



- (51) 국제특허분류:
C07C 2/08 (2006.01) C07C 7/20 (2006.01)
C07C 4/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/008671
- (22) 국제출원일: 2015년 8월 19일 (19.08.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0092953 2015년 6월 30일 (30.06.2015) KR
- (71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). 에스케이가스 주식회사 (SK GAS CO., LTD.) [KR/KR]; 13493 경기도 성남시 분당구 판교로 332, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 최원춘 (CHOI, Won Choon); 34032 대전시 유성구 배울 2로 114 대덕테크노밸리 11 단지아파트 1105 동 201 호, Daejeon (KR). 박용기 (PARK, Yong Ki); 06288 서울시 강남구 삼성로 150 미도아파트 103-606, Seoul (KR). 공수진 (GONG, Sujin); 54136 전라북도 군산시 문화로 36 주공 4 차 407-316, Jeollabuk-do

(KR). 박선영 (PARK, Sunyoung); 13597 경기도 성남시 분당구 내정로 165 번길 35 양지마을한양아파트 514 동 111 호, Gyeonggi-do (KR). 홍용기 (HONG, Ung Gi); 13260 경기도 성남시 수정구 수정로 289 신흥주공아파트 109 동 504 호, Gyeonggi-do (KR). 박덕수 (PARK, Deuk Soo); 10234 경기도 고양시 일산서구 하이파크 3로 62 현대아파트 507 동 1303 호, Gyeonggi-do (KR). 김철진 (KIM, Chul Jin); 07997 서울시 양천구 목동서로 155 목동파라곤 106 동 402 호, Seoul (KR).

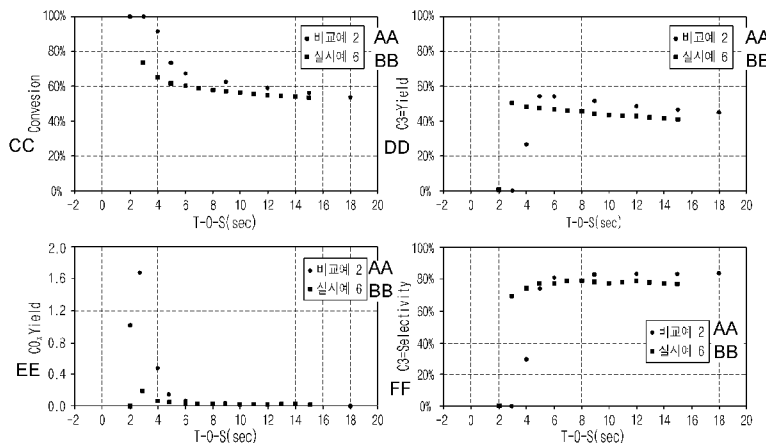
(74) 대리인: 인비전 특허법인 (ENVISION PATENT & LAW FIRM); 06235 서울시 강남구 테헤란로 14 길 5 (역삼동 삼흥역삼빌딩 2층), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR SUCCESSIVELY REACTING-REGENERATING AND PREPARING FLUID-TYPE OLEFIN AFTER PRE-TREATING WITH REDUCING GAS

(54) 발명의 명칭 : 환원가스 전처리 후 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조방법



AA ... Comparative example
BB ... Example
CC ... Conversion
DD ... C3 = Yield
EE ... CO_x Yield
FF ... C3 = Selectivity

(57) Abstract: The present invention relates to a method for successively reacting-regenerating and preparing a fluid-type olefin after pre-treating with reducing gas, and more specifically, provides a method for successively reacting-regenerating and preparing a fluid-type olefin, the method comprising the steps of: pre-treating a catalyst by supplying reducing gas to the catalyst, the catalyst being for preparing olefin from hydrocarbon (step 1); preparing olefin from hydrocarbon by using the catalyst pre-treated in step 1 (step 2); separating the catalyst used in step 2 and the prepared olefin, then regenerating the separated catalyst (step 3); and recirculating the catalyst regenerated in step 3 to the process in step 1 (step 4), wherein steps 1 to 4 are repeatedly performed so as to successively regenerate the catalyst and prepare olefin. Compared to conventional processes, the preparation method of the present invention adds a process of pre-treating a catalyst by supplying reducing gas thereto, and thus the selectivity and yield of olefin may be enhanced. Further, hydrocarbon may be prevented from being converted into an unnecessary by-product due to contacting with a catalyst at an

early stage of a reaction, and thus the process of hydrocarbon being converted into olefin is easily done, and a catalyst may be efficiently utilized.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 환원가스 전처리 후 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 탄화수소로부터 올레핀을 제조하기 위한 촉매에 환원가스를 공급하여 상기 촉매를 전처리하는 단계 (단계 1); 상기 단계 1에서 전처리된 촉매를 사용하여 탄화수소로부터 올레핀을 제조하는 단계 (단계 2); 상기 단계 2에서 사용된 촉매와 제조된 올레핀을 분리한 후, 분리된 촉매를 재생하는 단계(단계 3); 및 단계 3에서 재생된 촉매를 상기 단계 1의 공정으로 재순환시키는 단계(단계 4);를 포함하고, 상기 단계 1 내지 4를 반복적으로 수행하여, 연속적으로 촉매의 재생 및 올레핀을 제조하는, 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조방법을 제공한다. 본 발명의 제조방법은 종래 공정에 비해 촉매에 환원가스를 공급하여 전처리해주는 공정이 추가됨으로써, 올레핀의 선택도와 수율을 향상시킬 수 있다. 또한, 탄화수소가 반응 초기에 촉매와 접촉하여 불필요한 부산물로 전환되는 것을 방지하여, 탄화수소가 올레핀으로 전환되는 과정이 용이하고, 촉매의 효율적인 활용이 가능하다.

명세서

발명의 명칭: 환원가스 전처리 후 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 환원가스 전처리 후 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 에틸렌, 프로필렌과 같은 올레핀은 석유화학산업에 있어서 널리 사용되고 있다. 일반적으로 이러한 올레핀은 나프타의 열분해 공정에서 얻어진다. 그러나 석유화학산업에서는 더 많은 양의 올레핀이 요구되므로, 저급 탄화수소의 촉매를 이용하여 탈수소 공정을 통해서도 올레핀이 생산된다.
- [3] 올레핀 생산을 위한 촉매 접촉식 탈수소 공정은 다양한 종류의 저급 탄화수소 화합물을 원료로 사용하며, 우수한 올레핀 생산 수율을 보이고 있다. 다만, 탄화수소가 촉매와 접촉하는 반응 초기에는 올레핀 수율이 높음에도 불구하고 시간이 지남에 따라 그 수치가 감소하여, 전체적으로 탄화수소의 전환율과 올레핀의 수율이 감소하는 문제가 있었다. 이러한 문제를 해결하고자 탄화수소와 촉매의 접촉시간을 짧게 제한하는 순환유동층 공정에 대해서도 제안되었다.
- [4] 하지만, 탄화수소와 촉매의 접촉시간을 제한한 공정에서도 반응 초기에 탄화수소가 촉매와의 반응을 통해서 올레핀이 아닌 이산화탄소, 일산화탄소 등의 부산물을 급격히 생성시키기 때문에, 반응원료 전환율은 높지만 선택도가 매우 낮은 단점이 있다.
- [5]
- [6] 이에, 본 발명에서는 기존 제조 공정보다 경제성과 생산성이 우수한 환원가스 전처리 후 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조방법에 대해 연구하던 중, 촉매가 탄화수소와 반응하기 전에 미리 환원가스를 처리해줌으로써, 보다 높은 올레핀 선택도 및 수율을 보이는 환원가스 전처리 후 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조방법을 개발하고 발명을 완성하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명의 목적은 환원가스 전처리 후 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결 수단

- [8] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [9] 탄화수소로부터 올레핀을 제조하기 위한 촉매에 환원가스를 공급하여 상기 촉매를 전처리하는 단계(단계 1);

- [10] 상기 단계 1에서 전처리된 촉매를 사용하여 탄화수소로부터 올레핀을 제조하는 단계(단계 2);
- [11] 상기 단계 2에서 사용된 촉매와 제조된 올레핀을 분리한 후, 분리된 촉매를 재생하는 단계(단계 3); 및
- [12] 단계 3에서 재생된 촉매를 상기 단계 1의 공정으로 재순환 시키는 단계(단계 4);를 포함하고,
- [13] 상기 단계 1 내지 4를 반복적으로 수행하여, 연속적으로 촉매의 재생 및 올레핀을 제조하는, 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조방법을 제공한다.
- [14]
- [15] 또한, 본 발명은
- [16] 상기 제조방법으로 제조되는 올레핀을 제공한다.
- [17]
- [18] 나아가, 본 발명은
- [19] 탄화수소로부터 올레핀을 제조하는 탄화수소 반응부;
- [20] 상기 탄화수소 반응부로 탄화수소를 공급하는, 탄화수소 공급부;
- [21] 촉매가 갖고 있는 산소 종과 발열반응을 일으킬 수 있는 환원가스를 공급하는, 환원가스 공급부;
- [22] 상기 환원가스 공급부로부터 공급되는 환원가스를 통해 촉매를 전처리하는, 촉매 전처리부;
- [23] 상기 촉매전처리부에서 전처리된 촉매를 상기 탄화수소 반응부로 공급하는 촉매 공급부;
- [24] 탄화수소 반응부에서 제조된 올레핀과 촉매를 분리하는, 분리부; 및
- [25] 상기 분리부에서 분리된 촉매를 재생하는 공기 반응부;를 포함하는 상기 제조방법을 수행하기 위한, 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조장치를 제공한다.
- [26]
- [27] 더 나아가, 본 발명은
- [28] 탄화수소로부터 올레핀을 제조하는 탄화수소 반응부;
- [29] 상기 탄화수소 반응부로 탄화수소를 공급하는, 탄화수소 공급부;
- [30] 촉매가 갖고 있는 산소 종과 발열반응을 일으킬 수 있는 환원가스를 공급하는, 환원가스 공급부;
- [31] 상기 환원가스 공급부로부터 공급되는 환원가스를 통해 촉매를 전처리하는, 촉매 전처리부;
- [32] 상기 촉매전처리부에서 전처리된 촉매를 상기 탄화수소 반응부로 공급하는 촉매 공급부;
- [33] 탄화수소 반응부에서 제조된 올레핀과 촉매를 분리하는, 분리부; 및
- [34] 상기 분리부에서 분리된 촉매를 재생하는 공기 반응부;를 포함하는 장치를 이용하여 올레핀을 제조함에 있어서,

- [35] 상기 촉매 전처리부로 환원가스를 공급하여 탄화수소로부터 올레핀을 제조하기 위한 촉매를 전처리하는 단계(단계 1);
- [36] 상기 단계 1에서 전처리된 촉매를 촉매 공급부를 통해 상기 탄화수소 반응부로 공급하고, 탄화수소 공급부를 통해 탄화수소 반응부로 탄화수소 원료를 공급하여, 탄화수소로부터 올레핀을 제조하는 단계(단계 2);
- [37] 상기 단계 2에서 사용된 촉매와 제조된 올레핀을 상기 분리부에서 분리한 후, 분리된 촉매를 공기 반응부로 도입하여 촉매를 재생하는 단계(단계 3); 및
- [38] 단계 3에서 재생된 촉매를 촉매 전처리부로 도입하여 전처리하는 단계(단계 4);를 포함하고,
- [39] 상기 환원가스는 상기 단계 2에서 탄화수소로부터 올레핀을 제조시 생성된 부산물인 것을 특징으로 하는, 탄화수소로부터 올레핀 제조시 발생하는 부산물의 재활용 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [40] 본 발명의 제조방법은 종래 공정에 비해 촉매에 환원가스를 공급하여 전처리해주는 공정이 추가됨으로써, 올레핀의 선택도와 수율을 향상시킬 수 있다. 또한, 탄화수소가 반응 초기에 촉매와 접촉하여 불필요한 부산물로 전환되는 것을 방지하여, 탄화수소가 올레핀으로 전환되는 과정이 용이하고, 촉매의 효율적인 활용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [41] 도 1은 비교예 2에서 프로판 탈수소 반응에 따른 촉매층의 온도 및 반응생성물 분석결과를 나타낸 그래프이고;
- [42] 도 2는 본 발명의 제조방법을 실시하는 장치를 개략적으로 나타낸 도면이고;
- [43] 도 3은 본 발명의 실험예 1에서 촉매의 환원가스인 수소 전처리 후, 촉매 층의 온도 변화를 나타낸 그래프이고;
- [44] 도 4는 본 발명의 실험예 1에서 촉매의 환원가스인 일산화탄소 전처리 후, 촉매 층의 온도 변화를 나타낸 그래프이고;
- [45] 도 5는 본 발명의 실험예 1에서 촉매의 환원가스인 메탄 전처리 후, 촉매 층의 온도 변화를 나타낸 그래프이고;
- [46] 도 6은 본 발명의 실험예 1에서 촉매의 환원가스인 에틸렌 전처리 후, 촉매 층의 온도 변화를 나타낸 그래프이고;
- [47] 도 7은 본 발명의 실시예 6과 비교예 2에서 촉매의 환원가스 전처리과정 유무에 따른 비교를 나타낸 그래프이다.
- [48] <부호의 설명>
- [49] 10 : 탄화수소 반응부
- [50] 20 : 공기반응부
- [51] 30 : 탄화수소 공급부
- [52] 40 : 촉매공급부

- [53] 50 : 분리부
- [54] 60 : 촉매 전처리부
- [55] 70 : 환원가스 공급부

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [56] 본 발명은,
- [57] 탄화수소로부터 올레핀을 제조하기 위한 촉매에 환원가스를 공급하여 상기 촉매를 전처리하는 단계(단계 1);
- [58] 상기 단계 1에서 전처리된 촉매를 사용하여 탄화수소로부터 올레핀을 제조하는 단계(단계 2);
- [59] 상기 단계 2에서 사용된 촉매와 제조된 올레핀을 분리한 후, 분리된 촉매를 재생하는 단계(단계 3); 및
- [60] 단계 3에서 재생된 촉매를 상기 단계 1의 공정으로 재순환 시키는 단계(단계 4);를 포함하고,
- [61] 상기 단계 1 내지 4를 반복적으로 수행하여, 연속적으로 촉매의 재생 및 올레핀을 제조하는, 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조방법을 제공한다.
- [62]
- [63] 이하, 본 발명에 따른 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [64]
- [65] 본 발명에 따른 환원가스 전처리 후 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조방법에 있어서, 단계 1은 탄화수소로부터 올레핀을 제조하기 위한 촉매에 환원가스를 공급하여 상기 촉매를 전처리하는 단계이다.
- [66] 본 발명의 제조방법은, 특히 탄화수소로부터 올레핀을 제조하기 위한 탈수소 방법에 관한 것이다. 이때 상기 올레핀을 제조시에는 통상적으로 촉매가 사용되고 있으며 종래기술에서 촉매를 통해 탄화수소로부터 올레핀을 제조할시에는 도 1의 그래프를 통해 나타낸 바와 같이 촉매의 온도가 반응시간이 경과됨에 따라 반응 초기 급격히 증가하는 추세를 나타내며, 이후 온도가 점차적으로 감소하는 것을 알 수 있다.
- [67] 이때, 시간에 따른 촉매의 온도변화와 함께, 전환율 및 올레핀의 선택도를 살펴보았을때, 촉매의 온도가 증가되는 반응의 초반부에는 전환율이 100%에 달하는 것으로 나타나고 있으나, 탄화수소 원료의 산화 반응에 의한 이산화탄소가 대부분 발생하는 것을 알 수 있다.
- [68] 즉, 촉매의 온도가 증가하는 반응의 초반부에서는 올레핀이 아닌 부산물이 탄화수소로부터 발생되는 것을 알 수 있으며, 촉매의 온도가 점차 감소하는 시점부터 탄화수소로부터 올레핀이 제조되는 것을 도 1의 그래프로부터 알 수 있다.
- [69] 따라서, 도 1의 그래프를 참조하였을때, 탄화수소로부터 올레핀을 제조시,

반응의 초반부, 예를 들어 반응개시 시점으로부터 약 5초 동안은 올레핀의 제조에 불필요한 부분에 해당함을 알 수 있다.

[70]

[71] 이에, 본 발명의 제조방법에서는 이와 같이 종래기술에서는 부산물인 이산화탄소가 발생하는 반응구간으로 인하여, 촉매의 효율성이 저하되는 것을 방지하고자 단계 1에서 탄화수소로부터 올레핀을 제조하기 위한 촉매에 환원가스를 공급하여 상기 촉매를 전처리한다.

[72] 상기 단계 1의 전처리는 예를 들어 종래기술 즉 도 1의 그래프에서 촉매의 온도가 증가하는 시점에서 부산물이 발생하는 것에 착안한 것으로써, 탄화수소로 공급되기 전 촉매를 미리 전처리하여 온도가 증가되는 구간을 선행해놓는다면, 탄화수소로 촉매를 공급시 부산물이 발생하는 구간없이 즉각적으로 올레핀을 제조할 수 있기 때문이다.

[73]

[74] 이때, 상기 단계 1의 전처리는 촉매와 환원가스를 0.5 내지 5 초 동안 접촉시켜 수행될 수 있다. 상기 접촉이 수행되는 시간 범위는, 도 1의 그래프에서 나타낸 바와 같이, 대략적으로 촉매의 온도가 상승되는 시간의 정도를 특정한 것으로써, 이를 통해 올레핀 제조를 위한 최적의 상태로 상기 촉매를 전처리할 수 있다.

[75] 다만, 촉매와 환원가스의 접촉이 0.5초 미만인 경우에는, 단계 1의 전처리에 따른 촉매의 최적화가 이루어지지 않을 수 있으며, 촉매와 환원가스의 접촉이 5초를 초과하는 경우에는 오히려 올레핀의 수율이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[76]

[77] 이때, 상기 단계 1의 환원가스는 직쇄 또는 측쇄의 C_1 내지 C_4 의 알케인 구조를 갖는 적어도 1종의 탄화수소를 포함할 수 있다.

[78] 또는, 상기 단계 1의 환원가스는 직쇄 또는 측쇄의 C_1 내지 C_4 의 알켄 구조를 갖는 적어도 1종의 탄화수소를 포함할 수 있으며,

[79] 또는 C_1 내지 C_4 의 알카인 구조인 탄화수소를 포함할 수 있다.

[80]

[81] 한편, 상기 단계 1의 환원가스는 일산화탄소, 수소, 에틸렌, 에탄, 메탄 등의 가스를 포함할 수 있다. 상기 일산화탄소 등의 가스는 반응성이 높은 촉매 표면의 산소와 반응하여 촉매를 전처리할 수 있으며, 이러한 전처리에 의한 발열로 인하여 촉매의 온도가 상승하게 된다.

[82] 일례로써, 상기 단계 1의 촉매, 예를 들어 금속 산화물 촉매는 환원가스의 일종인 수소와 $M_xO_y + H_2 \rightarrow M_xO_y + H_2O$ 의 화학반응이 이루어질 수 있으며, 상기 반응은 물이 발생하는 발열반응인바, 이를 통해 촉매의 온도를 상승시킬 수 있다.

[83]

[84] 또한, 상기 단계 1의 환원가스는 탄화수소로부터 올레핀을 제조시 생성된

부산물일 수 있다. 탄화수소로부터 올레핀을 제조시에는 통상적으로 일산화탄소, 수소, 에틸렌, 에탄, 메탄 등이 부산물로써 발생한다. 본 발명의 제조방법에서는 이와 같이 부산물로써 발생하는 일산화탄소 등의 촉매를 전처리하는 환원가스로써 사용할 수 있으며, 이를 통해 제조공정의 비용을 절감할 수 있는 효과가 있다.

[85]

[86] 본 발명의 제조방법에 있어서, 단계 2은 상기 단계 1에서 전처리된 촉매를 사용하여 탄화수소로부터 올레핀을 제조하는 단계이다.

[87] 본 발명에서 단계 2의 촉매는 탄화수소와 반응하기 전에 환원가스에 의해 전처리됨에 따라, 종래기술에서의 촉매, 즉 전처리 없이 올레핀의 제조공정에 투입되었던 촉매와 비교하여, 더욱 효율적으로 올레핀을 제조해낼 수 있다.

[88] 즉, 앞서 언급한 바와 같이, 올레핀 제조시 촉매의 온도가 증가하는 짧은 시간동안에는 불필요한 부산물이 생성되는 단점이 있었으나, 상기 단계 1의 전처리를 통해 온도가 증가된 상태의 촉매는 부산물이 생성되는 구간없이도, 탄화수소로부터 올레핀을 제조해낼 수 있다. 이에 따라 올레핀의 대량생산이 가능할 뿐 아니라, 공정의 경제성 측면에서도 더욱 효율성을 증대시킬 수 있다.

[89]

[90] 상기 단계 2에서 올레핀을 제조시, 전처리된 촉매와 원료물질인 탄화수소가 접촉하는 시간은 0.5 내지 10 초, 바람직하게는 2 내지 3 초일 수 있다.

[91] 만약, 탄화수소와 촉매의 접촉 시간이 0.5 초 미만인 경우 탄화수소의 전환율이 저하되는 문제점이 있고, 접촉시간이 10 초를 초과하는 경우에는 촉매의 격자 산소 중 반응에 참여하는 활성 격자 산소의 양이 급격히 줄어들어 올레핀의 선택도가 감소하는 문제점이 발생할 수 있다.

[92]

[93] 이때, 단계 2에서 탄화수소와 접촉하는 촉매, 즉 상기 단계 1에서 전처리된 촉매는, 금속 산화물 촉매일 수 있으며, 이 경우 탄화수소로부터 올레핀이 제조되는 반응은 하기 반응식 1로 표현될 수 있다.

[94]

[95] <반응식 1>

[96] 탄화수소 + M_xO_y 의 격자산소 $\rightarrow$ 올레핀 + H_2O + M_xO_y

[97] (이때, 상기 반응식의 M_xO_y 는 상기 단계 1의 촉매이며,

[98] 상기 M은 크롬, 바나듐, 망간, 철, 코발트, 몰리브덴, 구리, 아연, 세륨 및 니켈을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속이며,

[99] $y/x > y'/x'$ 이다.)

[100]

[101] 상기 단계 1 및 2에서 사용되는 촉매는 상기 반응식에서 나타낸 바와 같이 금속 산화물일 수 있으며, 예를 들어 담체에 담지된 형태일 수 있다. 상기 금속 산화물 촉매는 산소 중 전달체로써, 이와 같이 산소 중 전달체를 촉매로 사용하는 경우,

촉매 상의 격자 산소와 탄화수소로부터 탈리된 수소가 반응하여 물과 올레핀이 생성되는 반응이 일어난다. 이에 따라, 올레핀 선택도가 높으며, 탈수소 흡열 반응에 의한 반응 에너지 부족을 보완하는 탈리된 수소의 산화 발열반응이 진행되고, 그 제조방법 또한 간단하기 때문에 경제적이면서 대량생산이 가능한 장점이 있다.

[102] 한편, 상기 담체는 예를 들어 알루미나 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며 촉매의 담체로써 사용될 수 있는 적절한 물질을 선택하여 촉매를 적용시킬 수 있다.

[103]

[104] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 반응한 촉매와 제조된 올레핀을 분리한 후, 분리된 촉매를 재생하는 단계이다.

[105] 상기 단계 2에서 반응한 촉매, 예를 들어 하기 반응식 2로 표시되는 반응을 통해 금속산화물이 재생될 수 있다. 이때, 반응식 2의 M_xO_y 는 상기 반응식 1과 같은 반응이 수행된 촉매를 의미하며, 반응식 2는 탄화수소와 반응한 촉매가 분리부를 통해 올레핀과 분리된 후의 재생이 산소와의 반응에 의해서 수행되는 것을 나타낸 것이다.

[106]

[107] <반응식 2>

[108] $M_xO_y + O_2 \rightarrow M_xO_y$

[109]

[110] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 단계 4는 단계 3에서 재생된 촉매를 상기 단계 1의 공정으로 재순환 시키는 단계이다.

[111] 본 발명의 단계 3에서 재생된 촉매를 다시 단계 1의 공정에 공급함으로써, 촉매를 재활용하므로 보다 경제적으로 올레핀을 제조 가능하다.

[112] 또한, 상기 단계 3에서 촉매가 재생되는 반응은 발열반응이므로, 이때 발생한 열에너지를 통해 촉매의 온도를 상승시킬 수 있는바, 재순환되는 단계 1에서 환원가스를 통해 전처리가 더욱 원활하게 수행될 수 있다.

[113] 즉, 탄화수소로부터 올레핀을 제조할 시 요구되는 온도까지 촉매의 온도를 승온시킴에 있어서, 상기 단계 3의 재생에 의하여 에너지가 촉매로 공급되기 때문에 보다 경제적으로 촉매의 온도를 높일 수 있다.

[114]

[115] 본 발명의 제조방법은 이와 같이, 촉매의 전처리를 통한 올레핀의 제조 수율을 향상시킬 수 있을 뿐 아니라, 올레핀 제조에 사용되는 촉매를 재생하여 반복적으로 사용할 수 있는 바, 공정의 경제성을 더욱 향상시킬 수 있을 뿐 아니라, 올레핀을 연속적으로 제조할 수 있는 장점이 있다.

[116]

[117] 또한, 본 발명은,

[118] 상기 제조방법으로 제조되는 올레핀을 제공한다.

[119]

[120] 본 발명의 제조방법은 앞서 언급한 바와 같이, 촉매에 대한 전처리가 없었던 종래기술과 비교하여 더욱 경제적으로 올레핀을 제조해낼 수 있는 방법이다. 따라서, 본 발명에 따른 상기 올레핀의 경우 종래기술보다 더욱 경제성이 우수한 장점이 있다.

[121]

[122] 나아가, 본 발명은,

[123] 탄화수소로부터 올레핀을 제조하는 탄화수소 반응부;

[124] 상기 탄화수소 반응부로 탄화수소를 공급하는, 탄화수소 공급부;

[125] 촉매가 갖고 있는 산소종과 발열반응을 일으킬 수 있는 환원가스를 공급하는, 환원가스 공급부;

[126] 상기 환원가스 공급부로부터 공급되는 환원가스를 통해 촉매를 전처리하는, 촉매 전처리부;

[127] 상기 촉매전처리부에서 전처리된 촉매를 상기 탄화수소 반응부로 공급하는 촉매 공급부;

[128] 탄화수소 반응부에서 제조된 올레핀과 촉매를 분리하는, 분리부; 및

[129] 상기 분리부에서 분리된 촉매를 재생하는 공기 반응부;를 포함하는, 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조장치를 제공한다.

[130]

[131] 이때, 본 발명의 제조장치의 일례를 나타낸 도 2의 모식도를 통해 나타내었으며, 이하 도면을 참조하면 본 발명의 제조장치를 상세히 설명한다.

[132] 도 2에 나타난 바와 같이, 환원가스 공급부(70)를 통해서 촉매가 갖고 있는 활성 산소종과 발열반응을 일으킬 수 있는 환원가스가 촉매 전처리부(60)로 공급된다. 이때, 상기 촉매 전처리부에서 환원가스에 의해 전처리된 촉매는 촉매공급부(40)를 통해 상기 탄화수소 반응부(30)으로 공급되며, 상기 탄화수소 반응부에서는 공급된 탄화수소로부터 올레핀이 생성되는 반응이 수행된다.

[133] 상기 탄화수소 반응부에서 생성된 올레핀은, 분리부(50)에서 사용된 촉매와 분리되어 수득될 수 있으며, 분리부에서 분리된 촉매는 공기반응부(20)로 공급되어 재생될 수 있다.

[134] 또한, 상기 공기 반응부(20)에서 재생된 촉매는 다시 촉매 전처리부(60)로 재공급되어, 전처리 후 다시 탄화수소 반응부로 공급될 수 있다.

[135] 즉, 상기 제조장치는 앞서 설명한 바와 같은 본 발명의 올레핀 제조방법을 수행하기 위한 장치로써, 환원가스를 통해 촉매의 전처리과정을 수행하면서 탄화수소로부터 올레핀을 제조할 수 있으며, 상기 전처리에 의하여 종래보다 더욱 높은 수율로 올레핀을 제조해낼 수 있다.

[136]

[137] 더 나아가, 본 발명은,

[138] 탄화수소로부터 올레핀을 제조하는 탄화수소 반응부;

- [139] 상기 탄화수소 반응부로 탄화수소를 공급하는, 탄화수소 공급부;
- [140] 촉매가 갖고 있는 산소종과 발열반응을 일으킬 수 있는 환원가스를 공급하는, 환원가스 공급부;
- [141] 상기 환원가스 공급부로부터 공급되는 환원가스를 통해 촉매를 전처리하는, 촉매 전처리부;
- [142] 상기 촉매전처리부에서 전처리된 촉매를 상기 탄화수소 반응부로 공급하는 촉매 공급부;
- [143] 탄화수소 반응부에서 제조된 올레핀과 촉매를 분리하는, 분리부; 및
- [144] 상기 분리부에서 분리된 촉매를 재생하는 공기 반응부;를 포함하는 장치를 이용하여 올레핀을 제조함에 있어서,
- [145] 상기 촉매 전처리부로 환원가스를 공급하여 탄화수소로부터 올레핀을 제조하기 위한 촉매를 전처리하는 단계(단계 1);
- [146] 상기 단계 1에서 전처리된 촉매를 촉매 공급부를 통해 상기 탄화수소 반응부로 공급하고, 탄화수소 공급부를 통해 탄화수소 반응부로 탄화수소 원료를 공급하여, 탄화수소로부터 올레핀을 제조하는 단계(단계 2);
- [147] 상기 단계 2에서 사용된 촉매와 제조된 올레핀을 상기 분리부에서 분리한 후, 분리된 촉매를 공기 반응부로 도입하여 촉매를 재생하는 단계(단계 3); 및
- [148] 단계 3에서 재생된 촉매를 촉매 전처리부로 도입하여 전처리하는 단계(단계 4);를 포함하고,
- [149] 상기 환원가스는 상기 단계 2에서 탄화수소로부터 올레핀을 제조시 생성된 부산물인 것을 특징으로 하는, 탄화수소로부터 올레핀 제조시 발생하는 부산물의 재활용 방법을 제공한다.
- [150]
- [151] 이때, 본 발명의 재활용 방법은, 앞서 설명한 올레핀의 제조방법 및 제조장치에서 설명한 바와 동일한 기술적 특징을 포함하고 있으며 다만 촉매를 전처리하기 위한 환원가스로써 부산물을 재활용하는 방법에 관한 것인 바, 부산물이 환원가스로써 사용되는 것 이외에는 상기한 바와 같기 때문에 이에 대한 설명은 생략한다.
- [152] 본 발명의 재활용 방법은, 탄화수소로부터 올레핀을 제조시 촉매를 전처리하기 위한 환원가스로써 부산물, 즉 탄화수소로부터 올레핀 제조시 발생하는 일산화탄소, 수소, 메탄, 에탄, 에틸렌 등의 부산물을 사용하는 것이다.
- [153] 즉, 불필요한 부산물을 폐기하는 것이 아닌, 촉매의 전처리에 사용할 수 있는바 부산물의 폐기에 따른 경제적 손실을 해결할 수 있는 것으로써, 올레핀 제조를 더욱 경제적으로 수행할 수 있을 뿐 아니라, 부산물의 재활용에 따른 환경적인 이점 또한 나타낼 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [154] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 단 하기

실시예들은 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[155]

[156] <제조예>

[157] 단계 1: 알루미나 졸(sol)을 분무 건조 및 소성하여 얻어진 45~120 μm 크기의 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 을 담체로 준비하였다.

[158]

[159] 단계 2: 상기 단계 1에서 준비된 담체에 금속 산화물을 담지하기 위해, 습식 함침법을 사용하였다. 상세하게는, 상기 단계 1에서 준비된 알루미나 담체를 묽은 CrO_3 전구체 용액에 침지한 후, 이를 상온에서 12시간 방치하였으며, 이후 상기 알루미나 담체를 120 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에 넣어 건조하였다.

[160]

[161] 건조된 담체는 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6시간 소성하였으며, 이를 통해 17.5 wt% 크롬 산화물(Chromium oxide)/알루미나(Al_2O_3) 촉매를 제조하였다.

[162]

[163] <실시예 1> 올레핀 제조 1

[164] 단계 1: 상기 제조예에서 제조된 크롬 산화물(Chromium oxide)/알루미나(Al_2O_3) 촉매를 촉매 공급부를 통해 반응부에 공급하기에 앞서, 수소(H_2)를 환원가스 공급부를 통해 촉매 전처리부로 공급하였고, 촉매공급부를 지나는 촉매의 온도는 660 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온되었다.

[165]

[166] 단계 2: 상기 단계 1에서 승온된 촉매를 탄화수소 반응부로 공급하고, 프로판을 탄화수소 공급부를 통하여 탄화수소 반응부로 공급하여 프로필렌을 제조하였다.

[167]

[168] 단계 3: 상기 단계 2에서 제조된 프로필렌과 반응한 촉매를 분리부에서 분리하여 프로필렌을 수득하고, 반응한 촉매는 다시 공기 반응부로 공급하여 재생하였다.

[169]

[170] 단계 4: 상기 공기 반응부에서 재생된 촉매를 단계 1의 과정을 반복수행한 후, 탄화수소 반응부로 공급하였다.

[171]

[172] <실시예 2> 올레핀 제조 2

[173] 본 발명의 실시예 1의 단계 1에서 환원가스로써 수소가 아닌 일산화탄소(CO)를 공급한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 프로필렌을 제조하였다.

[174]

[175] <실시예 3> 올레핀 제조 3

- [176] 본 발명의 실시예 1의 단계 1에서 환원가스로써 수소가 아닌 메탄(CH_4)을 공급한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 프로필렌을 제조하였다.
- [177]
- [178] <실시예 4> 올레핀 제조 4
- [179] 본 발명의 실시예 1의 단계 1에서 환원가스로써 수소가 아닌 에틸렌(C_2H_4)을 공급한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 프로필렌을 제조하였다.
- [180]
- [181] <실시예 5> 올레핀 제조 5
- [182] 본 발명의 실시예 1의 단계 1에서 환원가스로써 수소가 아닌 에탄(C_2H_6)을 공급한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 프로필렌을 제조하였다.
- [183]
- [184] <실시예 6> 올레핀 제조 6
- [185] 본 발명의 하기 비교예 2에서 프로판을 흘려주기 전, 환원가스 처리량을 $0.11 \text{ mol H}_2/\text{mol Cr}$ 로 하고, 퍼니스(furnace)온도를 680°C 로 유지시킨 것을 제외하고 하기 비교예 2와 동일하게 수행하여 프로필렌을 제조하였다.
- [186]
- [187] <비교예 1>
- [188] 본 발명의 실시예 1의 단계 1에서 환원가스를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 프로필렌을 제조하였다.
- [189]
- [190] <비교예 2>
- [191] 본 발명의 제조예에서 제조된 크롬 산화물(Chromium oxide)/알루미나(Al_2O_3) 촉매 0.4g 을 쿼츠로 제작된 반응기의 프리츠(Fritz)위에 고정시키고, 퍼니스(furnace)온도를 630°C 로 유지시킨 후, 프로판을 흘려주었다. 이때 공간 속도는 $8,230 \text{ liter}_{\text{C}_3}/(\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{hr})$ 이었고, 이를 통해 프로필렌을 제조하였다.
- [192]
- [193] <실험예 1> 촉매의 환원가스 전처리 후, 촉매 층의 온도 변화
- [194] 환원가스로써 수소, 일산화탄소, 메탄, 에틸렌을 공급하고, 이후 프로판을 흘려주는 경우 촉매층의 온도를 하기와 같이 분석하였다.
- [195]
- [196] (1) 환원가스로써 수소를 공급하였을 때, 프로판 탈수소 반응 중 촉매의 온도를 측정하였으며, 그 결과는 도 3에 나타내었다.
- [197] 도 3에 나타난 바와 같이 산소 중 전달체의 전처리를 위한 수소의 양이 증가할수록, 탈수소 반응 중 반응초기 급격한 연소반응에 의한 촉매 층 온도증가 폭이 감소하는 것을 알 수 있다.

[198]

[199] (2) 환원가스로써 일산화탄소를 공급하였을 때, 프로판 탈수소 반응 중 촉매의 온도를 측정하였으며, 그 결과는 도 4에 나타내었다.

[200] 도 4에 나타난 바와 같이 산소 중 전달체의 전처리를 위한 일산화탄소의 양이 증가할수록, 탈수소 반응 중 반응초기 급격한 연소반응에 의한 촉매 층 온도증가 폭이 감소하는 것을 알 수 있다.

[201]

[202] (3) 환원가스로써 메탄을 공급하였을 때, 프로판 탈수소 반응 중 촉매의 온도를 측정하였으며, 그 결과는 도 5에 나타내었다.

[203] 도 5에 나타난 바와 같이 산소 중 전달체의 전처리를 위한 메탄의 양이 증가할수록, 탈수소 반응 중 반응초기 급격한 연소반응에 의한 촉매 층 온도증가 폭이 감소하는 것을 알 수 있다.

[204]

[205] (4) 환원가스로써 에틸렌을 공급하였을 때, 프로판 탈수소 반응 중 촉매의 온도를 측정하였으며, 그 결과는 도 6에 나타내었다.

[206] 도 6에 나타난 바와 같이 산소 중 전달체의 전처리를 위한 에틸렌의 양이 증가할수록, 탈수소 반응 중 반응초기 급격한 연소반응에 의한 촉매 층 온도증가 폭이 감소하는 것을 알 수 있다.

[207]

[208] <실험예 2> 환원가스를 통한 촉매의 전처리 유무에 따른 비교분석

[209] 본 발명의 촉매의 환원가스 전처리 과정이 추가된 실시예 1 내지 6과 비교예 1 및 2에 있어서 프로필렌의 수율 및 프로판의 전환율을 측정하여 도 7, 표 1 및 2에 비교하여 나타내었다.

[210] 도 7에 나타난 바와 같이 실시예 6처럼 촉매를 환원가스 전처리한 경우, 비교예 2의 결과와 달리, 프로판이 촉매와의 접촉 직후에 프로필렌 수율 및 선택도는 증가하고, 부산물인 이산화탄소 수율은 감소하는 것을 알 수 있다.

[211]

[212] [Table 1]

	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 3
환원가스		H ₂	CO	CH ₄	CH ₄
환원가스 공급량 (mol/Cr mol)		0.0443	0.0394	0.0361	0.0354
촉매공급부 촉매온도(°C)	597	660	660	661	660
촉매/프로판 비(중량/중량)	31.5	26.2	21	27.6	24.1
프로판 전환율(%)	42.2	49.0	42.32	45.33	39.09
프로필렌 수율(%)	30.76	34.15	30.95	34.69	31.04

[213]

[214] [Table 2]

	실시예 3	실시예 4	실시예 5
환원가스	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
환원가스 공급량 (mol/Cr mol)	0.0529	0.0537	0.0762
촉매공급부 촉매온도(°C)	670	670	670
촉매/프로판 비(중량/중량)	38.6	38	37.5
프로판 전환율(%)	47.53	51.01	50.01
프로필렌 수율(%)	35.19	40.08	44.51

[215]

[216] 표 1과 2에 나타난 바와 같이 환원가스로 촉매를 전처리함에 따라 프로필렌 수율은 30.76%에서 44.51%까지 증가하는 것을 알 수 있다.

[217]

[218]

청구범위

- [청구항 1] 탄화수소로부터 올레핀을 제조하기 위한 촉매에 환원가스를 공급하여 상기 촉매를 전처리하는 단계(단계 1);
상기 단계 1에서 전처리된 촉매를 사용하여 탄화수소로부터 올레핀을 제조하는 단계(단계 2);
상기 단계 2에서 사용된 촉매와 제조된 올레핀을 분리한 후, 분리된 촉매를 재생하는 단계(단계 3); 및
단계 3에서 재생된 촉매를 상기 단계 1의 공정으로 재순환 시키는 단계(단계 4);를 포함하고,
상기 단계 1 내지 4를 반복적으로 수행하여, 연속적으로 촉매의 재생 및 올레핀을 제조하는, 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 단계 1의 전처리는 환원가스와 촉매를 0.5 내지 5 초동안 접촉시켜 수행되는 것을 특징으로 하는 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 단계 1의 환원가스는 직쇄 또는 측쇄의 C_1 내지 C_4 의 알케인 구조를 갖는 적어도 1종의 탄화수소를 포함하는 것을 특징으로 하는 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 단계 1의 환원가스는 직쇄 또는 측쇄의 C_1 내지 C_4 의 알켄 구조를 갖는 적어도 1종의 탄화수소를 포함하는 것을 특징으로 하는 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 단계 1의 환원가스는 C_1 내지 C_4 의 알카인 구조를 갖는 적어도 1종의 탄화수소를 포함하는 것을 특징으로 하는 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 단계 1의 환원가스는 일산화탄소, 수소, 에틸렌, 에탄 및 메탄을 포함하는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 가스를 포함하는 것을 특징으로 하는 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 단계 1의 환원가스는,
상기 단계 2에서 탄화수소로부터 올레핀을 제조시 생성된 부산물인 것을 특징으로 하는 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조방법.
- [청구항 8] 제1항의 제조방법으로 제조되는 올레핀.
- [청구항 9] 탄화수소로부터 올레핀을 제조하는 탄화수소 반응부;
상기 탄화수소 반응부로 탄화수소를 공급하는, 탄화수소 공급부;
촉매가 갖고 있는 산소종과 발열반응을 일으킬 수 있는 환원가스를 공급하는, 환원가스 공급부;

[청구항 10]

상기 환원가스 공급부로부터 공급되는 환원가스를 통해 촉매를 전처리하는, 촉매 전처리부;

상기 촉매전처리부에서 전처리된 촉매를 상기 탄화수소 반응부로 공급하는 촉매 공급부;

탄화수소 반응부에서 제조된 올레핀과 촉매를 분리하는, 분리부; 및

상기 분리부에서 분리된 촉매를 재생하는 공기 반응부;를 포함하는 제1항의 제조방법을 수행하기 위한, 연속 반응-재생 및 유동식 올레핀 제조장치.

탄화수소로부터 올레핀을 제조하는 탄화수소 반응부;

상기 탄화수소 반응부로 탄화수소를 공급하는, 탄화수소 공급부;

촉매가 갖고 있는 산소종과 발열반응을 일으킬 수 있는

환원가스를 공급하는, 환원가스 공급부;

상기 환원가스 공급부로부터 공급되는 환원가스를 통해 촉매를 전처리하는, 촉매 전처리부;

상기 촉매전처리부에서 전처리된 촉매를 상기 탄화수소 반응부로 공급하는 촉매 공급부;

탄화수소 반응부에서 제조된 올레핀과 촉매를 분리하는, 분리부; 및

상기 분리부에서 분리된 촉매를 재생하는 공기 반응부;를

포함하는 장치를 이용하여 올레핀을 제조함에 있어서,

상기 촉매 전처리부로 환원가스를 공급하여 탄화수소로부터

올레핀을 제조하기 위한 촉매를 전처리하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 전처리된 촉매를 촉매 공급부를 통해 상기

탄화수소 반응부로 공급하고, 탄화수소 공급부를 통해 탄화수소

반응부로 탄화수소 원료를 공급하여, 탄화수소로부터 올레핀을

제조하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 사용된 촉매와 제조된 올레핀을 상기 분리부에서

분리한 후, 분리된 촉매를 공기 반응부로 도입하여 촉매를

재생하는 단계(단계 3); 및

단계 3에서 재생된 촉매를 촉매 전처리부로 도입하여 전처리하는

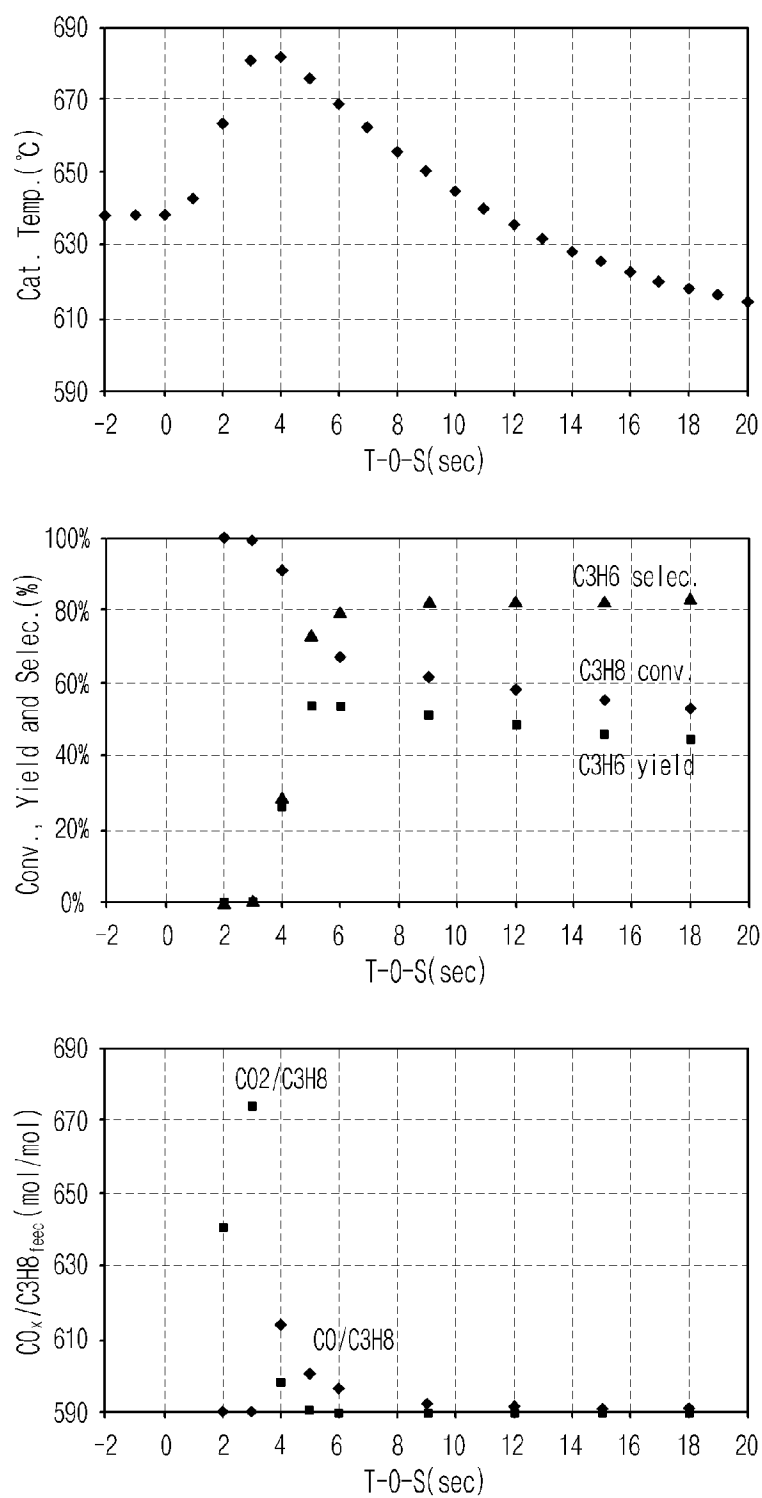
단계(단계 4);를 포함하고,

상기 환원가스는 상기 단계 2에서 탄화수소로부터 올레핀을

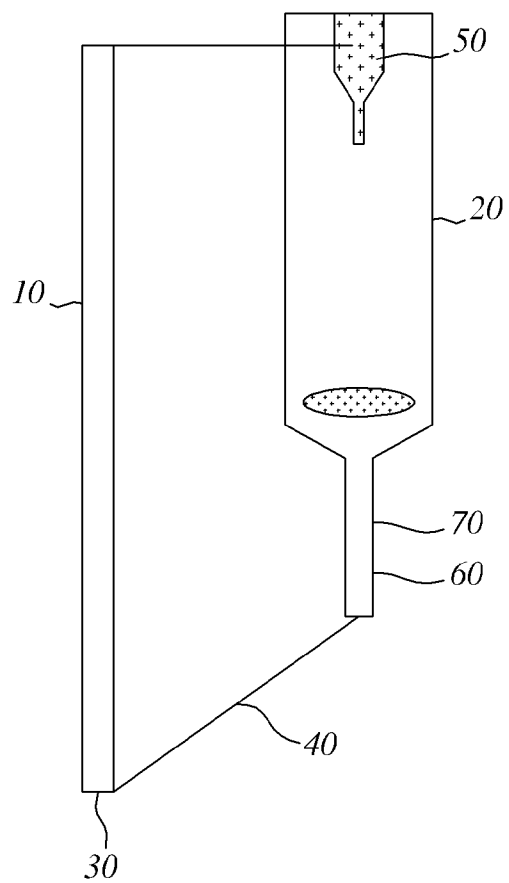
제도시 생성된 부산물인 것을 특징으로 하는, 탄화수소로부터

올레핀 제도시 발생하는 부산물의 재활용 방법.

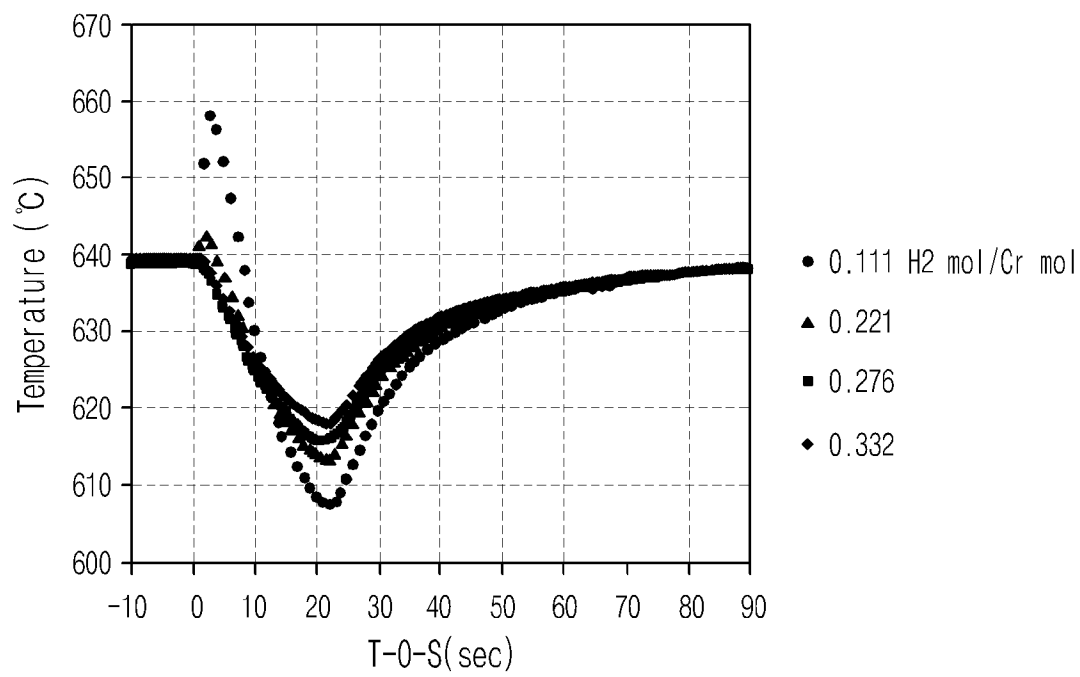
[Fig. 1]



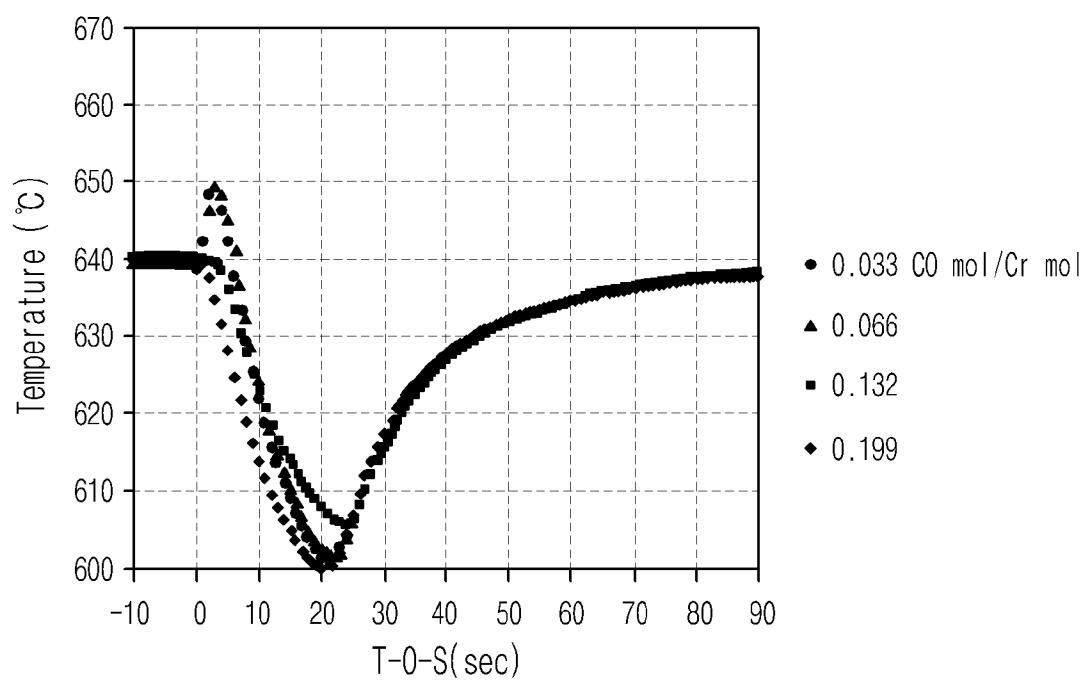
[Fig. 2]



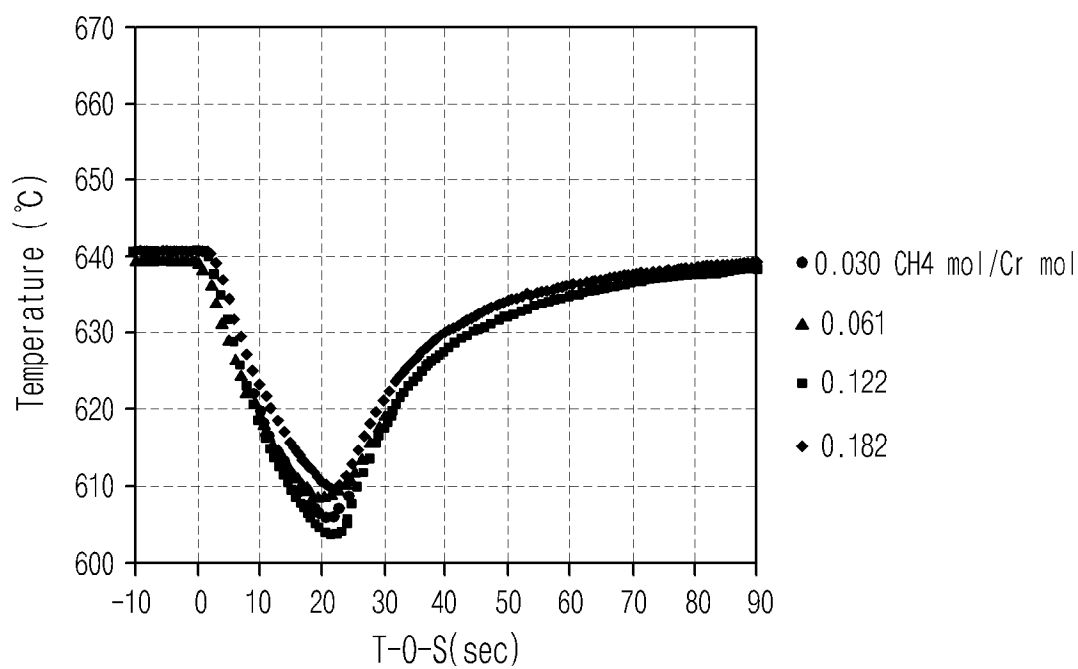
[Fig. 3]



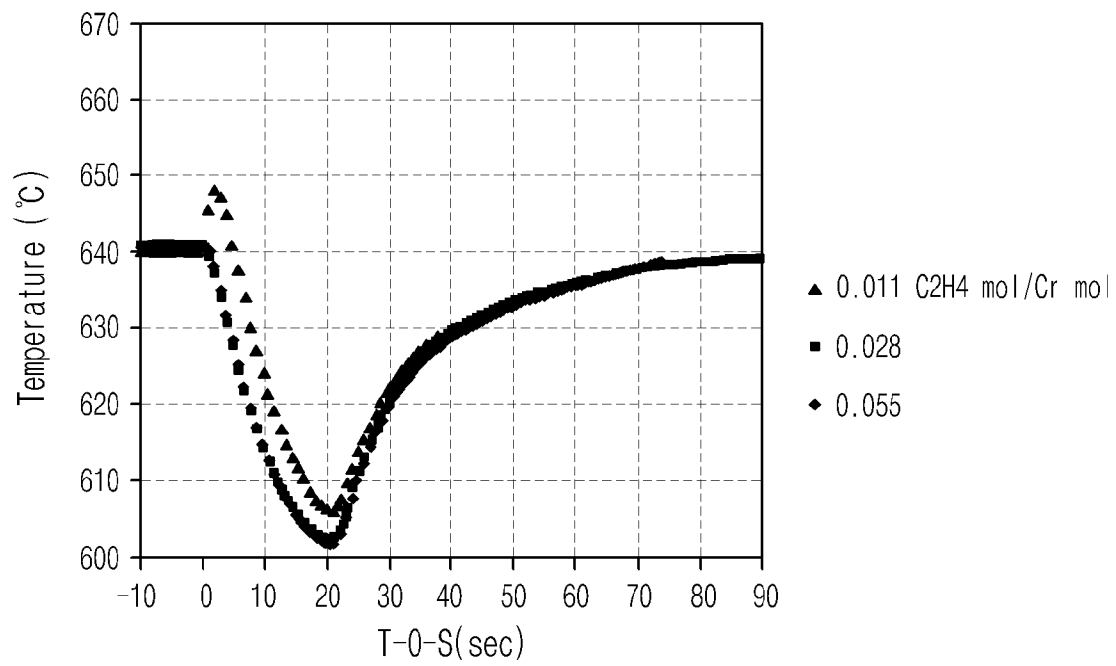
[Fig. 4]



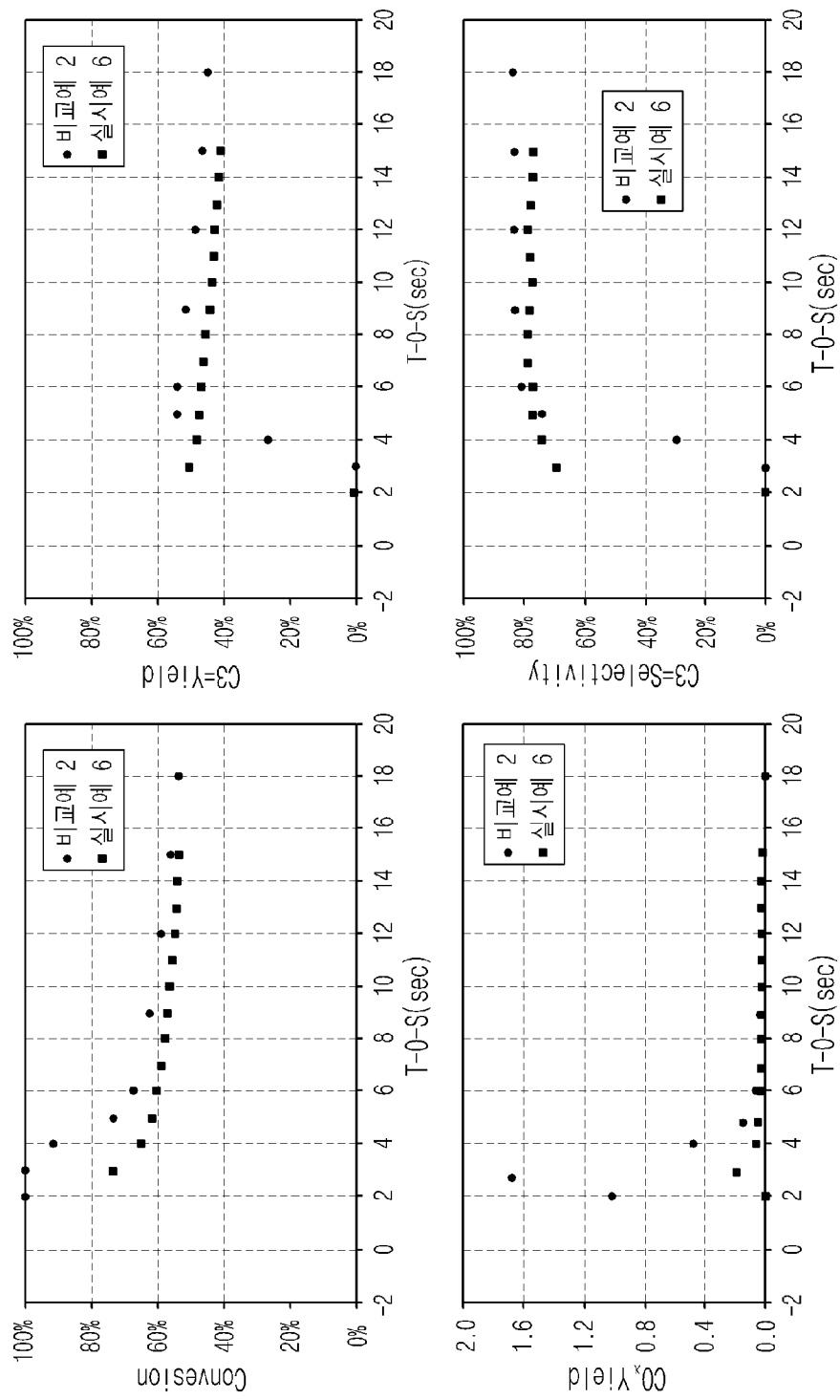
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/008671**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C07C 2/08(2006.01)i, C07C 4/06(2006.01)i, C07C 7/20(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 2/08; B01J 23/08; C01B 3/38; B01J 23/96; B01J 23/26; C07C 15/46; B01J 23/94; C07C 4/06; C07C 7/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: olefin, catalyst, pretreatment, regeneration, hydrocarbon, circulation, reduction gas

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 58-177922 A (MITSUBISHI GAS CHEM. CO., INC.) 18 October 1983 See the claims, bottom left to upper right on page 3 and figure 1	1-10
A	JP 09-075734 A (MITSUBISHI GAS CHEM. CO., INC.) 25 March 1997 See claims 1 and 2	1-10
A	JP 2010-531221 A (SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION) 24 September 2010 See paragraphs [0001] and [0031]	1-10
A	JP 01-110635 A (RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING, SINOPEC) 27 April 1989 See claims 1 and 10	1-10
A	JP 08-198782 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 06 August 1996 See claim 1 and paragraph [0001]	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 MARCH 2016 (15.03.2016)

Date of mailing of the international search report

16 MARCH 2016 (16.03.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/008671

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 58-177922 A	18/10/1983	DE 3312515 A1 JP 1256846 C JP 5932447 B2	20/10/1983 29/03/1985 09/08/1984
JP 09-075734 A	25/03/1997	NONE	
JP 2010-531221 A	24/09/2010	CN 101687633 A CN 104192794 A EA 016496 B1 EA 016496 B9 EA 201000055 A1 EP 2175986 A2 JP 05411133 B2 US 2010-0105962 A1 US 8288446 B2 WO 2009-000494 A2 WO 2009-000494 A3	31/03/2010 10/12/2014 30/05/2012 30/05/2012 30/04/2010 21/04/2010 12/02/2014 29/04/2010 16/10/2012 31/12/2008 01/10/2009
JP 01-110635 A	27/04/1989	CN 1004878 B CN 1031834 A DE 3889040 D1 DE 3889040 T2 DE 3889040 T3 EP 0305720 A2 EP 0305720 A3 EP 0305720 B1 EP 0305720 B2 JP 06067857 B2 JP 1937910 C US 04980053 A	26/07/1989 22/03/1989 19/05/1994 03/11/1994 14/11/2002 08/03/1989 07/03/1990 13/04/1994 06/03/2002 31/08/1994 09/06/1995 25/12/1990
JP 08-198782 A	06/08/1996	BE 1008442 A6 DE 4437252 A1 FR 2725716 A1 FR 2725716 B1 IT 1276815 B1 IT M1952023 A1 IT M1952023 D0 NL 1001435 A1 NL 1001435 C2 US 05691262 A	07/05/1996 25/04/1996 19/04/1996 05/03/1999 03/11/1997 18/04/1996 04/10/1995 18/04/1996 15/07/1998 25/11/1997

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07C 2/08(2006.01)i, C07C 4/06(2006.01)i, C07C 7/20(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07C 2/08; B01J 23/08; C01B 3/38; B01J 23/96; B01J 23/26; C07C 15/46; B01J 23/94; C07C 4/06; C07C 7/20

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 올레핀, 촉매, 전처리, 재생, 탄화수소, 순환, 환원가스

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 58-177922 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC) 1983.10.18 특허 청구의 범위, 3쪽 좌하단 내지 우상단 및 도면 1 참조	1-10
A	JP 09-075734 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC) 1997.03.25 청구항 1 및 2 참조	1-10
A	JP 2010-531221 A (SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION) 2010.09.24 식별번호 [0001] 및 [0031] 참조	1-10
A	JP 01-110635 A (RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING, SINOPEC) 1989.04.27 청구항 1 및 10 참조	1-10
A	JP 08-198782 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 1996.08.06 청구항 1 및 식별번호 [0001] 참조	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 03월 15일 (15.03.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 03월 16일 (16.03.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,

4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이정진

전화번호 +82-42-481-5605



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 58-177922 A	1983/10/18	DE 3312515 A1 JP 1256846 C JP 5932447 B2	1983/10/20 1985/03/29 1984/08/09
JP 09-075734 A	1997/03/25	없음	
JP 2010-531221 A	2010/09/24	CN 101687633 A CN 104192794 A EA 016496 B1 EA 016496 B9 EA 201000055 A1 EP 2175986 A2 JP 05411133 B2 US 2010-0105962 A1 US 8288446 B2 WO 2009-000494 A2 WO 2009-000494 A3	2010/03/31 2014/12/10 2012/05/30 2012/05/30 2010/04/30 2010/04/21 2014/02/12 2010/04/29 2012/10/16 2008/12/31 2009/10/01
JP 01-110635 A	1989/04/27	CN 1004878 B CN 1031834 A DE 3889040 D1 DE 3889040 T2 DE 3889040 T3 EP 0305720 A2 EP 0305720 A3 EP 0305720 B1 EP 0305720 B2 JP 06067857 B2 JP 1937910 C US 04980053 A	1989/07/26 1989/03/22 1994/05/19 1994/11/03 2002/11/14 1989/03/08 1990/03/07 1994/04/13 2002/03/06 1994/08/31 1995/06/09 1990/12/25
JP 08-198782 A	1996/08/06	BE 1008442 A6 DE 4437252 A1 FR 2725716 A1 FR 2725716 B1 IT 1276815 B1 IT MI952023 A1 IT MI952023 D0 NL 1001435 A1 NL 1001435 C2 US 05691262 A	1996/05/07 1996/04/25 1996/04/19 1999/03/05 1997/11/03 1996/04/18 1995/10/04 1996/04/18 1998/07/15 1997/11/25