

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 6월 18일 (18.06.2020)

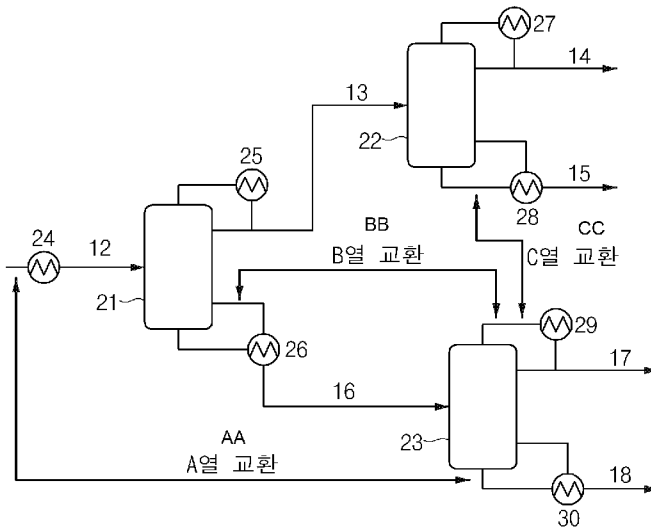


(10) 국제공개번호
WO 2020/122441 A1

- (51) 국제특허분류: C07C 7/04 (2006.01) C07C 11/107 (2006.01) Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/015674
- (22) 국제출원일: 2019년 11월 15일 (15.11.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0158229 2018년 12월 10일 (10.12.2018)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김미경 (KIM, Mi Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김은교 (KIM, Eun Kyo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이정석 (LEE, Jeong
- (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING ETHYLENE OLIGOMERIZATION REACTION PRODUCTS

(54) 발명의 명칭: 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법



AA ... Heat A exchange
BB ... Heat B exchange
CC ... Heat C exchange

(57) Abstract: The present invention provides a method for separating ethylene oligomerization reaction products, the method having improved energy efficiency by controlling the temperature of ethylene oligomerization reaction products. The present invention can minimize the use of heat utilities and reduce costs required for a separation process when using the method for separating ethylene oligomerization reaction products.

(57) 요약서: 본 발명은 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 온도를 조절함으로써 에너지 효율을 향상시킨 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법을 제공한다. 본 발명은 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법을 이용할 경우, 열 유틸리티의 사용을 최소화하고 분리공정에 소요되는 비용을 절감할 수 있다.

[다음 쪽 계속]



WO 2020/122441 A1

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 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법

기술분야

- [1] 관련 출원과의 상호 인용
 [2] 본 출원은 2018년 12월 10일자 한국 특허 출원 2018-0158229에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

- [3] 기술분야
 [4] 본 발명은 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 온도를 조절함으로써 에너지 효율을 향상시킨 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법에 관한 것이다.

[5]

배경기술

- [6] 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(linear low density polyethylene, LLDPE)의 제조시 폴리에틸렌의 밀도를 조절하기 위한 공단량체로서 많이 사용되고 있다.
- [7] 이러한 선형 알파 올레핀은 대표적으로 에틸렌의 올리고머화 반응을 통해 제조된다. 상기 에틸렌 올리고머화 반응은 에틸렌을 반응물로 사용하여 에틸렌의 올리고머화 반응(삼량체화 반응 또는 사량체화 반응)에 의하여 수행되는 것으로, 에틸렌의 중합 반응을 통해 생성되는 반응 생성물은 미반응 에틸렌, 중합 반응 시 촉매와 에틸렌을 녹이기 위해 필요한 용매, 반응에 의해 중합된 다양한 탄소수의 선형 알파 올레핀 등으로 구성되며, 다수의 증류탑을 거쳐 목적으로 하는 제품으로 분리된다. 구체적으로, 반응 생성물 흐름은 미반응 에틸렌을 분리하는 증류탑을 지나 제품 및 용매 회수를 위해 분리 정제공정이 진행된다. 비점 차이를 이용한 증류를 사용하는 것이 일반적인데, 증류탑 사용시에는 열 공급 및 열 제거가 필요하며, 이를 해결하기 위해 열 유틸리티(utility), 냉각수(cooling water) 등을 과다하게 사용하게 되어 운전 비용이 증가한다.
- [8] 이에, 에틸렌 중합 반응에 의해 생성된 반응물들을 낮은 에너지만으로 효율적으로 분리할 수 있는 방법을 모색하여, 제조 원가 및 에너지 사용량을 절감하기 위한 연구가 계속되고 있다.

[9]

- [10] [선행기술문헌]
 [11] [특허문헌]
 [12] (특허문헌 1) KR 2015-0088249 A
 [13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명의 목적은 에틸렌 올리고머화 반응으로 생성된 올리고머 분획의 적어도 일부를 용매 증류탑의 재비기(reboiler) 열원으로 사용하여 에너지 효율을 향상시킨 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법을 제공하는 것이다.
- [15] 본 발명의 다른 목적은 용매 증류탑의 탑정으로부터 배출된 제3 상부 분획의 적어도 일부를 제1 C6 증류탑 및 제2 C6 증류탑의 재비기 열원으로 사용하여 에너지 효율을 향상시킨 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법을 제공하는 것이다.

[16]

과제 해결 수단

- [17] 상기의 과제를 해결하기 하여, 본 발명은 에틸렌 올리고머화 반응 생성물 중 미반응 에틸렌 및 1-부텐이 제거된 올리고머 분획을 냉각 유닛에 투입하여 냉각시키는 단계; 상기 냉각 유닛으로부터 배출된 올리고머 분획을 제1 C6 증류탑에 투입하여, 탑정으로 제1 상부 분획을 배출하고 탑저로 제1 하부 분획을 배출하는 단계; 상기 제1 C6 증류탑의 탑정으로부터 배출된 제1 상부 분획을 제2 C6 증류탑에 투입하여, 탑정으로 제2 상부 분획을 배출하고 탑저로 제2 하부 분획을 배출하는 단계; 및 상기 제1 C6 증류탑의 탑저로부터 배출된 제1 하부 분획을 용매 증류탑에 투입하여, 탑정으로 제3 상부 분획을 배출하고 탑저로 제3 하부 분획을 배출하는 단계;를 포함하고,
- [18] 상기 제1 C6 증류탑, 제2 C6 증류탑 및 용매 증류탑은 각각 응축기와 재비기를 구비하고 있고, 상기 올리고머 분획의 적어도 일부를 용매 증류탑의 재비기 열원으로 사용하고, 상기 제3 상부 분획의 적어도 일부를 제1 C6 증류탑 및 제2 C6 증류탑의 재비기 열원으로 사용하는 것인, 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법을 제공한다.

[19]

발명의 효과

- [20] 본 발명의 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법을 수행할 경우, 고온의 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 적어도 일부를 다른 증류탑, 예컨대 용매 증류탑의 재비기 열원으로 사용하고, 또한 용매 증류탑에서 배출된 고온의 흐름, 예컨대 용매 증류탑의 탑정으로부터 배출된 제3 상부 분획의 적어도 일부를 제1 C6 증류탑 및 제2 C6 증류탑의 재비기 열원으로 사용함에 따라, 열 유틸리티의 사용을 최소화하여 에너지 효율을 향상시키고 분리공정에 소요되는 비용을 절감할 수 있다.

[21]

도면의 간단한 설명

- [22] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의

분리방법을 설명하기 위한 공정도이다.

[23]

발명의 실시를 위한 형태

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

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

[26]

[27] 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법은, 에틸렌 올리고머화 반응 생성물 중 미반응 에틸렌 및 1-부텐이 제거된 올리고머 분획을 냉각 유닛에 투입하여 냉각시키는 단계; 상기 냉각 유닛으로부터 배출된 올리고머 분획을 제1 C6 증류탑에 투입하여, 탑정으로 제1 상부 분획을 배출하고 탑저로 제1 하부 분획을 배출하는 단계; 상기 제1 C6 증류탑의 탑정으로부터 배출된 제1 상부 분획을 제2 C6 증류탑에 투입하여, 탑정으로 제2 상부 분획을 배출하고 탑저로 제2 하부 분획을 배출하는 단계; 및 상기 제1 C6 증류탑의 탑저로부터 배출된 제1 하부 분획을 용매 증류탑에 투입하여, 탑정으로 제3 상부 분획을 배출하고 탑저로 제3 하부 분획을 배출하는 단계;를 포함하고,

[28] 상기 제1 C6 증류탑, 제2 C6 증류탑 및 용매 증류탑은 각각 응축기와 재비기를 구비하고 있고, 상기 올리고머 분획의 적어도 일부를 용매 증류탑의 재비기 열원으로 사용하고, 상기 제3 상부 분획의 적어도 일부를 제1 C6 증류탑 및 제2 C6 증류탑의 재비기 열원으로 사용하는 것을 특징으로 한다.

[29]

[30] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[31] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법을 설명하기 위한 공정도이다.

[32]

[33] 본 발명에서, '올리고머(oligomer, 소중합체)'란 단량체가 소중합 되어 형성되고 10,000 미만 범위의 수평균분자량을 갖는 저중합체를 의미한다.

[34] 본 발명에서, '에틸렌 올리고머화'란 에틸렌이 소중합 되는 것을 의미한다. 중합되는 에틸렌의 개수에 따라 삼량화(trimerization), 사량화(tetramerization)라고 불리며, 이를 총칭하여 다량화(multimerization)라고 한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 에틸렌 올리고머화 반응은 선형 저밀도 폴리에틸렌의 주요 공단량체인 1-헥센 및 1-옥텐을 선택적으로 제조하는 것일 수 있다.

[35] 본 발명에서, '에틸렌 올리고머화 반응 생성물'이란 에틸렌 올리고머화 생성물,

중합체 생성물, 미반응 에틸렌을 포함하는 복수상의 다성분 탄화수소일 수 있다. 상기 에틸렌 올리고머화 반응 생성물 중 알파 올레핀은 탄소수 4 내지 40, 구체적으로 탄소수 4 내지 10의 올리고머로서, 탄소수 4의 에틸렌 이량체, 탄소수 6의 에틸렌 삼량체 및 탄소수 8의 에틸렌 사량체를 예시할 수 있으며, 상기 알파 올레핀의 분자량은 1,500 이하일 수 있고, 구체적으로 1,000 이하일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

- [36] 본 발명에서, C4, C6, C8 및 C10 등의 C는 탄소를 의미하는 것으로서, 예를 들어, C6은 탄소수 6을 나타내는 것이다.
- [37] 본 발명에서, '분획(fraction)'은 어떤 물질이 여러 그룹으로 나뉘었음을 나타내는 것으로, 예컨대 올리고머 분획이란 올리고머가 여러 그룹으로 나누어져 있음을 의미한다.
- [38] 본 발명에서, '올리고머 분획'은 에틸렌 및 1-부텐을 제외한 에틸렌 올리고머화 반응 생성물로서 C6 증류탑(21)의 원료로 공급되는 혼합물을 의미하며, 이는 에틸렌 올리고머화 반응 생성물을 미반응 에틸렌 및 1-부텐이 동시에 분리되는 C2/C4 증류탑(도시되지 않음)의 탑저, 또는 1-부텐만이 분리되는 C4 증류탑(도시되지 않음)의 탑저로 배출하여 수득할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 구체적으로, C6 이상의 선형 알파 올레핀, 예컨대, 1-헥센 등 C6 탄화수소 화합물, 1-옥텐 등 C8 탄화수소 화합물, 1-데센 등 C10 탄화수소 화합물, 에틸렌과 촉매를 용해시키기 위한 용매 등이 포함되어 있을 수 있다.
- [39] 본 발명에서, '풍부 분획'은 여러 성분 또는 혼합물로 이루어진 분획 내 특정성분을 기타 다른 성분 대비 높은 비율로 포함하고 있는 분획을 나타내는 것으로, 예컨대 C6 탄화수소 화합물 풍부 분획은 분획을 이루는 성분 중 C6 탄화수소 화합물을 다른 성분 대비 높은 비율로 포함하고 있는 분획을 나타내는 것이다.
- [40]
- [41] 본 발명의 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법은, 에틸렌 올리고머화 반응 생성물 중 미반응 에틸렌 및 1-부텐이 제거된 올리고머 분획을 냉각 유닛(24)에 투입하여 냉각시키는 단계(단계 1)를 포함한다.
- [42] 상기 단계 1은 상대적으로 고온, 고압인 에틸렌 올리고머화 반응 생성물을 증류탑에 투입하기 전 냉각시키기 위한 단계이다.
- [43] 상기 냉각 유닛(24)으로부터 배출된 올리고머 분획의 온도는 50 내지 200 °C일 수 있다. 냉각 전 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 온도는 통상적으로 200 °C를 상회하며, 예컨대 235 °C일 수 있다. 상기 온도는 제1 C6 증류탑(21) 내 하부에 위치하는 단(tray)의 온도보다도 높아 제1 C6 증류탑(21)과 연결되어 있는 응축기(condenser, 25)에 부하가 걸리게 되고, 결국 많은 에너지와 비용이 소요되게끔 한다.
- [44] 이에, 본 발명에서는 올리고머 분획을 제1 C6 증류탑(21)으로 투입시키기 전 냉각 유닛(24)을 사용하여 온도를 낮춘다. 이를 통해, 제1 C6 증류탑(21)에

연결되어 있는 응축기(25)에 걸리는 부하를 줄여주고 열 제거를 위하여 소요되는 운전 비용을 감소시킬 수 있도록 하였다. 이 때, 냉각된 올리고머 분획의 온도는 상기 제1 C6 증류탑(21)에 원료가 공급되는 단의 온도와 유사하게 조절하는 것이 바람직하며, 50 내지 200 °C의 온도일 수 있으나, 이에 제한되지 않고 공정 조건 등의 환경에 따라 상이해질 수 있다.

[45] 상기 냉각 유닛(24)으로서 열 교환기, 냉각기 또는 둘 다를 사용할 수 있고, 보다 효율적인 열 제거를 위해서는 이들과 더불어 냉각이 가능한 소량의 유틸리티를 동시에 이용할 수 있으며, 이의 종류나 개수에는 제한이 없다.

[46]

[47] 본 발명에서, 올리고머 분획의 적어도 일부는, 후술하는 용매 증류탑(23)의 재비기(30) 열원으로 사용될 수 있다.

[48] 본 발명에서, 재비기에 공급되는 열은 고온의 흐름과 저온의 흐름 간의 열 교환을 통해 발생하는 것일 수 있다.

[49] 올리고머 분획의 적어도 일부를 용매 증류탑(23)의 재비기(30) 열원으로 사용한다는 것은, 예컨대, 상기 냉각 유닛(24) 투입 흐름과 용매 증류탑(23) 탑저의 재비기(30) 투입 흐름을 열 교환시킴으로써, 용매 증류탑(23) 탑저로부터 배출된 제3 하부 분획의 적어도 일부를 가열시킬 수 있음을 의미한다.

[50] 이 때, 상기 열 교환은 두 흐름 간의 온도 차이를 통해 수행되는 것으로서, 구체적으로 냉각 유닛(24) 투입 흐름의 온도가 용매 증류탑(23) 탑저의 재비기(30) 투입 흐름의 온도에 비하여 높은 점을 이용하는 것이다.

[51] 즉, 도 1에 도시된 바와 같이, 냉각 유닛(24) 투입 흐름은 A 열 교환에 의해 용매 증류탑(23)의 재비기(30) 열원으로 사용될 수 있으며, 올리고머 분획의 온도가 낮아짐과 동시에 상기 올리고머 분획이 잃는 열은 용매 증류탑(23)의 재비기(30)에 공급되어 열원으로 사용될 수 있다.

[52] 이를 통해, 본 발명에서는 기존에 재비기에 공급되던 열 유틸리티, 예컨대 스팀이 사용되지 않도록 하거나, 종래의 방법에 비하여 소량만 사용되도록 하여 에너지의 효율을 상승시키고, 분리 공정에 소요되는 비용을 보다 절감시킨 놀라운 효과가 있다. 또한, 높은 온도의 올리고머 분획을 냉각시키기 위해 필요한 에너지, 예컨대 냉각수의 사용량 또한 감소시킬 수 있다.

[53] 본 발명에서, 상기 재비기(30)에 열원으로 공급되는 열의 양은, 냉각 유닛(24)으로 투입되는 올리고머 분획의 양, 용매 증류탑(23)의 탑저로부터 배출된 제3 하부 분획의 양, 상기 올리고머 분획과 하부 분획 사이의 열 교환 정도에 따라 달라질 수 있다.

[54]

[55] 본 발명의 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법은, 상기 냉각 유닛으로부터 배출된 올리고머 분획을 제1 C6 증류탑(21)에 투입하여, 탑정으로 제1 상부 분획을 배출하고 탑저로 제1 하부 분획을 배출하는 단계(단계 2); 상기 제1 C6 증류탑의 탑정으로부터 배출된 제1 상부 분획을 제2 C6 증류탑(22)에

투입하여, 탑정으로 제2 상부 분획을 배출하고 탑저로 제2 하부 분획을 배출하는 단계(단계 3); 및 상기 제1 C6 증류탑의 탑저로부터 배출된 제1 하부 분획을 용매 증류탑(23)에 투입하여, 탑정으로 제3 상부 분획을 배출하고 탑저로 제3 하부 분획을 배출하는 단계(단계 4);를 포함한다.

[56]

[57] 상기 단계 2는 냉각된 올리고머 분획을 제1 C6 증류탑(21)에 투입하여 제1 상부 분획과 제1 하부 분획으로 분리하는 단계이다. 이 때, 제1 상부 분획은 분획 내 C6 탄화수소 화합물의 함유 비율이 높은 것일 수 있고, 제1 하부 분획은 C6 탄화수소 화합물의 함유 비율이 낮은 것일 수 있다. 즉, 제1 상부 분획은 C6 탄화수소 화합물 풍부 분획으로 분획 내 성분이 대부분 C6 탄화수소 화합물일 수 있고, 제1 하부 분획은 C6 탄화수소 화합물 부족 분획으로 분획 내 C8 이상의 탄화수소 화합물 및 용매를 포함하는 것일 수 있다.

[58] 상기 단계 3은 회수된 제1 상부 분획을 제2 C6 증류탑(22)에 투입하여 제2 상부 분획과 제2 하부 분획으로 분리하는 단계이다. 이 때, 제2 상부 분획은 분획 내 1-헥센의 함유 비율이 높은 것일 수 있고, 제2 하부 분획은 1-헥센의 함유 비율이 낮은 것일 수 있다. 즉, 제2 상부 분획은 1-헥센 풍부 분획으로 분획 내 성분이 대부분 1-헥센일 수 있고, 제2 하부 분획은 1-헥센 부족 분획으로 분획 내 1-헥센을 제외한 C6 탄화수소 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[59] 상기 단계 4는 회수된 제1 하부 분획을 용매 증류탑(23)에 투입하여 제3 상부 분획과 제3 하부 분획으로 분리하는 단계이다. 이 때, 제3 상부 분획은 분획 내 용매의 함유 비율이 높은 것일 수 있고, 제3 하부 분획은 용매의 함유 비율이 낮은 것일 수 있다. 즉, 제3 상부 분획은 용매 풍부 분획으로 분획 내 성분이 대부분 용매일 수 있고, 제3 하부 분획은 용매 부족 분획으로 분획 내 C8 이상의 탄화수소 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[60]

[61] 본 발명에서, 제3 상부 분획의 적어도 일부는 제1 C6 증류탑(21)의 재비기(26) 및 제2 C6 증류탑(22)의 재비기(28) 열원으로 사용될 수 있다.

[62] 제3 상부 분획의 적어도 일부를 제1 C6 증류탑(21)의 재비기(26) 열원으로 사용한다는 것은, 예컨대, 상기 용매 증류탑(23) 탑정의 응축기(29) 투입 흐름과 제1 C6 증류탑(21) 탑저의 재비기(26) 투입 흐름을 열 교환 시킴으로써 제1 C6 증류탑(21) 탑저로부터 배출된 제1 하부 분획의 적어도 일부를 가열시킬 수 있음을 의미한다.

[63] 제3 상부 분획의 적어도 일부를 제2 C6 증류탑(22)의 재비기(28) 열원으로 사용한다는 것은, 예컨대, 상기 용매 증류탑(23) 탑정의 응축기(29) 투입 흐름과 제1 C6 증류탑(21) 탑저의 재비기(26) 투입 흐름을 열 교환 시킴으로써 제1 C6 증류탑(21) 탑저로부터 배출된 제1 하부 분획의 적어도 일부를 가열시킬 수 있음을 의미한다.

[64] 상기 열 교환은 두 흐름 간의 온도 차이를 통해 수행되는 것으로서, 구체적으로

용매 증류탑(23) 탑정의 응축기(29) 투입 흐름의 온도가 제1 C6 증류탑(21) 탑저의 재비기(26) 투입 흐름의 온도에 비하여 높고, 용매 증류탑(23) 탑정의 응축기(29) 투입 흐름의 온도가 제2 C6 증류탑(22) 탑저의 재비기(28) 투입 흐름의 온도에 비하여 높은 점을 이용하는 것이다.

- [65] 즉, 도 1에 도시된 바와 같이, 용매 증류탑(23) 탑정의 응축기(29) 투입 흐름은 B 열 교환에 의해 제1 C6 증류탑(21)의 재비기(26) 열원으로 사용될 수 있고, C 열 교환에 의해 제2 C6 증류탑(22)의 재비기(28) 열원으로 사용될 수 있으며, 상기 두 가지 열 교환(B, C) 모두에 의해 두 가지 재비기(26, 28)의 열원으로 동시에 사용될 수 있다. 용매 증류탑(23) 탑정에서 배출된 제3 상부 분획의 온도가 낮아짐과 동시에, 상기 제3 상부 분획이 없는 열은 제1 C6 증류탑(21)의 재비기(26) 및 제2 C6 증류탑(22)의 재비기(28)에 공급되어 열원으로 사용될 수 있다.
- [66] 이를 통해, 본 발명에서는 기존에 재비기에 공급되던 열 유틸리티, 예컨대 스팀이 사용되지 않도록 하거나, 종래의 방법에 비하여 소량만 사용되도록 하여 에너지의 효율을 상승시키고, 분리 공정에 소요되는 비용을 보다 절감시킨 놀라운 효과가 있다. 또한, 용매 증류탑(23) 탑정의 배출 흐름을 응축시키는데 필요한 에너지, 예컨대 냉각수의 사용량 또한 감소시킬 수 있다.
- [67] 본 발명에서, 재비기(26, 28)에 열원으로 공급되는 열의 양은, 용매 증류탑(23) 탑정으로부터 배출된 제3 상부 분획의 양, 제1 C6 증류탑(21) 탑저로부터 배출된 제1 하부 분획의 양, 제2 C6 증류탑(22) 탑저로부터 배출된 제2 하부 분획의 양, 제3 상부 분획과 제1 하부 분획 사이의 열 교환 정도, 제3 상부 분획과 제2 하부 분획 사이의 열 교환 정도에 따라 달라질 수 있다.
- [68]
- [69] 본 발명에서, 용매 증류탑(23) 탑정의 응축기(29) 투입 흐름과 제1 C6 증류탑(21) 탑저의 재비기(26) 투입 흐름 간의 열 교환, 용매 증류탑(23) 탑정의 응축기(29) 투입 흐름과 제2 C6 증류탑(22) 탑저의 재비기(28) 투입 흐름 간의 열 교환은, 제1 C6 증류탑(21)의 운전 압력 및 용매 증류탑(23)의 운전 압력의 조절에 의해 보다 원활하게 수행될 수 있다.
- [70] 구체적으로, 제1 C6 증류탑(21)의 운전 압력은 용매 증류탑(23)의 운전 압력보다 낮을 수 있고, 보다 구체적으로, 제1 C6 증류탑(21)의 운전 압력은 -0.5 내지 0 kg/cm²g이고 용매 증류탑(23)의 운전 압력은 0 내지 2 kg/cm²g일 수 있다. 상기 kg/cm²g는 계기압력을 표시하는 단위로서, 대기압, 즉 상압 하에서는 0 kg/cm²g로 표시된다.
- [71] 제1 C6 증류탑(21)의 운전 압력은 상압 이하일 수 있고, 구체적으로 -0.5 내지 0 kg/cm²g 일 수 있다. 특히, 제1 C6 증류탑(21)의 운전 압력을, 제1 C6 증류탑(21)의 탑저의 배출 흐름의 온도가 용매 증류탑(23)의 탑정의 배출 흐름 온도보다 3°C, 바람직하게는 5°C, 보다 바람직하게는 10°C 낮도록 설정할 수 있다.
- [72] 상기와 같은 제1 C6 증류탑(21)의 운전 압력 조절에 의해, 제1 C6 증류탑(21)의

- 탑저의 배출 흐름의 온도는 120°C 이하, 바람직하게는 110°C 이하일 수 있다.
- [73] 이와 같이 제1 C6 증류탑(21)의 운전 압력을 감소시켜 운전 온도 및 배출 흐름의 온도를 낮게 설정함으로써, 상대적으로 고온인 냉각 유닛(24) 투입 흐름을 이용하여 용매 증류탑(23) 탑저의 재비기(30) 투입 흐름을 가열시키는 것이다.
- [74] 또한, 용매 증류탑(23)의 운전 압력은 상압 이상일 수 있고, 구체적으로 0 내지 2 kg/cm²g일 수 있다. 용매 증류탑(23)의 운전 압력을 상기와 같이 높게 조절하여, 용매 증류탑(23) 탑저의 배출 흐름의 온도를 다른 증류탑, 예컨대 제1 C6 증류탑(21) 및 제2 C6 증류탑(22) 탑저의 배출 흐름의 온도보다 높임으로써, 용매 증류탑(23) 탑저의 배출 흐름을 이용하여 제1 C6 증류탑(21) 탑저의 재비기(26) 투입 흐름 및 제2 C6 증류탑(22) 탑저의 재비기(28) 투입 흐름을 가열시키는 것이다.
- [75]
- [76] 본 발명에서는, 올리고머 분획의 적어도 일부를 용매 증류탑(23)의 재비기(30) 열원으로 사용함과 동시에, 제3 상부 분획의 적어도 일부를 제1 C6 증류탑(21) 및 제2 C6 증류탑(22)의 재비기(26, 28) 열원으로 사용하였다.
- [77] 이 경우, 올리고머 분획의 적어도 일부를 용매 증류탑(23)의 재비기(30) 열원으로 사용하거나, 제3 상부 분획의 적어도 일부를 제1 C6 증류탑(21)의 재비기(26) 열원으로 사용하거나, 제3 상부 분획의 적어도 일부를 제2 C6 증류탑(22)의 재비기(28) 열원으로 사용하는 경우와 각각 비교할 때, 상기 세 가지 열원 사용을 하나의 공정 내에서 동시에 이용함에 따라, 외부 열 유틸리티의 사용을 현저하게 줄일 수 있다.
- [78]
- [79] 본 발명에서, 제1 C6 증류탑(21)의 재비기(26), 제2 C6 증류탑(22)의 재비기(28), 용매 증류탑(23)의 재비기(30)를 에너지 측면에서 효율적으로 운전하기 위해서는, 제1 C6 증류탑(21)의 하부 또는 측면에 연결되어 있는 재비기(26)로부터 공급되는 열량이 제1 C6 증류탑(21)의 상부에 연결되어 있는 응축기(25)에서 제거되는 열량과 비슷해야 하고, 제2 C6 증류탑(22)의 하부 또는 측면에 연결되어 있는 재비기(28)로부터 공급되는 열량이 제2 C6 증류탑(22)의 상부에 연결되어 있는 응축기(27)에서 제거되는 열량과 비슷해야 하며, 용매 증류탑(23)의 하부 또는 측면에 연결되어 있는 재비기(30)로부터 공급되는 열량이 용매 증류탑(23)의 상부에 연결되어 있는 응축기(29)에서 제거되는 열량과 비슷해야 한다. 본 발명의 분리방법에 따라 상기 재비기(26, 28, 30)에 공급되는 열량이 충분하지 않을 경우에는, 기존에 재비기의 열원으로 사용되던 스팀을 포함하는 열 유틸리티를 이용하여 추가적인 열 공급을 가능하게 할 수 있다.
- [80]
- [81] 본 발명에 따른 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법은 에틸렌

올리고머화 반응 생성물을 분리하는 공정의 대부분에 적용 가능하여, 다양한 형태의 에틸렌 올리고머화 반응 생성물을 분리하는 공정에 이용될 수 있다.

- [82] 본 발명에서, 에틸렌 올리고머화 반응은 1-헥센(1-hexene) 및 1-옥텐(1-octene) 등의 올리고머가 선택적으로 제조되도록 크롬(Cr)계 또는 티타늄(Ti)계 촉매를 사용하여 개시할 수 있다.
- [83] 본 발명에 따른 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법은 C8 이상의 알파 올레핀 증류탑으로 순차 이송되는 단계를 더욱 포함할 수 있다. 본 발명의 올리고머 분획에는 중합 조건에 따라 C8 이상의 탄화수소 화합물이 포함될 수 있다. 따라서, 필요에 따라 용매 증류탑(23)을 통과한 반응 생성물이 에틸렌 올리고머화 반응에 의해 생성되는 C8 이상의 알파 올레핀 증류탑으로 순차 이송되는 단계를 더욱 포함할 수 있다.

[84]

[85] 실시예

- [86] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

- [87] 하기 실시예 및 비교예는 상용 공정모사 프로그램 아스펜 플러스를 이용하여 본 발명에 따른 분리방법을 시뮬레이션 하였다. 시뮬레이션에 필요한 상수는 상기 프로그램 상에 내장되어 있는 값, 문헌상에 기재된 값 등을 사용하였다.

- [88] 에틸렌 올리고머화 반응을 위한 혼합 용액은 에틸렌 단량체, 크롬계 촉매, 용매로서 메틸사이클로헥산을 포함하는 것으로 설정하였다.

[89]

[90] **실시예 1: 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리**

- [91] 먼저, 도 1에 나타난 공정을 이용하여 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리를 수행하였다.

- [92] 구체적으로, 에틸렌 단량체, 크롬계 촉매, 메틸사이클로헥산을 포함하는 혼합 용액으로 중합반응을 일으킨 후, 반응 생성물 중 미반응 에틸렌 및 1-부텐을 C2/C4 증류탑(도시되지 않음) 또는 C4 증류탑(도시되지 않음)을 사용하여 분리한 후, 나머지 반응 생성물은 다음 단계로 이송하였다. 이후, 올리고머 분획을 제1 C6 증류탑(21)으로 공급하기 전 온도를 낮추기 위하여, 냉각 유닛(24)을 이용하여 냉각하였다.

- [93] 냉각한 올리고머 분획을 제1 C6 증류탑(21)에 투입하여 제1 상부 분획 및 제1 하부 분획을 분리하였다. 제1 상부 분획을 응축기(25)를 거쳐 제1 상부 분획 회수 흐름(13)으로 제2 C6 증류탑에 투입하였다. 제2 C6 증류탑(22)에서 제2 상부 분획과 제2 하부 분획으로 분리하고, 제2 상부 분획을 응축기(27)를 거쳐 제2 상부 분획 회수 흐름(14)으로 회수하고, 제2 하부 분획을 재비기(28)를 거쳐 제2 하부 분획 회수 흐름(15)으로 회수하였다. 한편, 제1 하부 분획을 재비기(26)를 거쳐 용매 증류탑(23)에 투입하였다. 용매 증류탑(23)에서 제3 상부 분획과 제3

하부 분획으로 분리하고, 제3 상부 분획을 응축기(29)를 거쳐 제3 상부 분획 회수 흐름(17)으로 회수하고, 제3 하부 분획을 재비기(30)를 거쳐 제3 하부 분획 회수 흐름(18)으로 회수하였다.

[94] 하기 표 1에 각 흐름에서의 압력 및 온도의 설정 값과, 분리된 물질의 조성을 나타내었다.

[95] [표1]

흐름		11	12	13	14	15	16	17	18
압력[kg/cm ² g]		18	18	-0.5	0	0.5	0	0.5	1
온도[°C]		235	167	40	64	91	107	117	156
조성(질량 분율)	1-헥센	0.14	0.14	0.93	0.99	0	0	0	0
	1-헥센 제외 C6 탄화수소	0.18	0.18	0.07	0.01	1	0.02	0.04	0
	1-옥텐	0.51	0.51	0	0	0	0.60	0.96	0
	C8 이상 탄화수소	0.17	0.17	0	0	0	0.38	0	1

[96] 11: 냉각 유닛 투입 흐름 12: 냉각 유닛 배출 흐름

[97] 13: 제1 상부 분획 회수 흐름 14: 제2 상부 분획 회수 흐름

[98] 15: 제2 하부 분획 회수 흐름 16: 제1 하부 분획 회수 흐름

[99] 17: 제3 상부 분획 회수 흐름 18: 제3 하부 분획 회수 흐름

[100]

[101] 실시예 1에서는, 냉각 유닛(24) 투입 흐름의 올리고머 분획 일부를 용매 증류탑(23)의 재비기(30) 열원으로 사용하였고, 제3 상부 분획의 일부를 제1 C6 증류탑(21) 및 제2 C6 증류탑(22)의 재비기(26, 28) 열원으로 사용하였다.

[102] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 제1 C6 증류탑(21), 제2 C6 증류탑(22), 용매 증류탑(23) 각각의 탑정의 배출 흐름 13, 14, 17의 압력은 -0.5 kg/cm²g, 0 kg/cm²g, 0.5 kg/cm²g이었다.

[103] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 제1 C6 증류탑(21)을 저압으로 운전하여 제1 C6 증류탑(21) 탑정의 제1 상부 분획 회수 흐름(13) 및 탑저의 제1 하부 분획 회수 흐름(16)은 모두 온도 및 압력이 낮은 것을 확인하였다. 또한, 용매 증류탑(23)을 고압에서 운전함에 따라, 용매 증류탑(23) 탑정의 제3 상부 분획 회수 흐름(17) 및 탑저의 제3 하부 분획 회수 흐름(18)은 모두 온도 및 압력이 높은 것을 확인하였다.

[104] 이를 이용하여, 냉각 유닛(24) 투입 흐름의 올리고머 분획 일부를 용매 증류탑(23)의 재비기(30) 열원으로 사용하였고, 제1 하부 분획 회수 흐름(16)보다

제3 상부 분획 회수 흐름(17)의 온도가 높으므로, 제3 상부 분획의 일부를 제1 C6 증류탑(21) 및 제2 증류탑(22)의 재비기(26, 28) 열원으로 사용하였다.

[105]

[106] **비교예 1: 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리**

[107] 냉각 유닛(24) 투입 흐름의 올리고머 분획 일부를 제1 C6 증류탑(21)의 재비기(26) 열원으로 사용하였고, 나머지 재비기의 열원은 스팀을 사용하였다. 이를 제외하고는 실시예 1과 동일하게 에틸렌 올리고머화 반응 생성물을 분리하였다.

[108] 하기 표 2에 각 흐름에서의 압력 및 온도의 설정 값과, 분리된 물질의 조성을 나타내었다.

[109] [표2]

흐름		11	12	13	14	15	16	17	18
압력[kg/cm ² g]		18	18	0	0	0.5	0.5	0	0.5
온도[°C]		235	189	64	64	91	124	101	143
조성(질량 분율)	1-헥센	0.14	0.14	0.93	0.99	0	0	0	0
	1-헥센 제외 C6 탄화수소	0.18	0.18	0.07	0.01	1	0.02	0.04	0
	1-옥텐	0.51	0.51	0	0	0	0.60	0.96	0
	C8 이상 탄화수소	0.17	0.17	0	0	0	0.38	0	1

[110] **비교예 2: 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리**

[111] 제1 C6 증류탑(21)을 상압(0 kg/cm²g)으로 운전하여, 냉각 유닛(24) 투입 흐름의 올리고머 분획 일부를 용매 증류탑(23)의 재비기(30) 열원으로 사용하였고, 재비기의 나머지 열원은 스팀을 사용하였다. 이를 제외하고는 실시예 1과 동일하게 에틸렌 올리고머화 반응 생성물을 분리하였다.

[112] 하기 표 3에 각 흐름에서의 압력 및 온도의 설정 값과, 분리된 물질의 조성을 나타내었다.

[113] [표3]

흐름		11	12	13	14	15	16	17	18
압력[kg/cm ² g]		18	18	0	0	0.5	0.5	0	0.5
온도[°C]		235	153	64	64	91	124	101	143
조성(질량 분율)	1-헥센	0.14	0.14	0.93	0.99	0	0	0	0
	1-헥센 제외 C6 탄화수소	0.18	0.18	0.07	0.01	1	0.02	0.04	0
	1-옥텐	0.51	0.51	0	0	0	0.60	0.96	0
	C8 이상 탄화수소	0.17	0.17	0	0	0	0.38	0	1

[114] **비교예 3: 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리**

[115] 제1 C6 증류탑(21)을 상압 미만(-0.5 kg/cm²g)으로 운전하여, 제3 상부 분획의 일부를 제1 C6 증류탑(21)의 재비기(26) 열원으로 사용하였고, 재비기의 나머지 열원은 스팀을 사용하였다. 이를 제외하고는 실시예 1과 동일하게 에틸렌 올리고머화 반응 생성물을 분리하였다.

[116] 하기 표 4에 각 흐름에서의 압력 및 온도의 설정 값과, 분리된 물질의 조성을 나타내었다.

[117] [표4]

흐름		11	12	13	14	15	16	17	18
압력[kg/cm ² g]		18	18	-0.5	0	0.5	0	0.5	1.0
온도[°C]		235	235	40	64	91	107	117	156
조성(질량 분율)	1-헥센	0.14	0.14	0.93	0.99	0	0	0	0
	1-헥센 제외 C6 탄화수소	0.18	0.18	0.07	0.01	1	0.02	0.04	0
	1-옥텐	0.51	0.51	0	0	0	0.60	0.96	0
	C8 이상 탄화수소	0.17	0.17	0	0	0	0.38	0	1

[118] **비교예 4: 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리**

[119] 제1 C6 증류탑(21)을 상압(0 kg/cm²g)으로 운전하여, 제3 상부 분획의 일부를 제2 C6 증류탑(22)의 재비기(28) 열원으로 사용하였고, 재비기의 나머지 열원은 스팀을 사용하였다. 이를 제외하고는 실시예 1과 동일하게 에틸렌 올리고머화

반응 생성물을 분리하였다.

[120] 하기 표 5에 각 흐름에서의 압력 및 온도의 설정 값과, 분리된 물질의 조성을 나타내었다.

[121] [표5]

흐름		11	12	13	14	15	16	17	18
압력[kg/cm ² g]		18	18	0	0	0.5	0.5	0	0.5
온도[°C]		235	153	64	64	91	124	101	143
조성(질량 분율)	1-헥센	0.14	0.14	0.93	0.99	0	0	0	0
	1-헥센 제외 C6 탄화수소	0.18	0.18	0.07	0.01	1	0.02	0.04	0
	1-옥텐	0.51	0.51	0	0	0	0.60	0.96	0
	C8 이상 탄화수소	0.17	0.17	0	0	0	0.38	0	1

[122] 비교예 5: 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리

[123] 제1 C6 증류탑(21), 제2 C6 증류탑(22), 용매 증류탑(23)을 모두 상압(0 kg/cm² g)으로 운전하여, 내부에서 발생한 열을 열원으로 사용하지 않고, 외부의 열 유틸리티인 스팀만을 열원으로 사용하였다. 이를 제외하고는 실시예 1과 동일하게 에틸렌 올리고머화 반응 생성물을 분리하였다.

[124] 하기 표 6에 각 흐름에서의 압력 및 온도의 설정 값과, 분리된 물질의 조성을 나타내었다.

[125] [표6]

흐름		11	12	13	14	15	16	17	18
압력[kg/cm ² g]		18	18	0	0	0.5	0.5	0	0.5
온도[°C]		235	235	65	64	91	124	101	143
조성(질량 분율)	1-헥센	0.14	0.14	0.93	0.99	0	0	0	0
	1-헥센 제외 C6 탄화수소	0.18	0.18	0.07	0.01	1	0.02	0.04	0
	1-옥텐	0.51	0.51	0	0	0	0.60	0.96	0
	C8 이상 탄화수소	0.17	0.17	0	0	0	0.38	0	1

[126] 실험예 1: 에틸렌 올리고머화 반응 생성물 분리 공정에서의 에너지 효율 평가

[127] 상기 실시예 1, 비교예 1 내지 5에 따라 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리 공정을 각각 수행한 후, 각 공정에서의 에너지 사용량을 측정하여 그 결과를 하기 표 7 내지 9에 나타내었다.

[128] [표7]

	실시예 1				비교예 1		
스팀 사용량[Gcal/hr]	2.35				3.31		
재비기	제1 C6 증류탑 재비기	제2 C6 증류탑 재비기	용매 증류탑 재비기		제1 C6 증류탑 재비기	제2 C6 증류탑 재비기	용매 증류탑 재비기
에너지 사용량[Gcal/hr]	0.53	1.11	3.13		0.55	1.09	2.22
			0.78	2.35			
에너지 공급원	제3 상부 분획	제3 상부 분획	올리고머 분획	스팀	올리고머 분획	스팀	스팀

[129] [표8]

	비교예 2				비교예 3		
스팀 사용량[Gcal/hr]	3.01				4.24		
재비기	제1 C6 증류탑 재비기	제2 C6 증류탑 재비기	용매 증류탑 재비기		제1 C6 증류탑 재비기	제2 C6 증류탑 재비기	용매 증류탑 재비기
에너지 사용량[Gcal/hr]	0.63	1.09	2.22		0.43	1.11	3.13
			0.93	1.29			
에너지 공급원	스팀	스팀	올리고머 분획	스팀	제3 상부 분획	스팀	스팀

[130] [표9]

	비교예 4			비교예 5		
스팀 사용량[Gcal/hr]	3.14			3.79		
재비기	제1 C6 증류탑 재비기	제2 C6 증류탑 재비기	용매 증류탑 재비기	제1 C6 증류탑 재비기	제2 C6 증류탑 재비기	용매 증류탑 재비기
에너지 사용량[Gcal/hr]	0.92	1.09	2.22	0.48	1.09	2.22
에너지 공급원	스팀	제3 상부 분획	스팀	스팀	스팀	스팀

[131] 정리하면, 상기 비교예 1은 올리고머 분획의 일부를 제1 C6 증류탑(21)의 재비기(26) 열원으로 사용한 것이고, 비교예 2는 A 열 교환만을 사용한 것이고, 비교예 3은 B 열 교환만을 사용한 것이고, 비교예 4는 C 열 교환만을 사용한 것이며, 비교예 5는 내부의 열 교환 없이 외부의 열 유틸리티만을 사용한 것이다. 상기 표 7 내지 9에서 알 수 있듯이, 올리고머 분획의 일부를 용매 증류탑(23)의 재비기(30) 열원으로 사용하고, 제3 상부 분획의 일부를 제1 C6 증류탑(21) 및 제2 C6 증류탑(22)의 재비기(26, 28)의 열원으로 사용하여, A 내지 C 열 교환을 모두 사용한 실시예 1의 경우, 외부 열 유틸리티인 스팀의 사용량이 2.5 Gcal/hr에 불과하였다. 이는 내부에서의 열 교환 없이 스팀만을 열원으로 사용한 비교예 5와 비교하여, 스팀 사용량이 3.79 Gcal/hr에서 2.35 Gcal/hr로 감소한 것으로 매우 놀라운 에너지 효율 향상을 달성한 것이다.

[132] 또한, 올리고머 분획의 일부를 제1 C6 증류탑(21)의 재비기(26) 열원으로 사용한 비교예 1의 경우, 비교예 5에 비해서는 스팀 사용량이 약간 감소하였으나, 여전히 많은 용량의 스팀이 요구되었다.

[133] A 열 교환, B 열 교환, C 열 교환 중 하나만을 일으킨 비교예 2 내지 4의 경우도 마찬가지로, 실시예 1에 비하여 많은 용량의 스팀을 사용해야 하는 것을 확인하였다. 구체적으로, 상기 비교예 2 내지 4 모두 스팀 사용량이 3 Gcal/hr를 초과하며, 비교예 2의 경우 실시예 1과 비교하여 스팀 사용량이 약 130%로 높게 나타났고(2.35 Gcal/hr 대비 3.01 Gcal/hr), 비교예 3의 경우 약 180%(2.35 Gcal/hr 대비 4.24 Gcal/hr), 비교예 4의 경우 약 134%(2.35 Gcal/hr 대비 3.14 Gcal/hr)로 높게 나타난 것을 확인하였다.

[134] 반면, A, B, C 열 교환을 모두 수행하여 내부 열원을 활용한 실시예 1의 경우, 스팀 사용량이 2.35 Gcal/hr로 대폭 감소함에 따라, 분리 공정의 효율성 및

경제성을 크게 향상시킨 것을 알 수 있었다.

- [135] 따라서, 재비기에서 사용된 에너지량이 동등하거나 유사하더라도, 실시예 1의 재비기에서 사용된 대부분의 에너지는 내부에서 발생한 열을 활용한 것이기 때문에, 에너지 효율이 비교예 1 및 2에 비하여 매우 상승한 것이다. 뿐만 아니라, 상기와 같이 에너지 효율은 상승한 반면, 각 흐름에 함유되어 있는 물질의 조성비에는 변화가 없었으며, 이를 통해, 내부의 열원을 사용하더라도 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리 공정의 수행에는 영향을 미치지 않고 원활하게 증류탑이 운전되는 것을 확인할 수 있었다.

[136]

[137] [부호의 설명]

[138] 11: 냉각 유닛 투입 흐름 12: 냉각 유닛 배출 흐름

[139] 13: 제1 상부 분획 회수 흐름 14: 제2 상부 분획 회수 흐름

[140] 15: 제2 하부 분획 회수 흐름 16: 제1 하부 분획 회수 흐름

[141] 17: 제3 상부 분획 회수 흐름 18: 제3 하부 분획 회수 흐름

[142] 21: 제1 C6 증류탑 22: 제2 C6 증류탑

[143] 23: 용매 증류탑 24: 냉각 유닛

[144] 25: 제1 C6 증류탑의 응축기 26: 제1 C6 증류탑의 재비기

[145] 27: 제2 C6 증류탑의 응축기 28: 제2 C6 증류탑의 재비기

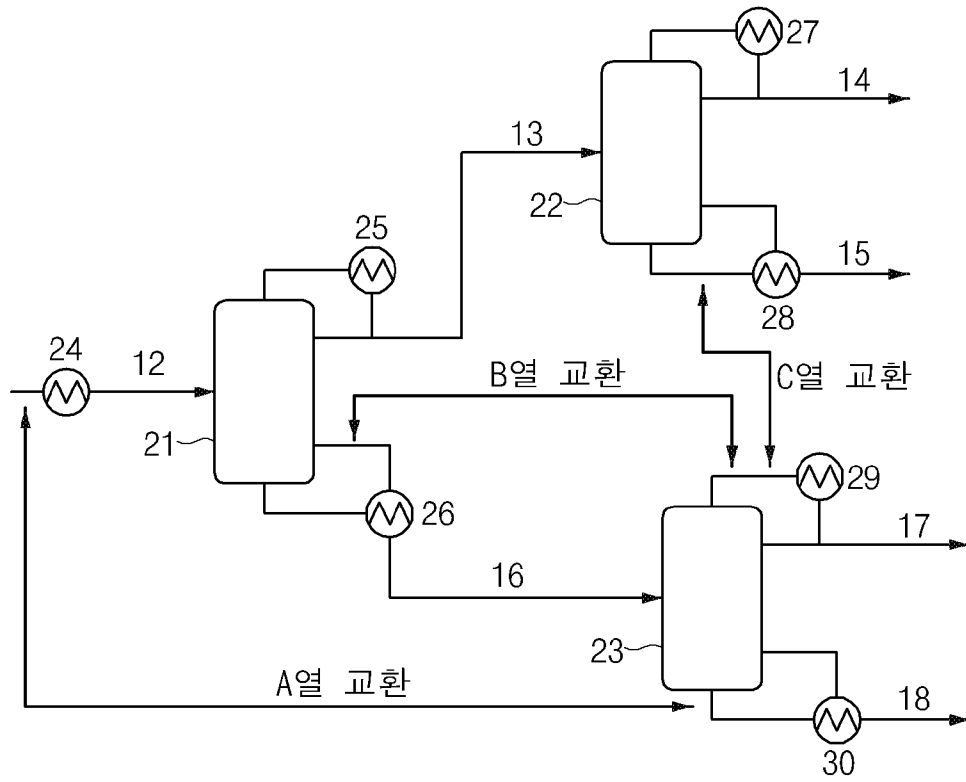
[146] 29: 용매 증류탑의 응축기 30: 용매 증류탑의 재비기

청구범위

- [청구항 1] 에틸렌 올리고머화 반응 생성물 중 미반응 에틸렌 및 1-부텐이 제거된 올리고머 분획을 냉각 유닛에 투입하여 냉각시키는 단계;
 상기 냉각 유닛으로부터 배출된 올리고머 분획을 제1 C6 증류탑에 투입하여, 탑정으로 제1 상부 분획을 배출하고 탑저로 제1 하부 분획을 배출하는 단계;
 상기 제1 C6 증류탑의 탑정으로부터 배출된 제1 상부 분획을 제2 C6 증류탑에 투입하여, 탑정으로 제2 상부 분획을 배출하고 탑저로 제2 하부 분획을 배출하는 단계; 및
 상기 제1 C6 증류탑의 탑저로부터 배출된 제1 하부 분획을 용매 증류탑에 투입하여, 탑정으로 제3 상부 분획을 배출하고 탑저로 제3 하부 분획을 배출하는 단계;를 포함하고,
 상기 제1 C6 증류탑, 제2 C6 증류탑 및 용매 증류탑은 각각 응축기와 재비기를 구비하고 있고,
 상기 올리고머 분획의 적어도 일부를 용매 증류탑의 재비기 열원으로 사용하고,
 상기 제3 상부 분획의 적어도 일부를 제1 C6 증류탑 및 제2 C6 증류탑의 재비기 열원으로 사용하는 것인, 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
 상기 제1 C6 증류탑의 운전 압력은 -0.5 내지 $0 \text{ kg/cm}^2\text{g}$ 이고, 용매 증류탑의 운전 압력은 0 내지 $2 \text{ kg/cm}^2\text{g}$ 인, 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
 상기 냉각 유닛으로부터 배출된 올리고머 분획의 온도는 50 내지 200 °C인, 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
 상기 냉각 유닛은 열 교환기 및 냉각기를 포함하는 것인, 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
 상기 용매 증류탑의 재비기에 공급되는 열은, 상기 냉각 유닛 투입 흐름과 용매 증류탑 탑저의 재비기 투입 흐름 간의 열 교환을 통해 발생하는 것인, 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
 상기 제1 C6 증류탑의 재비기에 공급되는 열은, 상기 용매 증류탑 탑정의 응축기 투입 흐름과 제1 C6 증류탑 탑저의 재비기 투입 흐름 간의 열 교환을 통해 발생하는 것인, 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법.

- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 제2 C6 증류탑의 재비기에 공급되는 열은, 상기 용매 증류탑 탑정의 응축기 투입 흐름과 제2 C6 증류탑 탑저의 재비기 투입 흐름 간의 열 교환을 통해 발생하는 것인, 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 올리고머 분획에는 C6 이상의 선형 알파 올레핀 및 중합반응 시 에틸렌과 촉매를 용해시키기 위해 사용되는 용매가 포함되어 있는, 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서,
상기 C6 이상의 선형 알파 올레핀은 1-헥센, 1-옥텐 및 1-데센을 포함하는 것인, 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,
상기 에틸렌 올리고머화에 의해 제조되는 알파 올레핀은 C4 내지 C40의 올리고머인, 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법.
- [청구항 11] 청구항 10에 있어서,
상기 알파 올레핀의 분자량은 1,500 이하인, 에틸렌 올리고머화 반응 생성물의 분리방법.

[도 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/015674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 7/04(2006.01)i, C07C 2/08(2006.01)i, C07C 11/107(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; C07C 1/00; C07C 2/06; C08F 10/00; C08F 6/00; C08F 6/10; C08F 6/16; C08J 11/02; C10G 11/00; C07C 2/08; C07C 11/107

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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: ethylene, oligomer, reboiler, heat source, distillation column

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2017-0074658 A (LG CHEM, LTD.) 30 June 2017 See paragraphs [0010]-[0018], [0023].	1-11
Y	KR 10-2009-0086907 A (STONE & WEBSTER PROCESS TECHNOLOGY, INC.) 14 August 2009 See claim 1; paragraphs [0006], [0012].	1-11
A	KR 10-2017-0141872 A (LG CHEM, LTD.) 27 December 2017 See the entire document.	1-11
A	KR 10-1998-0702777 A (ADVANCED EXTRACTION TECHNOLOGIE) 05 August 1998 See the entire document.	1-11
A	KR 10-2016-0144805 A (LG CHEM, LTD.) 19 December 2016 See the entire document.	1-11

 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	"I" 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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 FEBRUARY 2020 (25.02.2020)

Date of mailing of the international search report

25 FEBRUARY 2020 (25.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
 Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/015674

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0074658 A	30/06/2017	None	
KR 10-2009-0086907 A	14/08/2009	BR P10900342 A2	29/09/2009
		CA 2649730 A1	11/08/2009
		CN 101508620 A	19/08/2009
		EP 2088184 A1	12/08/2009
		JP 2009-185290 A	20/08/2009
		MX 2009001411 A	25/08/2009
		MY 150722 A	28/02/2014
		SG 155124 A1	30/09/2009
		US 2009-0203951 A1	13/08/2009
		KR 10-2017-0141872 A	27/12/2017
EP 3473668 A1	24/04/2019		
JP 2018-533477 A	15/11/2018		
JP 6615995 B2	04/12/2019		
US 2018-0319949 A1	08/11/2018		
WO 2017-217708 A1	21/12/2017		
KR 10-1998-0702777 A	05/08/1998	AT 174364 T	15/12/1998
		AU 5298996 A	23/09/1996
		AU 690445 B2	23/04/1998
		CA 2214073 A1	12/09/1996
		CA 2214073 C	18/12/2001
		CN 100066167 C	23/05/2001
		CN 100182443 A	20/05/1998
		DE 69601126 T2	22/07/1999
		EP 0813567 A1	29/12/1997
		EP 0813567 B1	09/12/1998
		JP 11-501317 A	02/02/1999
		MX 9706673 A	30/06/1998
		US 5521264 A	28/05/1996
		US 5681908 A	28/10/1997
		WO 96-27634 A1	12/09/1996
KR 10-2016-0144805 A	19/12/2016	CN 106488898 A	08/03/2017
		CN 106488898 B	16/07/2019
		JP 2018-513101 A	24/05/2018
		JP 6429906 B2	28/11/2018
		US 10315972 B2	11/06/2019
		US 2018-0044266 A1	15/02/2018
		WO 2016-200052 A1	15/12/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C07C 7/04(2006.01)i, C07C 2/08(2006.01)i, C07C 11/107(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C07C 7/04; C07C 1/00; C07C 2/06; C08F 10/00; C08F 6/00; C08F 6/10; C08F 6/16; C08J 11/02; C10G 11/00; C07C 2/08; C07C 11/107

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(ethylene), 올리고머(oligomer), 재비기(reboiler), 열원(heat source), 증류탑(distillation column)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2017-0074658 A (주식회사 엘지화학) 2017.06.30 단락 [0010]-[0018], [0023]	1-11
Y	KR 10-2009-0086907 A (스톤 앤드 웰스터 프로세스 테크놀로지 인코포레이티드) 2009.08.14 청구항 1; 단락 [0006], [0012]	1-11
A	KR 10-2017-0141872 A (주식회사 엘지화학) 2017.12.27 전체 문헌	1-11
A	KR 10-1998-0702777 A (어드벤스트 익스트랙션 테크놀로지스 인코포레이티드) 1998.08.05 전체 문헌	1-11
A	KR 10-2016-0144805 A (주식회사 엘지화학) 2016.12.19 전체 문헌	1-11

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
 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2020년 02월 25일 (25.02.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 02월 25일 (25.02.2020)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0074658 A	2017/06/30	없음	
KR 10-2009-0086907 A	2009/08/14	BR PI0900342 A2 CA 2649730 A1 CN 101508620 A EP 2088184 A1 JP 2009-185290 A MX 2009001411 A MY 150722 A SG 155124 A1 US 2009-0203951 A1	2009/09/29 2009/08/11 2009/08/19 2009/08/12 2009/08/20 2009/08/25 2014/02/28 2009/09/30 2009/08/13
KR 10-2017-0141872 A	2017/12/27	CN 108368288 A EP 3473668 A1 JP 2018-533477 A JP 6615995 B2 US 2018-0319949 A1 WO 2017-217708 A1	2018/08/03 2019/04/24 2018/11/15 2019/12/04 2018/11/08 2017/12/21
KR 10-1998-0702777 A	1998/08/05	AT 174364 T AU 5298996 A AU 690445 B2 CA 2214073 A1 CA 2214073 C CN 100066167 C CN 100182443 A DE 69601126 T2 EP 0813567 A1 EP 0813567 B1 JP 11-501317 A MX 9706673 A US 5521264 A US 5681908 A WO 96-27634 A1	1998/12/15 1996/09/23 1998/04/23 1996/09/12 2001/12/18 2001/05/23 1998/05/20 1999/07/22 1997/12/29 1998/12/09 1999/02/02 1998/06/30 1996/05/28 1997/10/28 1996/09/12
KR 10-2016-0144805 A	2016/12/19	CN 106488898 A CN 106488898 B JP 2018-513101 A JP 6429906 B2 US 10315972 B2 US 2018-0044266 A1 WO 2016-200052 A1	2017/03/08 2019/07/16 2018/05/24 2018/11/28 2019/06/11 2018/02/15 2016/12/15