



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월02일  
(11) 등록번호 10-2210178  
(24) 등록일자 2021년01월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07C 7/00 (2006.01) B01D 3/40 (2006.01)  
B01D 53/22 (2006.01) C07C 11/08 (2006.01)  
C07C 41/06 (2006.01) C07C 41/36 (2006.01)  
C07C 41/42 (2006.01) C07C 41/46 (2006.01)  
C07C 5/22 (2006.01) C07C 7/08 (2006.01)  
C07C 7/144 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C07C 7/005 (2013.01)  
B01D 3/40 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7004200
- (22) 출원일자(국제) 2017년07월26일  
심사청구일자 2020년05월22일
- (85) 번역문제출일자 2019년02월13일
- (65) 공개번호 10-2019-0039133
- (43) 공개일자 2019년04월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/043972
- (87) 국제공개번호 WO 2018/022766  
국제공개일자 2018년02월01일
- (30) 우선권주장  
62/367,914 2016년07월28일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020070070124 A  
US20080312481 A1

- (73) 특허권자  
라이온델 케미칼 테크놀로지, 엘.피.  
미국 77010 텍사스주 휴스턴 원 휴스턴 센터 맥키니 1221 스위트 700
- (72) 발명자  
키야니, 머지드  
미국, 텍사스 77010, 휴스턴, 스위트 700, 맥키니 스트리트 1221, 라이온델바셀 지식재산법률팀  
소이어, 개리, 에이.  
미국, 텍사스 77010, 휴스턴, 스위트 700, 맥키니 스트리트 1221, 라이온델바셀 지식재산법률팀  
베키쉬, 아르셈  
미국, 텍사스 77010, 휴스턴, 스위트 700, 맥키니 스트리트 1221, 라이온델바셀 지식재산법률팀
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

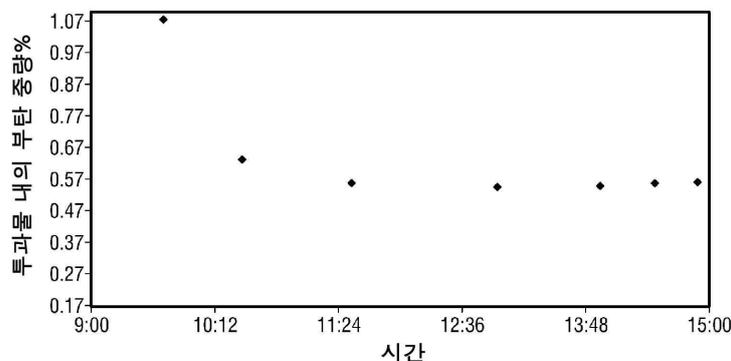
심사관 : 박지한

(54) 발명의 명칭 C4 함유 스트림으로부터의 파라핀 제거

(57) 요약

본 발명은 파라핀의 제거 공정에 관한 것이다. 상기 공정은 일반적으로, 이소부틸렌, 1-부텐, 2-부텐, n-부탄 및 이소부탄을 포함하는 C<sub>4</sub> 함유 스트림을 제공하는 단계; C<sub>4</sub> 함유 스트림을 파라핀 제거 공정 내로 도입하여 올레핀 풍부 스트림을 형성하는 단계로서, 파라핀 제거 공정은 유기니트릴을 포함하는 용매를 이용하는 추출 증류; C<sub>4</sub>

(뒷면에 계속)  
대표도 - 도3



함유 스트림을 반투막 위로 지나가게 함 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 단계; 및 파라핀 제거 공정으로부터 올레핀 풍부 스트림을 회수하는 단계로서, 올레핀 풍부 스트림은 5 중량% 미만의 파라핀을 포함하는, 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

*C07C 11/08* (2013.01)

*C07C 41/06* (2013.01)

*C07C 41/36* (2013.01)

*C07C 41/42* (2013.01)

*C07C 41/46* (2013.01)

*C07C 43/046* (2013.01)

*C07C 5/2213* (2013.01)

*C07C 7/08* (2013.01)

*C07C 7/144* (2013.01)

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

C<sub>4</sub> 함유 스트림을 파라핀 제거 공정 내로 도입하여 올레핀 풍부 스트림을 형성하는 단계로서, 파라핀 제거 공정은

- (a) 유기니트릴을 포함하는 용매를 이용하는 추출 증류 단계; 및
- (b) 임의로, C<sub>4</sub> 함유 스트림을, 은, 구리 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속 및 상기 금속과 킬레이팅된 다당류 막을 포함하는 반투막 위로 지나가게 하는 단계

를 포함하고,

용매는 1 중량% 내지 15 중량%의 물을 포함하는 용매 혼합물을 제공하기에 충분한 양의 물을 사용하여 추출 증류 전에 물로 희석되는 단계; 및

올레핀 풍부 스트림에 존재하는 2-부텐의 적어도 일부분을 1-부텐으로 이성화하여 적어도 80 중량%의 1-부텐을 포함하는 이성화 생성물 스트림을 형성하는 단계로서, 올레핀 풍부 스트림에 존재하는 2-부텐의 적어도 일부분을 1-부텐으로 이성화하는 단계는 칼륨 촉진 알과 알루미늄 촉매를 포함하는 이성화 촉매의 존재 하에서 일어나는 단계

를 포함하는 1-부텐 생성 공정.

**청구항 2**

제1항에 있어서, C<sub>4</sub> 함유 스트림은 라피네이트-1을 포함하는, 1-부텐 생성 공정.

**청구항 3**

제1항에 있어서, C<sub>4</sub> 함유 스트림은 이소부틸렌, 1-부텐, 2-부텐, n-부탄 및 이소부탄을 포함하는, 1-부텐 생성 공정.

**청구항 4**

제1항에 있어서, C<sub>4</sub> 함유 스트림은 파라핀 및 올레핀을 포함하는, 1-부텐 생성 공정.

**청구항 5**

제1항에 있어서, C<sub>4</sub> 함유 스트림은 20 중량% 내지 70 중량%의 올레핀 및 30 중량% 내지 80 중량%의 파라핀을 포함하는, 1-부텐 생성 공정.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 용매는 아세토니트릴을 포함하는, 1-부텐 생성 공정.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 용매는 2 중량% 내지 10 중량%의 물을 포함하는 용매 혼합물을 제공하기에 충분한 양의 물을 사용하여 추출 증류 전에 물로 희석되는, 1-부텐 생성 공정.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 파라핀 제거 공정은 C<sub>4</sub> 함유 스트림을, 은, 구리 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 반투막의 총 중량 기준 30 내지 60 중량%의 금속 및 상기 금속과 킬레이팅된 다당류 막을 포함하는 반투막 위로 지나가게

하는 단계를 포함하는, 1-부텐 생성 공정.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 올레핀 풍부 스트림은 5 중량% 미만의 파라핀을 포함하는, 1-부텐 생성 공정.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 이성화 전에 올레핀 풍부 스트림에 존재하는 1-부텐을 분리하는 단계를 추가로 포함하는, 1-부텐 생성 공정.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 이성화 생성물 스트림은 적어도 95 중량%의 1-부텐을 포함하는, 1-부텐 생성 공정.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 올레핀 풍부 스트림에 존재하는 2-부텐의 적어도 일부분을 1-부텐으로 이성화하는 단계는 적어도 350℃의 온도, 적어도 10 hr<sup>-1</sup>의 WHSV, 및 75 psig 내지 125 psig의 압력을 포함하는 이성화 조건에서 일어나는, 1-부텐 생성 공정.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 이성화 전에 올레핀 풍부 스트림에 존재하는 이소부틸렌을 분리하는 단계를 추가로 포함하는, 1-부텐 생성 공정.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 이소부틸렌을 분리하는 단계는 이온-교환 촉매의 존재 하에서 올레핀 풍부 스트림을 메탄올과 접촉시키는 단계를 포함하는, 1-부텐 생성 공정.

**청구항 15**

하기를 포함하는 1-부텐 생성 공정:

이소부틸렌, 1-부텐, 2-부텐, n-부탄 및 이소부탄을 포함하는 C<sub>4</sub> 함유 스트림을 제공하는 단계;

C<sub>4</sub> 함유 스트림을 파라핀 제거 공정 내로 도입하여 올레핀 풍부 스트림을 형성하는 단계로서, 파라핀 제거 공정은 유기니트릴을 포함하는 용매를 이용하는 추출 증류 단계를 포함하고, 용매는 1 중량% 내지 15 중량%의 물을 포함하는 용매 혼합물을 제공하기에 충분한 양의 물을 사용하여 추출 증류 전에 물로 희석되는 단계; 및

파라핀 제거 공정으로부터 올레핀 풍부 스트림을 회수하는 단계로서, 올레핀 풍부 스트림은 5 중량% 미만의 파라핀을 포함하고, 올레핀 풍부 스트림은 이성화 공정 내로 도입되고, 이성화 공정은 칼륨 촉진 알파 알루미늄 촉매를 포함하는 이성화 촉매의 존재 하에 올레핀 풍부 스트림에 존재하는 2-부텐의 적어도 일부분을 1-부텐으로 이성화하는 단계를 포함하는 단계.

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

제15항에 있어서, 올레핀 풍부 스트림에 존재하는 2-부텐의 적어도 일부분을 1-부텐으로 이성화하는 단계는 적어도 350℃의 온도, 적어도 10 hr<sup>-1</sup>의 WHSV, 및 75 psig 내지 125 psig의 압력을 포함하는 이성화 조건에서 일어나는, 1-부텐 생성 공정.

**청구항 18**

제15항에 있어서, C<sub>4</sub> 함유 스트림을, 은, 구리 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속 및 상기 금속과 킬레이팅

된 다당류 막을 포함하는 반투막 위로 지나가게 하는 단계를 포함하는, 1-부텐 생성 공정.

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

**[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조**

[0002] 본 출원은 특허 조약 협약(PCT) 하에 출원되었으며, 2016년 7월 28일자로 출원된 미국 가출원 번호 62/367,914에 대한 우선권의 이익을 주장하며, 이는 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

**배경 기술**

[0003] 본 발명은 일반적으로 C<sub>4</sub> 함유 스트림으로부터 파라핀을 제거하는 공정에 관한 것이다. 본 명세서에 기재된 특정 구현예는 1-부텐 생성 공정에 관한 것이다.

[0004] 이 섹션은 본 명세서에 기재되고/기재되거나 하기에 청구된 기법의 일부 양태에 대한 상황과 관련될 수 있거나 이를 제공할 수 있는 본 기술분야로부터의 정보를 도입한다. 이러한 정보는 본 명세서에 개시된 것에 대한 더 우수한 이해를 용이하게 하기 위한 배경이 된다. 이는 "관련" 기술의 논의이다. 그러한 관련 기술은 어떤 식으로든 그것이 또한 "종래" 기술임을 내포하지 않는다. 관련 기술은 종래 기술일 수 있거나 그렇지 않을 수 있다. 본 논의는 이러한 관점에서 이해되어야 하며, 종래 기술의 인정으로서 이해되어서는 안 된다.

[0005] 스팀 크래커(steam cracker) 미정제(crude) C<sub>4</sub> 스트림은 포화 화합물(saturate)(예를 들어, n-부탄, 이소부탄), 올레핀(1-부텐, 2-부텐 및 이소부텐) 및 디올레핀(주로 부타디엔)의 혼합물을 함유한다. 1-부텐은 많은 폴리에틸렌 형성에 있어서 가치있는 공단량체이다. 그러나, 미정제 C<sub>4</sub> 스트림으로부터의 성분들은 종래의 증류에 의해서는 적절히 분리되지 않는다.

[0006] 본 발명은 상기 언급된 문제들 중 하나 또는 전부를 해결하거나 적어도 감소시키는 것에 관한 것이다.

**발명의 내용**

[0007] 본 발명의 다양한 구현예는 1-부텐 생성 공정을 포함한다. 상기 공정은 일반적으로, C<sub>4</sub> 함유 스트림을 파라핀 제거 공정 내로 도입하여 올레핀 풍부 스트림을 형성하는 단계로서, 파라핀 제거 공정은 (a) 유기니트릴을 포함하는 용매를 이용하는 추출 증류; (b) C<sub>4</sub> 함유 스트림을 반투막 위로 지나가게 함; 및 (c) 이들의 조합으로부터 선택되는, 단계; 및 올레핀 풍부 스트림에 존재하는 2-부텐의 적어도 일부분을 1-부텐으로 이성화하여, 적어도 80 중량%의 1-부텐(적어도 95 중량%의 1-부텐을 포함함)을 포함하는 이성화 생성물 스트림을 형성하는 단계를 포함한다.

[0008] 하나 이상의 구현예는, C<sub>4</sub> 함유 스트림이 라피네이트(raffinate)-1을 포함하는, 선행하는 단락의 공정들을 포함한다.

[0009] 하나 이상의 구현예는, C<sub>4</sub> 함유 스트림이 이소부틸렌, 1-부텐, 2-부텐, n-부탄 및 이소부탄을 포함하는, 임의의 선행하는 단락의 공정들을 포함한다.

[0010] 하나 이상의 구현예는, C<sub>4</sub> 함유 스트림이 1-부텐, 2-부텐, n-부탄 및 이소부탄을 포함하는, 임의의 선행하는 단락의 공정들을 포함한다.

[0011] 하나 이상의 구현예는, C<sub>4</sub> 함유 스트림이 파라핀 및 올레핀을 포함하는, 임의의 선행하는 단락의 공정들을 포함한다.

- [0012] 하나 이상의 구현예는, C<sub>4</sub> 함유 스트림이 40 중량% 내지 70 중량%의 올레핀 및 30 중량% 내지 85 중량%의 파라핀을 포함하는, 임의의 선행하는 단락의 공정들을 포함한다.
- [0013] 하나 이상의 구현예는, 용매가 아세토니트릴을 포함하는, 임의의 선행하는 단락의 공정들을 포함한다.
- [0014] 하나 이상의 구현예는, 용매가 용매에 대한 C<sub>4</sub>의 상대 휘발도가 적어도 1.70인 것으로 특징화되는, 임의의 선행하는 단락의 공정들을 포함한다.
- [0015] 하나 이상의 구현예는, 용매가 추출 증류 전에 물로 희석되는, 임의의 선행하는 단락의 공정들을 포함한다.
- [0016] 하나 이상의 구현예는, 용매가 1 중량% 내지 15 중량%의 물을 포함하는 용매 혼합물을 제공하기에 충분한 양의 물을 사용하여 희석되는, 임의의 선행하는 단락의 공정들을 포함한다.
- [0017] 하나 이상의 구현예는, 반투막이 은, 구리 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 킬레이팅된 다당류 막을 포함하는, 임의의 선행하는 단락의 공정들을 포함한다.
- [0018] 하나 이상의 구현예는, 반투막이 30 중량% 내지 60 중량%의 금속과 킬레이팅되는, 임의의 선행하는 단락의 공정들을 포함한다.
- [0019] 하나 이상의 구현예는, 올레핀 풍부 스트림이 5 중량% 미만의 파라핀을 포함하는, 임의의 선행하는 단락의 공정들을 포함한다.
- [0020] 하나 이상의 구현예는, 이성화 전에 올레핀 풍부 스트림에 존재하는 1-부텐을 분리하는 단계를 추가로 포함하는, 임의의 선행하는 단락의 공정들을 포함한다.
- [0021] 하나 이상의 구현예는, 이성화 생성물 스트림이 적어도 95 중량%의 1-부텐을 포함하는, 임의의 선행하는 단락의 공정들을 포함한다.
- [0022] 하나 이상의 구현예는, 부텐 스트림에 존재하는 2-부텐의 적어도 일부분을 1-부텐으로 이성화하는 단계는 칼륨 촉진(potassium promoted) 알과 알루미늄 촉매를 포함하는 이성화 촉매의 존재 하에서 일어나는, 임의의 선행하는 단락의 공정들을 포함한다.
- [0023] 하나 이상의 구현예는, 부텐 스트림에 존재하는 2-부텐의 적어도 일부분을 1-부텐으로 이성화하는 단계는 적어도 350℃의 온도, 적어도 10 hr<sup>-1</sup>의 WHSV("시간당 중량 공간 속도"), 및 75 psig 내지 125 psig의 압력을 포함하는 이성화 조건에서 일어나는, 임의의 선행하는 단락의 공정들을 포함한다.
- [0024] 하나 이상의 구현예는 MTBE 생성 공정을 포함하며, 상기 MTBE 생성 공정은 5 중량% 미만의 파라핀을 포함하는 C<sub>4</sub> 함유 스트림을 제공하는 단계; 이온-교환 촉매의 존재 하에서 C<sub>4</sub> 함유 스트림을 메탄올과 접촉시켜, 메틸-tert-부틸-에테르(MTBE)를 포함하는 MTBE 유출물 스트림을 생성하는 단계; 및 MTBE 생성 공정으로부터 MTBE를 회수하는 단계를 포함한다.
- [0025] 하나 이상의 구현예는 파라핀의 제거 공정을 포함한다. 상기 공정은 일반적으로, 이소부틸렌, 1-부텐, 2-부텐, n-부탄 및 이소부탄을 포함하는 C<sub>4</sub> 함유 스트림을 제공하는 단계; C<sub>4</sub> 함유 스트림을 파라핀 제거 공정 내로 도입하여 올레핀 풍부 스트림을 형성하는 단계로서, 파라핀 제거 공정은 유기니트릴을 포함하는 용매를 이용하는 추출 증류; C<sub>4</sub> 함유 스트림을 반투막 위로 지나가게 함 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 단계; 및 파라핀 제거 공정으로부터 올레핀 풍부 스트림을 회수하는 단계로서, 올레핀 풍부 스트림은 5 중량% 미만의 파라핀을 포함하는, 단계를 포함한다.
- [0026] 하나 이상의 구현예는, 올레핀 풍부 스트림이 알킬화 공정, 올레핀 전환 공정, 이성화 공정, MTBE 생성 공정 또는 이들의 조합 내로 도입되는, 선행하는 단락의 공정을 포함한다.
- [0027] 상기 단락들은 일부 양태에 대한 기본적인 이해를 제공하기 위하여 본 개시된 발명 요지의 간소화된 요약에 제시된다. 상기 요약은 총망라한 개요도 아니며, 하기에 청구된 발명 요지의 범주를 기술하는 핵심 또는 결정적인 요소를 확인하는 것으로 의도되지도 않는다. 이의 유일한 목적은 일부 개념을, 하기에 기술되는 더 상세한 설명에 대한 도입부로서 간소화된 형태로 제공하기 위한 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0028] 청구된 발명 요지는 첨부된 도면과 관련하여 취해진 하기 설명을 참조하여 이해될 수 있으며, 도면에서 유사 도면 부호는 유사 요소를 나타낸다.

도 1은 개시된 공정의 하나 이상의 구현예의 개략도를 예시한다.

도 2는 개시된 공정의 대안적인 구현예의 개략도를 예시한다.

도 3은 시간 경과에 따른 투과물(permeate) 부탄 농도를 예시한다.

도 4는 파라핀 추출을 갖는 MTBE 공정의 개략도를 예시한다.

도 5는 알킬화 공정의 개략도를 예시한다.

청구된 발명 요지가 다양한 변형 및 대안적인 형태를 쉽게 가질 수 있지만, 이들 도면은 예로서 상세히 기재된 본 발명의 구체적인 구현예를 예시한다. 그러나, 본 명세서에서의 구체적인 구현예의 설명은 청구된 발명 요지를 개시된 특정 형태로 제한하는 것으로 의도되지 않고, 그와는 반대로, 첨부된 청구범위에 의해 정의된 바와 같은 본 발명의 사상 및 범주에 속하는 모든 변형, 등가물, 및 대안을 포함하는 것으로 의도됨이 이해되어야 한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0029] 이제, 하기에 청구된 발명 요지의 예시적인 구현예를 개시할 것이다. 명확함을 위하여, 실제 구현 형태의 모든 특징이 본 명세서에 기재되어 있지는 않다. 임의의 그러한 실제 구현예의 개발에 있어서, 개발자의 특정 목적, 예컨대 시스템-관련 및 사업-관련 제약사항(이들은 구현 형태별로 다양할 것임)의 준수를 달성하기 위하여 다수의 구현 형태-특이적 결론이 이루어져야 함이 이해될 것이다. 더욱이, 그러한 개발 노력은, 설령 복잡하고 시간-소모적일지라도, 본 발명의 이익을 갖는 당업자에게는 일상적인 업무일 것임이 이해될 것이다.

[0030] 하기의 상세한 설명에서, 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에 기재된 모든 화합물은 치환 또는 비치환될 수 있으며, 화합물의 목록은 이들의 유도체를 포함한다. 또한, 다양한 범위 및/또는 수치 한계가 하기에 명시적으로 언급되어 있을 수 있다. 달리 명시되지 않는 한, 중점들은 상호교환 가능하도록 의도됨이 인식되어야 한다. 또한, 임의의 범위는 명시적으로 언급된 범위 또는 한계 내에 속하는 유사 크기의 반복적인 범위를 포함한다.

[0031] 본 명세서에 기재된 구현예는 C<sub>4</sub> 함유 스트림으로부터 파라핀을 제거하기 위한 공정을 포함한다. 예시적인 목적으로, 파라핀의 제거는 특정 1-부텐 생성 공정을 참조하여 본 명세서에서 논의된다. 그러나, 본 명세서에서 논의되는 공정의 임의의 부분이, 제한 없이, 독립적인 공정으로서 또는 다른 공정 내에서 이용될 수 있음이 고려된다. 예를 들어, 생성된 올레핀 풍부 스트림(하기에서 추가로 상세히 논의됨)은 알킬화 공정 또는 올레핀 전환 공정에 이용될 수 있다.

[0032] 본 명세서에 기재된 하나 이상의 구현예는 1-부텐 생성 공정을 포함한다. 1-부텐(종종 B-1로 지칭됨)은 선형 저밀도 및 고밀도 폴리에틸렌의 생성에 있어서 선호되는 공단량체이다. B-1은 또한, 예를 들어 가소제의 생성뿐만 아니라 고성능 가솔린 첨가제의 제조에 있어서 빌딩 블록(building block)으로서 사용된다. 그러한 1-부텐 생성 공정의 구체적인 비제한적 구현예가 하기에 기재되어 있다.

[0033] 하나 이상의 구현예에서, 1-부텐 생성 공정은 파라핀 제거를 포함한다. 파라핀 제거는 일반적으로 C<sub>4</sub> 함유 스트림으로부터 파라핀을 제거함으로써 올레핀 풍부 스트림을 형성하기 위한 공정을 포함한다. C<sub>4</sub> 함유 스트림은, 예를 들어 미정제 C<sub>4</sub> 스트림을 포함할 수 있다. 미정제 C<sub>4</sub> 스트림은 종종, 예를 들어 부타디엔, 이소부틸렌, 1-부텐, 2-부텐, n-부탄 및 이소부탄을 포함하지만 이로 한정되지 않는 다양한 성분들을 포함한다. 미정제 C<sub>4</sub> 스트림은, 예를 들어 스팀 크래킹 공정을 포함한 다양한 공정으로부터 공급될 수 있다. 미정제 C<sub>4</sub> 스트림 내의 다양한 성분들의 상대 비율은 공급원 및 그러한 공급원을 생성하는 데 이용되는 공급원료에 좌우될 것이다.

[0034] 대안적으로, 또는 미정제 C<sub>4</sub> 스트림과 조합하여, C<sub>4</sub> 함유 스트림은 라피네이트-1 스트림을 포함할 수 있다. 미정제 C<sub>4</sub> 스트림으로부터 부타디엔의 분리 시에 잔존하는 스트림이 종종 라피네이트-1로서 지칭된다. 본 명세서에 앞서 기재된 바와 같이, 라피네이트-1 스트림은, 예를 들어 올레핀(예를 들어, 1-부텐 및 2-부텐) 및 파라핀(예를 들어, n-부탄, i-부탄 및 이소부틸렌)뿐만 아니라 다른 성분을 포함할 수 있다. 따라서, 라피네이트-1 스트림은 대안적으로 혼합된 부틸렌 스트림으로 지칭될 수 있다. 올레핀은 또한 알켄으로 지칭될 수 있음이 당업계에 일반적으로 인식되고 있다. 그러나, 본 명세서에서 명확함을 위하여, 그러한 화합물은 본 명세서 전체에 걸

쳐 올레핀으로 지칭될 것이다. 더욱이, 알칸으로서 또한 지칭될 수 있는 파라핀은 본 명세서 전체에 걸쳐 파라핀으로 지칭될 것이다.

- [0035] 하나 이상의 구현예에서, C<sub>4</sub> 함유 스트림은, 예를 들어 20 중량% 내지 약 90 중량%, 또는 30 중량% 내지 85 중량% 또는 40 중량% 내지 70 중량%의 올레핀 및 20 중량% 내지 약 90 중량%, 또는 30 중량% 내지 85 중량% 또는 40 중량% 내지 70 중량%의 파라핀을 포함할 수 있다.
- [0036] 하나 이상의 구현예에서, C<sub>4</sub> 함유 스트림은 그로부터 파라핀을 제거함으로써 올레핀 풍부 스트림을 형성하도록 가공된다. 하나 이상의 구현예에서, 파라핀은 추출 증류를 통해 C<sub>4</sub> 함유 스트림으로부터 제거된다.
- [0037] 당업계에 알려진 바와 같이, 추출 증류 공정은 용매를 이용하는 증류 공정이다. 용매는 일반적으로 C<sub>4</sub> 함유 스트림 내의 다른 성분들과의 공비혼합물을 형성하지 않는 혼화성 화합물이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용매를 포함하는 추출 증류 공정은 C<sub>4</sub> 함유 스트림 내의 올레핀으로부터 파라핀을 분리하도록 구성된다. 하나 이상의 구현예에서, 용매는, 예를 들어 유기니트릴, 예컨대 아세토니트릴 또는 벤조니트릴이다. 하나 이상의 구체적인 구현예에서, 유기니트릴은 물 중에 적어도 약간 가용성이지만 파라핀과는 불혼화성이다. 하나 이상의 구체적인 구현예에서, 용매는 아세토니트릴이다.
- [0038] 적절한 추출 증류 용매의 선택은 비점이 비슷한 재료들의 증류 분리를 달성하는 데 중요하다. 분리가 달성되도록 하기 위하여 그리고 또한 회합되게 되는 성분으로부터 용매가 용이하게 분리되어야만 하도록 하기 위하여, 용매는 다른 성분에 대한 한 성분의 상대 휘발도를 향상시킬 수 있어야 한다. 다수의 재료가 과거에 추출 증류 절차에 의해 분리되어 왔지만, 그러한 기술은 기껏해야 경험적인 것이며, 어떠한 용매가 원하는 분리를 달성할지를 미리 확인하는 것은 실현 불가능하다. 그러나, 본 발명의 구현예에서 이용되는 용매들은 그들의 상대 휘발도에 의해 특징화될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 상대 휘발도는 한 성분에 대한 K 값 대 다른 성분의 K 값의 비이다. 평형비 또는 분배 계수로도 알려진 K 값은 한 상 내의 몰분율 대 다른 상 내의 몰분율의 비이며, 온도 및 압력(및 비이상적인 시스템에서는 조성도 포함)의 함수이다. 증기-액체 시스템의 경우, 그것은 증기상 내의 것 대 액체상 내의 것의 비이다. 2원 혼합물에서의 K 값은 원하는 성분들에 대해 실험적인 증기-액체 평형을 구함으로써 결정된다. 하나 이상의 구현예에서, 용매는, 예를 들어 용매에 대한 C<sub>4</sub>의 상대 휘발도가 적어도 1.65 또는 적어도 1.70인 것으로 특징화된다.
- [0039] 구현예는 용매를 물로 희석시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 그러한 희석은 용매(또는 용매 혼합물)의 상대 휘발도를 개선하는(즉, 증가시키는) 것으로 입증되어 있다. 하나 이상의 구현예에서, 용매는, 예를 들어 물로 희석되어 1 중량% 내지 15 중량%, 또는 2 중량% 내지 10 중량%, 또는 5 중량% 내지 8 중량%의 물을 갖는 용매 혼합물을 제공할 수 있다. 본 명세서에 앞서 기재된 바와 같이, 용매 또는 용매 혼합물은, 예를 들어 용매에 대한 C<sub>4</sub>의 상대 휘발도가 적어도 1.65 또는 적어도 1.70인 것으로 특징화될 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 구현예는 용매를 지정된 상대 휘발도를 갖는 혼합된 용매를 제공하는 양의 물로 희석시키는 단계를 포함한다.
- [0040] 실제로, 추출 증류 조건은 다수의 인자에 따라 달라진다. 그러나, 하나 이상의 구현예에서, 추출 증류는, 예를 들어 50 psig 내지 100 psig, 또는 60 psig 내지 90 psig의 압력에서, 그리고 예를 들어 25°C 내지 100°C, 또는 30°C 내지 90°C 또는 40°C 내지 60°C의 온도에서 일어날 수 있다.
- [0041] 하나 이상의 구현예에서, 파라핀 제거는 C<sub>4</sub> 함유 스트림을 반투막 위로 지나가게 하는 단계를 포함한다. 올레핀은 우선적으로 반투막을 통해 지나가고, 그 결과 투과물 스트림 및 잔류물(retentate) 스트림이 생성된다. 투과물 스트림은 올레핀이 더 풍부하고, 잔류물 스트림은 파라핀이 더 풍부하다.
- [0042] 막의 선택성은 사용 조건 하에서 C<sub>4</sub> 함유 스트림 내의 올레핀의 80 중량% 이상, 또는 90 중량% 이상, 또는 95 중량% 이상, 또는 98 중량% 이상이 막을 통해 지나가도록 하는 것이다.
- [0043] 막은 지지될 수 있다. 지지체는, 예를 들어 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리실론, 폴리카르보네이트 및 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물로부터 형성될 수 있다. 지지체는, 예를 들어 섬유질 필름 형태일 수 있으며, 예를 들어 두께가 20 마이크로미터 내지 200 마이크로미터, 또는 50 마이크로미터 내지 150 마이크로미터일 수 있다. 그러한 화합물을 막으로 형성하기 위한 방법은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0044] 하나 이상의 구현예에서, 막은 은, 구리 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 킬레이팅된 다당류 막이다.

막은, 예를 들어 막의 총 중량을 기준으로 30 중량% 내지 60 중량%, 또는 45 중량% 내지 55 중량%(건조 기준)의 금속과 킬레이팅될 수 있다.

[0045] 막에 사용하기 위한 다당류의 예에는, 예를 들어 천연 다당류, 예컨대 알긴산, 펙트산, 콘드로이틴, 하이알루론산 및 잔탄 검, 셀룰로스, 키틴, 풀루란, 이들의 유도체, 예컨대 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>6</sub>, 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 에스테르, 에테르 및 알킬카르복시 유도체, 및 이들 천연 다당류의 인산염, 예컨대 부분 메틸에스테르화 알긴산, 카르보메톡실화 알긴산, 인산화 알긴산 및 아미노화 알긴산, 음이온성 셀룰로스 유도체의 염, 예컨대 카르복시메틸 셀룰로스, 셀룰로스 설페이트, 셀룰로스 포스페이트, 설포에틸 셀룰로스 및 포스포노에틸 셀룰로스, 및 반합성 다당류, 예컨대 구아 검 포스페이트 및 키틴 포스페이트가 포함된다. 다당류의 막의 구체적인 예에는 키토산의 염 및 이의 유도체, 예컨대 N-아실화 키토산, 키토산 포스페이트 및 카르보메톡실화 키토산으로 구성된 것들이 포함된다. 이들 중에서, 알긴산, 및 이의 염 및 유도체, 키토산, 및 이의 염 및 유도체, 셀룰로스 및 이의 유도체(본 발명에 포함되는 것으로 의도되지 않는 모노-, 디-, 및 트리-아세테이트 유도체는 제외함)로 구성된 막이 하나 이상의 구체적인 구현예에서 이용된다. 막은 또한, 예를 들어 다량(예를 들어, 적어도 60 중량%)의 다당류와 더 적은 양(예를 들어, 최대 40 중량%)의 다른 상용성 중합체 물질, 예컨대 폴리비닐 알코올(PVA) 또는 천연 다당류, 예컨대 전분 및 풀루란의 블렌드로 구성된 막, 및 친수성 비닐 단량체, 예컨대 아크릴산을 그래프트함으로써 수득되는 그래프트된 이온화된 다당류로 구성된 막을 포함할 수 있다.

[0046] C<sub>4</sub> 함유 스트림은 이로부터 파라핀의 적어도 일부분을 제거하기에 충분한 조건에서 막 위로 지나가게 될 수 있다. 예를 들어, 조건은, 예를 들어 10 psig 내지 75 psig, 또는 20 psig 내지 50 psig의 압력, 및 예를 들어 20°C 내지 60°C, 또는 30°C 내지 50°C의 온도를 포함할 수 있다.

[0047] 추출 증류를 통해서든, 막 위로 지나가든, 또는 이들의 조합 어느 것이든 간에, 파라핀 제거 시에, 올레핀 풍부 스트림은, 예를 들어 10 중량% 미만, 또는 5 중량% 미만, 또는 3 중량% 미만, 또는 2 중량% 미만 또는 1 중량% 미만의 파라핀을 가질 수 있다.

[0048] 올레핀 풍부 스트림(또는 전체 1-부텐 생성 공정에서의 임의의 다른 스트림)은 이의 성분들을 분리하기 위해 추가로 가공될 수 있는 것으로 고려된다. 예를 들어, 올레핀 풍부 스트림은 분리를 거쳐서 임의의 잔존하는 성분들로부터 1-부텐을 분리함으로써 부텐 스트림을 형성할 수 있다. 분리 공정은 당업계에 공지된 것들, 예컨대 분별(fractionation)을 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "분별"은 성분들의 상대 휘발도 및/또는 비점에 기반한 성분들의 분리에 대한 공정을 지칭한다. 분별 공정은 당업계에 공지된 것들을 포함할 수 있으며, 용어 "분별"은 본 명세서에서 용어 "증류" 및 "분별 증류"와 상호교환 가능하게 사용될 수 있다.

[0049] 부텐 스트림(또는 대안적인 구현예에서, 올레핀 풍부 스트림)은 잔존하는 성분들(예를 들어, 2-부텐)을 이성화하여 1-부텐을 형성하도록 추가로 가공될 수 있다. 따라서, 이성화 반응은 부텐 스트림을 이성화 촉매와 접촉시켜 부텐 스트림에 존재하는 2-부텐을 1-부텐으로 전환시킴으로써 부텐-1이 풍부한 이성화 생성물 스트림을 형성하는 것을 포함한다. 예를 들어, 이성화 생성물 스트림은 적어도 85 중량%, 또는 적어도 90 중량%, 또는 적어도 95 중량%, 또는 적어도 98 중량%의 1-부텐을 포함할 수 있다.

[0050] 이성화 촉매는 일반적으로 2-부텐을 1-부텐으로 전환시킬 수 있는 임의의 이성화 촉매를 포함한다. 예를 들어, 이성화 촉매는, 예를 들어 제올라이트, 금속 산화물, 혼합된 금속 산화물 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 이성화 촉매는 염기성 이중-결합 이성화 촉매, 예컨대 금속 산화물(예를 들어, 산화마그네슘, 산화텅스텐, 산화칼슘, 산화바륨, 산화리튬 및 이들의 조합)을 포함한다. 담체 상에 지지된 금속 산화물이 사용될 수 있다. 적합한 담체는, 예를 들어 실리카, 알루미늄, 티타니아, 실리카-알루미늄 및 이들의 조합을 포함한다.

[0051] 하나 이상의 구체적인 구현예에서, 이성화 촉매는 칼륨 촉진(potassium promoted) 알파 알루미늄 촉매를 포함한다. 예를 들어, 이성화 촉매는 직경이 0.5 mm 내지 0.95 mm이고 길이가 2.75 mm 내지 3.75 mm인 3엽 형상으로 형성된 칼륨 촉진 알루미늄을 포함할 수 있다. 이성화 촉매는, 예를 들어 6 lb-f 내지 9 lb-f의 과제 강도를 나타낼 수 있다. 하나 이상의 구체적인 구현예는 이성화 촉매로서 CRI Catalyst Company로 구매 가능한 SBC-1을 이용한다.

[0052] 이성화 반응은 존재하는 2-부텐의 적어도 일부분을 1-부텐으로 전환시키기에 충분한 조건에서 일어날 수 있다. 예를 들어, 이성화는 적어도 350°C, 또는 적어도 360°C, 또는 적어도 380°C의 이성화 온도, 적어도 10 hr<sup>-1</sup>, 또는 적어도 12 hr<sup>-1</sup>, 또는 적어도 15 hr<sup>-1</sup>의 WHSV 및 50 psig 내지 150 psig, 또는 75 psig 내지 125 psig, 또는

90 psig 내지 110 psig의 압력에서 일어날 수 있다.

- [0053] 하나 이상의 구현예에서, 올레핀 풍부 스트림은 이로부터 이소부틸렌을 제거함으로써 MTBE 유출물 스트림을 형성하도록 추가로 가공될 수 있다. 이것은 MTBE 생성 공정에서 메탄올과 반응하여 메틸-tert-부틸-에테르(MTBE)를 생성함으로써 달성될 수 있다. MTBE는 촉매의 존재 하에서 이소부틸렌을 메탄올과 반응시킴으로써 생성된다. 이 반응은 전형적으로 액체상에서 그리고 비교적 온화한 조건 하에서 수행된다. 이용되는 촉매는 당업계에 공지된 것들, 예컨대 이온-교환 수지일 수 있다.
- [0054] 하나 이상의 구현예에서, MTBE 생성 공정은, 예를 들어 액체상에서 반응물질을 유지하기에 충분한 압력(예를 들어, 30 psig 내지 300 psig) 및 15°C 내지 150°C, 또는 50°C 내지 100°C의 온도에서 일어날 수 있다.
- [0055] MTBE 생성 공정은 일반적으로, 예를 들어 이소부탄, 노르말 부탄, 직쇄 부텐, 소량의 미반응 이소부틸렌, 소량의 미반응 메탄올, 및 MTBE를 포함하는 MTBE 유출물 스트림을 형성한다. MTBE 생성 공정은 당업계에 공지된 바와 같은 분리 공정을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, MTBE 유출물 스트림은 분리를 거쳐서 MTBE를 제거하여 부텐 및 미반응 메탄올을 포함하는 유출물 스트림을 형성할 수 있다. 미반응 메탄올은 당업계에 공지된 방법, 예컨대 흡착을 통해 유출물 스트림으로부터 제거될 수 있다. 흡착은 메탄올의 체류에 적합한 임의의 흡수제, 예컨대 알루미늄, 실리카 겔, 분자체, 이온-교환 수지, 또는 당업계에 잘 알려진 다른 재료를 사용하여 수행될 수 있다. 흡착은 부텐으로부터의 메탄올의 제거를 달성하기에 적합한 조건 하에서 수행되며, 이러한 조건은, 예를 들어 10°C 내지 100°C의 온도 및 50 psig 내지 300 psig의 압력을 포함할 수 있다. 흡착에 필요한 시간은 사용되는 흡착제의 양 및 유형과 사용되는 작동 조건에 좌우되겠지만, 예를 들어 2 내지 12시간에서 변동될 수 있다.
- [0056] MTBE 유출물 스트림 결과물로부터의 MTBE와 미반응 메탄올의 분리는 본 명세서에서 앞서 부텐 스트림으로서 언급된 것과 같은 조성을 갖는 스트림을 생성할 수 있다.
- [0057] 추가의 공정, 예컨대 불순물 제거가 1-부텐 생성 공정에 포함될 수 있음이 추가로 고려된다. 예를 들어, 1-부텐 생성 공정은 분자체에 의한 부텐 스트림의 선택적인 전처리 또는 불순물, 예컨대 이로부터의 황 및/또는 물을 제거하는 것으로 알려진 다른 공정을 포함할 수 있다.
- [0058] 도 1은 1-부텐 생성 공정(100)에 이용될 수 있는 간소화된 비제한적인 공정 개요를 예시한다. 도시된 바와 같이, 도면들에서의 공정 흐름 라인은 라인, 파이프 또는 스트림으로 지칭될 수 있다. 특히, 라인 또는 파이프는 하나 이상의 스트림을 함유할 수 있으며, 하나 이상의 스트림은 라인 또는 파이프에 의해 함유될 수 있다.
- [0059] 1-부텐 생성 공정(100)은 일반적으로 C<sub>4</sub> 함유 스트림(102)을, C<sub>4</sub> 함유 스트림(102)으로부터 파라핀을 제거하도록 구성된 파라핀 제거 공정(104)에 제공함으로써, 올레핀 풍부 스트림(106)을 형성하는 단계를 포함한다. 올레핀 풍부 스트림(106)은 1-부텐 제거를 위하여 분리 공정(108)에 전달될 수 있다. 1-부텐은 분리 공정(108) 내에서 잔존하는 성분들로부터 분리되고, 이어서 분리된 1-부텐은 라인(112)을 통해 분리 공정(108)으로부터 제거되고, 한편 잔존하는 성분들은 부텐 스트림(116)을 통해 분리 공정(108)으로부터 회수된다.
- [0060] 부텐 스트림(116)은 이성화 공정(118)을 통해 지나가서, 부텐 스트림(116)에 존재하는 2-부텐의 적어도 일부분을 1-부텐으로 이성화할 수 있으며, 이어서 1-부텐은 이성화 생성물 스트림(120)을 통해 이성화 공정(118)으로부터 회수될 수 있다(이는 1-부텐 분리 및 미반응 2-부텐의 이성화 공정(118)으로의 연속 재순환을 위하여 분리 시스템(108)으로 재순환되는 것으로 도 1에 예시되어 있다).
- [0061] 도 2는 MTBE의 생성 공정(200)에 이용될 수 있는 대안적인 공정 개요를 예시한다. 도시된 바와 같이, 도면들에서의 공정 흐름 라인은 라인, 파이프 또는 스트림으로 지칭될 수 있다. 특히, 라인 또는 파이프는 하나 이상의 스트림을 함유할 수 있으며, 하나 이상의 스트림은 라인 또는 파이프에 의해 함유될 수 있다.
- [0062] MTBE의 생성 공정(200)은 일반적으로 C<sub>4</sub> 함유 스트림(202)을, C<sub>4</sub> 함유 스트림(202)으로부터 파라핀을 제거하도록 구성된 파라핀 제거 공정(204)에 제공함으로써, 올레핀 풍부 스트림(206)을 형성하는 단계를 포함한다. 올레핀 풍부 스트림(206)은 일반적으로 이소부틸렌 제거를 위하여 MTBE 공정(208)에 전달된다. 메탄올이 일반적으로 라인(210)을 통해 MTBE 공정(208) 내로 도입된다. 올레핀 풍부 스트림(206)은 일반적으로 메탄올의 존재 하에서 MTBE 공정(208) 내에 배치된 촉매(도시되지 않음)와 접촉되어 MTBE 유출물 스트림(212)을 형성한다.
- [0063] **실시예**
- [0064] 본 발명의 더 우수한 이해를 용이하게 하기 위하여, 구현예의 하기의 실시예가 제공된다. 하기 실시예는 첨부된

청구범위의 범주를 제한하거나 한정하는 것으로 결코 이해되어서는 안 된다.

[0065] 실시예 1: 추출 증류를 이용하여 올레핀으로부터 파라핀을 분리하였으며, 결과를 관찰하여 추출 증류가 상당한 분리를 달성하였는지를 결정하였다. 용매로서 아세토니트릴을 이용하여, 10 lb/hr의 혼합된 C<sub>4</sub> 스트림(66 중량%의 올레핀: 부텐, 및 34 중량%의 파라핀: n-부탄 및 이소-부탄)을 45개의 스테이지를 구비한 증류 컬럼에 공급하였다. 90 psia 및 125°F 응축기 온도에서 컬럼을 작동하여, 100 lb/hr의 아세토니트릴을 229°F의 재비등기 온도를 유지하면서 컬럼에 또한 공급하였다.

[0066] 이 공정은 3.4 lb/hr의 속도로 컬럼의 오버헤드에서 올레핀 무함유 스트림을 생성한 것으로 관찰되었다. 후속으로, 저부 스트림을, 80 psia 및 120°F 응축기 온도에서 작동되는, 17개의 스테이지를 갖는 제2 증류 컬럼에 공급하였다. 제2 컬럼으로부터의 오버헤드 생성물은 6.6 lb/hr 속도의 파라핀 무함유 올레핀 스트림이었다. 아세토니트릴 용매를 100 lb/hr의 속도로 제2 컬럼의 저부 스트림에서 회수하였다.

[0067] 실시예 2: 막을 이용하여 올레핀으로부터 파라핀을 분리하는 제2 공정 계획을 착수하고 결과를 관찰하였다. 혼합된 C<sub>4</sub> 스트림(73 중량%의 C<sub>4</sub> 올레핀 및 27 중량%의 파라핀)을 25 psig 및 실온(약 20 내지 25°C)에서 작동하는 600 cm<sup>2</sup> 막 유닛(Imtex Membrane Corporation으로부터 구매 가능함)에 공급하였다. 온도 범위는 대략 실온 내지 약 110°F일 수 있다. 도 3에 예시된 바와 같이, 0.57 중량%의 총 파라핀 농도가 투과물 스트림에서 측정되었다.

[0068] 실시예 3: 도 4에 예시된 공정 계획에 따라 라피네이트-1 스트림으로부터 부텐-1을 회수하였다. 라피네이트-1 스트림은 5 중량%의 이소부탄, 44.6 중량%의 이소부틸렌, 27.4 중량%의 부텐-1, 8.1 중량%의 n-부탄, 및 14.9 중량%의 부텐-2를 포함하였다. 라피네이트-1 스트림을 100 내지 115°F의 온도에서 Amberlyst 촉매의 존재 하에서의 MeOH와의 반응을 위하여 MTBE 공정 유닛에 1.0 내지 1.1의 MeOH/이소부틸렌 몰비 및 3 내지 5 hr<sup>-1</sup>의 액체 공간 속도로 공급하였다. MTBE 유닛을 떠나는 스트림은 9.0 중량%의 이소부텐, 0.10 중량%의 이소부틸렌, 49.3 중량%의 1-부텐, 14.6 중량%의 n-부탄, 및 26.8 중량%의 2-부텐을 포함하였다. MTBE 반응은 MTBE로의 99% 전환율을 나타내었다.

[0069] MTBE 유닛을 떠나는 스트림은 포화 화합물 제거 공정에 전달되어 올레핀(부텐-1, 부텐-2 및 이소부틸렌)으로부터 파라핀계 성분(n-부탄 및 이소부탄)을 제거하였다. 포화 화합물 제거 공정은 공급 스트림으로부터의 모든 파라핀을 제거하면서 유입 올레핀의 98%를 회수할 수 있는 용매 추출 유닛 또는 막 유닛을 포함할 수 있다. 어느 유닛이든 이에 대한 작동 조건은 선행하는 실시예에 기재된 것과 같은 것들이다. 어떠한 발명 공정(실시예 1 또는 실시예 2의 공정)을 사용하였는지에 관계 없이, 시뮬레이션은 생성물 스트림이 0 중량%의 이소부탄, 1300 ppm의 이소부틸렌, 65 중량%의 부텐-1, 0 중량%의 n-부탄 및 35 중량%의 부텐-2를 포함할 것임을 보여준다.

[0070] 생성된 부텐 스트림은 증류 컬럼에 전달하여 부텐-2로부터 부텐-1을 분리하였다. 97 중량%의 부텐-2 및 3 중량%의 부텐-1을 함유하는, 증류 컬럼으로부터의 저부 스트림을 800°F에서 작동하는 이성화 유닛에 전달하여 부텐-2를 부텐-1로 전환시켰다. 이성화로부터 분리되어 나온 스트림을 또한 동일한 증류 컬럼에 전달하여 부텐-1을 회수하였다. 결과가 하기 표 1에 예시되어 있다.

표 1

	1	2	3	4	5
	공급물	반응기 밖	B1	재순환	헤비 퍼지 (Heavy Purge)
	중량%	중량%	중량%	중량%	중량%
이소부탄					
이소부틸렌	0.001	0.000128712	0.0005	0.000129	1.5083E-05
부텐-1	0.65	0.256008975	0.9945	0.03	0.03
1,3-부타디엔	0	0	0	0	0
n-부탄	0	0	0	0	0
부텐-2	0.35	0.416514789	0.0028	0.97	0.54312882

[0071]

[0072] 실시예 4(비교예): 실시예 4 및 실시예 5는 올레핀 전환 공정에 대한 라피네이트 스트림으로부터의 포화 화합물 제거의 영향을 입증한다. 21 중량%의 포화 화합물(이소부탄 및 n-부탄), 79 중량%의 부텐을 함유하는 100 lb/hr의 라피네이트 II 스트림(MTBE 공정 후에 이소부틸렌이 고갈된 라피네이트-I 스트림)을 복분해(Metathesis) 공정 내로 공급하여 18 lb/hr의 에틸렌과 반응시켰다. 이 공정은 59 lb/hr의 프로필렌, 6 lb/hr의 가솔린 및 53

lb/hr의 미반응 라피네이트-II의 반응 생성물 수율을 나타내었다.

[0073] 실시예 5: 실시예 4로부터의 122 lb/hr의 라피네이트-II 스트림을 먼저 "포화 화합물 제거" 공정(막 또는 추출 증류)에 전달하였다. 모든 포화 화합물을 스트림으로부터 제거하고, 98% 올레핀 회수율로, 100 lb/hr의 부텐 스트림을 실시예 4에서와 동일한 복분해 반응기 공정에 공급하여 30 lb/hr의 에틸렌과 반응시켜 98 lb/hr의 프로필렌 및 9.9 lb/hr의 가솔린을 생성하였다.

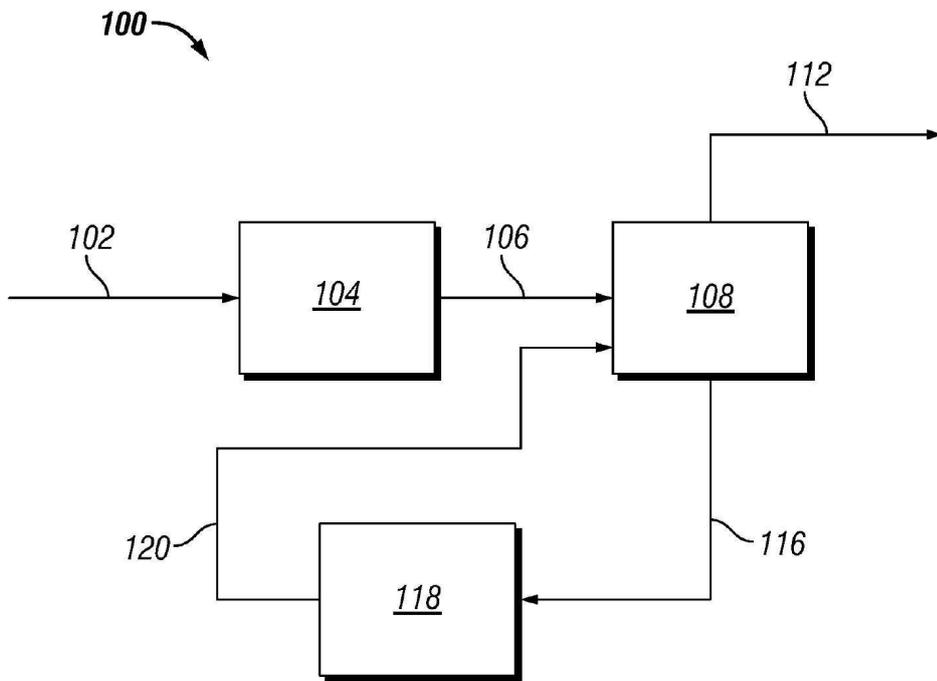
[0074] 실시예 C 내지 실시예 E: 실시예 6 내지 실시예 8은 알킬화 공정에 대한 포화 화합물 제거의 디보틀넥 (debottleneck) 능력을 입증한다. 예를 들어, 실시예 D는 89%의 막 올레핀 회수율로 알킬 생성에 대한 550개의 유닛 개선을 보여주었다. 도 5를 참조한다.

[0075] 실시예 E는 막에 대한 94% 올레핀 회수율로의 실시예 D의 반복이며, 이는 알킬 생성에 있어서 1600개의 유닛 개선을 가져왔다.

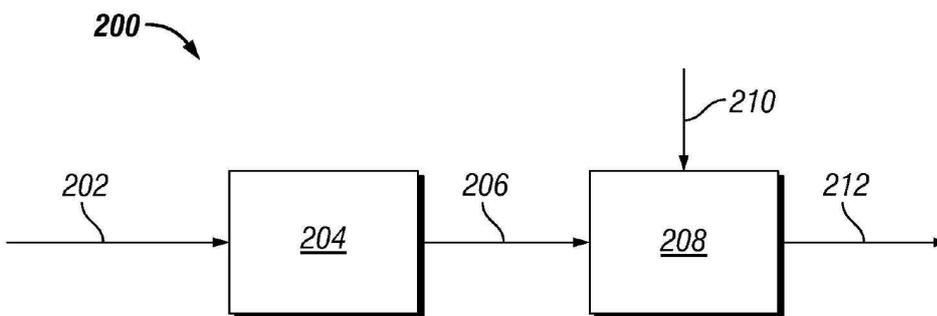
[0076] 전술한 내용이 본 발명의 구현예에 관한 것이지만, 본 발명의 기본 범주로부터 벗어나지 않고서 본 발명의 다른 및 추가의 구현예가 고안될 수 있으며, 본 발명의 범주는 하기의 청구범위에 의해 결정된다.

도면

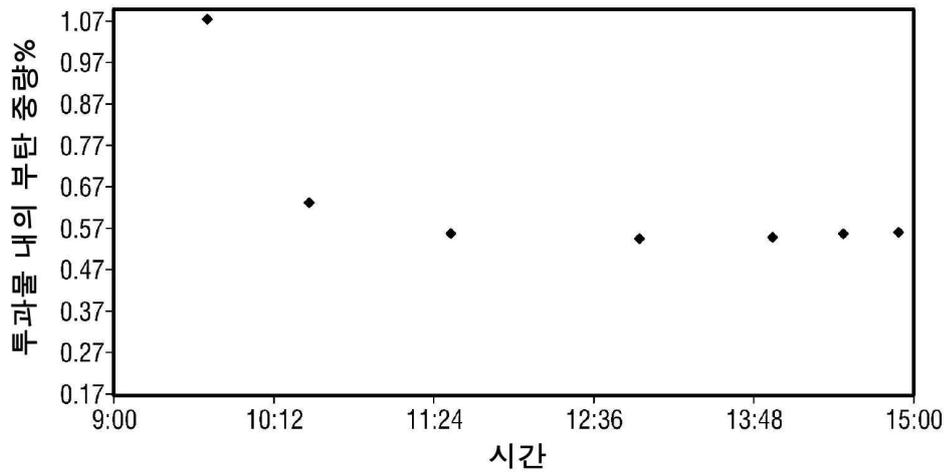
도면1



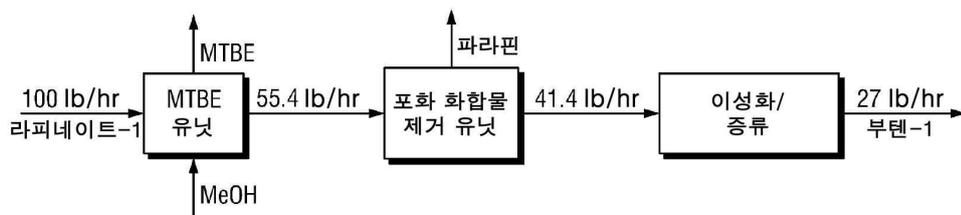
도면2



도면3



도면4



도면5

