

명세서

발명의 명칭: 폴리올레핀 탄성중합체 제조 공정의 피니셔에서 용매 및 미반응물 회수 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 폴리올레핀 탄성중합체(POE: Polyolefin Elastomer) 제조 공정의 피니셔(finisher)에서 용매 및 미반응물을 회수하는 방법으로서, 폴리올레핀 탄성중합체로부터 미반응물 및 용매 회수를 위해 피니셔에 물을 주입하고, 가벼운 물질을 제거하는 흐름을 추가하여 물과 탄화수소를 분리하는 공정을 추가함으로써 공정에서 대기로 방출되는 물질의 양을 최소화하고 공정의 효율성의 향상시키는, 에틸렌-옥텐 고무(EOR: Ethylene-Octene Rubber) 및 에틸렌-부텐 고무(EBR: Ethylene-Butene Rubber)와 같은 폴리올레핀 탄성중합체의 피니셔에서 제조용 용매 및 미반응물 회수방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 폴리올레핀 탄성중합체는 폴리올레핀 계열 제품 중에 낮은 밀도를 갖는 에틸렌과 알파 올레핀의 공중합체로서, 차별화된 충격 보강, 고탄성 특성과 낮은 열융합 온도 등의 특성을 보이기 때문에, 자동차 내외장재, 차음재(遮音材), 신발용품, 식품용 필름, 봉지재 등에 이용되고 있다.
- [3] 상기와 같은 POE의 제조를 위해, 메탈로센 촉매가 주로 사용되었으며, 이 외에 지글러나타 계열의 촉매를 개발하거나 공장을 증설하여 POE 제조 공정의 수율이나 효율성을 개선시키는 연구가 이루어져 왔으나, 원료 및 공정 운영에 있어서 소요되는 비용 및 원료를 이용하는 효율성 측면에서 개선의 여지가 있었다.
- [4] POE 공정은, 주로 2개의 탈휘발기(devolatilizer)와 1개의 피니셔(finisher, 또는 압출기(extruder))로 구성되며, 공정 중 용매 및 미반응물은 기화되어 빠져나오게 되나, 이 중 상대적으로 고압인 첫 번째 1차 탈휘발기로 들어가기 전에 온도를 상승시키고 일정 압력으로 감압함으로써, 가장 많은 양의 용매와 미반응물이 분리되어 배출되고, 상대적으로 가벼운 물질인 에틸렌(ethylene) 등의 물질 조성이 높게 나타난다. 두 번째 2차 탈휘발기에서는 운전압력을 매우 낮추어, 고점도의 폴리올레핀 탄성중합체에 포획되어 있거나 녹아 있는 용매와 미반응물(탄화수소)을 분리하고 배출한다. 이에 폴리올레핀 탄성중합체에 대략으로 3 내지 20 wt% 미만의 용매와 미반응물을 남기고 압출기로 보내진다.
- [5] 종래에는, 상기와 같은 POE 공정에 있어서, 압출기를 사용하는 경우 두 번째 탈휘발기에서 상당량의 탄화수소를 제거해야, 압출기에서 온도 상승과 펄릿을 만드는 과정에서 탄화수소가 일부 제거되는 과정을 포함하여 최종 제품에서 휘발성유기화합물(VOCs)의 요구되는 함량을 맞출 수 있다. 이와 같이 두 번째 탈휘발기에서 상당한 탄화수소가 분리되는 경우, 흐름에 점도가 매우 크게

증가되어 유동성의 문제가 발생되며, 압출기에서 휘발성유기화합물을 제거하기 위해 감압 공정으로 운전하는 경우 공기 유입에 따른 제품이 변색되는 문제가 발생되었다. 최근 이 문제를 해결하고자 압출기에 물 혹은 스팀을 주입하는 피니셔를 사용하여, 효율적으로 압출기의 역할을 수행하고 휘발성유기화합물인 탄화수소(용매와 미반응물)를 폴리올레핀 탄성중합체로부터 분리할 수 있다. 그래서 두 번째 탈휘발기의 출구에서 유동성이 확보될 수 있도록 POE 함량 80~95wt%까지만 미반응물을 제거하여도, 피니셔는 최종 제품 내에 용매와 미반응물(VOC)이 500ppm이하로 포함할 수 있도록 하며, 또한 밀폐된 상태로 운전이 됨으로 공기 유입에 의한 변색도 발생하지 않는 장점을 갖는다. 그러나 압출기에 비해 제거되는 탄화수소의 양은 증가했지만 물 혹은 스팀 도입과 감압으로 인해 제품으로부터 분리된 탄화수소를 재활용하는 측면에서 불리하게 되었다.

- [6] 기존 압출기를 사용하는 경우 분리 대상인 탄화수소가 적어 공기 유입으로 이를 제거하고, 제거된 용매 및 미반응물을 재사용하거나 버렸다. 그러나 피니셔의 경우는 제품으로부터 분리된 탄화수소의 양이 많아 재활용하지 않으면, 탄화수소 상당부분이 낭비되어 운전비 증가의 원인이 된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 종래기술로 제조되는 POE 제조 공정의 압출기에서 발생된 문제점들을 해결하면서, 피니셔에서 제품으로부터 분리되는 탄화수소(HCs)의 회수 공정을 통해 에너지를 최소화하면서, POE 제조 공정에 재사용하는 기술을 제공하고자 하는 데 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [8] 도 1은 POE를 제조하기 위한 공정의 흐름도이다. 도 1을 참조하면 이러한 공정은 용매와 원료(1) 및 재순환 흐름을 공급받는 반응기(10); 반응기(10)로부터 배출되는 생성물을 탈휘발하여, 미반응물을 제거(1차 탈휘발 회수 흐름(102))하고, 그 나머지를 배출(1차 탈휘발 제조 흐름(117))하는 1차 탈휘발기(11); 1차 탈휘발기(11)로부터 배출되는 1차 탈휘발 제조 흐름(117)을 재차 탈휘발하여, 미반응물을 더 제거(2차 탈휘발 회수 흐름(104))하고, 그 나머지를 배출(2차 탈휘발 제조 흐름(118))하는 2차 탈휘발기(12); 물(2)을 이용해, 2차 탈휘발기(12)로부터 배출되는 2차 탈휘발 제조 흐름(118)을 스크럽함으로써, 미반응물 및 물(105)이 기화하고, 고분자 제품(3)이 잔류하게 되는 피니셔(14); 및 1차 탈휘발기(11)에서 제거되는 1차 탈휘발 회수 흐름(102)으로부터 저분자 물질을 제거(불순물 제거 흐름(103))하고, 그 나머지(116)를 반응기(10)로 회수하는 플래시 드럼(13)을 포함한다. 또한 피니셔(14)에서 제거되는 미반응물 및 물(105)로부터 물을 제거하고, 그 나머지를 배출(피니셔 반응 처리 흐름(106))하는 흡착탑(10); 2차

탈휘발기(12)에서 제거되는 2차 탈휘발 순환 흐름(104) 및 흡착탑(10)으로부터 배출되는 피니셔 반응 처리 흐름(106)을 증류하여, 그 중간부로부터 분리되는 흐름(110)을 반응기(10)로 회수하기 위한 1차 증류탑(15); 플래시 드럼(13)에서 제거되는 불순물 제거 흐름(103) 및 1차 증류탑(15)의 상부로부터 분리되는 흐름(107A)을 증류하여, 그 하부로부터 분리되는 흐름(109A)을 반응기(10)로 회수하기 위한 2차 증류탑(16); 및 1차 증류탑(15)의 하부로부터 분리되는 흐름(111)을 증류하여, 그 중간부로부터 분리되는 흐름(114)을 반응기(10)로 회수하는 3차 증류탑(17)을 더 포함할 수 있다. 이 경우 공급 원료(1)가 용매와 에틸렌 및 용매보다 끓는점이 높은 물질, 예컨대 1-옥텐이면, 상기 재순환 흐름은 1차 증류탑(15)의 하부로부터 분리되는 흐름(111)을 3차 증류탑(17)에 주입하여 3차 증류탑(17)의 중간부로부터 분리되는 (1-옥텐을 포함하는) 흐름(114)과; 1차 증류탑(15)의 중간부로부터 분리되는 흐름(110)과; 1차 증류탑(15)의 상부로부터 분리되는 흐름(107A)을 2차 증류탑(16)에 주입하여 2차 증류탑(16) 하부로부터 분리되는 흐름(109A);을 포함하는 (C6 화합물을 포함하는) 흐름(112A)으로 이루어진다. 반면, 공급 원료(1)가 용매와 에틸렌 및 용매보다 끓는점이 낮은 물질, 예컨대 1-뷰텐이면, 상기 재순환 흐름은 1차 증류탑(15)의 중간부로부터 분리되는 흐름(110)과; 1차 증류탑(15)의 상부로부터 분리되는 흐름(107A)을 2차 증류탑(16)에 주입하여 2차 증류탑(16)의 하부로부터 분리되는 흐름(109A);으로 이루어진다.

[9]

[10] 전술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 폴리올레핀 탄성중합체와 용매와 미반응물이 혼합된 흐름(118)이 고온, 감압하에서 운전되는 피니셔(14)에 정제된 물(2)과 함께 도입하여, 고점도의 폴리올레핀 중합체로부터 물, 용매 및 미반응물이 분리되어 피니셔 상부의 기상 흐름(105)으로 나온다. 이 흐름(105)은 압력을 올리고(21, 26, 24, 29), 온도를 낮추어(20, 22, 27) 두 개의 액상을 갖도록 하여, 물과 탄화수소를 두 개 액상을 분리하는 장치(30)에서 분리한다. 수분이 많은 흐름(214)은 버리거나, 피니셔(14)의 도입하여 재순환(2)한다. 수분을 제거한 탄화수소 흐름(215)은 가압(31)한 후 흡착탑(10)를 통과시켜 1ppm 이하로 수분이 관리된 흐름(106)은, 2차 탈휘발기(12)의 상부 흐름(104)과 같이 용매 분리 정제 공정의 1차 증류탑(15)에 도입하는 것이다.

[11]

[12] 일례로 본 발명의 실시예에 따른 폴리올레핀 탄성중합체 제조 공정의 피니셔에서 용매 및 미반응물 회수 방법은 피니셔(14)에 물을 주입하여 고온, 저압하에서 기화시킴으로써 폴리올레핀 탄성중합체로부터 용매 및 미반응물을 제거하는 제1 단계; 상기 피니셔(14)에서 기화된 흐름(201)을 전부 액화하는 제2 단계; 액-액 분리기(30)를 사용하여, 액화된 흐름을 물과 탄화수소로 분리하는 제3 단계; 흡착탑(10)을 통해, 분리된 탄화수소 내 수분을 제거하는 제4 단계; 및 수분이 제거된 탄화수소를 증류탑(15)으로 이송하는 제5 단계;를 포함할 수 있다.

- [13] 또한 상기 제2 단계는, 상기 피니셔(14)에서 기화된 흐름(201)을 냉각하는 단계; 제1 압축기(21)를 사용하여, 냉각된 흐름(202)을 가압하는 단계; 상기 제1 압축기(21)에 의해 가압된 흐름(203)을 냉각하여, 제1 기-액 분리기(23)로 공급하는 단계; 상기 제1 기-액 분리기(23)의 기상 흐름(205)은 가열하고, 액상 흐름(209)은 가압하는 단계; 제2 압축기(26)를 사용하여, 상기 제1 기-액 분리기(23)에 의해 분리되어 가열된 흐름(206)을 가압하는 단계; 상기 제2 압축기(26)에 의해 가압된 흐름(207)을 냉각하여, 제2 기-액 분리기(28)로 공급하는 단계; 상기 제2 기-액 분리기(28)의 상대적으로 낮은 비점을 갖는 에틸렌과 에탄 성분은 기상 흐름(212)으로 제거하고, 이보다 높은 비점을 갖는 액상 흐름(211)은 가압하는 단계; 및 상기 제1 기-액 분리기(23)에 의해 분리되어 가압된 흐름(210)과 상기 제2 기-액 분리기(28)에 의해 분리되어 가압된 흐름을 상기 액-액 분리기(30)로 공급하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [14] 또한 상기 제2 단계는, 한 개 이상의 열교환기(20)를 사용하여, 상기 피니셔(14)에서 기화된 흐름(201)을 액화하는 단계; 및 액화된 흐름(203)을 가압하여, 상기 액-액 분리기(30)로 공급하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [15] 또한 상기 피니셔(14)에서 기화된 흐름(201)을 가압하기 위해 한 개 이상의 압축기 또는 블로워를 사용할 수 있다.
- [16] 또한 상기 액-액 분리기(30)로 밀폐형 액-액 분리기 또는 3상 분리기(기-액-액 분리기)를 사용할 수 있다.
- [17] 또한 상기 밀폐형 액-액 분리기 또는 기-액-액 분리기를 사용하는 경우 공기유입을 억제하기 위해 불활성 가스를 주입할 수 있다.
- [18] 또한 액-액 분리기(30) 도입 시에 물이 어는 것을 방지하지 위해 가열할 수 있다.
- [19] 또한 상기 액-액 분리기(30)로 기-액-액 분리기를 사용하여, 상대적으로 낮은 비점을 갖는 성분을 기상 흐름으로 제거할 수 있다.
- [20] 또한 상기 액-액 분리기(30)에서 분리된 물이 농후한 흐름(214)을 필터로 고형물을 제거한 후 피니셔로 재순환(2)할 수 있다.
- [21] 또한 상기 흡착탑(10)은 흡착제로 분자체, 제오라이트 및 실리카겔 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [22] 상술한 바와 같이 본 발명의 폴리올레핀 탄성중합체 제조 공정의 피니셔에서 용매 및 미반응물 회수 방법은, 종래의 POE 공정의 압출기 대신 압출기에 물 혹은 스팀을 주입하는 피니셔에서 용매 및 미반응물의 회수 방법을 개선하는 것으로서, 공기의 유입 없이 최종 제품 내에 탄화수소(미반응물과 용매)가 500ppm 미만이 되도록 탄화수소를 효율적으로 분리한 후, 분리된 탄화수소와 물을 에너지가 최소가 되도록 탄화수소를 분리하여 용매, 미반응 단량체 및 공단량체를 정제하는 공정에 이송하여, POE 제조 공정에서 재 사용함으로써 운전비를 절감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 POE 제조 공정에서 1-옥텐을 공중합체로 사용한 제조 공정에 대한 전체 흐름도이다.
- [24] 도 2 내지 3은 본 발명에 실시예로 사용된 피니셔에서 탄화수소 회수공정에 대한 흐름도이다.
- [25] 도 4 내지 6은 본 발명에서 비교예로 사용된 피니셔에서 탄화수소 회수공정에 대한 흐름도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [26] 이하, 본 발명에 따른 폴리올레핀 탄성중합체 제조공정의 압출기에서 용매 및 미반응물 회수공정을 실시하기 위하여 구체적인 내용을 설명하면 다음과 같으나, 본 발명이 POE를 생산하기 위한 피니셔에만 한정되는 것은 아니다. 또한, 다른 식으로 정의되지 않는 한, 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지며, 일반적으로 본 발명에서 사용된 명명법 및 방법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [27]
- [28] 도 2와 3은 피니셔(14)에서 분리된 탄화수소의 대부분을 회수하는 공정이며, 도 4와 6은 피니셔(14)에서 분리된 탄화수소의 일부만 회수하는 공정이다. 또한 도 2의 공정은 에너지 수준이 낮은 유틸리티인 냉각수를 사용함으로써 도 3의 공정보다 동일 양의 탄화수소를 회수하는데 적은 양의 액화에 필요한 냉동 용량이 요구된다. 이에 도 2의 공정이 실제 투자비가 적게 소요된다.
- [29]
- [30] 도 2는 본 발명의 실시예로 사용된 피니셔(14)에서 탄화수소 회수공정에 대한 흐름도이다. 높은 온도, 예컨대 130 내지 250°C 적절하게는 피니셔(14)의 운전 압력에서의 용매와 미반응물의 끓는점 보다 30°C 이상 높은 온도), 감압(1atm 미만, 적절하게는 10 내지 500torr)하에서 피니셔(14)가 운전될 수 있다. 이때 피니셔(14)에서 최종제품으로부터 물과 함께 분리된 탄화수소의 기상 흐름(즉 기화된 흐름)(201)을 열교환기(20)를 사용해 냉각시키고, 냉각된 흐름(202)을 압축기(21)를 사용하여 가압하며, 가압된 흐름(203)을 열교환기(22)를 사용해 냉각시킨 후, 냉각된 흐름(204)을 기-액 분리기(23)에 도입한다. 기-액 분리기(23)의 기상 흐름(205)은 열교환기(25)를 사용해 약간 가열하고, 가열된 흐름(206)을 두 번째 압축기(26)를 사용해 가압하며, 가압된 흐름(207)을 열교환기(27)를 사용해 냉각시킨 후, 냉각된 흐름(208)을 기-액 분리기(28)에 주입한다. 기-액 분리기(28)의 상대적으로 낮은 비점을 갖는 에틸렌과 에탄 성분은 기상 흐름(212)으로 제거하고, 이보다 높은 비점을 갖는 흐름(211)은 펌프(29)를 사용해 가압한다. 한편 기-액 분리기(23)의 하부 흐름(209)을 펌프(24)를 사용해 가압한다. 이에 기-액 분리기(28)에 의해 분리되어 펌프(29)에

의해 가압된 흐름과 기-액 분리기(23)에 의해 분리되어 펌프(24)에 의해 가압된 흐름(210)을 함께 액-액 분리기(30)에 도입한다. 액-액 분리기(30)에서 물과 탄화수소를 분리한 후 상대적으로 물이 많은 흐름(214)은 폐수 처리하거나 필터 처리 후 피니셔(14)로 재순환(2)하고, 상대적으로 탄화수소가 많은 흐름(215)은 펌프(31)를 사용해 가압하여, 흡착탑(10)에서 미량의 수분을 제거하며, 0.1ppm 이하인 흐름(106)을 POE의 SRU 공정의 1차 증류탑(15)으로 도입한다.

[31]

[32] 도 3은 본 발명의 실시예로 사용된 피니셔(14)에서 탄화수소 회수공정에 대한 흐름도이다. 높은 온도, 예컨대 130 내지 250°C 적절하게는 피니셔(14)의 운전 압력에서의 용매와 미반응물의 끓는점 보다 30°C 이상 높은 온도), 감압(1atm 미만, 적절하게는 10 내지 500torr)하에서 피니셔(14)가 운전될 수 있다. 이때 피니셔(14)에서 최종제품으로부터 물과 함께 분리된 탄화수소의 기상 흐름(즉 기화된 흐름)(201)을 한 개 이상의 열교환기(20)를 이용하여, 적절하게는 두 개 이상의 열교환기(20)를 사용하여 전부 액화시키고, 액화된 흐름(203)을 펌프(24)를 사용해 가압(24)하며, 가압된 흐름(204)을 액-액 분리기(30)에 도입한다. 또한 액-액 분리기(30) 도입 시에 물이 어는 것을 방지하지 위해 적절한 온도(40 내지 50°C 이하로)까지 가열할 수 있으며, 이 경우 액-액 분리기 혹은 기-액-액 분리기(30)를 사용할 수 있다. 그리고 기-액-액 분리기에서 상대적으로 낮은 비점을 갖는 성분을 기상 흐름으로 제거할 수 있다. 액-액 분리기(30)에서 물과 탄화수소를 분리한 후 상대적으로 물이 많은 흐름(214)은 폐수 처리하거나 필터 처리 후 피니셔로 재순환(2)하고, 상대적으로 탄화수소가 많은 흐름(215)은 펌프(31)를 사용해 가압하여, 흡착탑(10)에서 미량의 수분을 제거하며, 0.1ppm 이하인 흐름(106)을 POE의 SRU 공정의 1차 증류탑(15)으로 도입한다.

[33]

[34] 도 4는 본 발명의 비교예로 사용된 피니셔(14)에서 탄화수소 회수공정에 대한 흐름도이다. 도 4는 도 3과 비교할 때, 피니셔(14)에서 최종제품으로부터 물과 함께 분리된 탄화수소의 기상 흐름(201)을 한 개 이상의 열교환기(20)를 이용하여, 적절하게는 두 개 이상의 열교환기(20) 사용하여 부분 액화시키고, 이를 기-액 분리기(23)에 도입하여, 기-액 분리기(23)의 기상 흐름(205)은 플래어 스택으로 보내거나 완전 산화시켜 대기 중으로 방출하고, 기-액 분리기(23)의 액상 흐름(209)은 펌프(24)를 사용해 가압하여, 가압된 흐름(210)을 액-액 분리기(30)에 도입하는 차이가 있다.

[35]

[36] 도 5는 본 발명의 비교예로 사용된 피니셔(14)에서 탄화수소 회수공정에 대한 흐름도이다. 도 5는 도 2와 비교할 때, 피니셔(14)에서 최종제품으로부터 물과 함께 분리된 탄화수소의 기상 흐름(201)에 대하여 한 개의 압축기(21)만 사용하여 가압하고, 가압된 흐름(203)을 부분 액화(22)시키는 차이가 있으며,

기-액 분리기(23)에서 이후 흐름은 도 4와 같다.

[37]

[38] 도 6은 본 발명의 비교예로 사용된 피니셔(14)에서 탄화수소 회수공정에 대한 흐름도이다. 도 6은 도 4와 비교할 때, 기-액 분리기(23)의 기상흐름(205)에 대하여 탄화수소를 더 회수하고자 한 개의 압축기(21)를 더 사용한 차이가 있다.

[39]

[40] 이러한 도 4 내지 6은 이 기술분야에서 통상의 기술자라면 전술한 설명과 차이 및 후술할 실험을 참조하여 그 구성을 명확히 이해할 수 있을 것이므로, 이에 대해 추가적인 설명은 생략한다.

[41]

[42] 하기 표 1은 EOR case인 실시예 1(도 2)과 실시예 2(도 3) 및 비교예 1 내지 3(각각 도 4 내지 6)에서의 1-옥텐 함량이 35wt%인 폴리올레핀 탄성중합체의 흐름도에서 피니셔(14)에 주입되는 물의 양이 최종 폴리올레핀 탄성중합체의 10% 질량비율이 되도록 물을 주입했을 때, 피니셔(14)의 상부 흐름(201)으로부터 용매 및 미반응물 회수방법에 대한 Aspen plus 모사 결과인 흐름에 대한 물질 수지를 나타낸 것이다.

[43]

[44] 표 1. 실시예와 비교예의 물질 수지

[45]

	단위	실시예 1(도 2)			실시예 2(도 3)		비교예 1(도 4)		비교예 2(도 5)		비교예 3(도 6)	
		201	214	215	214	215	214	215	214	215	214	215
온도	°C	200.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
압력	bar	0.07	1.30	1.30	1.10	1.10	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01
질량 유량	kg/hr	7630.5	3995.7	3630.2	3996.4	3634.0	3843.2	1556.7	3954.3	1679.8	3835.9	2194.3
질량 분율												
ethylene		0.0001	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
ethane		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
cyclohexane		0.0031	0.0000	0.0066	0.0000	0.0066	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0032
n-hexane		0.1828	0.0000	0.3834	0.0000	0.3838	0.0000	0.0032	0.0000	0.0000	0.0000	0.1367
methylcyclohexane		0.0610	0.0000	0.1282	0.0000	0.1281	0.0000	0.0037	0.0000	0.0000	0.0000	0.1034
2-methyl-pentane		0.0030	0.0000	0.0062	0.0000	0.0062	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0017
3-methyl-pentane		0.0052	0.0000	0.0108	0.0000	0.0108	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0032
methylcyclohexane		0.0004	0.0000	0.0008	0.0000	0.0008	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0007
allylcyclopentane		0.0032	0.0000	0.0067	0.0000	0.0067	0.0000	0.0108	0.0000	0.0000	0.0000	0.0102
1-octene		0.2144	0.0000	0.4506	0.0000	0.4502	0.0000	0.8792	0.0000	0.0000	0.0000	0.7320
2-octene		0.0001	0.0000	0.0003	0.0000	0.0003	0.0000	0.0007	0.0000	0.0000	0.0000	0.0005
n-propylcyclopentane		0.0004	0.0000	0.0009	0.0000	0.0009	0.0000	0.0015	0.0000	0.0000	0.0000	0.0014
n-octane		0.0025	0.0000	0.0052	0.0000	0.0052	0.0000	0.0005	0.0000	0.0000	0.0000	0.0009
hydrogen		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
water		0.5238	0.9999	0.0002	0.9998	0.0002	1.0000	0.0001	1.0000	0.0000	1.0000	0.0001

[46]

[47] 표 2는 표 1과 같이 공정 모사를 실시하는 경우, 실시예 1 과 2(도 2와 3) 및 비교예 1 내지 3(도 4 내지 6)에서의 유틸리티를 비교한 것이다. 유틸리티는 펌프의 효율을 60%, 압축기의 효율을 72%로 계산하였다. 실시예 2-1의 경우는 피니셔(14)의 상부 흐름(201)을 응축시킬 때 냉동기의 용량을 감축시키기 위해 냉각수(cooling water)와 냉매(chilling medium)로 구분하여 2개의 열교환기(20)를

사용한 방법에서의 유틸리티 사용량이다.

[48]

[49] 표 2. 실시예 및 비교예의 유틸리티

[50]

구분	단위	실시예 1	실시예 2	실시예 2-1	비교예 1	비교예 2	비교예 3
탄화수소 회수율	%	99.87%	99.98%	99.98%	42.83%	46.22%	60.36%
유틸리티							
Cooling Water	Gcal/hr	2.43		0.54		0.54	
Brine	Gcal/hr	1.21			3.12	2.91	3.12
Chilling Medium	Gcal/hr		3.66	3.13			
전기	KW	373.87	1.28	1.28	0.61	373.42	17.41

[51]

[52] 표 1을 참조하면 실시예 1과 2에서 탄화수소 회수율이 99% 이상으로 손실되는 양이 매우 적고, 물에 포함된 탄화수소의 양이 1000ppmw 이하로 매우 미량으로 피니셔(14)로 재순환되어 폐수량을 줄일 수 있다. 그러나 비교예 1 내지 3에서 물의 상당량을 재순환하여 사용 가능하나, 탄화수소의 회수율이 60% 정도로 상당한 탄화수소의 손실이 있으며, 대부분 손실되는 유체는 용매와 1-옥텐이다.

[53]

[54] 부호의 설명

[55] 1: 공급 원료

[56] 2: 물

[57] 3: 제품

[58] 4: 에틸렌 퍼지

[59] 5: 퍼지

[60] 6: 중질물

[61] 7: 에틸렌 및 1-뷰텐 퍼지

[62] 10: 흡착탑

[63] 11: 1차 탈휘발기

[64] 12: 2차 탈휘발기

[65] 13: 플래시 드럼

[66] 14: 피니셔

[67] 15: 1차 증류탑

[68] 16: 2차 증류탑

[69] 17: 3차 증류탑

[70] 20, 22, 25, 24, 27: 열교환기

[71] 24, 29, 31: 펌프

[72] 21, 26: 압축기

[73] 30: 두 개 액상 분리기

[74] 23, 28: 기-액 분리기

[75] 101: 반응기 주입 흐름

[76] 102: 1차 탈휘발된 순환 흐름

- [77] 103: 불순물 제거 흐름
- [78] 104: 2차 탈휘발된 순환 흐름
- [79] 105: 피니셔의 물이 제거된 배출흐름
- [80] 106: 흡착탑 통과 후 흐름
- [81] 107(107A, 107B, 107C): 1차 증류처리된 상부 흐름
- [82] 108: 2차 증류처리된 상부 흐름
- [83] 109(109A, 109B, 109C): 2차 증류처리된 하부 흐름
- [84] 110: n-헥세인 포함 흐름
- [85] 111: 1차 증류처리된 하부 흐름
- [86] 112(112A, 112B, 112C): C6s 흐름
- [87] 113: 퍼지 흐름
- [88] 114: 1-옥텐 포함 흐름
- [89] 115: 중질물 포함 흐름
- [90] 116: 반응기 재순환 흐름
- [91] 117: 1차 탈휘발 제조 흐름
- [92] 118: 2차 탈휘발 제조 흐름
- [93] 119: 1차 증류탑 주입 흐름
- [94] 201: 피니셔 기상 흐름
- [95] 212: 퍼지흐름
- [96] 214: 액-액 분리기 물 농후 흐름
- [97] 215: 액-액 분리기 탄화수소 농후 흐름

청구범위

- [청구항 1] 피니셔(14)에 물을 주입하여 고온, 저압하에서 기화시킴으로써 폴리올레핀 탄성중합체로부터 용매 및 미반응물을 제거하는 제1 단계; 상기 피니셔(14)에서 기화된 흐름(201)을 전부 액화하는 제2 단계; 액-액 분리기(30)를 사용하여, 액화된 흐름을 물과 탄화수소로 분리하는 제3 단계; 흡착탑(10)을 통해, 분리된 탄화수소 내 수분을 제거하는 제4 단계; 및 수분이 제거된 탄화수소를 증류탑(15)으로 이송하는 제5 단계;를 포함하는 폴리올레핀 탄성중합체 제조 공정의 피니셔에서 용매 및 미반응물 회수 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 제2 단계는 상기 피니셔(14)에서 기화된 흐름(201)을 냉각하는 단계; 제1 압축기(21)를 사용하여, 냉각된 흐름(202)을 가압하는 단계; 상기 제1 압축기(21)에 의해 가압된 흐름(203)을 냉각하여, 제1 기-액 분리기(23)로 공급하는 단계; 상기 제1 기-액 분리기(23)의 기상 흐름(205)은 가열하고, 액상 흐름(209)은 가압하는 단계; 제2 압축기(26)를 사용하여, 상기 제1 기-액 분리기(23)에 의해 분리되어 가열된 흐름(206)을 가압하는 단계; 상기 제2 압축기(26)에 의해 가압된 흐름(207)을 냉각하여, 제2 기-액 분리기(28)로 공급하는 단계; 상기 제2 기-액 분리기(28)의 상대적으로 낮은 비점을 갖는 에틸렌과 에탄 성분은 기상 흐름(212)으로 제거하고, 이보다 높은 비점을 갖는 액상 흐름(211)은 가압하는 단계; 및 상기 제1 기-액 분리기(23)에 의해 분리되어 가압된 흐름(210)과 상기 제2 기-액 분리기(28)에 의해 분리되어 가압된 흐름을 상기 액-액 분리기(30)로 공급하는 단계;를 포함하는 폴리올레핀 탄성중합체 제조 공정의 피니셔에서 용매 및 미반응물 회수 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 제2 단계는 한 개 이상의 열교환기(20)를 사용하여, 상기 피니셔(14)에서 기화된 흐름(201)을 액화하는 단계; 및 액화된 흐름(203)을 가압하여, 상기 액-액 분리기(30)로 공급하는 단계;를 포함하는 폴리올레핀 탄성중합체 제조 공정의 피니셔에서 용매 및 미반응물 회수 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,

상기 피니셔(14)에서 기화된 흐름(201)을 가압하기 위해 한 개 이상의 압축기 또는 블로워를 사용하는 폴리올레핀 탄성중합체 제조 공정의 피니셔에서 용매 및 미반응물 회수 방법.

- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 제3 단계에서,
 물과 탄화수소를 분리 시 공기유입을 억제하기 위해 상압보다 높은 압력에서 운전하거나,
 상압 이하에서 운전하는 경우, 상기 액-액 분리기(30)로 밀폐형 액-액 분리기 또는 3상 분리기(기-액-액 분리기)를 사용하는 폴리올레핀 탄성중합체 제조 공정의 피니셔에서 용매 및 미반응물 회수 방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
 상기 밀폐형 액-액 분리기 또는 기-액-액 분리기를 사용하는 경우
 공기유입을 억제하기 위해 불활성 가스를 주입하는 폴리올레핀 탄성중합체 제조 공정의 피니셔에서 용매 및 미반응물 회수 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 액-액 분리기(30) 도입 시에 물이 어는 것을 방지하지 위해 가열하는 폴리올레핀 탄성중합체 제조 공정의 피니셔에서 용매 및 미반응물 회수 방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
 상기 액-액 분리기(30)로 기-액-액 분리기를 사용하여, 상대적으로 낮은 비점을 갖는 성분을 기상 흐름으로 제거하는 폴리올레핀 탄성중합체 제조 공정의 피니셔에서 용매 및 미반응물 회수 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
 상기 액-액 분리기(30)에서 분리된 물이 농후한 흐름(214)을 필터로 고형물을 제거한 후 피니셔로 재순환(2)하는 폴리올레핀 탄성중합체 제조 공정의 피니셔에서 용매 및 미반응물 회수 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
 상기 흡착탑(10)은 흡착제로 분자체, 제올라이트 및 실리카겔 중 적어도 어느 하나를 포함하는 폴리올레핀 탄성중합체 제조 공정의 피니셔에서 용매 및 미반응물 회수 방법.