



- (51) 국제특허분류:

C07C 7/12 (2006.01)

C07C 7/04 (2006.01)

C07C 7/00 (2006.01)

C07C 7/144 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

B01J 20/22 (2006.01)

B01D 53/047 (2006.01)

- (21) 국제출원번호:

PCT/KR2020/002784

- (22) 국제출원일:

2020 년 2 월 27 일 (27.02.2020)

- (25) 출원언어:

한국어

- (26) 공개언어:

한국어

- (30) 우선권정보:

10-2019-0025660 2019 년 3 월 6 일 (06.03.2019) KR

- (71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR];

34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

- (72) 발명자: 윤지웅 (YOON, Ji Woong): 34114 대전시 유성
구 가정로 141, Daejeon (KR). 장종산 (CHANG, Jong-

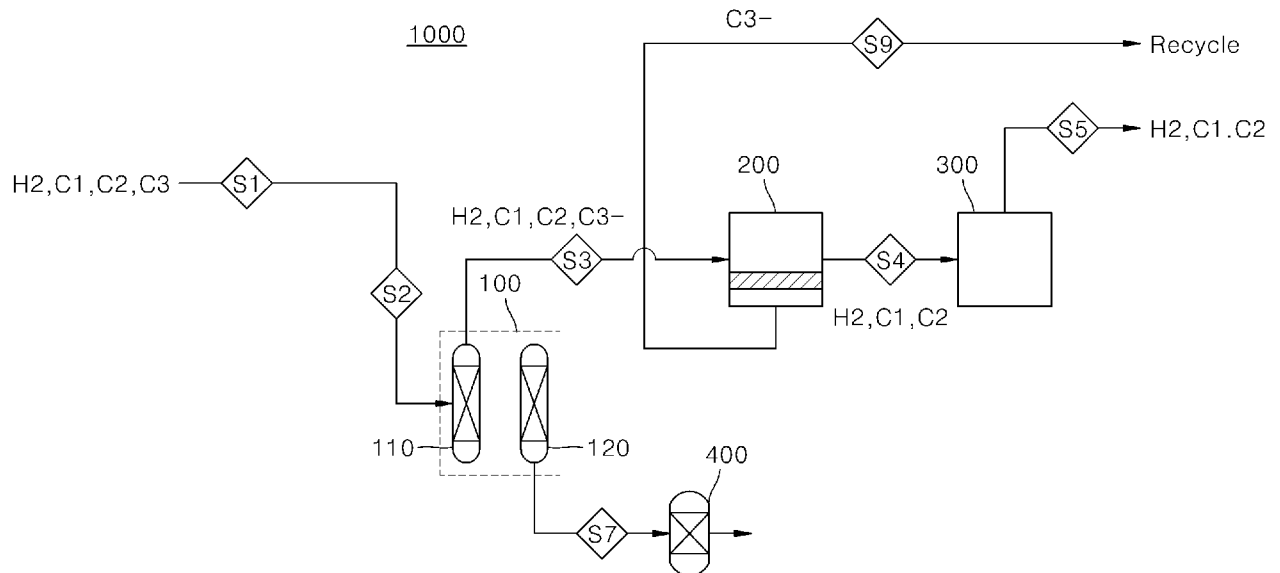
San): 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).
김기웅 (KIM, Ki Woong): 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR). **신재욱 (SHIN, Jae Wook)**: 34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

- (74) 대리인: 특허법인(유한) 대아 (DAE-A INTELLECTUAL PROPERTY CONSULTING); 06243 서울시 강남구 역삼로 123 한양빌딩 3층, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (54) Title:** SYSTEM FOR EXTRACTING LIGHT OLEFINS THROUGH HYDROCARBON PURIFICATION AND METHOD FOR EXTRACTING LIGHT OLEFINS THROUGH HYDROCARBON PURIFICATION

- (54) 발명의 명칭: 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템 및 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 방법



- (57) Abstract:** The present invention provides a system for extracting light olefins through hydrocarbon purification and a method for extracting light olefins by using same, the system comprising a pressure circulation adsorption device for forming an olefin stream and a raffinate stream by the introduction of a hydrocarbon feed at one side thereof, wherein the pressure circulation adsorption device is filled with a metal-organic structure, and thus olefins are selectively adsorbed so that an olefin stream is formed. Therefore, since the selectivity for olefins over paraffins is increased by the introduction of a hydrocarbon feed, propylene, which is a light olefin, can be very effectively separated and recovered.

- (57) 요약서: 본 발명은 탄화수소 피드를 일측으로 도입하여 올레핀스트림과 라피네이트스트림을 형성하는 압력순환 흡착기를 포함하되, 상기 압력순환흡착기의 내부에 금속-유기 구조체가 충전되어 올레핀을 선택적으로 흡착하여 올레핀스트림을 형성하는 것을 특징으로 하는 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템 및 이를 이용한 경질 올레핀 추출 방법을 제공한다. 따라서 탄화수소 피드를 도입하여 페라핀에 대한 올레핀의 선택성을 증가시켜 경질 올레핀이 프로판으로 매우 흡착적으로 분리하여 회수할 수 있다.



(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 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템 및 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템 및 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 파라핀계 탄화수소로부터 탈수소화를 통한 경질 올레핀을 추출하는 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템 및 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 올레핀은 석유화학산업의 기본 원료로, 그 중 많은 양의 수요가 있는 에틸렌과 프로필렌은 주로 나프타(naphtha)의 열분해를 통해 생산된다.
- [3] 경질 올레핀은 나프타 또는 케로센을 수증기 공존 하에서 열분해(steam cracking)하여 제조하는 것이 일반적이거나 경질 올레핀의 수요가 점차 증가되어 수요를 충족하기 어려워 다양한 프로필렌 합성방법이 개발되고 있다.
- [4] 프로필렌과 같은 경질 올레핀은 거의 모든 석유화학제품의 기초 원료 물질로 사용될 수 있다. 같은 탄소수를 가지는 파라핀 성분과 비교하여 휘발도 차이가 크지 않아서 일반적인 증류 기술로 분리하기가 매우 어렵고 분리 정제하는 과정의 에너지 소모가 매우 크다.
- [5] 한편 정유공장에서는 다량 발생하는 에탄과 프로판을 탈수소화(de-hydrogenation)시켜 에틸렌과 프로필렌을 생산하는 촉매반응에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.
- [6] 특히 프로필렌은 자동차 내장재, 파이프 등에 사용되며, 폴리프로필렌과 고무가 가치 ABS의 원료로 사용되는 매우 중요한 화학 중간체이다.
- [7] 또한 프로필렌은 높은 옥탄가를 가진 청정 연료를 생산하는 과정에서 사용되고 알킬화 정제 공정에서 사용되기 때문에 사용량은 점차 증가하고 있다.
- [8] 최근 셰일가스의 생산량이 증가하고 있으며, 셰일가스는 프로판, 부탄가스를 다량으로 포함하고 있으며, 이에 따라 프로판 생산량 또한 증가하고 있다.
- [9] 천연가스와 석탄 석유 매장량을 셰일가스와 비교하였을 때, 셰일가스에 의한 프로판의 생산량은 2020년경에는 천연가스, 석탄 석유에 의한 생산량을 넘어설 것으로 예상된다.
- [10] 프로판탈수소화반응공정(propane dehydrogenation; PDH)은 프로판을 직접 탈수소하여 프로필렌을 수득하는 공정으로 경제성이 매우 높으나, 흡열반응(endothermic reaction)으로 수행되고, 반응속도 평형, 입체화학 및 공학적 제한이 존재한다.
- [11] 또한 프로판탈수소화반응공정은 주로 백금촉매를 사용하는데 반응속도를

- 증가시키면 파라핀의 크래킹, 이성화 방향족 및 올리고머 같은 부반응의 전환률 또한 증가되는 문제가 있으며, 코크스 형성에 따른 촉매의 비활성화가 증가된다.
- [12] 촉매에서 지지체 입자들을 보다 균일하게 분포시키고, 주석을 첨가하여 프로판탈수소화반응공정에 백금 주석 촉매를 사용하는 경우 백금 단독 촉매보다는 활성이 좋은 것이 확인되었다.
- [13] 한편 프로판탈수소화반응공정은 전통적인 백금 촉매를 이용한 유동접촉분해(fluid catalytic cracking: FCC) 스팀개질 법 이외에도 루머스 탈수소화 공정(Lummus dehydrogenation) 및 올레핀 변환 기술 등이 새롭게 소개되고 있다.
- [14] 도 1은 종래 루머스 공정을 통한 프로판의 탈수소공정을 나타낸 공정도이다.
- [15] 도 1을 참조하면, 프로판을 포함하는 탄화수소는 CATOFIN 반응기(1)에 도입되어 프로필렌과 수소로 분리되며, 냉동기(2)에 공급되고 에탄올 및 수소를 불순물로 제거한 이후에 순도가 증가시킨 프로필렌을 수득한다.
- [16] 이때 냉동기(2)에서 분리된 다른 피드(feed)는 수소와 연료가스로 이루어져 있으며 터빈을 통하여 가압된 이후에 압력순환흡착기(pressure swing adsorption; 3)에 도입되어 수소와 연료가스로 분리되어 회수된다.
- [17] 루머스 공정을 이용한 프로판에서 프로필렌과 수소를 분리하는 기술의 개발이 다양하게 시도되고 있으나, 장치 구성이 복잡하여 장치비가 매우 증가되고, 탈에탄탑(de-ethanizer)을 사용하여 공정 온도를 유지하기 어려우며, 탈에탄탑의 단수가 매우 높아서 에너지 소모가 큰 문제점이 있다.
- [18] 또한 각 물질간의 비점 차이를 이용하므로 프로판을 함유하는 혼합가스보다 비점이 낮은 성분들을 제거하기 위한 공정은 장치가 복잡해지는 문제가 있다.
- [19] 따라서 보다 효과적인 공정으로 경질 올레핀인 프로필렌을 회수하는 공정의 개발이 시급한 실정이다.
- [20] 이와 관련된 선행문헌으로는 대한민국 특허 제10-1380697호(공고일: 2014.04.02)에 올레핀 제조용 생성물 가스로부터 저탄소 올레핀을 회수하는 방법이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [21] 따라서, 본 발명은 수소를 포함하는 탄화수소 피드로부터 수소를 분리하는 탈수소화공정을 통하여 경질 올레핀인 프로필렌을 보다 효과적으로 회수할 수 있는 탄화수소 정제를 통한 올레핀 추출 시스템 및 이를 이용한 올레핀 추출 방법을 제공하는데 있다.
- [22] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [23] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명의 일 측면에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템은
- [24] 탄화수소 피드를 일측으로 도입하여 올레핀스트림과 라피네이트스트림을 형성하는 압력순환흡착기를 포함하되,
- [25] 상기 압력순환흡착기의 내부에 금속-유기 구조체가 충전되어 올레핀을 선택적으로 흡착하여 올레핀스트림을 형성할 수 있다.
- [26] 또한 상기 금속-유기 구조체가 충전된 흡착제는 상기 라피네이트스트림에서 회수된 수소 중 일부가 환류되고 상기 압력순환흡착기로 도입되어 탈착제로 사용되어 재생될 수 있다.
- [27] 또한 상기 금속-유기 구조체가 충전된 흡착제는 상기 압력순환흡착기 일측에 배치된 진공펌프가 상기 압력순환흡착기를 감압하여 흡착된 프로필렌이 탈착되어 재생될 수 있다.
- [28] 또한 상기 압력순환흡착기 일측에 배치되며, 상기 라피네이트스트림을 일측으로 도입하여 프로판스트림을 분리하여 회수하고, 수소를 함유하는 수소스트림을 생성하여 배출하는 프로판분류기를 더 포함할 수 있다.
- [29] 또한 상기 프로판분류기 일측에 배치되며, 상기 수소스트림을 도입하고 수소를 분리하여 배출하는 수소분리기를 더 포함할 수 있다.
- [30] 본 발명의 다른 일시예에 따르면, 본 발명은
- [31] (10) 수소를 포함하는 탄화수소 피드를 압력순환흡착기 일측으로 도입하고 프로필렌을 분리하여 올레핀스트림을 형성하고, 잔류된 수소와 C₁ 내지 C₃의 파라핀을 함유하는 라피네이트스트림을 형성하는 단계;
- [32] (20) 상기 라피네이트스트림을 프로판분류기에 도입하여 프로판스트림과 수소스트림으로 분리하여 각각 회수하는 단계;
- [33] (30) 상기 수소스트림을 수소분리기 일측으로 도입하여 수소를 분리하여 배출하고, 잔류물을 연료가스로 배출하는 단계;
- [34] (40) 상기 압력순환흡착기에서 배출되는 상기 올레핀스트림을 추출증류컬럼에 도입하고 프로필렌을 분리하여 회수하고, 불순물인 수소를 배출하는 단계; 및
- [35] (50) 상기 (30) 단계에서 배출되는 수소와 (40) 단계에서 배출되는 수소를 환류하여 수소회수스트림을 생성하고, 상기 압력순환흡착기로 도입하여 상기 압력순환흡착기의 파라핀에 대한 올레핀의 분리 선택성을 증가시키는 단계;를 포함하는 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 방법을 제공한다.
- [36] 또한 상기 프로판분류기는 프로판 분리 멤브레인이 구비된 증류기 또는 증류 컬럼이며, -60 내지 -10 °C 및 10 내지 25 kgf/cm²의 범위에서 프로판 분리가 수행될 수 있다.
- [37] 또한 상기 압력순환흡착기는 복수개의 흡착탱크를 구비하고, 상기 흡착탱크는 흡착제가 충전된 복수개의 베드가 배치되며, 상기 흡착제는 메탈 트리멜리테이트(metal trimellitate)계 금속-유기 구조체이고, 상기 복수개의 흡착탱크 중 어느 하나의 흡착탱크로 수소가 유입되는 경우 상기 프로필렌을

탈착하여 상기 올레핀스트림을 생성할 수 있다.

- [38] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 본 발명은
- [39] (100) 수소를 포함하는 탄화수소 피드를 압력순환흡착기 일측으로 도입하고 프로필렌을 분리하여 올레핀스트림을 형성하고, 잔류된 수소와 C₁ 내지 C₃의 파라핀을 함유하는 라피네이트스트림을 형성하는 단계;
- [40] (200) 상기 라피네이트스트림을 프로판분류기에 도입하여 프로판스트림과 수소스트림으로 분리하여 회수하는 단계;
- [41] (300) 상기 수소스트림을 수소분리기 일측으로 도입하여 수소를 분리하여 수소스트림을 배출하고, 잔류물을 연료가스로 배출하는 단계; 및
- [42] (400) 상기 압력순환흡착기 일측에 배치된 진공펌프의 압력을 조절하여 흡착된 프로필렌의 탈착을 가속하고 프로필렌스트림을 형성하여 배출하는 단계;를 포함하는 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 방법을 제공한다.
- [43] 또한 상기 압력순환흡착기는 복수개의 흡착탱크를 구비하고, 상기 흡착탱크는 흡착제가 충전된 복수개의 베드가 배치되며, 상기 흡착제는 메탈 트리멜리테이트(metal trimellitate)계 금속-유기 구조체이고,
- [44] 상기 흡착탱크의 압력이 고압인 경우 상기 탄화수소 피드에 함유된 프로필렌을 흡착하고, 압력이 저압인 경우에는 상기 프로필렌을 탈착하여 상기 올레핀스트림을 생성할 수 있다.
- [45] 또한 상기 진공펌프는 상기 압력순환흡착기 중 어느 하나의 흡착탱크의 압력을 0.2 내지 0.8 bar로 감압하여 흡착된 프로필렌의 탈착을 가속하여 프로필렌스트림을 형성할 수 있다.
- [46] 또한 상기 프로판스트림을 회수하여 재생할 수 있다.

발명의 효과

- [47] 본 발명에 따르면, 탄화수소 피드를 도입하여 파라핀에 대한 올레핀의 선택성을 증가시켜 경질 올레핀인 프로필렌을 매우 효과적으로 분리하여 회수할 수 있다.
- [48] 또한 탄화수소 피드의 정제를 위한 탈에탄탑(de-ethanizer)의 사용을 배제하여 공정 설비를 단순화시킬 수 있으며, 파라핀에 대한 올레핀의 선택적 회수공정의 에너지 소모를 크게 감소시킬 수 있다.
- [49] 또한 탈수소화공정과 파라핀에 대한 올레핀의 선택적 회수를 통합한 일관 공정으로 고순도의 수소와 경질 올레핀을 연속으로 분리하여 회수할 수 있다.
- [50] 또한 압력순환흡착기에 충전된 흡착제로 금속-유기 구조체(metal organic framework; MOF)를 선택하여 수소가 도입되거나, 감압 상태에서 물리적 구조 및 화학적 구조가 변화되지 않아서 흡착제의 열화를 효과적으로 방지할 수 있으므로 경질 올레핀 추출 시스템을 장시간 운영할 수 있다.
- [51] 또한 상기 압력순환흡착기에 탈수소화 공정에서 분리된 수소를 수소스트림으로 회수하여 상기 압력순환흡착기에 탈착제로 도입하고 파라핀에

대한 올레핀의 선택성을 증가시킬 수 있다.

[52] 또한 프로판에 대한 프로필렌의 선택성이 매우 높은 금속-유기 구조체를 도입하여 저온 및 저압으로 경질 올레핀의 회수 공정을 수행할 수 있다.

[53] 또한 압력순환흡착기 일측에 배치된 진공펌프를 조절하여 상기 압력순환흡착기에 흡착된 프로필렌의 탈착을 가속하여 경질 올레핀인 프로필렌의 회수 효율을 크게 증가시킬 수 있다.

[54] 또한 파라핀 중 분리하여 회수된 프로판 이외에 메탄, 에탄 및 부탄 등의 잔류물을 연료가스로 회수하여 사용할 수 있다.

[55] 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[56] 도 1은 종래 루머스 공정을 통한 프로판의 탈수소공정을 나타낸 공정도이다.

[57] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템의 공정도이다.

[58] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템에 있어서 추출증류컬럼이 포함된 경질 올레핀 추출 시스템의 공정도이다.

[59] 도 4는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템에 있어서 진공펌프가 포함된 경질 올레핀 추출 시스템의 공정도이다.

[60] 도 5는 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출방법의 공정흐름도이다.

[61] 도 6는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출방법의 공정흐름도이다.

발명의 실시를 위한 형태

[62] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[63] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.

[64] 그러나 본 발명은 이하에 개시되는 실시예들에 의해 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[65] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[66] 본 발명에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템(1000)은

- 압력순환흡착기(100)를 포함한다.
- [67] 상기 압력순환흡착기(100)는 탄화수소 피드를 일측으로 도입하여 올레핀스트림과 라피네이트스트림을 형성한다.
- [68] 상기 압력순환흡착기(100)의 내부에는 금속-유기 구조체가 충전되어 올레핀을 선택적으로 흡착하고 올레핀스트림을 형성할 수 있다.
- [69] 상기 흡착제는 상기 라피네이트스트림에서 회수된 수소 중 일부가 상기 압력순환흡착기로 도입되어 재생될 수 있다.
- [70] 상기 흡착제는 상기 압력순환흡착기 일측에 배치된 진공펌프가 상기 압력순환흡착기를 감압하여 재생될 수 있다.
- [71] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템의 공정도이다.
- [72] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템(1000)은 시스템은 프로판분류기(200), 및 수소분리기(300)를 더 포함한다.
- [73] 상기 압력순환흡착기(100)는 수소를 포함하는 탄화수소 피드를 일측으로 도입하여 올레핀스트림(S7)과 라피네이트스트림(S3)을 형성한다.
- [74] 상기 탄화수소 피드(S1)는 프로판 함유 공급원료이며, 천연가스 플랜트로부터 유래되는 LPG 유분이거나, 정유공정의 수소화분해 공정 또는 유동접촉분해(FCC) 공정에서 발생하는 부생물일 수 있다.
- [75] 상기 탄화수소 피드(S1)는 피드 버퍼 탱크(미도시) 내에 저장되어 일정 압력 범위로 상기 압력순환흡착기(100)의 일측으로 도입될 수 있다.
- [76] 상기 탄화수소 피드(S1)는 수소를 불순물로 함유하며, 파라핀에 대하여 올레핀이 1 ~ 4:1의 중량비로 포함될 수 있다.
- [77] 상기 올레핀스트림은 프로필렌을 함유하고, 상기 라피네이트스트림은 불순물인 수소 이외에 메탄, 에탄 및 프로판을 함유할 수 있다.
- [78] 상기 압력순환흡착기 일측에는 MAPD 전환기(MAPD Converter)가 구비될 수 있다.
- [79] 상기 올레핀스트림은 아세틸렌(acetylene), 메틸아세틸렌(methylacetylene), 및 프로파다이엔(propadiene)을 포함할 수 있다.
- [80] 상기 MAPD 전환기는 상기 올레핀스트림이 함유하는 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 및 프로파다이엔을 제거할 수 있다.
- [81] 상기 MAPD 전환기가 구비되어 상기 올레핀스트림을 정제하여 불순물을 제거하는 경우에는 최종 산물인 프로필렌의 순도를 증가시킬 수 있다.
- [82] 상기 압력순환흡착기(100)는 혼합가스로부터 특정 가스를 고순도로 정제하기 위해 압력이 높은 상태에서 흡착질을 흡착탱크 내에 충전된 흡착제에 흡착시켜 제거한다.
- [83] 특히 압력을 낮추어 흡착제에 흡착된 흡착질을 탈착시켜 흡착제를 효과적으로 재생할 수 있다.

- [84] 압력이 고압에서 저압으로 주기적으로 변환하여 압력 순환(pressure swing)이라고 한다.
- [85] 상기 압력순환흡착기(100)는 도입되는 혼합가스 중 흡착질의 분압을 낮춤으로서 탈착을 유도하거나, 혼합가스 자체의 압력을 낮춤으로서 분압을 낮출 수 있다.
- [86] 상기 압력순환흡착기(100)는 복수개의 흡착탱크(110, 120)를 구비하고, 상기 흡착탱크는 고정층 반응기, 유동층 또는 이동층 반응기일 수 있다.
- [87] 상기 압력순환흡착기(100)는 구체적으로 고정층 반응기인 것이 바람직하다.
- [88] 상기 흡착탱크(110, 120) 내부에는 흡착제가 충전되어 압력에 따라 흡착질이 흡착되거나 탈착된다.
- [89] 상기 흡착탱크(110, 120) 전단 및 후단에는 유량을 조절하는 복수개의 솔레노이드 밸브(미도시) 및 퍼지 탱크(미도시)가 구비되어 흡착 시 일측 흡착탱크(110)로 탄화수소 피드가 도입되어 프로필렌을 흡착한 이후에는 유로를 변경하여 타측 흡착탱크(120)로 도입된다.
- [90] 탈착 시 일측 흡착탱크로(110) 탈착제인 수소가 도입되어 흡착제에 흡착된 프로필렌을 탈착시킨 이후 타측 흡착탱크(120)로 수소가 도입되어 프로필렌을 탈착시키는 과정이 순서대로 반복된다.
- [91] 한편 상기 흡착탱크(110, 120) 일측에 진공펌프(600)가 배치될 수 있다.
- [92] 상기 진공펌프(600)는 상기 흡착탱크(110, 120)의 솔레노이드 밸브의 개폐에 따라 상기 흡착탱크(110, 120) 중 일측의 흡착탱크를 선택적으로 감압하여 프로필렌을 탈착시킨다.
- [93] 본 발명의 일 실시예에서 상기 흡착탱크는 흡착제가 충전된 복수개의 베드가 배치된 고정층 반응기이며, 상기 흡착제는 상기 흡착제는 메탈 트리멜리테이트(metal trimellitate)계 금속-유기 구조체이다.
- [94] 상기 금속-유기 구조체(metal organic framework; MOF)는 결정성 골격 구조 내에 유기물과 무기물을 모두 포함할 수 있다.
- [95] 예컨대, 결정성 골격에 극성의 금속이온 및 카르복실산 산소 음이온을 함유하는 동시에 비극성의 리간드 방향족 화합물 그룹이 공존하므로 친수성과 소수성을 동시에 지닐 수 있다.
- [96] 상기 다공성 금속-유기 구조체는 불포화 금속 배위자리(coordinationally unsaturated metal site; CUS)를 가져 산화-환원 활성을 갖는다.
- [97] 불포화 금속 배위자리는 골격에 형성될 수도 있고, 금속-유기 구조체의 표면이나 세공 내에 존재하는 금속 이온이나 유기금속 화합물에 형성될 수도 있다.
- [98] 불포화 금속 배위자리란 금속-유기 구조체의 금속 이온에 배위되어 있는 리간드, 대표적으로 물 또는 유기용매 등이 제거된 금속의 배위 가능 자리로서 다른 리간드가 다시 배위결합을 형성할 수 있는 위치를 의미한다.
- [99] 금속-유기 구조체의 불포화 금속 배위자리를 확보하기 위하여, 불포화 금속

배위자리에 결합된 물 또는 용매성분을 제거하는 전처리 단계를 진행하는 것이 바람직할 수 있다.

- [100] 상기 전처리는 금속-유기 구조체의 변형을 유발하지 않고 물 또는 용매성분을 제거할 수 있으면 어떠한 방법도 사용가능하며, 예컨대, 감압 하에 100 °C 이상의 온도로 가열하여 달성할 수 있으며, 바람직하게는 150 °C 이상의 온도로 가열하여 달성할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [101] 또는 당업계에 공지된 용매 제거 방법인 진공처리, 용매교환, 초음파 처리 등의 방법을 제한 없이 이용하여 수행될 수 있다.
- [102] 본 발명의 일 실시예에서 상기 흡착제는 상기 메탈 트리메세이트(metal trimesate)계 금속-유기 구조체 또는 메탈 테레프탈레이트(metal terephthalate)계 금속-유기 구조체일 수 있으며 흡착제로 상기 흡착탱크에 충전하는 경우 회수하고자 하는 경질 올레핀의 선택적 흡착이 가능하다.
- [103] 상기 메탈 트리메세이트계 금속-유기 구조체 또는 메탈 테레프탈레이트계 금속-유기 구조체를 흡착제로 선택하는 경우에 상기 프로판분류기 및 수소분리기에서 회수되는 수소를 환류시켜 도입하면 상기 수소가 탈착제(desorbent)로 사용될 수 있다.
- [104] 수소가 탈착제로 상기 흡착탱크에 도입되는 경우에는 실리카겔, 제올라이트와 같은 흡착제와 상이하게 높은 압력 강하(pressure drop)가 필요하지 않아서 압력순환흡착기(100)의 프로판에 대한 프로필렌의 분리 선택성을 증가시키고, 프로필렌의 회수율을 증가시킬 수 있다.
- [105] 상기 메탈 트리메세이트계 금속-유기 구조체 또는 메탈 테레프탈레이트계 금속-유기 구조체를 흡착제로 선택하는 경우는 과도한 압력 강하(pressure drop)가 요구되지 않으며 흡착탱크 내에서 약간의 압력변화로도 흡착질인 프로필렌의 탈착이 가능한 장점을 갖는다.
- [106] 본 발명의 다른 실시예에서 상기 흡착탱크(110, 120) 내의 압력이 0.2 내지 0.8 bar로 감압되어 상기 메탈 트리메세이트계 금속-유기 구조체 또는 메탈 테레프탈레이트계 금속-유기 구조체에 흡착된 프로필렌의 탈착을 가속할 수 있다.
- [107] 특히 상기 메탈 트리메세이트계 금속-유기 구조체 또는 메탈 테레프탈레이트계 금속-유기 구조체는 프로필렌의 흡착 및 탈착 과정에서 수소의 침투 및 압력 변화에 따른 물리적 구조 및 화학적 변화가 수반되지 않아서 장시간 경질 올레핀 추출 공정을 유지하여도 공정 효율을 일정하게 유지할 수 있는 장점을 갖는다.
- [108] 상기 복수개의 흡착탱크(110, 120)는 상기 메탈 트리메세이트계 금속-유기 구조체 또는 메탈 테레프탈레이트계 금속-유기 구조체를 흡착제가 충전되어 적어도 2개 이상으로 구비될 수 있다.
- [109] 본 발명의 일 실시예에서 상기 복수개의 흡착탱크(110, 120)는 병렬로 연결되고, 내부 유체의 흐름을 조절하기 위한 솔레노이드 밸브(미도시)를

포함하며, 각각의 흡착탱크에 도입되는 압력을 변화시켜 흡착 또는 탈착 공정을 연속으로 교대하여 수행한다.

- [110] 상기 흡착탱크의 공정 조건은 흡착제의 충전량에 따라 실험적으로 정해질 수 있으며, 0.2 내지 45 kgf/cm²의 범위에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [111] 상기 프로판분류기(200)는 상기 압력순환흡착기(100) 일측에 배치되며, 상기 라피네이트스트림(S3)을 일측으로 도입하여 프로판스트림(S9)을 분리하여 회수하고, 수소를 함유하는 수소스트림(S4)을 생성한다.
- [112] 상기 수소스트림(S4)은 수소 이외에 메탄 및 에탄을 포함한다.
- [113] 상기 프로판분류기(200)는 프로판 분리 멤브레인이 구비된 증류기 또는 증류 컬럼일 수 있다.
- [114] 상기 프로판 분리 멤브레인은 프로판과 프로필렌이 가스 상태에서 성분간 확산계수의 차이에 의하여 혼합상태에서 프로판을 분리하는 것이며, 금속-유기 구조체가 함침된 다공성 막일 수 있다.
- [115] 구체적으로 ZIF-8인 상용 프로판 분리막을 사용할 수 있고, 프로판의 증발 온도에서 프로판을 분리하여 프로판스트림을 생성하여 배출할 수 있는 것이면 특별하게 제한되지 않는다.
- [116] 상기 증류 컬럼은 매우 낮은 압력 강하에 따른 감압 조건 하에서 증류하여 프로판을 회수할 수 있다.
- [117] 상기 프로판 분리 멤브레인이 구비된 증류기 또는 증류 컬럼은 -60 내지 -10 °C 및 15 내지 25 kgf/cm²의 범위에서 운전될 수 있다.
- [118] 상기 범위 내에서 프로판을 분리하여 프로판스트림(S9)을 생성할 수 있으며, 상기 범위 내에서 운전되어 프로판을 부생물인 수소, 메탄 및 에탄과 효과적으로 분리할 수 있다.
- [119] 상기 프로판분류기(200)의 운전 시 온도범위가 상기 -60 °C보다 낮은 경우에는 에너지 효율이 매우 떨어지는 문제가 있다.
- [120] 상기 압력 범위 보다 낮은 범위로 감압하는 경우에도 프로판의 분리 효율이 크게 증가되지 않으나 공정에 소모되는 에너지는 증가되는 문제가 있다.
- [121] 상기 수소분리기(300)는 상기 프로판분류기(200) 일측에 배치되며, 상기 수소스트림(S4)을 도입하고 탈수소화하여 순도가 증가된 수소를 배출한다.
- [122] 상기 수소스트림(S4)은 수소 이외에 메탄 및 에탄을 함유할 수 있다.
- [123] 상기 수소분리기(300)는 흡착제가 충전된 압력순환흡착기일 수 있으며, 상기 흡착제에 수소 중 일부를 흡착시켜 수소를 분리하여 배출할 수 있으며, 나머지 잔류물인 메탄, 에탄 및 수소를 함유하는 연료가스(S5, fuel gas)를 생산한다.
- [124] 상기 연료가스(S5)는 회수되어 열에너지원으로 사용할 수 있다.
- [125] 상기 수소는 회수되어 상기 압력순환흡착기(100)에 도입될 수 있다.
- [126] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템에 있어서 추출증류컬럼이 포함된 경질 올레핀 추출 시스템의 공정도이다.

- [127] 도 3을 참조하면 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템의 다른 실시예는 상기 압력순환흡착기(100) 일측에 추출증류컬럼(500)을 더 포함할 수 있다.
- [128] 상기 추출증류컬럼(500)은 상기 압력순환흡착기(100) 일측에 배치되어 상기 압력순환흡착기(100)에서 배출되는 상기 올레핀스트림(S7)이 도입되어 탑정으로 수소(S8)를 분리하여 배출하고, 탑저로 프로필렌(S10)을 배출하여 회수한다.
- [129] 상기 프로필렌은 99 % 이상 고순도이다.
- [130] 따라서 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템은 프로판에 대한 프로필렌의 선택적 회수에 매우 효과적이다.
- [131] 상기 추출증류컬럼(500)은 -60 내지 -10 °C 및 10 내지 25 kgf/cm²의 범위에서 운전될 수 있다.
- [132] 상기 범위에서 운전되는 경우 에너지 소모가 적으며, 프로필렌을 효과적으로 회수할 수 있다.
- [133] 도 4는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템에 있어서 진공펌프가 포함된 경질 올레핀 추출 시스템의 공정도이다.
- [134] 도 4를 참조하면, 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템의 또 다른 실시예는 상기 압력순환흡착기(100) 일측에 진공펌프(600)를 더 포함할 수 있다.
- [135] 상기 진공점프(600)는 상기 압력순환흡착기(100)에 구비된 흡착탱크(110, 120)와 연결되어 상기 흡착탱크(110, 120)의 내부 압력을 감압할 수 있다.
- [136] 상기 진공펌프(600)는 상기 압력순환흡착기(100) 중 어느 하나의 흡착탱크(110, 120)의 압력을 0.2 내지 0.8 bar로 감압할 수 있다.
- [137] 상기 범위로 감압하는 경우 상기 흡착탱크(110, 120) 내에 충전된 메탈 트리멜리테이트(metal trimellitate)계 금속-유기 구조체에 흡착된 프로필렌의 탈착을 가속할 수 있다.
- [138] 상기 흡착제 이외에는 상기 범위로 감압하여도 탈착이 가속되지 않는다.
- [139] 따라서 본 발명의 실시예에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템은 압력순환흡착기에 충전되는 경질 올레핀 흡착용 흡착제를 수소의 도입 또는 압력순환흡착기 내부의 흡착탱크의 감압공정에서 열화되지 않고, 파라핀에 대한 올레핀의 선택성이 증가된 금속-유기 구조체를 새롭게 확인하였다.
- [140] 이를 압력순환흡착기에 흡착제로 충전하고 이를 통하여 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템을 완성하였다.
- [141] 본 발명에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템은 프로판에 대한 프로필렌의 선택성을 매우 증가시켜 연속공정으로 프로필렌을 회수할 수 있는 장점을 갖는다.
- [142] 이하에서 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀의

추출방법의 구체적인 공정을 설명한다.

- [143] 도 5는 본 발명의 다른 실시예에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출방법의 공정흐름도이다.
- [144] 도 3 및 도 5를 참조하면, 본 발명에 다른 실시예에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출방법은
- [145] (10) 수소를 포함하는 탄화수소 피드를 압력순환흡착기 일측으로 도입하고 프로필렌을 분리하여 올레핀스트림을 형성하고, 잔류된 수소와 C_1 내지 C_3 의 파라핀을 함유하는 라피네이트스트림을 형성하는 단계;
- [146] (20) 상기 라피네이트스트림을 프로판분류기에 도입하여 프로판스트림과 수소스트림으로 분리하여 각각 회수하는 단계;
- [147] (30) 상기 수소스트림을 수소분리기 일측으로 도입하여 수소를 분리하여 배출하고, 잔류물을 연료가스로 배출하는 단계;
- [148] (40) 상기 압력순환흡착기에서 배출되는 상기 올레핀스트림을 추출증류컬럼에 도입하고 프로필렌을 분리하여 회수하고, 불순물인 수소를 배출하는 단계; 및
- [149] (50) 상기 (30) 단계에서 배출되는 수소와 (40) 단계에서 배출되는 수소를 환류하여 수소회수스트림을 생성하고, 상기 압력순환흡착기로 도입하여 상기 압력순환흡착기의 파라핀에 대한 올레핀의 분리 선택성을 증가시키는 단계;를 포함한다.
- [150] 수소를 포함하는 탄화수소 피드(S1)를 압력순환흡착기(100) 일측으로 도입하고 프로필렌을 분리하여 올레핀스트림(S7)을 형성하고, 잔류된 수소와 C_1 내지 C_3 의 파라핀을 함유하는 라피네이트스트림(S3)을 형성한다(S10).
- [151] 우선 수소를 포함하는 탄화수소 피드(S1)를 준비한다.
- [152] 상기 수소를 포함하는 탄화수소 피드(S1)는 프로판 함유 공급원료이며, 천연가스 플랜트로부터 유래되는 LPG 유분이거나, 정유공정 중의 수소화분해 공정 또는 유동접촉분해(FCC) 공정에서 발생하는 부생물일 수 있다.
- [153] 상기 수소를 포함하는 탄화수소 피드(S1)는 프로필렌을 함유하는 LPDE, HDPE, 및 PP 제조공정의 오프가스(off-gas)일 수도 있다.
- [154] 상기 탄화수소 피드(S1)는 피드 버퍼 탱크(미도시)에 저장된 이후에 배출될 수 있다.
- [155] 상기 피드 버퍼 탱크는 전단과 후단에 레귤레이터가 배치되어 배출되는 탄화수소 피드를 일정 압력으로 조절할 수 있다.
- [156] 상기 탄화수소 피드(S1)는 수소를 불순물로 함유한다.
- [157] 상기 수소는 후단 공정 중 프로판을 분리하는 단계 및 프로필렌을 분리하는 단계에서 각각 분리 회수되어 수소회수스트림(S11)을 형성할 수 있다.
- [158] 상기 탄화수소 피드(S1)를 압력순환흡착기(100) 일측으로 도입하고 프로필렌을 분리하여 올레핀스트림(S7)을 형성하고, 잔류된 수소와 C_1 내지 C_3 의 파라핀을 함유하는 라피네이트스트림(S3)을 형성한다(S10).
- [159] 상기 압력순환흡착기(100)는 혼합가스로부터 특정 가스를 고순도로 정제하기

- 위해 압력이 높은 상태에서 흡착질을 흡착탱크 내에 충전된 흡착제에 흡착시켜 제거한다.
- [160] 특히 압력을 낮추어 흡착제에 흡착된 흡착질을 탈착시켜 흡착제를 재생할 수 있다.
- [161] 압력이 고압에서 저압으로 주기적으로 변환하여 압력 순환(pressure swing)이라고 한다.
- [162] 상기 압력순환흡착기(100)는 도입되는 혼합가스 중 흡착질의 분압을 낮춤으로서 탈착을 유도하거나, 혼합가스 자체의 압력을 낮춤으로서 분압을 낮출 수 있다.
- [163] 상기 압력순환흡착기(100)는 복수개의 흡착탱크(110, 120)를 구비한다.
- [164] 상기 흡착탱크(110, 120)는 고정층 반응기, 유동층 또는 이동층 반응기일 수 있으며, 고정층 반응기인 것이 바람직하다.
- [165] 상기 흡착탱크(110, 120) 내부에는 흡착제가 충전되어 압력에 따라 흡착질을 흡착하거나 탈착한다.
- [166] 상기 흡착탱크(110, 120)는 흡착제가 충전된 복수개의 베드가 배치된다.
- [167] 상기 흡착제는 메탈 트리멜리테이트(metal trimellitate)계 금속-유기 구조체이고, 상기 복수개의 흡착탱크의 압력이 각각 고압 또는 저압으로 변화되어 상기 탄화수소 피드(S1)에 함유된 프로필렌을 흡착하거나 탈착하여 상기 올레핀스트림(S7)을 생성할 수 있다.
- [168] 상기 라피네이트스트림(S3)을 프로판분류기(200)에 도입하여 프로판스트림(S9)과 수소스트림(S4)으로 분리하여 각각 회수한다(S20).
- [169] 상기 프로판분류기(200)는 프로판 분리 멤브레인이 구비된 증류기 또는 증류 컬럼이며, -60 내지 -10 °C 및 10 내지 25 kgf/cm²의 범위에서 프로판 분리가 수행될 수 있다.
- [170] 상기 공정 범위를 벗어나는 경우 프로판을 분리하여 회수하기 어려우며, 에너지 소모가 커지는 문제가 있다.
- [171] 상기 프로판스트림(S9)은 회수되어 재활용 된다.
- [172] 상기 수소스트림(S4)을 수소분리기(300) 일측으로 도입하여 일부 수소를 분리하여 배출하고, 잔류물을 연료가스(S5)로 배출한다(S30).
- [173] 한편 수소가 상기 압력순환흡착기의 상기 복수개의 흡착탱크(110, 120) 중 어느 일측 탱크로 도입되어 상기 흡착제에 부착된 프로필렌을 탈착시키는 탈착가스로 사용될 수 있다.
- [174] 상기 수소스트림(S4)은 상기 수소분리기(300)를 통하여 수소(S6)를 생성한다.
- [175] 상기 수소(S6)는 후술하는 수소회수스트림(S11)을 형성하고 상기 수소회수스트림(S11)은 상기 압력순환흡착기(100)에 도입되어 흡착제인 메탈 트리멜리테이트(metal trimellitate)계 금속-유기 구조체에 대한 매우 효과적인 탈착제로 사용될 수 있다.
- [176] 상기 압력순환흡착기(100)에서 배출되는 상기 올레핀스트림(S7)을

추출증류컬럼(500)에 도입하고 프로필렌을 분리하여 회수하고, 불순물인 수소를 배출한다(S40).

[177] 상기 추출증류컬럼(500)은 -60 내지 -10 °C 및 10 내지 25 kgf/cm²의 범위에서 프로필렌을 분리하여 프로필렌스트림(S10)을 형성할 수 있다.

[178] 상기 추출증류컬럼(500)을 사용하여 회수되는 프로필렌의 회수율을 증가시킬 수 있으며, 올레핀스트림(S7)에 불순물로 포함된 수소를 다시 분리할 수 있다.

[179]

[180] S30에서 배출되는 수소와 S40에서 배출되는 수소를 환류하여 수소회수스트림(S11)을 생성하고, 상기 압력순환흡착기(100)로 도입하여 상기 압력순환흡착기(100)의 파라핀에 대한 올레핀의 분리 선택성을 증가시킨다(S50).

[181] 수소는 메탈 트리멜리테이트(metal trimellitate)계 금속-유기 구조체에 대한 매우 효과적인 탈착제이다.

[182] 따라서 상기 30에서 배출되는 수소와 S40에서 배출되는 수소를 환류하여 수소회수스트림(S11)을 생성하고 이를 상기 압력순환흡착기(100)로 도입하여 흡착제에 흡착된 프로필렌을 매우 효과적으로 탈착시켜 프로판에 대한 프로필렌의 선택성을 증가시키고 연속공정으로 프로필렌을 생산하여 회수할 수 있다.

[183] 한편 상기 프로필렌스트림(S10)은 MAPD 전환기(400)에 도입되어 불순물인 아세틸렌, 메틸아세틸렌 및 프로파다이엔이 제거될 수 있다.

[184] 상기 MAPD 전환기에 불순물이 제거되는 경우 프로필렌의 순도를 증가시킬 수 있다.

[185] 도 6는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출방법의 공정흐름도이다.

[186] 도 4 및 도 6을 참조하면, 본 발명에 다른 실시예에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출방법은

[187] (100) 수소를 포함하는 탄화수소 피드를 압력순환흡착기 일측으로 도입하고 프로필렌을 분리하여 올레핀스트림을 형성하고, 잔류된 수소와 C₁ 내지 C₃의 파라핀을 함유하는 라피네이트스트림을 형성하는 단계;

[188] (200) 상기 라피네이트스트림을 프로판분류기에 도입하여 프로판스트림과 수소스트림으로 분리하여 회수하는 단계;

[189] (300) 상기 수소스트림을 수소분리기 일측으로 도입하여 수소를 분리하여 수소스트림을 배출하고, 잔류물을 연료가스로 배출하는 단계; 및

[190] (400) 상기 압력순환흡착기 일측에 배치된 진공펌프의 압력을 조절하여 흡착된 프로필렌의 탈착을 가속하고 프로필렌스트림을 형성하여 배출하는 단계;를 포함하는 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 방법을 제공한다.

[191] 우선 수소를 포함하는 탄화수소 피드(S1)를 압력순환흡착기(100) 일측으로 도입하고 프로필렌을 분리하여 올레핀스트림(S8)을 형성하고, 잔류된 수소와 C₁

- 내지 C₃의 파라핀을 함유하는 라피네이트스트림(S3)을 형성한다(S100).
- [192] 상기 수소를 포함하는 탄화수소 피드(S1)는 프로판 함유 공급원료이며, 천연가스 플랜트로부터 유래되는 LPG 유분이거나, 정유공정 중의 수소화분해 공정 또는 유동접촉분해(FCC) 공정에서 발생되는 부생물일 수 있다.
- [193] 상기 탄화수소 피드(S1)는 피드 버퍼 탱크(미도시)에 저장된 이후에 배출될 수 있다.
- [194] 상기 탄화수소 피드(S1)는 전술한 탄화수소 피드와 동일한 구성이다.
- [195] 상기 탄화수소 피드(S1)는 수소를 불순물로 함유한다.
- [196] 상기 탄화수소 피드(S1)는 이송 과정을 압력순환흡착기(100)에 공급되는 탄화수소 피드(S2)를 형성한다.
- [197] 상기 탄화수소 피드(S2)는 상기 압력순환흡착기(100) 일측으로 도입되어 수소 및 프로필렌을 함유하는 올레핀스트림(S7)과 잔류된 수소와 C₁ 내지 C₃의 파라핀을 함유하는 라피네이트스트림(S3)을 형성한다.
- [198] 상기 압력순환흡착기(100)는 복수개의 흡착탱크(110, 120)가 구비된다.
- [199] 상기 복수개의 흡착탱크(110, 120)는 흡착제가 구비된 복수개의 베드가 배치되며, 상기 베드에는 메탈 트리멜리테이트(metal trimellitate)계 금속-유기 구조체가 충전된다.
- [200] 이 때 상기 복수개의 흡착탱크(110, 120)의 압력이 각각 고압 또는 저압으로 변화되어 상기 흡착제에 흡착질인 프로필렌이 흡착되거나 탈착되어 배출될 수 있다.
- [201] 상기 압력순환흡착기(100)의 압력 스위칭(pressure switching)에 따라 상기 탄화수소 피드 중 파라핀에 대한 올레핀의 분리 선택성을 증가시켜 상기 올레핀스트림(S8)을 생성할 수 있다.
- [202] 상기 라피네이트스트림(S3)을 프로판분류기(200)에 도입하여 프로판스트림(S6)과 수소스트림(S4)으로 분리하여 회수한다(S200).
- [203] 상기 프로판분류기(200)는 프로판 분리 멤브레인이 구비된 증류기 또는 증류 컬럼이며, -60 내지 -10 °C 및 10 내지 25 kgf/cm²의 범위에서 프로판 분리가 수행될 수 있다.
- [204] 상기 프로판분류기(200)에서 불순물인 수소를 정제하는 탈수소화공정을 수행하고 순도가 증가된 프로판을 회수할 수 있다.
- [205] 상기 프로판스트림(S9)은 회수되어 재활용 된다.
- [206] 상기 수소스트림(S4)을 수소분리기(300) 일측으로 도입하고 수소를 분리하여 수소스트림(S7)을 배출하고, 잔류물을 연료가스(S5)로 배출한다(S300).
- [207] 상기 연료가스(S5)는 수소, 메탄 및 에탄으로 이루어져 열에너지원으로 사용이 가능하다.
- [208] 상기 압력순환흡착기(100) 일측에 배치된 진공펌프(600)의 압력을 조절하여 흡착된 프로필렌의 탈착을 가속하고 프로필렌스트림(S8)을 형성하여 배출한다(S400).

- [209] 상기 진공펌프(600)는 상기 압력순환흡착기(100) 중 어느 하나의 흡착탱크(110, 120)의 압력을 0.2 내지 0.8 bar로 감압하여 흡착된 프로필렌의 탈착을 가속하여 프로필렌스트림(S9)을 형성할 수 있다.
- [210] 상기 진공펌프(600)가 일측 흡착탱크(120)를 감압하는 경우 타측 흡착탱크(110)는 탄화수소 피드(S2)가 도입되어 흡착제인 메탈 트리멜리테이트(metal trimellitate)계 금속-유기 구조체에 흡착되고, 일측 흡착탱크(120)는 감압으로 인하여 흡착된 프로필렌이 탈착이 가속되어 배출(S8)된다.
- [211] 상기 진공펌프(600)의 압력이 교대되어 타측 흡착탱크(110)를 감압하는 경우 반대로 타측 흡착탱크(110)에서 프로필렌이 탈착되어 배출되고, 일측 흡착탱크(120)에 탄화수소 피드(S2)가 도입되어 프로필렌이 흡착된다.
- [212] 상기 범위 내로 상기 흡착탱크의 압력을 교대로 감압하는 경우 흡착된 프로필렌의 탈착을 연속하여 효과적으로 가속할 수 있으므로, 프로필렌의 회수율이 매우 증가된다.
- [213] 한편 프로필렌스트림(S9)은 MAPD 전환기(400)에 도입되어 불순물인 아세틸렌, 메틸아세틸렌 및 프로파다이엔이 제거될 수 있다.
- [214] 상기 MAPD 전환기에 불순물이 제거되는 경우 프로필렌의 순도를 증가시킬 수 있다.
- [215]
- [216] 따라서 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출방법은 감압 공정에서 물리적 구조 또는 화학적 구조가 변경되어 열화되지 않는 흡착제를 새롭게 확인하여 파라핀에 대한 올레핀의 선택성이 증가되며, 연속공정으로 경질 올레핀의 추출이 가능하다.
- [217] 지금까지 본 발명에 따른 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템 및 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.
- [218] 그러므로 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.
- [219] 즉, 전술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

청구범위

- [청구항 1] 탄화수소 피드를 일측으로 도입하여 올레핀스트림과 라피네이트스트림을 형성하는 압력순환흡착기를 포함하되, 상기 압력순환흡착기의 내부에 금속-유기 구조체가 충전되어 올레핀을 선택적으로 흡착하여 올레핀스트림을 형성하는 것을 특징으로 하는 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 금속-유기 구조체가 충전된 흡착제는 상기 라피네이트스트림에서 회수된 수소 중 일부가 환류되고 상기 압력순환흡착기로 도입되어 탈착제로 사용되는 것을 특징으로 하는 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 금속-유기 구조체가 충전된 흡착제는 상기 압력순환흡착기 일측에 배치된 진공펌프가 상기 압력순환흡착기를 감압하여 흡착된 프로필렌이 탈착되는 것을 특징으로 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 압력순환흡착기 일측에 배치되며, 상기 라피네이트스트림을 일측으로 도입하여 프로판스트림을 분리하여 회수하고, 수소를 함유하는 수소스트림을 생성하여 배출하는 프로판분류기를 더 포함하는 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 프로판분류기 일측에 배치되며, 상기 수소스트림을 도입하고 수소를 분리하여 배출하는 수소분리기를 더 포함하는 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 시스템.
- [청구항 6] (10) 수소를 포함하는 탄화수소 피드를 압력순환흡착기 일측으로 도입하고 프로필렌을 분리하여 올레핀스트림을 형성하고, 잔류된 수소와 C_1 내지 C_3 의 파라핀을 함유하는 라피네이트스트림을 형성하는 단계;
 (20) 상기 라피네이트스트림을 프로판분류기에 도입하여 프로판스트림과 수소스트림으로 분리하여 각각 회수하는 단계;
 (30) 상기 수소스트림을 수소분리기 일측으로 도입하여 수소를 분리하여 배출하고, 잔류물을 연료가스로 배출하는 단계;
 (40) 상기 압력순환흡착기에서 배출되는 상기 올레핀스트림을 추출증류컬럼에 도입하고 프로필렌을 분리하여 회수하고, 불순물인 수소를 배출하는 단계; 및
 (50) 상기 (30) 단계에서 배출되는 수소와 (40) 단계에서 배출되는 수소를 환류하여 수소회수스트림을 생성하고, 상기 압력순환흡착기로 도입하여 상기 압력순환흡착기의 파라핀에 대한 올레핀의 분리 선택성을

증가시키는 단계;를 포함하는 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 방법.

[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 프로판분류기는
프로판 분리 멤브레인이 구비된 증류기 또는 증류 컬럼이며,
-60 내지 -10 °C 및 10 내지 25 kgf/cm²의 범위에서 프로판 분리가
수행되는 것을 특징으로 하는 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출
방법.

[청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 압력순환흡착기는 복수개의 흡착탱크를 구비하고,
상기 흡착탱크는 흡착제가 충전된 복수개의 베드가 배치되며,
상기 흡착제는 메탈 트리멜리테이트(metal trimellitate)계 금속-유기
구조체이고,
상기 흡착탱크 중 어느 하나의 흡착탱크로 수소가 유입되는 경우 상기
프로필렌을 탈착하여 상기 올레핀스트림을 생성하는 것을 특징으로 하는
탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 방법.

[청구항 9] (100) 수소를 포함하는 탄화수소 피드를 압력순환흡착기 일측으로
도입하고 프로필렌을 분리하여 올레핀스트림을 형성하고, 잔류된 수소와
C₁ 내지 C₃의 파라핀을 함유하는 라피네이트스트림을 형성하는 단계;
(200) 상기 라피네이트스트림을 프로판분류기에 도입하여
프로판스트림과 수소스트림으로 분리하여 회수하는 단계;
(300) 상기 수소스트림을 수소분리기 일측으로 도입하여 수소를
분리하여 수소스트림을 배출하고, 잔류물을 연료가스로 배출하는 단계;
및
(400) 상기 압력순환흡착기 일측에 배치된 진공펌프의 압력을 조절하여
흡착된 프로필렌의 탈착을 가속하고 프로필렌스트림을 형성하여
배출하는 단계;를 포함하는 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 방법.

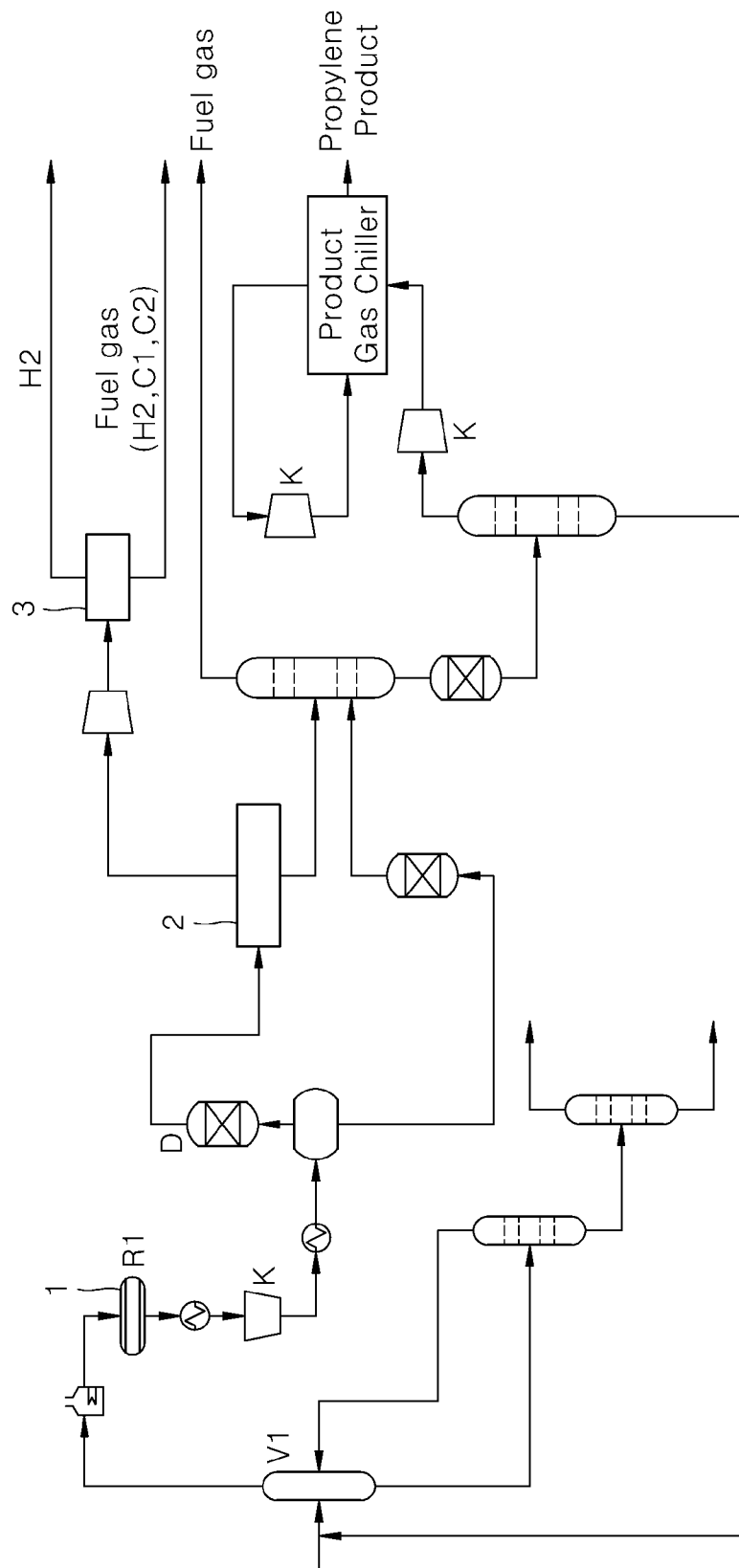
[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 압력순환흡착기는 복수개의 흡착탱크를 구비하고,
상기 흡착탱크는 흡착제가 충전된 복수개의 베드가 배치되며,
상기 흡착제는 메탈 트리멜리테이트(metal trimellitate)계 금속-유기
구조체이고,
상기 흡착탱크의 압력이 고압인 경우 상기 탄화수소 피드에 함유된
프로필렌을 흡착하고, 압력이 저압인 경우에는 상기 프로필렌을
탈착하여 상기 올레핀스트림을 생성하는 것을 특징으로 하는 탄화수소
정제를 통한 경질 올레핀 추출 방법.

[청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 진공펌프는 상기 압력순환흡착기 중 어느 하나의 흡착탱크의

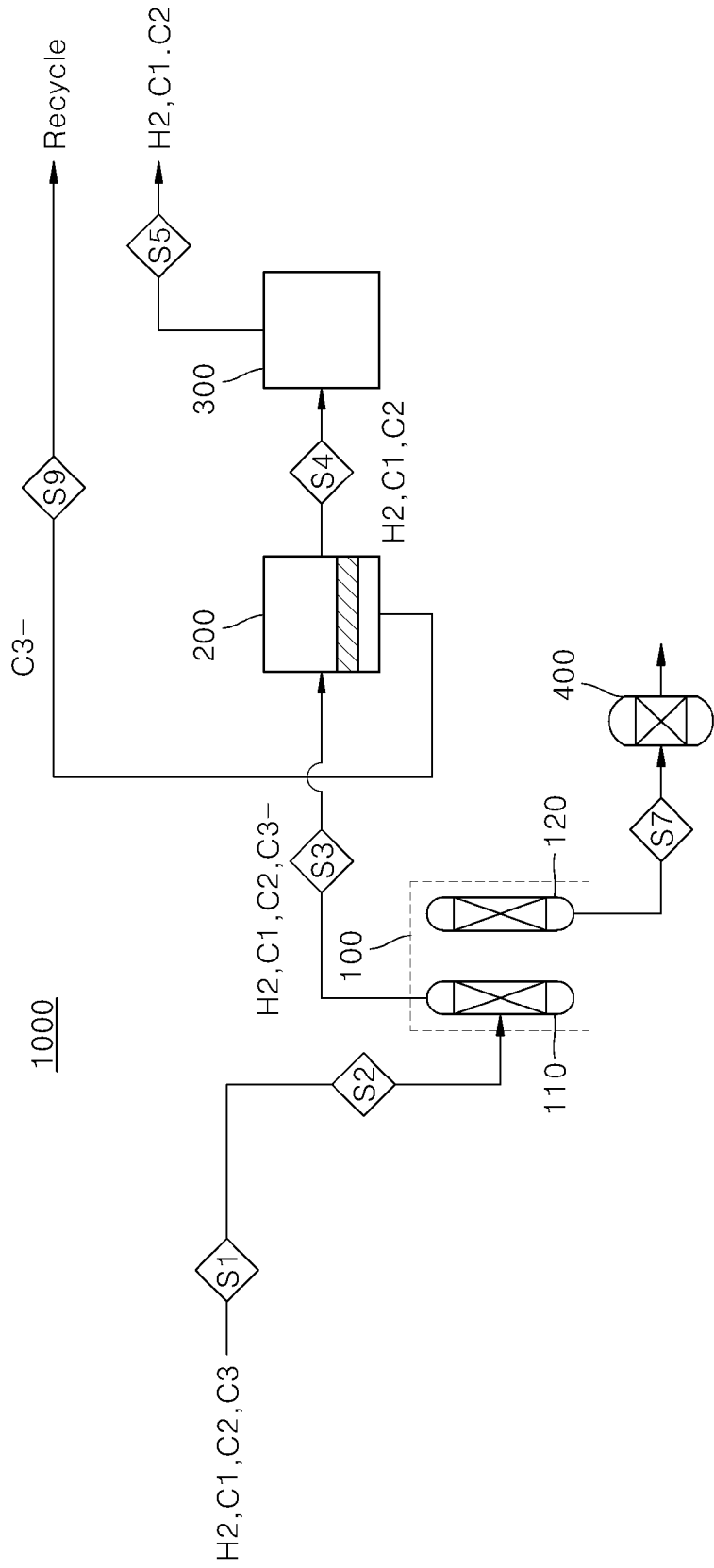
압력을 0.2 내지 0.8 bar로 감압하여 흡착된 프로필렌의 탈착을 가속하여 프로필렌을 회수하는 것을 특징으로 하는 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 방법.

- [청구항 12] 제6항 또는 제9항에 있어서,
상기 프로판스트림을 회수하여 재생하는 것을 특징으로 하는 탄화수소 정제를 통한 경질 올레핀 추출 방법.

[도1]

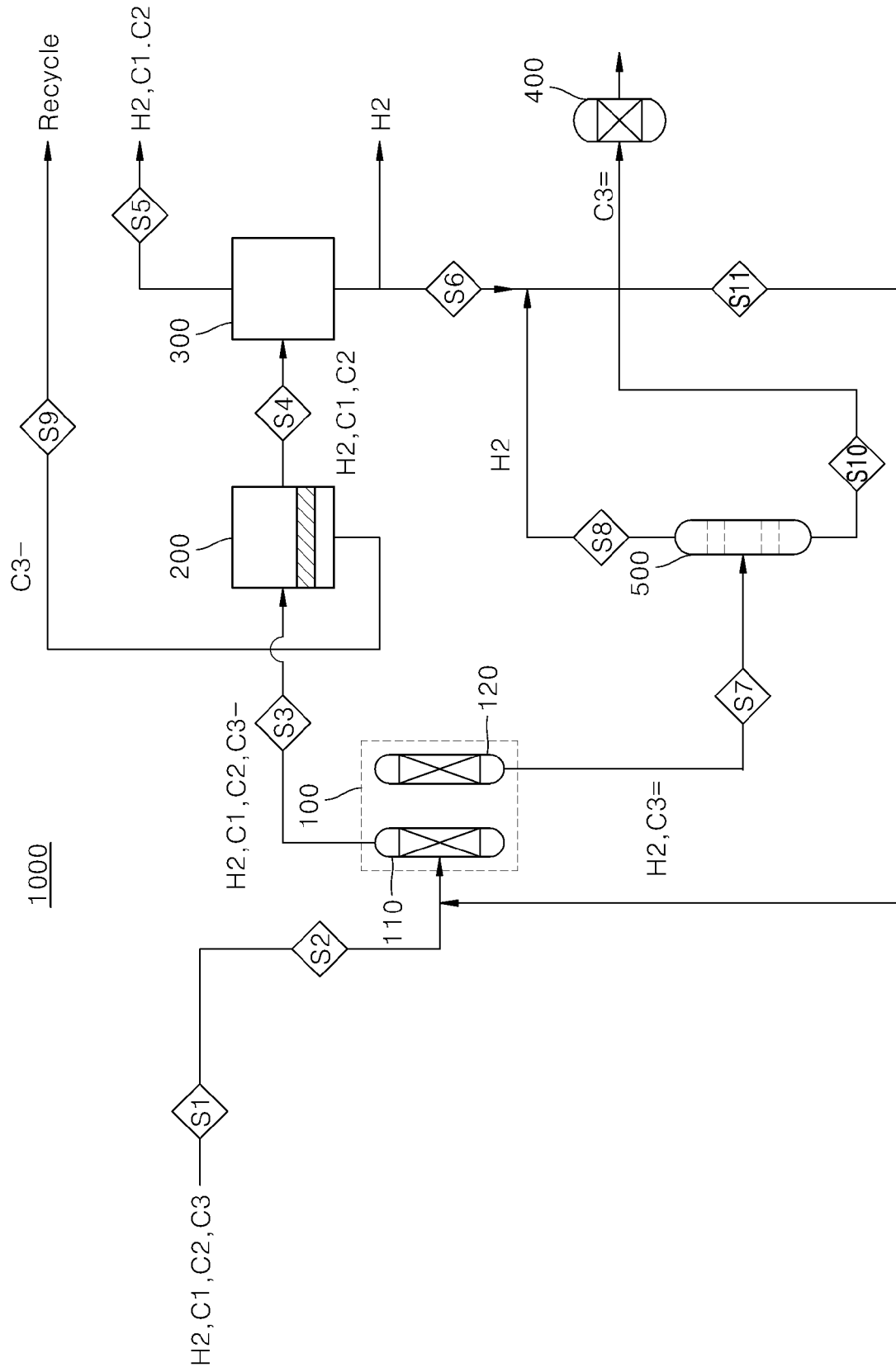


[도2]

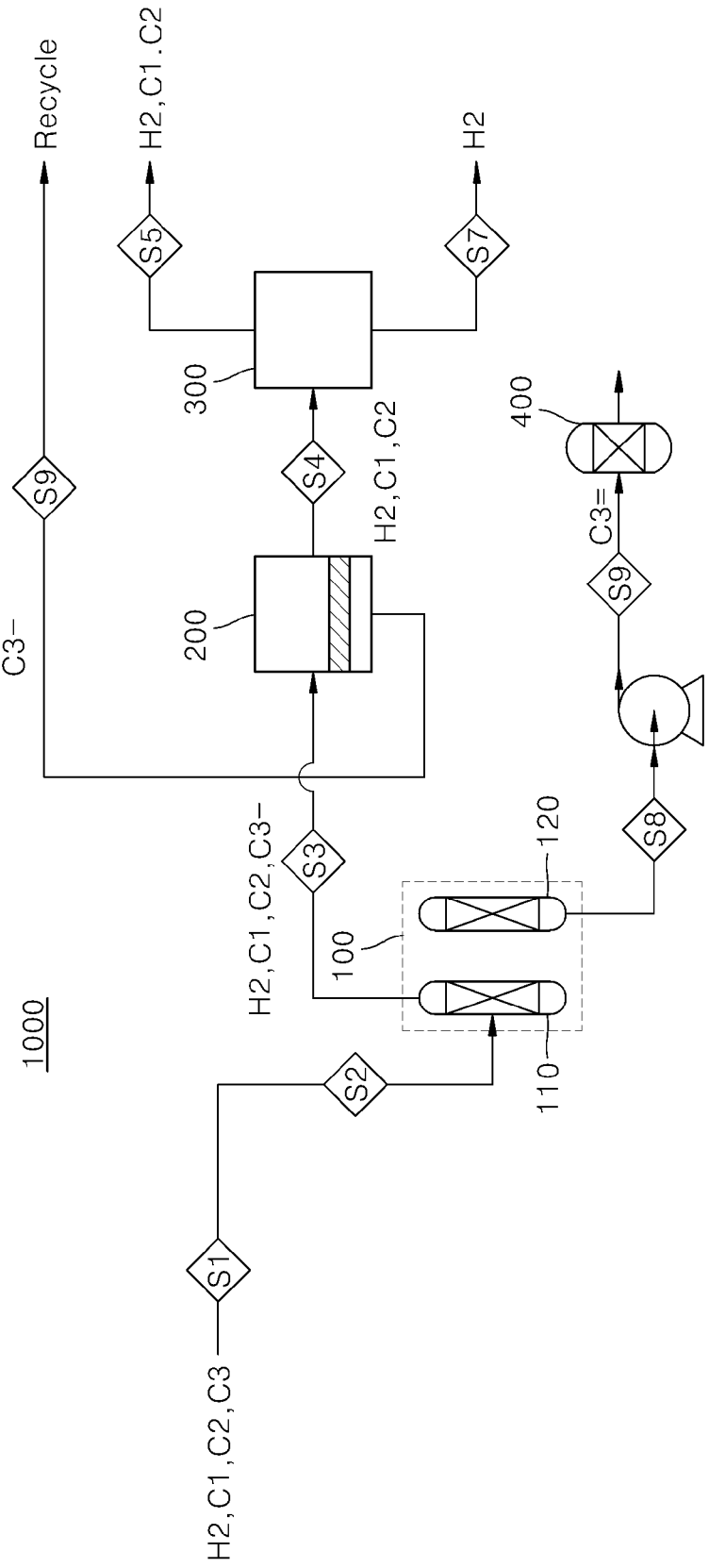


1000

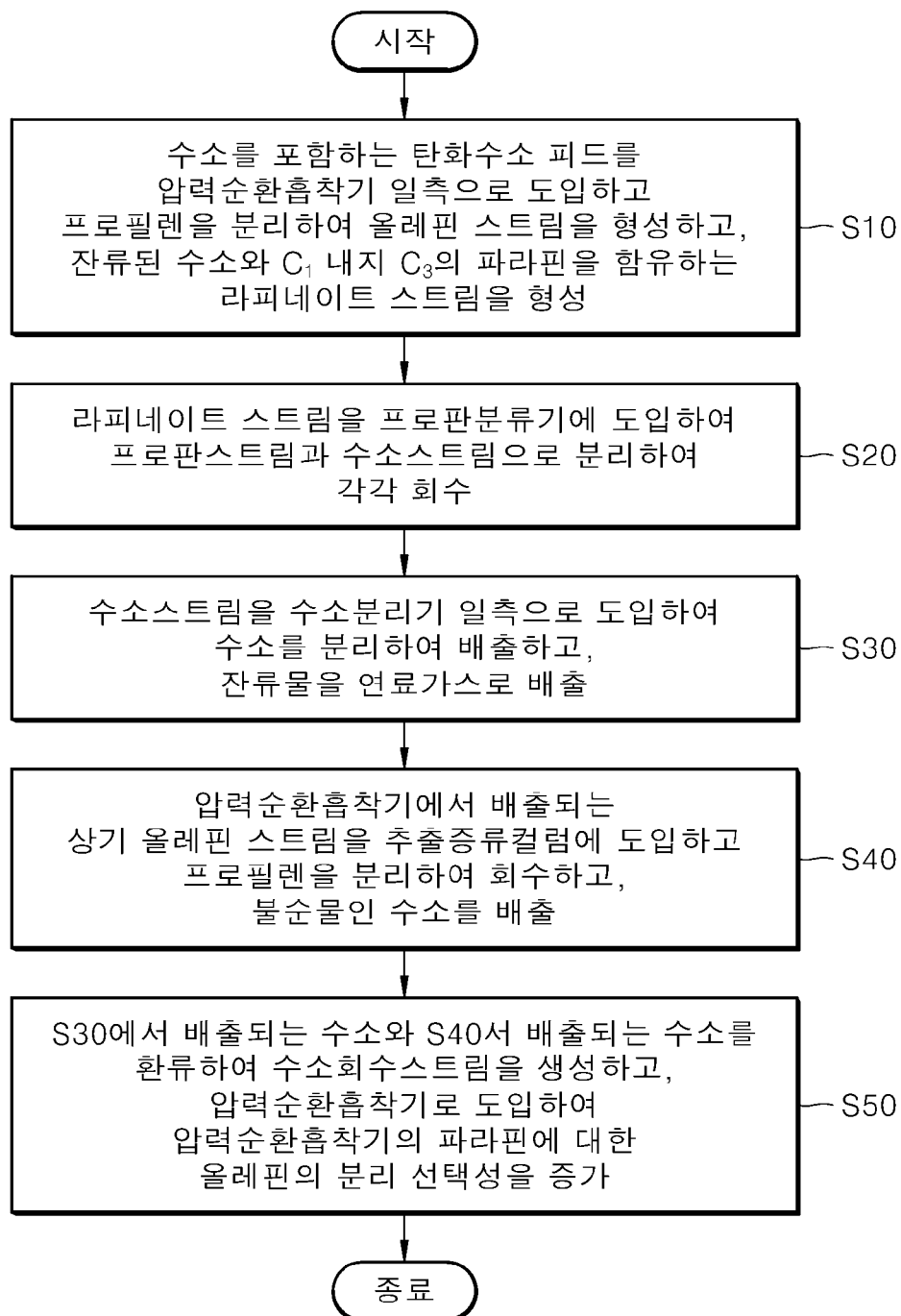
[도3]



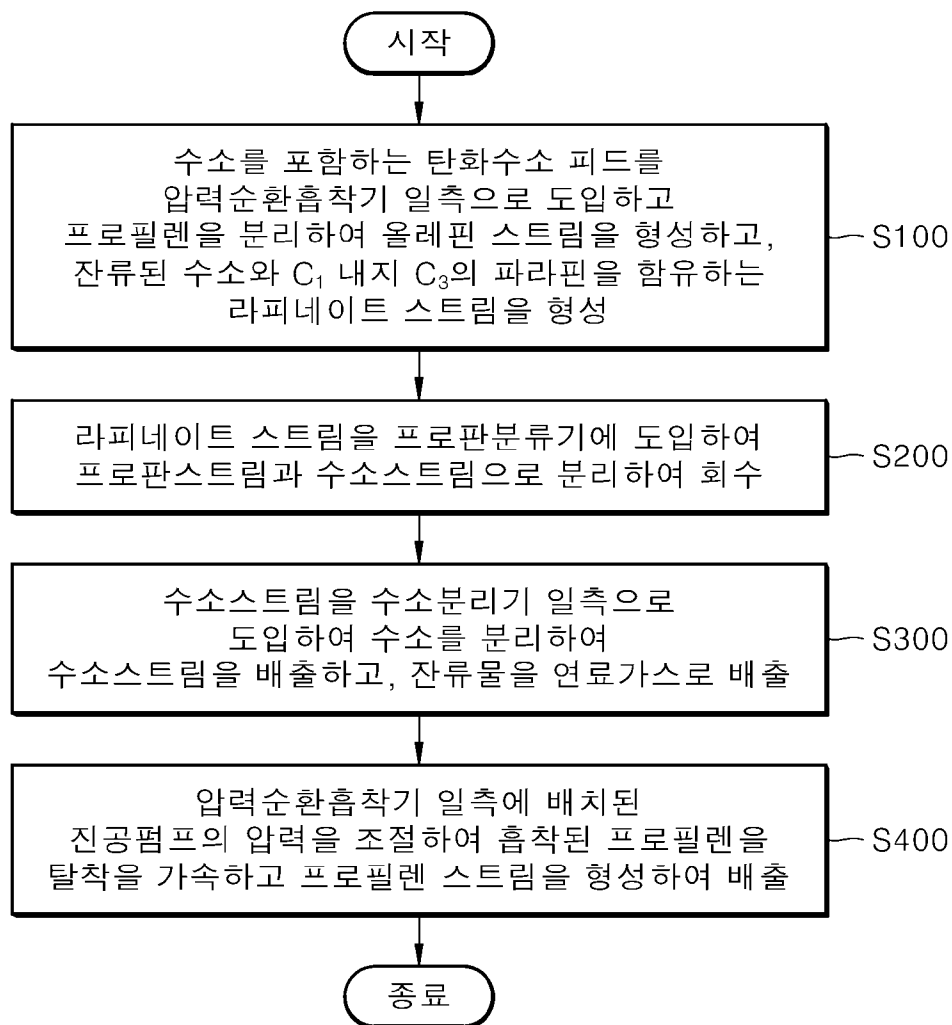
[도 4]



[도5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/002784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 7/12(2006.01)i, C07C 7/04(2006.01)i, C07C 7/00(2006.01)i, C07C 7/144(2006.01)i, C07C 11/06(2006.01)i, B01J 20/22(2006.01)i, B01D 53/047(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 7/12; B01D 3/32; B01D 53/047; B82Y 30/00; B82Y 40/00; C07C 11/04; C07C 11/06; C07C 4/06; C07C 7/00; C07C 7/04; C07C 7/144; B01J 20/22

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: hydrocarbon, light olefin, propylene, metal organic frameworks, adsorbent, metal trimellitate, de-hydrogenation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2008-0114817 A (BASF SE.) 31 December 2008 See claims 1, 7, 10, 12; paragraphs [0076]-[0079], [0122]-[0124], [0129], [0132], [0137], [0139], [0140], [0144], [0147], [0148].	1-12
Y	KR 10-2018-0042144 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 25 April 2018 See claims 1, 7-9, 14; paragraphs [0029], [0057], [0059], [0077], [0079], [0083], [0126].	1-12
A	KR 10-2018-0132203 A (HYOSUNG CHEMICAL CORPORATION) 12 December 2018 See the entire document.	1-12
A	KR 10-2018-0051993 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH et al.) 17 May 2018 See the entire document.	1-12
A	KR 10-2016-0071114 A (SK GAS CO., LTD.) 21 June 2016 See the entire document.	1-12
PX	KR 10-2028140 B1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 02 October 2019 See claims 1-12. ※The above document is the registered document for the priority of the present international application.	1-12



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

08 JUNE 2020 (08.06.2020)

Date of mailing of the international search report

08 JUNE 2020 (08.06.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-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/KR2020/002784

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2008-0114817 A	31/12/2008	AU 2007-233921 A1	11/10/2007
		BR P10709136 A2	28/06/2011
		CA 2645563 A1	11/10/2007
		CN 101415661 A	22/04/2009
		EA 200802034 A1	27/02/2009
		EP 2010470 A2	07/01/2009
		JP 2009-531368 A	03/09/2009
		MX 2008011879 A	06/11/2008
		NO 20083846 L	30/09/2008
		TW 200806620 A	01/02/2008
		US 2009-0312591 A1	17/12/2009
		WO 2007-113085 A2	11/10/2007
		WO 2007-113085 A3	13/03/2008
KR 10-2018-0042144 A	25/04/2018	KR 10-2018-0042143 A	25/04/2018
		KR 10-2100896 B1	17/04/2020
		US 2019-0291075 A1	26/09/2019
		WO 2018-074815 A1	26/04/2018
KR 10-2018-0132203 A	12/12/2018	CN 110709371 A	17/01/2020
		KR 10-1946152 B1	11/02/2019
		WO 2018-221785 A1	06/12/2018
KR 10-2018-0051993 A	17/05/2018	KR 10-1899036 B1	29/10/2018
		WO 2018-088811 A1	17/05/2018
KR 10-2016-0071114 A	21/06/2016	KR 10-1681388 B1	12/12/2016
		US 10221111 B2	05/03/2019
		US 2018-0265430 A1	20/09/2018
		WO 2016-093558 A1	16/06/2016
KR 10-2028140 B1	02/10/2019	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07C 7/12(2006.01)i, C07C 7/04(2006.01)i, C07C 7/00(2006.01)i, C07C 7/144(2006.01)i, C07C 11/06(2006.01)i, B01J 20/22(2006.01)i, B01D 53/047(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07C 7/12; B01D 3/32; B01D 53/047; B82Y 30/00; B82Y 40/00; C07C 11/04; C07C 11/06; C07C 4/06; C07C 7/00; C07C 7/04; C07C 7/144; B01J 20/22

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: 탄화수소(hydrocarbon), 경질 올레핀(light olefin), 프로필렌(propylene), 금속-유기 구조체(metal organic frameworks), 흡착제(adsorbent), 메탈-트리멜리테이트(metal trimellitate), 탈수소화(de-hydrogenation)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2008-0114817 A (바스프 에스이) 2008.12.31 청구항 1, 7, 10, 12; 단락 [0076]-[0079], [0122]-[0124], [0129], [0132], [0137], [0139], [0140], [0144], [0147], [0148]	1-12
Y	KR 10-2018-0042144 A (한국화학연구원) 2018.04.25 청구항 1, 7-9, 14; 단락 [0029], [0057], [0059], [0077], [0079], [0083], [0126]	1-12
A	KR 10-2018-0132203 A (효성화학 주식회사) 2018.12.12 전문	1-12
A	KR 10-2018-0051993 A (한국에너지기술연구원 등) 2018.05.17 전문	1-12
A	KR 10-2016-0071114 A (에스케이가스 주식회사) 2016.06.21 전문	1-12
PX	KR 10-2028140 B1 (한국화학연구원) 2019.10.02 청구항 1-12 ※ 위 문헌은 본 국제출원의 우선권 출원의 등록공보임.	1-12

☐ 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 가진 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 06월 08일 (08.06.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 06월 08일 (08.06.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용정

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2008-0114817 A	2008/12/31	AU 2007-233921 A1 BR PI0709136 A2 CA 2645563 A1 CN 101415661 A EA 200802034 A1 EP 2010470 A2 JP 2009-531368 A MX 2008011879 A NO 20083846 L TW 200806620 A US 2009-0312591 A1 WO 2007-113085 A2 WO 2007-113085 A3	2007/10/11 2011/06/28 2007/10/11 2009/04/22 2009/02/27 2009/01/07 2009/09/03 2008/11/06 2008/09/30 2008/02/01 2009/12/17 2007/10/11 2008/03/13
KR 10-2018-0042144 A	2018/04/25	KR 10-2018-0042143 A KR 10-2100896 B1 US 2019-0291075 A1 WO 2018-074815 A1	2018/04/25 2020/04/17 2019/09/26 2018/04/26
KR 10-2018-0132203 A	2018/12/12	CN 110709371 A KR 10-1946152 B1 WO 2018-221785 A1	2020/01/17 2019/02/11 2018/12/06
KR 10-2018-0051993 A	2018/05/17	KR 10-1899036 B1 WO 2018-088811 A1	2018/10/29 2018/05/17
KR 10-2016-0071114 A	2016/06/21	KR 10-1681388 B1 US 10221111 B2 US 2018-0265430 A1 WO 2016-093558 A1	2016/12/12 2019/03/05 2018/09/20 2016/06/16
KR 10-2028140 B1	2019/10/02	없음	