

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷

C10B 43/00

(45) 공고일자 2001년03월02일

(11) 등록번호 10-0277412

(24) 등록일자 2000년10월10일

(21) 출원번호 10-1993-0027153

(65) 공개번호 특 1994-0014741

(22) 출원일자 1993년12월10일

(43) 공개일자 1994년07월19일

(30) 우선권주장 7/990,782 1992년12월10일 미국(US)

(73) 특허권자 날코케미칼컴파니 로날드 제이. 알레인, 지이 엠 브랜논, 더블유 이 패리
미합중국, 일리노이 60563-1198, 네이퍼빌, 완 날코 센터

(72) 발명자 유동통
미합중국 텍사스 77054 휴스톤 훌리할 2250 아파트먼트 208
마이클케이.포인덱스터

미합중국 텍사스 77478 슈가 랜드 렉싱تون 불러바드 15700 아파트먼트 214
(74) 대리인 이병호

심사관 : 민만호**(54) 에틸렌 로 오염방지제****요약**

신규한 코우크 억제제인 트리피페리디노포스핀 옥사이드(TPyPO)를 사용하는 방법에 대해 기술하였다. 트리피페리디노포스핀 옥사이드(TPyPO)를 코우크 억제성능 및 강력한 부작용에 대해 시험한다. 요약적으로, 신규한 생성물은 매우 우수한 코우크 억제제이며 대류영역과 유사하게 설정된 조건하에서 비-유해성 부식을 유발시키며, 로의 하부 스트림에 존재하는 촉매 베드에 대해 유해한 저비점 부산물인 비유해량의 포스핀(PH_3)을 제공한다.

대표도**도1****형세서**

[발명의 명칭]

에틸렌 로 오염방지제

[도면의 간단한 설명]

제1도는 통상적인 크래킹 로 작동 온도범위에 대해 코우킹 속도를 비교한 도표이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 증기의 존재하에서 각종 탄화수소 원료를 크래킹하여 불포화 생성물(예: 에틸렌)을 생성시키는 로(furnace)의 오염을 방지하는 방법 및, 보다 특히 오염방지제로서 사용하기 위한 특정 조성물에 관한 것이다.

에틸렌 제조시에는 각종 기체 및 액체 석유원료로부터 에틸렌을 제조하기 위해 열분해 또는 "크래킹(cracking)"로의 사용이 수반된다. 통상적인 기체상 원료에는 에탄, 프로판, 부탄 및 이들의 혼합물이 포함된다. 통상적인 액체 원료에는 나프타, 케로센 및 대기/진공 기체 오일이 포함된다. 기체 또는 액체 탄화수소 원료가 증기의 존재하에서 열분해되는 경우, 상당량의 에틸렌 및 기타 유용한 불포화 화합물이 수득된다. 증기를 사용하여 포화 원료가 불포화 생성물로 "크래킹" 반응되는 것을 조절한다. 유출 생성물을 급냉시키고 하부스트림 컬럼으로 분별한 다음 필요에 따라 추가로 반응시키거나 가공시킨다.

크래킹 로 코일 및 이동 라인 교환기(transfer line exchanger : TLE)의 오염은 코우킹 및 종합체 침착으로 인한 것이다. 오염문제는 에틸렌 공장을 가동시키는데 있어서 경험하게 되는 중요한 수행 한계중의 하나이다. 침착속도에 따라, 에틸렌 로는 세정을 위해 주기적으로 정지시켜야 한다. 주기적인 세정뿐만 아니라, 로 코일 및 TLE 내에 침착물이 형성될수록 압력 또는 온도가 위험스럽게 증가되기 때문에 "불시정지"가 때때로 발생한다. 세정 공정은 기계적으로 또는 증기/공기 탈코우킹(decoking)에 의해 수행된다.

에틸렌 로 수행 수명의 중요한 한계는 복사영역 및 이동 라인 교환기(TLE)내에 형성되는 코우크에 기인한다. 코우크는 통상적으로 수행시 탄소상 침착물을 연소시키는 장치에 증기/공기를 도입시킴으로써 제거된다. 코우크는 양호한 단열체 이기 때문에, 로의 연소는 목적하는 전환도를 유지시키기에 충분한 열을 전달하도록, 점차적으로 증가시켜야 한다. 고온은 튜브 수명을 단축시키고, 튜브는 교환하는데 상당히 비용이 많이 듈다. 또한, 코우크가 형성되면, 로/TLE 영역을 통해 압력을 강하를 증가시키는 공정 기체의 효과

적인 횡단면적을 감소시킨다. 유용한 생산시간이 탈코우킹 공정이 수행되는 동안 소요될 뿐만 아니라 코우크-형성으로 인한 압력증가는 에틸렌 수율에 악영향을 미친다. 에틸렌 로의 수행수명은 로 코일 및 TLE의 오염속도에 부분적으로 의존하여 평균 1주 내지 4개월에 이른다. 이러한 오염 속도는 로의 설계 및 작동변수 뿐만 아니라 원료의 특성에 의존한다. 그러나, 일반적으로, 보다 무거운 원료 및 보다 높은 크래킹도는 로 및 TLE 오염률을 증가시킨다. 수행 수명을 증가시킬 수 있는 방법 또는 첨가제는 탈코우킹 및 적은 유지비를 위해 수일을 소비하게 한다.

코우크 억제제로서, 다양한 형태의 인을 개발하는데 지난 20년에 걸쳐 상당한 노력이 소요되었다. 기타 부재를 기본으로 하는 첨가제에 비해, 다수의 상기 인-기본 오염방지제는 실험실 모의 및 산업 적용시 모두 코우크-억제를 매우 잘 수 행하나 몇몇은 연장 사용을 방해하는 유해한 부작용을 일으킨다.

기존의 기술문헌 및 산업적 용도에 근거한 경우, 지금까지 광범위하게 용인되었던 인-기본 생성물은 없었다.

본 발명은 증기 크랙킹 로를 포함하는, 다양한 고온 장치에서 오염을 감소시키기 위해 신규한 오염방지제 및 코우크 억제제인 트리피페리디노포스핀 옥사이드(TPyPO)를 사용하는 방법을 청구하고 있다. 트리피페리디노포스핀 옥사이드는 크랙킹 과정에서 부작용을 발생시키지 않을 순수 형태 또는 용매에 용해된 형태로 고온 장치에 도입된다. 용매로의 용해 또는 분산은 용매의 사용으로부터 비롯되는 취급의 용이성 때문에 바람직하다. 바람직하게는, 사용되는 용매는 탄화수소 화합물이다.

오염은 본 발명의 목적을 위해, 이동 라인 교환기(TLE)와 같은 하부스트림(downstream) 단위를 포함하는 로의 모든 위치에서 코우크 또는 코우크 전구체가 형성되는 것으로 정의된다. 기타 인 함유 화합물이 코우크의 형성을 억제하는 것으로 다양한 문헌에서 특허되거나 인용되었다. 그러나, 어떠한 인 화합물도 동일한 성능을 제공하지 못한다. 성능은 코우크 형성을 억제하는 첨가제의 능력 뿐만 아니라 기타 첨가제와 연관된 해로운 부작용이 발생하지 않는다는 중요한 사실에 근거한다.

트리피페리디노포스핀 옥사이드(TPyPO)는 코우크 억제 성능 및 잠재적 부작용과 관련되어 시험되었다. 요약하면, 신규한 생성물은 우수한 코우크 억제제이며 대류 영역과 유사하게 고안된 조건하에서 해로운 부식을 발생시키지 않으며, 로의 하부스트림에 존재하는 촉매 베드에 해로운 저 비점 부산물인 포스핀(PH_3)을 해로운 수준으로 생성하지 못한다. 본 발명은 탄화수소를, 가능하게는 증기 및 금속 등과 같은 기타 물질과 함께, 가열하여 코우크를 생성하는 모든 시스템에 적용될 수 있다.

이하, 본 발명이 적용되는 방법에 대한 상세한 설명을 제공한다. 생성물인 트리피페리디노포스핀 옥사이드(TPyPO)의 장점이 이미 특허된 인 기본 화합물에 대해 또한 검토된다.

[실시예 1]

시험 방법은 전형적인 에틸렌 생성로에서 사용되는 조건이 중복되는 실험실반응기의 사용을 수반한다. 단위에 대한 기술은 본원에 참조로 인용된 미국 특허 제4,835,332호에 이미 기재되어 있다.

트리피페리디닐포스핀 옥사이드를 평가하기 위한 실험용 조건은 트리피페리디노포스핀 옥사이드를 ppm 수준으로 함유하는 헥산의 연속 첨가를 수반한다. 바람직하게는 트리피페리디노포스핀 옥사이드는 1 내지 1000ppm의 용량으로 존재한다. 가장 바람직한 용량은 10 내지 100ppm이다. 생성물 성능은 첨가제를 함유하지 않고 수행한 크랙킹(즉, 블랭크)과 비교한다. 코우크 형성 속도($\text{g}/\text{m}^2 \text{hr}$)를 실린더 구조의 인코넬(Inconel) 600상에서 모니터한다.

사용된 실험 조건은 하기와 같다:

헥산 유속 : 38 내지 40g/hr

물 유속 : 19 내지 20g/hr

V/F_0 : 41 내지 43Ls/mol

[여기서, V 는 증기 반응기 용적이고 F_0 는 탄화수소의 초기 몰유속(mol/sec)이다]

제1도는 동일한 조건하에서 수행된 블랭크에 대해 온도 범위에 걸친 코우크화 정근 속도(asymptotic coking rate)($\text{g}/\text{m}^2 \text{hr}$)를 감소시키는 첨가제의 능력을 설명한 것이다. 이러한 성능은 미국 특허 제4,842,716호, 제4,835,332호 및 제4,900,426호에 기술된 기타 인 함유 첨가제의 성능에 필적한다.

[실시예 2]

첨가제를 기준의 첨가제가 부식을 야기시키는 대류영역 조건에 적용시킨다. 본원에서 참조로 인용된 미국 특허 제4,842,716호 및 상기 특허에 인용된 특허들은 부식 우려에 대한 일반적 배경을 기술하고 있다.

대류 영역 부식은 에틸렌 생성로에서의 과거의 많은 실리 사용에서 문제가 되어왔다. 대류 영역 관형(tubing) 경로를 따라, 조건은 계속해서 변화한다. 전형적으로 가열된 증기 및 탄화수소는 개별적으로 영역에 도입된 다음 복사 영역으로 도입되기 훨씬 전에 고르게 혼합된다. 분리되거나 혼합된 스트림이 겪게 되는 많은 경로동안 운도, 압력 및 조성물이 오염방지제를 해로운 부식성 부산물로 전환시킬 수 있다. 우수한 코우크 억제제인 생성물도 또한 이것이 대류 영역에 축적되는 경우 극도로 부식성인 종류가 될 수 있다. 잠재적 오염방지제의 적당한 평가/선별은 중요하다.

많은 첨가제의 부식 성질을 평가하기 위해 두가지 기술을 사용한다. 트리피페리디노포스핀 옥사이드를 기타 실험 및 과거 및 기존의 생성물과 비교한다. 상기 두가지 방법은 에틸렌 대류 영역의 상이한 국면을 보여주는 조건을 갖는다. 과거의 경험을 토대로 상기 기술중 어떤 기술에서 부식을 야기시키는 첨가제가 우려의 원인이 된다.

제1기술은 고온 휠(wheel) 박스를 사용하여 장시간에 걸쳐 각종 첨가제의 분해 성질을 측정한다. 각각의 첨가제를 탄화수소, 물 및 탄소 스틸로 제조된 사전에 중량을 쟁 쿠우폰(coupon)과 함께 고합금 용기

에 가한다. 내용물을 전형적인 대류 영역을 대표하는 온도에서 연속적으로 회전시킨다. 혼합은 쿠우폰이 액상 및 기체상(물과 탄화수소로 구성된) 모두에 노출되었음을 보증한다. 연장된 시간 동안 고온으로 첨가제를 노출하는 것은 해로운 부산물로의 잠재적인 분해를 허락하는 것이다. 본질적으로, 이러한 방법은 부식될 수 있거나 부식될 수 없는 부산물로의 궁극적인 축적/분해(예: 열분해, 가수분해, 불균등화 등)를 초래하는 대류영역에서 첨가제의 폐 높은 농도와 관련된 최악의 시나리오(scenario)를 모방한다. 부가적으로, 부식 현상은 분해의 직접적인 결과일 수는 없지만 첨가제의 고유 특성일 수 있다. 시험 데이터는 표(1)에 나타내었다. 나타낸 바와 같이, 트리피페리디노포스핀 옥사이드는 탁월한 성능을 나타낸다. 표(4)는 사용된 다른 활성 성분을 나타내었다.

[표 1]

휘발 박스 시험 결과

첨가제	중량 손실(mg)
A (TPyPO)	9.2
B	90
C	115
D	120
없음	1.6

제2기술은 대류 영역의 동작, 즉, 침식 및 부식 상태를 모방하는 것이다. 현장에서 모든 보고된 경우의 부식은 대류 영역의 벤드/엘보우에서 또는 그 근처에서 일어난다. 이를 지점은 스트림(들)의 속도에 기인한 실험상의 고침식을 겪게된다. 증기는 용기내에서 발생하고 제2용기(증기 : 탄화수소 비율 : 0.5 내지 0.6)로부터 탄화수소(헥산, 툴루엔 등)와 혼합된다. 목적한 온도로의 가열은 혼합물을 특정온도(100 내지 600°C)에 고정시킨 2개의 독립적인 로에 통과시켜 달성된다. 로 모두를 모니터하고 2개의 분리된 온도 조절기를 사용하여 조절한다. 탄소 스틸로 제조된 사전에 중량을 쟀 부식 쿠우폰을 로 코일내의 벤드에 고정시킨다. 열전쌍을 사용하여 쿠우폰(A 및 B) 모두와 로 영역 모두의 온도를 기록한다.

첨가제를 탄화수소 용기에 가하고 블랭크(blank)와 동일한 조건하에 시험한다. 몇몇 첨가제의 쿠우폰 중량 손실을 표(2)에 나타내었다. 트리피페리디노포스핀 옥사이드는 시험된 다른 화합물에 비해 탁월한 결과를 제공한다.

[표 2]

동적 부식 시험 결과

첨가제	중량손실 (mg)	
	ку우폰 A	ку우폰 B
A (TPyPO)	1.3	4.7
B	4.3	23.1
D	2.5	15.2
E	1.4	31.3
없음	1.2	1.2

[실시예 3]

첨가제가 대류, 복사 및 TLE 영역을 통과하면 이들은 유출 급냉 조건하에 적용된다. 매우 단순화된 측면에 있어서, 무거운 생성물은 제1 분별기/수 급냉 타워/압출기에서 농축되는 반면, 가벼운 성분은 압출기의 컬럼 하부스트림에서 수거될 수 있다. 코크 억제제 및 이들의 크랙킹된 부산물의 축적은 주로 이들의 물리적 특성에 의해 지시될 것이다. 상기 간단하게 기술한 바와 같이, 비점이 높은 억제제 부산물은 분별 공정 초기에 응축되는 반면, 비점이 보다 낮은 억제제 부산물은 보다 후속의 단계에서 응축될 것이다.

복사 및 TLE 코우크, 제1 분별기 또는 수 급냉 타워에서의 오염방지제 및/또는 이들의 부산물의 축적은 대부분 허용가능하다. 이들 영역은 매우 불순한 대부분의 기타 무거운 생성물을 처리하고 수거함으로써 미량의 첨가제는 아마도 중요한 영향을 미치지 않을 것이다.

첨가제 및/또는 이의 부산물이 압축되는 것은 아니다. 이들 영역을 지나서, 순도는 하부 스트림 분별 영역의 목적이 고순도의 화학약품으로 불포화 생성물을 분리하기 위한 것이기 때문에 중요한 문제가 된다. 보다 가벼운 성분을 처리하기 위해 사용되는 촉매의 성능에 악영향을 미칠 미량의 인 함유 생성물의 수준은 허용될 수 없다.

대부분의 인 함유 생성물은 우수한 리간드이며 촉매 성능에 악영향을 미칠 것이다. 실험분야 및 실험실 크래킹 연구를 근거하여, 관심도가 높은 공지된 인 부산물은 포스핀(PH_3)이다. 부산물을 비점이 극히 낮다(-88°C). 사실, 이는 기본적으로, 보다 목적하는 에틸렌으로 종종 촉매적으로 수소화되는 탄화수소 생성물로서, 아세틸렌과 동일한 비점(-84°C)을 갖는다. 이와 같은 전환에 사용되는 촉매의 강도는 하기 기술된다.

PH_3 를 수득하기 위한 각종 인-기본 생성물의 경향을 측정하기 위해, 첨가제를 상기 기술한 영역내에서 평가한다. 적절한 크랙킹 온도를 달성하기 위해, 복사영역(750 내지 950°C)을 대류 영역 바로 이후에 가한다. 하부 스트림 급냉 방법을 보다 정밀하게 모방하기 위해, 유출 기체를 저온(0°C 및 -78°C)에서 유지된 몇몇 용기, 가성 세정기 및 3A 분자체를 함유하는 건조기에 통과시킨다. 표(3)에 나타낸 포스핀 생성 수준은 서로에 대해 상대적인 것으로, 응축기 모두의 기체 검출기 고정된 하부 스트림으로부터 얻은 비색판독에 의해 측정된다. 낮은 수치는 PH_3 가 적게 생성됨을 지시하는 반면, 높은 수치는 보다 높은 수준으로 생성되었음을 가리킨다. PH_3 가 인-기본 화학약품에 의해 제조됨을 알기 위한 두번째 제2 확인으로서, 크래킹된 기체 유출물을 저온(-78°C)에서 중수소화된 클로로포름을 통해 버블링시키고 ^{31}P NMR에 의해 -60°C에서 분석한다. 수득된 스펙트럼은 문헌으로부터의 PH_3 와 매치된다(-234ppm, J_{PH} 192Hz, 4중선).

표(3)에 나타낸 바와 같이, 트리피페리디노포스핀 옥사이드는 다른 첨가제와 비교하여 극히 낮은 PH_3 수준을 수득한다.

[표 3]

상대적인 PH_3 형성 비율

첨가제	PH_3 비율
A (TPyPO)	4.7
F	100
G	>250
H	20
없음	없음

[표 4]

첨가제 A 내지 H중 활성 인 성분

첨가제	활성 성분
A	트리피페리디노포스핀 옥사이드
B	아민 중화된 티오포스페이트 에스테르
C	트리페닐 포스페이트
D	아민 중화된 포스페이트 에스테르
E	아민 중화된 디페닐포스핀산
F	트리페닐포스핀
G	보란-트리부틸포스핀 치물
H	트리페닐포스핀 옥사이드

(57) 청구의 범위

청구항 1

오염방지량의 트리피페리디노포스핀 옥사이드를 탄화수소/증기 원료에 가하는 단계 및 상기 원료를 크래킹 로(cracking furnace)에 가하는 단계를 포함함을 특징으로 하여, 증기 크래킹 로의 오염을 감소시키는 방법.

청구항 2

오염방지량의 트리피페리디노포스핀 옥사이드를 탄화수소/증기 원료에 가하는 단계 및 상기 원료를 크래킹 로에 가하는 단계를 포함함을 특징으로 하여, 증기 크래킹 로내에 코우크가 형성되는 것을 감소시키는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 트리피페리디노포스핀 옥사이드를 용매에 용해시키는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 용매가 탄화수소 화합물인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 트리피페리디노포스핀 옥사이드의 양이 1 내지 1,000ppm인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 트리피페리디노포스핀 옥사이드의 양이 10 내지 1,00ppm인 방법.

청구항 7

제2항에 있어서, 트리피페리디노포스핀 옥사이드의 양이 1 내지 1,000ppm인 방법.

청구항 8

제2항에 있어서, 트리피페리디노포스핀 옥사이드의 양이 10 내지 1,00ppm인 방법.

도면

도면1

