

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2016년 12월 15일 (15.12.2016)



(10) 국제공개번호  
**WO 2016/200052 A1**

- (51) 국제특허분류:  
C07C 7/04 (2006.01) C07C 2/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/004461
- (22) 국제출원일: 2016년 4월 28일 (28.04.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2015-0081453 2015년 6월 9일 (09.06.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정희인 (JEONG, Hoi In); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 이종구 (LEE, Jong Ku); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 이정석 (LEE, Jeong Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김미경 (KIM, Mi Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

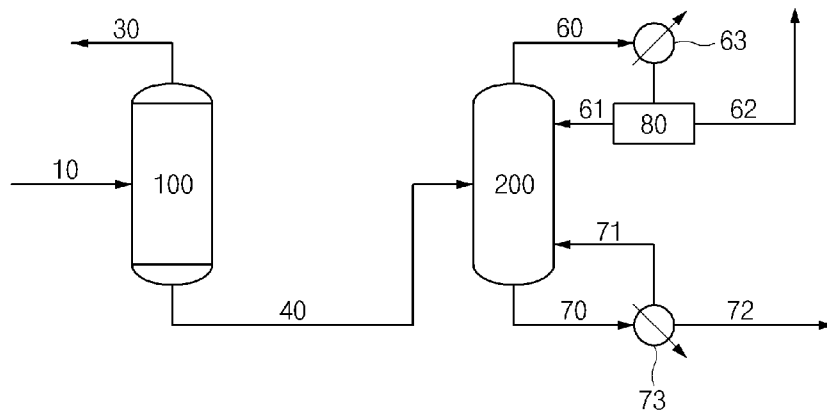
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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.
- (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))

(54) Title: SEPARATION METHOD AND SEPARATION PROCESS SYSTEM FOR RECOVERING ETHYLENE

(54) 발명의 명칭 : 에틸렌을 회수하기 위한 분리방법 및 분리공정 시스템



(57) Abstract: The present invention relates to a separation method and a separation process system for facilitating separation of ethanol from an ethanol oligomerization reactant comprising non-reacted ethanol. The separation method according to the present invention allows ethylene to be easily fed back even with no or reduced utilization of a feedback system using costly coolant material and the like, thereby allowing cost-effectiveness to be improved and separation efficiency to be increased.

(57) 요약서: 본 발명은 미반응된 에탄올을 포함하는 에탄올 올리고머화 반응물로부터 에탄올을 용이하게 회수하기 위한 분리방법 및 분리공정 시스템에 관한 것이다. 이에 따른 분리방법은 고가의 냉매제 등을 사용한 환류시스템의 사용을 줄이거나 배제하고도 에틸렌을 용이하게 환류시킬 수 있어 경제성이 향상됨과 동시에 분리 효율을 높일 수 있다.

WO 2016/200052 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 에틸렌을 회수하기 위한 분리방법 및 분리공정 시스템

#### 기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2015년 06월 09일자 한국 특허 출원 제10-2015-0081453호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

[5] 본 발명은 미반응된 에틸렌을 포함하는 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 용이하게 회수하기 위한 분리방법 및 분리공정 시스템에 관한 것이다.

[6]

#### 배경기술

[7] 선형 알파-올레핀(Linear alpha-olefin)은 공단량체, 세정제, 윤활제, 가소제 등에 쓰이는 중요한 물질로 상업적으로 널리 사용되며, 특히 1-헥센과 1-옥텐은 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)의 제조시 폴리에틸렌의 밀도를 조절하기 위한 공단량체로서 많이 사용되고 있다.

[8]

[9] 이러한, 상기 1-헥센 및 1-옥텐과 같은 선형 알파-올레핀은 대표적으로 에틸렌의 올리고머화 반응을 통해 제조되고 있다. 상기 에틸렌 올리고머화 반응은 에틸렌을 반응물로 사용하여 에틸렌의 올리고머화 반응(삼량체화 반응 또는 사량체화 반응)에 의하여 수행되는 것으로, 상기 반응을 통해 생성된 생성물인 목적하는 1-헥센 및 1-옥텐을 포함하는 다성분 탄화수소 혼합물뿐 아니라 미반응된 에틸렌을 포함하고 있다. 상기 생성물은 증류탑을 통해 분리 공정을 거치게 되며, 이때 미반응된 에틸렌은 회수되어 에틸렌 올리고머화 반응에 재사용하고 있다.

[10]

[11] 이하, 도 1 및 도 2를 참고하여 종래의 공정 방법을 설명한다.

[12] 도 1에 나타낸 바와 같이, 종래 미반응된 에틸렌을 회수하기 위한 공정은 증류탑(200), 응축기(63), 환류드럼(80) 및 재비기(73)를 포함하는 공정시스템을 통하여 수행하였다. 예를 들어, 에틸렌 올리고머화 반응물은 반응물 공급라인(10)을 통하여 증류탑(200)에 공급되어 상대적으로 에틸렌을 다량 포함하는 상부 분획은 탑정 배출라인(60)을 통해 응축기(63)로 이송되어 응축된 후 환류드럼(80)으로 유입된다. 환류드럼(80) 내 상부 분획 중 액상은 제1 환류라인(61)을 통하여 증류탑(200)으로 재도입되고, 기상은 제1 회수라인(62)을

통해 배출된다. 그리고 1-헥센 및 1-옥텐을 포함하는 하부 분획은 탑저 배출라인(70)을 통해 재비기(73)로 유입된 후, 증기화되어 제2 환류라인(71)을 통해 증류탑으로 재도입되거나 제2 회수라인(72)를 통해 배출된다.

[13]

[14] 또한, 도 2에 나타난 바와 같이 종래 미반응된 에틸렌을 회수하기 위한 공정은 제1 플래싱 컬럼(100), 증류탑(200), 응축기(63), 환류드럼(80) 및 재비기(73)를 포함하는 공정시스템을 통하여 수행하였다. 예를 들어, 에틸렌 올리고머화 반응물은 반응물 공급라인(10)을 통하여 제1 플래싱 컬럼(100)에 공급되어 상대적으로 다량의 에틸렌을 포함하는 상부 분획은 제1 탑저 배출라인(30)을 통하여 배출되어 회수되고, 잔류 에틸렌을 포함하는 하부 분획은 제1 탑저 배출라인(40)을 통해 증류탑(200)에 공급된다. 이후 상대적으로 에틸렌을 다량 포함하는 상부 분획은 제2 탑저 배출라인(60)을 통해 응축기(63)으로 이송되어 응축된 후 환류드럼(80)으로 유입된다. 환류드럼(80) 내 상부 분획 중 액상은 제1 환류라인(61)을 통하여 증류탑(200)으로 재도입되고, 기상은 제1 회수라인(62)을 통해 배출된다. 그리고 1-헥센 및 1-옥텐을 포함하는 하부 분획은 제2 탑저 배출라인(70)을 통해 재비기(73)로 유입된 후, 증기화되어 제2 환류라인(71)을 통해 증류탑(200)으로 재도입되거나 제2 회수라인(72)를 통해 배출된다.

[15]

[16] 상기와 같은 종래방법은 에틸렌을 응축시켜 환류시키는 과정에서 에틸렌의 낮은 끓는 점(약  $-103.7^{\circ}\text{C}$ ) 때문에 다량의 냉매제가 필수적으로 사용되고 있으며, 상기 냉매제는 고가여서 결과적으로 경제적 효율이 떨어지는 문제가 있다.

[17]

[18] 따라서, 미반응된 에틸렌을 용이하게 분리회수할 수 있으면서, 높은 경제적 효율을 갖는 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 방법이 요구되고 있다.

[19]

[20] [선행기술문헌]

[21] (특허문헌 1) KR2015-0006067 A

[22] (특허문헌 2) US7718838 B2

[23] (특허문헌 3) EP2738151 B1

[24]

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[25] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 용이하게 회수하기 위한 분리방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[26] 본 발명의 다른 목적은 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 용이하게

회수하기 위한 분리공정 시스템을 제공하는 것이다.

[27]

### 과제 해결 수단

[28] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 에틸렌 올리고머화 반응물을 냉각시키는 단계(단계 1); 냉각된 상기 반응물을 플래싱하여 제1 상부 분획과 제1 하부 분획으로 분리하는 단계(단계 2); 상기 제1 하부 분획을 증류탑에 도입시켜 탑정으로부터 제2 상부 분획을 회수하고, 탑저로부터 제2 하부 분획을 회수하는 단계(단계 3); 및 회수된 제2 상부 분획을 응축시키는 단계(단계 4)를 포함하고, 상기 응축은 제1 하부 분획의 적어도 일부와 제2 상부 분획을 열교환시켜 수행하는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 분리방법을 제공한다.

[29]

[30] 또한, 본 발명은 에틸렌 올리고머화 반응물을 공급하는 공급부; 상기 공급부와 연결되고, 상기 반응물을 냉각시키는 냉각부; 상기 냉각부와 연결되고, 냉각된 반응물로부터 에틸렌을 분리하기 위한 처리부를 포함하고, 상기 처리부는 적어도 하나의 플래싱 컬럼을 포함하는 플래싱부; 증류탑, 응축기 및 재비기를 포함하는 회수부; 및 상기 플래싱부와 회수부를 순환하는 순환라인을 포함하는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 분리공정 시스템을 제공한다.

[31]

### 발명의 효과

[32] 본 발명에 따른 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 분리방법은 고가의 냉매제 등을 사용한 응축 시스템의 사용을 줄이거나 배제하고도 에틸렌을 용이하게 환류시킬 수 있어 경제성이 향상됨과 동시에 분리 효율을 높일 수 있다.

[33]

### 도면의 간단한 설명

[34] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

[35] 도 1은, 종래의 일반적인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 공정시스템을 개략적으로 나타낸 것이다.

[36] 도 2는, 종래의 일반적인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 플래싱 컬럼이 구비된 공정시스템을 개략적으로 나타낸 것이다.

[37] 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 단열 플래싱 컬럼이 구비된 공정시스템을 개략적으로 나타낸

것이다.

- [38] 도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 고압 플래싱 컬럼 및 단열 플래싱 컬럼이 구비된 공정시스템을 개략적으로 나타낸 것이다.

[39]

### 발명의 실시를 위한 형태

- [40] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

- [41] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 발명으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[42]

- [43] 본 발명은 경제적 비용을 절감하면서 미반응된 에틸렌을 용이하게 회수할 수 있는 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 분리방법을 제공한다.

- [44] 일반적으로, 1-헥센 및 1-옥텐과 같은 선형 알파 올레핀은 공단량체, 세정제, 윤활제, 가소제 등에 쓰이는 중요한 물질로 상업적으로 널리 사용되고 있으며, 상기 1-헥센 및 1-옥텐과 같은 선형 알파 올레핀은 대표적으로 에틸렌 올리고머화 반응을 통해 제조되고 있다. 상기 에틸렌 올리고머화 반응을 통해 제조된 생성물 내에는 목적하는 1-헥센 및 1-옥텐을 포함하는 다성분의 탄화수소 혼합물뿐 아니라 미반응된 에틸렌을 다량으로 포함하고 있으며, 공정 효율을 높이기 위하여 미반응된 에틸렌은 분리회수하여 에틸렌 올리고머화 반응에 재사용되고 있다. 상기 미반응된 에틸렌의 분리회수는 증류탑을 통해 수행될 수 있으며, 회수 효율을 높이기 위해서 많은 양의 냉매제를 사용하여 환류시키고 있다. 그러나, 상기 냉매제를 사용한 방법은 냉매제가 고가라는 점과 별도의 냉동 시스템을 구축해야 하는 점 때문에 경제적 효율이 좋지 못한 문제가 있다. 따라서, 경제적 활용성을 높이기 위해서는 에틸렌을 보다 저가의 비용으로 분리회수할 수 있는 방법이 필요하다.

- [45] 이에, 본 발명은 고가의 냉매제 등을 사용한 환류시스템의 사용을 줄이거나 배제하고도 에틸렌을 용이하게 응축시켜 환류시킴으로써 경제성이 향상됨과 동시에 분리 효율을 높일 수 있는 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 분리방법을 제공한다.

[46]

- [47] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 분리방법은 에틸렌 올리고머화 반응물을 냉각시키는 단계(단계 1); 냉각된 상기 반응물을 플래싱하여 제1 상부 분획과 제1 하부 분획으로 분리하는 단계(단계 2); 상기 제1 하부 분획을 증류탑에 도입시켜

탑정으로부터 제2 상부 분획을 회수하고, 탑저로부터 제2 하부 분획을 회수하는 단계(단계 3); 및 회수된 제2 상부 분획을 응축시키는 단계(단계 4)를 포함하고, 상기 응축은 제1 하부 분획의 적어도 일부와 제2 상부 분획을 열교환시켜 수행하는 것인 것을 특징으로 한다.

[48]

[49] 상기 단계 1은, 상대적으로 고온고압인 에틸렌 올리고머화 반응물을 냉각시키기 위한 단계이다.

[50] 상기 냉각 전 에틸렌 올리고머화 반응물은 50°C 내지 100°C의 온도범위 및 60 bar 이상의 높은 압력을 가질 수 있으며, 상기 냉각은 냉각수를 이용하여 상기 에틸렌 올리고머화 반응물이 30°C 내지 50°C 범위 및 55 bar 내지 60 bar의 압력을 갖도록 하는 것일 수 있다.

[51]

[52] 한편, 상기 에틸렌 올리고머화 반응물은 에틸렌 올리고머화 반응에 의하여 생성된 것일 수 있으며, 상기 에틸렌 올리고머화 반응은 에틸렌 삼량체화 반응 또는 에틸렌 사량체화 반응인 것일 수 있다. 또한, 상기 에틸렌 올리고머화 반응물은 에틸렌 올리고머화 생성물, 중합체 생성물 및 미반응 에틸렌을 포함하는 복수상의 다성분 탄화수소인 것일 수 있다.

[53] 구체적으로, 상기 에틸렌 올리고머화 반응은 에틸렌이 소중합되는 것을 의미하는 것일 수 있으며, 중합되는 에틸렌의 개수에 따라 삼량화(trimerization), 사량화(tetramerization)라고 불릴 수 있고, 이를 총칭하여 다량화(multimerization)라고 할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 에틸렌 올리고머화 반응은 LLDPE(linear low density polyethylene)의 주요 공단량체인 1-헥센 및 1-옥텐을 선택적으로 제조하는 것일 수 있다.

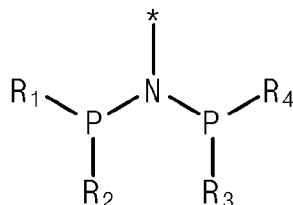
[54] 이러한, 상기 에틸렌 올리고머화 반응은 촉매 시스템에 의하여 선택적일 수 있다. 상기 촉매 시스템은 주촉매 역할을 하는 전이금속 공급원과, 조촉매 및 리간드 화합물을 포함할 수 있으며, 상기 리간드 화합물의 화학 구조에 따라 활성 촉매의 구조가 변화될 수 있고, 이에 따라 생성 물질의 선택도가 다르게 나타날 수 있다.

[55]

[56] 상기 리간드 화합물은 분자 내에 하기 화학식 1로 표시되는 그룹을 2 이상 포함하고, 상기 2 이상의 그룹 사이를 각각 4개의 탄소 원자로 연결하는 그룹으로서, 탄소수 1 내지 20의 지방족 그룹, 탄소수 3 내지 20의 지환족 그룹 및 탄소수 6 내지 20의 방향족 그룹으로 이루어진 군에서 선택된 2종 이상이 결합된 그룹을 포함하는 것일 수 있다.

[57] [화학식 1]

[58]



[59] 상기 화학식 1에서,  $R_1$  내기  $R_4$ 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 또는 탄소수 7 내지 20의 알콕시아릴기일 수 있다.

[60] 구체적으로, 상기 리간드 화합물은 2 이상의 디포스포노아민(Diphosphinoamine) 작용기를 포함하고, 상기 디포스포노아민 작용기는 4개의 탄소 원자로 연결되며, 상기 디포스포노아민 작용기를 연결하는 그룹은 탄소수 1 내지 20의 지방족 그룹, 탄소수 3 내지 20의 지환족 그룹 및 탄소수 6 내지 20의 방향족 그룹으로 이루어진 군에서 선택된 2종 이상이 결합된 그룹을 가지는 것일 수 있다.

[61]

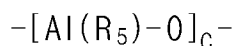
[62] 상기 전이금속 공급원은 주촉매 역할을 하는 것으로, 예컨대 크롬(III)아세틸아세토네이트, 삼염화크롬트리스테트라하이드로푸란, 크롬(III)-2-에틸헥사노에이트 및 크롬(III)트리스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵테인디오네이트)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[63]

[64] 또한, 상기 조촉매는 13족 금속을 포함하는 유기금속 화합물로서, 일반적으로 상기 주촉매의 존재 하에 에틸렌을 다량화할 때 사용될 수 있는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니다. 구체적으로는, 상기 조촉매는 하기 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 화합물 중 1종 이상일 수 있다.

[65] [화학식 2]

[66]



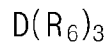
[67] 상기 화학식 2에서,  $R_5$ 는 할로젠 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼, 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼이고,  $c$ 는 2 이상의 정수이다.

[68] 구체적으로는, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 개질메틸알루미늄옥산(MMAO), 메틸알루미늄옥산(MAO), 에틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산 등일 수 있다.

[69]

[70] [화학식 3]

[71]



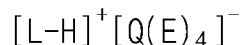
[72] 상기 화학식 3에서, D는 알루미늄 또는 보론이고, R6는 서로 독립적으로 수소 또는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이다.

[73] 구체적으로, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아소부틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 디메틸클로로알루미늄, 디메틸이소부틸알루미늄, 디메틸에틸알루미늄, 디에틸클로로알루미늄, 트리아소프로필알루미늄, 트리-s-부틸알루미늄, 트리스클로펜틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리아소펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 에틸디메틸알루미늄, 메틸디에틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 디메틸알루미늄에톡시드, 디메틸알루미늄에톡시드, 트리메틸보론, 트리에틸보론, 트리아소부틸보론, 트리프로필보론, 트리부틸보론 등일 수 있다.

[74]

[75] [화학식 4]

[76]



[77] 상기 화학식 4에서, L은 중성 루이스 염기이고, [L-H]<sup>+</sup>는 브론스테드 산이며, Q는 +3 형식 산화상태의 붕소 또는 알루미늄이고, E는 서로 독립적으로 1 이상의 수소 원자가 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌, 알콕시 작용기 또는 페녹시 작용기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

[78] 구체적으로, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은  
 트리에틸암모늄테트라페닐보론, 트리부틸암모늄테트라페닐보론,  
 트리메틸암모늄테트라페닐보론, 트리프로필암모늄테트라페닐보론,  
 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)보론, 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)보론,  
 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론,  
 트리메틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)보론,  
 트리부틸암모늄테트라(p-트리플루오로메틸페닐)보론,  
 트리메틸암모늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론,  
 트리부틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론,  
 N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐 보론,  
 N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐보론,  
 N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플루오로페닐보론,  
 디에틸암모늄테트라펜타플루오로페닐보론, 트리페닐포스포늄테트라페닐보론,

트리메틸포스포늄테트라페닐보론, 트리에틸암모늄테트라페닐알루미늄,  
 트리부틸암모늄테트라페닐알루미늄, 트리메틸암모늄테트라페닐알루미늄,  
 트리프로필암모늄테트라페닐알루미늄,  
 트리메틸암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄,  
 트리프로필암모늄테트라(p-톨릴)알루미늄,  
 트리에틸암모늄테트라(o,p-디메틸페닐)알루미늄,  
 트리부틸암모늄테트라(p-트리플로오로메틸페닐)알루미늄,  
 트리메틸암모늄테트라(p-트리플로오로메틸페닐)알루미늄,  
 트리부틸암모늄테트라펜타플로오로페닐알루미늄,  
 N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐알루미늄,  
 N,N-디에틸아닐리늄테트라페닐알루미늄,  
 N,N-디에틸아닐리늄테트라펜타플로로페닐알루미늄,  
 트리메틸포스포늄테트라페닐알루미늄, 트리페닐카보늄테트라페닐보론,  
 트리페닐카보늄테트라페닐알루미늄,  
 트리페닐카보늄테트라(p-트리플로로메틸페닐)보론,  
 트리페닐카보늄테트라펜타플루오로페닐보론 등일 수 있다.

[79]

[80] 상기 리간드 화합물, 주촉매 및 조촉매를 포함하는 촉매계는 선택도를 높이고, 다량화 반응 활성을 높이기 위하여, 상기 리간드 화합물:전이금속 공급원:조촉매의 몰비가 약 0.5:1:1 내지 약 10:1:10,000일 수 있고, 구체적으로는 0.5:1:100 내지 약 5:1:3,000일 수 있다.

[81]

[82] 또한, 상기 리간드 화합물, 전이금속 공급원 및 조촉매는 동시에 또는 임의 순서로 순차적으로, 임의의 적합한 용매에서 단량체의 존재 또는 부재 하에 함께 첨가되어 활성이 있는 촉매로 수득될 수 있다. 상기 용매로는 헵탄, 톨루엔, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 1-헥센, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 아세토니트릴, 디클로로메탄, 클로로포름, 클로로벤젠, 메탄올, 아세톤 등이 포함될 수 있다.

[83]

[84] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 에틸렌의 올리고머화 반응은 상기의 촉매계와 통상적인 장치 및 접촉 기술을 이용하여 불활성 용매의 존재 또는 부재 하에서 균질 액상 반응, 슬러리 반응, 2상 액체/액체 반응 또는 벌크상 반응 또는 가스상 반응 등으로 수행될 수 있다.

[85]

상기 불활성 용매는 에컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 큐멘, 헵탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 메틸사이클로펜탄, 헥산, 펜탄, 부탄, 이소부탄 등일 수 있다. 이때, 상기 용매는 소량의 알킬알루미늄으로 처리함으로써 촉매 독으로 작용하는 소량의 물 또는 공기 등이 제거될 수 있다.

[86]

- [87] 상기 에틸렌 올리고머화 반응은, 상기 촉매계 존재 하, 60 bar 이상의 고압 및 50°C 내지 100°C의 온도 조건하에서 수행되는 것일 수 있다.
- [88]
- [89] 상기 단계 2)는 냉각수를 통해 냉각된 반응물로부터 제1 상부 분획과 제1 하부 분획을 얻기 위하여, 상기 냉각된 반응물을 플래싱하여 제1 상부 분획과 제1 하부 분획으로 분리하는 단계이다. 이때, 분리된 제1 상부 분획은 분획 내 에틸렌의 함유 비율이 높은 것일 수 있으며, 제1 하부 분획은 분획 내 에틸렌의 함유 비율이 낮을 수 있다. 즉, 상기 제1 상부 분획은 에틸렌 풍부 분획으로 분획 내 성분이 대부분 에틸렌일 수 있으며, 제1 하부 분획은 에틸렌 부족 분획으로 분획 내 에틸렌을 비롯하여 에틸렌 올리고머화 생성물 및 중합체 생성물을 포함하는 복수상의 다성분 탄화수소를 포함하는 것일 수 있다.
- [90]
- [91] 상기 제1 하부 분획의 적어도 일부는 후술하는 증류탑의 탑정으로부터 회수된 제2 상부 분획을 응축시키기 위한 냉매제로 사용될 수 있으며, 상기 플래싱은 상기의 제1 하부 분획의 적어도 일부가 냉매제로서의 역할을 할 수 있도록 상기 제2 상부 분획과 일정 범위의 온도차이를 갖도록 조절하여 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 플래싱은 제1 하부 분획의 온도가 제2 상부 분획의 온도보다 3°C 이상, 구체적으로는 5°C 내지 50°C가 낮도록 하는 조건으로 수행될 수 있다. 이에, 제1 하부 분획의 적어도 일부와 제2 상부 분획은 3°C 이상, 구체적으로는 5°C 내지 50°C의 온도차이를 가질 수 있다. 여기에서, 제1 하부 분획의 적어도 일부는 제1 하부 분획과 동일한 것으로, 단지 제1 하부 분획의 일부임을 표시하기 위해 나타낸 것일 수 있다. 즉, 상기 제1 하부 분획의 적어도 일부는 제1 하부 분획 자체를 의미하는 것이거나, 제1 하부 분획으로부터 나뉜 일부를 의미하는 것일 수 있다.
- [92]
- [93] 상기 단계 2)의 플래싱은 상기 제1 하부 분획과 제2 상부 분획이 상기의 온도 차이를 갖도록 할 수 있으면, 상기 플래싱의 조건은 특별히 제한되는 것은 아니나 더욱 구체적으로는 하기와 같은 조건으로 수행하는 것일 수 있다.
- [94] 상기 단계 2)의 플래싱은 상기 냉각된 반응물로부터 5 bar 내지 20 bar의 압력 범위의 제1 상부 분획 및 제1 하부 분획이 생성되도록 하는 조건으로 1단계 단열 플래싱하는 것일 수 있다. 예컨대, 상기 제1 상부 분획 및 제1 하부 분획의 압력은 플래싱 후 수행되는 증류탑 내 공정압력과 동일하거나, 상기 압력 범위 내에서 증류탑 내 공정압력 보다 낮을 수 있다.
- [95] 또한, 상기 단계 2)의 플래싱은 제1 상부 분획 및 제1 하부 분획이 생성되도록 하는 조건으로 단열 플래싱하기 전 1차 고압 플래싱하여 제3 상부 분획 및 제3 하부 분획을 생성한 후 2차적으로 상기 단열 플래싱을 수행하는 2단계 플래싱으로 수행하는 것일 수 있다. 이때, 제3 상부 분획 및 제3 하부 분획은 각각 제1 상부 분획 및 제1 하부 분획보다 높은 압력 상태일 수 있으며, 상기 제3 상부

분획은 전술한 제1 상부 분획과 같이 에틸렌 풍부 분획일 수 있고, 상기 제3 하부 분획은 제1 하부 분획과 같이 에틸렌 부족 분획일 수 있다.

[96]

[97] 상기 제1 상부 분획 및 제3 상부 분획은 순환되어 에틸렌 올리고머화 반응에 재사용될 수 있다.

[98]

[99] 상기 단계 3)은 제1 하부 분획으로부터 에틸렌을 분리회수하기 위하여, 상기 제1 하부 분획을 증류탑에 도입시켜 탑정으로부터 제2 상부 분획을 회수하고 탑저로부터 제2 하부 분획을 회수하는 단계이다. 이때, 제2 상부 분획은 전술한 제1 상부 분획과 마찬가지로 에틸렌 풍부 분획일 수 있으며, 제2 하부 분획은 에틸렌을 포함하지 않는 것일 수 있다.

[100] 상기 증류탑은 5 bar 내지 20 bar 압력 조건 하, 회수되는 제2 상부 분획이 -20°C 내지 25°C의 온도를 갖게하는 조건을 갖는 것일 수 있다.

[101]

[102] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 분리방법은 상기 단계 3)을 수행하기 전에 제1 하부 분획을 여과하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 여과는 특별히 제한되지 않고 당업계에 공지된 통상적인 방법으로 수행할 수 있으며, 예컨대 여과기 또는 데칸터(decanter)를 이용하여 수행하는 것일 수 있다. 상기 제1 하부 분획은 상기 여과에 의하여 중합체 생성물 및 기타 불순물이 제거될 수 있다.

[103]

[104] 상기 단계 4는, 상기 단계 3에서 회수된 제2 상부 분획의 적어도 일부를 증류탑에 재도입시키기 위하여 상기 제2 상부 분획을 응축시키는 단계이다.

[105] 종래는 상기와 같은 목적 달성을 위하여, 냉매제 등을 사용한 응축기를 통해 회수된 제2 상부 분획을 응축시켜 다시 증류탑으로 재도입시키는 방법을 사용하였다(도 1 및 도 2 참고). 그러나, 상기 응축을 위해서는 다량의 냉매제가 필요하고, 냉매제의 가격이 비싸 경제성이 떨어지는 문제가 있다.

[106] 반면, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 단계 4를 통한 방법은 고가의 냉매제를 별도로 사용하지 않고도 상기의 목적 달성을 위한 공정을 수행할 수 있으며, 이에 경제적 비용이 절감되는 효과가 있다.

[107]

[108] 구체적으로, 상기 응축은 제1 하부 분획의 적어도 일부와 제2 상부 분획을 열교환시켜 수행하는 것일 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 응축은 제1 하부 분획의 적어도 일부와 제2 상부 분획의 온도 차이에 의하여 수행되는 것일 수 있다. 열교환 전 상기 제1 하부 분획의 적어도 일부와 제2 상부 분획은 전술한 바와 같이 3°C 이상의 온도차이를 갖는 것일 수 있다. 이때, 열교환 전 상기 제1 하부 분획의 적어도 일부는 -28°C 내지 7°C의 온도를 가질 수 있다.

[109]

[110] 상기 열교환 후 제1 하부 분획의 적어도 일부는 순환되어 단계 3)의 제1 하부

분획과 함께 증류탑에 도입될 수 있으며, 상기 열교환 후 제2 상부 분획의 적어도 일부는 응축되어 증류탑 상부로 재도입되고, 나머지 일부는 순환되어 에틸렌 올리고머화 반응에 재사용될 수 있다.

[111]

[112] 또한, 본 발명은 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 분리공정 시스템을 제공한다. 상기 분리공정 시스템은 상기의 분리방법을 통한 분리공정을 수행하는데 사용될 수 있다.

[113] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 분리공정 시스템은 에틸렌 올리고머화 반응물을 공급하는 공급부; 상기 공급부와 연결되고, 상기 반응물을 냉각시키는 냉각부; 상기 냉각부와 연결되고, 냉각된 반응물로부터 에틸렌을 분리하기 위한 처리부를 포함하고, 상기 처리부는 적어도 하나의 플래싱 컬럼이 배치된 플래싱부; 증류탑, 응축기 및 재비기를 포함하는 회수부; 및 상기 플래싱부와 회수부를 순환하는 순환라인을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[114]

[115] 이하, 도 3 및 도 4를 참고하여 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 분리공정 시스템을 설명한다. 이때, 상기 분리공정 시스템의 장치 배치, 설계 및 구조 이외의 내용은 전술한 분리방법에서 설명한 바와 중복되므로 그 기재를 생략한다.

[116]

[117] 상기 공급부는 냉각부로 에틸렌 올리고머화 반응물을 공급하는 공급라인(10)을 포함하고, 상기 냉각부는 처리부로 냉각된 반응물을 이송시키는 이송라인(20)을 포함할 수 있다. 이때, 상기 냉각부는 열교환기(11)가 구비된 것일 수 있다.

[118]

[119] 상기 처리부는 전술한 바와 같이 적어도 하나의 플래싱 컬럼이 배치된 플래싱부; 증류탑, 응축기 및 재비기를 포함하는 회수부; 및 상기 플래싱부와 회수부를 순환하는 순환라인을 포함할 수 있다.

[120]

구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 플래싱부는 단일 플래싱을 수행하는 제1 플래싱 컬럼(100)을 포함할 수 있고, 상기 제1 플래싱 컬럼(100)은 제1 상부 분획을 순환시키는 제1 탑정 배출라인(30)과 제1 하부 분획을 회수부로 이송시키는 제1 탑저 배출라인(40)을 포함할 수 있다(도 3 참고).

[121]

또한, 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 상기 플래싱부는 고압 플래싱을 수행하는 제2 플래싱 컬럼(110)과 단일 플래싱을 수행하는 제1 플래싱 컬럼(100)이 순차적으로 배열되어 있는 것일 수 있으며, 상기 제2 플래싱 컬럼(110)은 제3 상부 분획을 순환시키는 제3 탑정 배출라인(31)과 제3 하부 분획을 제1 플래싱 컬럼(100)으로 이송시키는 제3 탑저 배출라인(32)을 포함할 수 있고, 상기 제1 플래싱 컬럼(100)은 제1 상부 분획을 순환시키는 제1 탑정 배출라인(30)과 제1 하부 분획을 회수부로 이송시키는 제1 탑저 배출라인(40)을

포함할 수 있다(도 4 참고).

[122]

[123] 상기 순환라인(50)은 제1 탐저 배출라인(40)에서 응축기(63)까지 연결되어 제1 하부 분획의 적어도 일부를 순환시키는 것일 수 있다. 즉, 상기 제1 하부 분획의 적어도 일부는 상기 순환라인(50)을 통하여 응축기(63)까지 이송되어 제2 상부 분획을 응축시키기 위한 냉매제로서 이용될 수 있고, 다시 제1 탐저 배출라인(40)으로 순환되어 회수부로 이송될 수 있다.

[124]

[125] 상기 회수부는 상기 플래싱부와 연결되어, 상기 제1 탐저 배출라인(40)을 통해 이송된 제1 하부 분획으로부터 에틸렌을 회수하기 위한 것으로, 상기 제1 탐저 배출라인(40)과 연결된 증류탑(200), 응축기(63), 재비기(73) 및 환류드럼(80)을 포함하고, 상기 증류탑(200)은 제2 상부 분획을 회수하기 위한 제2 탐정 배출라인(60)과 제2 하부 분획을 회수하기 위한 제2 탐저 배출라인(70)을 포함하고, 상기 제2 탐정 배출라인(60)은 증류탑(200) 상부에서 응축기(63)로 연결되고, 상기 제2 탐저 배출라인(70)은 증류탑(200) 하부에서 재비기(73)로 연결될 수 있다. 또한, 상기 응축기(63)는 적어도 일부의 제2 상부 분획을 증류탑(200) 상부로 재도입시키기 위한 제1 환류라인(61)과 연결될 수 있고, 상기 재비기(73)는 적어도 일부의 제2 하부 분획을 증류탑(200) 하부로 재도입시키기 위한 제2 환류라인(71)이 연결될 수 있다. 이때, 상기 제1 환류라인(61)은 응축기(63), 환류드럼(80) 및 증류탑(200)과 순차적으로 연결되고, 상기 제2 환류라인(71)은 재비기(73) 및 증류탑(200)과 순차적으로 연결될 수 있다.

[126]

상기 제2 상부 분획은 제2 탐정 배출라인(60)을 통해 응축기(63)로 이송되고, 상기 응축기(63)는 상기 순환라인(50)을 통해 이송된 제1 하부 분획의 적어도 일부를 냉매제로서 이용하여 상기 제2 상부 분획을 응축시킬 수 있다. 이때, 상기 응축기(63)는 냉매제를 사용하는 별도의 응축 시스템이 연결되어 있을 수 있으며, 상기 응축 시스템은 제2 상부 분획의 응축 시 필요에 따라 적절히 조절하여 사용될 수 있다.

[127]

[128] 상기 응축된 제2 상부 분획은 제1 환류라인(61)을 통해 환류드럼(80)으로 이송될 수 있다. 상기 환류드럼(80) 내에는 기상의 제2 상부 분획과 액상의 제2 상부 분획이 공존할 수 있으며, 상기 환류드럼(80)을 통해 액상과 기상이 분리되어 액상의 제2 상부 분획은 제1 환류라인(61)을 통해 증류탑(200) 상부로 재도입되고, 기상의 제2 상부 분획은 제1 회수라인(62)을 통해 배출되거나, 순환되어 에틸렌 올리고머화 반응에 재사용될 수 있다.

[129]

[130] 또한, 제2 탐저 배출라인(70)을 통해 재비기(73)로 이송된 제2 하부 분획은 증기화되어 제2 환류라인(71)을 통해 증류탑(200) 하부로 재도입되거나, 제2 회수라인(72)을 통해 배출될 수 있다.

[131]

[132] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들 만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[133] 하기 실시예 및 비교예는 상용 공정모사 프로그램 ASPEN PLUS를 이용하여 본 발명에 따른 분리방법을 시뮬레이션 하였다. 시뮬레이션에 필요한 상수는 상기 프로그램상에 내장되어 있는 값, 문헌상에 기재된 값 및 기존 에틸렌 분리 및 제조 공정에서 얻어진 값 등을 사용하였다.

[134]

[135] 실시예

[136] 도 3에 나타낸 바와 같은 공정 시스템을 설계하였다. 에틸렌을 38.5 wt% 포함하는 에틸렌 올리고머화 반응물을 공급라인(10)을 통해 열교환기(11)로 이송시키고 냉각수를 이용하여 냉각시킨 후 냉각된 반응물을 이송라인(20)을 통해 단열 플래싱 컬럼(100)으로 이송시켜 플래싱하였다. 이때, 냉각 전 에틸렌 올리고머화 반응물은 60°C, 60 bar로 설정하였으며, 냉각은 냉각 후 에틸렌 올리고머화 반응물이 40°C, 60 bar가 될 수 있는 조건으로 설정하였다. 상기 플래싱은 10 bar로 압력을 낮추어 -5°C의 온도를 갖는 제1 상부 분획 및 제1 하부 분획을 얻을 수 있는 조건으로 설정하였다. 증류탑의 공정압력은 10 bar로 고정하고 배출되는 제2 상부 분획이 18°C의 온도를 가질 수 있도록 설정하였다. 18°C의 온도로 배출된 제2 상부 분획은 상기 제1 하부 분획과의 열교환을 통하여 8°C로 응축되었으며, 상기 제1 하부 분획은 열교환 후 0°C의 상승된 온도를 나타내었다. 이를 통하여, 제1 하부 분획이 냉매제를 완전히 대체할 수 있음을 확인하였다.

[137]

[138] 비교예

[139] 도 2에 나타낸 바와 같은 공정 시스템을 통하여 시뮬레이션을 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 조건을 설정하여 공정을 수행하였다. 상기 실시예와 동일한 플래싱 조건에서 수행한 결과, 제1 상부 분획 및 제1 하부 분획의 온도는 15°C를 가지게 되며, 이에 제2 상부 분획을 10°C 이하로 응축시킬 수 없었다. 따라서, 별도의 단가가 높은 냉매제를 필수적으로 사용해야하며, 이에 따라 별도의 냉동시설을 필요로 한다.

[140]

[141] [부호의 설명]

[142] 10: 공급라인 11: 열교환기

[143] 20: 이송라인 30: 제1 탑정 배출라인

[144] 31: 제3 탑정 배출라인 32: 제3 탑저 배출라인

[145] 40: 제1 탑저 배출라인 50: 순환라인

[146] 60: 제2 탑정 배출라인 61: 제1 환류라인

- [147] 62: 제1 회수라인 70: 제2 탑저 배출라인
- [148] 71: 제2 환류라인 72: 제2 회수라인
- [149] 73: 재비기 80: 환류드럼
- [150] 100: 제1 플래싱 컬럼 101: 제2 플래싱 컬럼
- [151] 200: 증류탑

## 청구범위

- [청구항 1] 1) 에틸렌 올리고머화 반응물을 냉각시키는 단계;  
 2) 상기 냉각된 반응물을 플래싱하여 제1 상부 분획과 제1 하부 분획으로 분리하는 단계;  
 3) 상기 제1 하부 분획을 증류탑에 도입시켜 탑정으로부터 제2 상부 분획을 회수하고, 탑저로부터 제2 하부 분획을 회수하는 단계; 및  
 4) 회수된 제2 상부 분획을 응축시키는 단계를 포함하고,  
 상기 응축은 제1 하부 분획의 적어도 일부와 제2 상부 분획을 열교환시켜 수행하는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 분리방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,  
 상기 단계 1)의 에틸렌 올리고머화 반응물은 50°C 내지 100°C의 온도범위 및 60 bar 이상의 압력을 갖는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 분리방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,  
 상기 냉각은 냉각수를 이용하여 상기 에틸렌 올리고머화 반응물이 30°C 내지 50°C 범위 및 55 bar 내지 60 bar의 압력을 갖도록 하는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 분리방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,  
 상기 단계 2)의 플래싱은 상기 제1 하부 분획의 온도가 제2 상부 분획의 온도보다 5°C 내지 50°C가 낮아지도록 하는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 분리방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,  
 상기 단계 2)의 플래싱은 상기 냉각된 반응물로부터 5 bar 내지 20 bar의 압력 범위의 제1 상부 분획 및 제1 하부 분획이 생성되도록 단일 플래싱하는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 분리방법.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,  
 상기 제1 상부 분획은 순환되어 에틸렌 올리고머화 반응에 재사용되는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 분리방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,  
 상기 단계 2)의 플래싱은 상기 냉각된 반응물로부터 제3 상부 분획 및 제3 하부 분획이 생성되도록 고압 플래싱하고, 5 bar 내지 20 bar 압력 범위의 제1 상부 분획 및 제1 하부 분획이 생성되도록 단일 플래싱하는 것이고,  
 상기 제3 상부 분획 및 제3 하부 분획은 각각 상기 제1 상부 분획 및 제1 하부 분획보다 상대적으로 높은 압력 상태인 것인 에틸렌 올리고머화

- 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 분리방법.
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서,  
상기 제3 상부 분획은 순환되어 에틸렌 올리고머화 반응에 재사용되는  
것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한  
분리방법.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,  
상기 열교환은 제1 하부 분획의 적어도 일부와 제2 상부 분획의 온도  
차이에 의해서 수행되는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을  
회수하기 위한 분리방법.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,  
상기 열교환 전 제1 하부 분획의 적어도 일부와 제2 상부 분획은 5°C 내지  
50°C의 온도차이를 갖는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을  
회수하기 위한 분리방법.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,  
상기 열교환 전 제1 하부 분획의 적어도 일부는 -28°C 내지 7°C의 온도를  
갖는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한  
분리방법.
- [청구항 12] 청구항 1에 있어서,  
상기 열교환 후 제1 하부 분획의 적어도 일부는 순환되어 단계 3)의 제1  
하부 분획과 함께 증류탑에 도입되는 것인 에틸렌 올리고머화  
반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 분리방법.
- [청구항 13] 청구항 1에 있어서,  
상기 열교환 후 제2 상부 분획의 적어도 일부는 응축되어 증류탑 상부로  
재도입되는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기  
위한 분리방법.
- [청구항 14] 청구항 1에 있어서,  
상기 회수된 제2 상부 분획은 순환되어 에틸렌 올리고머화 반응에  
재사용되는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기  
위한 분리방법.
- [청구항 15] 청구항 1에 있어서,  
상기 에틸렌 올리고머화 반응물은 에틸렌 올리고머화 반응에 의하여  
생성된 것이고,  
상기 에틸렌 올리고머화 반응은 에틸렌 삼량체화 반응 또는 에틸렌  
사량체화 반응인 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을  
회수하기 위한 분리방법.
- [청구항 16] 청구항 1에 있어서,  
상기 에틸렌 올리고머화 반응물은 에틸렌 올리고머화 생성물, 중합체  
생성물 및 미반응 에틸렌을 포함하는 복수상의 다성분 탄화수소인 것인

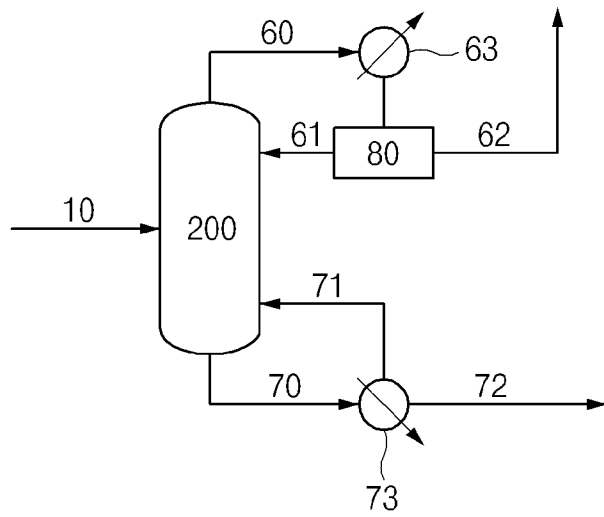
- 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 분리방법.
- [청구항 17] 청구항 1에 있어서,  
상기 단계 3) 전에 제1 하부 분획을 여과시키는 단계를 더 포함하는 것인  
에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 분리방법.
- [청구항 18] 에틸렌 올리고머화 반응물을 공급하는 공급부;  
상기 공급부와 연결되고, 상기 반응물을 냉각시키는 냉각부;  
상기 냉각부와 연결되고, 냉각된 반응물로부터 에틸렌을 분리하기 위한  
처리부를 포함하고,  
상기 처리부는 적어도 하나의 플래싱 컬럼이 배치된 플래싱부; 증류탑,  
응축기 및 재비기를 포함하는 회수부; 및 상기 플래싱부와 회수부를  
순환하는 순환라인을 포함하는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터  
에틸렌을 회수하기 위한 분리공정 시스템.
- [청구항 19] 청구항 18에 있어서,  
상기 공급부는 냉각부로 반응물을 공급하는 공급라인을 포함하고,  
상기 냉각부는 플래싱부로 냉각된 반응물을 이송시키는 이송라인을  
포함하는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한  
분리공정 시스템.
- [청구항 20] 청구항 18에 있어서,  
상기 플래싱부는 단열 플래싱을 수행하는 제1 플래싱 컬럼을 포함하고,  
상기 제1 플래싱 컬럼은 제1 상부 분획을 순환시키는 제1 탭정  
배출라인과 제1 하부 분획을 처리부로 이송시키는 제1 탭저 배출라인을  
포함하며,  
상기 순환라인은 제1 탭저 배출라인에서 응축기까지 연결되어 제1 하부  
분획의 적어도 일부를 순환시키는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터  
에틸렌을 회수하기 위한 분리공정 시스템.
- [청구항 21] 청구항 18에 있어서,  
상기 플래싱부는 고압 플래싱을 수행하는 제2 플래싱 컬럼과 단열  
플래싱을 수행하는 제1 플래싱 컬럼이 순차적으로 배열되고 있고,  
상기 제2 플래싱 컬럼은 제3 상부 분획을 순환시키는 제3 탭정  
배출라인과 제3 하부 분획을 제1 플래싱 컬럼으로 이송시키는 제3 탭저  
배출라인을 포함하고,  
상기 제1 플래싱 컬럼은 제1 상부 분획을 순환시키는 제1 탭정  
배출라인과 제1 하부 분획을 처리부로 이송시키는 제1 탭저 배출라인을  
포함하며,  
상기 순환라인은 제1 탭저 배출라인에서 응축기까지 연결되어 제1 하부  
분획의 적어도 일부를 순환시키는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터  
에틸렌을 회수하기 위한 분리공정 시스템.
- [청구항 22] 청구항 18에 있어서,

상기 증류탑은 제2 상부 분획을 회수하는 제2 탑정 배출라인과 제2 하부 분획을 회수하는 제2 탑저 배출라인을 포함하고,  
 상기 제2 탑정 배출라인은 응축기와 연결되고,  
 상기 제2 탑저 배출라인은 재비기와 연결되며,  
 상기 응축기는 순환라인을 통해 순환된 하부 분획 적어도 일부와 제2 탑정 배출라인을 통해 회수된 제2 상부 분획 간의 열교환을 수행하는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 분리공정 시스템.

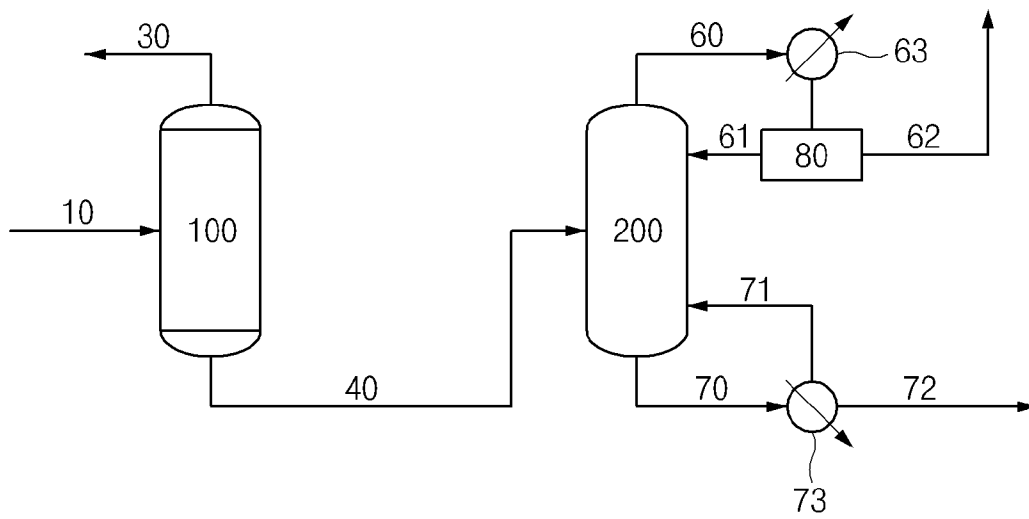
[청구항 23] 청구항 22에 있어서,  
 상기 응축기는 적어도 일부의 제2 상부 분획을 증류탑 상부로 재도입시키는 제1 환류라인과 연결되고,  
 상기 재비기는 적어도 일부의 제2 하부 분획을 증류탑 하부로 재도입시키는 제2 환류라인과 연결되는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 분리공정 시스템.

[청구항 24] 청구항 23에 있어서,  
 상기 제1 환류라인은 응축기, 환류드럼 및 증류탑과 순차적으로 연결되고,  
 상기 제2 환류라인은 재비기 및 증류탑과 순차적으로 연결되는 것인 에틸렌 올리고머화 반응물로부터 에틸렌을 회수하기 위한 분리공정 시스템.

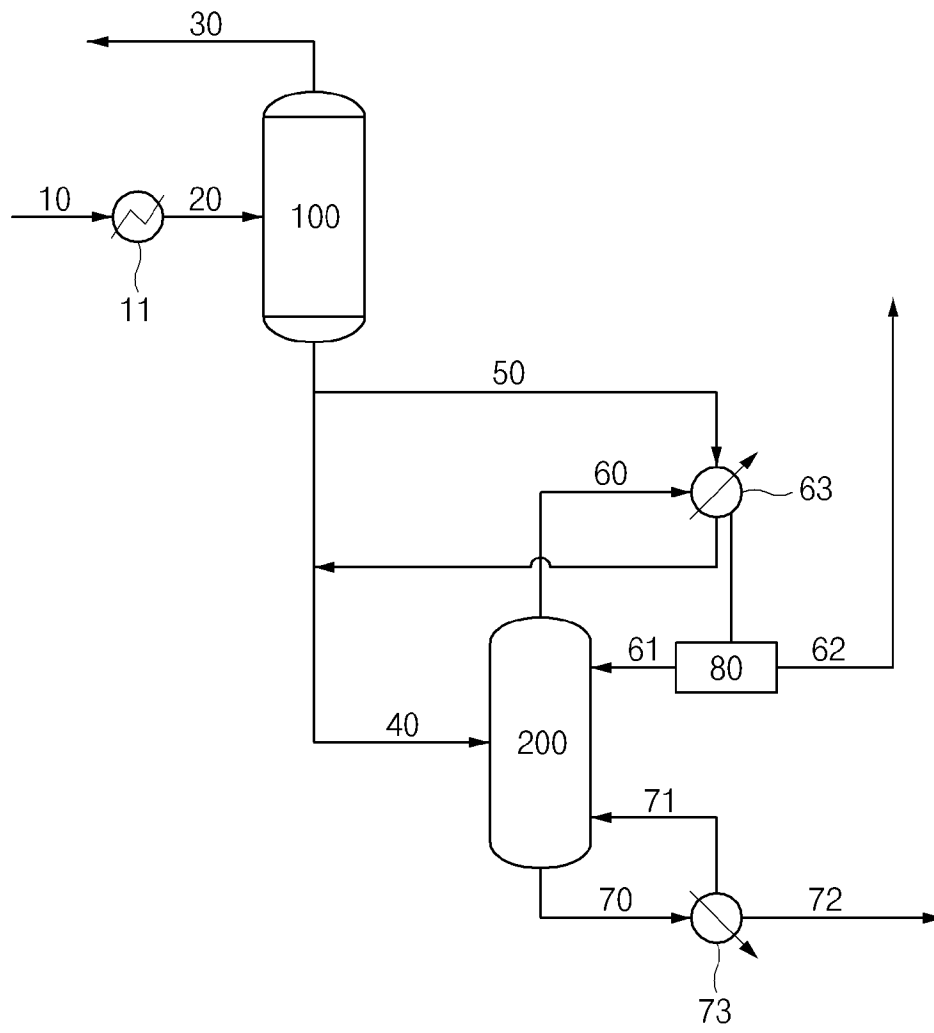
[도1]



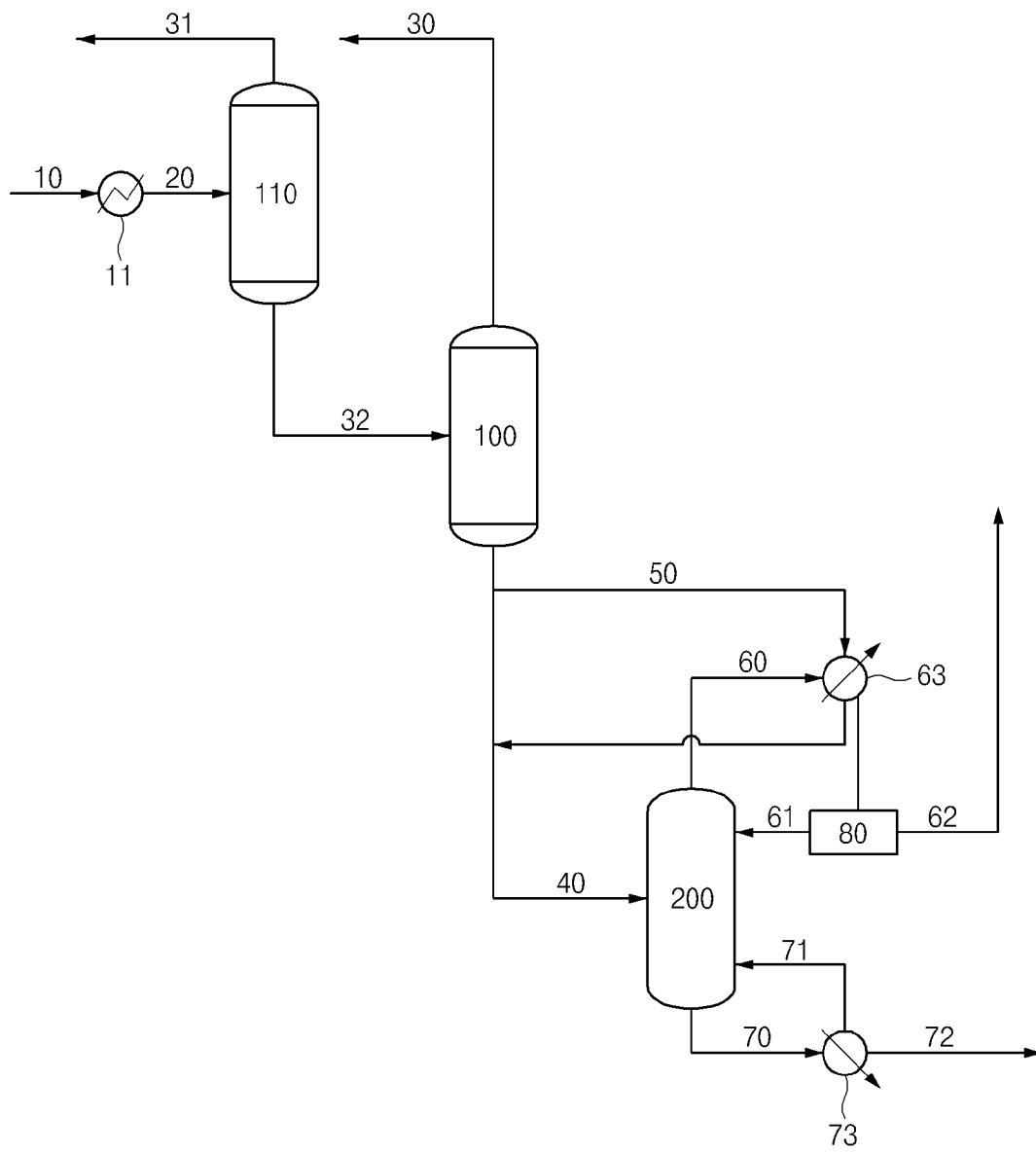
[도2]



[도3]



[도4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/004461

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C07C 7/04(2006.01)i, C07C 2/06(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 7/04; B01D 3/06; F25J 3/02; B01D 1/00; C07C 11/04; C07C 2/06

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) &amp; Keywords: ethylene oligomerization reactant, ethylene, separation method, cooling, flashing, distillation column

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                   | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | WO 2013-168098 A1 (SASOL TECHNOLOGY (PROPRIETARY) LIMITED)<br>14 November 2013<br>See claims 1 to 6. | 1-24                  |
| A         | JP 61-069889 A (IDEMITSU PETROCHEM. CO., LTD.) 10 April 1986<br>See claims 1 to 2.                   | 1-24                  |
| A         | KR 10-0144700 B1 (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) 15 July 1998<br>See claims 1 to 22.              | 1-24                  |
| A         | US 3607963 A (DANNEIL, Axel et al.) 21 September 1971<br>See abstract.                               | 1-24                  |
| A         | US 3476823 A (PRICE, Lowell T. et al.) 04 November 1969<br>See abstract.                             | 1-24                  |



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 AUGUST 2016 (11.08.2016)

Date of mailing of the international search report

11 AUGUST 2016 (11.08.2016)

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/KR2016/004461**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| WO 2013-168098 A1                         | 14/11/2013          | CA 2871215 A1           | 14/11/2013          |
|                                           |                     | CN 104284703 A          | 14/01/2015          |
|                                           |                     | CN 104284703 B          | 06/04/2016          |
|                                           |                     | EP 2846888 A1           | 18/03/2015          |
|                                           |                     | IN 9315DEN2014 A        | 10/07/2015          |
|                                           |                     | KR 10-2015-0006067 A    | 15/01/2015          |
|                                           |                     | SG 11201406965 A        | 27/11/2014          |
|                                           |                     | US 2015-0133707 A1      | 14/05/2015          |
|                                           |                     | US 9399179 B2           | 26/07/2016          |
| JP 61-069889 A                            | 10/04/1986          | JP 5026840 B            | 19/04/1993          |
| KR 10-0144700 B1                          | 15/07/1998          | CN 1046695 C            | 24/11/1999          |
|                                           |                     | CN 1109856 A            | 11/10/1995          |
|                                           |                     | EP 0667326 A1           | 16/08/1995          |
|                                           |                     | EP 0667326 B1           | 30/07/1997          |
|                                           |                     | JP 02869358 B2          | 10/03/1999          |
|                                           |                     | US 05379597 A           | 10/01/1995          |
|                                           |                     | US 05502972 A           | 02/04/1996          |
| US 3607963 A                              | 21/09/1971          | NONE                    |                     |
| US 3476823 A                              | 04/11/1969          | NONE                    |                     |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

C07C 7/04(2006.01)i, C07C 2/06(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07C 7/04; B01D 3/06; F25J 3/02; B01D 1/00; C07C 11/04; C07C 2/06

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: 에틸렌 올리고머화 반응물, 에틸렌, 분리방법, 냉각, 플래싱, 증류탑

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                  | 관련 청구항 |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| X     | WO 2013-168098 A1 (SASOL TECHNOLOGY (PROPRIETARY) LIMITED) 2013.11.14<br>청구항 제1항 내지 제6항 참조. | 1-24   |
| A     | JP 61-069889 A (IDEMITSU PETROCHEM CO LTD) 1986.04.10<br>청구항 제1항 내지 제2항 참조.                 | 1-24   |
| A     | KR 10-0144700 B1 (에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드) 1998.07.15<br>청구항 제1항 내지 제22항 참조.              | 1-24   |
| A     | US 3607963 A (AXEL DANNEIL 등) 1971.09.21<br>요약 참조.                                          | 1-24   |
| A     | US 3476823 A (LOWELL T. PRICE 등) 1969.11.04.<br>요약 참조.                                      | 1-24   |

☐ 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 08월 11일 (11.08.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 08월 11일 (11.08.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청  
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김종호

전화번호 +042 481 8657



| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                                                                                                                    | 공개일                                                                                                                        |
|-----------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| WO 2013-168098 A1     | 2013/11/14 | CA 2871215 A1<br>CN 104284703 A<br>CN 104284703 B<br>EP 2846888 A1<br>IN 9315DEN2014 A<br>KR 10-2015-0006067 A<br>SG 11201406965 A<br>US 2015-0133707 A1<br>US 9399179 B2 | 2013/11/14<br>2015/01/14<br>2016/04/06<br>2015/03/18<br>2015/07/10<br>2015/01/15<br>2014/11/27<br>2015/05/14<br>2016/07/26 |
| JP 61-069889 A        | 1986/04/10 | JP 5026840 B                                                                                                                                                              | 1993/04/19                                                                                                                 |
| KR 10-0144700 B1      | 1998/07/15 | CN 1046695 C<br>CN 1109856 A<br>EP 0667326 A1<br>EP 0667326 B1<br>JP 02869358 B2<br>US 05379597 A<br>US 05502972 A                                                        | 1999/11/24<br>1995/10/11<br>1995/08/16<br>1997/07/30<br>1999/03/10<br>1995/01/10<br>1996/04/02                             |
| US 3607963 A          | 1971/09/21 | 없음                                                                                                                                                                        |                                                                                                                            |
| US 3476823 A          | 1969/11/04 | 없음                                                                                                                                                                        |                                                                                                                            |