

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0049270 (43) 공개일자 2012년05월16일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>B01D 3/34</i> (2006.01) <i>B01D 3/40</i> (2006.01) <i>C07C 7/20</i> (2006.01) <i>C07C 15/46</i> (2006.01)		(71) 출원인 쥬티씨 테크놀로지 유에스, 엘엘씨 미국 텍사스 77077 휴스턴 수트 500 다이어리 아 쉬포드 로드 에스. 1001
(21) 출원번호 10-2012-7004130		(72) 발명자 실레이, 에이미 미국, 몬타나 59718, 보즈먼, 린니 로드 3835 불, 조지, 에이 미국, 노스 캐롤라이나 28443, 햄프스티드, 브라 운 펠리칸트 코트 807 슬림프, 비., 브라이언트 미국, 텍사스 77005, 휴스턴, 오벌린 스트리트 3913
(22) 출원일자(국제) 2010년05월22일 심사청구일자 없음		(74) 대리인 김순웅
(85) 번역문제출일자 2012년02월16일		
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/035889		
(87) 국제공개번호 WO 2011/008343 국제공개일자 2011년01월20일		
(30) 우선권주장 12/705,937 2010년02월15일 미국(US) 61/226,628 2009년07월17일 미국(US)		

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 추출 증류시 비닐 방향족 화합물의 중합 억제 방법

(57) 요약

추출 증류시 고온 및 산소 노출은 비닐 방향족 화합물의 중합을 초래할 수 있다. 다양한 실시형태에 있어서, 본 개시는 추출 증류시 비닐 방향족 화합물의 중합을 억제하기 위한 방법들에 관한 것이다. 다양한 실시형태에 있어서, 상기 방법들은 (a) 적어도 하나의 비닐 방향족 화합물을 갖는 혼합물을 제공하는 단계, (b) 적어도 하나의 디니트로페놀 억제제를 상기 혼합물에 첨가하는 단계, 및 (c) 단계 (b)가 발생한 후, 상기 혼합물에 대해 추출 증류를 수행하여 상기 적어도 하나의 비닐 방향족 화합물을 분리하는 단계를 포함한다. 정제된 스티렌이 본원에 개시된 방법에 의해 분리될 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 디니트로페놀 억제제는 2-sec-부틸-4,6- 디니트로 페놀 (DNBP)이다.

특허청구의 범위

청구항 1

추출 증류시 비닐 방향족 화합물의 중합을 억제하기 위한 방법에 있어서,

(a) 적어도 하나의 비닐 방향족 화합물을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계;

(b) 적어도 하나의 디니트로페놀 억제제를 상기 혼합물에 첨가하는 단계; 및

(c) 단계 (b)가 발생한 후, 상기 혼합물에 대해 추출 증류를 수행하여 상기 적어도 하나의 비닐 방향족 화합물을 분리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 추출 증류는 적어도 대략 100 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 추출 증류는 적어도 대략 80 °C 내지 대략 160 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 추출 증류로부터 단일 비닐 방향족 화합물이 분리되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 단일 비닐 방향족 화합물은 스티렌인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 디니트로페놀 억제제는 2-sec-부틸-4,6-디니트로페놀(DNBP)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 디니트로페놀 억제제의 농도는 상기 적어도 하나의 비닐 방향족 화합물에 대해 적어도 대략 10,000 wt ppm 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 비닐 방향족 화합물은 스티렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 중합은 열-유도되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 중합은 자유 라디칼-유도되는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 추출 증류시 비닐 방향족 화합물의 중합을 억제하기 위한 방법들에 관한 것이다.

[0002] 관련 출원서에 대한 교차 참조

[0003] 본 출원서는 2009년 7월 17일자로 출원된 미국 특허 가출원 제 61/226,628 호 및 2010년 2월 15일자로 출원된 미국 특허 출원 제 12/705,937 호의 우선권을 주장하며, 이들 각각은 본원에서 전체가 참조로 포함되어 있다.

[0004] 연방 지원 연구에 관한 성명서

[0005] 적용 불가능.

배경 기술

[0006] 스티렌 및 관련 비닐 방향족 화합물들은, 예를 들어, 중합체 및 수지와 같은 수많은 유형의 산업용 제품을 위한 구성 요소(building block)들이다. 스티렌은 탄화수소 스트림(예를 들어, 열분해 가솔린, pyrolysis gasoline)으로부터의 회수를 통한 범용 화학제품으로서 또는 에틸벤젠의 탈수소화 반응(dehydrogenation)에 의해 제조될 수 있다. 열분해 가솔린 스트림으로부터의 비닐 방향족 화합물(예를 들어, 스티렌)의 분리는 일반적으로 추출 증류(extractive distillation)에 의해 수행되는데, 이 추출 증류는 일반적으로 비닐 방향족 화합물의 고온 및/또는 산소로의 노출을 필요로 한다. 이러한 두 가지 조건들은 원치 않는 열-유도 또는 자유 라디칼-유도 중합 또는 올리고머화(oligomerization)가 개시되게 한다. 중합은 생산 손실을 초래할 수 있으며 결국은 탄화수소 스트림으로부터 비닐 방향족 화합물을 분리하기 위해 사용되는 장치의 시스템 차단을 야기할 수 있다.

[0007] 탄화수소 스트림으로부터 비닐 방향족 화합물을 분리하는 동안 비닐 방향족 화합물의 중합을 줄이기 위해, 추출 증류가 통상적으로 감압 하에서 수행되어 산소 노출을 최소화하고, 열 노출을 최소화하기 위해 처리 온도를 낮춘다. 그러나, 최상의 상황 하에서도, 비닐 방향족 화합물은 여전히 수 초 내지 수 시간에 이르는 시간 동안 소량의 산소에 접촉되며 대략 80 °C 내지 대략 160 °C에 이르는 온도에 노출된다. 스티렌 모노머가 단지 몇 분 동안 대략 100 °C 이상의 온도에 노출될 때 스티렌의 열-유도 중합이 발생할 수 있다. 상기한 산소 및 온도 조건에 더해, 비닐 방향족 화합물은 또한, 원치 않는 중합을 더욱 촉진시킬 수 있는, 예를 들어, 황 함유 화합물 및 유색 불순물과 같은 탄화수소 소스 내의 다양한 오염 물질에 노출될 수 있다.

[0008] 소량의 억제제 화합물을 정제된 또는 미가공 상태의 비닐 방향족 화합물에 첨가함으로써 비닐 방향족 화합물, 특히 스티렌의 중합을 최소화하기 위한 방법들이 본 기술 분야에 공지되어 있다. 예를 들어, 디니트로페놀 화합물(예를 들어, 2,6-디니트로-p-크레졸)은 진공 증류시 비닐 방향족 화합물의 중합을 억제하기 위해 사용되었다. 또한 힌더드 페놀(hindered phenol, 예를 들어, 디니트로페놀 화합물), 선택적으로 수산화아민, 및 페닐렌디아민의 조합이 무산소 조건 또는 정상적인 대기 조건 하에서 비닐 방향족 화합물의 중합을 억제하기 위해 사용되었다. 마찬가지로, 디니트로페놀 화합물 및 니트로실 유리기 함유 화합물의 조합이 비닐 방향족 화합물의 중합을 억제하기 위해 사용되었다. 2-니트로페놀 화합물 및 술폰산 화합물의 조합이 또한 비닐 방향족 화합물의 중합을 억제하기 위해 사용되었다.

[0009] 상기한 억제제 시스템들이 일반적으로 통상의 에틸벤젠의 탈수소화 반응을 통한 스티렌의 제조 및 정제에 효과적일지라도, 본 출원인들은, 예를 들어, 열분해 가솔린과 같은 탄화수소 소스로부터의 스티렌의 및 다른 비닐 방향족 화합물의 추출 증류에는 적합하지 않다고 생각한다. 상기한 바를 고려하여, 탄화수소 스트림으로부터 비닐 방향족 화합물을 분리할 때, 비닐 방향족 화합물의 중합을 억제하는 새로운 방법들이 일반적으로 본 기술 분야에서 이로울 수 있다. 분리 기술에 있어서의 최근의 진보는 나프타, 가스 오일 및 액화 천연 가스의 수증기 분해(steam cracking)로부터 유래된 열분해 가솔린으로부터 스티렌을 회수할 수 있게 한다. 이러한 새로운 분리 기술들은 열 노출 및 산소 노출의 조건을 포함하며, 이들 조건은 일반적으로 미중합(unpolymerized) 상태에서의 스티렌 및 다른 비닐 방향족 화합물의 안정성을 유지시키기 위한 파라미터들에 도전하고 있다. 본원에 명시된 실시형태들은 이러한 도전들을 극복하는 데 있어 효과적이다.

- [0010] 발명의 요약
- [0011] 다양한 실시형태에서, 본 발명은 추출 증류시 비닐 방향족 화합물의 중합을 억제하는 방법들을 개시한다. 상기 방법들은 (a) 적어도 하나의 비닐 방향족 화합물을 갖는 혼합물을 제공하는 단계, (b) 적어도 하나의 디니트로페놀 억제제를 상기 혼합물에 첨가하는 단계, 및 (c) 단계 (b)가 발생한 후, 상기 혼합물에 대해 추출 증류를 수행하여 상기 적어도 하나의 비닐 방향족 화합물을 분리하는 단계를 포함한다. 일부 실시형태에서, 단일 비닐 방향족 화합물이 분리된다. 일부 실시형태에서, 상기 단일 비닐 방향족 화합물은 스티렌이다.
- [0012] 앞서 개시한 것은 뒤따르는 상세한 설명이 더욱 이해될 수 있도록 본 개시의 특징을 다소 광범위하게 설명하고 있다. 본 개시의 부가적인 특징 및 이점들은 이하에서 개시될 것이며, 청구 범위의 주제를 형성한다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0013] 아래의 설명에서, 본원에 개시된 실시형태의 완전한 이해를 제공하기 위해 특정의 양, 크기 등과 같은 구체적인 세부사항이 명시된다. 그러나 이러한 구체적인 세부사항 없이 본 개시를 실시할 수 있다는 것이 본 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다. 많은 경우, 이러한 세부사항이 본 개시의 완전한 이해를 달성하는데 필요하지 않고 관련 기술 분야에서 통상의 지식을 갖는 자의 기술 범위 내에 있다는 점을 고려하여 이러한 고려사항 등에 관한 세부사항들이 생략되어 있다.
- [0014] 본원에서 사용된 대부분의 용어들이 본 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 인식될 수 있을지라도, 명확하게 정의되지 않는 경우에 용어들은 본 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 현재 받아들여지고 있는 의미를 채용하는 것으로 해석되어야 하는 것으로 이해되어야 한다. 용어의 구성이 이를 무의미하게 하거나 본질적으로 무의미하게 할 수 있는 경우, 정의는 웹스터 사전(3판, 2009)에서 인용되어야 한다. 정의 및/또는 해석은, 본 명세서에서 구체적으로 명시되지 않는 한, 또는 상기 인용이 유효성을 유지하기 위해 필요한 경우에, 관련이 있거나 관련이 없는 기타 특허 출원서, 특허 또는 공개공보로부터 포함되어 있지 않아야 한다.
- [0015] 본원에 개시된 바와 같이, "방향족"이란 용어는 불포화 결합, 고립 쌍(lone pair) 또는 빈 분자궤도(empty orbital)의 접합된 고리가, 단독의 접합 안정화에 의해 예상될 수 있는 것보다 강한 안정화를 나타내는 화학적 특성인 방향족성(aromaticity)을 지칭한다. 이는 또한 주기적 현실감 상실(cyclic derealization) 및 공명 안정화(resonance stabilization)의 표명으로서 고려될 수 있다. 이는 일반적으로 대안적으로는 서로에 대해 단일 결합 및 이중 결합되는 원자의 순환 배열 주위에 전자가 자유롭게 순환하기 때문인 것으로 고려된다.
- [0016] 본원에 개시된 바와 같이, "지방족"이란 용어는 직쇄, 분지쇄 또는 고리(이 경우에 이들은 지환족으로 지칭됨)에서 함께 연결될 수 있는 탄소 원자를 갖는 화합물을 지칭한다. 이들은 단일결합(알칸류), 이중결합(알켄류) 또는 삼중결합(알킨류)에 의해 연결될 수 있다.
- [0017] 본원에 개시된 바와 같이, "중합체"란 용어는 이량체, 삼량체, 고급 스티렌 올리고머 및 중합체를 포함하는 스티렌의 중합체를 총칭할 것이다.
- [0018] 실시예 이외에서, 또는 달리 언급되지 않는 한, 본원에 사용된 성분의 양을 나타내는 모든 수치는 모든 경우에 "대략"이란 용어에 의해 변경될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.
- [0019] 본 개시의 실시형태는 일반적으로 추출 증류 공정시 비닐 방향족 화합물의 열-유도 및 자유 라디칼-유도 중합을 억제하기 위한 방법에 관한 것이다. 이러한 추출 증류 공정들에서, 비닐 방향족 화합물이 다양한 시간 동안 낮은 수준의 산소 및 고온(대략 80 °C 내지 대략 160 °C)에 노출될 수 있다. 이러한 조건은 비닐 방향족 화합물의 중합을 유도를 용이하게 한다. 본원에 예시된 바와 같이, 높은 수준의 디니트로페놀 억제제는, 억제제의 부재시 중합체 형성이 몇 분 내로 발생하는 조건 하에서, 추출 증류 공정시 비닐 방향족 화합물의 중합을 최소화하거나 또는 실질적으로 방지할 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 디니트로페놀 억제제는 2-sec-부틸-4,6-디니트로페놀(DNBP)이며, 이는 중합을 억제하기 위해 단독으로 사용될 수 있다.
- [0020] 다양한 실시 형태에서, 본 개시는 추출 증류시 비닐 방향족 화합물의 중합을 억제하기 위한 방법들을 개시한다. 상기 방법들은 (a) 적어도 하나의 비닐 방향족 화합물을 갖는 혼합물을 제공하는 단계, (b) 적어도 하나의 디니트로페놀 억제제를 상기 혼합물에 첨가하는 단계, 및 (c) 단계 (b)가 발생한 후, 상기 혼합물에 대해 추출 증류를 수행하여 상기 적어도 하나의 비닐 방향족 화합물을 분리하는 단계를 포함한다. 일부 실시형태에서, 상기 적어도 하나의 비닐 방향족 화합물은 스티렌을 포함한다. 특정 실시형태에서, 상기 추출 증류로부터 단일 비닐 방향족 화합물이 분리된다. 일부 실시형태에서, 상기 단일 비닐 방향족 화합물은 스티렌이다.

- [0021] 다양한 실시형태에서, 상기 혼합물은 또한 오염물질을 포함하는데, 이로부터 상기 비닐 방향족 화합물이 분리될 수 있다. 이러한 오염 물질은, 예를 들어, 지방족 화합물, 방향족 화합물, 다른 비닐 방향족 화합물, 황 함유 화합물, 유색 불순물 및 이들의 조합을 포함한다.
- [0022] 아래의 논의에서, 스티렌은 본 개시에 설명된 방법에 따라 분리될 수 있는 예시적인 비닐 방향족 화합물로서 제공된다. 그러나, 본 기술 분야의 통상의 기술을 가진 자는 다른 비닐 방향족 화합물들이 본원에 개시된 실시형태의 일상적인 실험적 변경을 통해 분리될 수 있으며, 이러한 변경은 본 개시의 사상 및 범위 내에 속한다는 것을 인지할 것이다.
- [0023] 그 밖의 다양한 실시형태에서, 스티렌은 본원에 그 전체가 참조로 포함된 미국 특허 5,849,982 및 5,877,385에 개시된 방법들을 이용하여 열분해 가솔린으로부터 분리될 수 있다. 이들 특허의 교시는 대략 25% 내지 대략 35%의 스티렌을 포함하도록 탈옥탄화되고(deoctanized) 탈헵탄화됨(deheptanized) 열분해 가솔린 하트 컷(heart cut)을 제조하는 것이다. 페닐아세틸렌을 제거하기 위한 선택적 수소화 반응 이후, 추출 증류가 수행되어 혼합물의 나머지 성분들로부터 스티렌을 분리한다. 스티렌은 용매 내에서 회수되며, 그 뒤 용매를 제거하고 분리된 스티렌을 회수하기 위해 용매 회수탑(solvent recovery column)으로 도입된다. 회수된 용매는 추출 증류탑(extractive distillation column)으로 반송된다. 이러한 스티렌 분리 공정시, 연장된 시간 동안 특히 리보일러 시스템(reboiler system) 및 추출 증류탑에서의 온도는 적어도 대략 100 °C에 도달할 수 있다. 억제제의 부재시 이러한 조건 하에서 중합체가 형성되어 축적될 수 있으며, 이는 시스템 고장으로 이어진다. 다양한 실시형태에 있어서, 추출 증류는 적어도 대략 100 °C의 온도에서 수행된다. 그 밖의 다양한 실시형태에서, 상기 추출 증류는 대략 80 °C 내지 대략 160 °C의 온도에서 수행된다.
- [0024] 디니트로페놀 및 관련 니트로페놀 화합물들이 본 기술 분야에 공지되어 있지만, 본 출원인들은 본 개시가 추출 증류시 흔히 발생하는 조건들에 노출될 때 중합을 억제하기 위해 높은 농도의 이러한 부분들이 사용될 수 있다는 것을 예시하는 것이라고 생각한다. 다양한 실시형태에서, 스트림으로부터 비닐 방향족 화합물을 분리하기 전에 탄화수소 스트림에 디니트로페놀 또는 관련 니트로페놀 억제제를 추가함으로써 비닐 방향족 화합물의 중합을 최소화하거나 실질적으로 방지할 수 있다. 다양한 실시형태에서, 디니트로페놀 화합물은 2-sec-부틸-4,6-디니트로페놀(DBNP)이다. 다양한 실시형태에서, 탄화수소 스트림은 열분해 가솔린 스트림이다.
- [0025] 다양한 실시형태에서, 억제되는 중합은 열-유도 중합이다. 그 밖의 다양한 실시형태에서, 억제되는 중합은 자유 라디칼-유도 중합이다.
- [0026] 다양한 실시형태에서, 탄화수소 스트림 내의 DBNP 또는 다른 디니트로페놀 억제제의 농도는 비닐 방향족 화합물의 중합을 억제하는 효과를 결정한다. 예를 들어, 본원에 제시된 실시형태에서, 고농도의 DBNP를 첨가하는 것은 비닐 방향족 화합물의 중합을 실질적으로 방지할 수 있다. 본원에 제시된 실시형태에 개시된 DBNP 및 다른 디니트로페놀 억제제의 농도는 비닐 방향족 화합물의 중합이 억제되는 다른 적용 분야에서 흔히 발생하는 것에 비해 상당히 높다. 본원에 개시된 방법들의 일부 실시형태에 있어서, DBNP의 농도는 적어도 하나의 관심 있는 비닐 방향족 화합물에 대해 적어도 대략 10,000 wt ppm이다. 그 밖의 다양한 실시형태에서, DBNP의 농도는 대략 10,000 wt ppm 내지 대략 20,000 wt ppm 사이이다. 또 다른 그 밖의 다양한 실시형태에서, DBNP의 농도는 대략 10,000 wt ppm 내지 대략 15,000 wt ppm 사이이다. 그 밖의 추가의 실시형태에서, DBNP의 농도는 대략 14,000 wt ppm이다.
- [0027] **실험예**
- [0028] 아래의 실시예는 위에 개시된 일부 실시형태를 더욱 완벽하게 설명하기 위해 제공된다. 본 기술 분야의 통상의 기술을 가진 자는 아래의 실시예에 개시된 기술이 본 개시의 실시를 위한 바람직한 모드를 구성하는 기술을 나타낸다는 것을 인지해야 한다. 본 기술 분야의 통상의 기술을 가진 자는, 본 개시의 관점에서, 여러 가지 변화가 본 개시의 사상과 범위를 벗어나지 않으면서 개시되고 여전히 같은 또는 유사한 결과를 획득한 특정 실시형태에서 이루어질 수 있다는 것을 알아야 한다.
- [0029] 아래의 실시예에서, 메탄올을 사용하여 스티렌/추출제 혼합물로부터 중합체를 침전시킨 후 여과하고 침전된 중합체를 건조시켜 ASTM D2121의 변형을 이용하여 폴리스티렌 분석을 수행하였다. 검출 한계는 200 wt ppm 중합체였다.
- [0030] 실시예 1
- [0031] 스티렌 추출 증류탑를 나타내는 디니트로페놀-억제된 모의 장치(mimetic feed)를 준비하였으며, 여기서 표 1

에 나타난 바와 같이 다양한 양의 DNBP와 함께 및 DNBP 없이 95%의 추출제가 5%의 스티렌과 혼합되었다. 표 1은 35 g의 상기한 혼합물을 120 내지 160 °C의 온도로 0 내지 180 분 동안 가열해서 수집한 데이터를 나타낸다. 가열은 내압성 밀폐 튜브(pressure-resistant sealed tube) 내에서 수행되었다. 샘플의 온도가 원하는 설정 온도에 도달한 후, 시간=0분에 대한 샘플들을 열로부터 제거하였다. 가열시 형성된 폴리스티렌의 상대량을 도표 내의 칸을 음영 처리하여 나타냈다.

표 1

DNBP-억제된 추출 증류의 효과

시약	온도 (°C)	스티렌에 대한 억제제 wt ppm	총혼합물에 대한 억제제 wt ppm	0	15	30	60	120	180
미억제 스티렌	160	없음	없음	***	없음	없음	없음	****	****
"	150	없음	없음	***	없음	없음	없음	****	****
"	140	없음	없음	-	**	***	***	****	****
"	120	없음	없음	-	-	-	**	***	없음
DNBP	160	14,000	700	-	-	-	-	-	-
DNBP	140	14,000	700	-	-	-	-	-	-
"	"	4,000	200	-	-	-	*	**	없음
"	"	2,000	100	-	*	**	***	***	없음
"	"	1,000	50	-	*	***	***	***	없음
DNBP	120	14,000	700	-	-	-	-	-	-
"	"	4,000	200	-	-	-	-	-	없음
"	"	2,000	100	-	-	-	*	**	없음
"	"	1,000	50	-	-	-	**	**	없음
중합제 농도 범위 (wt ppm)	- 200 이하	* 200~250	** 250~1,000	*** 1,000~1,500	**** 5,000 이상	MeOH 방법 LOD 200 ppm			

[0032]

[0033]

위의 설명으로부터 본 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 이러한 본 개시의 본질적인 특징을 용이하게 확인할 수 있으며, 이의 사상 및 범위에서 벗어나지 않는 한, 본 개시를 다양한 용도 및 조건에 적용하기 위해 다양하게 변형 및 변경할 수 있다. 본원에 개시된 실시형태들은 단지 예시적인 것으로 의도되며, 아래의 청구범위에서 정의되어 있는 본 개시의 범위를 한정하는 것으로 이해되어서는 안 된다.