



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년12월08일  
 (11) 등록번호 10-1470675  
 (24) 등록일자 2014년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C07C 7/13 (2006.01) C07C 11/02 (2006.01)  
 C07C 7/04 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2010-0082775  
 (22) 출원일자 2010년08월26일  
 심사청구일자 2014년01월23일  
 (65) 공개번호 10-2012-0033368  
 (43) 공개일자 2012년04월09일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR100822847 B1\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 한국에너지기술연구원  
 대전광역시 유성구 가정로 152(장동)  
 에스케이 주식회사  
 서울 종로구 종로 26, (서린동)  
 (72) 발명자  
 김종남  
 대전광역시 유성구 어은로 57, 101동 1801호 (어은동, 한빛아파트)  
 박종호  
 대전광역시 유성구 가정로 63, 110동 508호 (신성동, 럭키하나아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김중호

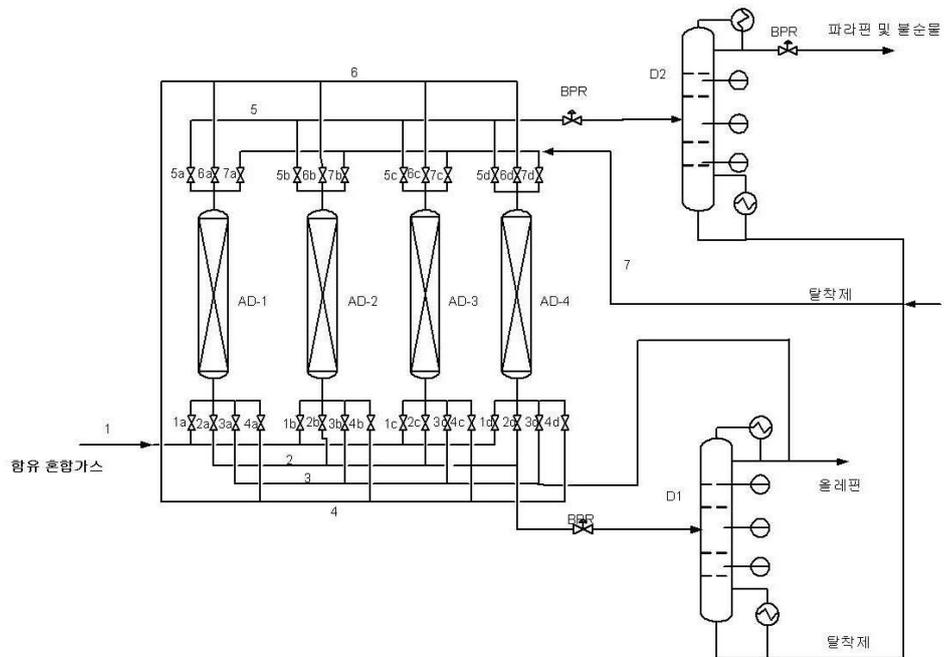
**(54) 발명의 명칭 경질 올레핀 분리를 위한 치환탈착공정**

**(57) 요약**

본 발명은 에틸렌, 프로필렌 등의 경질 올레핀을 포함하는 혼합가스로부터 올레핀(에틸렌, 프로필렌 등)과 올레핀 제거된 혼합가스(에탄, 프로판, 수소, 메탄, 질소 등)를 분리하기 위한 방법과 장치에 관한 것이다. 본 공정은 올레핀을 선택적으로 흡착하는 흡착제가 충전된 흡착탑으로 올레핀 함유 혼합가스를 올레핀을 흡착하고 올레

(뒷면에 계속)

**대표도**



핀 이외의 가스를 탐 출구로 배출하여 분리하고, 흡착된 올레핀은 탈착제 (C4 탄화수소, C5 탄화수소, C6 탄화수소 등)를 사용하여 치환탈착한 다음에 올레핀과 탈착제를 증류로 분리하여 고순도의 올레핀을 생산한다. 본 장치는 올레핀을 선택적으로 흡착하는 흡착제가 충전된 2개 이상의 흡착탑과 올레핀/탈착제, 올레핀 제거 혼합가스/탈착제의 혼합물을 분리하기 위한 2개의 증류탑으로 이루어진다. 본 장치의 흡착탑 기본 운전 공정은 원료 중의 올레핀을 선택적으로 흡착하는 흡착단계, 올레핀과 같이 소량 흡착된 파라핀 혼합가스를 제거하기 위한 올레핀 세정단계, 탈착제를 이용한 올레핀 탈착단계로 이루어지며, 올레핀 세정단계의 배가스에 포함된 올레핀의 농도가 원료 중의 올레핀 농도보다 높을 시에 이를 회수하기 위하여 흡착단계의 앞 또는 뒤에 회수단계가 추가된다.

(72) 발명자

**범희태**

대전광역시 유성구 배울2로 42, 대덕테크노밸리 5단지 503동 1301호 (관평동)

**이성준**

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 304동 803호 (전민동, 엑스포아파트)

**이장재**

경기도 성남시 수정구 희망로466번길 23-11 (단대동)

**김동욱**

대전광역시 유성구 엑스포로 325 (원촌동)

**고창현**

대전광역시 서구 청사로 282, 수정아파트 14동 808호 (둔산동)

**한상섭**

대전광역시 유성구 지족로 362, 반석마을 3단지 호반베르디움 아파트 309동 402호 (지족동)

**조순행**

대전광역시 유성구 대덕대로925번길 68-8 (화암동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|          |                         |
|----------|-------------------------|
| 과제고유번호   | 2007-E-ID24-P-01-0-000  |
| 부처명      | 지식경제부                   |
| 연구관리전문기관 | 에너지기술평가원                |
| 연구사업명    | 에너지자원기술개발사업             |
| 연구과제명    | FCC 배가스에서 에틸렌 회수 공정 개발  |
| 기여율      | 1/1                     |
| 주관기관     | 한국에너지기술연구원              |
| 연구기간     | 2007.10.01 ~ 2009.11.30 |

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

상호 병렬 배치되어 있으면서, 올레핀 선택성 흡착제가 각각 충전된 적어도 4개의 흡착탑의 치환탈착 공정에 의하여 올레핀을 함유한 혼합 가스로부터 올레핀을 분리하는 방법으로서,

상기 각각의 흡착탑은 흡착 단계, 올레핀의 회수 단계, 올레핀 세정 단계 및 탈착 단계가 순차적으로 수행되면서 반복 운전되며, 이때 상기 각각의 흡착탑에서의 운전은,

a) 올레핀을 함유한 혼합 가스를 흡착탑으로 도입하여 상기 혼합 가스 내 올레핀을 선택적으로 흡착하는 한편, 흡착되지 않은 올레핀 제거 스트림 및 앞선 탈착 단계에서 도입되어 흡착탑 내에 존재하는 탈착제의 혼합물을 흡착탑으로부터 배출하는 흡착 단계;

b) 상기 흡착 단계가 종료된 흡착탑으로 다른 흡착탑의 올레핀 세정 단계에서 배출되는 올레핀-함유 가스를 도입하여, 상기 올레핀-함유 가스 내 올레핀의 회수 단계;

c) 상기 회수 단계가 종료된 흡착탑으로 올레핀을 도입하여 올레핀과 함께 일부 흡착되어 있는 파라핀 및 다른 가스들을 세정하면서 흡착탑 내의 올레핀 순도를 높이는 올레핀 세정 단계; 및

d) 상기 올레핀 세정 단계가 종료된 흡착탑으로 탈착제를 공급하여 올레핀을 탈착시킴으로써 올레핀 및 탈착제의 혼합물을 배출하고, 이를 올레핀 및 탈착제로 분리하기 위한 증류탑으로 이송하는 탈착 단계;

를 포함하고,

여기서, 상기 올레핀의 분리 방법은 상기 적어도 4개의 흡착탑의 운전에 의하여 동일 시점에서 흡착 단계, 올레핀의 회수 단계, 올레핀 세정 단계 및 탈착 단계를 수행하며, 그리고

상기 올레핀 세정 단계에서 도입되는 올레핀은 상기 단계 d)에서 증류탑에 의하여 분리된 올레핀으로부터 공급되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 흡착 단계에서 압력이 대기압 이상인 경우, 상기 올레핀의 회수 단계 전에 흡착탑에 잔류하는 올레핀 이외의 성분들을 배출하기 위한 병류 감압 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 올레핀 선택성 흡착제는 올레핀과 선택적으로  $\pi$ -착합체를 형성하는  $\pi$ -착체 흡착제, X형 제올라이트, Y형 제올라이트 또는 제올라이트 A 흡착제인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 탈착제는 C3 내지 C6의 탄화수소류인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 탈착 단계는 1~30 atm 압력 및 20~150°C 온도 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 흡착 단계에서 배출된 올레핀 제거 스트림 및 탈착제 혼합물을, 올레핀 제거 스트림 및 탈착제로 분리하기 위한 증류탑으로 도입하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 올레핀 및 탈착제로 분리하기 위한 증류탑; 그리고 상기 올레핀 제거 스트림 및 탈착제로 분리하기 위한 증류탑 각각으로부터 분리된 탈착제를 재순환하여 탈착 단계의 탈착제로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 에틸렌/에탄 혼합가스, 프로필렌/프로판 혼합가스, 유동층접촉분해(FCC: Fluidized Catalytic Cracking) 배가스, 폴리에틸렌 배가스(PE Off-gas), 폴리프로필렌 배가스(PP Off-gas) 등과 같이 경질 올레핀(에틸렌, 프로필렌 등)이 함유된 혼합가스에서 고순도 올레핀을 농축하여 회수하기 위한 방법과 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 지금까지 에틸렌/에탄, 프로필렌/프로판 등의 올레핀/파라핀 분리에는 증류기술이 사용되어 왔는데, 올레핀과 파라핀의 비점 차가 작아서 단수가 많은 증류탑을 사용하므로 에너지 및 장치비가 많이 소요된다. 그리고 원유 정제시 발생하는 상압잔사유나 진공잔사유를 처리하여 휘발유와 프로필렌 등을 생산하는 유동층접촉분해(FCC) 배가스에는 약 20 vol%의 에틸렌이 함유되어 있지만 에틸렌의 농도가 낮고 다양한 가스들이 포함되어 있어서 현재까지 에틸렌을 경제성 있게 회수하지 못하고 연료가스로 사용되고 있다.

[0003] 근래에는 올레핀 증류분리공정을 흡착분리공정으로 대체하여 올레핀 분리비용을 줄이려는 기술이 연구되고 있다.

[0004] 경질 올레핀(에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등)과 파라핀(에탄, 프로판, 부탄 등)을 흡착분리하는 종래기술은 하기와 같다.

[0005] 미국등록특허 제6,867,166호에서는 에틸렌 혹은 프로필렌에 선택성이 있는 전이금속이온이 담지된 흡착제를 개발하여 압력변동흡착공정 혹은 온도변동흡착공정으로 올레핀을 분리하는 기술을 대하여 개시하고 있다.

[0006] 또한, 미국등록특허 제6,293,999호에서는 프로필렌만 선택적으로 흡착하는 분자체 기능을 가진 ALPO-14 흡착제를 사용하여 압력변동 혹은 온도변동흡착 공정을 이용하여 프로판/프로필렌 혼합가스에서 프로필렌을 분리하는 공정기술에 대하여 개시하고 있으며, 미국등록특허 제 6,488,741호에서는 제올라이트 흡착제를 사용하여 압력변동흡착공정이나 압력변동흡착공정과 증류공정의 혼성공정으로 C2-C4 사이의 올레핀 성분들을 분리하는 공정기술에 대하여 개시하고 있으며, 미국등록특허 제6,488,741호에서는 분자체 기능을 가지는 8-링 구조의 SAPO등의 흡착제를 사용하여 프로필렌을 프로판/프로필렌 혼합가스로부터 분리하는 기술에 대하여 개시하고 있다.

[0007] 이상에서 살펴본 바와 같이, 에틸렌 혹은 프로필렌의 흡착분리공정은 이들 성분의 액화가 쉽지 않기 때문에 액상흡착보다는 기상흡착으로 수행되며, 흡착제의 재생을 압력변동흡착법이나 온도변동흡착법으로 하고 있다. 온도변동흡착법은 흡착탑의 온도를 올리고 내리는데 시간이 많이 필요하게 되어 벌크(bulk) 가스 분리공정의 생산성이 낮아서 장치비가 많이 들고, 압력변동흡착법(pressure swing adsorption)이나 진공변동흡착법(vacuum swing adsorption)은 압축기나 진공펌프의 용량이 한정되어 있어서 대량의 혼합가스 분리에 적합하지 않다.

[0008] 본 출원인이 등록받은 한국등록특허 제0849987호에서는 저농도의 에틸렌을 포함하는 FCC 배가스에서 에틸렌 선택성 흡착제를 적용하여 에틸렌을 분리할 수 있는 흡착분리 공정에 대하여 개시하고 있다. 상기 공정은 탈착제를 이용하여 흡착된 에틸렌을 탈착시키는 치환탈착공정으로 흡착-에틸렌 세정-치환 탈착의 단계를 거치면서 FCC 배가스에 포함된 에틸렌을 농축하여 회수하는 기술이다. 또 한국등록특허 제0822847호에서는 C4 올레핀/파라핀 분리하기 위하여 흡착단계-C4 올레핀 세정단계-탈착단계로 운전되는 치환탈착공정을 개시하고 있다.

[0009] 상기의 올레핀/파라핀 치환탈착공정은 흡착-올레핀 세정-탈착 단계를 기본 공정 구성으로 하여 운전되는데, 원료 중에 포함된 올레핀의 농도, 올레핀과 파라핀의 흡착 특성, 요구되는 제품 올레핀의 농도에 따라 올레핀 세정단계에서 흡착탑 외부로 배출되는 올레핀의 양이 많아서 올레핀 회수율이 낮아지는 문제가 발생한다.

[0010] 본 발명에서는 흡착 및 세정단계에서 배출되는 올레핀을 회수하여 올레핀의 회수율을 높이고 공정의 경제성을 높이기 위한 치환탈착공정을 제공한다.

[0011]

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0012]

본 발명의 목적은 에틸렌/에탄 혼합가스, 프로필렌/프로판 혼합가스, 유동층접촉분해 배가스, 폴리에틸렌 배가스, 폴리프로필렌 배가스 등과 같이 경질 올레핀 (에틸렌, 프로필렌 등)이 함유된 혼합가스에서 고순도 올레핀을 높은 회수율로 분리하기 위한 방법과 장치에 관한 것이다.

[0013]

기존의 치환탈착공정은 흡착-올레핀 세정-탈착 단계를 기본 공정 구성으로 하므로 흡착 및 올레핀 세정단계에서 흡착탑 외부로 올레핀이 배출되므로 인하여 올레핀 회수율이 낮았다.

**과제의 해결 수단**

[0014]

상기 기술은 흡착 및 세정단계에서 탑 외부로 배출되는 에틸렌의 양이 많아서 에틸렌 회수율이 높지 않고 공정의 경제성이 높지 않다. 본 발명은 흡착 및 세정단계에서 배출되는 에틸렌을 회수하는 회수공정을 도입하여 에틸렌의 회수율을 높이고 공정의 경제성을 높이기 위한 에틸렌 흡착분리 공정을 제공한다.

**발명의 효과**

[0015]

기존의 올레핀 치환탈착공정은 올레핀 세정단계에서 배출되는 배가스 중의 올레핀 농도가 원료 중의 올레핀 농도보다 높을 때에 올레핀을 효율적으로 회수할 수 있는 회수단계가 없어서 손실되는 올레핀의 양이 많았고 이는 회수율 저하를 유발하였다. 본 발명에서는 흡착단계 후 또는 전에 회수단계를 도입하여 올레핀 세정단계에서 배출되는 가스 중의 올레핀을 회수함으로써 기존 공정에 비해 높은 올레핀 회수율을 달성할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0016]

도 1은 본 발명에 의해 올레핀 함유 혼합가스로부터 고농도의 올레핀을 회수하기 위한 공정의 개략도이다. 장치는 올레핀을 선택적으로 흡착하여 분리하는 4개의 흡착탑 (AD-1, 2, 3, 4)과 올레핀/탈착제, 파라핀 혼합가스/탈착제를 분리하기 위한 2개의 증류탑(D1, D2)으로 이루어져 있다.

도 2는 유동층접촉분해 배가스와 유사한 조성의 원료가스로부터 본 발명의 치환탈착공정으로 에틸렌을 분리한 실험에서 수득한 제품 에틸렌의 순도 및 회수율을 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0017]

본 발명의 치환탈착공정은 흡착단계-회수단계-올레핀 세정단계-탈착단계로 공정이 구성되어 운전이 되거나, 회수단계-흡착단계-올레핀 세정단계-탈착단계의 공정으로 운전이 된다. 하기에서 도 1을 참조하여 본 발명이 제공하는 기술을 설명하고자 한다.

[0018]

개선된 올레핀 치환탈착공정은 올레핀을 선택적으로 흡착하는 흡착제가 충전된 3개 이상의 흡착탑과 2개의 증류탑 (올레핀 농축 스트립과 탈착제 분리용 증류탑, 올레핀 제거 스트립과 탈착제 분리용 증류탑)으로 구성된 장치에서 연속된 회수, 흡착, 세정 및 탈착 단계가 반복적으로 이루어지면서 올레핀을 고순도로 분리한다.

[0019]

올레핀이 함유된 혼합가스에서 올레핀을 분리하는 공정은,

[0020]

올레핀 함유 혼합가스를 올레핀 선택성 흡착제가 충전된 흡착탑으로 도입하여 올레핀을 흡착시키고, 흡착되지 않은 성분들 및 탈착단계에서 흡착탑에 있던 탈착제를 흡착탑 출구로 보내어 올레핀 제거 스트립/탈착제 혼합물을 분리하는 증류탑으로 도입시키는 흡착단계;

[0021]

올레핀 세정단계에서 배출되는 가스 (올레핀 함유 가스)를 상기 흡착단계가 끝난 흡착탑으로 도입하여 배출가스 중의 올레핀을 회수하는 회수단계;

[0022]

상기 회수단계가 종료된 상기 흡착탑으로 올레핀/탈착제 증류탑에서 얻어진 고농도 올레핀을 도입하여 올레핀과

함께 미량으로 들어 있던 다른 가스들을 세정하면서 흡착탑 내의 올레핀 순도를 높이는 올레핀 세정단계; 및

[0023] 상기 올레핀 세정단계가 종료된 흡착탑에 탈착제를 도입하여 올레핀을 탈착한 후, 올레핀/탈착제 혼합물을 분리하는 증류탑으로 보내어 고순도 올레핀을 생산하는 탈착단계를 포함하며, 4개의 흡착탑에서 상기 흡착단계, 회수단계, 올레핀 세정단계 및 탈착단계가 동일한 시점에 서로 상이한 단계로 반복하여 수행된다.

[0024] 상기 올레핀이 함유된 혼합가스를 치환탈착공정에 도입하여 고농도의 올레핀을 회수하는 공정은 하기 표 1 및 표 2에 나타난 바와 같이 4개의 흡착탑(AD-1, AD-2, AD-3 및 AD-4)에서 회수단계, 흡착단계, 올레핀 세정단계 및 탈착단계를 수행하여 운전될 수 있다.

표 1

[0025]

| 시간  | t1     | t1     | t1     | t1     |
|-----|--------|--------|--------|--------|
| AD1 | 흡착     | 회수     | 올레핀 세정 | 탈착     |
| AD2 | 탈착     | 흡착     | 회수     | 올레핀 세정 |
| AD3 | 올레핀 세정 | 탈착     | 흡착     | 회수     |
| AD4 | 회수     | 올레핀 세정 | 탈착     | 흡착     |

표 2

[0026]

| 시간  | t1     | t1     | t1     | t1     |
|-----|--------|--------|--------|--------|
| AD1 | 회수     | 흡착     | 올레핀 세정 | 탈착     |
| AD2 | 탈착     | 회수     | 흡착     | 올레핀 세정 |
| AD3 | 올레핀 세정 | 탈착     | 회수     | 흡착     |
| AD4 | 흡착     | 올레핀 세정 | 탈착     | 회수     |

[0027] 상기 올레핀 선택성 흡착제로는 올레핀과 선택적으로  $\pi$ -착합체를 형성하는  $\pi$ -착체 흡착제, X형 제올라이트, Y형 제올라이트 또는 제올라이트 A 흡착제를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 제올라이트 13X 흡착제를 사용할 수 있다.

[0028] 상기 흡착 및 탈착단계는 1~30 atm 압력 및 20~150℃ 온도 조건 하에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0029] 상기 올레핀 제거 스트림과 탈착제 혼합물을 분리하는 증류탑 및 올레핀 농축 스트림과 탈착제 혼합물을 분리하는 증류탑에서 분리된 탈착제는 흡착탑으로 재순환되어 사용될 수 있다.

[0030] 본 발명에서 사용되는 탈착제는 올레핀 함유 원료가스의 올레핀 종류에 따라 달라지며 주로 C3 내지 C6의 탄화수소류를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0031] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 올레핀이 함유된 혼합가스로부터 올레핀을 선택적으로 분리하기 위한 치환탈착공정 장치는, 올레핀을 선택적으로 흡착하는 흡착제가 충전된 4개의 흡착탑(AD-1, AD-2, AD-3 및 AD-4)과 2개의 증류탑(올레핀 농축 스트림/탈착제 분리용 증류탑(D1) 및 올레핀 제거 스트림/탈착제 분리용 증류탑(D2))을 포함하여 구성된다.

[0032] 도 1을 참조하면, 올레핀이 함유된 혼합가스로부터 올레핀을 선택적으로 분리하기 위한 올레핀 치환탈착공정 장치는,

[0033] 올레핀이 함유된 혼합가스 공급배관(1)과 밸브(1a)를 통해 연결되어 있으며, 증류탑(D1)으로 이어지는 올레핀 농축 스트림/탈착제 배출배관(2)과 밸브(2a)를 통해 연결되어 있고, 증류탑(D1)로부터의 일정량의 올레핀 농축 스트림을 공급하는 배관(3)과 밸브(3a)를 통해 연결되어 있으며, 올레핀 세정단계에서 배출되는 가스를 흡착이 완료된 흡착탑으로 도입하기 위한 배관(6), 배관(4)와 밸브(6a), 밸브(4a)로 연결되어 있고, 흡착단계에서 배출되는 올레핀 제거 스트림과 탈착제를 증류탑(D2)으로 유도하는 배관(5)와 밸브(5a)를 통해서 연결되어 있고, 증류탑(D1) 및 증류탑(D2)에서 분리된 탈착제가 흡착탑으로 공급되는 배관(7)과 밸브(7a)를 통해 연결되어 있는 올레핀 선택성 흡착제가 충전된 흡착탑(AD-1);

[0034] 올레핀이 함유된 혼합가스 공급배관(1)과 밸브(1b)를 통해 연결되어 있으며, 증류탑(D1)으로 이어지는 올레핀 농축 스트림/탈착제 배출배관(2)과 밸브(2b)를 통해 연결되어 있고, 증류탑(D1)로부터의 일정량의 올레핀 농축

스트림을 공급하는 배관(3)과 밸브(3b)를 통해 연결되어 있으며, 올레핀 세정단계에서 배출되는 가스를 흡착이 완료된 흡착탑으로 도입하기 위한 배관(6), 배관(4)와 밸브(6b), 밸브(4b)로 연결되어 있고, 흡착단계에서 배출되는 올레핀 제거 스트림과 탈착제를 증류탑(D2)으로 유도하는 배관(5)와 밸브(5b)를 통해서 연결되어 있고, 증류탑(D1) 및 증류탑(D2)에서 분리된 탈착제가 흡착탑으로 공급되는 배관(7)과 밸브(7b)를 통해 연결되어 있는 올레핀 선택성 흡착제가 충전된 흡착탑(AD-2);

[0035] 올레핀이 함유된 혼합가스 공급배관(1)과 밸브(1c)를 통해 연결되어 있으며, 증류탑(D1)으로 이어지는 올레핀 농축 스트림/탈착제 배출배관(2)과 밸브(2c)를 통해 연결되어 있고, 증류탑(D1)로부터의 일정량의 올레핀 농축 스트림을 공급하는 배관(3)과 밸브(3c)를 통해 연결되어 있으며, 올레핀 세정단계에서 배출되는 가스를 흡착이 완료된 흡착탑으로 도입하기 위한 배관(6), 배관(4)와 밸브(6b), 밸브(4c)로 연결되어 있고, 흡착단계에서 배출되는 올레핀 제거 스트림과 탈착제를 증류탑(D2)으로 유도하는 배관(5)와 밸브(5c)를 통해서 연결되어 있고, 증류탑(D1) 및 증류탑(D2)에서 분리된 탈착제가 흡착탑으로 공급되는 배관(7)과 밸브(7c)를 통해 연결되어 있는 올레핀 선택성 흡착제가 충전된 흡착탑(AD-3);

[0036] 올레핀이 함유된 혼합가스 공급배관(1)과 밸브(1d)를 통해 연결되어 있으며, 증류탑(D1)으로 이어지는 올레핀 농축 스트림/탈착제 배출배관(2)과 밸브(2d)를 통해 연결되어 있고, 증류탑(D1)로부터의 일정량의 올레핀 농축 스트림을 공급하는 배관(3)과 밸브(3d)를 통해 연결되어 있으며, 올레핀 세정단계에서 배출되는 가스를 흡착이 완료된 흡착탑으로 도입하기 위한 배관(6), 배관(4)와 밸브(6d), 밸브(4d)로 연결되어 있고, 흡착단계에서 배출되는 올레핀 제거 스트림과 탈착제를 증류탑(D2)으로 유도하는 배관(5)와 밸브(5d)를 통해서 연결되어 있고, 증류탑(D1) 및 증류탑(D2)에서 분리된 탈착제가 흡착탑으로 공급되는 배관(7)과 밸브(7d)를 통해 연결되어 있는 올레핀 선택성 흡착제가 충전된 흡착탑(AD-4); 및

[0037] 2 개의 증류탑(올레핀 농축 스트림/탈착제 분리용 증류탑(D1) 및 올레핀 제거 스트림/탈착제 분리용 증류탑(D2))을 포함하여 구성되며, 상기 4개의 흡착탑에서 상기 흡착단계, 회수단계, 올레핀 세정단계 및 탈착단계는 동일한 시점에 서로 상이한 단계가 반복수행될 수 있다.

[0038] 상기 표 1를 참조하여 올레핀 함유 혼합가스로부터 올레핀을 선택적으로 분리하기 위한 올레핀 치환탈착공정의 한 주기 공정운전을 설명하면 다음과 같다.

[0039] 먼저, 흡착탑(AD-1)으로 배관(1)과 밸브(1a)를 통하여 올레핀 함유 혼합가스가 도입되어 올레핀이 흡착되고 흡착탑에 남아 있던 탈착제와 올레핀이 제거된 가스는 밸브(5a)와 배관(5)를 통하여 증류탑(D2)로 공급되어 탈착제를 회수하는 흡착단계가 수행된다. 흡착탑(AD-1)이 상기 흡착단계를 거치는 동안 흡착탑(AD-2)는 배관(7)과 밸브(7b)를 통하여 탈착제를 공급 받아서 흡착된 올레핀을 탈착하는 과정(탈착단계)이 수행된다. 탈착제와 함께 배출되는 올레핀 농축 스트림은 밸브(2b)와 배관(2)를 통하여 증류탑(D1)으로 도입되어 탈착제와 고순도 올레핀으로 분리된다. 탈착제는 증류탑 D1과 D2의 탑 하부에서 얻어지는 탈착제를 사용한다. 그리고 흡착탑(AD-3)은 증류탑(D1)에서 분리된 고순도 올레핀의 일부를 배관(3)과 밸브(3c)를 통하여 도입하여 올레핀과 함께 미량 흡착된 파라핀 및 다른 가스들을 씻어줌으로써 올레핀의 순도를 높인다(올레핀 세정단계). 이 때 흡착탑(AD-3)에서 배출되는 가스는 밸브(6c)-배관(6)-배관(4)-밸브(4d)를 통하여 흡착탑(AD-4)로 도입되어 배출되는 가스 중에 포함된 올레핀을 흡착하여 회수하고 올레핀 이외의 가스는 밸브(5d)와 배관 5를 통하여 증류탑(D2)로 공급된다(회수단계).

[0040] 흡착탑(AD-1)에서 흡착단계가 완료되면, 표 1에 나타난 바와 같이, 흡착탑(AD-1)은 흡착탑(AD-4)(에틸렌 세정단계)에서 배출되는 가스 중의 올레핀 성분을 흡착하기 위한 회수단계를 수행하며 탈착단계가 완료된 흡착탑(AD-2)은 올레핀이 함유된 원료가스를 도입하여 올레핀을 흡착하는 흡착단계를 수행하고, 흡착탑(AD-3)은 탈착제로 흡착된 올레핀을 탈착하는 탈착단계를 수행하며, 흡착탑(AD-4)은 증류탑(D1)에서 얻어지는 고농도 올레핀으로 흡착탑 내의 소량 존재하는 파라핀 및 기타 가스들을 씻어내고 올레핀의 농도를 높이는 세정단계를 수행한다. 이와 같이 한 흡착탑이 흡착단계-회수단계-올레핀 세정단계-탈착단계를 수행하면 한 주기 운전이 완료되고 다음 주기 운전이 연속되어 진행된다.

[0041] 또한, 올레핀 함유 혼합가스로부터 올레핀을 선택적으로 분리하기 위한 올레핀 치환탈착공정은 혼합가스 중의 올레핀 농도와 요구되는 제품 올레핀 순도에 표 2에 따라 회수단계-흡착단계-올레핀 세정단계-탈착단계 순으로 운전될 수도 있다. 즉, 탈착이 완료된 흡착탑으로 흡착단계와 올레핀 세정단계에서 배출되는 가스를 도입하여 배출가스 중에 포함된 올레핀을 회수하는 회수단계, 회수단계가 끝난 흡착탑으로 올레핀 함유 원료가스를 도입하여 올레핀을 흡착하는 흡착단계, 흡착단계가 종료된 후에 증류탑(D2)에서 얻어지는 고농도 올레핀의 일부를 도입하여 흡착탑 내에 존재하는 불순물을 제거하고 올레핀의 순도를 높이는 올레핀 세정단계, 올레핀 세정단계

가 완료된 흡착탑으로 탈착제를 도입하여 올레핀을 탈착하는 탈착단계로 운전될 수도 있다.

[0042] 또한, 올레핀 함유 혼합가스로부터 올레핀을 선택적으로 분리하기 위한 올레핀 치환탈착공정은 흡착단계의 압력이 대기압보다 높을 때에 회수단계 전에 흡착탑 내에 잔존하는 올레핀 이외의 성분들을 배출하기 위한 병류감압 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0043] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.

**실시예 1**

[0044] 올레핀 치환탈착공정은 도 1에 도시된 본 발명의 올레핀 함유 혼합가스로부터 올레핀을 분리하는 장치를 이용하여 표 1의 공정구성으로 운전하였다. 실험에 사용된 원료의 조성은 표 3에 나타난 바와 같이 유동층접촉분해 배가스와 유사한 조성으로서 에틸렌 농도가 19.6vol%이다. 에틸렌 분리를 위한 흡착제로는 제올라이트 X를 사용하였고, 탈착제로는 C4 혼합가스(이소부탄 85%, 노말부탄 15%)를 사용하였다. 흡착단계는 80°C, 8bar에서 운전되었으며, 고순도 에틸렌 세정에 필요한 에틸렌은 증류를 통하지 않고 상업적으로 구입이 가능한 고순도 에틸렌(99.95vol%)을 사용하였다.

**표 3**

[0045]

| 원료가스 | 조성 (vol%) |
|------|-----------|
| 수소   | 21.0      |
| 질소   | 14.4      |
| 메탄   | 30.7      |
| 에탄   | 12.2      |
| 에틸렌  | 19.6      |
| 프로판  | 0.2       |
| 프로필렌 | 1.9       |

[0046]

[0047] 표 4에는 상기의 공정구성 및 운전 조건으로 운전할 때, 에틸렌 세정단계에서 배출되는 에틸렌의 농도를 나타내었다. 표 4에서 보이듯이 원료 중의 에틸렌 농도 (19.6 vol%)보다 높은 농도의 에틸렌이 배출되므로 이를 회수하지 않고 버리면은 높은 회수율로 에틸렌을 분리할 수 없음을 알 수 있다. 실험에 의한 얻어진 에틸렌의 순도 및 회수율을 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타난 것처럼 에틸렌 세정 유량을 840 ml/min으로 운전을 하였을 경우에 99.5vol% 에틸렌을 회수율 91%로 분리할 수 있었다.

**표 4**

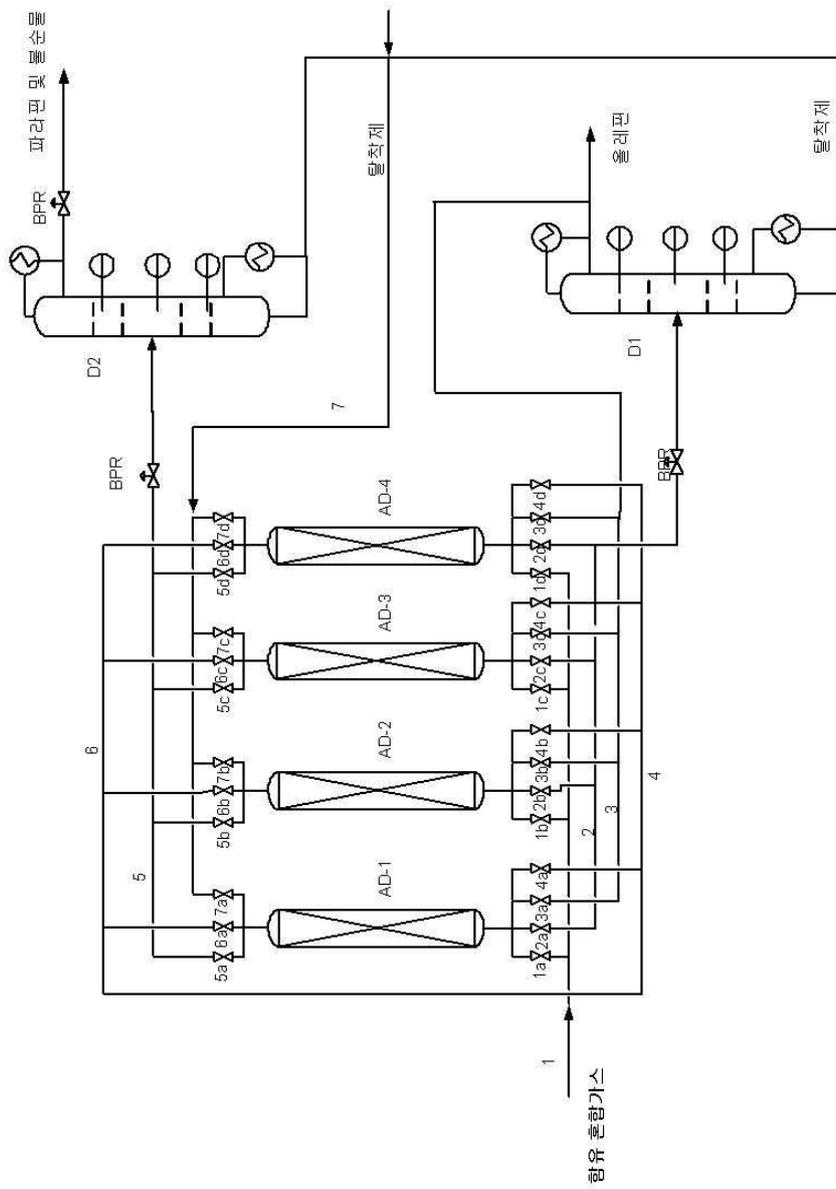
[0048]

| 에틸렌 세정 유량 (ml/min) | 에틸렌 세정단계 배가스 중의 에틸렌 농도(vol%) |
|--------------------|------------------------------|
| 730                | 35.3                         |
| 760                | 27.0                         |
| 790                | 30.2                         |
| 840                | 41.2                         |

[0049] (에틸렌 세정 단계에서 배출되는 가스 중의 에틸렌 농도)

도면

도면1



도면2

