



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월15일
 (11) 등록번호 10-1959112
 (24) 등록일자 2019년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08F 10/10 (2006.01) C08F 2/01 (2006.01)
 C08F 4/651 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C08F 10/10 (2013.01)
 C08F 2/01 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0140728
 (22) 출원일자 2016년10월27일
 심사청구일자 2016년10월27일
 (65) 공개번호 10-2018-0046020
 (43) 공개일자 2018년05월08일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020050098873 A*
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
한화토탈 주식회사
 충청남도 서산시 대산읍 독곶2로 103
 (72) 발명자
이진석
 충청남도 서산시 대산읍 독곶2로 103
최선
 충청남도 서산시 대산읍 독곶2로 103
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인원전

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이명선

(54) 발명의 명칭 **이소부텐을 포함한 C4 탄화수소 스트림으로부터 이소부텐 올리고머 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 이소부텐이 포함된 C4 탄화수소 스트림에서 이소부텐 올리고머를 제조하는 것이다. 좀더 구체적으로는, 황산처리 지르코니아가 충전된 고정층 촉매 반응기를 이용하여 이소부텐을 올리고머화하여, 탄소 수 12개 이상의 이소부텐 올리고머를 75% 이상 수율로 획득하는 이소부텐 올리고머 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08F 4/651 (2013.01)

(72) 발명자

서인석

충청남도 서산시 대산읍 독곶2로 103

최현철

충청남도 서산시 대산읍 독곶2로 103

(56) 선행기술조사문헌

JP11197510 A

KR102008017349 A

KR1020000070004 A

US5059725 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

황산처리 지르코니아를 촉매로 사용하여 C4 탄화수소 스트림 내의 이소부텐에서 이소부텐 올리고머를 제조하는 방법으로서, 상기 C4 탄화수소 스트림 내의 이소부텐의 함량이 70wt% 이상이며, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐을 포함한 원료를 사용하여 이소부텐 올리고머를 제조하는 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서, 황산처리 지르코니아 촉매 내 황의 함유량이 0.1 wt% 이상인 촉매를 사용한 이소부텐 올리고머를 제조하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 이소부텐 올리고머를 제조하는 방법에서의 올리고머화의 반응 온도는 50~200℃이고, 반응 압력은 15bar 이상이고, 공간속도 WHSV(weight hourly space velocity)는 50h⁻¹이하인 것을 특징으로 하는 이소부텐 올리고머를 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 황산처리 지르코니아를 촉매로 사용하여 C4 탄화수소 스트림에 포함된 이소부텐을 올리고머화하여 올리고머, 특히 탄소수 12개 이상의 이소부텐 올리고머 선택도를 최대한으로 하는 이소부텐 올리고머 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이소부텐 올리고머화에 의해 생성되는 올리고머, 특히 탄소수 12개 이상의 이소부텐 올리고머는, 수소화를 통해 이소파라핀으로 전환되고, 이소파라핀은 높은 세정력과 화학적 안정성, 무취성, 낮은 독성 등의 특징을 가지고 있어 세정제, 탈지제, 도료 및 페인트 희석제, 고분자 개시제의 희석 용제 등으로 사용되고 있다. 양이온교환수지(특히 공개공보 제10-2006-0012317호), 제올라이트(Applied Catalysis A: General 337, 73, 2008), 산화텅스텐 담지 지르코니아(Applied Catalysis A: General 366, 299, 2009), 황산처리 티타니아(Catalysis Today 107-108, 707, 2005) 등이 이소부텐 올리고머 제조 촉매로 알려져 있다.

[0003] 그러나 상기 촉매들은, 탄소수 12개의 이소부텐 올리고머의 선택도가 70% 이하로 낮거나 촉매 수명이 짧은 경우가 많고, 또한 높은 선택도를 나타낸 결과도 있더라도 반응물로서 순수 이소부텐을 사용하였고, 프로필렌, 선형부텐 등을 포함하는 C4 탄화수소 스트림을 사용한 예는 없는 실정이다.

[0004] 이소부텐 올리고머화 반응에 적용한 C4 탄화수소 스트림은 납사 열분해 공정에서 생성되며, 프로필렌, 프로판, 이소부탄, 노말부탄, 1-부텐, 2-부텐, 이소부텐, 1,3-부타디엔 등으로 구성되어 있다. 열분해 C4 탄화수소 중 1,3-부타디엔은 추출증류로 분리하고, 남은 C4 탄화수소 중 이소부텐은 탈이소부텐(Deisobutenizer)칼럼에서 분리한다. 칼럼 탑(top) 스트림에는 이소부텐이 70wt% 이상 포함되어 있어, 이를 탄소수 12개 이상의 이소부텐 올리고머 제조의 원료로 사용함으로써, C4 탄화수소 스트림의 고부가화가 가능하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 이소부텐을 포함하는 C4 탄화수소 스트림 내의 이소부텐을 올리고머화하는 방법에 있어서, 긴 촉매 수명을 유지하면서 탄소수 12개 이상의 이소부텐 올리고머를 높은 수율로 얻을 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명에서 이소부텐의 올리고머화 반응에 사용되는 반응물로는 이소부텐을 일정 함량 이상 포함한 C4 탄화수소 스트림을 사용하며, 이소부텐 함량이 70wt% 이상이고, 프로필렌, 1-부텐, 2-부텐을 포함하는 것이 적합하다.

[0007] 올리고머화 반응에 사용되는 촉매는 황이 0.1wt% 이상 포함된 황산처리 지르코니아의 형태로 존재하는 것을 사용하며, 촉매는 문헌(Journal of Catalysis 161, 186, 1996)을 참고하여 제조하였다.

[0008] 올리고머화 반응은 회분식 및 연속식이 가능하지만, 고정층 반응기를 사용한 연속식 반응이 적당하다. 황산처리 지르코니아의 열분해는 500℃ 이상에서 발생하므로, 올리고머화의 반응 온도는 실온~500℃의 범위가 가능하며, 50~200℃가 적당하다. 아울러, 반응 압력은 15bar 이상이 적합하고, WHSV(weight hourly space velocity)는 50h⁻¹이하가 적당하다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 의하면, 이소부텐이 다량 함유된 C4 탄화수소 스트림을 황산처리 지르코니아에서 올리고머화함으로써, 이소파라핀 용제 제조에 필요한 탄소수 12개 이상의 이소부텐 올리고머를 장시간 동안 효율적으로 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하, 본 발명의 바람직한 실시양태에 대하여 상세히 설명하며 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0011] 반응은 통상적으로 사용되는 고정층 촉매 반응기를 사용하였다. 촉매는 황산처리 지르코니아 촉매를 사용하였다. 촉매는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 지르코늄옥시염화물의 수용액과 수산화나트륨 수용액을 혼합하여 지르코늄 수산화물의 겔을 얻는다. 이 지르코늄 수산화물을 황산처리를 실시한 후, 550에서 2시간 소성하여 황산처리 지르코니아 촉매를 제조한다.

[0012] 촉매를 반응기에 충전하고 C4 탄화수소 스트림을 업플로워(upflow)로 흘러 투입하였다. 반응기 온도를 70~80℃로 유지하고 반응기 압력을 15 bar로 유지하였으며, 반응물은 C4 탄화수소 스트림내 포함된 이소부텐의 함량을 기준으로 WHSV=10h⁻¹이 되도록 투입하였다. 반응 개시 후, 매 시간 액체 생성물을 포집하여 GC로 분석하여 생성물의 조성을 분석하였다.

[0013] 70℃에서 탄소수 12개 이상 이소부텐 올리고머의 수율은 80% 이상을 유지하였으며, 반응 온도를 80℃로 상승하여서도 80% 이상을 계속 유지하였다.