

2-부텐으로부터 위치 이성화 반응을 통한 선택적 1-부텐의 제조 공정

고민수[†] · 전종기* · 조정호* · 이성준 · 이재호

SK에너지
305-712 대전광역시 유성구 원촌동 140-1
*공주대학교 화학공학부
314-701 충남 공주시 신관동 182
(2008년 3월 25일 접수, 2008년 5월 6일 채택)

Process of the Selective Production of 1-Butene through Positional Isomerization from 2-Butenes

MinSu Ko[†], Jong-Ki Jeon*, Jungho Cho*, Seong Jun Lee and Jae Ho Lee

Chemicals R&D Center, SKenergy, 140-1, Wonchon-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-712, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 182, Shinkwan-dong, Gongju, Chungnam 314-701, Korea

(Received 25 March 2008; accepted 6 May 2008)

요 약

C4 잔사유 III는 올레핀의 함량이 높음에도 불구하고 이를 활용할 방법이 그리 많지 않다. 대부분 수소화반응을 통하여 부탄으로 전환하여 LPG로 판매하고 있다. C4 잔사유 III는 매우 적은 이소부텐 및 이소부탄을 포함한 2-부텐이 농후한 유분으로, 이 유분 중 2-부텐은 400~600 °C에서 소성시켜 제조한 에타 알루미늄이나 촉매로 이성화하여 열역학적 평형 수율 근처에서 선택적 위치 이성화시켜 1-부텐으로 전환된다. 전체 공정은 이성화 반응기, 고선택적으로 1-부텐으로 전환시킨 유분을 농축하고 반응물을 제조하는 1-부텐 분리탑과 고순도의 1-부텐 컬럼으로 공정으로 구성되어 있다. 1-부텐 생산량은 종래의 분리에 의한 것보다 40~60 wt% 증가한다.

Abstract – There is not much method of using C4 Raffinate III, despite having high olefin contents. The majority of the C4 Raffinate III have been converted into n-butane through hydrogenation, and sold as LPG. The C4 Raffinate III is rich 2-butenes with very low isobutene and isobutene contents. The 2-butenes are converted into 1-butene in the vicinity of thermodynamic equilibrium yield through positional isomerization with n-alumina catalyst calcinated at 400–600 °C. The overall process is composed of isomerization-reactor, de-1-buteneizer to prepare the reactants and to enrich reactive products, and 1-butene column to product a high purity 1-butene. The production of 1-butene increases by 40–60 wt% with the selective positional isomerization from the existing separation method.

Key words: C4 Raffinate III, Butene, Isomerization

1. 서 론

1-부텐은 매년 3~4%의 수요 성장율을 가지고 있으며, HDPE 혹은 LLDPE의 공중합을 위한 단량체로 사용되고 있다. 최근 고유가에 의한 나프타 가격 상승 및 나프타 분해공정의 가동률 하락 등으로 1-부텐의 수급 불균형으로 가격이 상승하는 추세이다. 중동의 에탄 분해공정 및 전 세계 유동층분해공정(FCC)의 신증설은 급속도로 진행되고 있다. 에탄 분해공정은 다량의 에틸렌이 생산되어지나, C4 유분이 나오지 않으며, 유동층분해반응(FCC)은 가솔린 혹은 프로필렌 모드로 운전됨에 따라, 생성된 C4 유분을 알킬레이트화 하

여 가솔린의 옥탄가 향상제로 사용되어 더욱 나프타 분해공정의 가동률을 낮추고 있다. 이로 인하여 C4 유분의 전체적인 부족을 겪고 있다.

일반적으로 C4 잔사유, Raw C4(부타디엔, 이소부텐, 1-부텐, 2-부텐, 부탄, 이소부탄 혼합물)는 나프타 분해공정으로부터 나오는 유분 중에서 1,3-부타디엔을 분리한 후, 나오는 유분을 C4 잔사유 I(이소부텐, 1-부텐, 2-부텐, 부탄, 이소부탄 혼합물)이라 하고, 이중 이소부텐을 메탄올과 반응시켜 MTBE(methyl tertiary butyl ether)를 제조하고 난 후에 남은 C4 잔사유 II(1-부텐, 2-부텐, 부탄, 이소부탄 혼합물)로부터 미량의 부타디엔을 제거하기 위해 선택적 수첨 반응기에 도입한다. 상기 수첨반응기를 거쳐 부타디엔이 제거된 유분을 C4 잔사유 2.5라 하며, 이 유분을 이소부탄 분리탑(deisobutanizer)에 도입하여 탑상으로 이소부탄을 제거하고 탑저 유

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kms0506@skenergy.com

[‡]이 논문은 인하대학교 정성택 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

분은 1-부텐 증류탑에 도입하여 탑상으로 고순도의 1-부텐을 99 wt% 이상으로 회수하고, 탑저로 C4 잔사유 C4 잔사유 III(1-부텐, 2-부텐, 부탄 혼합물)를 얻어 이소부탄 분리탑의 탑상유분과 함께 수첨 반응을 통하여 LPG를 제조한다[1].

C4 잔사유 III 활용도는 올레핀과 파라핀으로 분리하여 올레핀을 98wt% 이상 농축시킨 후 MEK(methyl ethyl ketone)를 제조하거나 산화탈수소로 1,3-부타디엔 제조에 사용된다. 그러나 생산량 대비 상당한 투자비가 들어 경제성이 없을 경우가 많다. 또한 2-부텐을 cis와 trans로 분리하기엔 상대휘발도가 작아 증류로도 쉽지 않다. 그래서 규모가 작은 경우엔 차라리 2-부텐을 1-부텐으로 선택적 위치 이성화시켜 1-부텐 생산량을 극대화 하는 것이 바람직하다.

기술적으로 2-부텐을 위치 이성화시켜 1-부텐으로 전환시키더라도 이소부탄이나 이소부틸렌이 생성되면 고순도의 1-부텐을 제조시 이를 제거하는 공정이 별도로 필요하다. 그러므로 2-부텐을 위치 이성화하는 동안 이소부탄이나 이소부틸렌이 생성되지 않아야 한다. 이로 인하여 2-부텐의 이성화 공정이 널리 상용화되지 못한 점이다.

일반적으로 C4 혼합물을 반응을 통해 다른 C4 혼합물로 전환시 열역학적 평형 수율 이상으로 얻을 수 없다. 또한, 2-부텐이 1-부텐보다 열역학적으로 안정하여, 2-부텐을 1-부텐으로 전환시 고온이 유리하다[2-4].

문헌상 2-부텐으로 1-부텐 이성화 촉매 및 공정을 살펴보면 다음과 같다. 산화 망간을 알루미늄에 담지시킨 촉매를 사용하여 고정층 반응기에서 순수한 2-부텐을 이성화 반응을 통하여 1-부텐을 제조하였다. 반응온도는 370~510 °C이고, 압력은 상압이며, 공간속도(LHSV)는 2 hr⁻¹ 이었다. 2-부텐의 전환율 29.6%, 1-부텐의 선택도 98%의 결과를 보였으나, 공간속도가 너무 낮아 생산성이 떨어지며, 또한 상기 문헌에서 사용된 에타 알루미늄이나 이소부텐이 생성되어 1-부텐 분리공정에서 사용할 수 없는 단점을 가지고 있다[5].

다른방법으로는 C4 잔사유 II를 선택적 수소화 반응(D)으로 아세틸렌과 부타디엔류를 제거하고, 두 개의 증류탑이 연속으로 구성된 1-부텐 공정(A)에 도입하여, 나오는 C4 잔사유 III을 올레핀/파라핀 분리공정(B)에 도입한 후, 올레핀 유분만을 이성화 공정(C)에서 2-부텐을 1-부텐으로 이성화시키는 방법이 있다. 이 이성화된 유분이 선택적 수소화 반응에 도입되는 순환공정으로 이루어져 있다(D → A → B → C → D). 또한, 각 공정을 순서를 바꾸어 D → B → A → C → D로 구성된 공정도 제안하였다[6]. 또한, 여기서 이성화 반응에는 실리케이트화 알루미늄을 산화나트륨으로 변형시킨 촉매를 사용하였다. 그러나 1-부텐의 선택도가 낮아 반응생성물을 선택적 수소화 반응에 도입해야 하므로 장치의 크기가 커지는 단점을 보유하고 있다.

2-부텐 이성화 반응의 열역학적 제한을 극복하기 위하여 파라듐 촉매(PdO/Al₂O₃)을 사용하는 Hydro-isomerization 공정과 증류 공정을 혼합한 공정을 제안하였다[7]. Hydro-isomerization 반응은 7 bar, 75 °C에서 이루어지며, 전체적으로 전환율 64%, 선택도 99%이다. 그러나 낮은 온도에서 수행되어 반응 시스템 자체의 전환율이 낮아 전반적으로 분리부의 장치가 커지고, 이소부탄이 제거되지 않아 제품 사양을 맞추기 어렵다는 단점을 가지고 있다.

본 연구에서는 4.3 bar, 450 °C에서 이성화 반응이 이루어지며, 400~600 °C에서 소성된 에타 알루미늄 촉매를 사용하였다[8, 9]. 특정 온도에서 소성된 촉매를 활용하여 상용촉매를 제작하여 반응평가를 수행하였으며, 이 반응 결과를 토대로 화학평형식 구한 후 공

정을 합성하였다. 증류를 통하여 이성화 반응물을 제조하고, 1-부텐을 농축하는 컬럼과 고순도의 1-부텐을 제조하는 공정을 Aspen Plus를 활용하여 공정 모사를 수행하였다[10].

2. 공정개요

2-1. 촉매 및 이성화 반응공정

본 이성화 반응에 사용된 에타 알루미늄 촉매는 표면에 약한 산성을 지닌 하이드록실기를 갖는 반면 강한 산성을 띠는 루이스 산점은 거의 없는 특징을 보유하고 있어 2-부텐의 위치 이성화 반응시 부반응이 일어날 가능성이 매우 낮다는 장점이 있다. 촉매 제조시에 알루미늄 전구체는 증류수에 1:150~250의 몰비로 반응시키고 이를 여과하고 건조시킨 후 400~600 °C에서 소성시켜 만든다.

2-부텐에 대한 이성화 반응은 450 °C에서 수행되는데, 반응온도가 350 °C 미만이면 반응활성이 낮아지고, 550 °C를 초과하면 알루미늄 촉매 구조에 변화가 와서 반응 활성이 낮아 질 수 있다. 또한 유량과 촉매의 비는 WHSV(weight hourly space velocity)로 18~70 hr⁻¹이며, 작으면 부반응으로 인하여 선택도가 감소할 수 있고, 너무 크면 접촉시간이 너무 짧아서 활성이 낮아질 수 있다.

이성화 반응기는 Fixed-Bed이며, 기상에서 반응된다. 1-부텐 분리탑의 탑저 펌프로 반응기로 도입되는 압력 4.3 bar로 조절하고, 반응기 출구 유분과 열교환 후 320 °C로 올린 후, 두 번째 열교환기를 통하여 450 °C로 맞추어 반응기로 도입한다.

2-2. 분리공정

2-부텐의 이성화 반응의 반응물로 사용 가능한 유분은 이소부텐 및 이소부탄이 매우 적으면서 2-부텐이 농후(75~95 wt%)한 유분이며, 이는 C4 잔사유 II를 흡착이나 추출증류로 올레핀을 분리한 후, 1-부텐을 회수하고 남은 C4 유분, 혹은 C4 잔사유 III을 흡착이나 추출증류로 올레핀만 분리한 유분이거나, C4 잔사유 III이다.

본 연구에서는 1-부텐이 농후한 유분 및 반응기 도입 유분을 만들기 위하여 1-부텐 분리탑(de-1-butenizer)이 사용된다. 이성화 반응에 도입되는 유분은 이론적으로는 1-부텐의 함량이 열역학적 평형 조성 미만인 유분이면 가능하나, 경제적인 측면이나, 열역학적 측면에서는 1-부텐 함량이 낮을수록 유리하다. 2-부텐은 1-부텐보다 열역학적으로 더 안정하기 때문에, 2-부텐을 이성화하여 1-부텐을 제조시에는 수율을 증가시키기 위해서 고온반응이 합리적이다. 대략 1 bar, 450 °C에서 1-부텐의 열역학적 평형 조성은 대략 26~28 wt% 이므로 반응기에 도입되는 유분의 1-부텐 함량이 적을수록 효과적이다. 따라서 바람직하게는 1-부텐의 함량이 10 wt% 이하의 유분을 사용가능하나, 1-부텐의 함량이 2 wt% 이하인 것을 사용한다.

Fig. 1에서, C4 잔사유 II를 흡착 혹은 추출증류를 활용하여 C4 올레핀과 파라핀 유분으로 분리하고, 올레핀 유분(1)을 1-부텐 분리 증류탑(C2)의 탑상유분(5)과 합쳐진 유분(2)을 1-부텐 증류탑(C1)으로 도입한다. 115단을 가지고 있는 1-부텐 증류탑(C1)은 높은 환류비로 운전되고 탑상으로 99.3 wt% 이상의 고순도 1-부텐을 생산한다.

1-부텐 증류탑(C1)의 탑저로는 15 wt% 미만의 1-부텐을 함유한 2-부텐 유분(4)을 얻어, 78단을 가지고 있는 1-부텐 분리탑 (C2)의 중간에 도입한다. 또한 이성화 반응기(R1)에 나온 반응 생성물(11)을 1-부텐 분리탑(C2)의 탑저에서 나온 일부 유분과 열교환 후

1-부텐 분리탑(C2)의 중간에 도입한다. 1-부텐 분리탑(C2)의 탑상유분(5)은 1-부텐 증류탑(C1)으로 재순환 시키고, 탑저 유분(6) 중 일정 비율(7), 즉 1-부텐 분리탑(C2)의 탑저 유분(6)중 이성화 반응기로 도입하는 유분의 질량비는 0.1 내지 0.7이며, 나머지(8)는 수첨 반응시켜 LPG로 전환시킨다. 여기서 1-부텐 분리 증류탑(C2)의 탑저유분 중 1-부텐의 함량은 2 wt% 이하가 되어야 한다.

1-부텐 분리 증류탑의 탑저유분 중 반응기로 도입되는 유분(7)은 열교환기(H1)에서 열교환하여 유분(12)의 온도를 조절한다. 열교환된 유분(9)은 반응에 필요한 온도로 승온시키기 위해 열교환기(H2)를 거쳐 이성화 반응기(R1)에 도입되어, 2-부텐을 선택적으로 1-부텐으로 위치 이성화시킨다.

1-부텐 컬럼은 단수가 115단이며, 환류비는 8~15 사이로 운전하고, 1-부텐이 99.4 wt% 이상이며, 1-부텐의 탑저유분에는 1-부텐 함량이 10 wt% 이하로 조절한다. 이 컬럼의 특징은 탑상 유분은 기상에서 압축기로 압축 후, 압축된 유분은 재비기와 열교환하여 열을 회수한다. 그리고 나머지는 응축하여 일부는 1-부텐 컬럼 상단으로 환류시키고 나머지는 1-부텐으로 얻는다. 1-부텐의 탑저 유분은 1-부텐 분리탑의 피드이며, 1-부텐 분리탑은 80단이며, 환류비는 9~11 사이에서 운전되며, 탑상 유분으로 반응기 출구 및 피드 유분 중의 1-부텐의 95 wt%을 회수하여 이 컬럼의 탑저 유분에 1-부텐의 함량을 2 wt% 이하로 유지하여야 한다.

본 연구에서는 출발 유분(1)으로 i) C4 잔사유 II를 흡착 혹은 추출증류로 얻을 수 있는 C4 올레핀 유분과 ii) C4 잔사유 II를 이소부탄 분리탑(deisobutanizer)로 이소부탄을 제거하여 얻을 수 있는 C4 올레핀 유분 모두를 사용하였다. 일반적인 C4 잔사유 II의 조성 범위는 Table 1과 같다.

이성화 반응 미적용시 출발물질로 전자를 사용할 경우, 1-부텐 생산량이 후자보다는 24.7% 크며, 이성화 반응 적용시(1-부텐 분리 증류탑(C2)의 탑저 유분(6)중 반응기로 도입하는 유분의 질량비를 0.6로 한 경우에는 전자를 사용할 경우가 15.8% 크다. 즉 C4 잔사유 2.5를 흡착 혹은 추출증류를 통하여 C4 올레핀 성분을 극대화(80 wt% 이상)하고, 2-부텐으로 선택적 1-부텐 이성화 반응 및 분리

Table 1. Composition range of C4 raffinate II

Components	Contents Range in C4 Raffinate II (wt%)
Cyclopropane	0.02~0.03
Propylene	0.06~0.11
Methylcyclopropane	0.05~0.09
n-Butane	10~13
Isobutane	2~3
Cyclobutane	0.1~0.6
1-Butene	48~58
Isobutylene	0.1~0.3
Trans-2-Butene	15~22
Cis-2-Butene	8~14
Butadienes	1~15 ppm
C5+	0.005~0.02

공정을 적용할 경우 C4 잔사유 II을 종래 두 개의 증류탑(첫 번째 이소부탄 분리탑(deisobutanizer), 두 번째 1-부텐 증류탑(1-butene column))으로 생산되는 1-부텐 양보다도 79.6%의 증산을 기대할 수 있다. 이 뿐만 아니라, 2-부텐 수첨반응을 통하여 저가의 원료인 LPG로 전환하기 위해 수첨 반응을 위해 사용되는 수소 사용량을 감소시킬 수 있다.

본 연구에서는 상기 반응조건을 활용하여 99.3 wt% 이상의 고순도로 1-부텐을 분리하는 공정과 반응기에 도입되는 2-부텐 90 wt% 함량의 유분을 제조하는 공정은 상용 공정모사기인 ASPEN PLUS를 이용하였다. 화학반응 속도에 대한 정보는 실험을 통하여 얻었으며, 기존 1-부텐 제조 공정을 모사하여 얻어진 열역학적 파라미터를 활용하여 연구에서 사용된 분리 공정을 모사하였다.

3. 연구결과

3-1. 촉매 제조

1차 증류수 100 mol(1,800 m)를 준비하여 냉장 보관하고, 알루미늄 트리-세컨더리-부톡사이드 0.5 mol(123.0 g)을 준비한다. 냉장한 물이 있는 비커에 알루미늄 트리-세컨더리-부톡사이드를 조금씩 떨어뜨리면서 저어 준다. 1시간 동안 더 저어 준 후, 상온에서 1일 동안 놓아 둔 후에, 여과한 후 오븐에서 24시간 동안 건조하여 남아 있는 물을 제거하고 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 및 800 °C에서 4시간 동안 소성하여, 30.0 g의 에타 알루미늄 촉매를 수득하였다. 제조된 촉매를 고정층 반응기에 0.13 g 넣은 후 순수한 2-부텐을 공급하여 2-부텐 이성화 반응 실험을 실시하였다. 이 때 반응기의 온도는 450 °C, 반응 압력은 5 bar이며, 2-부텐의 WHSV는 70 hr⁻¹이었다. 생성물을 분석한 결과, 2-부텐의 전환율은 25.6%, 1-부텐의 선택도 99.9%, 1-부텐의 수율은 25.6%이었다. 이를 활용하여 평형 전환율을 계산하였다. 또한 이를 공정모사에 적용하기 위해 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson(LHHW) 화학평형 반응식으로 전환하여 사용하였다.

$$\begin{aligned} \text{전환율}(\%) &= \text{소비된 2-부텐의 중량/공급한 2-부텐의 중량} \times 100 \\ \text{선택도}(\%) &= \text{생성된 1-부텐의 중량/소비된 2-부텐 중량} \times 100 \\ \text{수율}(\%) &= \text{전환율} \times \text{선택도}/100 \end{aligned}$$

촉매를 위 반응 조건에서 2-부텐 전환율, 1-부텐의 선택도, 표면적 변화를 측정하였으며, 그 결과를 하기 Table 2에 제시하였다.

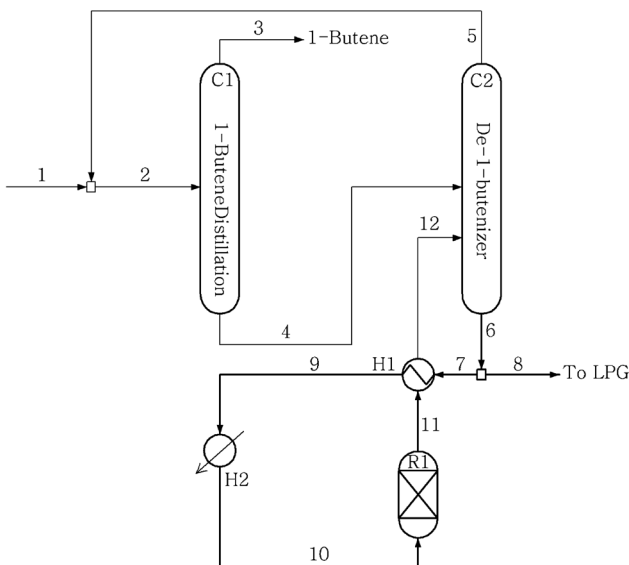


Fig. 1. Schematic diagram of the overall process for the selective positional isomerization.

Table 2. The results of reactive performance

Calcination Temperature, °C	Surface Area, m ² /g	2-Butenes Conversion, %	1-Butene Selectivity, %
400	623	24.1	99.7
500	443	24.9	99.7
600	282	25.6	99.9
700	239	18.8	99.8
800	189	14.2	89.5

3-2. C4 잔사유를 활용한 이성화반응 및 증류공정 모사

출발 유분(1)은 실제 석유화학공장의 C4 잔사유 II를 흡착 혹은 추출증류로 처리한 올레핀 농후 유분 및 C4 잔사유 II를 이소부탄 분리탑(deisobutanizer)의 탑저 유분을 출발 유분으로 이성화 반응기가 설치하지 않고, 1-부텐 컬럼을 통해 탑상으로 고순도 1-부텐을 얻고, 탑저로 얻는 유분(4)에 대하여 두 가지 경우로 공정모사가 수행되었다. 이에 대한 출발물질의 조성(1)과 1-부텐 증류탑 탑저 유분의 조성(4)은 Table 3에 제시하였다.

위 두 가지 출발물질을 토대로 이성화 반응기를 사용한 경우에 대한 결과는 다음과 같다. 첫 번째로 실제 석유화학공장의 C4 잔사유 II를 흡착 혹은 추출증류로 처리한 올레핀 농후 유분으로 공정모사를 수행하였다. 이 출발유분(1)은 2-부텐 함량은 33.1 wt%이며, 올레핀 함량은 97.3 wt%이다. 이 유분(1)은 12,600 kg/hr로 1-butene 증류탑(C1)에 도입하여, 탑상으로 고순도 1-부텐을 얻고 탑저 유분을 1-부텐 분리탑(de-1-butenizer, C2)에 도입한다. 1-부텐 분리탑 탑저 유분(6)중 반응기로 도입되는 유분의 질량비를 0.6으로 하여, 순도 99.3 wt% 1-부텐(3)을 9,234 kg/hr로 얻어, 1-부텐 컬럼만을 사용하는 경우 대비 2-부텐 이성화에 의한 1-부텐 생산량은 44.1% 증가했다. 이의 공정모사를 통해 얻어진 물질수지와 에너지 수지는 Table 4에 제시하였다.

Table 4. Energy & mass balance for selective positional isomerization process with starting C4 streams treated by adsorption or extractive distillation

Stream No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temperature, °C	42.1	40.9	38	45.5	40.6	47.8	47.8	47.8	321.4	463.8	450	47
Isobutane	30	30	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0
n-Butane	306	576	3	574	270	759	455	303	455	455	455	455
trans-2-Butene	2,716	3,601	9	3,592	885	4,765	2,859	1,906	2,859	2,859	2,059	2,059
1-Butene	8,076	10,023	9,170	853	1,947	103	62	41	62	62	1,197	1,197
Isobutylene	23	24	23	1	1	0	0	0	0	0	0	0
cis-2-Butene	1,449	1,544	0	1,544	94	2,787	1,672	1,115	1,672	1,672	1,338	1,338
Flow Rate, kg/hr	12,600	15,799	9,234	6,564	3,199	8,414	5,048	3,366	5,048	5,048	5,048	5,048

Table 5. Energy & mass balance for selective positional isomerization process with starting C4 streams treated by deisobutanizer

Stream No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temperature, °C	42.1	41.3	38	45	41.6	47	47	47	328.9	458.3	450	47
Isobutane	8	8	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
n-Butane	1,932	3,427	15	3,412	1,495	4,791	2,875	1,916	2,875	2,875	2,875	2,875
trans-2-Butene	2,252	3,212	9	3,203	960	3,948	2,369	1,579	2,369	2,369	1,706	1,706
1-Butene	6,981	9,132	7,916	1,217	2,151	113	68	45	68	68	1,048	1,048
Isobutylene	24	26	24	2	2	0	0	0	0	0	0	0
cis-2-Butene	1,372	1,493	0	1,493	121	2,639	1,583	1,056	1,583	1,583	1,267	1,267
Cyclobutane	32	32	0	32	0	79	48	32	48	48	48	48
Flow Rate, kg/hr	12,600	17,330	7,972	9,358	4,730	11,571	6,942	4,628	6,942	6,942	6,942	6,942

Table 3. Feed compositions & mass flowrate of 1-butene column and 1-debutenizer

Components	Adsorption or Extractive Distillation		Deisobutanizer	
	line 1 wt%	line 4 wt%	line 1 wt%	line 4 wt%
Isobutane	0.24	0.4 ppm	0.06	0.1 ppm
n-Butane	2.43	0.87	15.33	31.26
trans-2-Butene	21.56	54.72	17.87	37.77
1-Butene	64.10	13.00	55.40	7.37
Isobutylene	0.18	0.02	0.19	0.01
cis-2-Butene	11.50	23.52	10.89	23.05
Cyclobutane	-	-	0.25	0.54
Flow Rate, kg/hr	12,600	6,191	12,600	7,460

두 번째로 C4 잔사유 II를 이소부탄 분리탑(deisobutanizer)을 사용하여 이 탑의 탑저 유분을 출발 유분(1)으로 사용하고 이를 1-부텐 증류탑에 도입하였다. 일명 1-부텐 증류탑, C1의 탑저 유분(4)은 C4 잔사유 III이다. 출발 유분(1)은 2-부텐 함량은 28.8 wt%이며, 올레핀 함량은 84.4 wt%이다. 또한 출발 유분(1)은 12,600 kg/hr로 1-butene 증류탑 C1에 도입하여, 탑상으로 고순도 1-부텐을 얻고 탑저 유분을 1-부텐 분리탑(de-1-butenizer, C2)에 도입한다. 1-부텐 분리탑 탑저 유분(6)중 반응기로 도입되는 유분의 질량비를 0.6으로 하여, 순도 99.3 wt% 1-부텐 7,972 kg/hr를 얻어, 1-부텐 컬럼만을 사용하는 경우 대비 2-부텐 이성화에 의한 1-부텐 생산량은 55.1% 증가를 보였다. 이의 공정모사에 대한 물질수지와 에너지 수지는 Table 5에 제시하였다.

3-3. 반응기 도입 유분 비율에 따른 1-부텐 생산량 변화

출발 유분(1)은 실제 석유화학공장의 C4 잔사유 II를 흡착 혹은

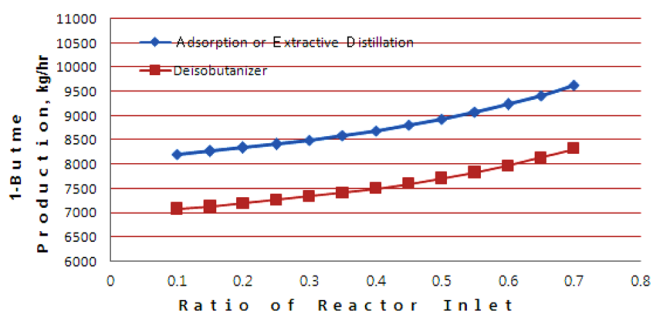


Fig. 2. Production of 1-butene along with the split ratio of bottom product of de-1-butenizer.

추출증류로 처리한 올레핀 농후 유분 및 C4 잔사유 II을 이소부탄 분리탑(deisobutanizer)의 탑저 유분이며, 이를 활용하여 선택적 위치 이성화 통한 1-부텐을 제조시, 1-부텐 분리탑(de-1-butenizer, C2)의 탑저 유분(6중 반응기로 도입하는 유분의 질량비를 0.1~0.7 사이의 값으로 변화시켜 얻어지는 1-부텐 생산량을 Fig. 2에 도시하였다. 그 결과는 반응기로 도입하는 유분의 채순환비가 증가하면, 1-부텐 생산량은 증가하며, 이에 따라 투자비 및 운전비도 증가한다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

C4 잔사유를 활용하여 이 유분의 2-부텐을 선택적 위치 이성화를 통한 열역학적 화학평형을 극복하기 위해 연속 공정으로 1-부텐을 고순도로 분리하는 공정을 설계하였다. 또한 특정 소성온도 영역에서 제조한 에타 알루미나 촉매만이 선택성이 크게 증가되며, 2-부텐의 1-부텐 이성화 반응에 이용할 수 있다. 또한 1-부텐 컬럼의 피드는 흡착 혹은 추출증류에 의하여 미리 올레핀과 파라핀으로 분리된 상태의 올레핀 유분이 이소부탄 제거 컬럼의 탑저 유분을 사용하는 것보다 유틸리티 사용량에서도 적을 뿐만 아니라 1-부텐 생산량도 15.8 wt% 정도 더 많다.

참고문헌

- Morgan, M. L., "The C4 Chain-Maximising Value," *DGMK-Conference "C4 chemistry- Manufacture and Use of C4 Hydrocarbons"*, 9-16(1997).
- Forlani, O., Ancillotti, F., Jóvér, B., Resofski, G. and Gáti, G., "Industrial Scale Selective High-temperature Conversion of 2-butene to 1-butene: I. Development of Catalysts," *Appl. Catal.*, **67**(1), 237-247(1990).
- Ancillotti, F., Forlani, O., Jóvér, B., Resofski, G. and Gáti, G., "Industrial Scale Selective High-temperature Conversion of 2-butene to 1-butene: II. Comparison of Catalysts," *Appl. Catal.*, **67**(1), 249-255(1990).
- Hsing, H. H., "Al₂O₃ Alkene Isomerization Process and Catalyst" U.S. Patent No. 5,043,523(1991).
- Myers, J. W., "Catalytic Isomerization of an Internal Double Bond Aliphatic Mono-Olefin to Produce Terminal Bond Olefin," U.S. Patent No. 4,289,92(1981).
- Renato, P., Alfredo, O., Roberto, T. and Gianni, D., "Integrated Process for the Production of Butene-1," U.S. Patent No. 5,955,640(1999).
- Michel, D., François, H., Jean-Charles, V., Blaise, D. and Alain, F., "Process for Obtaining Butene-1," U.S. Patent No. 6,242,662 B1(2001).
- Jeon, J. K., Ihm, J. H., Lee, J. H. and Kim, Y. S., "Development of Catalysts for 2-butene isomerization," *Catalysis*, **21**(2), 13-19 (2005).
- Lee, J. H., Lee, S. J., Jeon, J. K., Ihm, J. H. and Seong, K. C., "Process for the selective production of 1-butene from 2-butene using eta-alumina catalyst," Korea Patent No. 10-2007-52714 (2007).
- Ko, M. S., Lee, J. H., Lee, S. J., Lee, H. D., Park, M. K., Yim, Y. J., Jeon, J. K. and Ihm, J. H., "Process of the selective production of 1-butene through positional isomerization from 2-butenes," Korea Patent No. 10-2008-24961(2008).