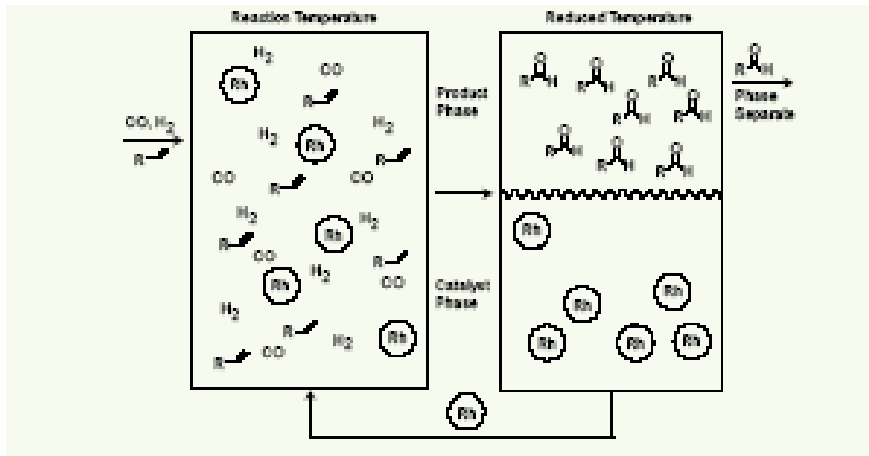


BIPHASIC HYDROFORMYLATION OF HIGHER OLEFINS



로듐(Rhodium) 촉매를 사용하여 고급 알데히드(Higher aldehyde)를 생산하는 새로운 기술

고급 알데히드는 공업용 용제, 생분해성 세제, 계면활성제, 윤활제 및 다른 가소제 생산의 중요한 중간물질이다. 수첨포밀화 또는 옥소(oxo) 공정으로 일컬어지는 공정은 이중결합에 수소와 포밀기(formyl group)의 첨가로 이루어져 있다. 현재 전세계적인 고급알데히드의 생산량은 연간 7백만 톤을 상회하고 있다. 저급 알데히드의 경우 균일 로듐-포스핀(phosphine) 촉매가 높은 활성 및 선택성으로 인해 사용되고 있다. 저급알데히드 제품은 촉매의 재생 전에 증류공정을 통해 회수된다. 짧은 사슬 알켄(short chain alkene)의 수첨포밀화에 사용되는 전통적인 공정은 긴 사슬의(>C₆) 올레핀에는 적용할 수 없으며 이는 촉매의 파괴 없이 고비점의 알데히드를 회수할 수 없기 때문이다. 긴 사슬(>C₆) 올레핀의 수첨포밀화반응은 고온, 고압에서 코발트 촉매를 사용하여 상대적으로 비효율적으로 이루어진다.

Thermomorphic 촉매 시스템은 증류에 의한 생산물의 회수와 고효성 및 고선택성의 로듐촉매를 많이 사용할 수 있기 때문에 상당한 원료비용 및 연료비용의 절감 효과를 나타낸다. 이러한 혼합물은 상온에서는 혼합되지 않으나 반응온도에서 혼합되어 로듐 촉매와 올레핀간의 접촉을 증대시켜 전환속도를 향상시킨다. 반응 종료 후 혼합물을 냉각하면 완벽한 상분리가 일어나 생성물과 촉매를 회수 할 있다. Thermomorphic 혼합물은 원료가 원하는 물질로 전환하는 비율이 60%에서 85%로 증가하기 때문에 대단히 큰 에너지 및 비용절감효과를 야기할 것이다.

과제 설명

목표: 이 과제는 고급올레핀의(>C₆) 수첨포밀화반응을 로듐촉매를 사용하는 Thermomorphic 접근방법을 개발하는데 목적을 두고 있으며, 이를 통해 전환속도의 증대와 생성물 회수를 용이하게 하는 반면 촉매의 비활성화 및 손실을 최소화하고자 한다.

이 과제에서 개발중인 Thermomorphic 2상 수첨포밀화반응 시스템은 로듐 촉매를 사용하여 1-옥텐(1-octene)의 수첨포밀화와 nonanl 생성물을 회수하는 연구로 대별된다. 용제의 극성, 유기물의 조성, 반응온도와 같은 변수들이 최고의 전환율과 선택성을 갖기 위하여 최적화된다. 촉매의 안정성은 촉매상을 여러 번 순환한 후 각 반응의 전환능을 비교하여 평가된다. 이러한 접근방법은 dodecene과 같은 보다 긴 사슬 올레핀의 수첨포밀화반응에도 적용될 수 있다.

장점

- 고급올레핀을 긴사슬 알데히드로의 전환하는 수첨포밀화반응의 효율화.
- 2020년까지 연간 8조 Btu 이상의 에너지 절감.
- 30% 이상의 원료물질 사용량 감소.

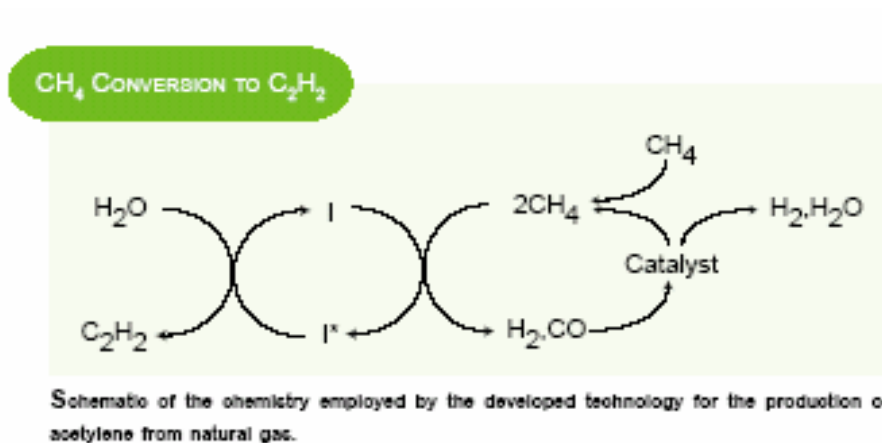
응용

이러한 Thermomorphic 촉매 시스템의 주 응용은 보다 높은 활성 및 선택성을 나타내는 로듐 촉매를 사용하여 고급 알데히드를 생산하는 것이다. 이 촉매시스템의 일반적인 방법은 비싼 균일촉매를 사용하는 다른 화학공정에도 적용될 수 있다.

참고자료 : US Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of Industrial Technologies, Project Fact Sheet(Chemicals), 2003

메탄으로부터 알킨과 다이엔의 제조

(TWO STEP METHANE CONVERSION TO ALKYNES AND DIENES)



천연가스에서 아세틸렌을 생성하는 새로운 기술을 통한 폐기물 생성 및 에너지 소모량 감소

비산화(non-oxidative) 및 산화(oxidative) 열분해와 산화적 결합(oxidative coupling)과 같이 직접적으로 천연가스에서 아세틸렌과 에틸렌을 생산하는 기존 공정은 유틸리티 비용과 원료 요구량이 높고 수율이 낮다는 단점이 있다. 또한 열분해에 근거한 공정은 반응기 배출물에서의 아세틸렌 및 에틸렌 농도가 낮아 에너지를 다량 소비하고 고가의 하부 분리 공정을 반드시 필요로 한다. 생성물 수율은 이론적 제한치보다 낮게 나타나는데 이는 고유의 화학 반응속도와 열역학적 평형으로 광범위한 생성물 분포가 형성되기 때문이며, 또한 아세틸렌과 에틸렌이 이러한 기술이 적용되는 높은 온도에서 급격히 코크로 분해하고 올리고머화 하여 방향족 화합물을 생성하기 때문이다. 결과적으로 보다 온화한 조건에서 메탄을 선택적으로 아세틸렌이나 에틸렌으로 전환하는 에너지 효율적인 공정의 개발이 요구된다.

다중의(multiple) 그러나 독립적인 공정 단계를 통하여 천연가스로부터 고순도의 아세틸렌을 생산하는 새로운 기술이 개발되고 있다. 이 공정에서는 메탄이 반응물과 접촉하여 중간체를 형성하고 계속해서 물과 반응하여 아세틸렌을 생성한다. 생성된 일산화탄소는 메탄으로 전환되어 내부적으로 순환된다. 이 기술은 propadiene 생산에도 적용될 수 있다. 아세틸렌과 프로파디엔은 상업적 수소화 기술을 사용하여 각각 에틸렌과 프로필렌으로 전환될 수 있으므로 개발중인 공정 기술은 미국의 화학 및 석유화학산업이 천연가스를 에틸렌과 프로필렌으로 선택적으로 전환하는 기존 방법을 대체할 가능성을 제공하고 있다.

과제 설명

목표: 이 과제는 천연가스를 아세틸렌과 수소로 전환하는 독창적인 기술을 개발하여 기존 기술에 비해 원료 소모량, 전기 소모량 및 폐기물 발생량을 저감하는 것이다.

장점

- 최대 45%의 에너지 소모량 감소.
- 아세틸렌 1파운드당 최대 500 Btu의 전기 소모량 절감.
- 아세틸렌 1파운드당 최대 3 파운드의 고상, 액상 및 기상 폐기물 발생량 감소.

응용

이 기술의 주 응용분야는 천연가스를 고순도의 아세틸렌으로 전환하는 공정이다.

참고자료 : US Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of Industrial Technologies, Project Fact Sheet(Chemicals), 2003