

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

C07C 5/367

C07C 7/00

C07C 7/10

C07C 15/40

(45) 공고일자 2002년06월20일

(11) 등록번호 10-0330488

(24) 등록일자 2002년03월 15일

(21) 출원번호 10-1998-0709429
 (22) 출원일자 1998년 11월 21일
 번역문제출일자 1998년 11월 21일

(86) 국제출원번호 PCT/US1997/07888

(86) 국제출원일자 1997년 05월 07일

(81) 지정국

(65) 공개번호 특2000-0015878
 (43) 공개일자 2000년 03월 15일
 국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 보스니아-헤르체고비나
 불가리아 브라질 캐나다 중국 쿠바 체코 에스토니아 그루지야 헝가리
 이스라엘 아이슬란드 일본 북한 대한민국 스리랑카 리투아니아
 마케도니아 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 터키
 우크라이나 우즈베키스탄 베트남 EA 유라시아특허 : 아제르바이잔
 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크
 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드
 포르투칼

(30) 우선권주장 08/651,707 1996년 05월 21일 미국(US)

(73) 특허권자 에치에프엠 인터내셔널 인코포레이티드 로빈 에이. 콘미어
 미합중국 텍사스주 77077 휴스턴 에스. 다이아리 애쉬워드 2020

(72) 발명자 이푸밍
 미합중국 텍사스주 77450 카디 체링톤 드라이브 2102
 젠트리 요셉 씨
 미합중국 텍사스주 77042 휴스톤 월체스터 419
 위트챌리 랜디 라이트
 미합중국 에우티 59714 벨그레이드 스프링힐 콤뮤니티 로드 6933

(74) 대리인 최재철, 권동용, 서장찬

심사관 : 고태록

(54) 열분해가솔린으로부터추출증류에의한스티렌의회수방법

명세서

기술분야

<1>

본 발명은 그 한가지 특징으로서 치환된 불포화 방향족 화합물을 주성분으로 하는 열분해 가솔린 중의 선택된 화합물을 분리하는 방법에 관한 것이다. 선택된 화합물을 추출 증류에 의해 근접한 비점을 가진 방향족 탄화수소와 비방향족 탄화수소로부터 분리한다. 또한, 본 발명은 다른 특징으로서 술플란(테트라메틸렌 술폰) 단독 또는 물과의 혼합물을 상기한 추출증류에서 용매[추출용매 또는 연행제(連行劑)(entrainer)라고도 함]로서의 이용에 관한 것이다.

배경기술

<2>

추출증류는 상대 휘발도가 근접한(예컨대, 휘발성이 거의 동일하고 비점이 거의 동일한) 각 성분의 혼합물을 분리하기 위한 공지의 기술이다. 이러한 혼합물의 각 성분을 종래의 분별 증류에 의해 분리하기가 어렵다. 추출증류에 있어서는 분리하고자 하는 원료 혼합물의 공입 부위 위의 증류탑속으로 용매를 도입하고 있다. 증류탑속에 용매가 존재하면 존재하는 화합물의 상대 휘발도를 분리효율을 크게 하는 방향으로 변화시키게 되므로 동일한 분리를 위해 몇 단계를 필요로 하거나 동일한 단계수에서 큰 분리도를 얻을 수 있다.

<3>

용매는 각종 원료 성분의 분리가 충분히 용이하도록 고비점 원료 성분의 휘발도에 영향을 미치며 탑저 분류물(bottoms fraction)과 더불어 배출된다["Extractive Distillation Saves Energy" by Ian Sucksmith, Chemical Engineering, June 28, 1982, pages 91-95 참조].

<4>

추출증류 기술에 관한 기타의 문헌으로서는 "Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers" by Philip A. Schweitzer, McGraw-Hill Book Company, 1979, pages 1-135 to 1-143; 및 Perry's Chemical Engineers Handbook, 6th Edition, McGraw-Hill Book Company, 1984, pages 13-53 to 13-57 등이 있다.

<5> 치환된 불포화 방향족 탄화수소, 특히 스티렌을 근접한 비점을 가진 방향족 및 비방향족 탄화수소 혼합물(열분해 가솔린)로부터 추출증류법으로 분리하는 것은 공지되어 있으며, 예컨대 미합중국 특허 제3,684,665호; 제3,763,015호; 제2,480,919호; 제4,031,153호; 제3,328,267호; 제2,467,197호; 제2,385,235호; 제2,380,019호 및 제3,210,259호 등의 특허 문헌에도 기재되어 있다. 추출 증류법에 의해 열분해 가솔린에 존재하는 특정 화합물로부터의 스티렌의 분리, 즉 에틸벤젠 또는 o-크실렌으로부터 추출 증류법에 의해 스티렌을 분리하는 방법에 대해서는 미합중국 특허 제4,966,656호 등의 특허문헌에도 기재되어 있다.

<6> 그러나 열분해 가솔린 화합물의 추출증류법에서 공지된 것 보다 훨씬 선택성이 있는 용매의 개발 필요성이 있다. 특히 스티렌은 각종 플라스틱의 중요한 출발 원료이기 때문에 훨씬 선택성이 있는 용매를 사용하여 기타의 기술에 비해 고순도의 스티렌을 제조할 수 있는 개량된 추출증류법의 개발이 요망되고 있다.

발명의 상세한 설명

<7> 본 발명의 목적은 근접한 비점을 가진 방향족 탄화수소와 비방향족 탄화수소를 함유한 열분해 가솔린으로부터 선택성이 있는 용매(추출용매 또는 연행제라고도 함)를 사용하는 추출증류법에 의해 고순도의 치환된 불포화 방향족 화합물, 특히 스티렌을 제조하는 방법을 제공함에 있다.

<8> 또한, 본 발명에 의하여 열분해 가솔린, 바람직하게는 상당량의 방향족 화합물을 함유한 열분해 가솔린으로부터 물과의 혼합물로서 필수적으로 술풀란을 함유하는 용매를 사용하는 추출증류법에 의해 적어도 1종의 선택된 치환된 불포화 방향족 화합물, 바람직하게는 스티렌을 분리하는 방법이 제공된다.

<9> 또한, 본 발명에 의하여 열분해 가솔린 원료로부터 고품질의 스티렌을 제조하는 다단계로 된 제조방법이 제공된다.

<10> 본 발명의 바람직한 실시형태에 의하면, 1종 이상의 치환된 불포화 방향족 탄화수소와 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소를 함유한 원료를, 필수적으로 2성분으로 된 용매를 사용하여 추출증류함으로써 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소로부터 1종 이상의 치환된 불포화 방향족 탄화수소를 분리하는 방법이 제공된다. 이 방법에 의하면 원료에 비하여 적은 체적%의 1종 이상의 치환된 불포화 방향족 탄화수소와 많은 체적%의 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소를 함유한 탑정(塔頂) 유출물(overhead product)과, 원료에 비하여 용매 및 많은 체적%의 1종 이상의 치환된 불포화 방향족 탄화수소와 적은 체적%의 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소를 함유한 탑저(塔底) 유출물이 생산된다. 1종 이상의 치환된 불포화 방향족 화합물을 용매로부터 분리하여 탑저 유출물로부터 회수한다.

<11> 바람직하게는 용매중의 1성분은 프로필렌 카보네이트, 술풀란(테트라메틸렌 술퐁), 메틸 카르비톨, 1-메틸-2-피롤리디논, 2-피롤리디논 및 이들의 혼합물로 된 군으로부터 선택되고, 용매중의 기타 성분은 물이다. 위에 나온 유기 성분의 군 중에서 바람직한 용매 성분은 술풀란이다.

<12> 다른 바람직한 실시형태에 있어서 원료중의 1종 이상의 치환된 불포화 방향족 탄화수소는 스티렌이고, 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소는 o-크실렌이다.

<13> 원료에 대한 용매의 중량비의 바람직한 범위는 약 0.5:1~약 50:1, 바람직하게는 2:1~20:1이다. 원료를 약 100°C~180°C의 범위의 온도에서 비등시키는 것도 바람직하다.

<14> 상기한 1종 이상의 치환된 불포화 방향족 탄화수소의 비점과 상기한 1종 이상의 방향족 또는 비방향족의 비점은 약 0.1°C~10°C의 차이가 나는 것이 바람직하다.

<15> 또한, 본 발명에 의하여 프로필렌 카보네이트, 술풀란(테트라메틸렌 술퐁), 메틸 카르비톨, 1-메틸-2-피롤리디논, 2-피롤리디논 및 이들의 혼합물로 된 군으로부터 선택되는 제1성분과, 물을 제2성분으로 하는 2성분계 추출용매 존재하에 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소의 혼합물을 추출증류하여 스티렌 함량이 비교적 많은 용매 분류물을 얻은 다음, 이 용매 분류물로부터 스티렌을 스트립핑(striping)함으로써 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 탄화수소 또는 비방향족 탄화수소로부터 스티렌을 분리하는 방법이 제공된다. 여기서 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 탄화수소 또는 비방향족 탄화수소가 o-크실렌인 것이 특히 바람직하고, 또한 제1성분에 대한 상기 추출용매의 제2성분의 중량비가 0%~약 20%인 것이 바람직하다.

<16> 본 발명의 또 다른 특징에 의하면 스티렌 및 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소를 함유한 원료를 증류대(distillation zone)에 공급하고, 상기 증류대속으로 프로필렌 카보네이트, 술풀란(테트라메틸렌 술퐁), 메틸 카르비톨, 1-메틸-2-피롤리디논, 2-피롤리디논 및 이들의 혼합물로 된 군으로부터 선택되는 제1성분과 물로서의 제2성분으로 된 2성분계 추출용매를 공급하고, 상기 상기 증류대속에서 추출용매 존재하에 상기 원료를 증류하여 상기 증류대에 공급된 용매에 비하여 스티렌 함량이 비교적 많은 용매 분류물과 상기 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소를 함유하며 상기 원료에 비하여 스티렌 함량이 비교적 빈약한 탑정 분류물을 생성시킨 후, 상기 증류대로부터 용매 분류물을 분리하고, 상기 증류대로부터 탑정 분류물을 회수함으로써 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소와 스티렌을 함유한 원료로부터 스티렌을 제조하는 방법이 제공된다.

<17> 상기한 방법의 바람직한 형태로서는 상기 2성분계 추출 용매중의 2가지 성분을 각각 별도로 상기 증류대에 공급하는 것이고, 바람직한 원료는 열분해 가솔린이다.

<18> 또한, 본 발명의 바람직한 실시형태는 열분해 가솔린을 분류(fractionation)하여 상기 증류대에 공급된 원료를 구성하며 탄소수 8개의 탄화수소를 주성분으로 하는 C₈ 유분을 생성시킴으로써 상기 원료를 형성하는 것이다. 더욱이 상기 C₈ 유분을 상기 증류대에 공급 하기전에 수소첨가함으로써 함유된 아세틸렌

계 화합물을 수소첨가하여도 좋으며, 상기 C_8 유분의 수소첨가는 상당량의 스티렌을 에틸벤젠으로 변환하지 아니하는 조건하에서 실시하는 것이 바람직하다.

<19> 또한, 상기 탑정 분류물을 적어도 일부를 수소첨가하여 툴루엔과 크실렌을 함유한 혼합물을 제조하는 방식으로 본 발명을 실시하는 것이 바람직하다.

<20> 더욱이 상기한 용매 분류물을 스트립핑대(stripping zone)에 공급하여, 이 스트립핑대에서 빈(貧)용매(lean solvent) 저부 유출물을 구성하는 용매로부터 스티렌, 상기 방향족 또는 비방향족 탄화수소의 일부, 및 물을 분리하여 스트립퍼(stripper) 정부(項部) 유출물로서 얻는 한편으로는 용매를 상기 2성분계 추출용매의 제1성분으로 하여 상기 증류대속으로 순환시키는 것이 바람직하다.

<21> 또한, 스트립퍼 정부 유출물을 스티렌 정제대에 공급하여, 여기서 스티렌보다 가벼운 시클로펜타디엔을 비롯한 탄화수소 성분과 물을 분리함으로써 스티렌 정제탑의 탑정부 유출물을 얻고, 정제된 스티렌을 분리하여 스티렌 정제탑의 탑측면부 유출물로서 얻는 한편, 상기 추출 증류 용매중의 제1성분 약간을 함유한 스티렌 정제탑 탑저부 유출물을 상기 스티렌 정제대에서 생성시키는 것이 바람직하다. 이어서 스티렌 정제탑의 탑저부 유출물을 처리하여 상기 추출 증류 용매의 제1성분의 일부를 회수함으로써 상기 공정에 다시 사용한다.

<22> 더욱이 상기 방법들에 있어서 상기 추출증류대, 상기 스크립핑대 및 상기 스티렌 정제대로부터 나오는 탑정 유출물로부터 물을 분리하여 상기 2성분계 추출용매의 제2성분중의 적어도 일부로 하여 상기 증류대에 복귀시키는 것이 바람직하다.

<23> 바람직하게는 상기 원료에 대한 상기 2성분계 추출 용매의 중량비를 약 1:1~약 20:1의 범위로 하고, 원료의 비점 범위를 약 100°C~약 180°C로 하며, 상기 스티렌의 비점과 상기한 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소의 비점이 약 0.1°C~약 10°C의 차이가 나는 것이 좋다.

도면의 간단한 설명

<24> 도 1은 본 발명의 제조방법의 일부를 실시하는 파일롯 플랜트의 부분 정면선도.

<25> 도 2는 도 1의 파일롯 플랜트의 스트립퍼부와 관련 장치의 개략 정면선도.

<26> 도 3은 도 1 및 도 2에서 실시한 본 발명의 방법으로 얻은 스티렌을 더욱 정제하기 위한 회분식 증류탑(batch distillation column)을 포함하는 파일롯 플랜트의 부분 개략 정면 선도.

<27> 도 4는 본 발명의 방법을 실시하기 위한 생산 공장의 부분 개략 정면선도.

실시예

<28> 추출 증류법에 있어서 각 원료 성분의 휘발성에 크게 차이가 생겨 증류에 의해 효과적으로 분리할 수 있게 하기 위해 분리될 혼합물 중의 각 성분의 상대 휘발도를 변화시키도록 처리될 각 성분의 원료 혼합물에다 용매(또는 추출용매 또는 연행제) 등을 첨가한다. 첨가된 용매는 분리될 성분에 대해 높은 "선택성"을 나타내는 것을 통상적으로 선택한다. 선택성이라 함은 용매의 존재로 인하여 유발되는 혼합물 중의 각 성분의 휘발도의 차이와 관련된 용어이다. 혼합물중의 각 성분의 상대 휘발도의 차이가 클수록 분별증류에 의한 각 성분의 분리는 훨씬 용이해진다. 따라서 선택성이 높은 용매일수록 혼합물중의 각 성분의 상대 휘발도 간의 차이가 커지고 적은 증류단계와 소량의 환류로써 혼합물중의 각 성분을 분리하여 고순도 제품을 얻게 된다. "근접한 비점"이라 함은 원료중의 성분들이 증류 조건하에서 거의 동일한 비점을 가지고 있는 것을 의미한다.

<29> 1종 이상의 치환된 불포화 방향족 탄화수소와 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소를 함유하며, 근접한 비점을 가진 탄화수소 원료를 본 발명의 방법에서 사용할 수 있다.

<30> 한정되는 것은 아니지만 적절한 원료 성분의 예로서는 스티렌, o-크실렌, 에틸벤젠, 2,5-디메틸티오펜, 6,6-디메틸풀벤, 페닐아세틸렌, m-크실렌, 이소프로필벤젠, 비닐노르보르넨 및 알릴벤젠 등이 있는데, 이들은 모두가 열분해 가솔린에 있어서 공통적이다. 이러한 성분들은 코올 타르액, 접촉 개질 나프타 등의 기타의 탄화수소 원료 중에서 발견되기도 한다.

<31> 탄화수소 함유 원료 혼합물에 대한 용매의 적절한 중량비이면 어느 것이나 사용할 수 있다. 원료에 대한 용매의 중량비가 약 0.5:1~약 50:1의 범위인 것이 바람직하고, 약 2:1~약 20:1의 범위인 것이 보다 바람직하다.

<32> 추출증류탑에 있어서의 탑의 총 높이, 충전탑 높이, 탑의 직경 및 트레이의 수를 적절히 하여 사용한다. 정확한 첫수와 탑 설계는 조업 규모, 정확한 원료 조성, 정확한 용매 조성, 처리후의 치환된 불포화 방향족 생성물의 순도 및 소망하는 회수율 등에 따라 달라진다.

<33> 실시예 1

<34> 본 실시예는 열분해 가솔린 원료의 추출증류에 있어서의 각종 용매의 사용에 관한 것이다.

<35> 중량%로서 툴루엔 35.3%, 비닐노르보르넨 4.3%, 에틸벤젠 11.8%, p-크실렌 3.3%, 2,5-디메틸티오펜 0.2%, o-크실렌 5.5%, 디시클로펜타디엔 0.5%, 스티렌 27.9%, 알릴벤젠 0.1%, 및 6,6-디메틸풀벤 0.3%로 된 열분해 가솔린 원료에 여러가지 용매 : 원료비로 추출용매를 가하였다. 혼합물 전체(추출용매 포함)를 전(total) 환류 응축기가 장치된 이론단수 1의 기-액 평형 증류기중에서 환류조건하에 약 20~60분간 가열하였다. 용매를 첨가하기 전에 열분해 가솔린의 평형증기 샘플과 원료를 채취하였다. 용매 : 원료의 비를 1:1 및 5:1로 하여 용매를 증류기에 가하였다. 평형에 도달한 후에 응축된 증기 샘플을 환류 응축기 아래에 위치한 격막을 이용하여 소량 취하였다. 이 샘플을 분석하여 증기상(vapor phase) 중의 각 원료성분의 중량분율을 가스 크로마토그래피로 구하였다. 상대 휘발도 R^1 을 아래의 식으로 산출하였다.

$$R^1 = (Y_1/Y_2)/(X_1/X_2) = (Y_1/X_1)/(Y_2/X_2)$$

<37> 위의 식에서, 본 실시예에서는 Y_1 및 Y_2 는 증기상중에서의 o-크실렌과 스티렌 각각의 중량분율이고, X_1 및 X_2 는 액상중에서의 o-크실렌과 스티렌 각각의 중량분율이다. o-크실렌과 스티렌은 그 분리가 어렵기 때문에 이 샘플용으로 선택한 것이다. 이들 두가지 화합물에 대한 시험결과는 표 1에 요약되어 있다.

<38> 시험에 사용된 용매들은 1-메틸-2-피롤리디논, 술풀란, 아디포니트릴, 1-(2-아미노에틸)피페라진, N-포르밀 모르풀린, 2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 메틸 카르비톨이다.

<39> [표 1]

<40>

용매 : 원료 중량비	용매	상대 휘발도 ox/sty
0 : 1	첨가 없음	1.0
1 : 1	1-메틸-2-피롤리디논	1.4
1 : 1	술풀란	1.4
1 : 1	아디포니트릴	1.3
1 : 1	1-(2-아미노에틸)피페라진	1.2
1 : 1	N-포르밀 모르풀린	1.3
1 : 1	2-피롤리디논	1.4
1 : 1	프로필렌 카보네이트	1.3
1 : 1	메틸 카르비톨	1.2
5 : 1	1-메틸-2-피롤리디논	1.6
5 : 1	술풀란	1.7
5 : 1	아디포니트릴	1.4
5 : 1	1-(2-아미노에틸)피페라진	1.3
5 : 1	N-포르밀 모르풀린	1.5
5 : 1	2-피롤리디논	1.7
5 : 1	프로필렌 카보네이트	1.4
5 : 1	메틸 카르비톨	1.4

<41> 표 1에 나온 시험 데이터로부터 몇가지 추출제는 보다 높은 상대 휘발도 데이터를 나타내었으므로, 본 발명에 의하여 근접한 비점을 가진 방향족 및 비방향족 탄화수소로부터 치환된 불포화 방향족 탄화수소, 특히 스티렌의 분리시에 있어서 용매로서 훨씬 효과가 있는 것으로 기대할 수 있다.

<42>

실시예 2

<43>

본 실시예는 추출제로서 술풀란을 사용하고 실시예 1에 기재된 원료 혼합물을 추출증류하는데 대한 것이다. 증류조작은 실시예 1에 기재된 바에 준하여 하였다. 이 실험에서는 75 그램의 열분해 가솔린 원료를 기-액 평형 증류기에 가하고, 원료와 증기 샘플을 취하여 분석하였다. 용매를 첨가할 때, 용매 : 원료의 비를 1:1(75 그램 첨가) 및 5:1(375 그램 첨가)로 하여 용매를 증류기에 가하였다. 평형에 도달한 후에 증축된 증기 샘플을 전환류 증축기 아래에 위치한 격막을 이용하여 소량 취하였다. 이 샘플을 분석하여 증기상중의 각 원료성분의 중량분율을 가스 크로마토그래피로 구하였다. 시험결과는 표 11에 요약되어 있다.

[표 11]

성분	화합물	A/B의 상대 휘발도		A/B의 상대 휘발도 용매 ¹ :원료 1:1 용매 ¹ :원료 5:1
		첨가없음	첨가없음	
A	o-크실렌	1.0	1.4	1.7
	톨루엔	3.1	3.6	4.5
	에틸벤젠	1.4	1.8	2.2
	p-크실렌	1.3	1.8	2.3
	2,5-디메틸티오펜	1.3	1.7	2.1
	디시클로펜타디엔	0.5	0.9	1.2
	6,6-디메틸풀벤	0.6	0.6	0.6
	비닐노르보르넨	1.3	2.5	3.8
	알릴벤젠	0.7	0.8	0.9
	B	스티렌		

<46> 1 : 추출제로서 슬풀란을 사용했음.

<47> 실시예 2에 나온 결과는 실시예 1에 나온 화합물인 2-피롤리디논에 대한 시험을 포함하고 있는 실시예 3에 나온 결과와 비교해 보면 소망의 분리가 o-크실렌과 스티렌 사이인 슬풀란을 추출제로 사용해서 나타난 결과와 동일한 결과를 나타내고 있다.

<48> 실시예 3

<49> 본 실시예는 추출제로서 2-피롤리디논을 사용하고 실시예 1에 기재된 원료 혼합물을 추출증류하는데 대한 것이다. 증류조작은 실시예 1에 기재된 바에 준하여 하였다. 이 실험에서는 75 그램의 열분해 가솔린 원료를 기액 평형 증류기에 가하고, 원료와 증기 샘플을 취하여 분석하였다. 용매를 첨가할 때, 용매 : 원료의 비를 1:1(75 그램 첨가) 및 5:1(375 그램 첨가)로 하여 용매를 증류기에 가하였다. 평형에 도달한 후에 응축된 증기 샘플을 전환류 응축기 아래에 위치한 격막을 이용하여 소량 취하였다. 이 샘플을 분석하여 증기상중의 각 원료성분의 중량분율을 가스 크로마토그래피로 구하였다. 시험결과는 표 111에 요약되어 있다.

[표 111]

성분	화합물	A/B의 상대 휘발도		A/B의 상대 휘발도 용매 ¹ :원료 1:1 용매 ¹ :원료 5:1
		첨가없음	첨가없음	
A	o-크실렌	1.0	1.4	1.7
	톨루엔	3.1	4.0	4.3
	에틸벤젠	1.4	1.8	2.2
	p-크실렌	1.3	1.8	2.2
	2,5-디메틸티오펜	1.3	1.7	2.0
	디시클로펜타디엔	0.5	0.8	1.1
	6,6-디메틸풀벤	0.6	0.6	0.7
	비닐노르보르넨	1.3	2.4	3.5
	알릴벤젠	0.7	0.8	0.9
	B	스티렌		

<52> 1 : 추출제로서 2-피롤리디논을 사용했음.

<53> 표 11와 표 111에 나온 시험결과에 근거하여 슬풀란과 2-피롤리디논 모두가 유사한 선택성을 나타내는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 슬풀란은 근접한 비점을 가진 방향족 탄화수소와 비방향족 탄화수소로부터 치환된 불포화 방향족 화합물, 특히 스티렌을 분리할 때 그 비점이 높기 때문에 바람직한 용매로서 선택된다.

<54> 실시예 4

<55> 본 실시예는 열분해 가솔린 원료로부터의 스티렌의 추출증류시에 용매로서의 물과 슬풀란의 혼합물의 사용에 대한 것이다.

<56>

본 실시예는 추출제로서 술플란과 물의 혼합물을 사용하고 실시에 1에 기재된 원료 혼합물을 추출증류하는데 대한 것이다. 증류조작은 실시예 1에 기재된 바에 준하여 하였다. 이 실험에서는 25 그램의 열분해 가솔린 원료를 기-액 평형 증류기에 가하고, 원료와 증기 샘플을 취하여 분석하였다. 용매를 첨가할 때, 용매 : 원료의 비를 5:1(125 그램 첨가) 및 10:1(250 그램 첨가)로 하여 용매를 증류기에 가하였다. 또한, 증류기에 물을 가하고 모든 원료비에서 3 중량%의 용매량으로 유지하였다. 평형에 도달한 후에 응축된 증기 샘플을 전환류 응축기 아래에 위치한 격막을 이용하여 소량 취하였다. 이 샘플을 분석하여 증기상증의 각 원료성분의 중량분율을 가스 크로마토그래피로 구하였다. 시험결과는 표 IV에 요약되어 있다.

<57>

[표 IV]

<58>

성분	화합물	A/B의 상대 휘발도	A/B의 상대 휘발도	A/B의 상대 휘발도
		첨가없음	용매 ¹ :원료 5:1	용매 ¹ :원료 10:1
A	o-크실렌	1.0	1.8	1.8
	톨루엔	2.9	4.6	4.2
	에틸벤젠	1.4	2.4	2.5
	p-크실렌	1.3	2.4	2.5
	2,5-디메틸티오펜	1.3	2.1	2.2
	디시클로펜타디엔	0.5	1.4	1.6
	6,6-디메틸풀벤	0.6	0.6	0.6
	비닐노르보르넨	1.3	4.4	4.9
	알릴벤젠	0.7	0.9	1.0
B	스티렌			

<59>

1 : 추출제로서 술플란 + 3% 물을 사용했음.

<60>

표 II와 표 IV에 나온 시험결과에 근거하여 술플란(테트라메틸렌 술플란)은 근접한 비점을 가진 방향족 탄화수소와 비방향족 탄화수소로부터 치환된 불포화 방향족 화합물, 특히 스티렌을 분리하기 위한 용매로서 물과의 혼합물인 경우에는 훨씬 효과적이라는 결론을 얻을 수 있다.

<61>

실시예 5

<62>

술플란과 물로 된 추출용매 혼합물을 선택, 사용하여 24 피이트의 스테인레스강제 편직금망 패킹(Goodloe Style #773)이 충전된 직경 3 인치의 스테인레스강제 추출 증류탑에서 파일롯 플랜트 시험을 실시하였다. 이 탑을 잘 보온하여 열손실을 방지하였다. 최대 열입력 용량이 4000 와트인 더블 루우프 열사이폰 리보일러(double loop thermosiphon reboiler)를 사용하여 탑속에서 액체를 비등시켰다. 응축기를 사용하여 상부 유출증기를 응축시켰다. 리시버(receiver)로부터의 응축액의 일부를 추출 증류탑의 상부로 되돌려 환류시키고, 리시버로부터 나머지 액을 취하여 추출 잔류물(raffinate)로서 취하였다. 추출 증류탑의 상세한 배치는 도 1에 나와 있다.

<63>

도 1에서 열분해 가솔린 원료(탄화수소 원료)를 펌프(2)로 원료공급 탱크(1)로부터 배관(1)을 통해 추출 증류탑(5)에다 45ml/min의 속도로 이송하였다. 열교환기(4)에서 스팀을 고온 기름(hot coil)으로 50°C로 가열(또는 스팀을 사용해도 좋음)한 후, 탑 저부로부터 14 피이트 떨어진 위치에 있는 추출 증류탑(5) 속으로 도입하였다. 원료 조성은 표 V에 나와 있다. 물을 0.1~0.3 중량% 함유한 술플란을 펌프(7)를 사용하여 탑의 저부로부터 21 피이트 떨어진 위치에 있는 추출 증류탑(5)에 배관(8)을 통해 공급하였다. 술플란을 435ml/min의 속도로 공급하고, 열교환기(9)에서 고온 기름으로 유출물을 59°C로 가열하였다. 탈염수(deionized water)를 펌프(21)를 사용하여 리보일러 바로 위에 있는 추출 증류탑(5)에 배관(22)을 통해 20ml/min의 속도로 도입하였다. 이 탑을 감압(65mmHg 절대압)하에서 조작하였고, 진공펌프를 사용하여 진공상태로 하였다.

<64>

리보일러에 대하여 약 3200~3500 와트를 사용하여 추출증류탑내에서 액체를 비등시켰다. 증기 배관(10)을 통해 추출 증류탑 5의 상부에서 추출 잔류물 증기를 배출하여 냉각기(11)에서 냉매로서의 글리콜/물 혼합액을 사용하여 응축시켰다. 응축된 액상의 추출 잔류물을 배관(11a)을 통해 탑정상부쪽의 리시버(receiver)(12)에 이송하여, 여기서 탄화수소와 물을 분리하였다. 탄화수소상(相)의 일부를 환류비 0.3 : 1.0에서 다시 탑으로 환류시키고 나머지를 증류 잔류물(37ml/min)로서 취하였다. 물상을 레벨 콘트롤에 의해 리시버(12)로부터 회수하였다. 정상상태 조작에서는 추출증류탑(5)내에서의 압력 저하가 16~18mmHg 부근이었다. 추출증류탑(5) 저부로부터의 추출액에는 술플란 99.3 중량%, 스티렌 0.68 중량%, o-크실렌 1ppmw 이하, 알릴벤젠 15ppmw 이하 및 물 0.1 중량% 미만을 함유하고 있었다. 추출증류된 액과 증류 잔류물의 조성은 표 V에 나와 있다.

<65>

술플란 용매를 도 2에 나온 스트립퍼(26)에서 회수하였다. 이 시스템은 스트립핑부에 6 피이트의 Gempak 4BG 파형(波形) 구조의 스테인레스강제 패킹과 정류부에 4 피이트의 Goodloe 스테인레스강제 편직금망 패킹(Style #779)이 충전된 직경 3인치의 탑; 오프셋 콘덴서 및 경사 분리기(decanter); 탑정 유출수 회수 시스템; 미정제(crude) 스티렌 환류 분리기(reflux splitter); 원료 예열, 계량 시스템; 및 스트립핑된 용매 회수 시스템으로 구성되어 있다.

<66> 도 2에 나온 바와 같이 추출 증류탑(5)으로부터의 추출액 유출물[부용매(富溶媒) : rich solvent]을 평프(24)에 의해 추출액 탱크(20)로부터 배관(23)을 통해 스트립터(26)로 공급하였다. 추출액의 공급속도는 700ml/min이었고, 스트립퍼(26)에 도입하기전에 열교환기(25)에서 93°C~95°C로 가열하였다. 물 탱크(27)로부터 배관(28)을 통해 약 75 그램/min의 물을 스팀 발생기(29)로 이송하여 200°C의 과열 스팀을 발생시킨후 스트립퍼(26)의 저부에 공급하였다. 케틀(kettle)의 용량은 12 리터이었고, 가열 맨틀(mantle)에 의해 160°C로 유지하였다. 이 스트립퍼의 조작 압력은 절대압으로 70mmHg이었다.

<67> 탑정(塔頂)으로부터의 증기를 배관(30)을 통해 제거하여 냉각기(31)에서 응축시킨 후, 탑정의 리시버(32)에 도입하여, 여기서 탄화수소상의 일부를 환류비 2:1에서 스트립퍼에다 환류시켰다. 나머지 응축액을 배관(35)을 통해 미정제 스티렌으로 하여 12~14ml/min의 속도로 배출하였다. 탑정의 스팀 응축액을 배관(35)을 통해 리시버(32)로부터 56~65ml/min의 속도로 배출하였다. 술풀란 99.8 중량%, 물 0.1~0.3 중량% 및 미량의 탄화수소를 함유한 빈용매[貧溶媒 : lean solvent]를 케틀로부터 배관(37)을 통해 배출하여 냉각기(38)에서 냉각한 다음, 680~690ml/min의 속도로 용기(39)에 공급하였다. 배관(34)으로부터의 미정제 스티렌에는 스티렌을 99.9 중량% 함유하고 있었다.

<68> 미정제 스티렌으로부터 미량의 중질(heavy) 성분을 제거하고 제품의 색상을 개선하기 위해 회분식 증류(batch distillation)를 하여 탑정 추출물에 대해 정제 스티렌을 증류하였다. 회분식 증류탑의 개략도는 도 3에 나와 있는데, 직경 3인치의 증류탑(40)을 사용하였다. 이 탑은 12 피이트의 Goodloe 스테인레스강제 편직금망 패킹(Style #773)을 가지고 있었고, 또한 인라인(in-line) 환류 분리기와 응축기(41), 탑정 유출물 회수 시스템(42) 및 리보일러 가열용 전기 가열 맨틀이 구비된 12 리터 용량의 케틀(43)을 구비하고 있었다. 환류비 5:1, 케틀 온도 75°C 및 증류탑 절대압력 49mmHg에서 순도 99.9%의 정제 스티렌을 증류탑 정상으로부터 회수하였다.

[표 V]

화합물	원료	탑정	탑저
디시클로펜타디엔	0.26	0.40	<1PPM
벤젠	0.22	0.23	<1PPM
톨루엔	35.81	36.54	<1PPM
비닐노르보르네	3.73	3.95	<1PPM
에틸벤젠	12.03	13.47	<1PPM
p-크실렌	2.97	3.13	<1PPM
m-크실렌	7.45	7.84	<1PPM
쿠멘	395PPM	431PPM	<1PPM
o-크실렌	4.52	5.79	<1PPM
스티렌	23.82	18.91	0.68
알릴벤젠	390PPM	573PPM	15PPM
물	0.076	<50PPM	0.0109
비방향족	8.93	9.57	<1PPM
2,5-디메틸티오펜	172PPM	195PPM	<1PPM
용매(술풀란)	0	0.37	99.3

<71> 도 4는 본 발명을 실시하기 위한 생산 공장의 평면 선도이다. 공장(50)의 바람직하지만 임의의 요소는 분류탑(51)인데, 여기에 열분해 가솔린이 배관(52)을 통해 공급되고, C₈의 경질분(輕質分)이 분리되어 탑으로부터 배관(53)을 통해 배출되고, C-7 및 더한층 경질분은 분류탑(51)으로부터 배관(54)을 통해 배출되며, C-9 및 중질분은 탑저로부터 배관(55)을 통해 배출된다.

<72> 바람직하겠으나 임의로 근접하게 분류(fractionation)된 C₈ 유출물을 배관(57)을 통해 수소첨가 장치(56)에 공급한다. 이 장치에서 일어나는 수소첨가 공정은 목적으로 하는 스티렌을 에틸벤젠으로 변환함이 없이 페닐아세틸렌 등의 아세틸렌계 화합물을 선택적으로 충분히 수소첨가 할 수 있을 정도로 원만하다. 이 단계는 임의적이므로 바이파스 배관(58)과 적당한 밸브를 설치하여 생략할 수 있다. 수소첨가 장치에서 나오는 유출물을 배관(59)을 통해 공급함과 아울러 배관(58)을 통해 얻은 스티렌 고함유물을 공급하거나, 기타의 소오스로부터 배관(60)을 통해 공급하여 추출 증류탑(61)속으로 도입한다. 이 탑(61)은 충전탑으로 도시되어 있다. 아래에서 설명하게 되는 공장의 각 부분으로부터 배관(62)을 통해 충전탑에 빈(貧)용매를 도입하는데, 스티렌 고함유 물질 공급위치 위의 지점에서 배관(60)을 통해 공급된다. 빈용매 입력 배관 도중에 설치된 히이터(63) 및 추출 증류탑 저부에 있는 리보일러 회로(63a)에 의해 충전탑에 열을 공급한다. 본 발명에서는 추출 증류 용매의 제2성분인 물을 배관(64)을 통해 추출 증류탑(61)속으로 도입한다.

<73> 추출 증류탑(61)에 있어서, 증류 조건을 빈용매와 물 성분에 의해 변경함으로써 스티렌은 탑속에서 아래로 흘러 부용매(rich solvent)와 더불어 탑저부의 배관(65)을 통해 탑으로부터 배출되는 한편, 기타의 방향족 및 비방향족 화합물은, 배관(66)을 통해 탑상부에서 증류된다. 유출물중의 방향족 화합물은 예컨대 에틸벤젠, 메타-, 오르то- 및 파라-크실렌 등의 C₈이 주성분이고, 탑정 유출물인 비방향족 화합물은 C-9 나프텐과 C-9 파라핀이 주성분이다. 배관(66)의 탑정 유출물은 응축기(67)를 통과하여 세파레이터

드럼(separator drum)(68)으로 도입되어, 여기서 일부는 배관(69)을 통해 배출되어 환류로서 피이드 백된다. 탑정 응축액의 나머지 유기물은 배관(70)을 통해 수소화 처리 장치(hydrotreater)(71)에 도입되어, 여기서 수소첨가되어 툴루엔/크실렌을 주성분으로 하는 혼합물을 생성한 후, 이 혼합물을 배관(72)을 통해 툴루엔/크실렌 추출 장치(도면에 도시않음)에 도입한다. 수소화 처리 장치의 수소는 배관(73)을 통해 공급된다. 물을 응축액 드럼(68)의 아래쪽 돌출부로부터 배관(74)을 통해 배출하여 물 드럼(75)에다 공급한다.

<74> 추출 증류탑(61)의 저부 배관(65)으로부터 나오는 스티렌 고함유 용매를 충전탑으로 도시한 용매 분리장치(76)에 공급한다. 분리에 필요한 열의 일부를 리보일러 회로(77)에 의해 탑에 공급한다. 용매 분리장치(76)에서는 용매와 스티렌을 분리하여, 스티렌을 탑정 배관(78)을 통해 분리장치로부터 배출한다. 응축기(79)를 통과시켜 응축액 드럼(80) 속에 도입한다. 응축액의 일부를 배출하여 배관(81)을 통해 스트립퍼탑(76) 상부에 환류로서 공급한다. 나머지 탄화수소 유출물을 배관(82)을 통해 스티렌 정제탑(83)에 공급한다. 응축액 드럼(80)의 아래쪽 돌출부로부터 배관(84)을 통해 물을 배출하여 물 드럼(75)에다 도입한다.

<75> 용매 분리 장치(76)에서 나오는 저부 유출물은 빈용매인데, 배관(90)을 통해 탑에서 배출되어 스팀 발생장치(91)를 통과하면서 열이 제거된 후에 배관(62)을 통해 추출 증류탑(61)으로 다시 공급된다. 용매 재생장치(92)에는 리보일러 회로(93)와 퍼어징(purging) 배관(94)이 설치되어 있으며, 빈용매 배관(90)으로부터는 축면 배출 배관(96)을 통해 약간의 빈용매를 받아들이고, 배관(95)을 통해서는 스팀 발생장치(91)로부터 스팀을 받아들인다. 용매 재생장치(92)의 배출물을 배관(97)을 통해 용매 분리장치의 저부속으로 다시 공급한다.

<76> 충전탑으로 도시되어 있는 스티렌 정제탑(83)에서는 분리되고 고도로 정제된 스티렌을 배관(82)을 통해 탑에 공급한다. 그리고 스티렌 보다 가벼운 것들을 배관(98)을 통해 탑정 유출물로서 취하여 응축기(99)를 통과시킨 후 응축액 드럼(100)에다 도입한다. 이렇게 하여 제거된 한가지 물질은 시클로펜타디엔(CPD)인데, 이것은 디시클로펜타디엔(DCPD)의 단량체이다. 이 단량체는 이량체화하여 DCPD를 생성하고, DCPD는 다시 분해하여 CPD를 생성하는 경향이 있다. CPD와 DCPD는 모두가 스티렌 생성물 중에 함유되면 유독하다. 보다 가벼운 탑정 유출물은 응축액 드럼(100)으로부터 배출되고, 그 일부는 배관(101)을 통하여 환류로서 다시 공급되며, 나머지는 배관(102)을 통하여 추출 증류탑(61)으로 다시 공급된다. 탑(83)의 저부에 리보일러 회로(103)를 설치하여 탑을 조업하기 위한 열을 공급한다. 정제탑(83)으로부터 나오는 저부 유출물을 배관(104)을 통해 배출하는데, 여기에는 미량의 고비점 방향족 탄화수소, 미량의 폴리스티렌 및 소량의 기타 탄화수소와 미량의 용매가 잔존하여 함유되어 있다. 이들을 용매 회수탑(105)에서 처리하여 그 탑정 유출물을 배관(106)을 통해 C₈/C₉ 분리 장치(106)쪽으로 보내고, 탑저부 유출물을 배관(107)을 통하여 물분리 장치(108)로 보낸다. 물 드럼(75)으로부터 나오는 물의 일부를 다시 추출 증류탑(61)의 저부에 공급하고, 일부를 용매 회수탑(105)의 상부에 공급한다. 물 분리탑(108)에는 리보일러 회로가 구성되어 있으며, 물 분리장치에서 나오는 상부 유출물을 추출 증류탑의 상부로부터 배관(66)을 통해 나오는 탑정 유출물과 합류하도록 다시 복귀시키는 한편, 물 분리장치의 저부 유출물을 보일러(91)에 공급한다.

<77> 모든 분류탑을 진공하에 작동시켜 각 물질의 비점을 저하시키는 것이 바람직하다.

<78> 본 발명의 개시내용의 범위와 특허청구의 범위를 일탈하지 않는한, 상기 범위내에서 여러가지 용도와 조건에 대해 타당한 변화, 변경 및 적용을 할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(가) 스티렌 및 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소를 함유한 원료를 단일 증류탑에 공급하고,

(나) 상기 증류탑속으로 프로필렌 카보네이트, 술플란(테트라메틸렌 술플란), 메틸 카르비톨, 1-메틸-2-피롤리디논, 2-피롤리디논 및 이들의 혼합물로 된 군으로부터 선택되는, 물을 함유하지 아니한 제1성분과 물로서의 제2성분으로 된 2성분계 추출용매를 공급하고, 상기 2성분계 용매중의 두가지 성분을, 상기 단일 증류탑을 따라 있는 상이한 위치에서 독립하여 별도로 상기 증류탑속으로 공급하며,

(다) 상기 증류탑속에서 상기 추출용매 존재하에 상기 원료를 증류하여,

(1) 상기 증류탑에 공급된 용매에 비하여 스티렌 함량이 비교적 많은 용매 분류물과,

(2) 상기 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소를 함유하며 상기 원료에 비하여 스티렌 함량이 비교적 빈약한 탑정(塔頂) 분류물을 생성시킨 후,

(라) 상기 증류탑으로부터 용매 분류물을 배출하고,

(마) 상기 증류탑으로부터 탑정 분류물을 배출함으로써, 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소와 스티렌을 함유한 원료로부터 스티렌을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 원료가 열분해 가솔린을 분류(fractionation)하여 상기 증류탑에 공급된 원료를 구성하는 탄소수 8개의 탄화수소를 주성분으로 하는 C₈ 유분을 생성시킴으로써 생성되는 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 원료는, 열분해 가솔린을 분류(fractionation)하여 상기 증류탑에 공급된 원료를 구성하는 탄소수 8개의 탄화수소를 주성분으로 하는 C₈ 유분을 생성시킴으로써 생성되는 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 C₈ 유분을 상기 증류탑에 공급하기 전에 수소첨가함으로써, 함유된 아세틸렌계 화합물을 수소첨가하는 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 C₈ 유분의 수소첨가는 실질적인 양의 스티렌을 에틸벤젠으로 변환하지 아니하는 조건하에서 실시하는 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 용매 분류물을 스트립핑대(stripping zone)에 공급하고, 빈(貧)용매 저부 유출물을 구성하는 용매로부터 스티렌, 상기 방향족 또는 비방향족 탄화수소의 일부 및 물을 분리하여 스트립퍼 정부(頂部) 유출물로서 얻고, 용매를 상기 2성분계 추출용매의 제1성분으로 하여 상기 증류탑속으로 순환시키는 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 원료에 대한 상기 2성분계 추출 용매의 중량비가 약 1:1~약 20:1의 범위인 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 원료를 약 100°C~약 180°C의 범위내의 온도에서 비등시키는 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 스티렌의 비점과 상기한 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소의 비점이 약 0.1°C~약 10°C의 차이가 나는 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 2성분계 추출용매의 상기 제2성분을 상기 증류탑의 저부에서 상기 증류탑에다 공급하는 제조방법.

청구항 11

(가) 스티렌 및 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소를 함유한 원료를 단일 증류탑에 공급하고,

(나) 상기 증류탑속으로 프로필렌 카보네이트, 술플란 (테트라메틸렌 술픈), 메틸 카르비톨, 1-메틸-2-피롤리디논, 2-피롤리디논 및 이들의 혼합물로 된 군으로부터 선택되는, 물을 함유하지 아니한 제1성분과 물로서의 제2성분으로 된 2성분계 추출용매를 공급하고, 상기 2성분계 용매중의 두가지 성분을, 상기 단일 증류탑을 따라 있는 상이한 위치에서 독립하여 별도로 상기 증류탑속으로 공급하며,

(다) 상기 증류탑속에서 상기 추출용매 존재하에 상기 원료를 증류하여,

(1) 상기 증류탑에 공급된 용매에 비하여 스티렌 함량이 비교적 많은 용매 분류물과,

(2) 상기 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소를 함유하여 상기 원료에 비하여 스티렌 함량이 비교적 빈약한 탑정(塔頂) 분류물을 생성시킨 후,

(라) 상기 증류탑으로부터 용매 분류물을 배출하고,

(마) 상기 증류탑으로부터 탑정 분류물을 배출하며, 그리고

상기 탑정 분류물의 적어도 일부를 수소첨가하여 톨루엔과 크실렌을 함유한 혼합물을 생성시킴으로써, 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소와 스티렌을 함유한 원료로부터 스티렌을 제조하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 2성분계 추출용매의 상기 제2성분을 상기 증류탑의 저부에서 상기 증류탑에다 공급하는 제조방법.

청구항 13

(가) 스티렌 및 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소를 함유한 원료를 단일 증류탑에 공급하고,

(나) 상기 증류탑속으로 프로필렌 카보네이트, 술플란 (테트라메틸렌 술픈), 메틸 카르비톨, 1-메틸-2-피롤리디논, 2-피롤리디논 및 이들의 혼합물로 된 군으로부터 선택되는, 물을 함유하지 아니한 제1성분과 물로서의 제2성분으로 된 2성분계 추출용매를 공급하고, 상기 2성분계 용매중의 두가지 성분을, 상기 단일 증류탑을 따라 있는 상이한 위치에서 독립하여 별도로 상기 증류탑속으로 공급하며,

(다) 상기 증류탑속에서 상기 추출용매 존재하에 상기 원료를 증류하여,

(1) 상기 증류탑에 공급된 용매에 비하여 스티렌 함량이 비교적 많은 용매 분류물과,

(2) 상기 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소를 함유하여 상기 원료

에 비하여 스티렌 함량이 비교적 빈약한 탑정(塔頂) 분류물을 생성시킨 후,

- (라) 상기 종류탑으로부터 용매 분류물을 배출하고,
- (마) 상기 종류탑으로부터 탑정 분류물을 배출하며, 그리고

상기 용매 분류물을 스트립핑대에 공급하고, 빈(貧)용매 저부 유출물을 구성하는 용매로부터 스티렌, 상기 방향족 또는 비방향족 탄화수소의 일부 및 물을 분리하여 스트립퍼 정부(頂部) 유출물로서 얻고, 용매를 상기 2성분계 추출용매의 제1성분으로 하여 상기 종류탑으로 순환시키고, 또한

상기 스트립퍼 정부 유출물을 스티렌 정제대에 공급하여, 여기서 시클로펜타디엔을 포함한 탄화수소 성분들과 물을 분리함으로써 스티렌 정제탑의 탑정부 유출물을 얻고, 정제된 스티렌을 분리하여 스티렌 정제탑의 탑측면부 유출물로서 얻으며, 상기 추출종류 용매중의 제1성분 약간을 함유한 스티렌 정제탑 탑저부 유출물을 상기 스티렌 정제대에서 생성시킴으로써, 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소와 스티렌을 함유한 원료로부터 스티렌을 제조하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 스티렌 정제탑 탑저부 유출물을 처리하여 상기 추출종류 용매의 제1성분의 일부를 회수하고, 상기 공정에서 재사용하는 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 추출종류탑, 상기 스트립핑대 및 상기 스티렌 정제대로부터 나오는 탑정부 유출물로부터 물을 분리하고, 상기 2성분계 추출용매의 상기 제2성분의 적어도 일부로 하여 상기 종류탑으로 순환시키는 제조방법.

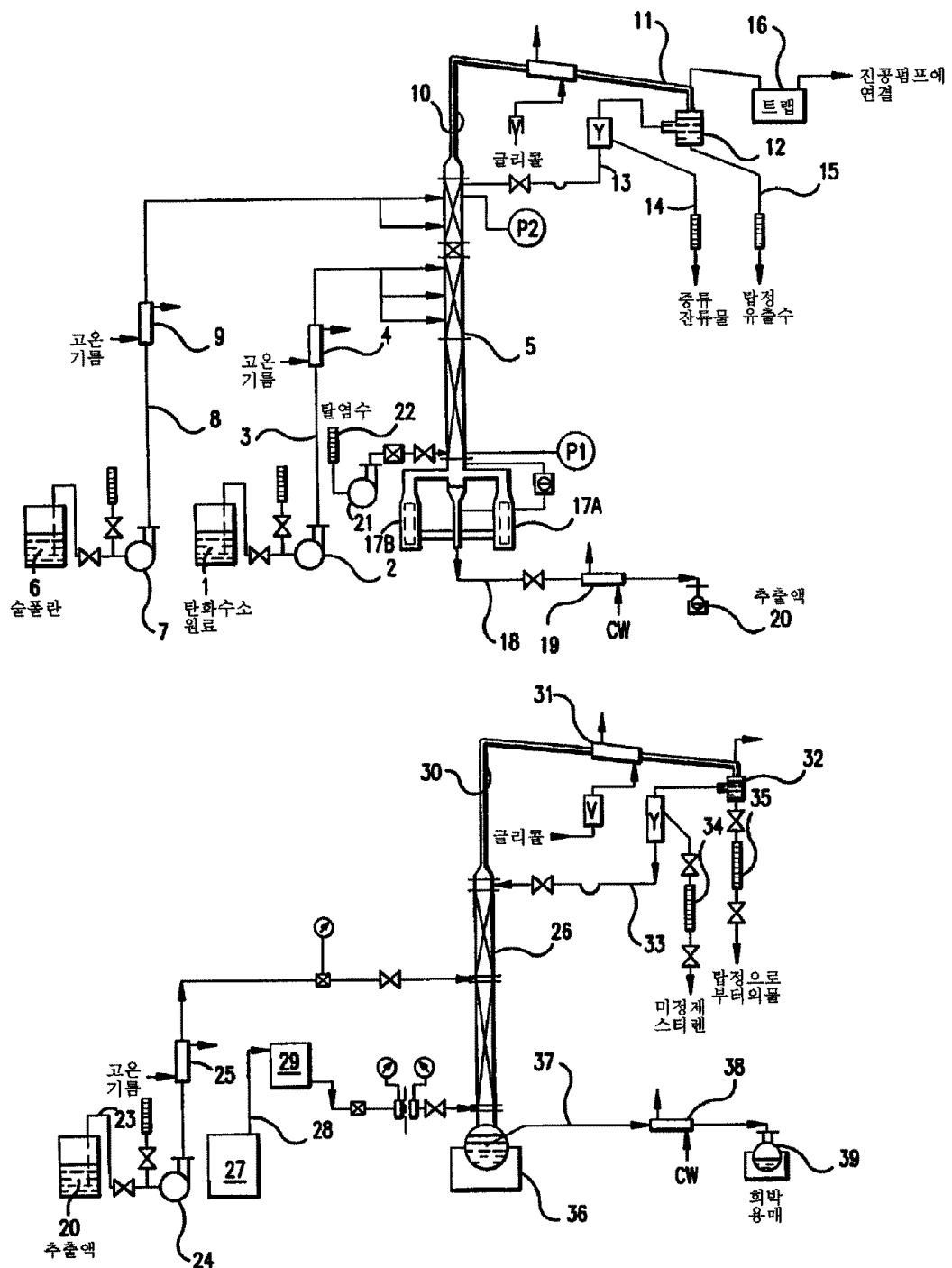
청구항 16

제13항에 있어서, 2성분계 추출용매의 상기 제2성분을 상기 종류탑의 저부에서 상기 종류탑에다 공급하는 제조방법.

요약

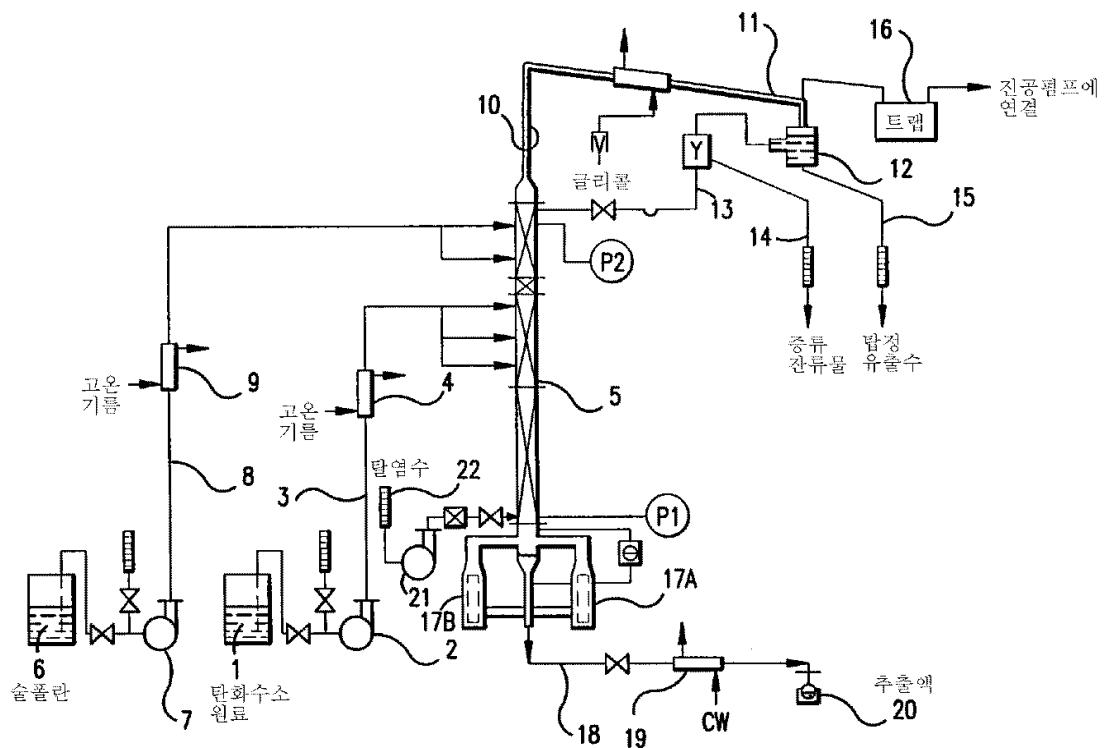
(가) 솔풀란(테트라메틸렌 솔폰) 및 (나) 물로 된 추출용매 혼합물을 사용하여 근접한 비점을 가진 1종 이상의 방향족 또는 비방향족 탄화수소를 함유한 열분해 가솔린 혼합물로부터 1종 이상의 치환된 불포화 방향족 탄화수소를 분리하는 추출종류법.

대표도

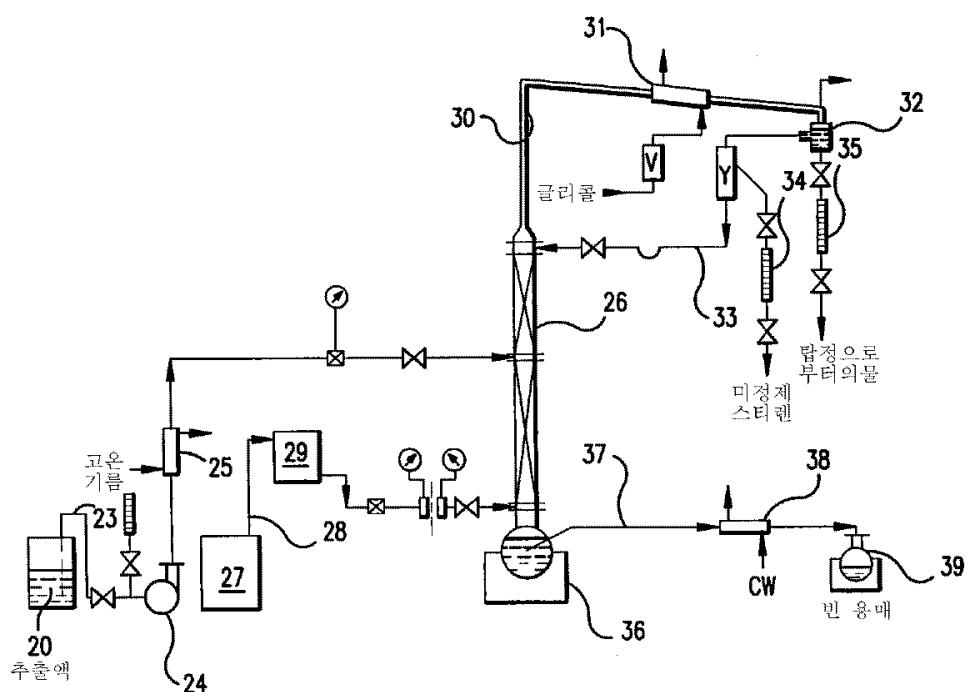


도면

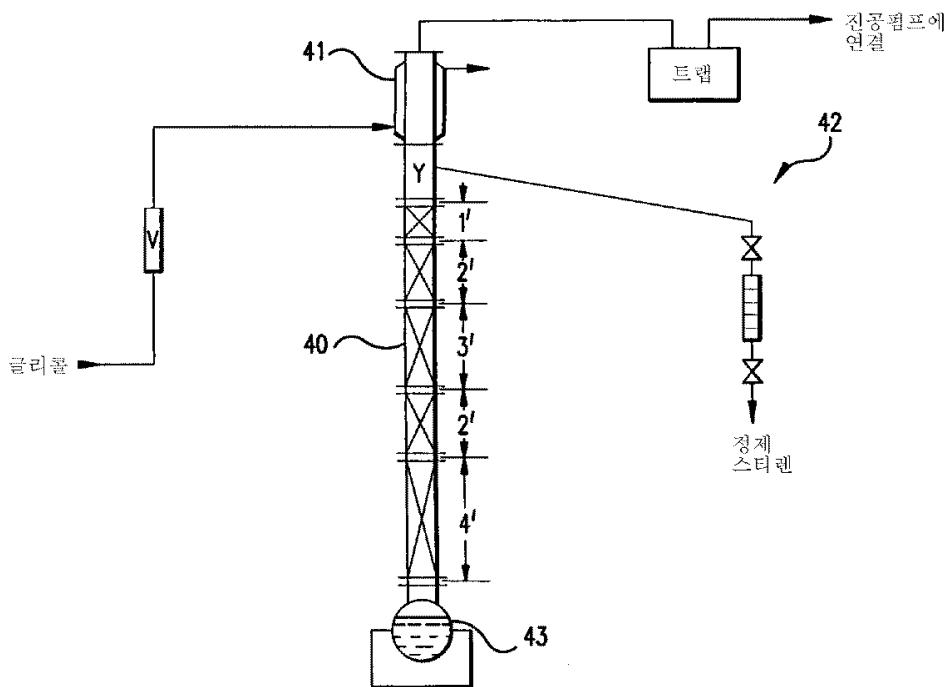
도면1



도면2



도면3



도면4

