

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0077249

(43) 공개일자 2020년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 7/04 (2006.01) C07C 11/09 (2006.01)

C07C 7/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 7/04 (2013.01)

C07C 11/09 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0166579

(22) 출원일자 2018년12월20일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

김성균

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

이성규

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

신준호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

(74) 대리인

피앤피특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

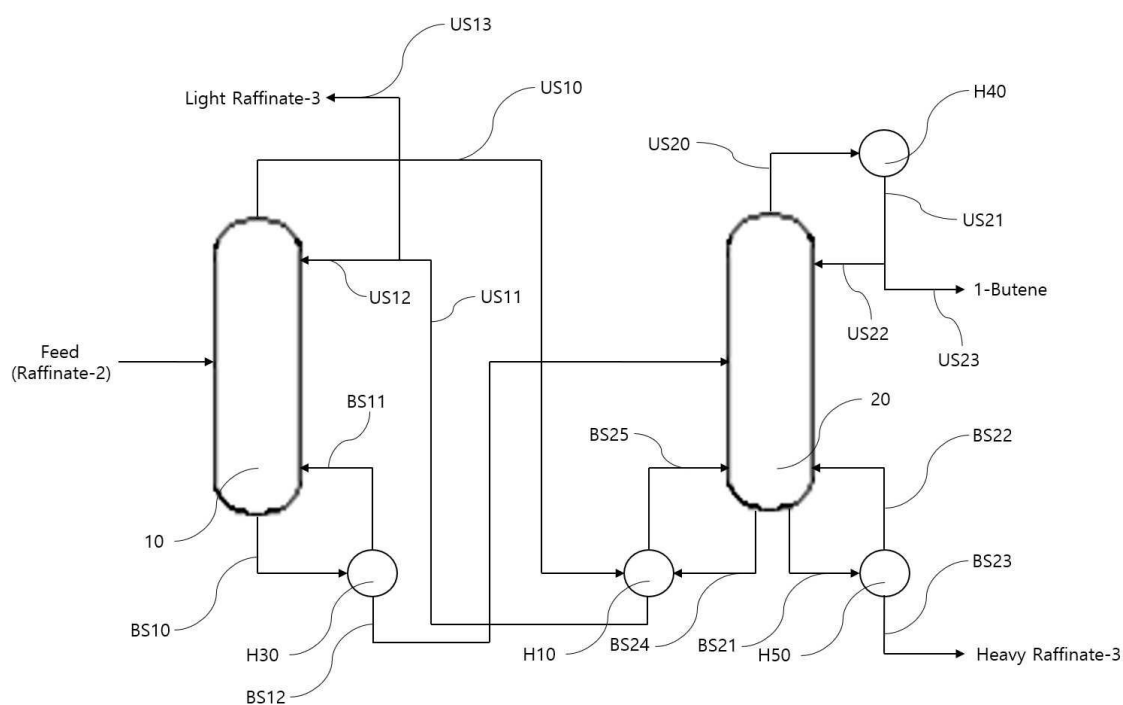
(54) 발명의 명칭 라피네이트-2의 정제방법 및 정제장치

(57) 요약

본 발명은 라피네이트-2의 정제방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 라피네이트-2 공급 스트림을 제1 증류 컬럼으로 공급하여, 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림과, 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림을 분리하는 단계; 및 상기 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림을 제2 증류 컬럼으로 공급하여, 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림과, 제2 증류

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



컬럼 제1 하부 배출 스트림 및 제2 증류 컬럼 제2 하부 배출 스트림을 분리하는 단계를 포함하고, 상기 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림은 제1 열교환기를 통과하여 일부는 회수되며, 나머지는 제1 증류 컬럼으로 환류되고, 상기 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림은 제4 열교환기를 통과하여 일부는 회수되며, 나머지는 제2 증류 컬럼으로 환류되고, 상기 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림은 제1 열교환기를 통과하여 제2 증류 컬럼으로 환류되며, 제1 열교환기를 통과하여 제1 증류 컬럼으로 환류되는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림의 유량(R1)과, 제4 열교환기를 통과하여 제2 증류 컬럼으로 환류되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림의 유량(R2)은 수학적 식 1(발명의 설명 참조)을 만족하는 것인 라피네이트-2의 정제방법 및 이를 실시하기 위한 라피네이트-2의 정제장치를 제공한다.

(52) CPC특허분류

C07C 7/005 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

라피네이트-2 공급 스트림을 제1 증류 컬럼으로 공급하여, 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림과, 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림을 분리하는 단계; 및

상기 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림을 제2 증류 컬럼으로 공급하여, 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림과, 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림 및 제2 증류 컬럼 제2 하부 배출 스트림을 분리하는 단계를 포함하고,

상기 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림은 제1 열교환기를 통과하여 일부는 회수되며, 나머지는 제1 증류 컬럼으로 환류되고,

상기 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림은 제4 열교환기를 통과하여 일부는 회수되며, 나머지는 제2 증류 컬럼으로 환류되고,

상기 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림은 제1 열교환기를 통과하여 제2 증류 컬럼으로 환류되며,

제1 열교환기를 통과하여 제1 증류 컬럼으로 환류되는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림의 유량(R1)과, 제4 열교환기를 통과하여 제2 증류 컬럼으로 환류되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림의 유량(R2)은 하기 수학식 1을 만족하는 것인 라피네이트-2의 정제방법:

[수학식 1]

$$0.82 \leq K \leq 1.42$$

상기 수학식 1에서, $K = (R2)/(R1)$ 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 증류 컬럼 및 제2 증류 컬럼은 이중 효과 컬럼(Double Effect distillation Column)인 라피네이트-2의 정제방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

제1 열교환기를 통과하여 제1 증류 컬럼으로 환류되는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림의 유량(R1)과, 제4 열교환기를 통과하여 제2 증류 컬럼으로 환류되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림의 유량(R2)은 하기 수학식 2를 만족하는 것인 라피네이트-2의 정제방법:

[수학식 2]

$$0.82 \leq K \leq 1.12$$

상기 수학식 1에서, $K = (R2)/(R1)$ 이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림은 경질 라피네이트-3을 포함하고,

상기 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림은 1-부텐 및 중질 라피네이트-3을 포함하는 것인 라피네이트-2의 정제방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림은 1-부텐을 포함하고,

상기 제2 증류 컬럼 제2 하부 배출 스트림은 중질 라피네이트-3을 포함하는 것인 라피네이트-2의 정제방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

제4 열교환기를 통과하여 1-부텐으로 회수되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림의 일부는 1-부텐을 99.0 중량% 이상 포함하는 것인 라피네이트-2의 정제방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 증류 컬럼의 상부 압력은 제2 증류 컬럼의 상부 압력 보다 7.7 kgf/cm^2 이상 높은 것인 라피네이트-2의 정제방법.

청구항 8

라피네이트-2 공급 스트림으로부터, 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림과, 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림을 분리하기 위한 제1 증류 컬럼;

상기 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림으로부터, 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림과, 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림 및 제2 증류 컬럼 제2 하부 배출 스트림을 분리하기 위한 제2 증류 컬럼;

상기 제2 증류 컬럼의 일측에 위치하며, 상기 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림과, 상기 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림을 열교환 시키기 위한 제1 열교환기; 및

상기 제2 증류 컬럼의 상부의 일측에 위치하며, 상기 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림을 응축시키기 위한 제4 열교환기를 포함하고,

제1 열교환기를 통과하여 제1 증류 컬럼으로 환류되는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림의 유량(R1)과, 제4 열교환기를 통과하여 제2 증류 컬럼으로 환류되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림의 유량(R2)은 하기 수학적 식 1을 만족하는 것인 라피네이트-2의 정제장치:

[수학적 식 1]

$$0.82 \leq (R2/R1) \leq 1.42$$

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 라피네이트-2의 정제장치는, 상기 제1 증류 컬럼의 하부의 일측에 위치하는 제3 열교환기 및 상기 제2 증류 컬럼의 하부의 일측에 위치하는 제5 열교환기를 포함하는 것인 라피네이트-2의 정제장치.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 라피네이트-2의 정제장치는, 상기 제1 열교환기를 통과하여 제1 증류 컬럼으로 환류되는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림의 유량(R1) 및 상기 제4 열교환기를 통과하여 제2 증류 컬럼으로 환류되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림의 유량(R2)을 제어하기 위한 유량 제어 장치를 포함하는 것인 라피네이트-2의 정제장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 라피네이트-2의 정제방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 C4 탄화수소 화합물의 혼합물로부터 유래된 라피네이트-2에서 1-부텐을 고순도로 회수하기 위한 라피네이트-2의 정제방법 및 이를 실시하기 위한 정제장

치에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 나프타 열분해는 주로 나프타를 고온에서 스팀과 함께 공급하여 1,000 ℃ 이상의 열을 가해 탄소-탄소 간의 고리를 끊는 방법으로 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔 및 BTX(Benzene-Toluene-Xylene 혼합물) 등의 부산물을 생산하기 위해 이용된다.
- [0003] 여기서, 부타디엔을 포함하여, 단일결합, 이중결합, 또는 삼중결합을 포함하는 C4 탄화수소 화합물의 혼합물(raw C4)은 일련의 정제 공정을 통해 서로 분리된다(도 1 참조).
- [0004] 구체적으로, C4 탄화수소 화합물의 혼합물(raw C4)에서 추출 또는 추출 증류에 의해 합성 고무의 원료로서 유용한 부타디엔이 먼저 분리된다(S5). 상기 C4 탄화수소 화합물의 혼합물(raw C4)에서 부타디엔이 제거되고 남은 라피네이트-1은, 올레핀(이소부텐, 1-부텐 및 2-부텐)과 포화 탄화수소(n-부탄 및 이소부탄)을 포함한다.
- [0005] 또한, 상기 라피네이트-1을 메탄올과 반응시키는 경우, 이소부텐과 메탄올이 서로 반응하여 메틸 t-부틸 에테르(methyl tertiary butyl ether, MTBE)가 형성되며, 라피네이트-1로부터 MTBE를 분리함으로써 라피네이트-1에서 이소부텐이 분리된다(S6). 상기 라피네이트-1에서 이소부텐이 제거되고 남은 라피네이트-2는, 1-부텐 및 2-부텐과, n-부탄 및 이소부탄을 포함한다.
- [0006] 또한, 상기 라피네이트-2에서 정제 공정을 통해 저밀도선형폴리에틸렌(Linear Low Density Poly Ethylene, LLDPE)의 원료로서 유용한 1-부텐을 회수하게 되고, 라피네이트-2의 정제 공정에서 이소부탄은 경질 라피네이트-3으로, n-부탄, 시스-2-부텐 및 트랜스-2-부텐은 중질 라피네이트-3으로 분리된다(S7).
- [0007] 이 후, 중질 라피네이트-3으로부터 2-부텐이 분리되고(S8), n-부탄은 라피네이트-4로 분리되어 수소첨가반응(S9)을 거친 후, 액화석유가스(Liquefied Petroleum Gas, LPG)로 회수된다.
- [0008] 한편, C4 탄화수소 화합물의 혼합물 내의 C4 탄화수소 화합물들은 비점 차이가 작고, 분리 인자(separating factor)가 한정되어 있어, 각 단계에서 원하는 성분을 분리하는 증류의 후처리가 어렵고, 비경제적인 문제가 있다.
- [0009] 특히, 라피네이트-2로부터 분리되는 1-부텐(비점 -6.24 ℃)은, 라피네이트-2의 정제 공정에서 분리되는 이소부탄(비점 -11.72 ℃) 및 n-부탄(비점 -0.5 ℃)과 비점의 차이가 작기 때문에, 정제 공정의 에너지 소비가 큰 문제가 있다.
- [0010] 따라서, 라피네이트-2로부터 1-부텐의 회수 시, 1-부텐을 고순도로 회수하면서도 에너지를 절감할 수 있는 공정에 대한 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) US 4718986 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는, 상기 발명의 배경이 되는 기술에서 언급한 문제들을 해결하기 위하여, 라피네이트-2의 정제 공정의 운전 에너지를 절감시키는 것이다.
- [0013] 즉, 본 발명은 라피네이트-2의 정제 시, 고순도로 1-부텐을 회수함과 동시에, 라피네이트-2 정제 공정의 운전 에너지를 절감할 수 있는 라피네이트-2의 정제방법 및 이를 실시하기 위한 라피네이트-2 정제장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기의 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명은 라피네이트-2 공급 스트림을 제1 증류

컬럼으로 공급하여, 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림과, 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림을 분리하는 단계; 및 상기 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림을 제2 증류 컬럼으로 공급하여, 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림과, 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림 및 제2 증류 컬럼 제2 하부 배출 스트림을 분리하는 단계를 포함하고, 상기 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림은 제1 열교환기를 통과하여 일부는 회수되며, 나머지는 제1 증류 컬럼으로 환류되고, 상기 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림은 제4 열교환기를 통과하여 일부는 회수되며, 나머지는 제2 증류 컬럼으로 환류되고, 상기 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림은 제1 열교환기를 통과하여 제2 증류 컬럼으로 환류되며, 제1 열교환기를 통과하여 제1 증류 컬럼으로 환류되는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림의 유량(R1)과, 제4 열교환기를 통과하여 제2 증류 컬럼으로 환류되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림의 유량(R2)은 하기 수학식 1을 만족하는 것인 라피네이트-2의 정제방법을 제공한다.

[수학식 1]

$$0.82 \leq K \leq 1.42$$

상기 수학식 1에서, $K = (R2)/(R1)$ 이다.

또한, 본 발명은 라피네이트-2 공급 스트림으로부터, 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림과, 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림을 분리하기 위한 제1 증류 컬럼; 상기 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림으로부터, 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림과, 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림 및 제2 증류 컬럼 제2 하부 배출 스트림을 분리하기 위한 제2 증류 컬럼; 상기 제2 증류 컬럼의 일측에 위치하며, 상기 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림과, 상기 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림을 열교환 시키기 위한 제1 열교환기; 및 상기 제2 증류 컬럼의 상부의 일측에 위치하며, 상기 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림을 응축시키기 위한 제4 열교환기를 포함하고, 제1 열교환기를 통과하여 제1 증류 컬럼으로 환류되는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림의 유량(R1)과, 제4 열교환기를 통과하여 제2 증류 컬럼으로 환류되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림의 유량(R2)은 상기 수학식 1을 만족하는 것인 라피네이트-2의 정제장치를 제공한다.

발명의 효과

본 발명에 따른 라피네이트-2의 정제방법에 따라, 라피네이트-2를 정제하는 경우, 고순도로 1-부텐을 회수함과 동시에, 라피네이트-2 정제 공정의 운전 에너지를 절감할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 C4 혼합물의 정제 공정에 있어서, 일반적인 정제 단계에 대한 공정 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 라피네이트-2의 정제방법에 대한 공정 흐름도이다.

도 3은 본 발명의 비교예에 따른 방향족 탄화수소 화합물 회수 방법에 대한 공정 흐름도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 라피네이트-2의 정제방법에서 K 값에 따른 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)의 에너지 공급 열량(Q_c), 제2 증류 컬럼의 에너지 필요 열량(Q_r) 및 전체 에너지 열량의 변화량(Total Q)에 대한 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 라피네이트-2의 정제방법에서 K 값에 따른 제1 열교환기의 미응축 열량(Q_{nc}), 제4 열교환기의 응축 필요 열량(Q_{LP}) 및 제1 열교환기의 에너지 회수 열량(Q_{HX})의 변화량에 대한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 라피네이트-2의 정제방법에서 K 값에 따른 1-부텐의 순도의 변화량에 대한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명의 설명 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는, 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.

본 발명에서 용어 '탄화수소 화합물'은 탄소 및 수소만으로 분자를 형성하는 화합물을 의미하는 것일 수 있다.

- [0024] 본 발명에서 용어 'C숫자'는, 탄화수소 화합물이 숫자로 기재된 수만큼의 탄소수를 갖는 것을 의미하는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명에서 용어 '스트림(stream)'은 공정 내 유체(fluid)의 흐름을 의미하는 것일 수 있고, 또한, 배관 내에서 흐르는 유체 자체를 의미하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 '스트림'은 각 장치를 연결하는 배관 내에서 흐르는 유체 자체 및 유체의 흐름을 동시에 의미하는 것일 수 있다. 또한, 상기 유체는 기체(gas)를 의미할 수 있다.
- [0027] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0028] 본 발명에 따른 라피네이트-2의 정제방법은, 1-부텐, n-부탄 및 이소부텐을 포함하는 시판되는 모든 C4 탄화수소 화합물의 혼합물로부터 유래된 라피네이트-2를 정제하는데 이용될 수 있다. 구체적인 예로, 상기 라피네이트-2는 정련기, 크래커(스팀 크래커, 켓 크래커 등), 피셔-트롭쉬 합성, 부탄의 탈수소화, 선형 부텐의 골격 이성체화 및 올레핀의 복분해 반응에 의해 수득되는 것일 수 있다.
- [0029] 구체적인 예로, 본 발명에 따른 라피네이트-2의 정제방법은, 나프타 열분해(스팀 크래커)의 일부로서, 나프타 열분해 생성물 중 C4 탄화수소 화합물의 혼합물(Raw C4)로부터 유래된 라피네이트-2에서 1-부텐을 고순도로 회수하기 위한 라피네이트-2의 정제방법일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 나프타 열분해는 나프타, 재순환 C2 및 C3 탄화수소 화합물 등을 각각 공급 원료로 투입하여, 각각의 열분해로에서 열분해를 실시하는 단계(S1, 미도시); 각각의 열분해로에서 열분해되어 수소 및 탄화수소 화합물을 포함하는 열분해 가스를 냉각하는 단계(S2, 미도시); 냉각된 열분해 가스를 압축하는 단계(S3, 미도시); 및 열분해 압축 스트림을 정제하는 단계(S4, 미도시)를 포함하여 실시될 수 있다.
- [0031] 구체적으로, 상기 열분해 단계(S1)는 나프타를 공급 원료로 하는 액상의 분해 공정, 에탄 및 프로판 등과 같은 재순환 C2 및 C3 탄화수소 화합물을 공급 원료로 하는 기상의 분해 공정 등을 포함하는 것일 수 있다.
- [0032] 상기 냉각 단계(S2)는 상기 열분해 단계(S1)의 각각의 열분해로에서 생성된 열분해 가스를 냉각탑에서 냉각시키는 냉각 공정을 포함하는 것일 수 있다.
- [0033] 상기 압축 단계(S3)는 상기 냉각 단계(S2)에서 냉각된 열분해 스트림을 정제하기 위해 2개 또는 그 이상의 압축 기로부터 다단 압축을 통해 압축시키는 압축 공정을 포함하는 것일 수 있다.
- [0034] 상기 정제 단계(S4)는 상기 압축 단계(S3)에서 압축되어 배출되는 열분해 압축 스트림으로부터 생성물 및 부산물을 수득하기 위한 정제 공정을 포함하는 것일 수 있다.
- [0035] 즉, 본 발명에 따른 라피네이트-2의 정제방법은, 상기 정제 단계(S4)의 일부로서, 상기 정제 단계(S4)에서 나프타 열분해 생성물 중, 선분리된 C4 탄화수소 화합물의 혼합물(Raw C4)로부터 유래된 라피네이트-2에서 1-부텐을 회수하기 위한 방법일 수 있다.
- [0036] 이와 관련하여, 나프타 열분해 생성물 중 C4 탄화수소 화합물의 혼합물로부터 C4 탄화수소 화합물을 분리하는 공정을 도 1의 공정 흐름도에 나타내었다.
- [0037] 도 1의 공정 흐름도에 따르면, C4 탄화수소 화합물의 혼합물(Raw C4)의 분리는, C4 탄화수소 화합물의 혼합물(raw C4)에서 추출 또는 추출 증류에 의해 부타디엔을 분리하는 단계(S5); 라피네이트-1을 메탄올과 반응시켜, 메틸 t-부틸 에테르(methyl tertiary butyl ether, MTBE)를 통해 이소부텐을 분리하는 단계(S6); 라피네이트-2에서 1-부텐을 회수하는 단계(S7); 중질 라피네이트-3으로부터 2-부텐을 분리하는 단계(S8); 및 라피네이트-4에 수소첨가반응(S9)을 실시하여, 액화석유가스(Liquefied Petroleum Gas, LPG)를 회수하는 단계를 포함하여 실시될 수 있다.
- [0038] 여기서, 상기 (S7) 단계를 실시함에 있어서, 종래의 라피네이트-2의 정제방법에 따르면, 도 3에 나타난 바와 같이, 상기 (S6) 단계에서 분리된 라피네이트-2 공급 스트림(Feed)은 제1 증류 컬럼(10)으로 공급된다. 라피네이트-2 공급 스트림(Feed)은 제1 증류 컬럼(10)에서 경질 라피네이트-3을 포함하는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)과, 1-부텐 및 중질 라피네이트-3을 포함하는 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림(BS10)으로 분리된다.
- [0039] 여기서 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)은 제2 열교환기(H20)를 통과하고, 제2 열교환기(H20)를 통과한 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US14)의 일부(US15)는 제1 증류 컬럼(10)으로 환류되고, 나머지(US16)는 경질

라피네이트-3으로서 회수된다. 또한, 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림(BS10)은 제3 열교환기(H30)를 통과하고, 제3 열교환기(H30)를 통과한 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림의 일부(BS11)는 제1 증류 컬럼(10)으로 환류되고, 나머지(BS12)는 제2 증류 컬럼(20)으로 공급된다.

[0040] 제2 증류 컬럼(20)으로 공급된 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림의 나머지(BS12)는, 제2 증류 컬럼(20)에서, 1-부텐을 포함하는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US20)과, 중질 라피네이트-3을 포함하는 제2 증류 컬럼 하부 배출 스트림(BS20)으로 회수된다.

[0041] 이 때, 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US20)은 제4 열교환기(H40)를 통과하고, 제4 열교환기(H40)를 통과한 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US21)의 일부(US22)는 제2 증류 컬럼(20)으로 환류되고, 나머지(US23)은 1-부텐으로서 회수된다. 또한, 제2 증류 컬럼 하부 배출 스트림(BS20)은 제5 열교환기(H50)를 통과하고, 제5 열교환기(H50)를 통과한 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림의 일부(BS22)는 제2 증류 컬럼(20)으로 환류되고, 나머지(BS23)은 중질 라피네이트-3으로서 회수된다.

[0042] 그러나, 상기와 같은 종래의 라피네이트-2의 정제방법에 의해, 라피네이트-2를 정제하는 경우, 라피네이트-2 공급 스트림(Feed)으로부터 분리되는 1-부텐(비점 -6.24°C)은, 라피네이트-2의 정제 공정에서 분리되는 이소부탄(비점 -11.72°C) 및 n-부탄(비점 -0.5°C)과 비점의 차이가 작기 때문에, 제1 증류 컬럼(10) 및 제2 증류 컬럼(20)의 운전 시, 제2 열교환기(H20), 제3 열교환기(H30), 제4 열교환기(H40) 및 제5 열교환기(H50)에 공급되는 열에너지의 에너지 소비가 큰 문제가 있다.

[0043] 반면, 본 발명에 따른 라피네이트-2의 정제방법은 라피네이트-2 공급 스트림(Feed)을 제1 증류 컬럼(10)으로 공급하여, 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)과, 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림(BS10)을 분리하는 단계; 및 상기 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림(BS10, BS12)을 제2 증류 컬럼(20)으로 공급하여, 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US20)과, 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림(BS24) 및 제2 증류 컬럼 제2 하부 배출 스트림(BS21)을 분리하는 단계를 포함하고, 상기 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)은 제1 열교환기(H10)를 통과하여 일부는 회수(US13)되며, 나머지는 제1 증류 컬럼(10)으로 환류(US12)되고, 상기 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US20)은 제4 열교환기(H40)를 통과하여 일부는 회수(US23)되며, 나머지는 제2 증류 컬럼(20)으로 환류(US22)되고, 상기 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림(BS24)은 제1 열교환기(H10)를 통과하여 제2 증류 컬럼(20)으로 환류(BS25)되며, 제1 열교환기(H10)를 통과하여 제1 증류 컬럼(10)으로 환류되는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US12)의 유량(R1)과, 제4 열교환기(H40)를 통과하여 제2 증류 컬럼(20)으로 환류되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US22)의 유량(R2)은 하기 수학적 식 1을 만족하는 것을 특징으로 한다.

[0044] [수학적 식 1]

[0045] $0.82 \leq K \leq 1.42$

[0046] 상기 수학적 식 1에서, $K = (R2)/(R1)$ 이다.

[0047] 본 발명에 따라 라피네이트-2를 정제하는 경우, 1-부텐을 고순도로 회수함과 동시에, 라피네이트-2 정제 공정의 운전 에너지를 절감할 수 있는 효과가 있다.

[0048] 도 2를 참조하여, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 라피네이트-2 공급 스트림(Feed)은 상기 (S6) 단계에 의해 라피네이트-1로부터 이소부텐이 분리된 라피네이트-2 공급 스트림(Feed)일 수 있다.

[0050] 구체적인 예로, 상기 라피네이트-2 공급 스트림(Feed)은 n-부탄, 이소부탄, 1-부텐, 이소부텐 및 2-부텐을 포함하는 것일 수 있다. 이와 관련하여, 상기 (S6) 단계에서 이소부텐이 메틸 t-부틸 에테르로 분리될 때, 일부가 라피네이트-2 공급 스트림(Feed) 내 잔류할 수 있다. 그러나, 이렇게 라피네이트-2 공급 스트림(Feed) 내 잔류하는 이소부텐(비점 -6.9°C)은 1-부텐(비점 -6.24°C)과 비점이 거의 동일하여, 라피네이트-2의 정제 시, 1-부텐과 분리가 어렵기 때문에, 라피네이트-2 공급 스트림(Feed) 내 이소부텐의 함량이 증가하는 경우, 1-부텐의 순도가 저하되는 문제가 있다.

[0051] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 라피네이트-2의 정제방법에서, 상기 라피네이트-2 공급 스트림(Feed)에 포함되는 1-부텐 및 이소부텐의 중량비(1-부텐:이소부텐)는 1:0.006 이하인 것일 수 있다. 위와 같이 라피네이트-2 공급 스트림(Feed) 내 이소부텐의 함량을 조절하여 라피네이트-2 공급 스트림(Feed)으로 공급하는 경우, 1-부텐의 순도를 향상시키는 효과가 있다. 이 때, 상기 이소부텐의 함량은 상기 (S6) 단계에서 조절될 수 있다.

- [0053] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 증류 컬럼(10)은 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)과, 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림(BS10)을 분리하기 위한 증류 컬럼으로, 이중 효과 증류 컬럼(Double effect distillation column, DEC)일 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)은 제1 증류 컬럼(10)의 상부로부터 배출된 후, 제1 열교환기(H10)를 통과한다. 이 때, 상기 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)은, 제1 열교환기(H10)를 동시에 통과하는 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림(BS24)과 열교환을 실시하게 된다. 이 경우, 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)이 함유하는 열에너지를 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림(BS24)에 공급 및 전달하게 된다. 이에 따라 열에너지를 공급한 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림, 즉 제1 열교환기(H10)를 통과한 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US11)은, 이를 응축시키기 위한 별도의 제2 열교환기(H20)를 통과할 필요가 없고, 이에 따라 제2 열교환기(H20)에서 소모되는 열에너지를 저감시키는 효과가 있다. 또한, 열에너지를 전달받은 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림, 즉 제1 열교환기(H10)를 통과한 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림(BS25)은 제2 증류 컬럼(20)으로 환류되면서, 제2 증류 컬럼(20)의 운전 시, 제5 열교환기(H50)에서 소모되는 열에너지를 저감시키는 효과가 있다.
- [0055] 즉, 본 발명의 라피네이트-2의 정제방법에 따라, 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)과 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림(BS24)을 제1 열교환기(H10)에서 열교환시키는 경우, 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)으로부터 열에너지를 회수하여 공정 내에서 재이용하는 것이 가능하고, 이에 따라 라피네이트-2 정제 공정 전체의 운전 에너지를 절감할 수 있는 효과가 있다.
- [0056] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)은 경질 라피네이트-3을 포함하는 것일 수 있다.
- [0057] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 열교환기(H10)를 통과한 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US11) 중에서도, 그 일부(US13)는 경질 라피네이트-3으로 회수되고, 나머지(US12)는 제1 증류 컬럼(10)으로 환류(US12)되는 것일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 경질 라피네이트-3은 이소부탄을 포함하는 것일 수 있다.
- [0058] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림(BS10)은 제2 증류 컬럼(20) 공급 스트림으로서, 제2 증류 컬럼(20)에 공급될 수 있다. 이 때, 상기 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림(BS10)은 제3 열교환기(H30)를 통과하여, 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림의 일부(BS11)는 제1 증류 컬럼(10)으로 환류되고, 나머지(BS12)가 제2 증류 컬럼(20)에 공급 스트림으로서 공급될 수 있다.
- [0059] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림(BS10)은 1-부텐 및 중질 라피네이트-3을 포함하는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 제2 증류 컬럼(20)으로 공급되는 상기 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림(BS10, BS12)는 n-부탄, 1-부텐 및 2-부텐을 포함하는 것일 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 증류 컬럼(20)은 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US20)과, 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림(BS24) 및 제2 증류 컬럼 제2 하부 배출 스트림(BS21)을 분리하기 위한 증류 컬럼으로, 이중 효과 증류 컬럼(Double effect distillation column, DEC)일 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US20)은 1-부텐을 포함하는 것일 수 있고, 구체적인 예로 1-부텐을 회수하기 위한 스트림일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US20)은 제4 열교환기(H40)를 통과할 수 있고, 제4 열교환기(H40)를 통과한 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US21) 중에서도, 그 일부(US23)는 1-부텐으로 회수되고, 나머지(US22)는 제2 증류 컬럼(20)으로 환류되는 것일 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US20), 구체적으로, 제4 열교환기(H40)를 통과한 후, 회수되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림의 일부(US23)는 1-부텐을 99.0 중량% 이상 포함하는 것일 수 있고, 이 범위 내에서 1-부텐의 높은 순도의 확보가 가능한 효과가 있다.
- [0063] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 증류 컬럼 제2 하부 배출 스트림(BS21)은 중질 라피네이트-3을 포함하는 것일 수 있고, 구체적인 예로 중질 라피네이트-3을 회수하기 위한 스트림일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 증류 컬럼 제2 하부 배출 스트림(BS21)은 제5 열교환기(H50)를 통과할 수 있고, 제5 열교환기(H50)를 통과한 제2 증류 컬럼 제2 하부 배출 스트림의 일부(BS23)는 중질 라피네이트-3으로 회수되고,

나머지(BS22)는 제2 증류 컬럼(20)으로 환류되는 것일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 증질 라피네이트-3은 n-부탄 및 2-부텐을 포함하는 것일 수 있고, 상기 2-부텐은 시스-2-부텐 및 트랜스-2-부텐을 포함하는 것일 수 있다.

[0064] 즉, 본 발명의 라피네이트-2의 정제방법에 따르면, 상기 제2 증류 컬럼(20)은 하부 배출 스트림으로서, 제1 열교환기(H10)를 통해 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)으로부터 열에너지를 전달 및 제2 증류 컬럼(20)에 공급하기 위한 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림(BS24)과, 증질 라피네이트-3을 회수하기 위한 제2 증류 컬럼 제2 하부 배출 스트림(BS21)을 동시에 분리 및 배출할 수 있다. 이 경우, 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림(BS24)이 제1 열교환기(H10)를 지속적으로 통과하면서 환류되어 제2 증류 컬럼(20)에 열에너지를 전달하면서도, 동시에 제2 증류 컬럼 제2 하부 배출 스트림(BS21)으로 증질 라피네이트-3을 회수하는 것이 가능한 효과가 있다.

[0066] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1 열교환기(H10)를 통과하여 제1 증류 컬럼(10)으로 환류되는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US12)의 유량(R1)과, 제4 열교환기(H40)를 통과하여 제2 증류 컬럼(20)으로 환류되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US22)의 유량(R2)은 하기 수학적 식 1을 만족하는 것일 수 있다.

[0067] [수학적 식 1]

[0068] $0.82 \leq K \leq 1.42$

[0069] 상기 수학적 식 1에서, $K = (R2)/(R1)$ 이다.

[0070] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 K는, 상기 수학적 식 1에 나타난 바와 같이, 제1 열교환기(H10)를 통과하여 제1 증류 컬럼(10)으로 환류되는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US12)의 유량(R1)에 대한, 제4 열교환기(H40)를 통과하여 제2 증류 컬럼(20)으로 환류되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US22)의 유량(R2)의 유량비일 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 K의 값은 제1 증류 컬럼(10) 및 제2 증류 컬럼(20)을 이용한 이중 효과 증류 컬럼의 운전 시, 제1 증류 컬럼(10) 및 제2 증류 컬럼(20) 각각의 상부에서 환류되는 스트림의 유량을 유기적으로 조절하여, 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)으로부터 에너지를 회수하고, 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US20)에 공급되는 에너지를 저장시키기 위해 조절되는 것일 수 있다.

[0072] 이와 관련하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 라피네이트-2의 정제방법으로 제1 증류 컬럼(10) 및 제2 증류 컬럼(20)을 이중 효과 증류 컬럼으로 운전할 때, 라피네이트-2의 정제 시, K 값의 조절에 따른 에너지 변화량을 도 4 내지 6에 나타내었다.

[0073] 도 4를 참조하면, K 값이 0.82 미만인 경우, 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)의 에너지 공급 열량(Qc), 즉 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)으로부터 제1 열교환기(H10)에서 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림(BS24)에 열교환에 의해 열 에너지를 공급한 열량, 제2 증류 컬럼(20)의 에너지 필요 열량(Qr), 즉 제2 증류 컬럼(20)을 운전하기 위한 열 에너지보다 크기 때문에, 전체 에너지 열량(Total Q)는 일정한 값을 유지하는 것을 확인할 수 있다. 또한, K 값이 0.82 이상인 경우, 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)의 에너지 공급 열량(Qc)은 일정하게 유지되나, 제2 증류 컬럼(20)의 에너지 필요 열량(Qr)은 계속하여 증가하기 때문에, 전체 에너지 열량(Total Q)도 함께 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0074] 이를 바탕으로, 도 5를 참조하면, K 값이 0.82 미만인 경우, 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)의 에너지 공급 열량(Qc)이 제2 증류 컬럼(20)의 에너지 필요 열량(Qr) 보다 크기 때문에, 제1 열교환기(H10)에서 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)이 응축되지 않은 미응축 열량(Q_{NC})이 발생하게 되는 것을 확인할 수 있다. 이는, 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)이 제1 열교환기(H10)에서 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림(US24)에 열교환에 따른 열 에너지를 모두 전달하지 못한 것을 의미하고, 이에 따라 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)이 완전히 응축되지 않아 공정 운전이 불안정해지는 문제가 있다. 또한, 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)의 에너지 공급 열량(Qc)이 제2 증류 컬럼(20)의 에너지 필요 열량(Qr)으로 공급되어 회수되는 제1 열교환기(H10)의 에너지 회수 열량(Q_{HX})은, 제1 열교환기(H10)의 미응축 열량(Q_{NC})이 발생하는 만큼 로스(loss)가 발생하게 된다.

[0075] 한편, K 값이 0.82 이상인 경우, 제2 증류 컬럼(20)의 에너지 필요 열량(Qr)이 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림

(US10)의 에너지 공급 열량(Q_c) 보다 크기 때문에, 제1 열교환기(H10)의 미응축 열량(Q_{nc})은 발생하지 않게 된다. 그러나, 제4 열교환기(H40)를 통과하여 제2 증류 컬럼(20)으로 환류되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US22)의 유량(R2)이 증가하기 때문에, 제4 열교환기(H40)의 응축 필요 열량(Q_p)은 계속하여 증가하게 된다.

[0076] 따라서, K 값이 0.82 이상인 경우, 일정하게 유지되는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)의 에너지 공급 열량(Q_c)으로부터 제2 증류 컬럼(20)의 에너지 필요 열량(Q_r)으로 공급되어 회수되는 제1 열교환기(H10)의 에너지 회수 열량(Q_{hx})은 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)의 에너지 공급 열량(Q_c)과 마찬가지로 일정하게 유지되는데 반면, 제4 열교환기(H40)의 응축 필요 열량(Q_p)은 계속하여 증가하여, K 값이 1.62 이상일 때는, 제1 열교환기(H10)의 에너지 회수 열량(Q_{hx}) 보다 제4 열교환기(H40)의 응축 필요 열량(Q_p)이 더욱 증가하여 오히려 전체 에너지 열량(Total Q)을 증가시키는 문제가 있다.

[0077] 또한, 도 6을 참조하면, K 값이 0.82 미만인 경우, 제4 열교환기(H40)를 통과한 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림의 일부(US23)가 생성물(Prod.)인 1-부텐의 순도를 목표 순도(Spec.)인 99.0 중량% 미만으로 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0078] 따라서, 도 4 내지 6에 나타난 바와 같이, 제1 열교환기(H10)를 통과하여 제1 증류 컬럼(10)으로 환류되는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US12)의 유량(R1)과, 제4 열교환기(H40)를 통과하여 제2 증류 컬럼(20)으로 환류되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US22)의 유량(R2)은 상기 수학식 1을 만족하는 범위 내에서, 제1 증류 컬럼(10) 및 제2 증류 컬럼(20)을 이중 효과 증류 컬럼으로 운전하면서도, 고순도로 1-부텐을 회수함과 동시에, 라피네이트-2 정제 공정의 운전 에너지를 효과적으로 절감할 수 있는 효과가 있다.

[0079] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1 열교환기(H10)를 통과하여 제1 증류 컬럼(10)으로 환류되는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US12)의 유량(R1)과, 제4 열교환기(H40)를 통과하여 제2 증류 컬럼(20)으로 환류되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US22)의 유량(R2)은 하기 수학식 2를 만족하는 것일 수 있다.

[0080] [수학식 2]

[0081] $0.82 \leq (R2/R1) \leq 1.12$

[0082] 이 경우, 도 4 내지 6에 나타난 바와 같이, 고순도로 1-부텐을 회수하는 것은 물론, 라피네이트-2 정제 공정의 전체 운전 에너지를 더욱 절감할 수 있는 효과가 있다.

[0083] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 열교환기(H10)를 통과하여 제1 증류 컬럼(10)으로 환류되는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US12)의 유량(R1) 및 상기 제4 열교환기(H40)를 통과하여 제2 증류 컬럼(20)으로 환류되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US22)의 유량(R2)은 각각 라피네이트-2 공급 스트림(Feed)의 조성 및 공급 유량에 따라 변화될 수 있다. 또한, 상기 제1 열교환기(H10)를 통과하여 제1 증류 컬럼(10)으로 환류되는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US12)의 유량(R1)의 값 및 상기 제4 열교환기(H40)를 통과하여 제2 증류 컬럼(20)으로 환류되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US22)의 유량(R2)의 값은, 상기 수학식 1을 만족하는 것이라면, 제한되지 않는다. 즉, 상기 유량의 값과 관계없이, 유량이 상기 수학식 1을 만족하는 것이라면, 동일한 라피네이트-2 공급 스트림(Feed)의 조성 및 공급 유량을 이용하는 종래의 라피네이트-2의 공정 대비 고순도로 1-부텐을 회수함과 동시에, 라피네이트-2 정제 공정의 운전 에너지를 효과적으로 절감할 수 있는 효과가 있다.

[0085] 또한, 본 발명의 라피네이트-2의 정제방법은 상기 제1 열교환기(H10)를 이용하여 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)으로부터 공정 내 열에너지를 회수하여 재이용함과 동시에, 상기 제1 증류 컬럼(10)의 상부 압력은 제2 증류 컬럼(20)의 상부 압력 보다 7.7 kgf/cm^2 이상 높은 것일 수 있다.

[0086] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1 증류 컬럼(10)의 상부 압력이 제2 증류 컬럼(20)의 상부 압력 보다 7.7 kgf/cm^2 이상 높은 압력으로 운전되는 경우, 이중 효과 증류에 따라 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)의 응축 온도가 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림(BS24)를 가열하기에 충분한 온도를 가질 수 있는 효과가 있다.

[0087] 구체적인 예로, 본 발명에 따른 라피네이트-2의 정제방법은 제1 증류 컬럼(10)에서 경질 라피네이트-3을 먼저 분리(Light End Cut)하고, 제2 증류 컬럼(20)에서 1-부텐 및 중질 라피네이트-3을 분리(Heavy End Cut)하기 때문에, 제1 증류 컬럼(10)이 이소부탄(비점 -11.72°C)을 포함하는 경질 라피네이트-3을 분리하기 위한 운전 조

건으로 운전되고, 제2 증류 컬럼(20)이 1-부텐(비점 -6.24°C)과, n-부탄(비점 -0.5°C), 트랜스-2-부텐(비점 0.88°C) 및 시스-2-부텐(비점 3.72°C)을 포함하는 중질 라피네이트-3을 분리하기 위한 운전 조건으로 운전된다.

[0088] 따라서, 제1 증류 컬럼(10)에서 중질 라피네이트-3을 분리(Heavy End Cut)하고, 제2 증류 컬럼(20)에서 1-부텐 및 경질 라피네이트-3을 분리(Light End Cut)하는 경우와 비교할 때, 제1 증류 컬럼(10)의 상부 압력이 제2 증류 컬럼(20)의 상부 압력 보다 7.7 kgf/cm^2 이상 높은 경우에는, 라피네이트-2 내에서 가장 낮은 비점을 갖는 이소부탄을 포함하는 경질 라피네이트-3을 회수하기 위한 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)으로부터 열에너지를 회수하여, 제2 증류 컬럼(20)으로 공급하기 위한 열교환을 원활히 실시할 수 있는 효과가 있다.

[0089] 따라서, 본 발명의 라피네이트-2의 정제방법에 따르면, 상기 제1 열교환기(H10)를 구비함과 동시에, 제1 증류 컬럼(10)의 상부 압력과 제2 증류 컬럼(20)의 상부 압력의 차이가 상기 7.7 kgf/cm^2 이상으로 유지되어 운전할 수 있다.

[0090] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 증류 컬럼(10)의 상부 압력과 제2 증류 컬럼(20)의 상부 압력의 차이에 더하여, 상기 제2 증류 컬럼(20)의 상부 압력은 4.8 kgf/cm^2 이상, 또는 4.8 kgf/cm^2 일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 증류 컬럼(20)의 상부 압력 범위 내에서 냉각수(Cold Water)의 원활한 사용이 가능하여 제2 증류 컬럼(20)의 운전 시 냉매 비용을 절감할 수 있어, 에너지 비용을 절감하는 효과가 있다.

[0091] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 증류 컬럼(10) 및 제2 증류 컬럼(20)의 각 상부 압력 및 온도는, 제1 증류 컬럼(10) 및 제2 증류 컬럼(20)의 각각의 상부로부터 상부 배출 스트림이 배출되는 배출구에서의 압력 및 온도를 의미할 수 있고, 상기 제1 증류 컬럼(10) 및 제2 증류 컬럼(20)의 각 하부 압력 및 온도는, 제1 증류 컬럼(10) 및 제2 증류 컬럼(20)의 각각의 하부로부터 하부 배출 스트림이 배출되는 배출구에서의 압력 및 온도를 의미할 수 있다.

[0092] 위와 같이, 본 발명에 따른 라피네이트-2의 정제방법에 따라, 라피네이트-2를 정제하는 경우, 고순도로 1-부텐을 회수함과 동시에, 라피네이트-2 정제 공정의 운전 에너지를 절감할 수 있는 효과가 있다.

[0094] 또한, 본 발명은 상기 라피네이트-2의 정제방법을 실시하기 위한 라피네이트-2의 정제장치를 제공한다.

[0095] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 라피네이트-2의 정제장치는, 라피네이트-2 공급 스트림(Feed)으로부터, 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)과, 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림(BS10)을 분리하기 위한 제1 증류 컬럼(10); 상기 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림(BS10)으로부터, 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US20)과, 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림(BS24) 및 제2 증류 컬럼 제2 하부 배출 스트림(BS21)을 분리하기 위한 제2 증류 컬럼(20); 상기 제2 증류 컬럼(20)의 일측에 위치하며, 상기 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)과, 상기 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림(BS24)을 열교환 시키기 위한 제1 열교환기(H10); 및 상기 제2 증류 컬럼(20)의 상부의 일측에 위치하며, 상기 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US20)을 응축시키기 위한 제4 열교환기(H40)를 포함하고, 제1 열교환기(H10)를 통과하여 제1 증류 컬럼(10)으로 환류되는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US12)의 유량(R1)과, 제4 열교환기(H40)를 통과하여 제2 증류 컬럼(20)으로 환류되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US22)의 유량(R2)은 하기 수학적 1을 만족하는 것일 수 있다.

[0096] [수학적 1]

[0097] $0.82 \leq (R2/R1) \leq 1.42$

[0098] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 열교환기(H10)는 상기 제2 증류 장치(20)의 하부의 일측에 위치하는 것일 수 있고, 구체적인 예로, 상기 제2 증류 장치(20)의 하부의 전단에 위치하는 것일 수 있다.

[0099] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 라피네이트-2의 정제장치는, 상기 제1 증류 컬럼(10)의 하부의 일측에 위치하는 제3 열교환기(H30) 및 상기 제2 증류 컬럼(20)의 하부의 일측에 위치하는 제5 열교환기(H50)를 포함하는 것일 수 있다.

[0100] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제3 열교환기(H30)은, 제1 증류 컬럼 하부 배출 스트림(BS10)을 재가열하기 위한 리보일러일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제5 열교환기(H50)은, 제2 증류 컬럼 제2 하부 배출 스트림(BS21)을 재가열하기 위한 리보일러일 수 있다.

[0101] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 라피네이트-2의 정제장치는, 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)을 응축시키기 위한 별도의 열교환기를 포함하지 않는 것일 수 있다. 상기 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)은 제1 열교환기(H10)를 통해, 제2 증류 컬럼 제1 하부 배출 스트림(BS21)과 열교환을 실시함으로써 응축이 실시될 수 있어, 별도의 응축을 위한 콘덴서를 필요로 하지 않을 수 있다.

[0102] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 라피네이트-2의 정제장치는, 상기 제1 열교환기를 통과하여 제1 증류 컬럼으로 환류되는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림의 유량(R1) 및 상기 제4 열교환기를 통과하여 제2 증류 컬럼으로 환류되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림의 유량(R2)을 제어하기 위한 유량 제어 장치를 포함하는 것일 수 있다. 상기 유량 제어 장치는 상기 (R1) 및 (R2)의 유량을 측정하고, 이를 상기 수학식 1의 범위 내로 조절하기 위한 제어 수단을 포함할 수 있다. 또한, 상기 유량 제어 장치는 라피네이트-2의 정제장치의 내부에 구비된 것일 수 있고, 또는 상기 (R1) 및 (R2)의 유량을 측정하기 위한 수단과 연결되어 라피네이트-2의 정제장치의 외부에 구비된 것일 수 있다.

[0103] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 라피네이트-2의 정제장치는, 상기 라피네이트-2의 정제방법을 실시하기 위한 것으로, 도 2에 나타낸 공정 흐름도 상의 공정을 실시하기 위해, 각 스트림을 제1 증류 컬럼(10), 제2 증류 컬럼(20) 및 각 열교환기(H10, H30, H40, H50)에 공급 및 이송, 또는 제1 증류 컬럼(10), 제2 증류 컬럼(20) 및 각 열교환기(H10, H30, H40, H50)로부터 회수하기 위한 배관을 포함하는 것일 수 있다.

[0104] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 라피네이트-2의 정제장치는, 상기 라피네이트-2의 정제방법을 실시하기 위한 것으로, 앞서 기재한 라피네이트-2의 정제방법의 운전 조건 및 스트림에 따라 운전될 수 있다.

[0106] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 통상의 기술자에게 있어서 명백한 것이며, 이들 만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0108] 실험예

[0109] 실시예 1 내지 3

[0110] 도 2에 도시된 공정 흐름도에 대하여, ASPENTECH 社の ASPEN Plus 시뮬레이터를 이용하여, 공정을 시뮬레이션하였다. 상기 시뮬레이션 시, 라피네이트-2 공급 스트림(Feed)은 하기 표 1에 기재된 조성을 갖는 라피네이트-2를 이용하였다.

[0111] K 값(제4 열교환기(H40)를 통과하여 제2 증류 컬럼(20)으로 환류되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US22)의 유량(R2)/제1 열교환기(H10)를 통과하여 제1 증류 컬럼(10)으로 환류되는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US12)의 유량(R1)); 제1 증류 컬럼(10)의 상부 압력 및 상부 온도; 제2 증류 컬럼(20)의 상부 압력 및 하부 온도; 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)의 에너지 공급 열량(Q_c); 미응축 열량(Q_{nc}); 제3 열교환기(H30)에서 이용되는 리보일러 열량; 제4 열교환기(H40)의 응축 필요 열량(Q_{hp}); 제5 열교환기(H50)에서 이용되는 리보일러 열량; 제1 열교환기(H10)의 에너지 회수 열량(Q_{hx}); 전체 에너지 열량(Total Q); 및 아래의 비교예 1의 전체 에너지 열량(Total Q) 대비 전체 에너지 열량(Total Q)의 에너지 절감율을 하기 표 2에 나타내었다.

[0112] 또한, 각 공정에 의해 회수되는 1-부텐이, 순도 99.0 중량% 이상으로 회수되는 경우 ○, 순도 99.0 중량% 미만으로 회수되는 경우 X로 구분하여 표 2에 함께 나타내었다.

표 1

구분	비점(℃)	질량 분율(질량%)
C3 탄화수소 화합물	-42.04	0.48
이소부탄	-11.72	7.09
1-부텐	-6.24	43.73
이소부텐	-6.90	0.25
n-부탄	-0.50	22.08
트랜스-2-부텐	0.88	17.77

시스-2-부텐	3.72	8.17
C5 탄화수소 화합물	36.07	0.42

표 2

구분			실시예		
			1	2	3
K(R2/R1)			0.82	1.12	1.42
제1 증류 컬럼(10)	상부 압력	(kgf/cm ²)	12.5	12.5	12.5
	상부 온도	(℃)	77.9	77.9	77.9
	Qc 열량	(Gcal/hr)	5.58	5.58	5.58
	Q _{NC} 열량	(Gcal/hr)	0	0	0
	리보일러 열량	(Gcal/hr)	5.94	5.94	5.94
제2 증류 컬럼(20)	상부 압력	(kgf/cm ²)	4.8	4.8	4.8
	하부 온도	(℃)	61.9	61.9	61.9
	Q _{LP} 열량	(Gcal/hr)	0.05	2.07	4.09
	리보일러 열량	(Gcal/hr)	5.63	7.65	9.67
에너지 사용량 비교	Q _{HX} 열량	(Gcal/hr)	5.58	5.58	5.58
	Total Q 열량	(Gcal/hr)	5.99	8.01	10.03
	절감율	(%)	41.40	21.65	1.89
회수된 1-부텐의 순도			○	○	○

비교예 1 내지 4

도 2 및 3에 도시된 공정 흐름도에 대하여, ASPENTECH 社의 ASPEN Plus 시뮬레이터를 이용하여, 공정을 시뮬레이션 하였다. 상기 시뮬레이션 시, 비교예 1 내지 3의 라피네이트-2 공급 스트림(Feed)은 상기 표 1에 기재된 조성을 갖는 라피네이트-2를 이용하였다.

이 때, 비교예 1은 도 3에 도시된 공정 흐름도에 대하여 시뮬레이션 하였으며, K 값(제4 열교환기(H40)를 통과하여 제2 증류 컬럼(20)으로 환류되는 제2 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US22)의 유량(R2)/제1 열교환기(H10)를 통과하여 제1 증류 컬럼(10)으로 환류되는 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US12)의 유량(R1)); 제1 증류 컬럼(10)의 상부 압력 및 상부 온도; 제2 증류 컬럼(20)의 상부 압력 및 하부 온도; 제1 증류 컬럼 상부 배출 스트림(US10)의 에너지 공급 열량(Qc) (단, 비교예 1은 제2 열교환기(H20)에서 이용되는 콘덴서 열량); 미응축 열량(Q_{NC}); 제3 열교환기(H30)에서 이용되는 리보일러 열량; 제4 열교환기(H40)의 응축 필요 열량(Q_{LP}); 제5 열교환기(H50)에서 이용되는 리보일러 열량; 제1 열교환기(H10)의 에너지 회수 열량(Q_{HX}); 전체 에너지 열량(Total Q); 및 아래의 비교예 1의 전체 에너지 열량(Total Q) 대비 전체 에너지 열량(Total Q)의 에너지 절감율을 하기 표 3에 나타내었다.

또한, 각 공정에 의해 회수되는 1-부텐이, 순도 99.0 중량% 이상으로 회수되는 경우 ○, 순도 99.0 중량% 미만으로 회수되는 경우 X로 구분하여 표 3에 함께 나타내었다.

표 3

구분			비교예			
			1	2	3	4
K(R2/R1)			-	0.62	0.72	1.62
제1 증류 컬럼(10)	상부 압력	(kgf/cm ²)	5.9	12.5	12.5	12.5
	상부 온도	(℃)	48.9	77.9	77.9	77.9
	Qc 열량	(Gcal/hr)	4.31	5.58	5.58	5.58
	Q _{NC} 열량	(Gcal/hr)	4.31	1.30	0.62	0
	리보일러 열량	(Gcal/hr)	4.53	5.94	5.94	5.94
제2 증류 컬럼(20)	상부 압력	(kgf/cm ²)	4.8	4.8	4.8	4.8

에너지 사용 량 비교	하부 온도	(℃)	61.9	61.9	61.9	61.9
	Q_{LP} 열량	(Gcal/hr)	5.69	0	0	5.43
	리보일러 열량	(Gcal/hr)	5.69	4.28	4.95	11.01
	Q_{HX} 열량	(Gcal/hr)	0	4.28	4.95	5.58
	Total Q 열량	(Gcal/hr)	10.22	5.94	5.94	11.37
절감율			(%)	-	41.88	41.88
회수된 1-부텐의 순도				○	X	○

[0122] 상기 표 2 및 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 라피네이트-2의 정제방법에 따라, 라피네이트-2를 정제하여 1-부텐을 회수하는 경우, 1-부텐을 모두 고순도로 회수하면서도, 종래 기술에 따른 비교예 1에 비해 1.89 % 이상의 에너지 절감이 가능한 것을 확인할 수 있었다. 특히, K 값을 0.82 및 1.12로 유지한 실시예 1 및 2의 경우, 비교예 1에 비해 21.65 % 이상의 에너지 절감이 가능한 것을 확인할 수 있었다.

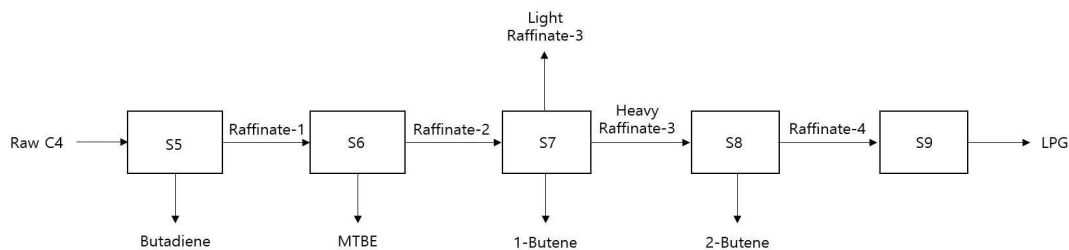
[0123] 반면, 도 2에 도시된 공정 흐름도를 이용하더라도, K 값을 0.62로 유지한 비교예 2와 0.72로 유지한 비교예 3의 경우, 미응축 열량(Q_{NC})이 발생하여 운전 안정성이 저하되고, 특히 비교예 2의 경우에는 1-부텐의 순도도 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

[0124] 또한, 도 2에 도시된 공정 흐름도를 이용하더라도, K 값을 너무 높게 1.62로 유지한 비교예 4의 경우, 제4 열교환기(H40)의 응축 필요 열량(Q_{LP})이 과도하게 증가하여, 오히려 전체 에너지 열량(Total Q)을 비교예 1 보다 증가시키는 것을 확인할 수 있었다.

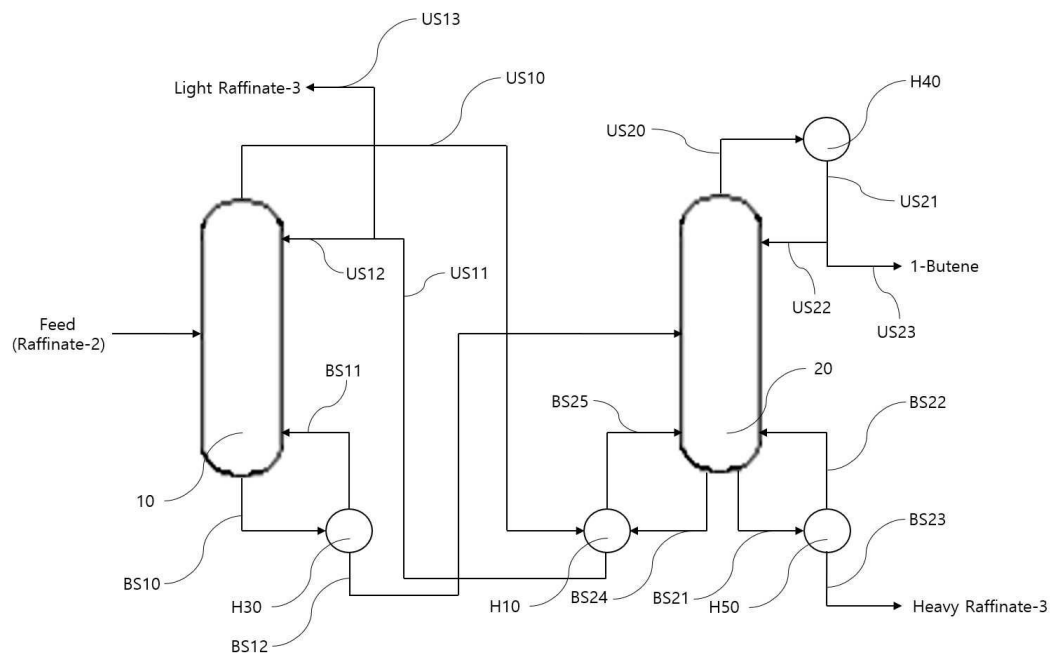
[0126] 본 발명자들은 상기와 같은 결과로부터, 본 발명에 따라 라피네이트-2를 정제하는 경우, 고순도로 1-부텐을 회수함과 동시에, 라피네이트-2 정제 공정의 운전 에너지를 절감할 수 있는 것을 확인하였다.

도면

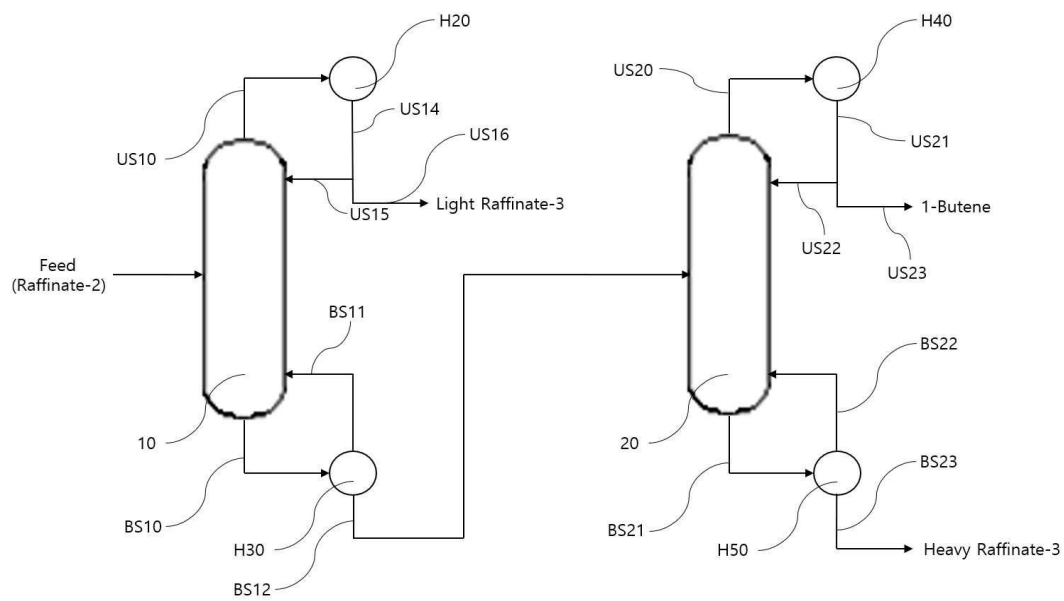
도면1



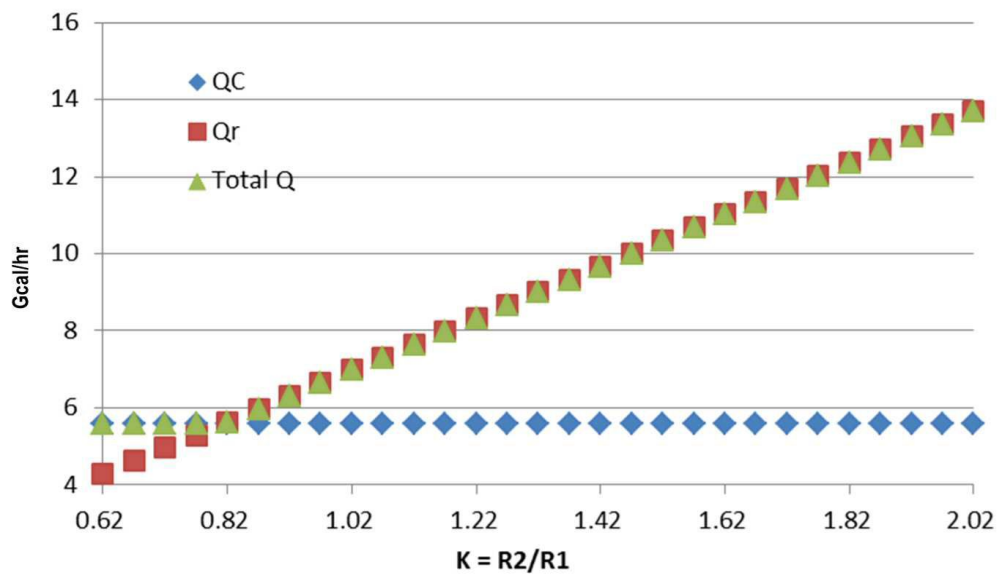
도면2



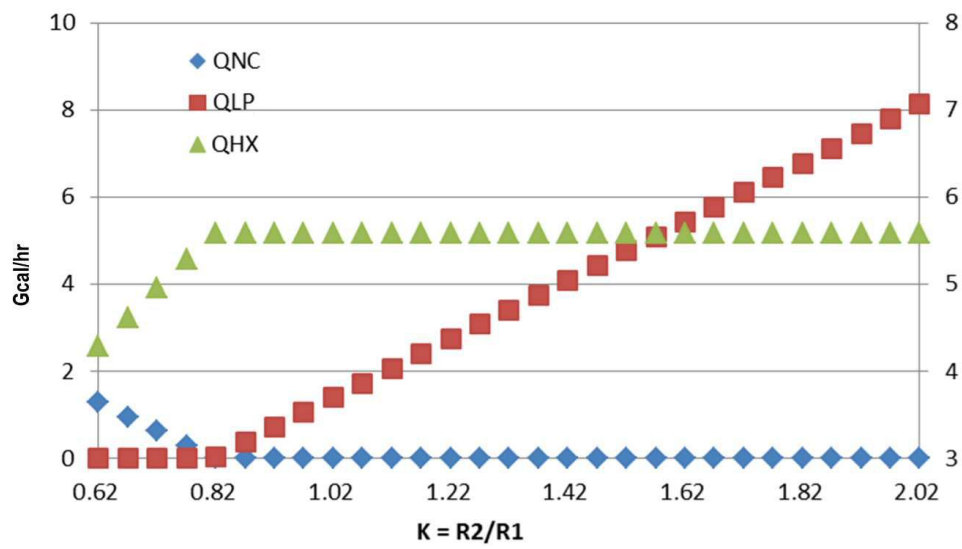
도면3



도면4



도면5



도면6

