



- (51) 국제특허분류:
C10G 11/18 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/007989
- (22) 국제출원일: 2015년 7월 30일 (30.07.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0098863 2014년 8월 1일 (01.08.2014) KR
10-2015-0106710 2015년 7월 28일 (28.07.2015) KR
- (71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 305-343 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 강나영 (KANG, Na Young); 302-781 대전광역시 서구 만년남로 8, 104동 206호, Daejeon (KR). 박용기 (PARK, Yong Ki); 135-280 서울특별시 강남구 삼성로 150 미도아파트 103동 606호, Seoul (KR). 최원준

(CHOI, Won Choon); 305-794 대전광역시 유성구 배울 2로 114 테크노밸리 1105동 201호, Daejeon (KR). 김대진 (KIM, Dae Jin); 301-771 대전광역시 중구 평촌로 111 태평아파트 101동 303호, Daejeon (KR). 서휘민 (SEO, Hwi Min); 305-330 대전광역시 유성구 은구비로 18, 1101호, Daejeon (KR). 박선영 (PARK, Sunyoung); 463-922 경기도 성남시 분당구 내정로 165번길 35 514동 111호, Gyeonggi-do (KR). 오주형 (OH, Joo Hyeong); 411-806 경기도 고양시 일산서구 호수로 856번길 37-13 킨텍스전영아파트 301-301, Gyeonggi-do (KR). 강신철 (Kang, Shin Chul); 158-776 서울특별시 양천구 목동남로 4길 6-23 우성아파트 213동 1105호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 이원희 (LEE, Won Hee); 135-910 서울시 강남구 테헤란로 147 성지하이츠 2차 8층, Seoul (KR).

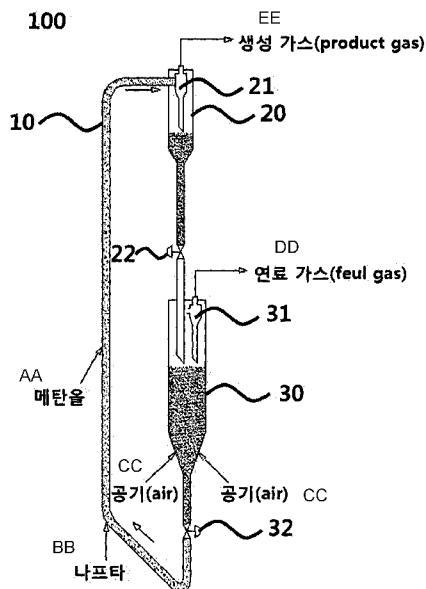
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: NAPHTHA AND METHANOL MIXED CATALYTIC CRACKING REACTION PROCESS

(54) 발명의 명칭 : 나프타와 메탄올 혼합 접촉분해 반응공정

[도 1]



AA ... Methanol
BB ... Naphtha
CC ... Air
DD ... Fuel gas
EE ... Product gas

(57) Abstract: The present invention concerns a naphtha and methanol mixed catalytic cracking reaction process involving a simultaneous cracking reaction of naphtha and methanol by using a circulating fluidized-bed reactor comprising a reactor, a stripper and a regenerator, being a catalytic cracking reaction process wherein: the naphtha is supplied from the bottom part of the reactor, at a position between 0% and 5% of the total length of the reactor; and the methanol is supplied from the bottom part of the reactor, at a position between 10% and 80% of the total length of the reactor. In the catalytic cracking reaction process according to the present invention, by using the circulating fluidized-bed reactor and by simultaneously cracking the naphtha and methanol that are introduced into the reactor while having different introduction positions for the naphtha and the methanol, the present invention makes it possible to ensure heat neutralisation and thus possible to minimise the amount of energy used, and, in addition, makes it possible to improve the yield of light olefins by suppressing the production of light saturated hydrocarbons such as methane, ethane and propane.

(57) 요약서: 본 발명은 반응기, 스트리퍼(stripper) 및 재생기를 포함하는 순환유동층 반응기를 이용하여 나프타와 메탄올의 동시분해 반응을 수행하는 나프타와 메탄올 혼합

[다음 쪽 계속]



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))
- 청구범위 보장 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

접촉분해 반응공정에 있어서, 상기 나프타는 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 0 % 내지 5 % 위치로 공급되고, 상기 메탄올은 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 10 % 내지 80 % 위치로 공급되는 것을 포함하는 접촉분해 반응공정을 제공한다. 본 발명에 따른 접촉분해 반응공정은 순환유동층 반응기를 이용하고, 반응기에 투입되는 나프타와 메탄올의 투입 위치를 달리하여 나프타 메탄올을 동시에 분해시킴으로써 열적중화(heat neutralization)를 피할 수 있어 에너지 사용량을 최소화할 수 있을 뿐만 아니라, 메탄, 에탄, 프로판 등의 경질 포화 탄화수소의 생성을 억제하여 경질올레핀 수율을 향상시킬 수 있다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

나프타와 메탄올 혼합 접촉분해 반응공정

【기술분야】

<0001> 본 발명은 순환유동층 반응기를 이용하여 나프타와 메탄올을 동시분해 반응을 수행하는 나프타와 메탄올 혼합 접촉분해 반응공정을 통해 에틸렌, 프로필렌 등과 같은 경질올레핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

<0002>

【배경기술】

<0003> 에틸렌, 프로필렌과 같은 경질올레핀은 석유화학산업의 기초원료로서 대부분 나프타의 800 ℃ 이상의 고온 열분해공정에 의하여 생산되고 있으며, 흡열반응이기 때문에 많은 양의 에너지가 사용되고 있다. 최근 들어, 에틸렌이 선택적으로 생산되는 천연가스 크래커의 증가로 인하여 나프타 크래커의 경쟁력이 떨어지고 있으며, 프로필렌을 선택적으로 생산할 수 있는 신올레핀 제조기술 개발이 요구되고 있다.

<0004>

<0005> 최근, 기존 나프타 열분해 공정대비 프로필렌 생산량을 100 % 이상 향상시킬 수 있는 촉매식 나프타 분해공정, ACOTM (Advanced Catalytic Olefins) 공정을 한국 화학연구원, SK Innovation, KBR이 개발한 바 있다(대한민국 등록특허 제10-0651329호, 대한민국 등록특허 제10-0632563호).

<0006>

<0007> 한편, 새로운 올레핀 생산기술로서 석탄이나 천연가스로부터 가스화나 리포밍을 거쳐 메탄올을 제조한 후 메탄올로부터 경질올레핀을 생산하는 MTO(Methanol To Olefin) 기술이 시장에 등장하고 있는 상황이다. 나프타에서 경질올레핀을 생산하는 열분해 반응은 흡열반응인데 비하여, 메탄올에서 경질올레핀을 생산하는 MTO 반응은 발열반응으로서 반응시 많은 양의 열이 발생하기 때문에 반응 중 반응열을 제거해 주어야 하는 특징을 가지고 있다. MTO 공정은 미국의 UOP, 중국의 DICP 등에서 개발하여 상업적 생산을 위하여 가동 중에 있다.

<0008>

<0009> 이상에 열거한 바와 같이 탄화수소 분해반응은 흡열반응이고 메탄올 분해반응은 발열반응이기 때문에 열적중화(heat neutralization)를 위하여 두 반응을 결합(coupling) 반응이 제안되었다. Nowak et al.의 결과에 따르면, 메탄올 전환 공정 중에 C4 탄화수소를 첨가할 경우 열적중화가 가능함을 개시하고 있다(Appl. Catal. A, 50, (1989) 149-155). 메탄올과 n-부탄(n-butane)을 1 : 3의 비율로 투입할 경우 외부에서 추가적인 에너지 공급이나 제거 없이도 경질올레핀 생산을 위한 분해반응을 진행시킬 수 있음을 제시하고 있다.

<0010>

<0011> 그러나, 메탄올 분해반응은 탄화수소인 나프타의 분해 반응반응에 비하여 매우 빠르게 일어나기 때문에 단순히 두 반응물을 동시에 반응시키는 것을 부반응물을 많이 생성하여 경질올레핀 수율을 높이는데 불리하다.

<0012>

<0013> 이에, 본 발명자들은 나프타와 메탄올을 동시분해 반응을 수행하는 나프타와 메탄올 혼합 접촉분해 반응공정에 대하여 연구하던 중, 순환유동층 반응기를 이용하여 나프타와 메탄올의 동시분해 반응을 수행시키되, 상기 나프타와 메탄올의 순환유동층 반응기로의 투입 위치를 조절함으로써 경질올레핀의 수율을 향상시킬 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

<0014>

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

<0015> 본 발명의 목적은 나프타와 메탄올의 동시분해 반응을 수행하는 나프타와 메탄올 혼합 접촉분해 반응공정에 있어서, 메탄올의 분해반응속도가 빠르기 때문에 발생하는 메탄, 에탄 및 프로판과 같은 경질의 포화탄화수소 생성을 최소화시키며 경질올레핀의 수율을 향상시키는 방법을 제공하는 데 있다.

<0016>

【기술적 해결방법】

<0017> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

<0018> 반응기, 스트리퍼(stripper) 및 재생기를 포함하는 순환유동층 반응기를 이용하여 나프타와 메탄올의 동시분해 반응을 수행하는 나프타와 메탄올 혼합 접촉분해 반응공정에 있어서,

<0019> 상기 나프타는 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 0 % 내지 5 % 위치로 공급되고, 상기 메탄올은 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 10 % 내지 80 % 위치로 공급되는 것을 포함하는 접촉분해 반응공정을 제공한다.

<0020>

<0021> 또한, 본 발명은

<0022> 반응기, 스트리퍼(stripper) 및 재생기를 포함하는 순환유동층 반응기를 이용하여 나프타와 메탄올의 동시분해 반응을 수행하는 나프타와 메탄올 혼합 접촉분해 반응공정에 있어서,

<0023> 상기 나프타는 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 0 % 내지 5 % 위치로 공급되고, 상기 메탄올은 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 10 % 내지 80 % 위치로 공급되는 것을 포함하는 접촉분해 반응공정으로 제조된 경질올레핀을 제공한다.

<0024>

<0025> 나아가, 본 발명은

<0026> 반응기, 스트리퍼(stripper) 및 재생기를 포함하는 순환유동층 반응기를 이용하여 나프타와 메탄올의 동시분해 반응을 수행하는 나프타와 메탄올 혼합 접촉분해 반응공정으로 경질올레핀을 제조하는 방법에 있어서,

<0027> 상기 나프타는 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 0 % 내지 5 % 위치로 공급되고, 상기 메탄올은 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 10 % 내지 80 % 위치로 공급되는 것을 특징으로 하는 경질올레핀 수율을 향상시키는 방법을 제공한다.

<0028>

【발명의 효과】

<0029> 본 발명에 따른 접촉분해 반응공정은 순환유동층 반응기를 이용하고, 반응기

에 투입되는 나프타와 메탄올의 투입 위치를 달리하여 나프타 메탄올을 동시에 분해시킴으로써 열적중화(heat neutralization)를 피할 수 있어 에너지 사용량을 최소화할 수 있을 뿐만 아니라, 메탄, 에탄, 프로판 등의 경질 포화탄화수소의 생성을 억제하여 경질올레핀 수율을 향상시킬 수 있다.

<0030>

【도면의 간단한 설명】

<0031> 도 1은 본 발명에 따른 접촉분해 공정반응에서 사용되는 순환유동층 반응기의 일례를 나타낸 모식도이고;

<0032> 도 2는 비교예 1과 동일한 조건으로 접촉분해 반응공정을 수행하며 경질나프타 대비 메탄올의 투입 무게비율을 0 중량%에서 100 중량%로 바뀌가면서 반응기의 인렛(inlet) 및 아웃렛(outlet)간의 온도 차를 관찰한 그래프이고;

<0033> 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4, 비교예 1 및 비교예 2의 공정을 수행하고난 후의 메탄의 수율을 나타낸 그래프이고;

<0034> 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4, 비교예 1 및 비교예 2의 공정을 수행하고난 후의 경질올레핀의 수율을 나타낸 그래프이고;

<0035> 도 5는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4, 비교예 1 및 비교예 2의 공정을 수행하고난 후의 반응기 온도 변화를 관찰한 그래프이다.

<0036>

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

<0037> 본 발명은

<0038> 반응기, 스트리퍼(stripper) 및 재생기를 포함하는 순환유동층 반응기를 이

용하여 나프타와 메탄올의 동시분해 반응을 수행하는 나프타와 메탄올 혼합 접촉분해 반응공정에 있어서,

<0039> 상기 나프타는 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 0 % 내지 5 % 위치로 공급되고, 상기 메탄올은 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 10 % 내지 80 % 위치로 공급되는 것을 포함하는 접촉분해 반응공정을 제공한다.

<0040>

<0041> 이때, 도 1에 나프타와 메탄올 혼합 접촉분해 반응공정을 수행하는 순환유동층 반응기의 일례를 모식도로 나타내었으며,

<0042> 이하, 도 1에 순환유동층 반응기의 일례를 나타낸 모식도를 참조하여 본 발명에 따른 접촉분해 반응공정에 대하여 상세히 설명한다.

<0043>

<0044> 종래에 제안된 기술들은 반응속도 및 반응열이 크게 다른 나프타와 메탄올의 동시분해 반응에 있어 에너지 효율을 높이기 위한 열적중화를 실현하기 위한 개념들만 제안하고 있다. 그러나, 두 반응물을 동시에 투입하여 높은 수율로 경질올레핀을 얻기 위해서는 이와 같은 개념만으로는 불충분하며, 반응물의 반응속도에 따른 정확한 접촉시간 조절이 필수적이다.

<0045> 이를 해결하기 위해서 본 발명에서는 순환유동층 반응기를 적용하였으며, 나프타와 메탄올의 촉매와의 접촉시간을 원하는 시간으로 보다 더 정확히 조절하기 위하여 탄화수소와 메탄올의 투입되는 위치를 조절하였다.

<0046>

<0047> 나프타 및 메탄올의 분해반응에 있어 에틸렌, 프로필렌 등과 같은 경질올레

핀은 중간 생성물로서 접촉시간이 짧으면 분해가 원활하게 이루어지지 않으며, 접촉시간이 너무 길면 부반응이 심화되어 원하지 않는 생성물을 얻게 된다. 따라서, 반응물과 촉매와의 접촉시간 정확하게 조절하는 것이 매우 중요하다.

<0048> 특히, 메탄올의 분해속도가 탄화수소인 나프타의 분해속도보다 10 배 이상으로 빠르기 때문에 두 반응물을 동시에 투입할 경우 메탄올의 체류시간이 너무 길어져서 메탄, 에탄, 프로판 등의 경질 포화탄화수소 및 BTX 생성량이 증가하게 되는 문제가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 나프타에 비하여 메탄올의 반응기 내에서의 체류시간을 짧게 해주는 것이 바람직하며, 이를 위해 나프타 및 메탄올의 순환유동층 반응기의 반응기에 투입되는 위치를 달리하는 것이 더욱 바람직하다.

<0049>

<0050> 본 발명에 따른 접촉분해 반응공정에 사용되는 순환유동층 반응기(100)는, 구체적인 일레로써 반응기(10), 스트리퍼(stripper, 20) 및 재생기(30)를 포함하는 것이 바람직하다.

<0051> 상기 반응기(10)는 구체적인 일레로써, 수직관(riser)일 수 있다. 상기 수직관은 5 m 내지 15 m 길이를 가질 수 있으며, 지름이 1/4 인치 내지 1 인치일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 또한, 상기 반응기(10)는 나프타 및 메탄올이 공급되는 관이 각각 형성되어 있을 수 있다. 본 발명에 따른 접촉분해 반응공정은 나프타 및 메탄올의 투입위치를 달리하기 때문에 나프타 및 메탄올을 공급하는 관을 각각의 위치에 형성하는 것이 바람직하다.

<0052> 또한, 상기 스트리퍼(20)는 나프타 및 메탄올로부터 생성되는 생성 가

스(product gas)를 배출하기 위한 실린더(21)를 포함할 수 있다. 나아가 상기 스트리퍼 하부로는 재생기(30)가 위치하며, 상기 스트리퍼 및 재생기를 구분 짓고 촉매 및 연료 가스의 순환유동을 조절하기 위한 밸브(22)를 더 포함할 수 있다.

<0053> 상기 재생기(30)는 나프타 및 메탄올인 연료 가스(fuel gas)를 배출기 위한 실린더(31)를 포함할 수 있다. 상기 재생기에는 촉매가 채워져 있으며, 상기 재생기 하부로는 공기(air)가 주입될 수 있는 관이 형성되어 있을 수 있다. 또한, 상기 재생기 하부로 상기 반응기(10)와 연결되는 것이 바람직하며, 상기 재생기 및 반응기를 구분 짓고 촉매 및 연료 가스의 순환유동을 조절하기 위한 밸브(32)를 더 포함할 수 있다.

<0054>

<0055> 본 발명에 따른 접촉분해 반응공정은 상기와 같은 순환유동층 반응기를 이용하여 나프타와 메탄올의 동시분해 반응을 수행하게 되며, 상기 나프타는 반응기의 하부로 공급되고 상기 메탄올은 하부로부터 떨어진 위치에서 공급되는 것이 바람직하다. 메탄올의 투입 위치는 반응온도, 촉매의 순환량, 반응물의 투입량에 따라 차이가 발생할 수 있으나, 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기의 길이의 10 % 내지 80 % 위치로 투입되는 것이 바람직하다. 이와 같이, 투입위치를 달리하게 되면 열적중화를 달성함과 동시에 경질올레핀의 수율을 최대로 할 수 있다.

<0056> 또한, 나프타 및 메탄올의 촉매와의 접촉시간을 보다 정확하게 조절하기 위하여 상기 나프타는 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 0 % 내지 5 % 위치로 공급되고, 상기 메탄올은 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 10 % 내지 80 % 위치로 공급되는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 상기 메탄

올이 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 15 % 내지 45 % 위치로 공급될 수 있다.

<0057>

<0058> 이때, 반응물로 사용되는 나프타는 탄소수 C_4 내지 C_{12} 인 포화 탄화수소 또는 불포화 탄화수소를 포함할 수 있으며, 상기 나프타의 종류로는 전 범위 나프타(full-range naphtha), 경질 나프타(light naphtha), 라피네이트 오일(raffinate oil) 및 이들의 혼합물 동일 수 있다. 또한, 포화탄화수소만을 사용하는 열분해 공정과 달리 촉매를 사용하는 순환유동층 접촉분해 공정은 올레핀이 함유된 탄화수소도 반응물로 사용할 수 있다.

<0059> 나아가, 반응물로 사용되는 메탄올은 무수 메탄올 뿐만 아니라, 수분이 20 % 까지 함유된 합수 메탄올도 사용이 가능하다.

<0060>

<0061> 또한, 상기 순환유동층 반응기(100)는 촉매가 순환되며, 이때 상기 촉매는 제올라이트계 촉매를 사용할 수 있다. 구체적인 일례로써 상기 촉매는 ZSM-5 또는 SAPO-34인 촉매 성분, 바인더(binder) 및 매트릭스(matrix)를 포함하는 20 μm 내지 200 μm 지름의 성형된 구형 또는 타원형 촉매를 사용할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

<0062>

<0063> 나아가, 상기 나프타와 메탄올의 공급 비율은 나프타 1 중량부에 대하여 메탄올 0.2 내지 1.4 중량부인 것이 바람직하다. 만약, 상기 나프타와 메탄올의 공급

비율이 나프타 1 중량부에 대하여 메탄올 0.2 중량부 미만일 경우에는 메탄올의 발열반응에 의한 발열량이 줄어들어 반응온도를 유지하기 위한 에너지 사용량이 증가하는 문제가 있으며, 1.4 중량부를 초과하는 경우에는 부산물인 CO와 CH₄의 양이 증가하는 문제가 있다.

<0064>

<0065> 또한, 상기 나프타와 메탄올은 600 ℃ 내지 700 ℃의 온도 및 5 h⁻¹ 내지 30 h⁻¹의 공간 속도 범위에서 반응이 수행되는 것이 바람직하다. 나아가, 상기 나프타와 메탄올의 반응기 내에서의 체류시간은 1 초 내지 5 초인 것이 바람직하다. 만약, 상기 나프타와 메탄올의 반응이 수행되는 온도가 600 ℃ 미만일 경우에는 전환율이 낮아지게 됨으로써, 원하는 생성물의 수율이 급격히 저하되는 문제가 있으며, 700 ℃를 초과하는 경우에는 반응물 대부분이 coke로 전환되어 생성물의 수율이 저하되는 문제가 있다. 또한, 상기 나프타와 메탄올의 반응이 수행되는 공간 속도 범위가 5 h⁻¹ 미만일 경우에는 메탄올의 빠른 전환반응에 의해 coke 생성량이 증가하는 문제가 있으며, 30 h⁻¹을 초과하는 경우에는 나프타의 전환율이 급격히 저하되는 문제가 있다.

<0066>

<0067> 또한, 본 발명은

<0068> 반응기, 스트리퍼(stripper) 및 재생기를 포함하는 순환유동층 반응기를 이용하여 나프타와 메탄올의 동시분해 반응을 수행하는 나프타와 메탄올 혼합 접촉분

해 반응공정에 있어서,

<0069> 상기 나프타는 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 0 % 내지 5 % 위치로 공급되고, 상기 메탄올은 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 10 % 내지 80 % 위치로 공급되는 것을 포함하는 접촉분해 반응공정으로 제조된 경질올레핀을 제공한다.

<0070>

<0071> 본 발명에 따른 접촉분해 반응공정은 순환유동층 반응기를 이용하고, 반응기에 투입되는 나프타와 메탄올의 투입 위치를 달리하여 나프타 메탄올을 동시에 분해시킴으로써 열적중화(heat neutralization)를 피할 수 있어 에너지 사용량을 최소화할 수 있을 뿐만 아니라, 메탄, 에탄, 프로판 등의 경질 포화탄화수소의 생성을 억제하여 경질올레핀 수율을 향상시킬 수 있어, 제조된 경질올레핀을 경제적으로 사용할 수 있다.

<0072>

<0073> 나아가, 본 발명은

<0074> 반응기, 스트리퍼(stripper) 및 재생기를 포함하는 순환유동층 반응기를 이용하여 나프타와 메탄올의 동시분해 반응을 수행하는 나프타와 메탄올 혼합 접촉분해 반응공정으로 경질올레핀을 제조하는 방법에 있어서,

<0075> 상기 나프타는 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 0 % 내지 5 % 위치로 공급되고, 상기 메탄올은 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 10 % 내지 80 % 위치로 공급되는 것을 특징으로 하는 경질올레핀 수율을 향상시키는 방법을 제공한다.

<0076>

<0077> 이하, 본 발명에 따른 경질올레핀 수율을 향상시키는 방법에 대하여 상세히 설명한다.

<0078>

<0079> 종래에 제안된 기술들은 반응속도 및 반응열이 크게 다른 나프타와 메탄올의 동시분해 반응에 있어 에너지 효율을 높이기 위한 열적중화를 실현하기 위한 개념들만 제안하고 있다. 그러나, 두 반응물을 동시에 투입하여 높은 수율로 경질올레핀을 얻기 위해서는 이와 같은 개념만으로는 불충분하며, 반응물의 반응속도에 따른 정확한 접촉시간 조절이 필수적이다.

<0080>

이를 해결하기 위해서 본 발명에서는 순환유동층 반응기를 적용하였으며, 나프타와 메탄올의 촉매와의 접촉시간을 원하는 시간으로 보다 더 정확히 조절하기 위하여 탄화수소와 메탄올의 투입되는 위치를 조절하였다.

<0081>

<0082> 나프타 및 메탄올의 분해반응에 있어 에틸렌, 프로필렌 등과 같은 경질올레핀은 중간 생성물로서 접촉시간이 짧으면 분해가 원활하게 이루어지지 않으며, 접촉시간이 너무 길면 부반응이 심화되어 원하지 않는 생성물을 얻게 된다. 따라서, 반응물과 촉매와의 접촉시간 정확하게 조절하는 것이 매우 중요하다.

<0083>

특히, 메탄올의 분해속도가 탄화수소인 나프타의 분해속도보다 10 배 이상으로 빠르기 때문에 두 반응물을 동시에 투입할 경우 메탄올의 체류시간이 너무 길어져서 메탄, 에탄, 프로판 등의 경질 포화탄화수소 및 BTX 생성량이 증가하게 되는 문제가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 나프타에 비하여 메탄올의 반응

기 내에서의 체류시간을 짧게 해주는 것이 바람직하며, 이를 위해 나프타 및 메탄올의 순환유동층 반응기의 반응기에 투입되는 위치를 달리하는 것이 더욱 바람직하다.

<0084>

<0085> 본 발명에 따른 경질올레핀 수율을 향상시키는 방법에 사용되는 순환유동층 반응기(100)는, 구체적인 일례로써 반응기(10), 스트리퍼(stripper, 20) 및 재생기(30)를 포함하는 것이 바람직하다.

<0086> 상기 반응기(10)는 구체적인 일례로써, 수직관(riser)일 수 있다. 상기 수직관은 5 m 내지 15 m 길이를 가질 수 있으며, 지름이 1/4 인치 내지 1 인치일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 또한, 상기 반응기(10)는 나프타 및 메탄올이 공급되는 관이 각각 형성되어 있을 수 있다. 본 발명에 따른 경질올레핀 수율을 향상시키는 방법은 나프타 및 메탄올의 투입위치를 달리하기 때문에 나프타 및 메탄올을 공급하는 관을 각각의 위치에 형성하는 것이 바람직하다.

<0087> 또한, 상기 스트리퍼(20)는 나프타 및 메탄올로부터 생성되는 생성 가스(product gas)를 배출하기 위한 실린더(21)를 포함할 수 있다. 나아가 상기 스트리퍼 하부로는 재생기(30)가 위치하며, 상기 스트리퍼 및 재생기를 구분 짓고 촉매 및 연료 가스의 순환유동을 조절하기 위한 밸브(22)를 더 포함할 수 있다.

<0088> 상기 재생기(30)는 나프타 및 메탄올인 연료 가스(fuel gas)를 배출기 위한 실린더(31)를 포함할 수 있다. 상기 재생기에는 촉매가 채워져 있으며, 상기 재생기 하부로는 공기(air)가 주입될 수 있는 관이 형성되어 있을 수 있다. 또한, 상기 재생기 하부로 상기 반응기(10)와 연결되는 것이 바람직하며, 상기 재생기 및 반응

기를 구분 짓고 촉매 및 연료 가스의 순환유동을 조절하기 위한 밸브(32)를 더 포함할 수 있다.

<0089>

<0090> 본 발명에 따른 경질올레핀 수율을 향상시키는 방법은 상기와 같은 순환유동층 반응기를 이용하여 나프타와 메탄올의 동시분해 반응을 수행하게 되며, 상기 나프타는 반응기의 하부로 공급되고 상기 메탄올은 하부로부터 떨어진 위치에서 공급되는 것이 바람직하다. 메탄올의 투입 위치는 반응온도, 촉매의 순환량, 반응물의 투입량에 따라 차이가 발생할 수 있으나, 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 10 % 내지 80 % 위치로 투입되는 것이 바람직하다. 이와 같이, 투입위치를 달리하게 되면 열적중화를 달성함과 동시에 경질올레핀의 수율을 최대로 할 수 있다.

<0091> 또한, 나프타 및 메탄올의 촉매와의 접촉시간을 보다 정확하게 조절하기 위하여 상기 나프타는 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 0 % 내지 5 % 위치로 공급되고, 상기 메탄올은 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 10 % 내지 80 % 위치로 공급되는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 상기 메탄올이 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 15 % 내지 45 % 위치로 공급되는 경우 경질올레핀의 수율을 최대로 향상시킬 수 있다.

<0092>

<0093> 이때, 반응물로 사용되는 나프타는 탄소수 C_4 내지 C_{12} 인 포화 탄화수소 또는 불포화 탄화수소를 포함할 수 있으며, 상기 나프타의 종류로는 전 범위 나프

타(full-range naphtha), 경질 나프타(light naphtha), 라피네이트 오일(raffinate oil) 및 이들의 혼합물 등일 수 있다. 또한, 포화탄화수소만을 사용하는 열분해 공정과 달리 촉매를 사용하는 순환유동층 접촉분해 공정은 올레핀이 함유된 탄화수소도 반응물로 사용할 수 있다.

<0094> 나아가, 반응물로 사용되는 메탄올은 무수 메탄올 뿐만 아니라, 수분이 20 % 까지 함유된 함수 메탄올도 사용이 가능하다.

<0095>

<0096> 또한, 상기 순환유동층 반응기(100)는 촉매가 순환되며, 이때 상기 촉매는 제올라이트계 촉매를 사용할 수 있다. 구체적인 일례로써 상기 촉매는 ZSM-5 또는 SAPO-34인 촉매 성분, 바인더(binder) 및 매트릭스(matrix)를 포함하는 20 μm 내지 200 μm 지름의 성형된 구형 또는 타원형 촉매를 사용할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

<0097>

<0098> 나아가, 상기 나프타와 메탄올의 공급 비율은 나프타 1 중량부에 대하여 메탄올 0.2 내지 1.4 중량부인 것이 바람직하다. 만약, 상기 나프타와 메탄올의 공급 비율이 나프타 1 중량부에 대하여 메탄올 0.2 중량부 미만일 경우에는 메탄올의 발열반응에 의한 발열량이 줄어들어 반응온도를 유지하기 위한 에너지 사용량이 증가하는 문제가 있으며, 1.4 중량부를 초과하는 경우에는 부산물인 CO와 CH₄의 양이 증가하는 문제가 있다.

<0099>

<0100> 또한, 상기 나프타와 메탄올은 600 °C 내지 700 °C의 온도 및 5 h^{-1} 내지 30 h^{-1} 의 공간 속도 범위에서 반응이 수행되는 것이 바람직하다. 나아가, 상기 나프타와 메탄올의 반응기 내에서의 체류시간은 1 초 내지 5 초인 것이 바람직하다. 만약, 상기 나프타와 메탄올의 반응이 수행되는 온도가 600 °C 미만일 경우에는 전환율이 낮아지게 됨으로써, 원하는 생성물의 수율이 급격히 저하되는 문제가 있으며, 700 °C를 초과하는 경우에는 반응물 대부분이 coke로 전환되어 생성물의 수율이 저하되는 문제가 있다. 또한, 상기 나프타와 메탄올의 반응이 수행되는 공간 속도 범위가 5 h^{-1} 미만일 경우에는 메탄올의 빠른 전환반응에 의해 coke 생성량이 증가하는 문제가 있으며, 30 h^{-1} 을 초과하는 경우에는 나프타의 전환율이 급격히 저하되는 문제가 있다.

<0101>

【발명의 실시를 위한 형태】

<0102> 이하, 본 발명을 하기 실시예 및 실험예에 의하여 상세히 설명한다.

<0103>

<0104> 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<0105>

<0106> <실시예 1-4> 접촉분해 반응공정 1-4

<0107> 본 발명에 따른 접촉분해 반응공정을 수행하기 위하여 도 1의 모식도에 나타

낸 바와 같은 순환유동층 반응기를 준비하였다.

<0108> 상기 순환유동층 반응기는 반응기, 스트리퍼(Stripper) 및 재생기로 구성되며, 반응기의 길이는 7 m이고, 지름은 1/2 인치이다.

<0109> 또한, 촉매로 HZSM-5 함량이 40 중량%인 ACOTM 공정에 사용되는 ACO-100 촉매를 사용하였으며, E-cat의 특성을 보기 위하여 800 ℃의 온도, 100 % 스팀(steam) 분위기에서 24 시간 동안 스티밍(steaming)을 수행한 후 3 kg의 촉매를 재생기에 로딩(loading) 하였다.

<0110>

<0111> 이때, 반응물인 나프타와 메탄올(MeOH)을 다른 위치에서 투입하기 위하여 반응기의 중간 여러 부분(반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 20 % 위치, 40 % 위치, 60 % 위치, 80 % 위치)에 메탄올 투입 노즐을 설치하였다. 반응기에 투입되는 나프타는 경질나프타를 사용하였으며, 경질나프타와 메탄올의 투입 무게비율은 1 : 0.25로 고정하였다.

<0112> 상기 반응기로 공급되는 나프타의 투입 위치는 반응기의 하부이며, 메탄올의 투입 위치를 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 20 % 위치, 40 % 위치, 60 % 위치, 80 % 위치로 각각 다르게 하여 메탄올을 공급하였다.

<0113> 상기 반응기 인렛(inlet) 온도는 690 ℃, 촉매/오일 비율(Cat/Oil ratio)은 25로 설정하였다.

<0114>

<0115> <비교예 1>

- <0116> 상기 실시예 1-4에서 사용된 순환유동층 반응기를 사용하였다.
- <0117>
- <0118> 이때, 반응기에 투입되는 나프타는 경질나프타를 사용하였으며, 경질나프타와 메탄올의 투입 무게비율은 1 : 0.25로 고정하였다.
- <0119> 상기 반응기로 나프타와 메탄올을 반응기의 하부로 공급하였다.
- <0120> 상기 반응기 인렛(inlet) 온도는 690 ℃, 촉매/오일 비율(Cat/Oil ratio)은 25로 설정하였다.
- <0121>
- <0122> <비교예 2>
- <0123> 상기 실시예 1-4에서 사용된 순환유동층 반응기를 사용하였다.
- <0124>
- <0125> 이때, 반응기에 투입되는 나프타는 경질나프타를 사용하였으며, 메탄올은 공급하지 않았다.
- <0126> 상기 반응기로 나프타를 반응기의 하부로 공급하였다.
- <0127> 상기 반응기 인렛(inlet) 온도는 690 ℃, 촉매/오일 비율(Cat/Oil ratio)은 35로 설정하였다.
- <0128>
- <0129> <실험예 1> 나프타와 메탄올의 동시 투입시 열적중화 분석
- <0130> 본 발명에 따른 접촉분해 반응공정인 나프타와 메탄올의 동시분해 반응 시 열적중화 현상을 확인하기 위하여, 상기 비교예 1과 동일한 조건으로 접촉분해 반응공정을 수행하며 경질나프타 대비 메탄올의 투입 무게비율을 0 중량%에서 100 중

량%로 바뀌가면서 투입하였고, 반응기의 인렛(inlet) 및 아웃렛(outlet)간의 온도차를 관찰하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

<0131>

<0132> 도 2에 나타난 바와 같이, 경질나프타 대비 메탄올의 투입 무게비율이 약 60 중량%일 경우 에너지 사용량이 0인 열적중화(heat neutralization))가 일어남을 확인할 수 있었다. 이를 통해, 본 발명에 따른 접촉분해 반응공정은 열적중화가 가능한 상태에서 나프타와 메탄올의 동시분해가 가능함을 알 수 있었다.

<0133>

<0134> <실험예 2> 메탄올의 투입 위치에 따른 영향 분석

<0135> 본 발명에 따른 접촉분해 반응공정에서 메탄올의 투입 위치에 따른 변화를 살펴보기 위하여, 상기 실시예 1 내지 4, 비교예 1 및 비교예 2의 공정을 수행하고 난 후의 메탄의 수율, 경질올레핀의 수율 및 반응기의 온도를 분석하였으며, 그 결과를 도 3 내지 도 5에 나타내었다.

<0136>

<0137> 도 3 내지 5에 나타난 바와 같이, 경질나프타만을 분해하는 경우인 비교예 2의 공정을 수행하고 난 후에는 반응기의 온도 값(ΔT)이 21 $^{\circ}\text{C}$ 를 나타내었으며, 경질올레핀의 수율은 약 33.5 중량%를 나타내었다. 또한, 메탄의 수율은 약 10 중량%를 나타내었다.

<0138> 한편, 탄화수소인 경질나프타와 메탄올을 동시분해하는 경우인 비교예 1의 공정을 수행하고 난 후에는 반응기의 온도 값이 비교예 1보다 감소하고, 경질올레핀의 수율은 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 메탄의 수율이 약 13 중량%

로 매우 높아진 것을 확인할 수 있었다.

<0139>

<0140> 반면, 본 발명에 따른 접촉분해 반응공정으로 메탄올이 공급되는 위치를 조절한 경우인 실시예 1 내지 4의 공정을 수행하고 난 후에는 메탄의 생성량은 거의 늘지 않을 것을 확인할 수 있었으며, 반응기의 온도 값도 일정 수준으로 유지한 것을 확인할 수 있었다.

<0141> 특히, 경질올레핀(Ethylene + Propylene)의 수율은 최대 약 40 중량%로 나프타와 메탄올을 하부로 동시에 공급하는 경우보다 약 15 중량% 향상된 것을 확인할 수 있었다.

【청구의 범위】**【청구항 1】**

반응기, 스트리퍼(stripper) 및 재생기를 포함하는 순환유동층 반응기를 이용하여 나프타와 메탄올의 동시분해 반응을 수행하는 나프타와 메탄올 혼합 접촉분해 반응공정에 있어서,

상기 나프타는 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 0 % 내지 5 % 위치로 공급되고, 상기 메탄올은 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 10 % 내지 80 % 위치로 공급되는 것을 포함하는 접촉분해 반응공정.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 메탄올은 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 15 % 내지 45 % 위치로 공급되는 것을 포함하는 접촉분해 반응공정.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 나프타는 탄소수 C_4 내지 C_{12} 인 포화 탄화수소 또는 불포화 탄화수소를 포함하는 것을 특징으로 하는 접촉분해 반응공정.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 나프타는 전 범위 나프타(full-range naphtha), 경질 나프타(light naphtha), 라피네이트 오일(raffinate oil) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 접촉분해 반응공정.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 순환유동층 반응기는 촉매가 순환되며, 상기 촉매는 ZSM-5 또는 SAPO-34인 촉매 성분, 바인더(binder) 및 매트릭스(matrix)를 포함하는 20 μm 내지 200 μm 지름의 성형된 구형 또는 타원형 촉매인 것을 특징으로 하는 접촉분해 반응공정.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 나프타와 메탄올의 공급 비율은 나프타 1 중량부에 대하여 메탄올 0.2 내지 1.4 중량부인 것을 특징으로 하는 접촉분해 반응공정.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 나프타와 메탄올은 600 $^{\circ}\text{C}$ 내지 700 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 5 h^{-1} 내지 30 h^{-1} 의

공간 속도 범위에서 반응이 수행되는 것을 특징으로 하는 접촉분해 반응공정.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 나프타와 메탄올의 반응기 내에서의 체류시간은 1 초 내지 5 초인 것을 특징으로 하는 접촉분해 반응공정.

【청구항 9】

반응기, 스트리퍼(stripper) 및 재생기를 포함하는 순환유동층 반응기를 이용하여 나프타와 메탄올의 동시분해 반응을 수행하는 나프타와 메탄올 혼합 접촉분해 반응공정에 있어서,

상기 나프타는 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 0 % 내지 5 % 위치로 공급되고, 상기 메탄올은 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 10 % 내지 80 % 위치로 공급되는 것을 포함하는 접촉분해 반응공정으로 제조된 경질올레핀.

【청구항 10】

반응기, 스트리퍼(stripper) 및 재생기를 포함하는 순환유동층 반응기를 이용하여 나프타와 메탄올의 동시분해 반응을 수행하는 나프타와 메탄올 혼합 접촉분해 반응공정으로 경질올레핀을 제조하는 방법에 있어서,

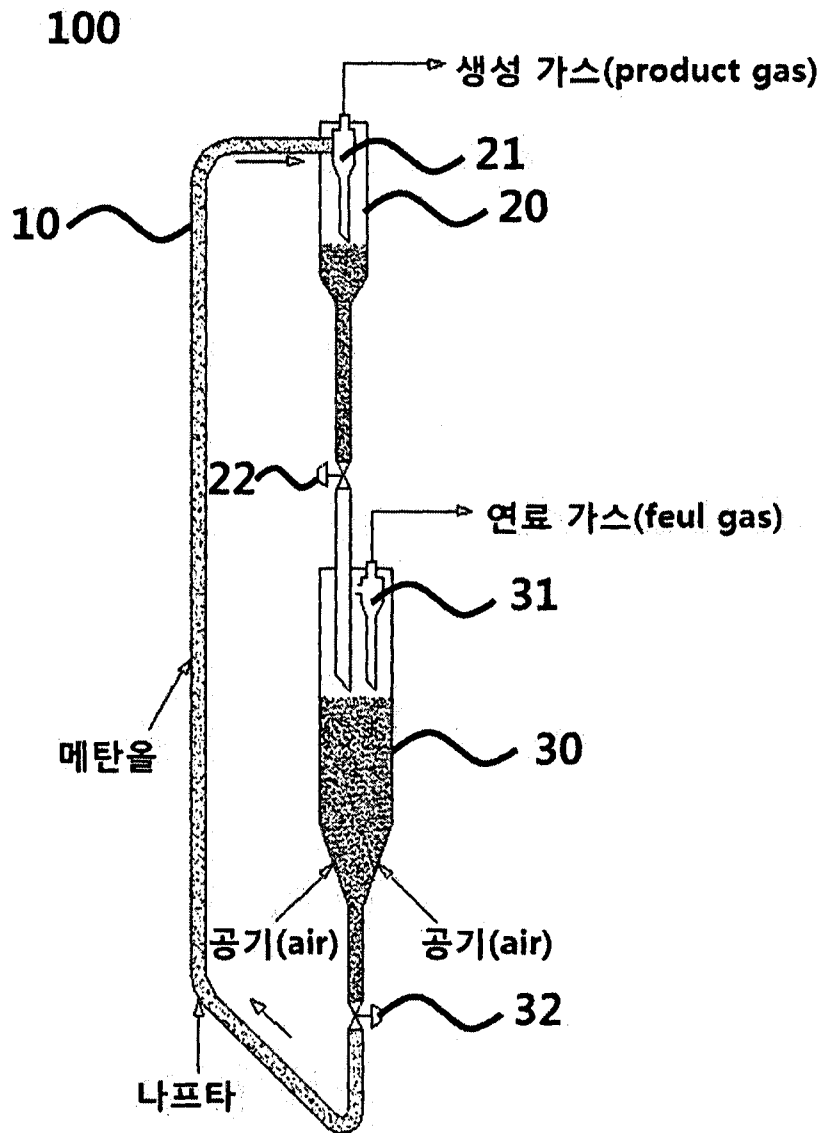
상기 나프타는 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 0 % 내지 5 %

위치로 공급되고, 상기 메탄올은 상기 반응기의 하부로부터 전체 반응기 길이의 10 % 내지 80 % 위치로 공급되는 것을 특징으로 하는 경질올레핀 수율을 향상시키는 방법.

1/3

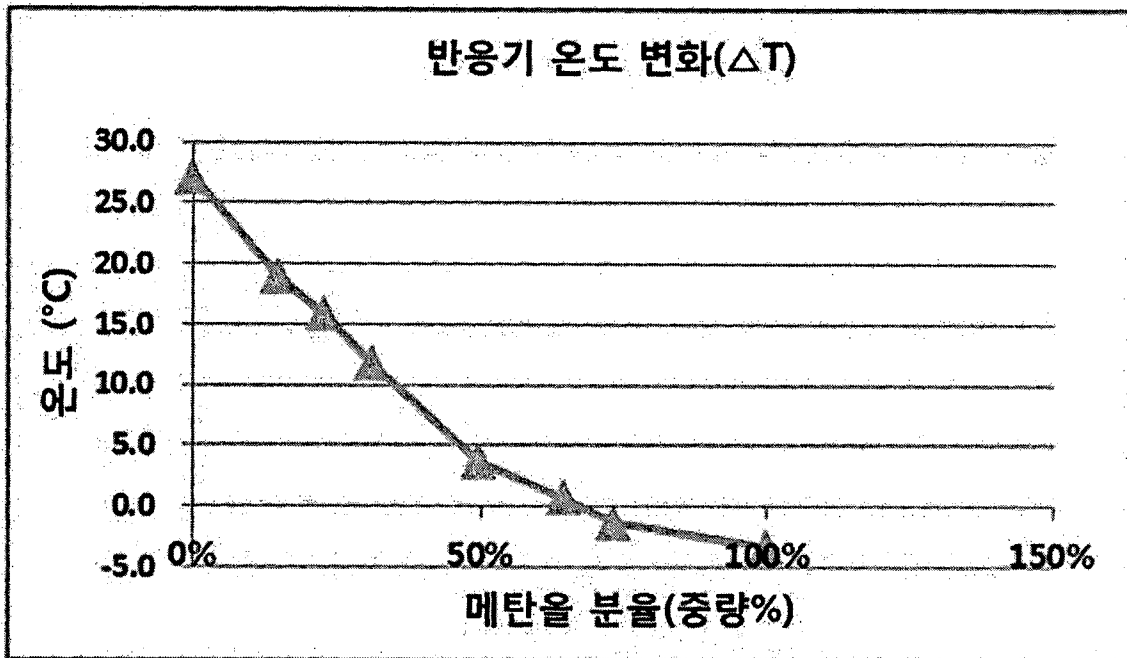
【도면】

【도 1】

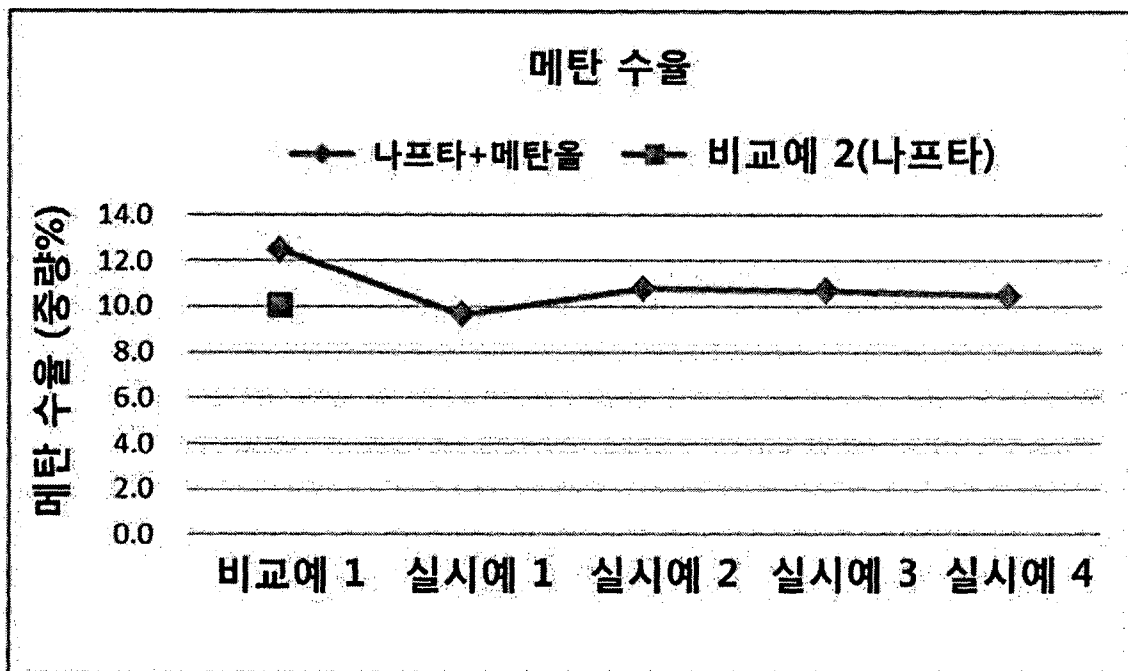


2/3

【도 2】

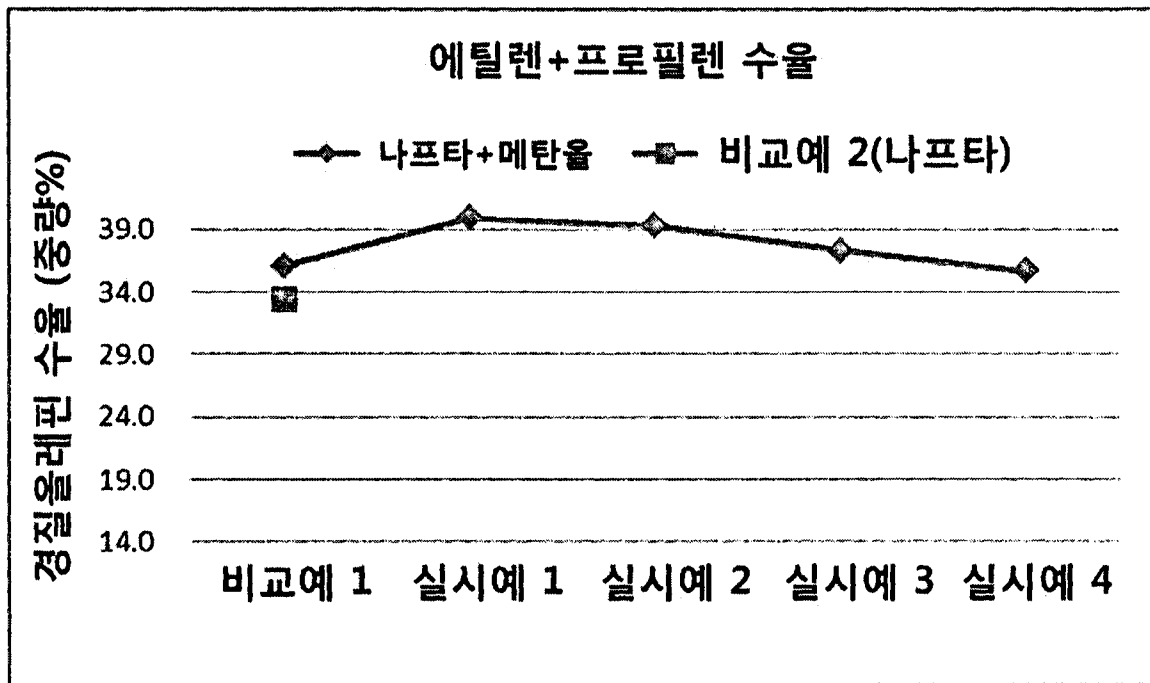


【도 3】

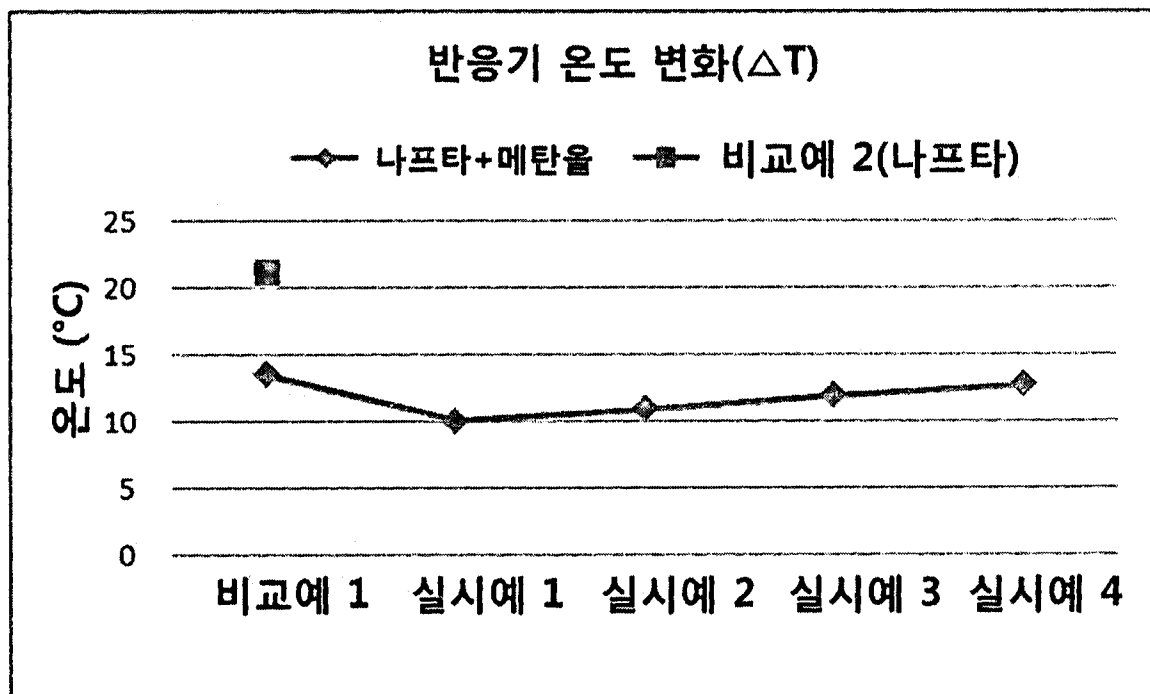


3/3

【도 4】



【도 5】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/007989**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C10G 11/18(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)

C10G 11/18; C07C 4/06; B01J 29/40; C10G 51/04; C10G 35/04; C07C 1/20; C07C 11/06; C07C 11/04; C10G 11/05

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: circulating fluidized bed reactor, naphtha, methanol, simultaneous decomposition reaction, input location, light olefin, yield rate, heat neutralization, endothermic reaction, exothermic reaction

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0106872 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 30 September 2013 See abstract; paragraphs [0007], [0008], [0011]-[0015], [0027], [0029], [0066]-[0068]; claims 1, 3-6, 8, 9, 11, 12.	1-10
A	CN 102875304 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 16 January 2013 See abstract; paragraphs [0017]-[0019]; claims 1, 2, 6, 8; figure 1.	1-10
A	KR 10-2009-0057027 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 03 June 2009 See abstract; paragraphs [0011]-[0019], [0034]-[0039]; claims 1-10.	1-10
A	KR 10-2008-0078865 A (CHINA PETROLEUM AND CHEMICAL CORPORATION et al.) 28 August 2008 See abstract; paragraphs [0033], [0034]; claims 1-5; figures 1, 2.	1-10
A	KR 10-2006-0073940 A (TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY) 29 June 2006 See abstract; claims 1-21.	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

03 DECEMBER 2015 (03.12.2015)

Date of mailing of the international search report

03 DECEMBER 2015 (03.12.2015)

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/KR2015/007989

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0106872 A	30/09/2013	CN 102531821 A	04/07/2012
		CN 102531821 B	25/03/2015
		EP 2660228 A1	06/11/2013
		JP 2014-510706 A	01/05/2014
		JP 5756867 B2	29/07/2015
		US 2014-0051900 A1	20/02/2014
		WO 2012-088852 A1	05/07/2012
CN 102875304 A	16/01/2013	CN 102875304 B	11/02/2015
KR 10-2009-0057027 A	03/06/2009	AU 2007-291786 A1	06/03/2008
		CN 101130469 A	27/02/2008
		CN 101130469 B	13/04/2011
		JP 2010-501495 A	21/01/2010
		WO 2008-025247 A1	06/03/2008
KR 10-2008-0078865 A	28/08/2008	CN 100986505 A	27/06/2007
		CN 100986505 B	14/04/2010
		JP 2009-520839 A	28/05/2009
		JP 5692962 B2	01/04/2015
		US 2008-0314799 A1	25/12/2008
		US 8608944 B2	17/12/2013
		WO 2007-071177 A1	28/06/2007
KR 10-2006-0073940 A	29/06/2006	CN 101330974 A	24/12/2008
		CN 101795766 A	04/08/2010
		CN 101795766 B	11/06/2014
		CN 101808740 A	18/08/2010
		CN 101808740 B	31/10/2012
		CN 101808741 A	18/08/2010
		CN 101808741 B	09/04/2014
		EP 1508555 A1	23/02/2005
		EP 1656333 A1	17/05/2006
		EP 1656333 B1	15/12/2010
		EP 1797951 A1	20/06/2007
		EP 1960102 A1	27/08/2008
		EP 2025402 A1	18/02/2009
		EP 2027918 A1	25/02/2009
		EP 2036873 A1	18/03/2009
		EP 2039427 A1	25/03/2009
		EP 2173483 A2	14/04/2010
		EP 2173689 A2	14/04/2010
		EP 2175990 A1	21/04/2010
		EP 2175991 A1	21/04/2010
		JP 2007-502796 A	15/02/2007
		JP 4819679 B2	24/11/2011
		KR 10-1216240 B1	28/12/2012
		US 2007-0027351 A1	01/02/2007
		US 2009-0216058 A1	27/08/2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/007989

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 2010-0256316 A1	07/10/2010
		US 2010-0256431 A1	07/10/2010
		US 2010-0261944 A1	14/10/2010
		US 2010-0292417 A1	18/11/2010
		US 2014-0051901 A9	20/02/2014
		US 2015-0038754 A1	05/02/2015
		US 8674157 B2	18/03/2014
		US 8883668 B2	11/11/2014
		US 8889580 B2	18/11/2014
		US 9035120 B2	19/05/2015
		WO 2005-016856 A1	24/02/2005
		WO 2007-068734 A1	21/06/2007
		WO 2009-016153 A2	05/02/2009
		WO 2009-016153 A3	29/04/2010
		WO 2009-016154 A1	05/02/2009
		WO 2009-016155 A2	05/02/2009
		WO 2009-016155 A3	16/09/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C10G 11/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C10G 11/18; C07C 4/06; B01J 29/40; C10G 51/04; C10G 35/04; C07C 1/20; C07C 11/06; C07C 11/04; C10G 11/05

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: 순환유동층 반응기, 나프타, 메탄올, 동시분해 반응,

투입 위치, 경질 올레핀, 수율, 열적 중화, 흡열반응, 발열반응

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2013-0106872 A (달리안 인스티튜트 오브 케미컬 피직스, 차이니즈 아카데미 오브 사이언스) 2013.09.30 요약; 단락 [0007], [0008], [0011]-[0015], [0027], [0029], [0066]-[0068]; 청구항 1, 3-6, 8, 9, 11, 12 참조.	1-10
A	CN 102875304 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION 등) 2013.01.16 요약; 단락 [0017]-[0019]; 청구항 1, 2, 6, 8; 도면 1 참조.	1-10
A	KR 10-2009-0057027 A (달리안 인스티튜트 오브 케미컬 피직스, 차이니즈 아카데미 오브 사이언스) 2009.06.03 요약; 단락 [0011]-[0019], [0034]-[0039]; 청구항 1-10 참조.	1-10
A	KR 10-2008-0078865 A (차이나 페트로리움 앤드 케미컬 코포레이션 등) 2008.08.28 요약; 단락 [0033], [0034]; 청구항 1-5; 도면 1, 2 참조.	1-10
A	KR 10-2006-0073940 A (토탈 페트로케미칼스 리서치 펠루이) 2006.06.29 요약; 청구항 1-21 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

2015년 12월 03일 (03.12.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 12월 03일 (03.12.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



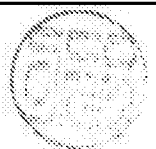
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0106872 A	2013/09/30	CN 102531821 A CN 102531821 B EP 2660228 A1 JP 2014-510706 A JP 5756867 B2 US 2014-0051900 A1 WO 2012-088852 A1	2012/07/04 2015/03/25 2013/11/06 2014/05/01 2015/07/29 2014/02/20 2012/07/05
CN 102875304 A	2013/01/16	CN 102875304 B	2015/02/11
KR 10-2009-0057027 A	2009/06/03	AU 2007-291786 A1 CN 101130469 A CN 101130469 B JP 2010-501495 A WO 2008-025247 A1	2008/03/06 2008/02/27 2011/04/13 2010/01/21 2008/03/06
KR 10-2008-0078865 A	2008/08/28	CN 100986505 A CN 100986505 B JP 2009-520839 A JP 5692962 B2 US 2008-0314799 A1 US 8608944 B2 WO 2007-071177 A1	2007/06/27 2010/04/14 2009/05/28 2015/04/01 2008/12/25 2013/12/17 2007/06/28
KR 10-2006-0073940 A	2006/06/29	CN 101330974 A CN 101795766 A CN 101795766 B CN 101808740 A CN 101808740 B CN 101808741 A CN 101808741 B EP 1508555 A1 EP 1656333 A1 EP 1656333 B1 EP 1797951 A1 EP 1960102 A1 EP 2025402 A1 EP 2027918 A1 EP 2036873 A1 EP 2039427 A1 EP 2173483 A2 EP 2173689 A2 EP 2175990 A1 EP 2175991 A1 JP 2007-502796 A JP 4819679 B2 KR 10-1216240 B1 US 2007-0027351 A1 US 2009-0216058 A1	2008/12/24 2010/08/04 2014/06/11 2010/08/18 2012/10/31 2010/08/18 2014/04/09 2005/02/23 2006/05/17 2010/12/15 2007/06/20 2008/08/27 2009/02/18 2009/02/25 2009/03/18 2009/03/25 2010/04/14 2010/04/14 2010/04/21 2010/04/21 2007/02/15 2011/11/24 2012/12/28 2007/02/01 2009/08/27

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

US 2010-0256316 A1	2010/10/07
US 2010-0256431 A1	2010/10/07
US 2010-0261944 A1	2010/10/14
US 2010-0292417 A1	2010/11/18
US 2014-0051901 A9	2014/02/20
US 2015-0038754 A1	2015/02/05
US 8674157 B2	2014/03/18
US 8883668 B2	2014/11/11
US 8889580 B2	2014/11/18
US 9035120 B2	2015/05/19
WO 2005-016856 A1	2005/02/24
WO 2007-068734 A1	2007/06/21
WO 2009-016153 A2	2009/02/05
WO 2009-016153 A3	2010/04/29
WO 2009-016154 A1	2009/02/05
WO 2009-016155 A2	2009/02/05
WO 2009-016155 A3	2010/09/16