



- (51) 국제특허분류:
C07C 67/48 (2006.01) C07C 29/74 (2006.01)
C07C 69/75 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/013326
- (22) 국제출원일: 2015 년 12 월 7 일 (07.12.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0183426 2014 년 12 월 18 일 (18.12.2014) KR
10-2015-0172422 2015 년 12 월 4 일 (04.12.2015) KR
- (71) 출원인: 한화케미칼 주식회사 (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 04541 서울시 중구 청계천로 86, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정기택 (JUNG, Ki Taeg); 34199 대전시 유성구 상대로 16, 510-305, Daejeon (KR). 김효석 (KIM, Hyo Suk); 34140 대전시 유성구 어은로 57, 118 동 1407 호, Daejeon (KR). 김영조 (KIM, Young Jo); 34021 대전시

유성구 관평 1 로 12, 703 동 1601 호, Daejeon (KR). 윤경준 (YOON, Kyong Jun); 34049 대전시 유성구 엑스포로 448 103 동 808 호, Daejeon (KR). 한기도 (HAN, Kee Do); 34094 대전시 유성구 노은로 426 번길 15, 601 동 1602 호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT & LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

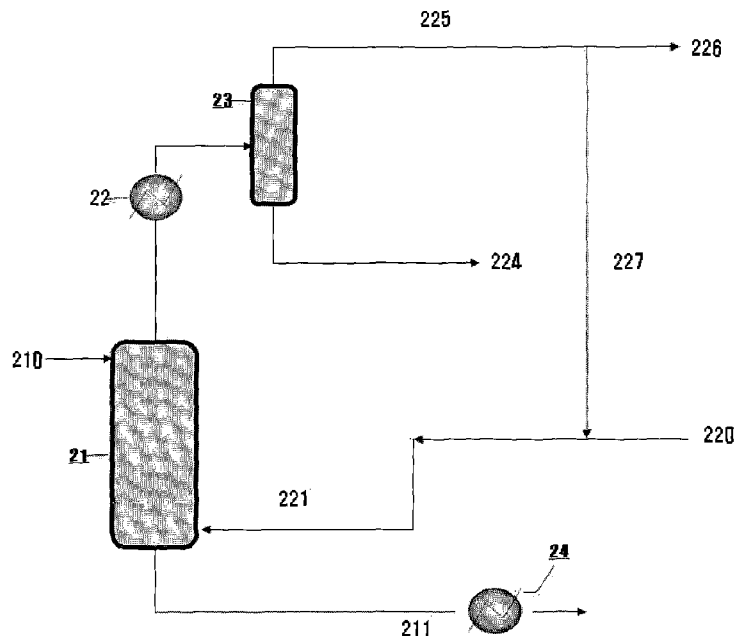
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: STRIPPING METHOD

(54) 발명의 명칭 : 스트리핑 방법

【도 1】



(57) Abstract: The present invention relates to a stripping method capable of recovering, by an environmentally friendly method, a high-purity ester-based compound without concern over the oxidation of an ester-based compound from a mixture containing the ester-based compound. The stripping method has advantages of generating no wastewater, enabling equipment costs to be reduced by simplifying the process, removing concern over the oxidation of an ester-based compound during the process, and enabling the reuse of the components recovered in the process.

(57) 요약서: 본 발명은 친환경적인 방법으로 에스테르계 화합물을 포함하는 혼합물로부터 에스테르계 화합물의 산화 우려 없이 고순도의 에스테르계 화합물을 회수할 수 있는 스트리핑 방법에 관한 것이다. 상기 스트리핑 방법은 폐수가 발생하지 않고, 공정의 단순화로 설비비를 절감할 수 있으며, 공정 중 에스테르계 화합물이 산화될 우려가 없고, 공정에서 회수된 성분들을 재사용할 수 있다는 장점을 가진다.



(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), 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))

【발명의 명칭】

스트리핑 방법

【기술분야】

본 발명은 친환경적인 방법으로 에스테르계 화합물을 포함하는
 5 혼합물로부터 고순도의 에스테르계 화합물을 회수할 수 있는 에스테르계
 화합물의 스트리핑 방법에 관한 것이다.

【배경기술】

에스테르계 화합물은 플라스틱 특히 폴리염화비닐의 가소제를 비롯하여
 전기전자제품, 의약품, 페인트, 안료, 윤활제, 바인더, 계면활성제, 접착제,
 10 타일 식품용기, 포장재 등 다양한 용도로 사용되는 물질이다.

이러한 에스테르계 화합물은 합성 공정 또는 제품화하는 공정에서
 유래하는 다양한 부산물과 함께 혼합물로 얻어진다. 이러한 혼합물 상태의
 에스테르계 화합물을 제품화할 경우 상기 혼합물에 포함된 부산물로 인하여
 목적하는 효과가 저하될 우려가 있다. 특히, 에스테르계 화합물의 혼합물에
 15 알코올이 포함되는 경우 최종 제품에서 악취가 발생될 수 있어 실질적으로
 사용이 불가능하다.

따라서, 에스테르계 화합물의 혼합물로부터 알코올을 제거하기 위하여
 에스테르계 화합물을 포함하는 혼합물을 스팀과 접촉시키는 스팀 스트리핑
 공정이 소개되었다. 상기 스팀 스트리핑 공정은 에스테르계 화합물의 혼합물을
 20 스팀과 접촉시켜 에스테르계 화합물을 포함하는 혼합물로부터 알코올을 제거할
 수 있었다. 하지만, 스팀 스트리핑 방법에 의하면, 알코올이 제거된 혼합물에서
 스팀으로 인한 응축된 수분을 제거하기 위하여 알코올이 제거된 혼합물을 질소와
 접촉시키는 질소 스트리핑 공정을 필수적으로 포함하여야 하였다. 따라서, 스팀
 스트리핑 공정을 이용할 경우 에스테르계 화합물을 정제하기 위하여 적어도 2
 25 이상의 공정을 채용할 수 밖에 없었다.

【발명의 내용】**【해결하려는 과제】**

기존의 스팀 스트리핑 공정은 스팀을 이용하여 막대한 양의 폐수를
 발생시키고, 스팀 스트리핑 공정으로부터 얻어지는 알코올은 물과의 혼합물로
 30 얻어져 재사용할 수 없었으며, 혼합물에서 알코올을 제거하는 동안 스팀에

의하여 에스테르계 화합물이 산화되는 문제가 있었다.

이에 본 발명은 폐수의 발생 없이 친환경적으로 에스테르계 화합물을 포함하는 혼합물로부터 산화 우려 없이 고순도의 에스테르계 화합물을 회수할 수 있으며, 상기 혼합물로부터 회수한 알코올을 재사용할 수 있는 스트리핑 방법을
5 제공한다.

【과제의 해결 수단】

본 발명의 일 구현예에 따르면 -1.0 내지 -0.5barg의 상대 압력 하에서, 사이클로헥산 디카복실산 에스테르계 화합물을 포함하는 혼합물을 불활성 gas와 접촉시켜, 상기 혼합물로부터 휘발 성분을 제거하고 사이클로헥산 디카복실산
10 에스테르계 화합물을 얻는 스트리핑 방법이 제공된다.

상기 혼합물로는 1,000ppm 이상의 알코올을 포함하는 것을 사용할 수 있다.

상기 스트리핑 방법은 상기 혼합물을 불활성 gas와 접촉시켜 회수한 휘발 성분을 에스테르계 화합물의 합성 공정 또는 후속 처리 공정에 공급하는
15 것을 포함할 수 있다. 또한, 상기 방법은 상기 혼합물을 불활성 gas와 접촉시킨 후 회수되는 불활성 gas를 순환시켜 다시 새로운 혼합물과 접촉시키는 것을 포함할 수 있다.

상기 스트리핑 방법은 상기 혼합물을 120 내지 250℃의 온도 범위에서 불활성 gas와 접촉시켜 수행될 수 있다. 일 예로, 상기 혼합물을 120 내지
20 250℃로 가열하고, 상기 불활성 gas를 120 내지 250℃ 가열한 후, 가열된 혼합물을 가열된 불활성 gas와 접촉시켜 상술한 온도 범위에서 혼합물을 불활성 gas와 접촉시킬 수 있다.

상기 혼합물과 불활성 gas의 중량비는 5 내지 30:1일 수 있다.

구체적으로, 상기 스트리핑 방법은 혼합물로 프탈레이트계 화합물을 수소
25 첨가 반응시켜 얻어진 반응 생성물을 사용하여 상기 반응 생성물로부터 고순도의 사이클로헥산 디카복실산 에스테르계 화합물을 회수할 수 있다. 또한, 상기 반응 생성물로부터 회수한 휘발 성분에는 500ppm 이하의 매우 미량의 수분이 포함되어 있어 상기 휘발 성분은 다양한 공정에 재사용될 수 있다. 일 예로, 상기 휘발 성분은 알코올일 수 있으며, 보다 구체적으로 2-에틸헥산올일 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명의 일 구현예는 간단한 방법으로 사이클로헥산 디카복실산 에스테르계 화합물의 혼합물로부터 고순도의 에스테르계 화합물을 회수할 수 있는 스트리핑 방법을 제공한다. 상기 스트리핑 방법은 폐수가 발생하지 않고, 5 공정 단계로 설비비를 절감할 수 있으며, 공정 중 에스테르계 화합물이 산화될 우려가 없고, 공정에서 회수된 성분들을 재사용할 수 있다는 장점을 가진다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 일 실시예에 따른 스트리핑 장치를 모식적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 종래 스트리핑 장치를 모식적으로 나타낸 도면이다.

10 【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 스트리핑 방법 등에 대해 설명하기로 한다.

스트리핑 방법은 액체에 포함된 휘발 성분 등을 제거하기 위하여 이용되는 방법이다. 본 발명의 일 구현예에서는 사이클로헥산 디카복실산 15 에스테르계 화합물(이하, 간략히 '에스테르계 화합물'이라 한다)을 포함하는 혼합물에서 에스테르계 화합물을 회수하기 위하여 상기 에스테르계 화합물의 정제 공정 또는 정제 공정 중 어느 하나의 공정으로 채용할 수 있는 스트리핑 방법을 제공한다.

발명의 일 구현예에 따르면, 상기 스트리핑 방법은 -1.0 내지 -0.5barg의 20 상대 압력(0 내지 0.5bar의 절대 압력) 하에서, 사이클로헥산 디카복실산 에스테르계 화합물을 포함하는 혼합물을 불활성 가스와 접촉시켜, 상기 혼합물로부터 휘발 성분을 제거하고 사이클로헥산 디카복실산 에스테르계 화합물을 얻는 것을 포함한다.

상기 혼합물은 프탈레이트계 화합물을 수소 첨가 반응시켜 얻은 반응 25 생성물일 수 있다. 이렇게 프탈레이트계 화합물을 수소 첨가 반응시켜 얻어지는 혼합물은 에스테르계 화합물 외에도 원료 또는 부생성물로부터 유래하는 다양한 부산물을 포함할 수 있다. 이 중에서도 상기 혼합물에 포함되는 알코올은 악취를 유발하여 에스테르계 화합물을 제품화하는데 큰 문제가 된다.

이러한 문제를 해결하기 위하여 기존에는 에스테르계 화합물을 포함하는 30 혼합물을 스팀과 접촉시키는 스팀 스트리핑 공정을 이용하여 에스테르계

화합물을 포함하는 혼합물로부터 알코올을 제거하였다. 그러나, 기존 방법과 같이 스팀을 이용하면 수분이 응축된 상태로 포함된 혼합물을 얻게 되었다. 따라서, 기존 방법에서는 알코올이 제거된 혼합물에서 응축된 수분을 제거하기 위하여 알코올이 제거된 혼합물을 질소와 접촉시키는 질소 스트리핑 공정이

5 요구되었고, 이에 따라 적어도 2 이상의 공정을 채용할 수 밖에 없었다. 또한, 상기 스팀 스트리핑 공정은 스팀을 이용하여 막대한 양의 폐수를 발생시켰고, 스팀 스트리핑 공정으로부터 얻어지는 알코올은 물과의 혼합물로 얻어져 재사용할 수 없었으며, 혼합물에서 알코올을 제거하는 동안 스팀 내 용존 되어 있는 산소로 인해 에스테르계 화합물이 산화되는 문제가 있었다.

10 이러한 문제를 해결하기 위하여 상기 일 구현예에 따른 스트리핑 방법은 특별한 공정 조건을 채용한다. 구체적으로, 상기 일 구현예의 스트리핑 방법에 따르면, 에스테르계 화합물의 혼합물을 불활성 가스와 접촉시켜 상기 혼합물로부터 알코올 등의 휘발 성분을 제거하여 고순도의 에스테르계 화합물을 회수할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 스트리핑 방법은 1,000ppm 이상의

15 알코올을 포함한 혼합물을 불활성 가스와 접촉시켜 상기 혼합물로부터 고순도의 에스테르계 화합물을 회수할 수 있다. 상기 혼합물 내 알코올 함량의 상한은 특별히 한정되지 않으나, 효과적인 스트리핑을 위하여 300,000ppm 이하로 조절될 수 있다. 상기 스트리핑 방법에 의하면, 스팀을 사용하지 않으므로 폐수가 발생하지 않아 친환경적이며, 알코올 등의 휘발 성분을 오염되지 않은 상태로

20 회수할 수 있어 회수한 알코올을 에스테르계 화합물의 합성 공정 또는 후속 처리 공정에 재사용할 수 있다.

도 1을 참조하여 상기 스트리핑 방법을 보다 구체적으로 설명한다.

상기 스트리핑 방법은 도 1과 같이 컬럼(column)을 이용할 수 있다. 이러한 컬럼으로는 충전 컬럼(packing column), 트레이 컬럼(tray column) 또는

25 스피닝 콘(spinning cone) 등을 예시할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

도 1과 같이 에스테르계 화합물을 포함하는 혼합물(210)은 컬럼(21)의 상부로 공급되어 컬럼(21)의 하부로 공급된 불활성 가스(221)와 접촉될 수 있다. 상기 혼합물(210)이 불활성 가스(221)와 접촉하면, 상기 혼합물(210)에 함유된 알코올 등의 휘발 성분은 불활성 가스와 함께 컬럼(21)의 상부로 배출되고, 상기

30 혼합물(210)에서 휘발 성분이 제거된 에스테르계 화합물(211)은 컬럼(21)의

하부로 배출될 수 있다.

상기 혼합물(210)은 포함하고 있는 에스테르계 화합물의 종류에 따라 달라질 수 있지만 대체로 액상으로 컬럼(21)의 상부에 공급될 수 있다. 이러한 액상의 혼합물(210)은 불활성 가스(221)와 접촉하는 면적이 넓을수록 효과적으로 스트리핑될 수 있다. 따라서, 상기 혼합물은 액적(droplet)을 생성할 수 있는 다양한 타입으로 분사되어 불활성 가스와 접촉을 극대화할 수 있다.

상기 불활성 가스로는 스트리핑 공정 중 에스테르계 화합물과 반응하지 않는 가스라면 다양한 가스를 사용할 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 불활성 가스로는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 라돈, 크세논, 질소, 이산화탄소, 프레온 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 상기 불활성 가스로는 대기 공기와 상술한 가스 중 1 종 이상을 혼합한 가스를 사용할 수도 있다.

상기 혼합물은 스팀이 아닌 불활성 가스와 접촉하므로, 혼합물 내의 에스테르계 화합물이 산화될 염려가 적으나, 공정 조건이 가혹해지면 불활성 가스를 이용하더라도 에스테르계 화합물이 산화되는 등 손상될 우려가 있다. 따라서, 상기 혼합물은 적절한 온도 및 압력 하에서 불활성 가스와 접촉할 수 있다.

일 예로, 상기 혼합물은 120 내지 250℃, 120 내지 200℃ 또는 120 내지 180℃의 온도 범위에서 불활성 가스와 접촉할 수 있다. 만일 상기 혼합물이 상기 범위 미만의 온도에서 불활성 가스와 접촉한다면 혼합물의 정제 효과가 저하될 수 있고, 상기 범위를 초과하는 온도에서 불활성 가스와 접촉한다면 에스테르계 화합물이 산화되거나 또는 상기 에스테르계 화합물로부터 제공된 제품의 품질에 문제가 발생할 수 있다. 컬럼을 이용하는 경우 스트리핑 공정의 온도는 컬럼의 부위별로 다를 수 있다. 따라서, 컬럼을 이용하는 경우에는 컬럼의 하부 온도를 상술한 범위로 조절할 수 있다.

상기 스트리핑 방법은 상술한 온도 범위에서 혼합물과 불활성 가스가 접촉할 수 있도록 음압 하에서 수행될 수 있다. 일 예로, 상기 혼합물은 -0.5barg 이하, -0.6barg 이하 또는 -0.7barg 이하의 상대 압력 하에서 불활성 가스와 접촉할 수 있다. 상기 압력의 하한은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, -1.0barg 이상으로 조절될 수 있다.

일 예로, 상기 스트리핑 방법은 컬럼(21)의 압력을 상술한 범위로 조절한

후, 가열된 혼합물(210)을 컬럼(21)의 상부로 공급하고, 가열된 불활성 가스(221)를 컬럼(21)의 하부로 공급하여 상술한 온도 및 압력 하에서 혼합물과 불활성 가스가 접촉하도록 할 수 있다. 또한, 스트리핑 공정의 온도를 유지하기 위하여 컬럼(21) 하부에 리보일러(미도시) 등을 구비하여 컬럼에 열을 공급할 수
 5 있다. 상기에서 혼합물은, 예를 들면, 120 내지 250℃, 120 내지 200℃ 또는 150 내지 200℃의 온도로 가열될 수 있고, 상기 불활성 가스는, 예를 들면, 120 내지 250℃, 120 내지 200℃ 또는 120 내지 180℃의 온도로 가열될 수 있다.

상기 혼합물과 불활성 가스의 중량비는 5 내지 30:1로 조절될 수 있다. 만일 혼합물이 불활성 가스에 대하여 5 배 미만의 중량으로 사용될 경우 다량의 불활성 가스를 가열하고, 회수된 에스테르계 화합물을 냉각하기 위하여 많은
 10 에너지가 소모되므로 비경제적이며, 혼합물이 불활성 가스에 대하여 30 배를 초과하는 중량으로 사용될 경우 혼합물의 정제 효과가 저하될 수 있다.

도 1과 같이 혼합물(210)이 불활성 가스(221)와 접촉하면, 혼합물(210)의 휘발 성분은 불활성 가스와 함께 컬럼(21)의 상부로 배출되고, 휘발 성분이
 15 제거되고 얻어진 고순도의 에스테르계 화합물(211)은 컬럼(21)의 하부로 배출될 수 있다.

상기 불활성 가스와 함께 배출된 휘발 성분은 응축기(22)를 통하여 응축되어 드럼(23)으로 공급되며, 드럼(23)의 하부로 액상을 배출하고, 상부로 응축되지 않은 가스를 배출하여 알코올 등의 휘발 성분(224)과 불활성
 20 가스(225)로 분리될 수 있다.

상기에서 얻어진 알코올 등의 휘발 성분(224)은 오염되지 않은 상태로 얻어지기 때문에 에스테르계 화합물의 합성 공정 또는 후속 처리 공정에 도입되어 재사용될 수 있다.

또한, 상기에서 얻어진 불활성 가스(225)도 스트리핑 공정에 재사용될 수
 25 있다. 일 예로, 상기에서 얻어진 불활성 가스(225)의 일부(226)는 퍼지(purge)되고, 다른 일부(227)는 회수되어 신선한 불활성 가스(220)와 함께 컬럼(21)에 다시 공급될 수 있다. 상기 불활성 가스(225) 중 회수되는 함량은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 전체의 50 내지 99.9 중량%의 불활성 가스가 회수되어 재사용될 수 있다.

30 상기 불활성 가스(225) 내에 잔존하는 휘발 성분의 함량은 스트리핑

공정을 통해 정제된 에스테르계 화합물(211)을 통해 생산될 제품 내에 휘발
성분의 허용 잔류량의 수준에 따라 조절될 수 있다. 일반적으로, 상기
응축기(22)의 온도를 40℃ 이하로 조절하는 경우 불활성 가스 내 대부분의 휘발
성분이 응축되어 불활성 가스와 휘발 성분을 분리시킬 수 있다. 만일 스트리핑
5 공정을 통해 정제된 에스테르계 화합물(211)을 통해 생산될 제품 내에 휘발
성분의 허용 잔류량이 100 ppm 이하일 경우에는 응축기(22)의 온도를 40℃ 보다
더 낮게 유지하여 재사용되는 불활성 가스(227) 내의 휘발 성분의 잔류량을 더욱
감소시킬 수 있다. 그러나, 응축기(22)의 온도는 이에 한정되지 않으며, 휘발
성분의 종류와 에스테르계 화합물(211)의 사용 용도에 따라 적절하게 조절될 수
10 있다.

한편, 컬럼의 하부로 얻어진 에스테르계 화합물(211)은 냉각기(24)를
통하여 냉각되어 저장 탱크 또는 후속 공정에 공급될 수 있다. 상기 컬럼의
하부에서 얻어진 스트림(211)은 거의 알코올을 포함하지 않을 수 있으며, 예를
들면, 알코올을 100ppm 이하 또는 50ppm 이하의 수준으로 포함할 수 있다.

도 1은 각 스트림의 예열 또는 이송을 위한 동력기기 등을 별도로
도시하지 않았으므로 스트리핑 공정의 흐름을 모식적으로 도시한 것으로 이해될
수 있다. 또한, 상기 스트리핑 방법은 본 발명이 속한 기술분야에서 통상적으로
채용하는 공정을 추가로 포함할 수 있다.

상기 스트리핑 방법으로 정제할 수 있는 에스테르계 화합물로는 가소제로
20 사용될 수 있는 다양한 화합물이 예시될 수 있다. 구체적으로, 상기 에스테르계
화합물은 최근 친환경 가소제로 주목받고 있는 사이클로헥산 디카복실산
에스테르 화합물(cyclohexane dicarboxylic acid ester compound)을 사용할 수
있다.

이러한 사이클로헥산 디카복실산 에스테르 화합물로는, 예를 들면,
25 프탈레이트계 화합물을 수소화 처리하여 프탈레이트계 화합물의 벤젠 고리에
수소가 첨가됨으로써 얻어진 화합물을 사용할 수 있다.

상기 프탈레이트계 화합물로는, 예를 들면, 디알킬 프탈레이트, 디아릴
프탈레이트, 디아르알킬(diaralkyl) 프탈레이트, 알킬아릴 프탈레이트,
알킬아르알킬 프탈레이트, 아릴아르알킬 프탈레이트, 디알킬 이소프탈레이트,
30 디아릴 이소프탈레이트, 디아르알킬 이소프탈레이트, 알킬아릴 이소프탈레이트,

- 알킬아르알킬 이소프탈레이트, 아릴아르알킬 이소프탈레이트, 디알킬 테레프탈레이트, 디아릴 테레프탈레이트, 디아르알킬 테레프탈레이트, 알킬아릴 테레프탈레이트, 알킬아르알킬 테레프탈레이트, 아릴아르알킬 테레프탈레이트 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 상기 프탈레이트계 화합물에 결합된 2개의
- 5 치환기는 동일하거나 상이할 수 있다. 구체적으로, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20, 탄소수 4 내지 20 또는 탄소수 5 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기일 수 있고, 상기 아릴기는 탄소수 6 내지 30, 탄소수 6 내지 20 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기 또는 헤테로아릴기일 수 있으며, 상기 아르알킬기는 탄소수 7 내지 35, 탄소수 7 내지 30 또는 탄소수 7 내지 25의 아르알킬기일 수 있다.
- 10 비제한적인 예로, 상기 프탈레이트계 화합물은 디부틸 프탈레이트(DBP; dibutyl phthalate), 부틸 벤질 프탈레이트(BBP; butyl benzyl phthalate), 디헥실 프탈레이트(DHP; dihexyl phthalate), 디옥틸 프탈레이트(DOP; dioctyl phthalate), 디-n-옥틸 프탈레이트(DnOP; di-n-octyl phthalate), 디이소노닐 프탈레이트(diisononyl phthalate), 디이소데실 프탈레이트(DIDP; diisodecyl
- 15 phthalate), 디부틸 테레프탈레이트(DBTP; dibutyl terephthalate), 디옥틸 테레프탈레이트(DOTP; dioctyl terephthalate), 디이소노닐 테레프탈레이트(DINTP; diisononyl terephthalate), 디이소데실 테레프탈레이트(DIDTP; diisodecyl terephthalate), 디부틸 이소프탈레이트(DBIP; dibutyl isophthalalate), 디옥틸 이소프탈레이트(DOIP; dioctyl isophthalate),
- 20 디이소노닐 이소프탈레이트(DINIP; diisononyl isophthalate), 디이소데실 이소프탈레이트(DIDIP; diisodecyl isophthalate) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 이러한 프탈레이트계 화합물을 수소화 반응시켜 이에 상응하는 사이클로헥산 디카복실산 에스테르 화합물을 얻는 방법은 이미 개시되어 있으므로 자세한 설명은 생략한다.
- 25 상기 스트리핑 방법을 이용하여 프탈레이트계 화합물을 수소화 처리하여 얻어진 혼합물로부터 고순도의 에스테르계 화합물을 회수할 수 있다. 특히, 프탈레이트계 화합물을 수소 첨가 반응시켜 얻어진 반응 생성물을 불활성 가스와 접촉시키면, 상기 반응 생성물로부터 고순도의 휘발 성분이 회수될 수 있다. 일
- 예로, 상기 반응 생성물로부터 회수되는 휘발 성분은 약 500ppm 이하의 수분을
- 30 포함할 수 있다. 이렇게 회수되는 고순도의 휘발 성분은 다양한 공정에 재사용될

수 있다. 일 예로, 상기 휘발 성분은 알코올일 수 있으며, 보다 구체적으로 2-에틸헥산올일 수 있다.

상기 스트리핑 방법은 반응 생성물을 불활성 가스와 접촉시키는 한 번의 공정으로 상기 반응 생성물로부터 알코올 등의 휘발 성분을 제거하여 고순도의
5 에스테르계 화합물을 회수할 수 있어 기존의 스트리핑 방법에 비하여 설비비를 절감할 수 있고, 단순한 공정으로 공정 안정성도 확보할 수 있다.

이하 발명의 구체적인 실시예를 통해 발명의 작용, 효과를 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 예시로서 제시된 것으로 이에
10 의해 발명의 권리범위가 어떠한 의미로도 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

도 1과 같은 장치를 이용하여 디에틸헥실 사이클로헥사노에이트 (diethylhexyl cyclohexanoate; DEHCH) 79 중량%, 2-에틸헥산올(2-ethylhexanol)
15 20 중량% 및 기타 불순물 1 중량%를 포함하는 혼합물로부터 디에틸헥실 사이클로헥사노에이트를 회수하였다.

컬럼(21)으로는 내부의 직경이 100mm이고, 높이가 4m이며, 컬럼의 외부가 단열재로 보온된 structure packing column을 사용하였다.

컬럼(21) 내부 압력을 -0.8barg (절대압력: 0.2bar)로 조절하여 컬럼을
20 운전한 상태에서, 컬럼(21) 상부로 약 180℃로 승온시킨 상기 혼합물(210)을 30kg/hr의 유량으로 투입하고, 컬럼(21) 하부로 약 140℃의 질소(221)를 3kg/hr의 유량으로 투입하였다(혼합물과 불활성 가스의 중량비 = 10:1).

컬럼의 운전 동안 상기 컬럼(21) 하부의 온도는 145 내지 155℃로 유지되도록 투입되는 혼합물 및 질소의 온도가 조절되었다.

25 컬럼(21)의 상부에서 얻어진 스트림은 응축기(22)를 통해 응축되었으며, 응축된 스트림은 드럼(23)에 축적되었다. 드럼(23)에는 응축된 2-에틸헥산올(224)이 포함되어 있었으며, 질소(225)는 드럼(23)의 상부로 배출되어 일부(227)는 재사용되고, 나머지(226)는 퍼지되었다. 상기 컬럼(21)의 하부에서 얻은 응축된 스트림(211)은 냉각기(24)를 통해 냉각되었다. 상기 냉각된
30 스트림은 디에틸헥실 사이클로헥사노에이트로 확인되었다.

실시예 2

실시예 1에서 컬럼의 내부 압력을 -0.9barg (절대압력: 0.1bar)로 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 혼합물을 스트리핑하여 디에틸헥실 사이클로헥사노에이트를 정제하였다.

실시예 3

실시예 1에서 질소의 유량을 1.5kg/hr로 변경한 것을 제외하고(혼합물과 불활성 가스의 중량비 = 20:1), 실시예 1과 동일한 방법으로 혼합물을 스트리핑하여 디에틸헥실 사이클로헥사노에이트를 정제하였다.

비교예 1

도 2와 같은 장치를 이용하여 실시예 1과 동일한 혼합물로부터 알코올을 제거하였다.

도 2의 두 개의 컬럼(11, 12)으로는 실시예 1과 동일한 컬럼(21)을 사용하였으며, 컬럼(11)의 내부 압력을 -0.8barg (절대압력: 0.2bar)로 조절하였다.

상기 컬럼(11)의 상부로 약 180℃로 승온시킨 상기 혼합물(110)을 30kg/hr의 유량으로 투입하고, 컬럼(11)의 하부로 약 200℃로 승온된 스팀(120)을 7.5kg/hr의 유량으로 투입하였다(혼합물과 스팀의 중량비 = 4:1).

컬럼의 운전 동안 상기 컬럼(11)의 하부 온도는 145 내지 155℃로 유지되었다.

컬럼(11)의 상부에서 얻어진 스트림은 응축기(13)를 통해 응축되었으며, 응축된 스트림은 디첸터(14)에 축적되었다. 디첸터(14)에는 2-에틸헥산올(124)과 스팀으로부터 유래한 다량의 폐수(123)가 포함되어 있었다.

상기 컬럼(11)의 하부에서 얻은 스트림(111)은 두 번째 컬럼(12)의 상부로 공급되었다. 상기 두 번째 컬럼(12)의 하부에는 약 200℃로 승온된 질소가 3kg/hr의 유량으로 투입되었다.

두 번째 컬럼(12)의 운전 동안 상기 컬럼(12)의 하부 온도는 140 내지 150℃로 유지되었다.

두 번째 컬럼(12)의 상부로는 폐수 및 질소를 포함하는 스트림이
 얻어졌다. 상기 스트림은 1.0 중량%의 물, 1.0 중량%의 알코올 및 나머지 함량의
 질소를 포함하였다. 이러한 스트림은 응축기(15)를 통하여 폐수(133)와
 질소(132)로 분리되었다. 상기 폐수(133)는 디켄터(14)로부터 배출된
 5 폐수(123)와 함께 배출되었다.

그리고, 두 번째 컬럼(12)의 하부로는 디에틸헥실 사이클로헥사노에이트
 (112)가 얻어졌으며, 디에틸헥실 사이클로헥사노에이트(112)는 냉각기(16)를
 통하여 냉각되어 저장 탱크로 이송되었다.

상기 디켄터(14)에서 회수된 알코올(124)은 다량의 수분을 포함하였다.
 10 수분은 프탈레이트계 화합물의 수소 첨가 반응 공정에 사용되는 촉매의 성능을
 저하시키는 요인이므로, 상기 디켄터로부터 회수한 다량의 수분을 포함하는
 알코올은 프탈레이트계 화합물의 수소 첨가 반응 공정에 재사용할 수 없었다.
 그리고, 디켄터(14) 및 응축기(15)에서 회수된 폐수(123, 133)도 소량의
 알코올을 포함하여 다른 공정에 재사용할 수 없어, 비교예 1의 방법을 이용하면
 15 다량의 알코올 및 폐수가 발생됨이 확인된다.

비교예 2

비교예 1에서 응축기(15)에서 배출되는 질소(132)를 다시 두 번째
 컬럼(12)에 공급하는 것을 제외하고 비교예 1과 동일한 방법으로 혼합물을
 20 스트리핑하여 디옥틸 테레프탈레이트를 정제하였다.

실험예

상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2의 스트리핑 공정의 에너지
 효율, 특성 등을 비교하기 위하여 스팀, 질소, 냉각수, 칠러(chiller)의 사용량
 25 등을 표 1에 나타내었다.

【표 1】

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
스팀 사용량[kg/hr]	1.2	1.2	1.1	5.5	5.5
N ₂ 사용량[kg/hr]	3.0	3.0	1.5	3.0	0.3
냉각수	2,573	2,685	2,393	3,010	3,010

사용량[kg/hr]					
칠러 사용량[kg/hr]	46.8	48.0	43.6	33.6	33.6
폐수 발생량[kg/hr]	0.0	0.0	0.0	5.0	5.0

상기 스팀 사용량은 질소를 승온하는데 사용한 스팀의 사용량도 포함된 값이다. 표 1을 참고하면, 비교예 1 및 2는 실시예들에 비하여 다량의 스팀을 사용하고, 다량의 냉각수 및 칠러를 사용하여 피드를 가열하고 회수된 스트림을 냉각하는데 막대한 에너지를 사용함이 확인된다. 또한, 비교예 1 및 2는 폐수가 발생하여 환경에도 악영향을 미침이 확인된다.

이에 반하여 실시예 1 내지 3의 경우, 적은 에너지로도 피드를 가열하고 회수된 스트림을 냉각할 수 있음이 확인된다. 구체적으로, 실시예 1은 비교예 1에 비해 운전비용을 53% 절감할 수 있고, 비교예 2에 비하여 35% 절감할 수 있다.

【부호의 설명】

11, 12, 21: 컬럼

13, 15, 22: 응축기

14: 디젠티

16, 24: 냉각기

23: 드럼

110, 210: 에스테르계 화합물을 포함하는 혼합물

111: 알코올이 분리된 에스테르계 화합물을 포함하는 혼합물

112, 211: 에스테르계 화합물

120: 스팀

124: 알코올을 포함하는 혼합물

123, 133: 폐수

130, 221: 불활성 가스

220: 신선한 불활성 가스

224: 분리된 알코올

132, 225: 분리된 불활성 가스

226: 퍼지된 불활성 가스

227: 회수된 불활성 가스

【청구범위】**【청구항 1】**

-1.0 내지 -0.5barg의 상대 압력 하에서, 사이클로헥산 디카복실산 에스테르계 화합물을 포함하는 혼합물을 불활성 가스와 접촉시켜, 상기
5 혼합물로부터 휘발 성분을 제거하고 사이클로헥산 디카복실산 에스테르계 화합물을 얻는 스트리핑 방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 혼합물은 1,000ppm 이상의 알코올을 포함하는
10 스트리핑 방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 혼합물을 불활성 가스와 접촉시켜 회수한 휘발
성분을 에스테르계 화합물의 합성 공정 또는 후속 처리 공정에 공급하는 것을
15 포함하는 에스테르계 화합물의 스트리핑 방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 혼합물을 불활성 가스와 접촉시킨 후 회수되는
불활성 가스를 순환시켜 다시 새로운 혼합물과 접촉시키는 것을 포함하는
20 에스테르계 화합물의 스트리핑 방법.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 혼합물을 120 내지 250℃의 온도 범위에서
불활성 가스와 접촉시키는 에스테르계 화합물의 스트리핑 방법.
25

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 상기 혼합물을 120 내지 250℃로 가열하고, 상기
불활성 가스를 120 내지 250℃ 가열한 후, 가열된 혼합물을 가열된 불활성
가스와 접촉시키는 에스테르계 화합물의 스트리핑 방법.
30

【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 상기 혼합물과 불활성 가스의 중량비는 5 내지 30:1인 에스테르계 화합물의 스트리핑 방법.

5 **【청구항 8】**

제 1 항에 있어서, 상기 혼합물로 프탈레이트계 화합물을 수소 첨가 반응시켜 얻어진 반응 생성물을 사용하는 에스테르계 화합물의 스트리핑 방법.

【청구항 9】

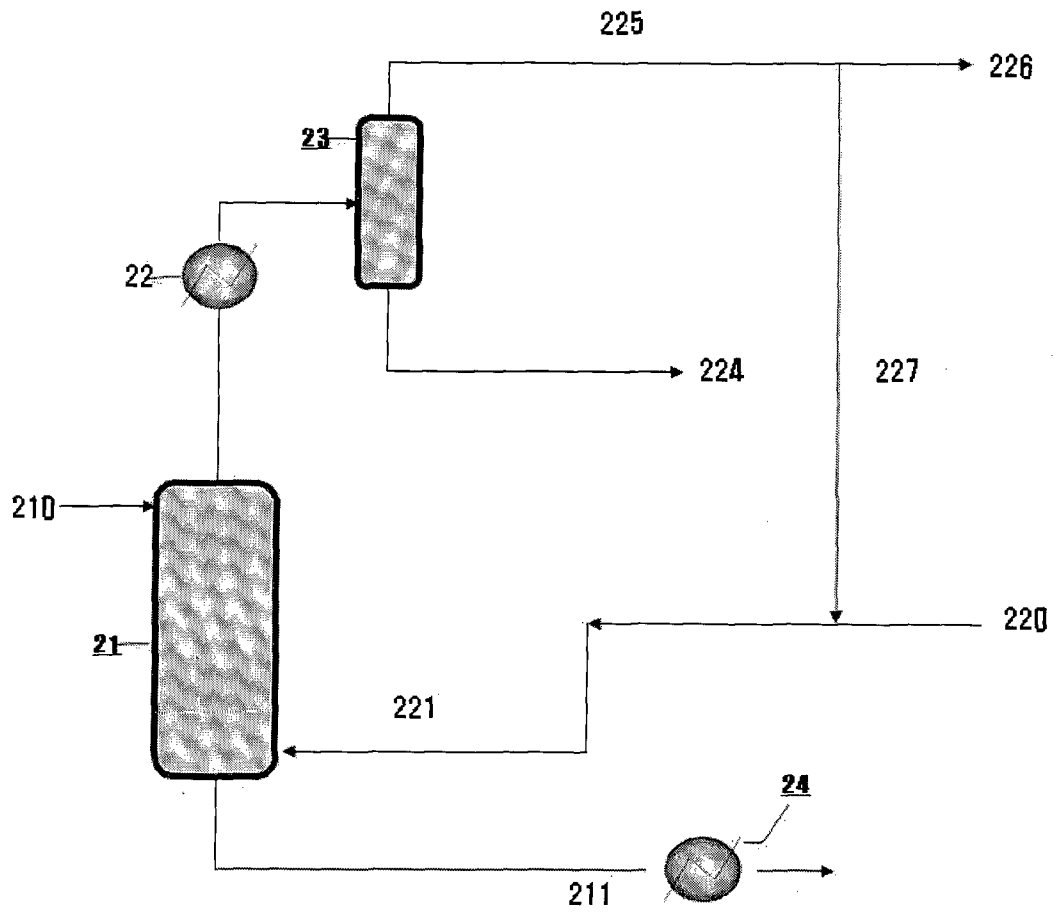
10 제 8 항에 있어서, 상기 휘발 성분으로 500ppm 이하의 수분을 포함하는 휘발 성분이 회수되는 스트리핑 방법.

【청구항 10】

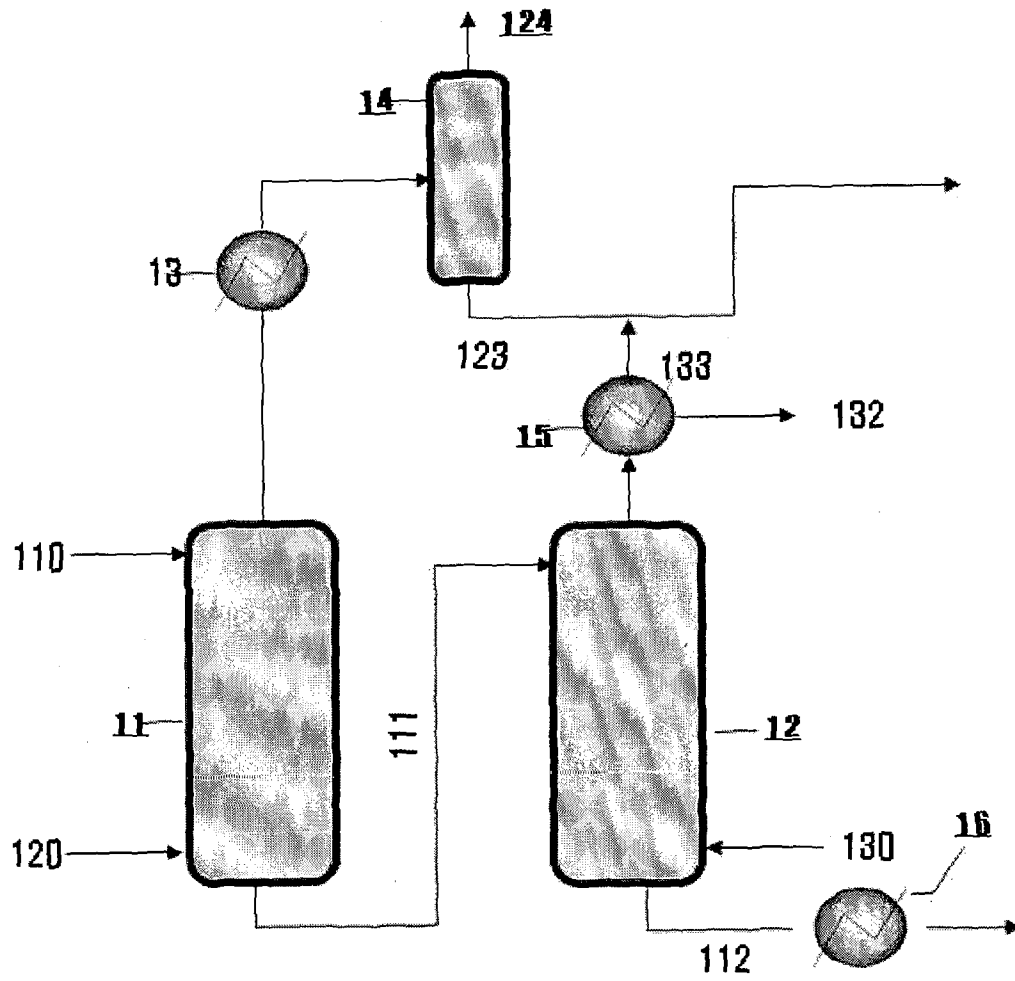
15 제 8 항에 있어서, 상기 휘발 성분으로 2-에틸헥산올이 회수되는 스트리핑 방법.

【도면】

【도 1】



【도 2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/013326**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C07C 67/48(2006.01)i, C07C 69/75(2006.01)i, C07C 29/74(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)

C07C 67/48; C07C 69/74; C07C 51/567; C07C 61/00; C07C 69/75; C07C 29/74

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: cyclohexane dicarboxylic acid, nitrogen, stripping, phthalate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 7893295 B2 (SCHLOSBERG, Richard Henry et al.) 22 February 2011 See abstract, columns 1-17 and claims 1-18.	1-10
Y	US 3409515 A1 (MAIRD, James L. et al.) 05 November 1968 See abstract, columns 1-7 and claims 1-8.	1-10
A	KR 10-2003-0078919 A (BASF AG.) 08 October 2003 See abstract, pages 2-10 and claims 1-14.	1-10



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

20 JANUARY 2016 (20.01.2016)

Date of mailing of the international search report

21 JANUARY 2016 (21.01.2016)

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/KR2015/013326

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 7893295 B2	22/02/2011	AU 2003-292041 A1	15/06/2004
		CN 1726179 A	25/01/2006
		CN 1726179 C	23/01/2008
		EP 1567470 A1	31/08/2005
		EP 1567470 B1	05/06/2013
		GB 0227087 D0	24/12/2002
		US 2006-0247461 A1	02/11/2006
		US 2008-0077860 A1	27/03/2008
		US 2009-0234152 A1	17/09/2009
		US 2011-0112322 A1	12/05/2011
		US 7595420 B2	29/09/2009
		US 7945122 B2	17/05/2011
		US 8203017 B2	19/06/2012
		WO 2004-046078 A1	03/06/2004
US 3409515 A1	05/11/1968	NONE	
KR 10-2003-0078919 A	08/10/2003	AU 2002234635 A1	04/09/2002
		CN 101024704 A	29/08/2007
		CN 101024704 B	18/08/2010
		CN 101024705 A	29/08/2007
		CN 101024705 B	20/06/2012
		CN 101024705 C	29/08/2007
		CN 1501905 A	02/06/2004
		CN 1501905 C	30/05/2007
		EP 1363868 A1	26/11/2003
		JP 2004-538252 A	24/12/2004
		JP 4898079 B2	14/03/2012
		KR 10-0634254 B1	16/10/2006
		PL 207365 B1	31/12/2010
		PL 371671 A1	27/06/2005
		US 2004-0054220 A1	18/03/2004
		US 7319161 B2	15/01/2008
		WO 02-066412 A1	29/08/2002

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07C 67/48(2006.01)i, C07C 69/75(2006.01)i, C07C 29/74(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07C 67/48; C07C 69/74; C07C 51/567; C07C 61/00; C07C 69/75; C07C 29/74

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: 사이클로헥산 디카복실산, 질소, 스트리핑, 프탈레이트

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 7893295 B2 (RICHARD HENRY SCHLOSBERG 등) 2011.02.22 요약, 칼럼 1-17 및 청구항 1-18 참조.	1-10
Y	US 3409515 A1 (JAMES L. MAIRD 등) 1968.11.05 요약, 칼럼 1-7 및 청구항 1-8 참조.	1-10
A	KR 10-2003-0078919 A (바스프 약티엔게젤샤프트) 2003.10.08 요약, 페이지 2-10 및 청구항 1-14 참조.	1-10

☐ 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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 01월 20일 (20.01.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 01월 21일 (21.01.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,

4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김지은

전화번호 +0424818155



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

US 7893295 B2

2011/02/22

AU 2003-292041 A1

2004/06/15

CN 1726179 A

2006/01/25

CN 1726179 C

2008/01/23

EP 1567470 A1

2005/08/31

EP 1567470 B1

2013/06/05

GB 0227087 D0

2002/12/24

US 2006-0247461 A1

2006/11/02

US 2008-0077860 A1

2008/03/27

US 2009-0234152 A1

2009/09/17

US 2011-0112322 A1

2011/05/12

US 7595420 B2

2009/09/29

US 7945122 B2

2011/05/17

US 8203017 B2

2012/06/19

WO 2004-046078 A1

2004/06/03

US 3409515 A1

1968/11/05

없음

KR 10-2003-0078919 A

2003/10/08

AU 2002234635 A1

2002/09/04

CN 101024704 A

2007/08/29

CN 101024704 B

2010/08/18

CN 101024705 A

2007/08/29

CN 101024705 B

2012/06/20

CN 101024705 C

2007/08/29

CN 1501905 A

2004/06/02

CN 1501905 C

2007/05/30

EP 1363868 A1

2003/11/26

JP 2004-538252 A

2004/12/24

JP 4898079 B2

2012/03/14

KR 10-0634254 B1

2006/10/16

PL 207365 B1

2010/12/31

PL 371671 A1

2005/06/27

US 2004-0054220 A1

2004/03/18

US 7319161 B2

2008/01/15

WO 02-066412 A1

2002/08/29