루미늄은 감마-알루미나, 델타-알루미나, 세타-알루미나, 에타-알루미나 또는 치(chi)-알루미나, 또는 이들 상의 혼합물일 수 있다. 이러한 재료들은 수산화알루미늄의 하소에 의해 형성될 수 있고, 일반적으로 50 내지 400 m²/g 범위의 BET 표면적을 갖는다. 촉매 전구체가 감마 알루미나를 사용하여 제조되는 경우에, 하소 및 환원 과정에 의해서 감마 알루미나의 적어도 일부를 델타 알루미나로 전환시키는 것이 가능하다. 형상화된 유닛이 제조될 수 있는 적합한 알루미늄은 1 내지 500 μm 범위의 부피 중간 직경 D[v, 0.5]을 가질 수 있다.
- [0032] 상기 언급된 US2011/0040136과는 다르게, 제1 흡착체도 또는 제2 흡착체도 VIII족 금속 수소화 촉매를 함유할 필요가 없을 뿐 아니라, Pt 또는 Pd도 함유할 필요가 없고, 바람직하게는 흡착체는 본질적으로 Pt 또는 Pd를 함유하지 않는다.
- [0033] 제1 및 제2 흡착체는 바람직하게는 표면적 대 압력 강하의 최적 밸런스를 얻기 위하여 1 내지 10 mm 바람직하게는 1 내지 5 mm 범위의 평균 입자 크기를 갖는다.
- [0034] 바람직한 정제 시스템은 상기 언급된 WO 99/39819에 따라서 과립 형태의 알칼리화 알루미늄 또는 알칼리화 아연 알루미늄 흡착체를 포함하는 제1 흡착체, 및 전이 알루미늄 과립 또는 압출물, 제올라이트 과립 또는 압출물, 또는 코팅된 전이 알루미늄 압출물을 포함하는 제2 흡착체를 포함하고, 코팅은 산화철, 산화망간, 산화구리, 산화니켈, 또는 산화나트륨 또는 산화칼륨으로부터 선택된다.
- [0035] 한 실시양태의 방법에 따르면, 할로겐화 수소 및 임의로 하나 이상의 유기 할로겐화물 화합물을 함유하는 공정 유체는 용기 내에 배치된 미립자 제1 흡착체의 고정층을 통과하여, 바람직하게는 본질적으로 할로겐화 수소를 함유하지 않는 할로겐화 수소 결핍 공정 유체를 생성한다. 제1 흡착체가 산성 사이트를 포함하는 경우, 할로겐화 수소 결핍 공정 유체는 제1 흡착체의 표면 상에 할로겐화 수소의 반응에 의해서 생성된 유기 할로겐화물 화합물을 함유할 수 있다. 그 후, 제1 흡착체로부터 회수된 할로겐화 수소 결핍 공정 유체는, 유기 할로겐화물 화합물을 흡착하고/하거나 유기 할로겐화물 화합물을 할로겐화 수소로 전환시키고 이들을 포획하는 제2 흡착체 층을 통과하는데, 제2 흡착체 층은 동일 용기 또는 상이한 용기에 위치할 수 있다.
- [0036] 유기 할로겐화물 화합물이 흡착되는 경우에, 추가 처리가 필요하지 않다. 그러나 할로겐 화합물의 방출을 매우 적은 수준으로 감소시키기 위하여 유기 할로겐화물 화합물이 제2 흡착체 상에서 할로겐화 수소로 전환되는 경우 공정 스트림은 제3 흡착체로 추가 처리될 필요가 있을 수 있다. 따라서, 제2 흡착체로부터의 제2 배출 스트림은 할로겐화 수소를 제거하기 위한 제3 흡착체 층을 통과하여 본질적으로 할로겐 화합물이 없는 공정 스트림을 생성할 수 있다. 제3 흡착체 층은 제1 및/또는 제2 흡착체 층과 동일한 용기 내에 또는 하류 용기 내에 위치할 수 있다. 제3 흡착체는 예를 들어 탄소, 알루미늄, 알칼리화 금속 산화물, 예컨대 알칼리화 알루미늄, 알칼리화 실리카 및 알칼리화 알루미늄노실리케이트를 포함하는 흡착체를 포함하는 통상적인 할로겐화 수소 흡착체 재료일 수 있다. 바람직하게는, 사용되는 경우 제3 흡착체는 제1 흡착체와 동일하다.
- [0037] 정제 시스템은 0 내지 300℃, 바람직하게는 0 내지 200℃, 보다 바람직하게는 10 내지 100℃ 범위의 온도에서 그리고 1 내지 100 bar abs, 바람직하게는 1 내지 40 bar abs 범위의 압력에서 사용될 수 있다.
- [0038] 정제 시스템은 바람직하게는 건조 공정 유체 상에서 사용되지만, 일부 경우에 소량의 물을 함유하는 공정 유체

스트림, 예를 들어 0.2% 미만의 물, 바람직하게는 0.1% 미만의 물을 갖는 탄화수소 스트림을 처리하는데 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명을, 지금부터 하기 실시예를 참조로 추가로 설명할 것이다.

실시예 1: 흡착체의 제조

a) 입수된 그대로 사용된 흡착체

흡착체 (1)은 퓨라스펙(PURASPEC)TM 2250, WO 99/39819 A1에 설명된 알칼리화 아연 및 알루미늄을 포함하는 염화수소 흡착체 재료이다. 이것은 존슨 매튜 캐탈리스트(Johnson Matthey Catalysts)로부터 상업적으로 입수가 가능하다.

흡착체 (2)는 구체(2.00 내지 4.75 mm) 형태의 혼합된 전이 상 알루미늄이다.

흡착체 (3)은 노리트(Norit)에 의해 공급된 활성탄 제품, RX3 엑스트라 (2 × 6 mm 압출물)이다.

흡착체 (4)는 제올리스트(Zeolyst)에 의해 공급된 제올라이트 Y 제품, CBV500 (1.6 mm 압출물)이다.

흡착체 (5)는 BDH에 의해 공급된 제올라이트 분자 체 제품, 13X (1.6 mm 압출물)이다.

b) 처리에 의해 제조된 흡착체

흡착체 (6). 흡착체 (2)를 바스켓(basket)에 넣고 가성 소다 용액 (60 g NaOH/100 ml 물) 중에 45분의 기간 동안 담갔다. 바스켓을 배수시키고, 포화된 재료를 공기 하에 350℃에서 2시간 동안 하소시켰다. 생성된 재료는 알루미늄 상에 약 10 중량%의 Na₂O를 포함하였다.

흡착체 (7). 123.8 g의 흡착체 (2)를 바스켓에 넣고 수산화칼륨 수용액 (2.1 g KOH/199.4 g 물) 중에 45분의 기간 동안 담갔다. 바스켓을 배수시키고, 포화된 재료를 공기 하에 2시간 동안 350℃에서 하소시켰다.

흡착체 (2)를 질산철 수용액으로 함침시켜서 흡착체 (8)을 제조하였다. 60 ml의 흡착체 (2)를 110℃에서 1시간 동안 건조시켰다. 이 재료를, 20 ml의 탈이온수 중에 용해시킨 5.4 g의 질산철(III) 9수화물의 용액으로 함침시켰다. 그 후, 샘플을 150℃에서 1시간 동안 건조시켰다.

실시예 2: 흡착체 위에서의 유기염화물 형성

불포화 탄화수소의 존재 하에서 염화수소 제거의 부산물로서 생성된 유기염화물의 수준을 평가하기 위해서 일련의 시험을 실시하였다. 스테인리스 스틸 기체 상 반응기 및 500 cm³의 흡착체 부피를 사용하여 실험을 실시하였다. 150 cm³의 알파 알루미늄 칩의 층을 각각의 시험 실시를 위한 흡착체 재료 층 아래 및 위에 위치시켰다. 상이한 시험 실시 (표 1에서 주어진)에서 흡착체의 본질(identity)을 가변시켜서, 각각의 재료에 대해 생성된 유기염화물의 상대적 수준을 평가하였다. 반응기는 20 barg의 압력, 35℃의 온도, 및 47.9 초의 기체의 촉매와의 접촉 시간에서 작동되었다. 공급물 기체는, 50 ppm의 염화수소 및 200 ppm의 이소부텐의 첨가와 함께 수소로 구성되었다. 반응기 입구 및 출구에서의 염화수소 농도를 염화수소 기체 검출 튜브를 사용하여 측정하였다. 반응기 출구에서의 유기염화물(3급 부틸 클로라이드)의 농도를 기체 크로마토그래피에 의해 측정하였다. 각각의 흡착체에 대한 시험 실시의 마지막에 출구 스트림에서의 3급 부틸 클로라이드의 농도가 표 1에 기재되어 있다.

표 1

흡착체	시간 온라인 (일)	실시 마지막에 출구 스트림에서의 3급 부틸 클로라이드 (ppm)	실시 마지막에 출구 스트림에서의 염화수소 (ppm)
(1). 알칼리화 아연-알루미늄	56	7	<2
(6). Na ₂ O/알루미늄	57	49	<2

이러한 결과는, 알칼리화 알루미늄 함유 흡착체가 염화수소 제거에 효과적이면서도, 염화수소 제거의 부산물로

서 상당량의 유기 염화물 화합물을 방출하였음을 보여준다. 알칼리화 아연-알루미나 흡착체는 상당히 적은 유기염화물을 생성하였다.

[0055] 실시예 3: 기체 스트림으로부터 유기염화물 제거

[0056] 기체 스트림으로부터 유기염화물을 제거하기 위한 상이한 흡착체의 유효성을 확인하기 위하여 일련의 시험을 실시하였다. 이 경우에, 3급 부틸 클로라이드를 유기염화물로서 사용하였다.

[0057] 60 cm³의 흡착체 부피를 사용하여 유리 반응기에서 작업을 실시하였다. 반응기에 대한 공급물 기체는 수소 캐리어 중의 100 ppm 3급 부틸 클로라이드이었다. 공급물 기체를 주위 온도 (약 20℃) 및 대기압에서 45 l hr⁻¹의 유속으로 흡착체에 통과시켰다. 반응기 입구 및 출구로부터 주사기에 의해 샘플을 채취하고, 3급 부틸 클로라이드의 수준을 기체 크로마토그래피에 의해 측정하였다. 출구에서의 3급 부틸 클로라이드 수준이 5 ppmv를 초과한 경우에 각각의 개별적인 시험을 종료하였다. 5 ppm 3급 부틸 클로라이드의 이러한 돌파(breakthrough)를 얻는데 걸리는 시간이 표 2에서 각각의 흡착체에 대해서 주어져 있다.

표 2

흡착체	5 ppm 3급 부틸 클로라이드가 흡착체 층을 돌파하는 시간 (분)
(2) 알루미나	24485
(3) 탄소	11530
(4) 제올라이트 Y	32055
(5) 제올라이트 13X	58105

[0058]

[0059] 비교에서, 흡착체 (1)은 8695 분의 돌파 시간을 나타냈다. 따라서, 알루미나 흡착체 (2) 및 제올라이트 흡착체 (4) 및 (5)는 이러한 조건 아래에서 유기염화물 흡착체로서 특히 효과적이었다.

[0060] 실시예 4: 액체 스트림으로부터 유기염화물 제거

[0061] 액체로부터 매우 높은 수준으로 염소 화합물을 제거하는데 있어서 흡착체의 유효성을 입증하기 위해서 일련의 시험을 실시하였다. 유리 반응기를 60 cm³의 흡착체 층으로 채웠다. 공급물 (n-헵탄 중의 500 ppmv 3급 부틸 클로라이드)을 주위 온도에서 (약 20℃) 상향류(upflow) 형태로 4.8 cm³에서 반응기를 통과시켰다. 기체 크로마토그래피에 의해 측정하였을 때 3급 부틸 클로라이드의 출구 농도가 5 ppmv에 도달하면 반응을 종료하였다. 그 결과가 표 3에 주어져 있다.

표 3

흡착체	돌파 시간 (분)
(5) 제올라이트 13X	2285
(8) 산화철/알루미나	890

[0062]

[0063] 결과는 처리된 알루미나 또는 제올라이트 흡착체가 액체 상(phase)에서 효과적임을 입증하였다.

[0064] 실시예 5: 상이한 층에서 재료의 조합을 이용하여 염화수소 및 부산물 유기염화물의 제거

[0065] 실시예 2 및 3에서 입증된 효과를 조합시키기 위해서 일련의 시험을 실시하고, 이에 의해서 일정 범위의 상이한 흡착체를 염화수소 흡착체의 하류에 위치시켜, 부산물 유기염화물의 제거를 위한 제2 흡착체 층의 유효성을 입증하였다. 실험을 실시예 3에 설명된 것과 동일한 반응기 시스템을 사용하여 실시하였다. 1 부피% 염화수소 및 1 부피% 프로펜을 함유하는 수소 공급물 기체를 사용하였다. 용기에 각각 60 cm³의 제1 및 제2 흡착체를 적재하였다. 각각의 경우에 제1 흡착체는 염화수소 제거를 위한 알칼리화 아연-알루미나 흡착체 (1)이었다. 제2 흡착체는 표 4에 기재되어 있다. 공급물 기체를 용기에 공급하여, 제1 흡착체 층을 통과한 다음, 제 2 흡착체 층을 통과하였다. 공급물 기체를 45 l hr⁻¹의 속도로 흡착체를 통과시켰다. 반응기를 주위 온도 (약 20℃) 및 대기압에서 작동시켰다. 기체 샘플을 제1 및 제2 흡착체와 하부 층의 출구 사이에서 반응기의 중간지점으로부

터 주사기에 의해 추출하고, 유기염화물(기체 크로마토그래피에 의해) 및 염화수소(기체 검출 튜브를 사용하여)에 대해서 분석하였다. 염화수소 및 유기염화물에 대한 돌과 시간을 기록하였다. 어느 것이 먼저 일어나든, 제1 층을 빠져나오는 염화수소가 10 ppmv를 초과하거나, 제2 층을 빠져나오는 유기염화물이 0.5 ppmv를 초과하는 경우에, 실험을 종료하였다. 그 결과가 표 4에 주어져 있다.

표 4

제2 흡착제	제1 흡착제(흡착제 A) 출구에서의 염화수소가 10ppmv를 초과하는데 걸리는 시간	제2 흡착제를 빠져나오는 유기염화물이 0.5 ppmv 를 초과하는데 걸리는 시간
(2) 알루미늄	-	165 분
(3) 탄소	990 분	-
(7) K ₂ O/알루미늄	-	300 분
(5) 제올라이트 13X	1055 분	-

[0066]

[0067]

비교를 위해, 제2 흡착체로서 흡착제 (1)을 또한 사용하였을 때, 60 분의 유기염화물 돌과 시간을 얻었다. 제2 층에서의 재료의 선택은 부산물 유기염화물의 통과를 방해하는 정제 시스템의 능력에 영향을 미친다.