



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월13일

(11) 등록번호 10-1511708

(24) 등록일자 2015년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 6/00 (2006.01) C08F 10/08 (2006.01)

C08F 2/01 (2006.01) C08F 6/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0102557

(22) 출원일자 2013년08월28일

심사청구일자 2013년08월28일

(65) 공개번호 10-2015-0025211

(43) 공개일자 2015년03월10일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010042872 A*

KR1020070007065 A*

KR1020020063499 A

JP61051009 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

대림산업 주식회사

서울특별시 종로구 종로1길 36 (수송동)

(72) 발명자

김명석

세종특별자치시 나리1로 15, 311동 903호

박민섭

대전 유성구 엑스포로 448, 403동 702호 (전민동, 엑스포아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 신우

전체 청구항 수 : 총 7 항

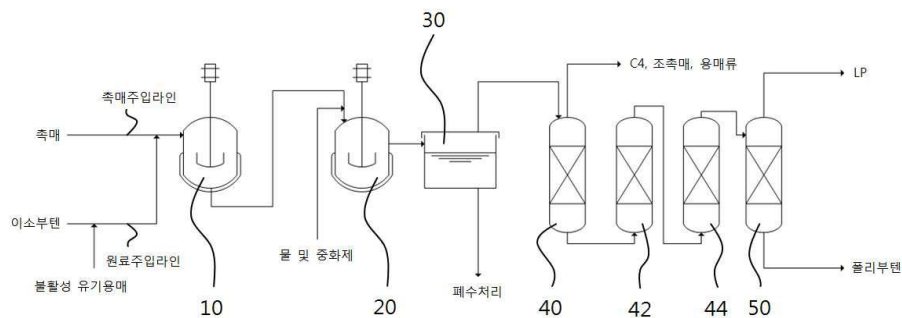
심사관 : 박지영

(54) 발명의 명칭 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로겐의 제거 장치 및 방법

(57) 요약

폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)에 포함된 할로겐 성분을 제거하여, 상기 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)의 활용도를 높일 수 있는 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로겐의 제거 장치 및 방법이 개시된다. 상기 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로겐의 제거 방법은, 촉매와 반응 원료가 반응기에 공급 및 중합되어 반응물을 생성하는 단계; 상기 반응물로부터 촉매 성분을 제거하고 중화하는 단계; 상기 반응물을 유기화합물 및 촉매 성분을 포함한 불순물로 분리하는 단계; 상기 유기화합물을 가열하여 미반응 물질을 증류시키는 단계; 및 상기 증류되고 남은 중합 혼합물의 할로겐 성분을 할로겐 제거 촉매로 제거하거나, 상기 중합 혼합물로부터 얻어지는 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)의 할로겐 성분을 할로겐 제거 촉매로 제거하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

서형재

대전 유성구 은구비서로23번길 8-12, 202호 (지족동)

이세현

대전 유성구 은구비로155번안길 21-8, 늘푸른하우스 203호 (죽동)

명세서

청구범위

청구항 1

촉매와 반응 원료가 반응기에 공급 및 중합되어 반응물을 생성하는 단계;

상기 반응물로부터 촉매 성분을 수세하고 중화하는 단계;

상기 반응물로부터 수세된 촉매 성분을 포함하는 불순물을 분리하는 단계;

상기 불순물이 제거되고 남은 중합 혼합물을 가열하여 미반응 물질을 증류시키는 단계; 및

상기 증류되고 남은 중합 혼합물의 할로젠 성분을 할로젠 제거 촉매로 제거하거나, 상기 중합 혼합물로부터 얻어지는 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)의 할로젠 성분을 할로젠 제거 촉매로 제거하는 단계를 포함하며,

상기 할로젠 제거 촉매는 염화제이철(FeCl_2), 염화제삼철(FeCl_3), 불화제이철(FeF_2) 및 불화제삼철(FeF_3)로 이루어진 군으로부터 선택되는 할로젠화철인 것인 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로젠의 제거 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 할로젠 제거 촉매와 50 내지 250 °C의 온도로 반응한 후의 상기 중합 혼합물 또는 저분자 폴리머(Light Polymer)의 할로젠 함량은 50 ppm 미만이 되도록 하는 것인 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로젠의 제거 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 할로젠화철의 형태는 분말형, 구형, 실린더형, 태블릿형으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 할로젠화철은 무기바인더 및 유기바인더를 사용하여, 직경이 0.1 내지 100 mm가 되도록 하는 것인 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로젠의 제거 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 할로젠 제거 촉매는 상기 할로젠화철을 물에 용해시킨 후 산화 알루미늄(Al_2O_3), 제올라이트(zeolite), 클레이(clay)에 함침한 것 또는 상기 할로젠화철을 상기 산화 알루미늄, 제올라이트, 클레이에 단순 혼합한 것으로도 사용 가능한 것인 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로젠의 제거 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 할로젠 성분을 제거한 후 발생하는 할로젠산을 할로젠산 흡착제로 제거하는 단계를 더욱 포함하는 것인 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로젠의 제거 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 할로젠산 흡착제는 입자의 직경이 0.1 내지 100 mm이고, 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 산화칼슘(CaO), 탄산칼슘(CaCO_3), 염화칼슘(CaCl_2), 수산화칼륨(KOH), 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산수소칼륨(KHCO_3), 염화칼륨(KCl), 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산수소나트륨(NaHCO_3), 고체 실리카류(solid silica), 고체 알루미늄(solid alumina), 강염기성 음이온 교환 수지 및 강산성 양이온 교환 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로젠의 제거 방법.

청구항 8

촉매와 반응 원료가 공급 및 중합되어 반응물을 생성하는 반응기;

상기 반응물로부터 촉매 성분을 수세하고 중화하는 중화 및 수세조;

상기 반응물로부터 수세된 촉매 성분을 포함하는 불순물을 분리하는 분리조;

상기 불순물이 제거되고 남은 중합 혼합물 중 미반응 물질을 증류시키는 C4 증류탑; 및

상기 증류되고 남은 중합 혼합물의 할로겐 성분을 할로겐 제거 촉매로 제거하거나, 상기 중합 혼합물로부터 얻어지는 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)의 할로겐 성분을 할로겐 제거 촉매로 제거하는 할로겐 제거탑을 포함하며,

상기 할로겐 제거 촉매는 염화제이철(FeCl_2), 염화제삼철(FeCl_3), 불화제이철(FeF_2) 및 불화제삼철(FeF_3)로 이루어진 군으로부터 선택되는 할로겐화철인 것인 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로겐의 제거 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 할로겐의 제거 장치 및 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)에 포함된 할로겐 성분을 제거하여, 상기 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)의 활용도를 높일 수 있는 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로겐의 제거 장치 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

폴리부텐은 일반적으로 나프타의 분해 과정에서 파생되는 탄소수 4(C_4)의 올레핀 성분을 프리델-크래프트형 촉매(Friedel-Craft type catalyst)를 사용하여 중합한 것으로서, 수평균 분자량(M_n)은 약 300 내지 5,000이며, 사용되는 원료로는, 고순도의 이소부텐, C_4 잔사유-1(C_4 raffinate-1) 및 부탄-부텐 유분(B-B 유분) 등이 있다. 부탄류의 용매로 희석하여 사용되는 상기 고순도의 이소부텐이 원료가 될 경우, 제조되는 폴리부텐 및 LP(또는 이소부텐 올리고머, 이하 저분자 폴리머(Light Polymer)라 한다)에는 할로겐의 함유량이 높지 않은 반면, C_4 원료 중 1,3-부타디엔을 추출하고 남은 상기 C_4 잔사유-1 및 원유 정제 과정에서 파생되는 C_4 혼합물인 상기 부탄-부텐 유분 등을 원료로 사용할 경우에는, 제조되는 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)에 고함량의 할로겐이 존재한다. 상기 C_4 잔사유-1 및 부탄-부텐 유분에는 이소부탄(isobutane), 노르말부탄(normalbutane)의 파라핀류와 1-부텐(1-butene), 2-부텐(2-butene) 및 30 내지 50 중량%의 이소부텐(isobutene) 등의 올레핀이 포함되어 있는데, 상기 1-부텐의 영향으로 할로겐의 함량이 높은 것이다. 특히, 상기 원료들을 중합하여 폴리부텐을 제조할 시 부산물로 생성되는 저분자 폴리머(Light Polymer)에는, 프리델-크래프트형 촉매에서 오는 유기 할로겐이 수백 내지 수천 ppm 존재하는데, 상기 유기 할로겐으로 인하여 저분자 폴리머(Light Polymer)를 이용하는 연료첨가제, 마찰저감제(friction modifier), 비아로마틱계 유기용제 및 화장품 첨가제 등으로의 직접 사용이 어려워, 할로겐 성분을 함유한 저분자 폴리머(Light Polymer)는 폐기 또는 저가의 연료유로만 판매되고 있는 실정이다.

[0003]

폴리부텐 중합 시 발생하는 저분자 폴리머(Light Polymer)는, 통상적으로, 에테르 류의 보조 조촉매, 중합에 참여하지 않는 탄소수 4의 화합물 및 C_8 , C_{12} , C_{16} , C_{20} , C_{24} , C_{28} 이상의 물질로 구성되어 있고, 40°C 의 온도와 0.5 내지 3 cSt의 점도를 갖는다. 사용되는 촉매에 따라, 염소 또는 불소가 결합된 유기 할로겐이 100 내지 2000 ppm 포함되는데, 이러한 유기 할로겐은 연료에 첨가될 시 엔진을 부식시킬 뿐만 아니라, 배기 가스의 유출로 환경 오염을 일으킨다. 또한, 비아로마틱계 유기용제 및 화장품 첨가제로의 사용도 불가능하다. 반면, 할로겐이 제거된 저분자 폴리머(Light Polymer)의 용도는 다양해진다. 할로겐을 제거한 저분자 폴리머(Light Polymer)를 개별 증류한 후, C_8 내지 C_{20} 의 유기물은 비아로마틱계 유기용제 및 알킬레이팅 에이전트(alkylating agent)로 사용되며, C_{24} 이상의 무거운 유기물은, 분자량이 크고 비교적 높은 점도의 저분자량 폴리부텐으로서, 연료첨가제로 사용되어 마찰저감제 역할을 한다. 또한, 저분자 폴리머(Light Polymer) 중 C_{24} 이상의 무거운 유기물 내 이중결합을 수소 첨가 반응으로 제거하면, 인체에 사용 가능한 무해성의 액상 폴리머가 되므로, 화장품 첨가제로의 사용이 가능하다. 또 다른 방법으로는, 분자량이 약 300 내지 400인 저분자량 폴리부텐의 수율을 증대시키기 위하여, C_8 정도의 유기물을 제거한 후 C_{12} 이상의 저분자 폴리머(Light Polymer)로

고체 산촉매 하에서 중합 반응을 실시할 수 있으며, 상기 중합 반응으로, 분자량, 점도 및 저분자 폴리머(Light Polymer)의 고분자 부분이 증가되어, 고부가 가치를 지닌 연료첨가제(마찰저감제) 및 화장품 첨가제에 사용이 가능할 정도의 분자량을 지닌 화합물을 증대시킬 수 있다.

[0004] 분자량이 300 내지 400인 저분자량 폴리부텐을 기존 플랜트에서 제조하는 것은, 낮은 촉매 수율 및 낮은 생산 수율로 제조 단가가 상승하여 수익 창출이 어렵기 때문이며, 일반 폴리부텐을 기준으로 하였을 시 생산 판매가 어렵다. 따라서, 본 발명에 의해 할로겐이 제거된 저분자 폴리머(Light Polymer)를 증류하는 방법으로 저분자량 폴리부텐을 얻거나, 고체산 촉매 하에서의 중합 반응으로 저분자량 폴리부텐을 얻는 것은, 그 효과가 크다고 할 수 있다.

[0005] 미국특허등록 6,300,444호는, 불소 함량이 낮은 고반응성 폴리부텐을 제조하기 위해, 불소가 많이 포함되어 있는 저분자 폴리머(Light Polymer)를 더욱 감압 증류함으로써, 불소를 제거하는 방법을 개시하고 있다. 그러나 저분자 폴리머(Light Polymer)에 존재하는 불소가 제거된 것이 아닌, 2 토르(Torr)의 높은 진공도로 감압 증류하여 저분자 폴리머(Light Polymer) 자체를 제거하는 방법을 선택한 것이다. 미국특허등록 6,476,284호는, 비닐리텐 함량이 60 % 이상이고, 할로겐 함량이 40 ppm 미만인 고반응성 폴리부텐을 제조함에 있어서, 알루미늄 원소가 포함된 무기고체로 폴리부텐을 처리하는 것을 개시하고 있다. 하지만 실제 적용한 결과, 알루미늄 무기고체 단위량당 처리할 수 있는 폴리부텐의 양(마일리지(mileage))이 적어 플랜트에 적용할 수 없었으며, 또한 비닐리텐의 구조변화(rearrangement)가 일어나는 것을 피하기 어려웠다. 미국특허등록 6,441,110호는, 할로겐 성분이 포함되는 것을 근본적으로 막기 위해, 할로겐이 없는 3족, 4족, 5족 및 6족의 촉매를 사용하여 고반응성 폴리부텐을 제조하는 방법을 개시하고 있는데, 아직까지 상업화된 촉매들은 아니다. 또한, 국제특허출원 WO 2005/066220호는, 비닐리텐 함량을 50 몰% 이상으로 하는, 분자량 400 내지 50,000의 고반응성 폴리부텐을 제조한 후, 제올라이트로 물을 10 ppm 이하로 제거하고, 다시 제올라이트와 접촉하여 할로겐을 제거하는 방법을 개시하고 있다. 그러나 제올라이트를 사용한 불소 제거 방법 역시, 촉매의 수명이 짧아, 상업적으로 이용되는 플랜트에서는 사용이 불가능하다.

[0006] 이와 같이, 기존의 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer) 내 할로겐을 제거하는 방법들은, 폴리부텐 제조 시 높은 온도 및 진공도로서 저분자 폴리머(Light Polymer) 자체를 제거하거나, 알루미늄 화합물 및 제올라이트 등의 고체를 접촉시켜 제품 내 할로겐의 함량을 낮추거나 제거하는 것인데, 저분자 폴리머(Light Polymer) 자체를 제거하는 방법은 본 발명과 대치되는 것이며, 상기 알루미늄 화합물 및 제올라이트 등의 고체를 접촉시키는 방법은, 단발성(batch) 제거로는 적합하나, 석유화학 플랜트에 적용하여 연속적으로 할로겐을 제거하는 것에는 한계가 있다. 그것은, 알루미늄 화합물 또는 제올라이트를 구성하는 규소(Si), 알루미늄(Al)이, 유기할로겐과 고온 하에서 접촉함으로써, 고체 표면에서 할로겐을 제거하여 알루미늄 할로겐(AlX), 규소 할로겐(SiX) 형태가 되므로, 그 효과는 완전치 못한 것이다.

[0007] 상술한 바와 같이, 폴리부텐을 제조하는데 있어서, 제조되는 폴리부텐 및 부산물로 생성되는 저분자 폴리머(Light Polymer)에 다량의 할로겐이 함유됨으로써, 가치의 저감은 물론, 인체 및 자연 환경에 부정적 영향을 미치게 되므로, 상기 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)의 사용에는 제한이 있을 수 밖에 없다. 따라서, 그 가치를 높여, 보다 다양하게 사용되고, 인체 및 자연 환경에 해를 끼치지 않기 위해, 상기 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer) 내의 할로겐 제거는 필수적이라 할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은, 폴리부텐 제조 시 생성되는 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)에 포함되어 있는 할로겐을 제거하여, 상기 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)의 활용도를 높일 수 있는 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로겐의 제거 장치 및 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은, 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)에 포함되어 있는 할로젠을 제거하여, 고부가화는 물론, 인체 및 자연 환경에 해롭지 않도록 하는 할로젠의 제거 장치 및 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은, 촉매 단위량당 처리할 수 있는 폴리부텐의 양(마일리지(mileage))을 향상시켜 플랜트에 적용할 수 있도록 하는 할로젠의 제거 장치 및 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 촉매와 반응 원료가 반응기에 공급 및 중합되어 반응물을 생성하는 단계; 상기 반응물로부터 촉매 성분을 제거하고 중화하는 단계; 상기 반응물을 유기화합물 및 촉매 성분을 포함한 불순물로 분리하는 단계; 상기 유기화합물을 가열하여 미반응 물질을 증류시키는 단계; 및 상기 증류되고 남은 중합 혼합물의 할로젠 성분을 할로젠 제거 촉매로 제거하거나, 상기 중합 혼합물로부터 얻어지는 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)의 할로젠 성분을 할로젠 제거 촉매로 제거하는 단계를 포함하는, 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로젠의 제거 방법을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은, 촉매와 반응 원료가 공급 및 중합되어 반응물을 생성하는 반응기; 상기 반응물로부터 촉매 성분을 제거하고 중화하는 중화 및 수세조; 상기 반응물을 유기화합물 및 촉매 성분을 포함한 불순물로 분리하는 분리조; 상기 유기화합물 중 미반응 물질을 증류시키는 C4 증류탑; 및 상기 증류되고 남은 중합 혼합물의 할로젠 성분을 제거하거나, 상기 중합 혼합물로부터 얻어지는 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)의 할로젠 성분을 제거하는 할로젠 제거탑을 포함하는 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로젠의 제거 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로젠의 제거 장치 및 방법은, 폴리부텐 제조 시 생성되는 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)에 포함되어 있는 할로젠을 제거함으로써, 상기 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)의 활용도를 높일 수 있다. 할로젠이 제거된 폴리부텐을 연료첨가제, 윤활유첨가제, 화장품 원료 및 건축재료 등으로 사용할 시, 인체에 무해하고 환경친화적인 제품들을 생산할 수 있으며, 특히, 할로젠이 제거된 저분자 폴리머(Light Polymer)는, 연료첨가제로 사용되어 마찰저감제(friction modifier)의 역할을 할 수도 있고, 비아로마틱계 유기용제나 화장품 첨가제 등의 고부가 가치를 지닌 제품에도 적용될 수 있다. 또한, 촉매 마일리지(mileage)를 향상시켜 플랜트로의 적용이 수월할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로젠의 제거 장치를 보여주는 개략도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 첨부한 도면을 참조하여, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0016] 본 발명에 따른 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로젠의 제거 장치는, 도 1에 도시된 바와 같이, (a) 반응기(10), (b) 중화 및 수세조(20), (c) 분리조(30), (d) C4 증류탑(40) 및 (e) 할로젠 제거탑(42)을 포함하고, 필요에 따라, 할로젠산 흡착탑(44), LP(light polymer) 증류탑(50)을 더욱 포함한다.

[0017] 상기 (a) 반응기(10)는, 촉매주입라인으로 공급되는 촉매와, 원료주입라인으로 공급되는 이소부텐 등의 반응 원료가 공급 및 중합되어 반응물을 생성하는 곳으로서, 상기 반응기(10)의 하부를 통해 배출되는 반응물은, 상기 중화 및 수세조(20)로 공급된다.

[0018] 상기 촉매는 주촉매, 조촉매 및 보조 조촉매로 구성되며, 상기 주촉매로서 삼불화붕소, 삼염화붕소, 삼염화알루

미늄 및 염화아연 등의 루이스산, 상기 조촉매로서 물 또는 알코올 화합물, 상기 보조 조촉매로서 알킬에테르 화합물을 포함하는 것으로서, 상기 주촉매는, 통상적인 프리텔크라프트 형태의 촉매를 제한없이 사용할 수 있는 것으로서, 상기 삼불화붕소, 삼염화붕소, 삼염화알루미늄 및 염화아연 등의 루이스산을 사용할 수 있으나, 말단 비닐리덴의 생성 유도가 우수하며, 상업적 목적으로도 유리한 상기 삼불화붕소, 삼염화알루미늄의 사용이 가장 바람직하다. 상기 삼불화붕소의 함량은, 이소부텐 100 중량부에 대하여, 0.05 내지 1 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량부, 더욱 바람직하게는 0.15 내지 0.95 중량부가 되도록 한다.

[0019] 상기 조촉매(cocatalyst)는, 반응에 필수적인 것으로서, 반응 개시(initiation)를 위한 양성자(H^+) 주개로 작용하며, 물 또는 탄소수 1 내지 4의 알코올 화합물을 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 알코올 화합물은, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필 알코올(이소프로판올), 부탄올 및 이소부탄올 등을 예시할 수 있다.

[0020] 또한, 상기 보조 조촉매는, 상기 조촉매에 의해 생성된 양성자를 안정화하고 반응성(reactivity)을 조절하기 위한 것으로서, 탄소수 2 내지 10의 알킬에테르(R_1-O-R_2)를 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 알킬에테르는, 디메틸 에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 이소프로필 sec-부틸에테르, sec-부틸에테르, 이소아밀에테르, 이소프로필 이소아밀에테르 및 sec-부틸 이소아밀에테르 등을 예시할 수 있다.

[0021] 한편, 촉매의 주입은, 제품의 품질 조절에 용이한 형태로의 주입이 바람직하며, 상기 주촉매, 조촉매 및 보조 조촉매를 혼합물인 착물 상태로 주입하거나, 각각 개별로 주입하는 등, 선택적인 주입이 가능하다.

[0022] 상기 원료주입라인으로 공급되어, 폴리부텐을 제조하는데 사용되는 반응 원료는, 이소부텐을 10 중량% 이상, 바람직하게는 25 내지 70 중량%를 포함하는 것으로서, 예를 들면, C4 원료 중 1,3-부타디엔을 추출하고 남은 C4 잔사유-1(raffinate-1) 및 원유 정제 과정에서 파생되는 C4 혼합물인 상기 부탄-부텐 유분(B-B 유분) 등을 원료로 사용할 수 있는데, 여기에는 이소부탄(isobutane), 노르말부탄(normalbutane)의 파라핀류와 1-부텐(1-butene), 2-부텐(2-butene) 및 30 내지 50 중량%의 이소부텐(isobutene) 등의 올레핀이 포함되어 있다. 또한, 고순도 이소부텐을 불활성 유기용매로 희석하여 사용이 가능하다. 상기 불활성 유기용매로는 이소부탄, 노르말부탄, 노르말펜탄, 이소펜탄 및 헥산류가 가능한데, 상기 이소부텐과 비점이 유사하여 증류 후 재순환이 용이한 이소부탄, 노르말부탄을 사용하는 것이 바람직하다.

[0023] 다시 도 1을 참조하면, 상기 (b) 중화 및 수세조(20)는, 상기 반응기(10)에서 배출된 반응물에 상기 반응기(10) 및 중화 및 수세조(20) 사이의 이동 라인에서 투입되는 물 및 중화제를 첨가하여 상기 반응물로부터 촉매 성분을 수세하고 중화한다. 촉매 수세 및 중화된 상기 반응물은, 상기 중화 및 수세조(20)의 측면으로 배출되어 하기할 분리조(30)로 공급된다.

[0024] 상기 (c) 분리조(30)는, 층 분리 원리를 이용하여, 상기 반응물로부터 수세된 촉매 성분을 포함하는 불순물을 분리하는 곳으로서, 상기 중화 및 수세조(20)에서 수세된 촉매 성분을 포함하는 불순물은 상기 분리조(30)의 하부로 배출되며, 상기 반응물 중 촉매 성분을 포함하는 불순물을 분리 제거하고 남은 중합 혼합물은 상기 분리조(30)의 상부로 배출된다.

[0025] 상기 (d) C4 증류탑(40)은, 상기 분리조(30)에서 투입된 중합 혼합물 중 미반응 원료, 불활성 유기용매, 조촉매 등의 미반응 물질을 증류시켜 상기 C4 증류탑(40)의 상부를 통해 배출하며, 잔여 중합 혼합물은 상기 C4 증류탑(40)의 하부로 배출한다.

[0026] 다음으로, 본 발명에 따른 할로겐의 제거 장치 중 (e) 할로겐 제거탑(42)은, 상기 C4 증류탑(40)에서 증류되고

남은 중합 혼합물의 할로젠 성분을 할로젠 제거 촉매로 제거하거나, 상기 중합 혼합물로부터 얻어지는 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)의 할로젠 성분을 할로젠 제거 촉매로 제거하는 곳으로서, 할로젠 성분이 제거된 후 할로젠산 형태를 포함하는 상기 중합 혼합물은, 상기 할로젠 제거탑(42)의 상부를 통하여 배출되며, 하기 할 선택적 장치인 할로젠산 흡착탑(44)이나, LP(Light Polymer) 증류탑(50)으로 공급된다.

[0027] 필요에 따라, 더욱 포함될 수 있는 상기 할로젠산 흡착탑(44)은, 상기 할로젠 제거탑(42)에서 할로젠 성분을 제거한 후 발생하는 할로젠산을, 상기 할로젠산 흡착탑(44)에 충전되어 있는 할로젠산 흡착제로 제거하는 곳으로서, 할로젠산이 제거된 상기 중합 혼합물을 상기 할로젠산 흡착탑(44)의 상부를 통하여 다음 장치로 공급한다. 또한, 상기 LP(Light Polymer) 증류탑(50)은, 상기 할로젠산 흡착탑(44)에서 온 상기 중합 혼합물을 이용하여 저분자 폴리머(Light Polymer) 및 폴리부텐을 얻는 곳으로서, 상기 저분자 폴리머(Light Polymer)는 상기 LP(Light Polymer) 증류탑(50)의 상부로 증류 배출 및 LP(Light Polymer) 저장고로 이송하며, 상기 폴리부텐은 상기 LP(Light Polymer) 증류탑(50)의 하부로 내보내어 폴리부텐 저장고로 이송한다.

[0028] 한편, 상기 할로젠 성분은, 원료인 C4와 삼불화붕소(BF₃) 등의 주촉매가 중합반응을 통하여 유기생성물에 화학적으로 결합되는 것을 의미하며, 상기 할로젠산은, 상기 할로젠 제거탑(42)에서 상기 할로젠 성분을 제거하는 과정에서 발생하는 HX의 형태로서, 불산(HF)이나 염산(HCl) 등을 예로 들 수 있다.

[0029] 다음으로, 도 1을 참조하여, 본 발명에 따른 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로젠의 제거 방법을 설명한다. 하기 할 제조 방법에 있어 참고될 도 1은, 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로젠의 제거 방법 중 하나일 뿐, 본 발명의 모든 것을 포함하지는 않는다.

[0030] 본 발명에 따른 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로젠의 제거 방법은, 촉매와 반응 원료가 반응기에 공급 및 중합되어 반응물을 생성하는 단계, 상기 반응물로부터 촉매 성분을 수세하고 중화하는 단계, 상기 반응물로부터 수세된 촉매 성분을 포함하는 불순물을 분리하는 단계, 상기 불순물이 제거되고 남은 중합 혼합물을 가열하여 미반응 물질을 증류시키는 단계 및 상기 증류되고 남은 중합 혼합물의 할로젠 성분을 할로젠 제거 촉매로 제거하거나, 상기 중합 혼합물로부터 얻어지는 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)의 할로젠 성분을 할로젠 제거 촉매로 제거하는 단계를 포함한다.

[0031] 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로젠의 제거 방법을 더욱 상세히 설명하면, 주촉매, 조촉매 및 보조 조촉매 등의 촉매와, 이소부텐 등의 반응 원료가 반응기(10)에 공급 및 중합되어 반응물이 생성되며, 이 때, 반응 온도, 촉매 세기, 반응 후의 이소부텐 함량 등을 조절하여, 제품 분자량 및 비닐리텐 함량 등을 결정한다. 중화 및 수세조(20)에서는, 상기 반응기(10)에서 배출된 반응물에, 상기 반응기(10)와 중화 및 수세조(20) 사이의 이동 라인에서 투입되는 물 및 중화제를 첨가한 후, 상기 반응물로부터 촉매 성분을 수세하고 중화하여 상기 반응물 내의 불순물을 제거하게 된다. 다음으로, 분리조(30)로 이송되는 상기 반응물을 층 분리 원리를 이용하여, 상기 반응물로부터 수세된 촉매 성분을 포함하는 불순물을 분리시킨 후, 상기 촉매 성분을 포함한 불순물은 폐수 처리되며, 상기 불순물이 제거되고 남은 중합 혼합물은 C4 증류탑(40)으로 배출 및 공급된다. 상기 C4 증류탑(40)에서는, 상기 분리조(30)에서 투입된 상기 중합 혼합물을 가열하여, 상기 중합 혼합물 중 이소부텐 등의 미반응 원료, 이소부탄 및 노르말부탄 등의 불활성 유기용매, 조촉매, 보조 조촉매 등의 미반응 물질을 증류시켜 배출하고, 상기 증류되고 남은 중합 혼합물은 할로젠 제거탑(42)으로 보낸다. 다음으로, 상기 할로젠 제거탑(42)에서는, 상기 C4 증류탑(40)에서 증류되고 남은 중합 혼합물의 할로젠 성분을 상기 할로젠 제거탑(42)에 충전되어 있는 할로젠화철 등의 할로젠 제거 촉매로 제거하거나, 상기 중합 혼합물로부터 얻어지는 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)의 할로젠 성분을 상기 할로젠 제거탑(42)에 충전되어 있는 할로젠화철 등의 할로젠 제거 촉매로 제거할 수 있다. 상기 할로젠 제거 촉매와 50 내지 250 °C, 바람직하게는 70 내지 230 °C, 더욱 바람직하게는 100 내지 200 °C의 온도로 반응한 후의 상기 중합 혼합물 또는 상기 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)의 할로젠 함량은 50 ppm 미만, 바람직하게는 30 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 20 ppm 미만이 되도록 한다. 상기 할로젠 성분이 제거된 상기 잔여 중합 혼합물은, 필요에 따라 더욱 포함할 수 있는 할로젠산 흡착탑

(44) 또는 LP(Light Polymer) 증류탑(50)으로 공급된다.

[0032]

한편, 상기 할로젠 제거탑(42)에 충전되어 할로젠 성분을 제거하는 할로젠 제거 촉매의 예를 들면, 염화제이철(FeCl_2), 염화제삼철(FeCl_3), 불화제이철(FeF_2) 및 불화제삼철(FeF_3) 등의 할로젠화철로서, 상기 할로젠화철의 형태는 고정층(Fixed Bed) 반응기에 적용이 용이하도록, 분말형, 구형, 실린더형, 태블릿형 등으로 가공하여 사용해야 하며, 직경이 0.1 내지 100 mm, 바람직하게는 0.5 mm 내지 97 mm, 더욱 바람직하게는 1 mm 내지 95 mm가 되도록 한다. 이 때, 상기 가공은, 알루미늄 계열, 실리콘 계열, 카올린, 벤토나이트 등의 무기바인더 또는 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐알코올, 셀룰로오스, 왁스 등의 유기바인더를 사용하여 이루어질 수 있다. 상기 할로젠 제거 촉매는, 상기 할로젠 제거탑(42)에 상기 할로젠화철 촉매를 단독으로 충전하여 사용하는 방법 이외에, 상기 할로젠화철을 물에 용해시킨 후 산화 알루미늄(Al_2O_3), 제올라이트(zeolite), 클레이(clay) 등의 고체산에 함침한 것 또는 상기 할로젠화철을 상기 산화 알루미늄, 제올라이트, 클레이(clay) 등의 고체산에 단순 혼합한 것으로도 사용이 가능하며, 모두 동일한 효과 및 결과를 얻을 수 있다. 상기 할로젠 제거탑(42)의 운전 온도는, 100 내지 250 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 120 내지 200 $^{\circ}\text{C}$, 더욱 바람직하게는 150 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 가 되도록 한다.

[0033]

폴리부텐 제조에 사용되는 촉매는 주로 삼불화붕소와 삼염화알루미늄인데, 상기 두 촉매를 사용할 경우, 제조된 제품 내의 할로젠(부산물인 저분자 폴리머(Light Polymer)에 포함) 함량을 낮추는 것은 한계가 있다. 따라서, 할로젠화철 촉매를, 고온 하에서 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)와 접촉시켜 할로젠을 제거하는 방법은 필수라고 할 수 있다. 상기 할로젠화철은, 지환형태로 제거하는 유한한 방법이 아닌, 상기 할로젠화철이 촉매작용을 하여 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)에 화학적으로 결합되어 있는 할로젠이 할로젠산 형태로 제거되는 것으로서, 할로젠 제거 촉매의 수명이 연장되는 것이다. 본 발명에 따른 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로젠의 제거에 사용되는 상기 할로젠화철 화합물 촉매는, 산화알루미늄, 제올라이트 등만을 사용했던 기존 발명들에 비하여 10배 이상으로 촉매 수명을 연장하였다.

[0034]

필요에 따라 더욱 포함할 수 있는, 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로젠의 제거 방법을 설명하면, 할로젠산 흡착탑(44)에서는, 상기 할로젠 제거탑(42)에서 상기 중합 혼합물 또는 폴리부텐, 저분자 폴리머(Light Polymer) 각각의 할로젠 성분을 제거한 후 발생하는 할로젠산을, 상기 할로젠산 흡착탑(44)에 충전되어 있는 할로젠산 흡착제로 제거하게 되는데, 할로젠 이온(X^-), 예를 들면, 불소이온(F^-)이 상기 할로젠산 흡착제의 금속 성분과 결합하여 제거된다. 또한, LP(Light Polymer) 증류탑(50)에서는, 상기 할로젠산 흡착탑(44)에서 온 상기 중합 혼합물을 이용하여 저분자 폴리머(Light Polymer) 및 폴리부텐을 얻게 되는데, 상기 저분자 폴리머(Light Polymer)는 증류 배출 및 LP(Light Polymer) 저장고로 이송하며, 상기 폴리부텐 또한 폴리부텐 저장고로 이송한다. 저분자 폴리머(Light Polymer)의 수평균 분자량(Mn)은 100 내지 300 미만이다.

[0035]

한편, 상기 할로젠산 흡착탑(44)에 충전되는 할로젠산 흡착제의 예로는, 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 산화칼슘(CaO), 탄산칼슘(CaCO_3), 염화칼슘(CaCl_2), 수산화칼륨(KOH), 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산수소칼륨(KHCO_3), 염화칼륨(KCl), 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산수소나트륨(NaHCO_3), 고체 실리카류(solid silica), 고체 알루미늄(solid alumina), 강염기성 음이온 교환 수지 및 강산성 양이온 교환 수지 등이 있으며, 그 중 일반적으로 물에 불용성 염을 형성하는 수산화칼슘, 산화칼슘, 탄산칼슘, 염화칼슘, 고체 실리카류, 고체 알루미늄 및 레진류 등의 사용이 바람직하다.

[0036]

상기 할로젠산 흡착제는, 촉매를 고정시키고 반응 대상 물질을 흘려 보내는 형태의 관형 고정층 반응기에 적용하기 용이하도록 적절한 크기로 충전되어야 하며, 그 입자의 크기(직경)는 0.1 내지 100 mm, 바람직하게는 0.5 내지 100 mm, 더욱 바람직하게는 1 내지 95 mm이다. 직경이 0.1 mm 보다 작은, 미세 분말 입자의 경우는 관형 고정층 반응기에 적용하기 어려울 수 있으며, 직경이 100 mm를 초과하는 입자의 경우는 흡착 효율이 급격히 저하될 수 있다. 또한, 상기 흡착제의 입자는, 일정한 형태로 가공(성형)을 할 필요성이 있는데, 예를 들면,

구형, 실린더형 및 태블릿형 등으로 가공할 수 있으며, 그 중 구형의 형태가 가장 바람직하다. 물론, 혼합 흐름 반응기(MFR, Mixed Flow Reactor) 타입인, 연속 흐름 교반-탱크 반응기(CSTR, Continuous Stirred-Tank Reactor)의 경우, 모든 형태의 촉매를 적용할 수 있지만, 미세 분말이 반응기 내에 잔류하게 되는 문제가 발생하기 때문에 반응기 타입으로 적합하지 못하다.

[0037] 한편, 폴리부텐은 고반응성 폴리부텐, 중반응성 폴리부텐 및 일반 폴리부텐(이하, 비반응성 폴리부텐)으로 분류되는 것으로서, 상기 고반응성 폴리부텐은 분자 말단의 비닐리텐 함량이 70%를 초과하는, 바람직하게는 71 내지 99%, 더욱 바람직하게는 75 내지 95%, 가장 바람직하게는 80 내지 95%이고, 상기 중반응성 폴리부텐은 분자 말단의 비닐리텐 함량이 40 내지 70%, 바람직하게는 41 내지 69%, 더욱 바람직하게는 45 내지 65%이다. 상기 비반응성 폴리부텐은 분자 말단의 비닐리텐 함량이 40% 미만, 바람직하게는 1 내지 39%, 더욱 바람직하게는 5 내지 35%이다. 또한, 중합에 따라 제조된 상기 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐은 통상적으로 300 내지 5,000의 수평균 분자량(Mn)을 가진다.

[0038] 상기 고반응성 폴리부텐 및 중반응성 폴리부텐의 중합은, 통상의 반응 조건에서 수행될 수 있으며, 예를 들면, -40 내지 20 °C, 바람직하게는 -35 내지 10 °C의 온도에서, 반응 원료가 액체 상태를 유지할 수 있도록 3 kg/cm² 이상, 바람직하게는 2.5 내지 10 kg/cm²의 압력으로, 5 내지 100분, 바람직하게는 10 내지 45분의 체류 시간 동안 반응시키는 것이 경제적이다. 또한, 폴리부텐 중합 시 이소부텐의 전환율은 70% 이상, 바람직하게는 80 내지 95%가 되도록 한다.

[0039] 상기 비반응성 폴리부텐의 중합은, 통상의 반응 조건에서 수행될 수 있으며, 예를 들면, -20 내지 60 °C, 바람직하게는 -10 내지 50 °C의 온도에서, 반응 원료가 액체 상태를 유지할 수 있도록 3 kg/cm² 이상, 바람직하게는 2.5 내지 10 kg/cm²의 압력으로, 5 내지 100분, 바람직하게는 10 내지 45분의 체류 시간 동안 반응시키는 것이 경제적이다. 또한, 폴리부텐 중합 시 이소부텐의 전환율은 70% 이상, 바람직하게는 90 내지 95%가 되도록 한다.

[0040] 이상 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리부텐 제조 시 발생하는 할로겐의 제거 장치 및 방법을 이용하면, 제조되는 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)에 할로겐이 거의 포함되지 않게 된다. 따라서, 폴리부텐은 환경친화적인 제품이 되고, 부산물인 저분자 폴리머(Light Polymer)는 연료첨가제로 사용되어 마찰저감제의 역할을 할 수 있으며, 비아로마틱계 유기용제나 화장품 첨가제 등의 고부가 가치를 지닌 제품에도 적용할 수 있는 등, 그 효과는 상당하다고 할 수 있다. 또한, 할로겐 제거 촉매의 마일리지 개선으로, 대량의 중합 혼합물 또는 폴리부텐, 저분자 폴리머(Light Polymer)의 할로겐 제거가 가능해졌다.

[0041] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0042] [제조예 1] 할로겐 제거탑 내에 충전되는 함침 촉매의 제조

[0043] 물 100 ml에 FeCl₂ 68g을 용해시킨 포화 수용액에, 30g의 천연 제올라이트를 첨가한 혼합물을 약 1 시간이 경과한 후 감압 여과하고, 질소 대기 하 150 °C의 온도에서 3 시간 동안 건조하여, FeCl₂가 약 5 % 함침된 천연 제올라이트 촉매를 제조한 뒤, 건조기(desiccator)에 보관하였다.

[0044] [제조예 2] 할로겐 제거탑 내에 충전되는 다른 함침 촉매의 제조

[0045] 물 100 ml에 FeCl₂ 12.9g을 용해시킨 포화 수용액에 30g의 천연 제올라이트를 첨가하여 혼합물을 제조한 후, 회전 증발기(rotary evaporator)를 사용하여 상기 혼합물 내의 물을 증류 제거한다. 다음으로, 질소 대기 하 150 °C의 온도에서 3 시간 동안 건조하여, FeCl₂가 약 30 % 함침된 천연 제올라이트 촉매를 제조한 뒤, 건조기

(desiccator)에 보관하였다.

[0046] [실시예 1] FeCl_2 촉매가 충전된 할로젠 제거탑이 존재할 시, 분자량이 2,300인 고반응성 폴리부텐의 중합

[0047] 반응기 온도를 $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서, 이소프로판올(조촉매)/삼불화붕소(주촉매)의 물비를 1.6이 되도록 만든 착물 촉매와, 하기 표 1과 같은 조성의 원료인 C4-잔사유-1을 반응기에 주입하여 중합하였다. 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm^2 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.27 중량부가 되도록 주입하였다. 180분이 경과된 후, 반응기에서 배출된 반응물은 5 중량%의 가성 소다 용액(중화제)과 혼합된 후, 중화 및 수세조로 이동되어 중합을 중지하고 촉매를 제거하였다. 다음으로, 제거된 촉매를 포함한 폐수는 분리조로 이송되어, 상기 분리조의 하부로 배출 및 제거되었으며, 상기 반응물 중 촉매를 제거하고 남은 유기화합물은 상기 분리조의 상부로 배출되어 C4 증류탑으로 투입되었다. 상기 C4 증류탑으로 투입된 상기 유기화합물을 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고, 상기 유기화합물 중 미반응 이소부텐, 조촉매, 용매류(C4) 등이 증류되어 상기 C4 증류탑의 상부를 통해 제거된다. 다음으로, 상기 유기화합물 중 불소 함량이 299 ppm인 잔여 중합 혼합물은, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 시간당 40g씩 5g의 FeCl_2 (할로젠 제거 촉매)가 충전되어 있는 할로젠 제거탑을 통과하여, 상기 잔여 중합 혼합물 내에 포함되어 있는 불소가 제거된다. 상기 할로젠 제거탑을 통과한 중합 혼합물은, 할로젠산 흡착제로 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)이 충전된 할로젠산 흡착탑에서, 상기 할로젠 제거탑에서 발생된 불산(HF)을 제거하고, 잔여 중합 혼합물은 상기 할로젠산 흡착탑의 상부를 통해 LP(Light Polymer) 증류탑으로 이송된다. 상기 LP(Light Polymer) 증류탑으로 공급된 잔여 중합 혼합물은, $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, 25 torr 조건 하에서 30분 동안 가열되어 저분자 폴리머(Light Polymer)를 상기 LP(Light Polymer) 증류탑 상부로 증류 배출 및 LP(Light Polymer) 저장고로 이송하고, 고반응성 폴리부텐은 상기 LP(Light Polymer) 증류탑 하부로 배출 및 폴리부텐 저장고로 이송하였다. 상기 할로젠 제거 촉매는 2,420 시간 동안 작용하였으며, 중합 혼합물 처리량(할로젠 제거 촉매 5g 당)은 96.8 kg(촉매 마일리지=19,360)이었다. 상기 고반응성 폴리부텐의 분자량 및 다분산도(Polydispersity)를 GPC(gel permeation chromatography)로 측정하였고, C13-NMR을 이용하여 상기 고반응성 폴리부텐 내의 비닐리텐을 분석한 결과, 비닐리텐의 함량은 87.6%였으며, ISE(Ion Selective Electrode) 방법으로 할로젠 함량을 측정된 결과, 폴리부텐 내의 불소 함량은 3 ppm, 저분자 폴리머(Light Polymer) 내의 불소 함량은 5 ppm이었다(Mn(수평균 분자량)=2,410, Pd(다분산도)=1.8).

표 1

	이소부텐	n-부탄	1-부텐	C-2-부텐	T-2-부텐	i-부텐
합량(중량%)	49.5	9.7	24.8	4.2	8.4	3.4

[0048] [실시예 2] 천연 제올라이트에 FeCl_2 를 함침한 촉매가 충전된 할로젠 제거탑이 존재할 시, 분자량이 1,000인 고반응성 폴리부텐의 중합

[0050] 반응기 온도를 $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서, 이소프로판올/삼불화붕소의 물비를 1.75가 되도록 만든 착물 촉매와, 상기 표 1과 같은 조성의 원료인 C4-잔사유-1을 반응기에 주입하여 중합하였다. 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm^2 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.33 중량부가 되도록 주입하였다. 그밖에, C4 증류탑을 통과한 중합 혼합물의 불소 함량이 318 ppm이며, 할로젠 제거탑의 할로젠 제거 촉매로, 상기 제조예 1에서 제조된 함침 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 상기 할로젠 제거 촉매는 300 시간 동안 작용하였으며, 중합 혼합물 처리량은 12 kg(촉매 마일리지=2,400)이었다. 상기 고반응성 폴리부텐 내의 비닐리텐 함량은 88.8%였으며, 폴리부텐 내의 불소 함량은 4 ppm, 저분자 폴리머(Light Polymer) 내의 불소 함량은 6 ppm이었다(Mn=970, Pd=1.28).

[0051] [실시예 3] 천연 제올라이트에 FeCl_2 를 함침한 촉매가 충전된 할로젠 제거탑이 존재할 시, 분자량이 750인 고반응성 폴리부텐의 중합

- [0052] 반응기 온도를 -19°C 로 유지하면서, 이소프로판올/삼불화붕소의 몰비를 1.8이 되도록 만든 착물 촉매와, 상기 표 1과 같은 조성의 원료인 C4-잔사유-1을 반응기에 주입하여 중합하였다. 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm^2 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.4 중량부가 되도록 주입하였다. 그밖에, C4 증류탑을 통과한 중합 혼합물의 불소 함량이 320 ppm이며, 할로젠 제거탑의 할로젠 제거 촉매로, 상기 제조예 2에서 제조된 함침 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 상기 할로젠 제거 촉매는 1,020 시간 동안 작용하였으며, 중합 혼합물 처리량은 40.8 kg(촉매 마일리지=8,160)이었다. 상기 고반응성 폴리부텐 내의 비닐리덴 함량은 88.2%였으며, 폴리부텐 내의 불소 함량은 4 ppm, 저분자 폴리머(Light Polymer) 내의 불소 함량은 7 ppm이었다($\text{Mn}=770$, $\text{Pd}=1.23$).
- [0053] [실시예 4] 천연 제올라이트에 FeCl_2 를 단순 혼합한 촉매가 충전된 할로젠 제거탑이 존재할 시, 분자량이 1,000인 고반응성 폴리부텐의 중합
- [0054] 반응기 온도를 -19°C 로 유지하면서, 이소프로판올/삼불화붕소의 몰비를 1.75가 되도록 만든 착물 촉매와, 상기 표 1과 같은 조성의 원료인 C4-잔사유-1을 반응기에 주입하여 중합하였다. 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm^2 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.33 중량부가 되도록 주입하였다. 그밖에, C4 증류탑을 통과한 중합 혼합물의 불소 함량이 302 ppm이며, 할로젠 제거탑의 할로젠 제거 촉매로, 천연 제올라이트 95%(4.75g)와 FeCl_2 5%(0.25g)를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 상기 할로젠 제거 촉매는 310 시간 동안 작용하였으며, 중합 혼합물 처리량은 12.4 kg(촉매 마일리지=2,480)이었다. 상기 고반응성 폴리부텐 내의 비닐리덴 함량은 88.9%였으며, 폴리부텐 내의 불소 함량은 3 ppm, 저분자 폴리머(Light Polymer) 내의 불소 함량은 5 ppm이었다($\text{Mn}=960$, $\text{Pd}=1.29$).
- [0055] [실시예 5] FeCl_2 촉매가 충전된 할로젠 제거탑이 존재할 시, 분자량이 2,400인 일반 폴리부텐(비반응성 폴리부텐)의 중합
- [0056] 반응기 온도를 0°C 로 유지하면서, 삼염화알루미늄과 분자량 300의 비반응성 폴리부텐이 슬러리 상태로 제조된 촉매와, 상기 표 1과 같은 조성의 원료인 C4-잔사유-1을 반응기에 주입하여 중합하였다. 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm^2 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼염화알루미늄이 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.014 중량부가 되도록 주입하였다. 180분이 경과된 후, 반응기에서 배출된 반응물은 5 중량%의 가성 소다 용액(중화제)과 혼합된 후, 중화 및 수세조로 이동되어 중합을 중지하고 촉매를 제거하였다. 다음으로, 제거된 촉매를 포함한 폐수는 분리조로 이송되어, 상기 분리조의 하부로 배출 및 제거되었으며, 상기 반응물 중 촉매를 제거하고 남은 유기화합물은 상기 분리조의 상부로 배출되어 C4 증류탑으로 투입되었다. 상기 C4 증류탑으로 투입된 상기 유기화합물을 100°C 로 가열하고, 상기 유기화합물 중 미반응 이소부텐, 용매류(C4) 등이 증류되어 상기 C4 증류탑의 상부를 통해 제거된다. 다음으로, 상기 유기화합물 중 염소 함량이 460 ppm인 잔여 중합 혼합물은, 200°C 의 온도에서 시간당 40g씩 5g의 FeCl_2 (할로젠 제거 촉매)가 충전되어 있는 할로젠 제거탑을 통과하여, 상기 잔여 중합 혼합물 내에 포함되어 있는 염소가 제거된다. 상기 할로젠 제거탑을 통과한 중합 혼합물은, 할로젠산 흡착제로 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)이 충전된 할로젠산 흡착탑에서, 상기 할로젠 제거탑에서 발생된 염산(HCl)을 제거하고, 잔여 중합 혼합물은 상기 할로젠산 흡착탑의 상부를 통해 LP(Light Polymer) 증류탑으로 이송된다. 상기 LP(Light Polymer) 증류탑으로 공급된 잔여 중합 혼합물은, 230°C , 25 torr 조건 하에서 30분 동안 가열되어 저분자 폴리머(Light Polymer)를 상기 LP(Light Polymer) 증류탑 상부로 증류 배출 및 LP(Light Polymer) 저장고로 이송하고, 비반응성 폴리부텐은 상기 LP(Light Polymer) 증류탑 하부로 배출 및 폴리부텐 저장고로 이송하였다. 상기 할로젠 제거 촉매는 1,580 시간 동안 작용하였으며, 중합 혼합물 처리량은 63.2 kg(촉매 마일리지=12,640)이었다. 폴리부텐 내의 염소 함량은 4 ppm, 저분자 폴리머(Light Polymer) 내의 염소 함량은 7 ppm이었다($\text{Mn}=2,450$, $\text{Pd}=1.88$).
- [0057] [실시예 6] 천연 제올라이트에 FeCl_2 를 함침한 촉매가 충전된 2개의 할로젠 제거탑으로 폴리부텐 및 저분자 폴

리머(Light Polymer)가 각각 통과할 시, 분자량이 1,000인 고반응성 폴리부텐의 중합

[0058]

반응기 온도를 -19°C 로 유지하면서, 이소프로판올/삼불화붕소의 물비를 1.75가 되도록 만든 착물 촉매와, 상기 표 1과 같은 조성의 원료인 C4-잔사유-1을 반응기에 주입하여 중합하였다. 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm^2 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.33 중량부가 되도록 주입하였다. 180분이 경과된 후, 반응기에서 배출된 반응물은 5 중량%의 가성 소다 용액(중화제)과 혼합된 후, 중화 및 수세조로 이동되어 중합을 중지하고 촉매를 제거하였다. 다음으로, 제거된 촉매를 포함한 폐수는 분리조로 이송되어, 상기 분리조의 하부로 배출 및 제거되었으며, 상기 반응물 중 촉매를 제거하고 남은 유기화합물은 상기 분리조의 상부로 배출되어 C4 증류탑으로 투입되었다. 상기 C4 증류탑으로 투입된 상기 유기화합물을 100°C 로 가열하고, 상기 유기화합물 중 미반응 이소부텐, 조촉매, 용매류(C4) 등이 증류되어 상기 C4 증류탑의 상부를 통해 제거된다. 상기 유기화합물 중 잔여 유기화합물, 즉, 잔여 중합 혼합물은 상기 C4 증류탑의 하부를 통해 LP(Light Polymer) 증류탑으로 이송된다. 상기 LP(Light Polymer) 증류탑으로 공급된 잔여 중합 혼합물은, 230°C , 25 torr 조건 하에서 30분 동안 가열되어 저분자 폴리머(Light Polymer)를 상기 LP(Light Polymer) 증류탑 상부로 이송하고, 고반응성 폴리부텐은 상기 LP(Light Polymer) 증류탑 하부로 이송하였다. 상기 이송된 폴리부텐 내의 불소 함량은 25 ppm, 저분자 폴리머(Light Polymer) 내의 불소 함량은 330 ppm이었으며, 상기 제조에 1에서 제조된 함침 촉매가 5g씩 포함되어 있는 2개의 할로겐 제거탑에 상기 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)를 각각 투입한 후, 200°C 의 온도에서 시간당 40g씩 통과시켜 상기 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)에 포함되어 있는 불소를 제거하였다. 상기 할로겐 제거탑을 각각 통과한 상기 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)는, 할로겐산 흡착제로 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)이 충전된 할로겐산 흡착탑에서, 상기 할로겐 제거탑으로부터 발생된 불산(HF)이 제거되었다. 상기 폴리부텐의 할로겐 제거를 위한 할로겐 제거 촉매는 2,860 시간 동안 작용하였으며, 폴리부텐 처리량은 114.4 kg(촉매 마일리지=22,880)이었고, 상기 저분자 폴리머(Light Polymer)의 할로겐 제거를 위한 할로겐 제거 촉매는 290 시간 동안 작용하였으며, 저분자 폴리머(Light Polymer) 처리량은 11.6 kg(촉매 마일리지=2,320)이었다. 상기 폴리부텐 내의 비닐리텐 함량은 88.5%였으며, 최종 얻어진 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer)에 포함된 염소의 함량은 각각 3 ppm, 5 ppm이었다($\text{Mn}=960$, $\text{Pd}=1.32$).

[0059]

[비교예 1] 활성 알루미나(Activated Alumina) 촉매가 충전된 할로겐 제거탑이 존재할 시, 분자량이 2,300인 고반응성 폴리부텐의 중합

[0060]

반응기 온도를 -29°C 로 유지하면서, 이소프로판올/삼불화붕소의 물비를 1.6이 되도록 만든 착물 촉매와, 상기 표 1과 같은 조성의 원료인 C4-잔사유-1을 반응기에 주입하여 중합하였다. 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm^2 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.27 중량부가 되도록 주입하였다. 그밖에, C4 증류탑을 통과한 중합 혼합물의 불소 함량이 311 ppm이고, 할로겐 제거탑에 할로겐 제거 촉매인 Activated Alumina(A-202HF, UOP사 제품)를 충전하였으며, C4 증류탑에서 배출된 중합 혼합물이 시간당 20g씩 할로겐 제거탑으로 투입되는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 상기 할로겐 제거 촉매는 64 시간 동안 작용하였으며, 중합 혼합물 처리량은 1.28 kg(촉매 마일리지=256)이었다. 상기 고반응성 폴리부텐 내의 비닐리텐 함량은 87.4%였으며, 폴리부텐 내의 불소 함량은 3 ppm, 저분자 폴리머(Light Polymer) 내의 불소 함량은 5 ppm이었다($\text{Mn}=2,350$, $\text{Pd}=1.83$).

[0061]

[비교예 2] 제올라이트 촉매가 충전된 할로겐 제거탑이 존재할 시, 분자량이 1,000인 고반응성 폴리부텐의 중합

[0062]

반응기 온도를 -19°C 로 유지하면서, 이소프로판올/삼불화붕소의 물비를 1.75가 되도록 만든 착물 촉매와, 상기 표 1과 같은 조성의 원료인 C4-잔사유-1을 반응기에 주입하여 중합하였다. 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm^2 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.33 중량부가 되도록 주입하였다. 그밖에, C4 증류탑을 통과한 중합 혼합물의 불소 함량이 298 ppm이며, 할로겐 제거탑에 할로겐 제거 촉매인 제올라이트를 충전한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 상기 할로겐 제거 촉매는 30 시간 동안 작용하였으며, 중합 혼합물 처리량은 1.2 kg(촉매 마일리지=240)이었다. 상기 고반응성 폴리부텐 내의 비닐리텐 함량은 88.7%였으며, 폴리부텐

내의 불소 함량은 3 ppm, 저분자 폴리머(Light Polymer) 내의 불소 함량은 5 ppm이었다(Mn=960, Pd=1.3).

[0063] [비교예 3] 제올라이트 촉매가 충전된 할로젠 제거탑이 존재할 시, 분자량이 2,400인 일반 폴리부텐(비반응성 폴리부텐)의 중합

[0064] 반응기 온도를 0 °C로 유지하면서, 삼염화알루미늄과 분자량 300의 비반응성 폴리부텐이 슬러리 상태로 제조된 촉매와, 상기 표 1과 같은 조성의 원료인 C4-잔사유-1을 반응기에 주입하여 중합하였다. 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm² 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼염화알루미늄이 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.014 중량부가 되도록 주입하였다. 그밖에, C4 증류탑을 통과한 중합 혼합물의 염소 함량이 440 ppm이며, 할로젠 제거탑에 할로젠 제거 촉매인 제올라이트를 충전한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 상기 할로젠 제거 촉매는 21 시간 동안 작용하였으며, 중합 혼합물 처리량은 0.84 kg(촉매 마일리지=168)이었다. 폴리부텐 내의 염소 함량은 4 ppm, 저분자 폴리머(Light Polymer) 내의 염소 함량은 7 ppm이었다(Mn=960, Pd=1.35).

[0065] 하기 표 2에, 상술한 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 폴리부텐 및 저분자 폴리머(Light Polymer) 내의 할로젠 제거를 위한 촉매에 따른, 할로젠 제거 과정에서의 중합 혼합물 처리량, 촉매 마일리지 및 상기 폴리부텐과 저분자 폴리머(Light Polymer)에 포함된 할로젠 제거 전후의 함량을 정리하여 나타내었다.

표 2

[0066]

	할로젠 제거 촉매	혼합물 처리량(Kg)/ 촉매 마일리지		처리 전 할로젠 함 량(ppm)		처리 후 할로젠 함 량(ppm)	
		폴리부텐	LP	폴리부텐	LP	폴리부텐	LP
실시예 1	FeCl ₂	96.8/19,360		299		3	5
실시예 2	함침촉매(제조예 1)	12/2,400		318		4	6
실시예 3	함침촉매(제조예 2)	40.8/8,160		320		4	7
실시예 4	제올라이트 95% 및 FeCl ₂ 5% 혼합	12.4/2,480		302		3	5
실시예 5	FeCl ₂	63.2/12,640		460(Cl)		4(Cl)	7(Cl)
실시예 6	함침촉매(제조예 1)	114.4/22,880	11.6/2,320	25	330	3	5
비교예 1	활성 알루미나	1.28/248		311		3	5
비교예 2	제올라이트	1.2/240		298		3	5
비교예 3	제올라이트	0.84/168		440(Cl)		4(Cl)	7(Cl)

[0067] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 할로젠의 제거 장치 및 방법은, 통상적으로 사용되는 방법(비교예 1 내지 3)과 마찬가지로 할로젠의 함량을 감소시키는 것은 물론, 할로젠 제거를 위한 촉매 마일리지 개선의 효과가 있는 것을 확인할 수 있다.

[0068] 이상 상술한 바와 같이, 할로젠 제거 촉매가 충전된 할로젠 제거탑을 사용하여 탈 할로겐화(dehalogenation)를 하게 되면, 폴리부텐 제조 시 생성되는 폴리부텐은 물론, 부산물인 저분자 폴리머(Light Polymer)의 할로겐까지 제거된다. 폴리부텐은, 폴리부탄 내 할로겐이 감소되어 친환경 제품이 될 수 있으며, 특히, 저분자 폴리머(Light Polymer)는, 할로젠 제거를 하지 않을 경우 폐기 또는 저가의 연료유로의 사용만 가능했던 것과 달리, 고부가 가치를 지닌 제품이 될 수 있다. 또한, 본 발명에 사용되는 할로젠 제거 촉매는, 종래의 촉매 대비하여 플랜트에 적용 가능할 만큼 수명이 길다는 장점이 있다. 잦은 촉매의 교체는, 석유화학 산업에서 곤란해 할 뿐만 아니라, 비용 또한 상당히 높기 때문에, 본 발명이 더욱 의미 있을 수 있다.

도면

도면1

