

2-부텐의 수첨이성화반응 및 증류공정을 통한 고순도 1-부텐의 제조

조정호 · 전종기^{*,†} · 송영하^{*} · 이성준^{**} · 이재호^{**}

동양대학교 생명화학공학과
750-711 경북 영주시 풍기읍 교촌동 1
*공주대학교 화학공학부
314-701 충남 공주시 신관동 182
**SK(주) 대덕기술원
305-712 대전시 유성구 원촌동 140-1
(2007년 4월 20일 접수, 2007년 4월 28일 채택)

Synthesis of Pure Butene-1 through Hydro-isomerization of Butene-2 and Distillation

Jungho Cho, Jong-Ki Jeon^{*,†}, Youngha Song^{*}, Seong Jun Lee^{**} and Jae Ho Lee^{**}

Department of Chemical Engineering, Dong Yang University, 1, Gyochon-dong, Punggi-eup, Yeongju, Gyeongbuk 750-711, Korea

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

^{**}Chemicals R&D Center, SK Corporation, 140-1, Wonchon-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-712, Korea

(Received 20 April 2007; accepted 28 April 2007)

요 약

C₄ 잔사유에 포함되어 있는 2-부텐을 부가가치가 더 높은 1-부텐으로 위치 이성화하는 공정의 개발이 필요하다. 본 연구에서는 2-부텐을 1-부텐으로 전환하기 위하여 상업용 Pd/alumina 촉매를 사용하여 수첨이성화반응 실험을 수행하였다. 상업용 Pd 촉매인 LD-265 촉매가 같은 반응조건에서 다른 상업용 촉매들보다 1-부텐 수율이 높았다. 1-부텐의 최적반응조건은 반응온도 75 °C, 반응압력 150 psig, 2-부텐의 유량 48 cc/h, H₂ 유량 48 cc/h이었으며, 이 조건하에서 1-부텐의 수율이 5.3%로 최대임을 알 수 있었다. 수첨이성화 반응기와 증류탑으로 구성된 공정의 모사를 수행하였다. 순도 99.0% 이상의 1-부텐을 얻기 위해서 단 효율이 78% 일 때 환류비가 120이고 171 단의 증류탑이 필요한 것으로 나타났다.

Abstract – It is necessary to convert butene-2 into butene-1 with higher added-values through positional isomerization. In this study, hydro-isomerization of butene-2 with hydrogen over Pd/alumina catalysts was investigated in a fixed bed reactor. The yield of butene-1 over Ld-265 catalyst was higher than that over other catalysts. The yield of butene-1 was highest (5.3%) under the conditions of reaction temperature of 75 °C, reaction pressure of 150 psig, 2-butene flow rate of 48 cc/h and hydrogen flow rate of 3 cc/min. We conducted simulation for the process composed of a hydro-isomerization reactor and a distillation tower. In the case of 78% of tray efficiency, we obtained over 99% pure butene-1 through a distillation tower with 171 steps (R=120).

Key words: Butene, Hydro-isomerization, Palladium, Distillation

1. 서 론

1-부텐은 폴리부텐을 제조하기 위한 단량체로 사용되며, 선형저밀도폴리에틸렌(LDPE) 등의 합성수지를 제조하는데 있어서 공중합을 위한 단량체로 사용되고 있다. 최근 그 수요가 증가하고 있으며 원유의 가격상승에 따른 가격 또한 증가하는 추세이다. 1-부텐은 석유화학공장의 납사 분해공정(NCC) 또는 정유공장의 FCC 공정에서 생산되는 C₄ 유분으로부터 여러 단계의 분리공정을 거쳐서 생산되고 있다. 석유화학공장을 예로 들면 납사를 열분해하여 얻어진 유

분으로부터 에틸렌, 프로필렌 등을 분리한 다음에 얻어진 C₄ 혼합물을 추출증류 공정을 거쳐서 분리한 다음에 부타디엔을 분리하고, MTBE 생산 공정을 거쳐서 이소부텐을 분리한 다음, 증류공정을 사용하여 1-부텐을 얻는다. 이 공정들은 에너지를 많이 소비하는 열분해 및 분리공정으로 구성된다. C₄ 혼합물에서 부타디엔, 1-부텐, 이소부텐이 제거된 최종 C₄ 부산물들은 수소화 반응을 거쳐 포화탄화수소로 만들어 값싼 LPG 연료로 사용하고 있다. 위 공정을 거친 C₄ 부산물에는 2-부텐이 다량 포함되어 있기 때문에 값싼 연료로 사용하기보다는 부가가치가 더 높은 1-부텐으로 전환할 필요가 있다[1, 2].

2-부텐은 낮은 온도에서 1-부텐보다 열역학적으로 더 안정하다. 이성화 반응 시 합리적인 전환을 위해서는 고온 반응이 요구되기

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jkjeon@kongju.ac.kr

때문에 2-부텐 이성화 공정은 아직까지 널리 상업화되지 않고 있다 [3-8]. 또한 고온에서의 2-부텐 이성화반응 중에 부반응으로 골격이성화반응에 의한 이소부텐의 생성, 소중합 반응에 의한 옥텐 및 도데센류의 생성, 분해반응에 의한 부산물이 생성되기 때문에 1-부텐으로의 선택적 반응이 필요하다[2, 9].

알루미늄에 담지된 팔라듐 산화물 촉매를 사용하여 수소 존재 하에 높은 온도에서 올레핀의 이성화반응이 일어나는 것으로 알려져 있다. 실제로 활성을 갖는 촉매는 반응 중에 생성되는 팔라듐 수소화물로 알려져 있다. 촉매가 활성 형태로 유지되기 위해서는 수소화 또는 수소화물로부터 떨어져 나가는 수소가 충분히 보충되어야 한다[10, 11].

본 연구는 저온에서 2-부텐의 위치이성화반응을 통해서 1-부텐으로 전환한 다음, 증류를 통해서 고순도의 1-부텐을 제조하기 위한 공정에 대하여 고찰하였다. 저온에서 2-부텐의 수첨이성화(hydroisomerization)에 적합한 상업용 팔라듐 촉매를 선정하고 반응조건의 영향을 알아보았다. 또한 합성수지 제조용 고순도 1-부텐을 얻기 위한 증류 공정의 설계를 위하여 PRO-II를 이용하여 공정 모사를 수행하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 및 2-부텐

정유공정과 석유화학공정에서 수소화 반응 공정용으로 사용되는 Pd/Al₂O₃ 촉매 인 LD-265(IFP), LD-271(IFP), G68-1(Gridler), HO-55(BASF)를 사용하였다. 촉매들의 표면적 측정 실험(BET)은 Micromeritics의 ASAP 2010 장치에 의해 실행되었다. 촉매를 건조시킨 후 7g의 시료를 장착시켰다. 5시간 동안 250 °C 및 진공 하에서 피치한 후, 액체질소 온도에서 흡착 기체로 질소를 흘려주어 질소 흡착-탈착 등온선과 BET 표면적을 얻었다. LD-265, LD-271, G68-1, HO-55 촉매의 BET 표면적은 각각 61.5, 99.6, 8.5, 348.3 m²/g

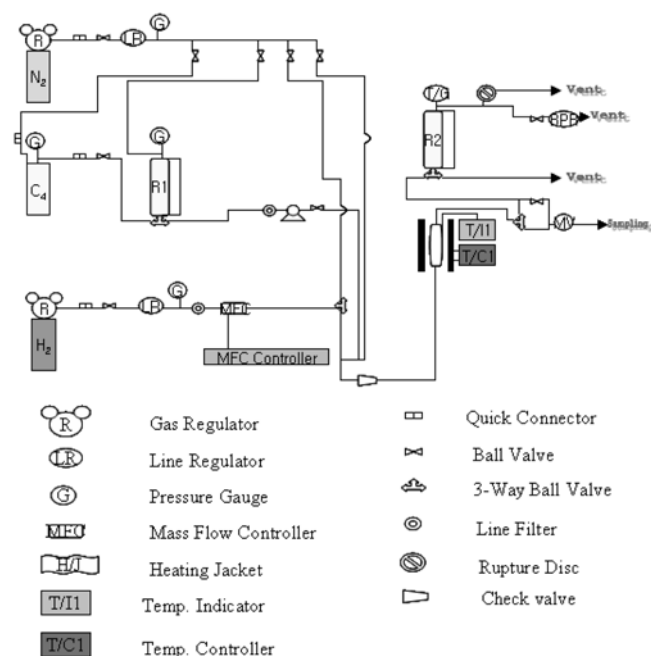


Fig. 1. Schematic diagram of the reaction system.

이었다. 2-부텐(Aldrich)은 순도 99.3%를 반응실험에 사용하였고, 2-부텐의 조성은 cis-2-부텐(74%)과 trans-2-부텐(26%)이었다.

2-2. 반응 실험 방법

수첨이성화반응은 고정층 촉매반응기(fixed bed reactor)를 사용하여 실행하였고, 외경 3/4 in., 길이 7 cm인 스테인레스강 반응기를 사용하였다(Fig. 1). 2-부텐의 공급은 고압 정량펌프를 사용하였고, 수소의 유량은 질량유량조절기(MFC)를 사용하여 조절하였다. 반응기의 압력은 back pressure regulator를 사용하여 일정하게 유지하였다. 반응기의 온도는 주문 제작한 관상로를 사용하여 조절하였다.

반응기 안에 7g의 촉매를 충전하고, 반응기의 윗부분과 아랫부분에 알루미늄 알갱이로 충전하였다. 촉매의 환원은 상압, 120 °C, H₂ 유량 100 cc/min의 조건에서 2시간 동안 수행하였다. 환원을 마친 후, 질소 흐름 하에서 원하는 반응온도와 압력에 도달했을 때 수소의 유량을 MFC를 사용하여 일정하게 유지하고, 2-부텐의 일정량을 고압 정량펌프를 사용하여 반응기에 공급했다. 반응시간에 따른 촉매의 활성변화를 관찰하기 위해 일정간격에서 샘플을 포집했고, FID 검출기와 capillary column(alumina, length 50 m, ID 0.25 mm, thickness 0.32 μm)을 사용한 기체크로마토그래프(영린기기, Acme 6000)를 사용하여 분석하였다. 다음 식에 의해 전환율, 선택도 및 수율을 계산하였다.

$$\text{전환율(wt\%)} = (\text{소비된 2-부텐의 중량/공급한 2-부텐의 중량}) \times 100$$

$$\text{1-부텐 선택도(wt\%)} = (\text{생성된 1-부텐 중량/소비된 2-부텐 중량}) \times 100$$

$$\text{1-부텐 수율(wt\%)} = (\text{전환율} \times \text{1-부텐 선택도}) / 100$$

3. 공정모사

3-1. 2-부텐 이성화반응의 평형전환율 계산

cis-2-부텐과 trans-2-부텐이 1-부텐으로 전환되는 반응은 다음과 같다.



우선 이 반응에 대한 반응열을 구하기 위해 각 성분의 표준 생성열을 PRO/II with PROVISION을 통해서 구하고 그 결과를 Table 1에 정리해 놓았다.

cis-2-butene의 이성화반응에 대하여 ΔG^0 는 다음과 같이 구한다.

$$\Delta G^0 = \sum_i v_i \Delta G_i^0 \quad (3)$$

그러면 위의 결과로부터 1 기압, 450 °C에서 화학반응평형상수를 구하면 된다. 화학반응평형상수 표현식은 다음 식 (4)와 같다.

Table 1. Molecular weight, standard enthalpy of formation, standard Gibbs free energy of formation

Description	unit	cis-2-butene	trans-2-butene	1-butene
Molecular weight	Kg/K-mole	56.108	56.108	56.108
ΔH_f^0	KJ/K-mole	-6,992.00	-11,278.80	-112.20
ΔG_f^0	KJ/K-mole	65,784.20	62,895.50	71,301.60

Table 2. Data for C₄ raffinate-III

Component	Wt%	NBP (°C)	ΔH_f^0 (kJ/kmol)	ΔG_f^0 (kJ/kmol)
i-butane	0.04	-11.7	-134,606	-21,216
i-butene	0.02	-6.9	-16,888	58,103
1-butene	6.21	-6.3	-112	71,301
1,3-butadiene	0.01	-4.4	110,181	150,681
n-butane	28.30	-0.5	-125,772	-16,675
t-2-butene	42.28	0.9	-11,178	62,895
c-2-butene	22.39	3.7	-6,992	65,784
CYC4	0.61	12.5	26,669	110,113
C ₅ ⁺	0.01	36.0	-146,465	-8,543

$$K = \exp\left[-\frac{\Delta G^0}{RT}\right] \quad (4)$$

cis-2-butene 반응에 대해서 평형 전환율을 구하기 위해서 다음 (5) 식을 적용한다.

$$K = \Pi\left(\frac{y_{ie}P}{1\text{atm}}\right)^{v_i} \quad (5)$$

위의 (5) 식을 변형시키면 다음과 같아진다.

$$K = \frac{y_{cis2butene}}{y_{1butene}} = \frac{\xi_e}{74 - \xi_e} \quad (6)$$

위의 (6) 식으로부터 cis-2-부텐의 평형진척도, ξ_e 를 구할 수 있다.

Trans-2-부텐 반응에 대해서도 위와 동일한 과정을 거쳐서 trans-2-부텐의 평형진척도를 구할 수 있다.

3-2. C₄ raffinate-III를 원료로 사용한 수첨이성화반응 및 증류 공정 모사

석유화학공장의 NCC 공정으로부터 부생되는 C₄ raffinate-III의 조성의 한 가지 예를 Table 2에 나타내었다. C₄ raffinate-III를 원료

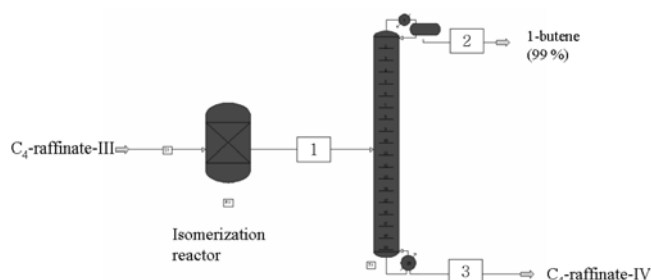


Fig. 2. Isomerization reactor and distillation tower.

로 사용하여 이성화 반응을 통해서 얻을 수 있는 열역학적 평형 상태의 조성을 계산하였다. 시스-2-부텐 및 트랜스-2-부텐을 이성화반응을 통해서 1-부텐으로 전환할 때의 반응열을 얻기 위하여 PRO-II(PROVISION)를 사용하여 각 조성의 표준생성열을 구하였다. 표준생성엔탈피(ΔH^0) 및 표준 깁스 자유에너지(ΔG^0)를 구한 후에 반응의 평형 상수를 계산하였다. Table 2에 실제 석유화학 공장의 NCC로부터 얻은 C₄ raffinate-III의 조성, 생성 엔탈피 및 표준 깁스 자유에너지를 나타내었다. 수첨이성화반응기와 하나의 증류탑으로 구성된 공정(Fig. 2)에 대하여 PRO-II(PROVISION)를 사용하여 공정 모사를 수행하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 상업용 Pd촉매를 이용한 수첨이성화

Table 3에 상업용 Pd/Al₂O₃ 촉매에 대한 2-부텐 수첨이성화 실험 결과를 보여졌다. LD-265에서 2-부텐의 전환율과 1-부텐의 선택도는 각각 7.1%, 69.4% 이었다. Table 3에서 보는 바와 같이 LD-265 촉매가 다른 촉매들보다 전환율과 1-부텐의 선택도가 높았으며, 결과적으로 1-부텐의 수율이 4.9%로 가장 높게 나왔다.

Table 4에 LD-265 촉매에 대한 2-부텐 수첨이성화의 반응조건에 따른 효과에 대한 실험의 결과를 보여 주었다. 반응 온도변화에 대한 실험에서는 반응 온도가 감소하면 전환율은 증가하는 반면 1-부텐의 선택도는 급격하게 떨어졌으며, 결과적으로 1-부텐의 수율은 감소했다. 2-부텐의 유량 변화에 대한 실험에서는 2-부텐의 유량이 증가하면, 전환율은 증가하다가 감소하는 경향을 보였고, 1-부텐의 선택도는 증가하였다. 결과적으로 1-부텐의 수율은 2-부텐의 유량 48 cc/h에서 최대를 보였다. 위 실험에서 2-부텐의 수첨이성화반응의 최적반응조건은 반응온도 75 °C, 반응압력 150 psig, 2-부텐의 유량 48 cc/h, H₂ 유량 48 cc/h 조건하에서 1-부텐의 수율이 5.3%로 최대임을 알 수 있었다.

4-2. 2-부텐 이성화반응의 평형전환율 계산

2-부텐(cis/trans = 74/26)의 이성화반응에 대하여 열역학적 평형 전

Table 3. 2-butene hydro-isomerization over commercial Pd catalyst

Catalyst	Conversion (wt%)	Selectivity to 1-butene (wt%)	Yield of 1-butene (wt%)
LD-265	7.1	69.4	4.9
G68-I	3.1	65.7	2.0
LD-271	3.4	66.6	2.3
HO-55	4.9	62.1	3.0

weight of catalyst: 7 g, reaction condition: 75 °C, 150 psig
flow rate of 2-butene (liquid): 30 cc/min, flow rate of H₂: 3.0 cc/min

Table 4. Effect of reaction condition on 2-butene hydro-isomerization over LD-265 catalyst

Reaction temperature (°C)	Flow rate of 2-butene (liquid)(cc/h)	Flow rate of H ₂ (cc/min)	Conversion (wt%)	Selectivity to 1-butene (wt%)	Yield of 1-butene (wt%)
75	30	3.0	7.1	69.4	4.9
60	30	3.0	6.8	66.6	4.3
45	30	3.0	11.4	35.5	4.0
75	48	3.0	7.4	71.9	5.3
75	62	3.0	5.4	77.4	4.2
75	30	9.0	7.9	60.0	4.7

weight of catalyst: 7 g, reaction pressure: 150 psig

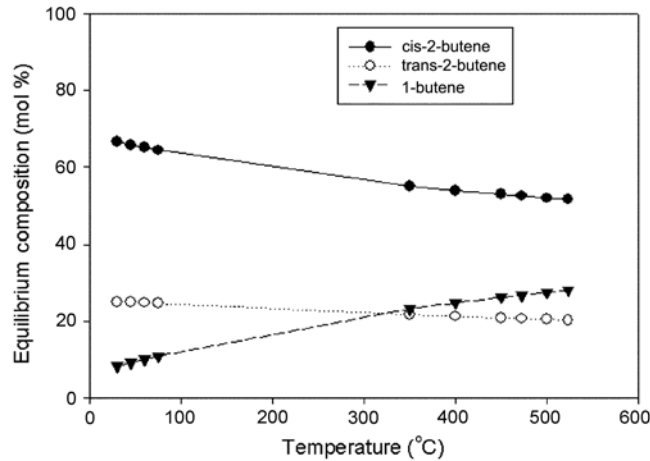


Fig. 3. Thermodynamic equilibrium of 2-butene isomerization (1 atm).

화율을 계산하였다. 즉, 이 반응에 대한 반응열을 구하기 위해 각 성분의 표준 생성열을 PRO/II with PROVISION을 통해서 구하여 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 위에서 구한 Gibbs 자유 에너지로부터 열역학적 평형 조성을 구해서 온도별로 나타내면 Fig. 3과 같다. 100 °C 이하에서는 1-부텐의 평형 수율이 10%를 넘지 못하는 것을 알 수 있다. 즉 저온에서는 2-부텐의 이성화에 의한 1-부텐 제조 반응의 수율이 매우 낮음을 알 수 있다. 따라서 저온에서 Pd 촉매를 사용하여 수첨이성화반응을 통해서 2-부텐을 1-부텐으로 전환하는 공정의 수율이 낮을 것으로 예측할 수 있다.

4.3. C₄ raffinate-III를 원료로 사용한 수첨이성화반응 및 증류 공정 묘사

Table 2는 실제 석유화학 공장의 C4 raffinate-III의 조성, 생성엔탈피(enthalpy of formation), Gibbs 생성 자유에너지(Gibbs free energy of formation)를 보여주고 있다. 이들 data를 사용하여 수첨이성화반응기와 증류탑으로 이루어진 공정(Fig. 2)에 대하여 simulation을 수행하였다.

Table 5. Simulation result of distillation tower

STEAM ID	1	2	3
PHASE	Vapor	Liquid	Liquid
Fluid weight percent			
1 i-butane	0.0401	0.4235	7.9508E-10
2 i-butene	0.0200	0.2112	4.4664E-06
3 1-butene	9.4035	99.0071	0.0255
4 n-butane	28.3539	0.3273	31.2872
5 t-2-butene	40.2528	0.0306	44.4625
6 c-2-butene	21.3085	2.6760E-04	23.5386
7 CYC ₄	0.6112	7.6309E-14	0.6751
8 C ₅ ⁺	0.0100	0.0000	0.0111
Total rate, Kg/h	100.0001	9.4745	90.5255
Temperature, C	350.0000	45.0000	81.0815
Pressure, atm	10.0000	10.0000	10.0000
Enthalpy, M*Kj/h	0.1143	9.0284E-04	0.0177
Molecular weight	56.6673	56.1226	56.7250
Weight prac vapor	1.0000	0.0000	0.0000
Weight prac liquid	0.0000	1.0000	1.0000

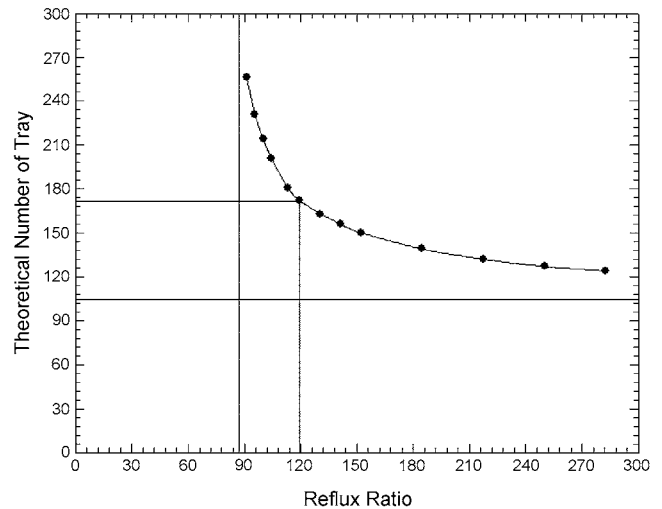


Fig. 4. Theoretical number of tray vs. reflux ratio.

수첨이성화반응기에서의 1-부텐 수율은 상업용 팔라듐 촉매를 사용한 2-부텐의 수첨이성화반응 실험결과인 Table 3 중에서 1-부텐 수율이 가장 높은 수치인 4.9%를 사용하였다. 따라서 반응기로부터 유출되는 생성물의 조성은 Table 5와 같다. 석유화학공업에서 선형 저밀도폴리에틸렌(LLDPE) 제조용 공단량체(comonomer)로 사용하기 위한 1-부텐의 순도는 99% 이상이다. 따라서 반응 생성물이 시간당 100 kg이 생성되어 증류탑에 투입되는 조건에서 탑정에서 순도 99.0% 이상의 1-부텐을 얻기 위한 증류 공정을 묘사한 결과를 Table 5에 나타내었다. Shortcut case study 결과, 환류비와 이론단수의 관계를 Fig. 4에 도시하였다. 최소이론단수는 104 단이고 최소환류비는 86.9%이다. 최소이론단수는 104 단일 때 탑정에서 순도 99.0% 이상의 1-부텐을 시간당 9.5 kg을 얻을 수 있었다.

Drickamer & Bradford method에 의하면 54 기 증류탑의 데이터에 기초하여 원료의 평균 점도와 전체 단 효율과의 관계를 Fig. 5와

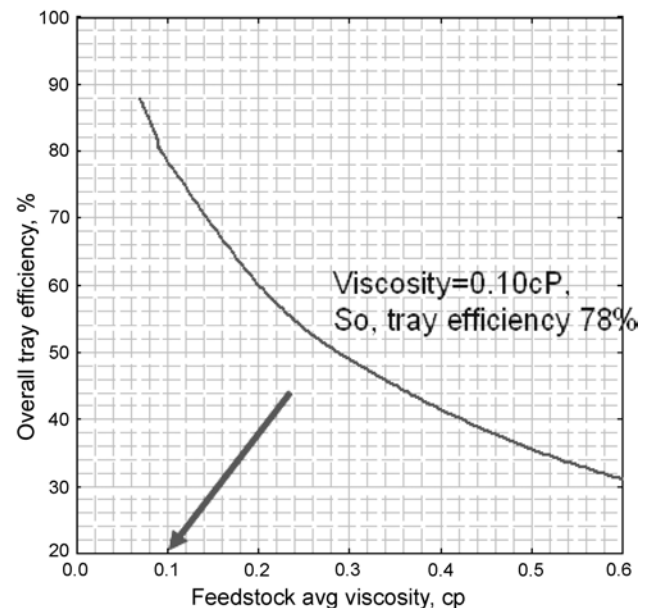


Fig. 5. Overall tray efficiency vs. feedstock average viscosity.

같이 나타낼 수 있다[12]. 이때 점도는 탐정과 탐저 온도에서의 원료의 점도를 평균한 값을 사용한다. 점도가 0.10 cP 일 때 전체 단 효율이 78% 임을 알 수 있다. 단 효율이 78% 일 때, 99%의 1-부텐을 얻기 위해서는 환류비가 120일 때 전체 단 수는 171 단이 필요한 것으로 나타났다. 결과적으로 NCC 공장의 C₄-raffinate-III를 원료로 사용하여 상업용 Pd/Al₂O₃ 촉매를 사용한 수첨이성화 반응 공정(75 °C, 150 psig)과 171 단의 증류 공정(환류비 120)을 통해서 99.0% 순도의 1-부텐을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

2-부텐을 1-부텐으로 전환하기 위하여 상업용 Pd/alumina 촉매를 사용하여 수첨이성화반응 실험을 수행한 결과, LD-265 촉매가 가장 높은 수율을 보였다. 1-부텐의 최적반응조건은 반응온도 75 °C, 반응압력 150 psig, 2-부텐의 유량 48 cc/h, H₂ 유량 48 cc/h이었으며, 이 조건하에서 1-부텐의 수율이 5.3%로 최대임을 알 수 있었다. 순도 99.0% 이상의 1-부텐을 얻기 위한 증류 공정을 모사한 결과, 환류비가 120일 때 171 단의 증류탑이 필요한 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 에너지관리공단의 에너지기술개발사업(2005-E-ID11-P-02-3-020)의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. Kim, M. Y. and Seo, G., "Skeletal Isomerization of n-butene Over Acid Catalyst," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **15**(6), 581-593(2004).

2. 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).
3. Myers, J. W., "Catalytic Isomerization of An Internal Double Bond Aliphatic Mono-olefin to Produce Terminal Bond Olefin," U.S. Patent No. 4,289,919(1981).
4. Ancillotti, F., Forlani, O., Jover, B., Resofski, G. and Gati, G., "Industrial Scale Selective High-temperature Conversion of 2-butene to 1-butene: I. Development of Catalysts," *Appl. Catal.*, **67**(1), 237-247(1990).
5. Forlani, F., Ancillotti, O., Jover, B., Resofski, G. and Gati, G., "Industrial Scale Selective High-temperature Conversion of 2-butene to 1-butene: II. Comparison of Catalysts," *Appl. Catal.*, **67**(1), 249-255(1990).
6. Hsing, H. H., "Al₂O₃ Alkene Isomerization Process and Catalyst," U.S. Patent No. 5,043,523(1991).
7. Moronta, A., Luengo, J., Ramírez, Y., Quiñónez, J., González, E. and Sánchez, J., "Isomerization of cis-2-butene and trans-2-butene Catalyzed by acid- and ion-exchanged Smectite-type Clays," *Applied Clay Science*, **29**(2), 117-123(2005).
8. Powers, D. H., "Alpha Olefin Production," US Patent No. 6,768,038 (2004).
9. Seo, G., "Skeletal Isomerization of n-butenes Over Solid Acid Catalysts," *Catalysis Surveys from Asia*, **9**(3), 139-146(2005).
10. Arganbright, R. P., "Hydroisomerization Process," US Patent No. 5,087,780(1992).
11. Dorbon, M., Hugues, F., Viltard, J., Didillon, B. and Forestiere, A., "Process for Obtaining Butene-1," US Patent No. 6,242,662(2001).
12. Bradford, J. R. and Drickamer, H. G., "Overall Plate Efficiency of Commercial Hydrocarbon Fractionating Columns as a Function of Viscosity," *AIChE*, **39**, 319-360(1943).