

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 3월 30일 (30.03.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/052291 A1

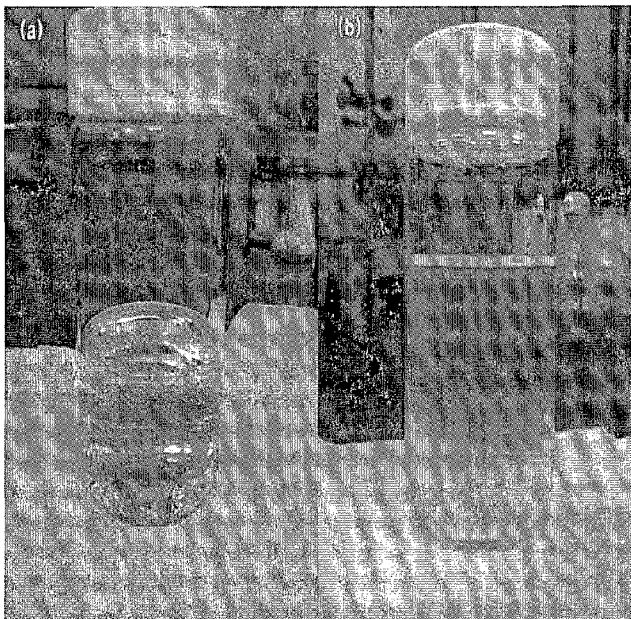
- (51) 국제특허분류: **B01D 11/02** (2006.01) **B01D 3/00** (2006.01)
B01D 11/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/010695
- (22) 국제출원일: 2016년 9월 23일 (23.09.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2015-0134721 2015년 9월 23일 (23.09.2015) KR
- (71) 출원인: 롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 07071 서울시 동작구 보라매로 5길 51, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김관성 (KIM, Kwan Sung); 34199 대전시 유성구 상대로 16, 501동 1101호, Daejeon (KR). 신상홍 (SHIN, Sang Hong); 34116 대전시 유성구 신성남로 77-14, 203호, Daejeon (KR). 김재호 (KIM, Jae Ho); 34187 대전시 유성구 온천로 60, 621호, Daejeon (KR). 임성수 (LIM, Seong Soo); 34120 대전시 유성구 가정로 65, 103동 708호, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING WASTE ORGANIC SOLVENT

(54) 발명의 명칭 : 폐유기용매의 정제 방법

【도 1】



(57) Abstract: The present invention pertains to a method for purifying a waste organic solvent which can prevent equipment damage and economic cost increase due to impurities by more efficiently removing impurities in a waste organic solvent. Specifically, the method for purifying a waste organic solvent may comprise: a step of extracting a metal salt using an aqueous solvent at pH 3 or lower, by mixing an aqueous solvent into a waste organic solvent comprising 50 wt% or less of a metal salt; a step of controlling the pH of the mixture to 5 to 9; and a step of removing the aqueous solvent and the metal salt.

(57) 요약서: 본 발명은, 폐유기용매내에 함유된 불순물의 제거 효율을 높여, 불순물에 의한 장비 손상 및 경제적 비용 증가를 방지할 수 있는 폐유기용매의 정제 방법에 관한 것이다. 구체적으로 상기 폐유기용매의 정제 방법은 금속염을 50 중량% 이하로 포함한 폐유기용매에 수계 용매를 혼합하여, pH 3 이하에서 상기 금속염을 수계 용매로 추출하는 단계; 상기 혼합물의 pH를 5 내지 9로 조절하는 단계; 및 상기 수계 용매 및 금속염을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

폐유기용매의 정제 방법

【기술분야】

5 관련 출원과의 상호 인용

본 출원은 2015년 9월 23일자 한국 특허 출원 제 10-2015-0134721호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 폐유기용매의 정제 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는,
10 폐유기용매내에 함유된 불순물의 제거 효율을 높여, 불순물에 의한 장비 손상 및 경제적 비용 증가를 방지할 수 있는 폐유기용매의 정제 방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

유기용매란 대상 물질을 용해, 추출하되 대상 물질과 반응하지 않는
15 탄소화합물(탄화수소, 알코올, 에테르, 아민 등)을 지칭하는 것으로써, 섬유 제조업, 종이 제품 제조업, 고무 제품 및 플라스틱 제품 제조업 등 다양한 분야에서 다량의 폐유기용매가 사용되고 있으며 그 양과 가격은 점차 상승하고 있는 추세이다.

따라서, 제품의 가격 경쟁력을 증가시키기 위해서는 제품 제조 시 발생하는 폐 폐유기용매의 정제를 통한 회수가 중요하다. 일반적으로 폐유기용매 내의 불순물을 제거하는 방법으로는 증류탑을 통한 증류공정을 사용하고 있다.

그러나, 금속 염화물과 같은 불순물이 포함된 폐유기용매의 경우에는, 폐유기용매 내의 금속 염화물과 증류탑 내에서 잔존하는 수분이 반응하여
25 염화수소 및 반응 부산물을 생성하여 부식이나 트레이 막힘 등의 문제를 유발하는 한계가 있었다.

이에, 증류탑을 이용한 증류 공정을 진행하기 전에, 폐유기용매내에 포함된 불순물을 제거할 수 있는 방법에 대한 연구가 필요한 실정이다.

【발명의 내용】

30 【해결하고자 하는 과제】

본 발명은 폐유기용매내에 함유된 불순물의 제거 효율을 높여, 불순물에 의한 장비 손상 및 경제적 비용 증가를 방지할 수 있는 폐유기용매의 정제 방법을 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

- 5 본 명세서에서는 금속염을 50중량% 이하로 포함한 폐유기용매에 수계 용매를 혼합하여, pH 3 이하에서 상기 금속염을 수계 용매로 추출하는 단계; 상기 혼합물의 pH를 5 내지 9로 조절하는 단계; 및 상기 수계 용매 및 금속염을 제거하는 단계;를 포함하는 폐유기용매의 정제 방법이 제공된다.

- 10 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 폐유기용매의 정제 방법에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

- 15 발명의 일 구현예에 따르면, 금속염을 50중량% 이하로 포함한 폐유기용매에 수계 용매를 혼합하여, pH 3 이하에서 상기 금속염을 수계 용매로 추출하는 단계; 상기 혼합물의 pH를 5 내지 9로 조절하는 단계; 및 상기 수계 용매 및 금속염을 제거하는 단계;를 포함하는 폐유기용매의 정제 방법이 제공될 수 있다.

- 20 본 발명자들은 상술한 특성의 폐유기용매의 정제 방법을 이용하면, pH 3이하의 산성 조건에서 상기 폐유기용매에 포함된 불순물인 금속염이 수계 용매로 추출됨에 따라, 폐유기용매내 불순물 함량을 줄일 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

특히, 상기 금속염은 수계용매와의 반응을 통해, 산성물질을 반응부산물로서 얻어낼 수 있어, 별도의 산성물질의 투입 없이 수계 용매의 투입만으로도 pH 3이하의 산성조건을 만족시킬 수 있다.

- 25 또한, 상기 금속염은 pH 3이하의 산성조건에서 유기용매에 비해 수계 용매에 대해 보다 높은 용해도를 가질 수 있으므로, 상기 금속염이 자발적인 평형이동을 통해 유기용매에서 수계 용매로 이동하는 추출이 진행될 수 있다.

- 30 그리고, 상기 수계 용매에 염기성 물질을 혼합하여 상기 수계 용매를 중화시킴에 따라, 강산성에 따른 장비의 부식을 막을 수 있을 뿐 아니라, 상기 수계 용매로 이동한 불순물인 금속염을 석출시켜, 이후의 분리 및 제

거 공정에서 보다 원활하게 불순물을 제거할 수 있다.

특히, 상기 수계 용매와 염기성물질을 동시에 함께 혼합하여 첨가하는 경우에는, 수계 용매와 유기용매간의 상분리가 충분히 진행되기 어려워, 유기용매 내에서 금속염과 같은 불순물이 염기성 물질과 반응하여 석출된
5 상태로 존재하는 문제가 있었다. 반면, 상기 일 구현예에서는 먼저 수계 용매만을 첨가하여 충분한 시간동안 상분리와 추출과정을 진행하여, 수계 용매로 불순물을 이동시킨 다음, 염기성 물질을 투입함으로써, 폐유기용매내에 함유된 불순물의 함량을 보다 효과적으로 줄일 수 있다.

이하에서는, 상기 일 구현예의 폐유기용매의 정제 방법에 대해 보다
10 구체적으로 설명하기로 한다.

상기 폐유기용매의 정제 방법은 금속염을 50중량% 이하로 포함한 폐유기용매에 수계 용매를 혼합하여, pH 3 이하에서 상기 금속염을 수계 용매로 추출하는 단계를 포함할 수 있다.

15 상기 폐유기용매가 얻어지는 반응의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 촉매 합성반응, 구체적으로 폴리올레핀 제조용 촉매합성반응, 환원성 아민화 반응용 촉매합성반응 등에서 사용된 유기용매를 포함할 수 있다.

상기 폐유기용매는 금속염과 같은 불순물을 상기 폐유기용매 전체 중
20 량에 대해 50중량%이하, 또는 10 중량% 내지 40중량%, 또는 5 중량% 내지 20 중량%로 포함할 수 있다. 또한 잔량의 유기용매를 더 포함할 수 있다. 즉, 상기 폐유기용매는 유기용매에 금속염과 같은 불순물이 혼합된 상태의 물질을 의미하며, 본 명세서에서 사용되는 유기용매는 폐유기용매에 포함된 유기용매를 의미할 수 있다.

25 특히 상기 추출은 pH는 3 이하, 또는 0.01 내지 3에서 진행할 수 있다. 상기 추출은 상기 폐유기용매에 포함된 금속염이 자발적인 평형이동을 통해 유기용매에서 수계 용매로 이동하는 현상을 의미하며, 상기 추출단계에서 폐유기용매와 수계용매가 혼합된 반응용액의 pH 가 3이하일 수 있다.

상기 수계 용매는 상기 폐유기용매에 혼합되어, 폐유기용매 내에 함
30 유된 금속염과의 반응을 통해 반응부산물로서 산성물질을 형성할 수 있기

때문에, 상기 반응부산물인 산성물질에 의해 상기 추출단계는 pH가 3이하의 강산성에서 진행될 수 있다.

이처럼 상기 추출단계가 pH가 3 이하로 진행됨에 따라, 상기 금속염의 유기용매에 대한 용해도는 상기 금속염의 수계 용매에 대한 용해도보다 작아질 수 있다. 이에 따라, 상기 금속염은 유기용매로부터 수계 용매로 이동할 수 있다.

보다 구체적으로, 하기 수학식1로 구해지는 상기 금속염의 분배계수가 1 내지 2000, 또는 500 내지 2000, 또는 700 내지 1500, 또는 800 내지 1200일 수 있다.

10 [수학식1]

분배계수 = 수계 용매에 대한 금속염의 용해도 / 유기용매에 대한 금속염의 용해도

상기 수학식1로 구해지는 상기 금속염의 분배계수가 지나치게 작을 경우, 상기 추출단계에서 금속염이 유기 용매에 남아있는 비율이 높아짐에 따라, 상기 폐유기용매의 정제방법의 정제 효율이 감소할 수 있다.

한편, 상기 추출단계가 pH가 3초과로 진행되면, 상기 금속염이 수계 용매로 이동하지 못하고, 폐유기용매 내에 잔류하여 정제공정에서 공정 진행상 또는 경제성의 효율이 감소할 수 있다.

상기 금속염을 50중량% 이하로 포함한 폐유기용매에 수계 용매를 혼합하여, pH 3 이하에서 상기 금속염을 수계 용매로 추출하는 단계는, 상기 금속염을 50중량% 이하로 포함한 폐유기용매에 pH조절 물질을 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

상기 pH조절 물질은, 상기 폐유기용매에 첨가되어 전체 반응용액의 pH에 영향을 미칠 수 있는 물질로서, 종래 널리 사용되는 산성 물질 또는 염기성 물질을 포함할 수 있으며, 상기 산성물질 또는 염기성 물질의 예는 크게 한정되지 않는다.

상기 수계 용매의 밀도가 유기용매의 밀도보다 클 수 있다. 이에 따라, 상기 수계 용매는 폐유기용매가 담긴 플라스크 상부로 투입되어, 상기 폐유기용매에 포함된 금속염과 충분히 반응을 진행할 수 있다.

30 상기 유기용매에 대한 수계 용매의 중량비는 0.1 내지 10, 또는 0.5

내지 5일 수 있다. 상기 유기용매에 대한 수계 용매의 중량비란 상기 수계 용매의 중량을 상기 유기용매의 중량으로 나눈 값을 의미하며, 상기 유기용매에 대해 상기 수계 용매의 중량비가 0.1 미만으로 지나치게 감소하면, 상기 수계 용매로의 추출이 진행되기 어려울 수 있고, 중화열 제거가 힘들 수 있다. 또한, 상기 유기용매에 대해 상기 수계 용매의 중량비가 10 초과로 지나치게 증가하게 되면, 추출 및 중화공정의 유틸리티 비용 증가와 공정 효율이 크게 감소할 수 있다.

상기 금속염은 IVb 또는 Vb 족 금속을 포함할 수 있다. 상기 IVb 또는 Vb 족 금속의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 티타늄(Ti), 바나듐(V), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 하프늄(Hf), 탄타늄(Ta) 등을 들 수 있다.

또한 상기 금속염은 상기 금속의 염화물 또는 수산화물을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 금속의 염화물은 상기 수계 용매인 물과 반응하여 금속의 수산화물과 염산을 생성할 수 있으며, 상기 금속의 염화물, 금속의 수산화물 또는 이들의 혼합물의 형태로 상기 금속염은 수계 용매로 추출될 수 있다. 상기 금속의 염화물의 구체적인 예로는 $TiCl_4$ 을 들 수 있고, 상기 금속의 수산화물의 구체적인 예로는 $Ti(OH)_4$ 을 들 수 있다.

상기 수계 용매는 물(H_2O)을 포함할 수 있다. 상기 물은 pH가 7인 중성을 나타내지만, 상술한 바와 같이, 상기 물이 금속염과 반응할 경우, 염산(HCl)이 반응 부산물로 얻어지고, 상기 염산이 물에 용해되면서 pH가 3이하로 감소할 수 있다.

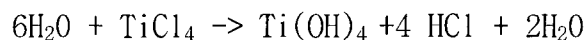
상기 유기용매는 탄소수 1내지 20의 지방족 탄화수소, 탄소수 6내지 20의 방향족 탄화수소, 탄소수 1내지 20의 지방족 알코올, 탄소수 6내지 20의 방향족 알코올, 케톤 및 알데하이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 유기용매의 구체적인 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 헥산(Hexane)을 들 수 있다.

상기 금속염을 50중량% 이하로 포함한 폐유기용매에 수계 용매를 혼합하여, pH 3 이하에서 상기 금속염을 수계 용매로 추출하는 단계는 10℃ 내지 60℃에서 진행할 수 있다. 또한, 상기 금속염을 50중량% 이하로 포함한 폐유기용매에 수계 용매를 혼합하여, pH 3 이하에서 상기 금속염을 수계

용매로 추출하는 단계는 10분 내지 200분간 진행할 수 있다. 상기 금속염을 50중량% 이하로 포함한 폐유기용매에 수계 용매를 혼합하여, pH 3 이하에서 상기 금속염을 수계 용매로 추출하는 단계가 10분미만으로 진행된다면, 금속염의 충분한 분해와 수계 용매로의 이동이 이루어지지 않게 되며, 상기 금속염을 50중량% 이하로 포함한 폐유기용매에 수계 용매를 혼합하여, pH 3 이하에서 상기 금속염을 수계 용매로 추출하는 단계가 200분 초과로 길어지면, 운전비와 투자비 등 경제성이 감소할 수 있다.

상기 금속염을 50중량% 이하로 포함한 폐유기용매에 수계 용매를 혼합하여, pH 3 이하에서 상기 금속염을 수계 용매로 추출하는 단계의 보다 구체적인 일례를 들어 설명하면, hexan 용매내에 포함된 염화티타늄(TiCl_4)을 물을 이용하여 추출할 수 있고, 이 때, 하기 반응식1과 같은 반응이 진행될 수 있다.

[반응식1]



또한, 상기 폐유기용매의 정제 방법은 상기 혼합물의 pH를 5 내지 9로 조절하는 단계를 포함할 수 있다.

특히 상기 혼합물의 pH를 5내지 9, 또는 6 내지 8로 조절할 수 있다. 상기 혼합물이란 상기 폐유기용매와 수계 용매의 혼합물을 의미하며, 상기 혼합물의 pH가 5이하로 강산성을 띠게 되면, 반응기의 부식에 의한 문제가 발생할 수 있고, 상기 혼합물의 pH가 9초과로 지나치게 커지게 되면, 상기 혼합물에서 발생하는 금속염의 석출물이 지나치게 증가함에 따라, 일부 석출물이 유기용매층으로 이동할 수 있다.

상기 혼합물의 pH를 5내지 9로 조절함에 따라, 상술한 금속염과 수계 용매간의 반응 부산물인 산성 물질을 중화시킬 수 있을 뿐만 아니라, 금속염의 수계 용매에 대한 용해도를 감소시켜 상기 금속염을 고체상태로 석출시킴으로써, 효과적인 제거가 가능할 수 있다.

즉, 상기 혼합물의 pH를 5내지 9로 조절하는 단계는, 상기 혼합물의 중화 단계 및 상기 혼합물에 포함된 금속염을 석출시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 혼합물에 포함된 금속염을 석출시키는 단계에서, 상기 혼합물은 유기 용매와 수계 용매가 층을 이루며 상분리된 상태이며, 대부분의 금속염

이 수계용매에 용해된 상태이므로, 상기 수계 용매층에서 금속염이 주로 석출될 수 있다.

상기 혼합물의 pH를 조절하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 상기 혼합물에 염기성 물질을 첨가하는 방법을 사용할 수 있다. 상기 염기성 물질의 예는 크게 한정되지 않으며, 종래 산염기 중화반응에 사용되는 염기성물질, 예를 들어, 수산화 나트륨 등을 제한없이 사용할 수 있다.

상기 혼합물의 pH를 5내지 9로 조절하는 단계는 10분 내지 200분간 진행할 수 있다.

10 한편, 상기 일 구현예의 폐유기용매의 정제 방법에서, 상기 금속염을 50중량% 이하로 포함한 폐유기용매에 수계 용매를 혼합하여, pH 3 이하에서 추출하는 단계; 및 상기 혼합물의 pH를 5 내지 9로 조절하는 단계;는 회분식 또는 연속식 공정을 통해 진행될 수 있다.

즉, 상기 폐유기용매의 정제방법은 기존 공정과는 달리 공정수를 1차적으로 중화 드럼에 도입함으로써 금속 염화물을 분해하는 공정에 이어, 2차적으로 수산화나트륨 수용액과 같은 염기성 물질을 사용해 중화하는 공정으로 이루어지며, 상기 회분식 공정에서는 하나의 드럼에서 두 단계에 걸쳐 수세/중화 공정이 진행되며, 연속식 공정에서는 각각의 드럼에서 수세/중화 공정이 진행될 수 있다.

20 또한, 상기 폐유기용매의 정제 방법은 상기 수계 용매 및 금속염을 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 수계 용매 및 금속염을 제거하는 단계를 통해, 상기 폐유기용매에서 불순물이 제거된 정제된 유기용매를 얻을 수 있다.

상기 수계 용매 및 금속염을 제거하는 단계는, 상기 폐유기용매로부터 수계 용매 및 금속염을 분리하는 단계; 및 상기 분리된 폐유기용매를 증류시키는 단계;를 포함할 수 있다.

상기 폐유기용매로부터 수계 용매 및 금속염을 분리하는 단계에서, 상기 분리 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 디켄터(Decanter)장비를 사용할 수 있다.

30 상기 디켄터 장비에서는 상기 유기용매층과 수계용매층의 분리가 진

행될 수 있으며, 상기 유기용매층으로부터 불순물을 수계용매층으로 이동한 상태이므로, 분리된 유기용매층은 맑고 투명한 성상을 가질 수 있다.

상기 분리된 유기용매를 증류시키는 단계에서, 상기 증류 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 증류탑 장비를 사용할 수 있다.

- 5 상기 분리된 유기용매는 상술한 바와 같이, 불순물이 수계용매층으로 용해된 상태에서 제거되어, 내부에 불순물 함량이 적은 상태이므로, 증류탑에 의한 정제시 불순물로 인한 막힘 현상이 감소되어 공정 내 트러블이 감소하게 된다.

상기 폐유기용매의 정제 방법은 2회 이상 반복하여 진행할 수 있다.

10 【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 폐유기용매내에 함유된 불순물의 제거 효율을 높여, 불순물에 의한 장비 손상 및 경제적 비용 증가를 방지할 수 있는 폐유기용매의 정제 방법이 제공될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

- 15 도 1은 실시예 1과 비교예 1에서 정제된 폐유기용매에 대하여, 외관상 정제 상태를 촬영한 이미지를 나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하
20 여 한정되는 것은 아니다.

<실시예 1 내지 2: 폐유기용매 정제방법>

실시예1

- 25 둥근 플라스크에 염화 티타늄(Titanium chloride, $TiCl_4$) 24g이 함유된 헥산(hexane) 50g을 넣고, 물 50g을 둥근 플라스크에 넣은 다음 500 rpm에서 90분간 교반하였다. 이 때의 반응용액의 pH는 하기 표1에 기재된 바와 같으며, 분배계수는 966.4로 측정되었다.

- 30 이후, 20 wt% 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 둥근 플라스크에 넣고, 500 rpm에서 60분간 교반하였다. 교반 정지 후 충분한 상 분리가 일어날 수 있도록 60분간 정제 시켰다. 이 때의 반응용액의 pH는 하기 표1에 기재된

바와 같다.

상기 상 분리가 된 반응 용액에 대해, 디켄터를 이용하여 헥산과 물을 분리하고, 상기 분리된 헥산을 증류탑에서 증류하여 정제된 헥산을 얻어냈다.

5

실시예2

반응용액의 pH를 하기 표1과 같이 조절한 점을 제외하고, 상기 실시예1과 동일하게 진행하였다.

10

<비교예 1 내지 3: 폐유기용매 정제방법>

비교예1

상기 물 50g을 첨가하지 않은 점을 제외하고, 상기 실시예1과 동일하게 진행하였다.

15

비교예2

반응용액의 pH를 하기 표1과 같이 조절한 점을 제외하고, 상기 실시예1과 동일하게 진행하였다.

비교예3

20

반응용액의 pH를 하기 표1과 같이 조절한 점을 제외하고, 상기 실시예1과 동일하게 진행하였다.

<실험예>

실험예1: 폐유기용매층의 정제 상태 관찰

25

상기 실시예 1과 비교예 1에서 정제된 폐유기용매에 대하여, 외관상 정제 상태를 관찰하고 그 결과를 하기 도1에 나타내었다. 구체적으로, 하기 도1의 (a)는 실시예1에서 정제된 폐유기용매, 하기 도1의 (b)는 비교예1에서 정제된 폐유기용매를 촬영한 사진이다.

하기 도1에 나타난 바와 같이, 상기 실시예1에서 정제된 폐유기용매의 경우, 맑고 투명한 반면, 상기 비교예1에서 정제된 폐유기용매는 뿌옇게

30

흐려진 상태임을 확인할 수 있었다.

이는, 상기 실시예1의 경우, 유기용매층과 물층이 분리되어, 물층으로 금속염화물이 이동함에 따라, 물층에서만 금속염화물이 석출되어 제거되는 반면, 상기 비교예1은 유기용매층과 물층 모두 금속염화물이 석출되어, 분리되지 않기 때문으로 보인다.

실험예2: 수소이온농도 지수(pH) 분석

상기 실시예 1 내지 2, 비교예 2 내지 3의 폐유기용매 정제과정에서 반응 용액의 pH를 pH미터를 이용하여 측정하고, 그 결과를 하기 표1에 기재하였다.

실험예3 : 상분리된 물 층의 에멀전 발생 여부 분석

상기 실시예 1 내지 2, 비교예 2 내지 3의 폐유기용매 정제과정에서 유기용매와 상분리된 물층의 에멀전 발생 여부를 육안으로 관찰하고, 그 결과를 하기 표1에 기재하였다.

【표 1】

실시예 및 비교예의 폐유기용매 정제 조건 및 실험예 결과

구분		실시예1	실시예2	비교예2	비교예3
pH	NaOH투입 전	0.53	0.53	0.53	0.53
	NaOH투입 후	6.75	8.30	0.72	11.30
물층의 에멀전 발생 여부		생성 (소량)	생성 (중간)	없음	생성(대량)

상기 표1에 나타난 바와 같이, 실시예의 경우, 수산화나트륨을 투입하여 물층의 pH를 5 내지 9의 범위로 조절함에 따라, 금속 염화물로부터 형성되는 에멀전의 발생량이 소량 혹은 중간 정도로 적절하게 제어된 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, 이후의 디캔터와 증류탑에 의한 정제 공정이 보다 용이하게 진행될 수 있다.

반면, 상기 비교예2의 경우 물층의 pH가 0.72로 지나치게 강산성을 띠게 되어 후단 공정에서 부식 및 운전상의 한계가 있으며, 상기 비교예 3은 에멀전이 지나치게 많이 생성되면서 액-액 분리가 이루어지지 않아 디캔터 공정에 어려움이 있다.

5

【청구범위】

【청구항 1】

금속염을 50중량% 이하로 포함한 폐유기용매에 수계 용매를 혼합하여,
pH 3 이하에서 상기 금속염을 수계 용매로 추출하는 단계;

5 상기 혼합물의 pH를 5 내지 9로 조절하는 단계; 및

상기 수계 용매 및 금속염을 제거하는 단계;를 포함하는, 폐유기용매
의 정제 방법.

【청구항 2】

10 제1항에 있어서,

상기 금속염을 50중량% 이하로 포함한 폐유기용매에 수계 용매를 혼
합하여, pH 3 이하에서 상기 금속염을 수계 용매로 추출하는 단계에서,

상기 금속염의 유기용매에 대한 용해도는 상기 금속염의 수계 용매에
대한 용해도보다 작은, 폐유기용매의 정제 방법.

15

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 금속염을 50중량% 이하로 포함한 폐유기용매에 수계 용매를 혼
합하여, pH 3 이하에서 상기 금속염을 수계 용매로 추출하는 단계에서,

20 하기 수학적식1로 구해지는 상기 금속염의 분배계수가 1 내지 2000인,
폐유기용매의 정제 방법:

[수학적식1]

분배계수 = 수계 용매에 대한 금속염의 용해도 / 유기용매에 대한 금
속염의 용해도.

25

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 수계 용매의 밀도가 유기용매의 밀도보다 큰, 폐유기용매의 정
제 방법.

30

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 유기용매에 대한 수계 용매의 중량비는 0.1 내지 10인, 폐유기용매의 정제 방법.

5

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 금속염을 50중량% 이하로 포함한 폐유기용매에 수계 용매를 혼합하여, pH 3 이하에서 상기 금속염을 수계 용매로 추출하는 단계는,

10 상기 금속염을 50중량% 이하로 포함한 폐유기용매에 pH조절 물질을 첨가하는 단계를 더 포함하는, 폐유기용매의 정제 방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

15 상기 금속염은 IVb 또는 Vb 족 금속을 포함하는, 폐유기용매의 정제 방법.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

20 상기 수계 용매는 물을 포함하는, 폐유기용매의 정제 방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

25 상기 유기용매는 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소, 탄소수 6 내지 20의 방향족 탄화수소, 탄소수 1 내지 20의 지방족 알코올, 탄소수 6 내지 20의 방향족 알코올, 케톤 및 알데하이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 폐유기용매의 정제 방법.

【청구항 10】

30 제1항에 있어서,

상기 금속염을 50중량% 이하로 포함한 폐유기용매에 수계 용매를 혼합하여, pH 3 이하에서 상기 금속염을 수계 용매로 추출하는 단계는 10℃ 내지 60℃에서 진행되는, 폐유기용매의 정제 방법.

5 【청구항 11】

제1항에 있어서,

상기 금속염을 50중량% 이하로 포함한 폐유기용매에 수계 용매를 혼합하여, pH 3 이하에서 상기 금속염을 수계 용매로 추출하는 단계는 10분 내지 200분간 진행되는, 폐유기용매의 정제 방법.

10

【청구항 12】

제1항에 있어서,

상기 혼합물의 pH를 5 내지 9로 조절하는 단계는, 상기 혼합물의 중화 단계 및 상기 혼합물에 포함된 금속염을 석출시키는 단계를 포함하는, 폐유기용매의 정제 방법.

15

【청구항 13】

제1항에 있어서,

상기 수계 용매의 pH를 5 내지 9로 조절하는 단계는 10분 내지 200분간 진행되는, 폐유기용매의 정제 방법.

20

【청구항 14】

제1항에 있어서,

상기 수계 용매 및 금속염을 제거하는 단계는,

상기 폐유기용매로부터 수계 용매 및 금속염을 분리하는 단계; 및
상기 분리된 유기용매를 증류시키는 단계를 포함하는, 폐유기용매의 정제 방법.

25

【청구항 15】

제1항에 있어서,

30

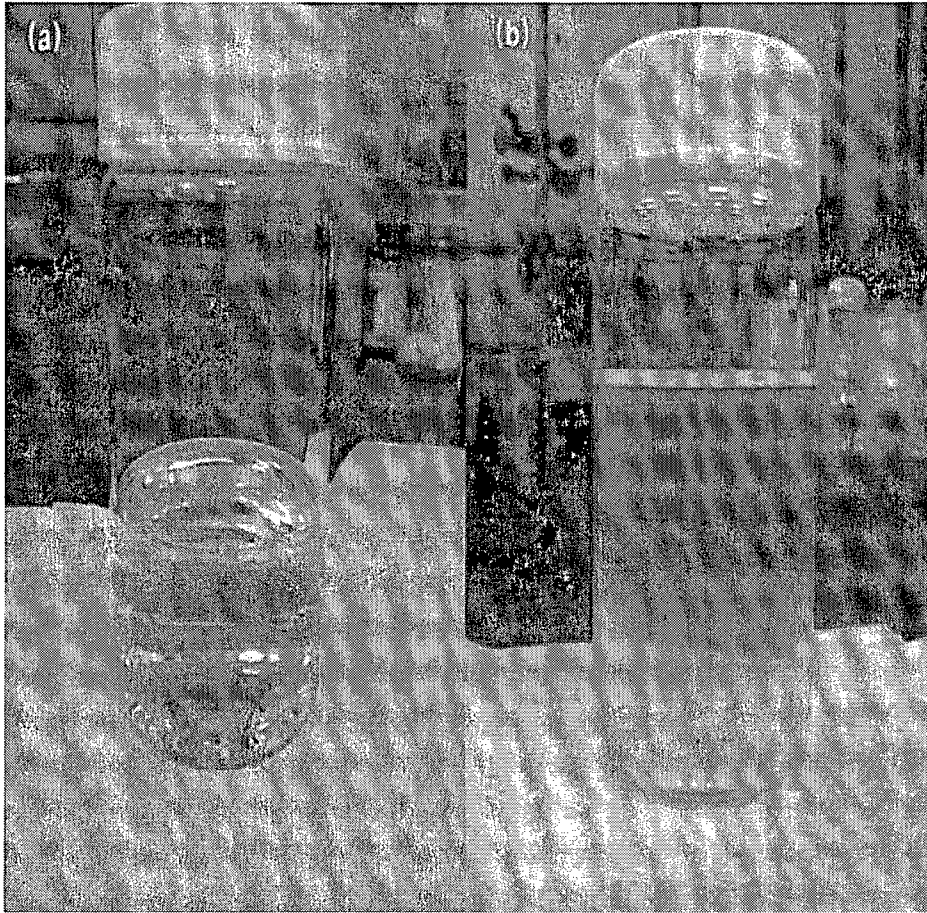
상기 폐유기용매의 정제 방법이 2회 이상 반복되는, 폐유기용매의 정제 방법.

【청구항 16】

- 5 제1항에 있어서,
상기 폐유기용매는 촉매 합성반응에서 얻어지는, 폐유기용매의 정제 방법.

【도면】

【도 1】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/010695**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01D 11/02(2006.01)i, B01D 11/00(2006.01)i, B01D 3/00(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D 11/02; C22B 23/00; B01D 11/00; C01F 17/00; C01G 55/00; C02F 1/26; C22B 3/26; C22B 11/00; C01G 7/00; B01D 3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: waste organic solvent, metal salt, pH, refining

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-157990 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 03 September 2015 See paragraphs [0012], [0033], [0037]; and claim 1.	1-16
A	US 4334999 A (CORNWELL, D. A.) 15 June 1982 See the entire document.	1-16
A	US 5364452 A (CUPERTINO, D. C. et al.) 15 November 1994 See the entire document.	1-16
A	US 4201747 A (MINAGAWA, Y. et al.) 06 May 1980 See the entire document.	1-16
A	US 4390366 A (LEA, R. K. et al.) 28 June 1983 See the entire document.	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 JANUARY 2017 (10.01.2017)

Date of mailing of the international search report

10 JANUARY 2017 (10.01.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/010695

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2015-157990 A	03/09/2015	NONE	
US 4334999 A	15/06/1982	EP 0030067 A1 JP 56-077349 A	10/06/1981 25/06/1981
US 5364452 A	15/11/1994	EP 0562709 A2 EP 0562709 B1 EP 0713536 A1 EP 0713536 B1 JP 06-017153 A JP 09-504573 A US 5332420 A WO 95-04835 A1	29/09/1993 15/01/1997 25/06/1997 27/05/1998 25/01/1994 06/05/1997 26/07/1994 16/02/1995
US 4201747 A	06/05/1980	JP 54-054913 A JP 54-137428 A JP 57-042143 B	01/05/1979 25/10/1979 07/09/1982
US 4390366 A	28/06/1983	CA 1177254 A CA 1178063 A EP 0048103 A1 EP 0048103 B1 EP 0049567 A1 EP 0049567 B1 JP 01-030896 B JP 02-040614 B JP 57-079135 A JP 57-082125 A US 4397689 A	06/11/1984 20/11/1984 24/03/1982 18/07/1984 14/04/1982 30/05/1984 22/06/1989 12/09/1990 18/05/1982 22/05/1982 09/08/1983

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**B01D 11/02(2006.01)i, B01D 11/00(2006.01)i, B01D 3/00(2006.01)i****B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01D 11/02; C22B 23/00; B01D 11/00; C01F 17/00; C01G 55/00; C02F 1/26; C22B 3/26; C22B 11/00; C01G 7/00; B01D 3/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:폐유기용매, 금속염, pH, 정제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2015-157990 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 2015.09.03 단락 [0012],[0033],[0037]; 및 청구항 1 참조.	1-16
A	US 4334999 A (CORNWELL, D. A.) 1982.06.15 전문 참조.	1-16
A	US 5364452 A (CUPERTINO, D. C. 등) 1994.11.15 전문 참조.	1-16
A	US 4201747 A (MINAGAWA, Y. 등) 1980.05.06 전문 참조.	1-16
A	US 4390366 A (LEA, R. K. 등) 1983.06.28 전문 참조.	1-16

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 01월 10일 (10.01.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 01월 10일 (10.01.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

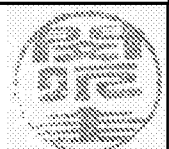
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2015-157990 A	2015/09/03	없음	
US 4334999 A	1982/06/15	EP 0030067 A1 JP 56-077349 A	1981/06/10 1981/06/25
US 5364452 A	1994/11/15	EP 0562709 A2 EP 0562709 B1 EP 0713536 A1 EP 0713536 B1 JP 06-017153 A JP 09-504573 A US 5332420 A WO 95-04835 A1	1993/09/29 1997/01/15 1997/06/25 1998/05/27 1994/01/25 1997/05/06 1994/07/26 1995/02/16
US 4201747 A	1980/05/06	JP 54-054913 A JP 54-137428 A JP 57-042143 B	1979/05/01 1979/10/25 1982/09/07
US 4390366 A	1983/06/28	CA 1177254 A CA 1178063 A EP 0048103 A1 EP 0048103 B1 EP 0049567 A1 EP 0049567 B1 JP 01-030896 B JP 02-040614 B JP 57-079135 A JP 57-082125 A US 4397689 A	1984/11/06 1984/11/20 1982/03/24 1984/07/18 1982/04/14 1984/05/30 1989/06/22 1990/09/12 1982/05/18 1982/05/22 1983/08/09