



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월21일
 (11) 등록번호 10-1658545
 (24) 등록일자 2016년09월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08F 10/08 (2006.01) C08F 2/00 (2006.01)
 C08F 210/08 (2006.01) C08F 210/12 (2006.01)
 C08F 236/06 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0109548
 (22) 출원일자 2014년08월22일
 심사청구일자 2014년08월22일
 (65) 공개번호 10-2016-0023321
 (43) 공개일자 2016년03월03일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100851639 B1*
 JP10231256 A*
 KR1020140092996 A
 KR1020020047300 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
대림산업 주식회사
 서울특별시 종로구 종로1길 36 (수송동)
 (72) 발명자
김명석
 대전광역시 서구 청사서로 70, 105동 503호(월평동, 무궁화아파트)
박민섭
 대전광역시 유성구 엑스포로 448, 403동 702호(전민동, 엑스포아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인 신우

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 강신진

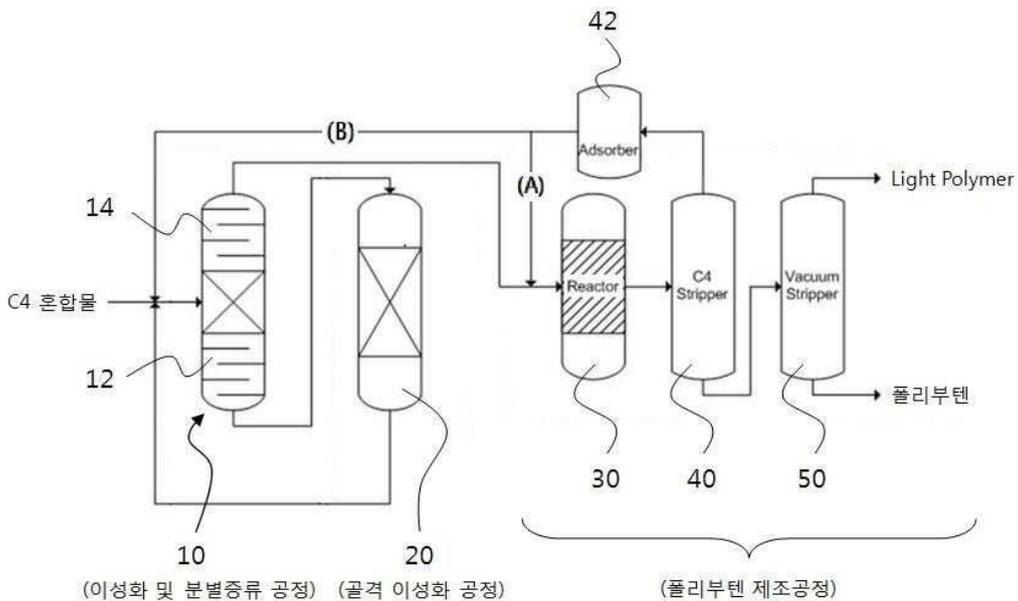
(54) 발명의 명칭 **폴리부텐의 제조방법**

(57) 요약

C4 혼합물 중 이소부텐의 활용을 극대화함으로써, 기존의 C4 혼합물로 폴리부텐을 생산하던 것보다 증량 생산이 가능한 폴리부텐의 제조방법이 개시된다. 상기 폴리부텐의 제조방법은, C4 혼합물이 이성화 반응기에 공급되어, 이성화 영역에서는 이성화 촉매를 이용한 수소이성화 반응에 의해 1-부텐이 2-부텐으로 이성화되고, 분별 증류

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



영역에서는 이소부텐 및 2-부텐이 분별 증류되어 분리되는 단계; 상기 이성화 반응기에서 분리된 2-부텐이 포함된 C4 혼합물이 골격 이성화 반응기로 공급되어, 골격 이성화 촉매를 이용한 골격 이성화 반응에 의해, 노르말부텐 중 일부가 이소부텐으로 골격 이성화되고, 이로부터 얻어진 골격 이성화 혼합물은, 상기 이성화 반응기로 공급되어 재순환되는 단계; 및 상기 이성화 반응기에서 분리된 고농도의 이소부텐이 포함된 반응 원료 및 중합 촉매가 폴리부텐 중합 반응기에 공급되어, 중합 반응에 의해 폴리부텐이 생성되는 단계를 포함하며, 상기 중합 반응 후, 미반응 C4의 전체 또는 일부를, 상기 이성화 반응기 및/또는 폴리부텐 중합 반응기로 되돌려 보내 재순환시킨다.

(72) 발명자

서형재

대전광역시 유성구 은구비서로23번길 8-12, 202호
(지족동)

이세현

대전광역시 유성구 은구비로155번안길 21-8, 203호(죽동)

명세서

청구범위

청구항 1

나프타 열분해 과정에서 얻어지는 C4 잔사유 또는 석유정제 과정에서 중질유의 접촉 분해 시 생성되는 C4 유분으로서, 5 중량% 이상의 노르말부텐류를 포함하는 C4 혼합물이 이성화 반응기에 공급되어, 이성화 영역에서는 이성화 촉매를 이용한 수소이성화 반응에 의해 1-부텐이 2-부텐으로 이성화되고, 분별 증류 영역에서는 이소부텐 및 2-부텐이 분별 증류되어 분리되는 단계;

상기 이성화 반응기에서 분리된 2-부텐이 포함된 C4 혼합물이 골격 이성화 반응기로 공급되어, 골격 이성화 촉매를 이용한 골격 이성화 반응에 의해, 노르말부텐 중 일부가 이소부텐으로 골격 이성화되고, 이로부터 얻어진 골격 이성화 혼합물은, 상기 이성화 반응기로 공급되어 재순환되는 단계; 및

상기 이성화 반응기에서 분리된 이소부텐이 포함된 반응 원료 및 중합 촉매가 폴리부텐 중합 반응기에 공급되어, 중합 반응에 의해 폴리부텐이 생성되는 단계를 포함하며,

상기 중합 반응 후, 미반응 C4의 전체 또는 일부를 상기 이성화 반응기로 되돌려 보내 재순환시켜, 상기 미반응 C4의 이소부텐을 재활용하는 것인, 폴리부텐의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 폴리부텐은, 이중결합이 말단에 위치한 비닐리텐의 함량이 70 몰% 미만인 일반 폴리부텐 및 비닐리텐의 함량이 70 몰%를 초과하는 고반응성 폴리부텐으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 고반응성 폴리부텐의 수평균 분자량은 300 내지 5,000인 것인, 폴리부텐의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 중합 반응은 -30 내지 40 °C의 온도 및 3 kg/cm² 이상의 압력에서 5 내지 100 분의 체류 시간 동안 수행되는 것인, 폴리부텐의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 폴리부텐의 제조방법은, 흡착제가 충전된 흡착탑을 통하여, 상기 미반응 C4에 포함된 유기물질 및 할로젠 산을 제거하는 단계를 더욱 포함하는 것인, 폴리부텐의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 흡착제는 수산화칼슘, 산화칼슘, 탄산칼슘, 염화칼슘, 수산화칼륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 염화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 고체 실리카류, 고체 알루미늄나트륨, 레진에 아민기가 붙어 있는 음이온 교환 수지 및 레진에 술폰기가 붙어 있는 양이온 교환 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 폴리부텐의 제조방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서, 상기 흡착탑은 상기 미반응 C4에 포함된 유기물질을 제거하는 제1 흡착탑 및 할로젠 산을 제거하는 제2 흡착탑으로 이루어지는 것인, 폴리부텐의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리부텐의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, C4 혼합물 중 이소부텐의 활용을 극대화함으로써, 기존의 C4 혼합물로 폴리부텐을 생산하던 것보다 증량 생산이 가능한 폴리부텐의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리부텐은 일반적으로 프리델-크래프트형 촉매(Friedel-Craft type catalyst)를 사용하여, 탄화수소 분해 과정에서 파생되는 탄소수 4(C4)의 올레핀 성분을 중합하는 것으로서, 수평균 분자량(Mn)은 약 300 내지 5,000이다. 원유를 분해하는 석유정제 과정(중질유의 접촉 분해) 혹은 납사분해설비(Naphtha Cracking Center, NCC)에서 발생하는 C4 탄화수소물 중, 1,3-부타디엔을 추출하고 남은 원료에는 이소부탄(iso-butane), 노르말부탄(normal-butane)의 파라핀류와, 1-부텐(1-butene), 2-부텐(2-butene), 이소부텐(iso-butene) 등의 올레핀이 포함되어 있으며, 이 중에서 이소부텐의 함량은 약 20 내지 50 중량%이다. 상기 원료 중 이소부텐은 주로 옥탄가 향상제인 메틸-t-부틸에테르(methyl-t-butylether, MTBE) 또는 폴리부텐의 제조에 사용되며, 이소부텐이 원료의 올레핀 성분 가운데 반응성이 가장 높기 때문에, 제조되는 폴리부텐은 주로 이소부텐 단위로 이루어진다. 이소부텐은 그밖에도 전자용 세정제의 원료 물질인 ETB(Ethylene Glycol mono-t-butyl Ether), DETB(Diethylene Glycol mono-t-butyl Ether)의 원료이기도 하며, DIB(Diisobutene), IIR(Isobutylene Isoprene Rubber) 등의 원료로도 사용되는 등, 석유화학 및 정밀화학 등의 분야에서 폭넓고 유용하게 사용되고 있다.

[0003] 하지만, 최근 셰일가스(shale gas)의 등장으로 인하여, 나프타 열분해 과정에서 얻을 수 있었던 C2 탄화수소물(에틸렌 등)이나 C3 탄화수소물(프로필렌 등)이 저렴한 가격으로 공급되고 있으며, 이로 인하여, 나프타의 열분해 공정(process)이 경쟁력을 잃게 되고, 그와 더불어 나프타 열분해 사업 또한 위축되어 생산량이 감소함에 따라, 이소부텐 원료의 공급이 부족해지면서, 가격 또한 상승하는 현상이 나타나고 있다. 따라서, 공급의 부족으로 가치가 폭등한 이소부텐을 효율적으로 활용하거나 증량시킬 수 있는 방법의 개발이 요구되고 있다.

[0004] 한편, 상기한 바와 같이, 일반 석유정제 과정에서 중질유의 접촉분해 시 생성되는 C4 유분 및 나프타 열분해 과정에서 생성되는 C4 잔사유를 원료로 사용할 경우, 약 20 내지 35 %의 1-부텐이 포함되는데, 이는 생산성 저하로 이어져, 고객을 만족시키기 위한 고품질(높은 비닐리덴 함량 및 적은 할로젠 성분 함유)의 제품 제조가 어려워진다.

[0005] 과거에는 폴리부텐이 접착제, 접착제 또는 절연유에 주로 사용되었기 때문에 반응성이 높은 제품이 선호되지 않았으며, 이를 일반 폴리부텐(Conventional Polybutene, Con.PB)이라고 한다. 하지만, 최근 들어 폴리부텐에 극성기를 도입하여 엔진오일의 내마모제(anti-scuff agent) 또는 점도지수 개선제(viscosity index improver)로 사용되거나, 자동차 등 내연기관의 연료에 혼합하여 청정제 등으로 널리 사용되고 있으며, 이를 고반응성 폴리부텐(High Reactive Polybutene, HRPB)이라고 한다.

[0006] 극성기를 도입하여 얻어지는 제품 중 가장 잘 알려지고 많이 사용되는 것이 폴리부텐과 무수말레인산을 반응시켜 제조되는 폴리이소부테닐숙신산무수물(PIBSA)이며, 대부분의 윤활유 첨가제나 연료 청정제가 PIBSA를 중간체로 하여 제조된다. PIBSA의 제조에 사용되는 폴리부텐의 이중결합이 폴리부텐의 말단에 위치할 경우에, 고반응성 폴리부텐이 무수말레인산과 직접 반응하여 높은 수율로 PIBSA가 얻어진다. 또한, 이중결합이 폴리부텐의 내부에 위치하고, 특히 이중결합에 치환되어 있는 알킬기의 수가 많을수록 입체적 장애로 인하여 반응성이 낮아져, 염소 가스를 사용하여 염소화 반응을 한 후, 무수말레인산과 반응하여 PIBSA를 제조하는데, 이것이 일반 폴리부텐을 사용하는 경우이다.

[0007] 폴리부텐의 반응성을 높이는 하나의 방법으로써, 이중결합을 분자 내 말단에 위치시킬 수 있고, 이것을 비닐리덴(vinylidene)이라고 하는데, 이와 같은 비닐리덴 함량이 70 몰%(즉, 전체 이중결합의 개수에 대하여 70%)를 초과하여 포함되는 화합물을 고반응성 폴리부텐이라 하고, 비닐리덴 함량이 40 내지 70 몰%인 제품이 중반응성 폴리부텐(Mid Vinylidene Polybutene, MVPB)이고, 비닐리덴 함량이 40 몰% 미만인 제품이 일반 폴리부텐이다. 이의 제조를 위해서는, 촉매 및 조촉매의 선택이 중요한 것으로서, 일반적으로 촉매는 삼불화붕소(BF₃)가, 조촉매는 알코올(alcohol)류, 에테르(ether)류 등이 선호된다. 또한, 폴리부텐의 이중결합 위치를 말단으로 유도하지 않고, 자연 그대로 합성한 것이 일반 폴리부텐인데, 이 경우의 촉매는 일반적으로 삼염화알루미늄(AlCl₃)가 사용된다.

[0008] 일반 폴리부텐이나 고반응성 폴리부텐 모두, 원료 중의 노르말부텐에 의해 제품 품질, 단위 촉매 당 제품 생산성, 단위 원료당 제품 생산성이 저하될 수 있으며, 제품 품질, 단위 원료당 제품 생산성, 단위 촉매당 제품생산성 등은, 원료 내의 이소부텐 함량이 높을수록 절대적으로 유리하다. 고반응성 폴리부텐의 경우, 분자 말단의 비닐리덴 함량을 높이거나(높은 비닐리덴 함량의 고반응성 폴리부텐은, 윤활유나 연료청정제 등의 제조 시, 청정 역할을 하는 유효성분의 함량을 높이는 작용을 함으로써, 경제적으로 유용한 고품질의 제품 제조가 가능하다), 촉매에 의해 제품에 반응되어 포함되는 불소 함량을 낮추거나(할로겐 성분의 함량이 적은 폴리부텐은, 청정제나 윤활유 제조 시 발생할 수 있는 반응기의 부식을 방지할 수 있다), 단위 원료당 생산성을 높이거나, 단위 촉매 당 생산성을 높이기 위해, 높은 함량의 이소부텐 원료가 바람직하다. 일반 폴리부텐 또한, 고반응성 폴리부텐보다는 미약하지만, 제품 내 포함되는 염소 함량을 낮추거나, 단위 원료당 생산성을 높이거나, 단위 촉매 당 생산성을 높이기 위해, 역시 높은 함량의 이소부텐 원료가 바람직하다.

[0009] 원료 내 노르말부텐 중, 폴리부텐의 품질에 가장 큰 영향을 미치는 1-부텐을 제거하는 기술과 관련하여, 미국특허등록 5,674,955호에서는, 적어도 5%의 1-부텐이 포함된 원료를 사용하고, 할로겐 화합물로 구성된 촉매를 사용하는 조건에서, 원료의 전처리를 통하여 초기 원료 중 1-부텐 함량을 20%보다 낮게 처리하여 제품을 제조하면, 높은 비닐리덴 함량과 적은 할로겐을 함유한 폴리부텐 제조가 가능하다고 개시하고 있다. 또한, 미국특허등록 6,207,115호에서는, 올레핀 변환 유닛(OCU, Olefin Conversion Unit)을 사용하여, 디올레핀(부타디엔(Butadiene) 등)을 선택적으로 수소첨가하고, 동시에 1-부텐을 2-부텐으로 이성화하는 내용을 개시하고 있다. 최초 원료 중 1-부텐과 이소부텐은 비점이 유사하여 분리가 어렵지만, 이성화 과정을 거친 원료는, 비점의 차이를 이용하여 이소부텐과 2-부텐으로 쉽게 분리할 수 있다. 일반적인 OCU의 경우, 비점이 상대적으로 높아 증류탑 하부로 분리된 2-부텐은 에틸렌과 반응하여 프로필렌을 제조하고, 비점이 더 낮아 증류탑 상부로 분리된 이소부텐은 폴리부텐으로 제조된다.

[0010] 한편, 고순도 이소부텐을 제조하기 위해, C4 혼합물로부터 이소부텐을 분리할 수 있는데, 그 방법으로는, 수화반응과 탈수(Dehydration) 반응을 조합한 t-부틸알코올(t-Butyl Alcohol, TBA) 탈수법, 산촉매를 이용하여 이소부텐에 메탄올을 부가한 후, 다시 크래킹(cracking)해서 이소부텐을 수득하는 메틸 t-부틸에테르(Methyl t-Butyl Ether, MTBE) 크래킹법 및 이소부탄의 탈수소화(Dehydrogenation)법 등이 있으나, 이들은 모두 많은 비용이 소요되어, 폴리부텐의 가격이 상승하는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은, 폴리부텐의 원료로 사용되는 이소부텐을 효율적으로 활용하거나 증량시킴으로써, 제조 비용의 절감 및 폴리부텐의 생산량을 극대화할 수 있는 폴리부텐의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은, 비닐리텐의 함량이 높고, 할로젠 성분의 함량은 적은 고반응성 폴리부텐은 물론, 할로젠 성분의 함량이 적은 일반 폴리부텐의 제조도 가능한 폴리부텐의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, C4 혼합물이 이성화 반응기에 공급되어, 이성화 영역에서는 이성화 촉매를 이용한 수소이성화 반응에 의해 1-부텐이 2-부텐으로 이성화되고, 분별 증류 영역에서는 이소부텐 및 2-부텐이 분별 증류되어 분리되는 단계; 상기 이성화 반응기에서 분리된 2-부텐이 포함된 C4 혼합물이 골격 이성화 반응기로 공급되어, 골격 이성화 촉매를 이용한 골격 이성화 반응에 의해, 노르말부텐 중 일부가 이소부텐으로 골격 이성화되고, 이로부터 얻어진 골격 이성화 혼합물은, 상기 이성화 반응기로 공급되어 재순환되는 단계; 및 상기 이성화 반응기에서 분리된 고농도의 이소부텐이 포함된 반응 원료 및 중합 촉매가 폴리부텐 중합 반응기에 공급되어, 중합 반응에 의해 폴리부텐이 생성되는 단계를 포함하며, 상기 중합 반응 후, 미반응 C4의 전체 또는 일부를, 상기 이성화 반응기 및/또는 폴리부텐 중합 반응기로 되돌려 보내 재순환시키는 것인, 폴리부텐의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 따른 폴리부텐의 제조방법은, 기존의 촉매 개발이나 공정의 개선만으로는 불가능한 폴리부텐의 생산량을 증대시킬 수 있는 것으로서, 기존의 혼합 C4 탄화수소 혼합물을 사용하였을 시에 비하여, 제품(폴리부텐) 생산량을 20 % 이상 증량시킬 수 있다. 또한, 비교적 고순도의 이소부텐을 포함하는 C4 탄화수소 혼합물을 사용함으로써, 비닐리텐의 함량이 높고, 할로젠 성분의 함량은 적은 고반응성 폴리부텐은 물론, 할로젠 성분의 함량이 적은 일반 폴리부텐도 제조할 수 있다. 또한, 원료 내의 노르말부텐류가 제거됨에 따라, 단위 원료당 생산성 및 단위 촉매당 생산성이 우수한 고품질의 제품을 제조할 수 있다. 또한, 촉매 마일리지도 2배 이상 향상되어, 제품의 제조원가를 낮출 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리부텐 제조방법의 공정도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 첨부된 도면을 참조하여, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리부텐 제조방법의 공정도이다. 우선, 도 1에 도시된 바와 같이, C4 혼합물(탄소수 4개를 포함하는 탄화수소물)이 이성화 반응기(또는, 이성화 컬럼(column), 10)에 공급되어, 이성화 영역(12)에서는 이성화 촉매를 이용한 수소이성화 반응에 의해 1-부텐(1-butene)이 2-부텐(2-butene)으로 이성화(isomerization) 되고, 이와 동시에, 분별 증류 영역(14)에서는 이소부텐(isobutene) 및 2-부텐이 비점 차이에 의해 분별 증류되어 분리되는, 수소이성화 및 분별 증류 공정이 수행된다.

- [0018] 1-부텐, 이소부텐 및 2-부텐이 혼합되어 있는 경우, 이들의 비점 차이가 작아 분별 증류만으로는 분리가 용이하지 않기 때문에, 상기 공정과 같이, 분별 증류에 앞서, 1-부텐을 2-부텐으로 이성화 하는 공정을 추가한 것이며, 이로써 분리의 문제를 해소하였다.

[0019] 상기 C4 혼합물은, 나프타 열분해 과정에서 얻어지는 C4 잔사유 또는 석유정제 과정에서 중질유의 접촉 분해 시 생성되는 C4 유분으로서, 5 중량% 이상의 노르말부텐류를 포함하는 것이 바람직하며, 예를 들면, 하기 표 1의 조성과 같은 C4 잔사유 또는 하기 표 2의 조성과 같은 C4 유분이 사용될 수 있다. C4 혼합물에 포함되어 있는 노르말부텐류가 5 중량% 미만이면 본 발명에 사용된 하기 표 1 및 2의 조성 원료(노르말부텐류 5 중량% 이상) 대비 이소부텐 재순환 효율이 약 1/8 이하 수준의 결과가 도출된다. 이는, 이소부텐 재순환 효율이 매우 떨어지는 결과로써, 실질적으로 재순환 공정을 통해 얻을 수 있는 이소부텐 함량이 매우 적어, 본 발명을 통한 이소부텐의 활용을 극대화하는 재순환 공정이 어려워진다.

표 1

[0020]

	이소부텐	n-부탄	1-부텐	C-2-부텐	T-2-부텐	i-부탄
합량(중량%)	46.5	9.9	26.2	4.5	9.4	3.5

표 2

[0021]

	이소부텐	n-부탄	1-부텐	C-2-부텐	T-2-부텐	i-부탄
합량(중량%)	35.4	16.1	35.0	2.3	7.5	3.7

[0022] 또한, 이소부텐 및 2-부텐이 분리되면, 고농도의 이소부텐을 포함하는 C4 혼합물이 이성화 반응기(컬럼, 10)로부터 분출되며(바람직하게는, 도 1에 도시된 바와 같이, 이성화 반응기(10)의 상부로 분출), 분출되는 고농도 이소부텐을 포함하는 C4 혼합물의 일례로, 하기 표 3과 같은 조성을 예시할 수 있다.

표 3

[0023]

	이소부텐	n-부탄	1-부텐	C-2-부텐	T-2-부텐	i-부탄
합량(중량%)	92.9	0.9	0.6	0.2	0.3	5.1

[0024] 또한, 이소부텐 및 2-부텐이 분리되면, 고농도의 2-부텐을 포함하는 C4 혼합물이 이성화 반응기(컬럼, 10)로부터 분출되며(바람직하게는, 도 1에 도시된 바와 같이, 이성화 반응기(10)의 하부로 분출), 분출되는 고농도 2-부텐을 포함하는 C4 혼합물의 일례로, 하기 표 4와 같은 조성을 예시할 수 있다.

표 4

[0025]

	이소부텐	n-부탄	1-부텐	C-2-부텐	T-2-부텐	i-부탄
합량(중량%)	1.6	27.6	0.5	23.3	46.3	0.7

[0026] 상기 수소이성화 반응은, 1-부텐의 분자식은 변화 없이, 수소 위치, 즉, 분자 내 이중 결합의 위치만을 변경시켜, 2-부텐으로 이성화되게 하는 것으로서, 30 내지 100 °C, 바람직하게는 40 내지 80 °C, 더욱 바람직하게는 50 내지 70 °C의 온도에서 수행되어야 한다. 또한, 상기 수소이성화 반응에 사용되는 이성화 촉매는, 통상의 산(acid) 촉매나 염기(base) 촉매를 사용할 수 있으며, 백금(Pt), 팔라듐(Pd) 및 니켈(Ni) 등의 금속 또한 사용이 가능하다.

[0027] 다음으로, 상기 이성화 반응기(10)에서 분리된 고농도의 2-부텐이 다량 포함된(상기 이성화 반응기(10)에서 이성화되지 않은 일부 1-부텐도 포함될 수 있다) C4 혼합물이 골격 이성화 반응기(또는, 골격 이성화 컬럼, 20)로 공급되어(바람직하게는, 도 1에 도시된 바와 같이, 골격 이성화 반응기(20)의 상부로 공급), 골격 이성화 촉매를 이용한 골격 이성화 반응에 의해, 노르말부텐(n-butene) 중 일부가 이소부텐으로 골격 이성화(skeletal isomerization)되고, 이로부터 얻어진 골격 이성화 혼합물(C4 혼합물)은, 상기 골격 이성화 반응기(20)로부터 분출된 후(바람직하게는, 도 1에 도시된 바와 같이, 골격 이성화 반응기(20)의 하부로 분출), 상기 이성화 반응기(10)로 공급되어 재순환(recycle)되는, 골격 이성화 공정이 수행된다.

[0028] 상기 분출되는 골격 이성화 혼합물의 일례로, 하기 표 5와 같은 조성을 예시할 수 있다.

표 5

[0029]

	이소부텐	n-부탄	1-부텐	C-2-부텐	T-2-부텐	i-부탄
합량(중량%)	29.5	29.1	10.5	10.5	19.7	0.7

[0030]

상기 골격 이성화 반응은, 통상적으로 노르말(normal) 형태와 이소(iso) 형태 간의 전환, 바람직하게는 노르말 형태로부터 이소 형태로 전환시키는 반응을 의미하는 것으로서, 이 또한 분자식은 그대로이지만, 탄소 골격의 구조 자체를 변경시키는 것이다. 한편, 상기 이소부텐으로 골격 이성화되는 노르말부텐은 약 30 내지 50 %, 바람직하게는 35 내지 45 %로서, 나머지 노르말부텐은, 1-부텐 및 2-부텐으로 존재한다.

[0031]

상기 골격 이성화 반응은 250 내지 350 °C, 바람직하게는 280 내지 320 °C, 더욱 바람직하게는 290 내지 310 °C 의 고온의 조건에서 수행되어야 한다. 상기 반응이 250 °C 미만에서 수행될 경우, 반응 전환율이 낮거나, 골격 이성화에 의한 이소부텐의 생성량이 적을 우려가 있으며, 350 °C를 초과할 경우에는, 부산물의 생성 속도가 빨라 이소부텐의 수율이 낮거나 비활성화가 급격히 일어날 우려가 있다.

[0032]

또한, 상기 골격 이성화 반응에 사용되는 골격 이성화 촉매는, 통상의 산(acid) 촉매를 사용할 수 있으며, 제올라이트(Zeolite), 알루미늄 포스페이트(Aluminum Phosphate) 및 텅스텐 옥사이드(Tungsten Oxide)를 사용하는 것이 바람직하고, FER(ferrierite)형의 제올라이트를 사용하는 것이 가장 바람직하다. 한편, 상기 골격 이성화 공정이 수행되는 중에는, 단순 이성화 반응이 평형 수준으로 진행되어 1-부텐을 일부 생성시키는 부반응이 일어날 수 있다.

[0033]

통상적으로, NCC(Naphtha Cracking Center) C4 혼합물 중 부타디엔을 제거한(나프타 열분해 과정에서 얻어지는) C4 잔사유 또는 석유 정제과정에서 중질유의 접촉 분해 시 생성되는 C4 유분과 같은 C4 혼합물로 폴리부텐(특히, 고반응성 폴리부텐)을 제조하면, C4 혼합물 내에 다량 포함된 1-부텐 및 기타 부텐류(노르말부텐 등)에 의해, 높은 함량의 비닐리덴 및 할로젠 성분을 적게 함유하는 폴리부텐의 제조가 곤란하다. 하지만, 본 발명과 같이, 상기 '이성화 및 분별 증류 공정' 및 '골격 이성화 공정'을 거치게 되면, C4 혼합물에 포함된 1-부텐 및 기타 부텐류가 감소 또는 제거되어, 높은 함량의 비닐리덴 및 할로젠 성분을 적게 함유하는 폴리부텐, 특히, 고반응성 폴리부텐의 제조가 용이해진다.

[0034]

마지막으로, 상기 이성화 반응기(10)에서 분리된 고농도의 이소부텐이 다량 포함된 반응 원료(예를 들어, 상기 표 3의 조성과 같은 C4 혼합물)에, 폴리부텐 중합반응 후 발생하는 미반응 C4를 혼합하여, 희석된 C4 혼합물(예를 들어, 하기 표 7의 조성과 같은 C4 혼합물)을 원료로 하고, 중합 촉매 등과 함께 폴리부텐 중합 반응기(30)에 공급되어, 중합 반응에 의해 폴리부텐이 생성되는, 폴리부텐 제조공정이 수행된다.

[0035]

상기 폴리부텐의 제조공정을 더욱 상세히 설명하면, 하기 표 7과 같은 조성의 이소부텐을 포함하는 C4 혼합물 및 촉매가, 폴리부텐 중합 반응기(30)에서 접촉 및 중합의 과정을 거친 반응물은, 상기 반응물로부터 촉매를 제거하는 중화 공정(도시되지 않음) 및 촉매가 제거된 반응물을 유기화합물 및 물로 분리하는 정제 공정(도시되지 않음)을 거쳐, C4 증류탑(C4 Stripper, 40)에서, 미반응된 C4는 증류하여 배출 및 흡착탑(42)을 통과한 후 반응기로 재순환시키고(회수하고), 잔여 유기화합물이 LP(light polymer) 증류탑(vacuum Stripper, 50)으로 이송되면, LP 증류탑에서는, 상기 잔여 유기화합물 중 LP는 증류하여 배출 및 회수하고, 나머지 폴리부텐을 최종적으로 얻을 수 있다.

[0036]

상기 제조되는 폴리부텐 중, 이중결합이 말단에 위치한 비닐리덴의 함량이 70 몰% 미만인 일반 폴리부텐은, 삼염화알루미늄 촉매를 사용하여 중합되는 것이고, 비닐리덴의 함량이 70 몰%를 초과하는 고반응성 폴리부텐은,

삼불화붕소 등의 주촉매 및 알코올(alcohol)이나 에테르(ether)의 조촉매를 사용하여 중합되는 것으로서, 특히, 고반응성 폴리부텐의 경우, 주촉매 및 조촉매로 이루어진 착화합물(Complex) 형태, 또는 주촉매 및 조촉매를 단독으로 각각 폴리부텐 중합 반응기(30)로 직접 투입하거나, 주촉매 및 조촉매로 이루어진 착화합물(Complex) 형태, 또는 주촉매 및 조촉매를 단독으로 각각 별도의 주입 탱크에 제조 및 투입한 후, 폴리부텐 중합 반응기(30)로 공급할 수 있다.

[0037] 한편, 주촉매 및 조촉매, 예를 들어, 삼불화붕소 및 알코올의 착물화 형성반응은 발열 반응이기 때문에, 촉매의 분해 및 폭발의 위험성을 예방하기 위해, 반응열을 충분히 제거하여 촉매의 안정성을 유지시키는 것이 바람직하며, 이를 만족시키기 위해서는, 10 °C 이하, 바람직하게는 0 °C 이하, 더욱 바람직하게는 -40 내지 -10 °C의 낮은 온도에서 수행되어야 한다.

[0038] 상기 조촉매 중 알코올은, 탄소수 1 내지 4의 1차, 2차 또는 3차 알코올을 사용할 수 있으며, 구체적인 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 노르말프로판올, 이소부탄올 및 터셔리부탄올 등이 있고, 상기 조촉매 중 에테르는, 탄소수 2 내지 8의 1차, 2차 또는 3차 에테르를 사용할 수 있으며, 그 예로는, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 메틸프로필에테르, 메틸이소프로필에테르, 메틸에틸에테르, 메틸부틸에테르, 메틸터셔리부틸에테르, 에틸프로필에테르, 에틸이소프로필에테르, 에틸부틸에테르, 에틸이소부틸에테르 및 에틸터셔리부틸에테르 등이 있다. 또한, 상기 나열한 것들을 제한 없이 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0039] 상기 중합 반응에 사용되는 촉매량은, 반응 원료 100 중량부에 대하여, 촉매 성분 중 삼불화붕소 등의 주촉매를 0.02 내지 1.0 중량부로 사용하는 것이 바람직하다. 이때, 촉매량이 반응 원료 100 중량부에 대하여 1.0 중량부를 초과할 경우에는, 과도하게 낮은 분자량의 제품이 얻어질 뿐만 아니라, 촉매당 생산성이 저하되어 경제성이 낮을 수 있으며, 0.02 중량부 미만으로 사용될 경우에는, 제조되는 폴리부텐의 수율이 떨어져, 이 또한 경제성이 낮아질 수 있다.

[0040] 상기 폴리부텐(특히, 고반응성 폴리부텐)을 제조하기 위한 중합 반응은 통상의 방법으로 수행될 수 있는 것으로서, 반응 온도는 -30 내지 40 °C, 바람직하게는 -30 내지 20 °C를 유지하고, 반응 압력은 상기 반응 온도 하에서 반응 원료가 액체 상태를 유지할 수 있도록, 3 kg/cm² 이상을 유지하는 것이 바람직하다. 또한, 폴리부텐의 제조에 있어서, 이소부텐의 전환율은 70 % 이상, 바람직하게는 80 내지 90 %가 되도록 해야 하며, 상기 전환율을 얻는데 필요한 체류 시간은 5 내지 100 분으로 하는 것이 경제적 측면에서 이롭다. 한편, 상기 공정에 따라 제조되는 고반응성 폴리부텐의 경우, 300 내지 5,000의 수평균 분자량(Mn)을 가지며, 비닐리덴 함량은 80 몰% 이상이다(즉, 전체 이중결합의 개수에 대하여 80 % 이상).

[0041] 한편, 본 발명에 따른 폴리부텐의 제조방법은, 이소부텐 원료의 사용 효율성을 향상시키는 것(재활용)은 물론, 이소부텐을 회색시키기 위하여, 도 1에 도시된 바와 같이, 폴리부텐 중합 반응기(30)에서의 중합 반응 후, C4 증류탑(40)으로부터 회수되는 미반응 C4(예를 들어, 하기 표 6과 같은 조성)를 2 가지의 방법(도 1의 A 경로 및 B 경로)으로 되돌려 보내 재순환시킬 수 있다.

표 6

[0042]

	이소부텐	n-부탄	1-부텐	C-2-부텐	T-2-부텐	i-부탄
함량(중량%)	10.0	5.8	7.2	0.9	1.6	74.5

[0043] 우선, A 경로에 따른 미반응 C4의 재순환 방법을 설명하면, 상기 미반응 C4 중 전체 또는 일부를, 상기 폴리부텐 중합 반응기(30)로 되돌려 보내 재순환시킴으로써, 상기 이성화 반응기(10)로부터 상기 폴리부텐 중합 반응기(30)로 공급되는 고농도의 이소부텐이 포함된 C4 혼합물(반응 원료)을, 폴리부텐 중합에 용이하도록(폴리부텐 중합에 적합한 농도가 되도록) 회색할 수 있다.

- [0044] B 경로에 따른 미반응 C4의 재순환 방법은, 이소부텐 원료의 사용 효율성을 향상시키기 위한 것(재활용)으로서, 이 때에는, 상기 미반응 C4 중 전체 또는 일부를, 상기 이성화 반응기(10) 또는 이성화 반응기(10)에 공급되는 C4 혼합물에 혼합되게끔 되돌려 보내 재순환시키게 된다. 한편, 상기 미반응 C4는 상기 2 가지의 경로를 통해, 상기 이성화 반응기(10) 및 폴리부텐 중합 반응기(30)로 동시에 되돌려 보내질 수도 있다.
- [0045] 상기 A 경로에 따른 미반응 C4의 재순환에 있어서, 이성화 반응기에서 분리된 고농도의 이소부텐은 25 내지 65 %, 바람직하게는 25 내지 60 %의 적절한 농도(단, 함량으로 표시될 경우에는 중량%의 단위가 사용된다)로 회석 되는 것이 바람직하며, 예를 들면, 골격 이성화 공정에서 분출되는 C4 혼합물의 조성(표 5)과 유사한 조성을 가질 수 있다. 이와 같이, 이소부텐을 회석시켜, C4 혼합물 내 이소부텐의 함량(농도)을 낮추는 이유는, 이소부텐의 함량이 너무 높을 경우, 폴리부텐 중합 반응기(30) 내에서 중합 시 발생하는 반응열을 열 교환기로 제어하기 어렵기 때문이다. 하지만, 그 회석되는 정도가 크면, C4 혼합물 내 이소부텐의 함량이 과도하게 낮아져, 고분자량의 폴리부텐을 제조하기 어려운 것은 물론, 제조 수율 또한 너무 낮아 경제성이 저하된다.
- [0046] 한편, 상기 미반응 C4에는, 산소(O) 원자를 포함하는 알코올이나 에테르 등의 유기물질 및 할로젠 산(halogen acid) 등이 포함될 수 있기 때문에, 이들을 제거해야 하며, 이를 위해, 흡착제가 충전된 흡착탑(42)을 설치해야 한다. 상기 흡착탑(42)에 충전되는 흡착제의 예로는, 수산화칼슘(Ca(OH)₂), 산화칼슘(CaO), 탄산칼슘(CaCO₃), 염화칼슘(CaCl₂), 수산화칼륨(KOH), 탄산칼륨(K₂CO₃), 탄산수소칼륨(KHCO₃), 염화칼륨(KCl), 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na₂CO₃), 탄산수소나트륨(NaHCO₃), 고체 실리카류(solid silica), 고체 알루미늄(oxide alumina), 레진(resin)에 아민기가 붙어 있는 음이온 교환 수지 및 레진에 술폰기가 붙어 있는 양이온 교환 수지 등이 있으며, 할로젠 이온(X⁻), 예를 들면, 불소이온(F⁻)을 흡착한 후, 물에 불용성인 수산화칼슘, 산화칼슘, 탄산칼슘, 염화칼슘, 고체 실리카류, 고체 알루미늄(oxide alumina) 및 레진류 등의 사용이 바람직하다.
- [0047] 상기 흡착제의 입자는, 촉매를 고정시키고 반응 대상 물질을 흘려 보내는 형태의 관형 고정층 반응기에 적용하기 용이하도록 적절한 크기로 충전되어야 하며, 그 크기(직경)는 0.1 내지 100 mm, 바람직하게는 0.5 내지 100 mm, 더욱 바람직하게는 1 내지 100 mm이다. 직경이 0.1 mm 보다 작은 미세 분말 입자를 사용할 경우, 관형 고정층 반응기에 적용하기 어려울 수 있으며, 직경이 100 mm를 초과하는 입자를 사용할 경우에는, 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.
- [0048] 한편, 상기 흡착탑(42)은, 상기 미반응 C4에 포함된 산소 원자를 포함하는 알코올이나 에테르 등의 유기물질을 제거하는 제1 흡착탑 및 할로젠 산을 제거하는 제2 흡착탑으로 이루어질 수 있으며, 이 경우, 각각의 불순물 제거 효과가 극대화되어, 공장 운영상의 효율성을 향상시킬 수 있다.
- [0049] 일반 폴리부텐 또는 고반응성 폴리부텐(예를 들어, 비닐리텐 함량이 80 몰% 이상이고, 이소부텐의 전환율이 85 % 이상인 고반응성 폴리부텐)을 제조하는데 있어서, 통상적으로 사용되는 제조방법(삼염화알루미늄 촉매 또는 삼불화붕소 착화합물 촉매를 사용하고, 고순도 이소부텐 제조(분리) 방법으로 얻어진 이소부텐이 포함된 C4 혼합물을 반응 원료로 사용)에 의할 경우, 원료의 비용이 너무 높아 제품 원가가 치솟는 단점이 있다. 하지만, 본 발명에 따른 공정 시스템을 통해 얻어지는 이소부텐이 포함된 C4 혼합물을 반응 원료로 사용하게 되면, 고가의 고순도 이소부텐을 사용한 경우와 유사한 품질의 폴리부텐 제조가 가능함은 물론, C4 잔사유 또는 C4 유분을 사용하였을 시에 비하여, 폴리부텐 생산량을 20 % 이상 증량할 수 있어, 가치가 상승한 이소부텐을 효율적으로 사용할 수 있다.

[0050] 한편, 본 발명에 따른 폴리부텐의 제조방법에 사용되는 제조장치는, 도 1에 도시된 바와 같이, 공급되는 C4 혼합물의 1-부텐이 이성화 반응에 의해 2-부텐으로 이성화되고, C4 혼합물의 이소부텐 및 2-부텐은 분별 증류되어 분리되는 이성화 반응기(10), 상기 이성화 반응기(10)에서 분리된 2-부텐이 다량 포함된 C4 혼합물이 공급되어, 노르말부텐 중 일부가 이소부텐으로 골격 이성화되며, 이로부터 얻어진 골격 이성화 혼합물을 상기 이성화 반응기(10)로 투입 및 재순환시키는 골격 이성화 반응기(20), 상기 이성화 반응기(10)에서 분리된 고농도의 이소부텐이 하기 C4 증류탑(40)에서 배출되는 미반응 C4와 혼합하여, 회석된 C4 혼합물(반응 원료) 및 중합 촉매가 공급 및 중합되어 반응물을 생성하는 폴리부텐 중합 반응기(30), 상기 반응물을 증류시킨 미반응 C4 및 잔여 유기 화합물 중, 미반응 C4를 증류시켜 배출 및 회수하는 C4 증류탑(40), 상기 C4 증류탑(40)에서 배출된 미반응 C4를 상기 이성화 반응기(10) 및/또는 폴리부텐 중합 반응기(30)로 되돌려 보내 재순환시키기 전, 흡착제가 구비되어 상기 미반응 C4에 포함된 유기물질 및 할로젠 산을 제거하는 흡착탑(42) 및 상기 C4 증류탑(40)에서 공급되는 잔여 유기화합물 중, LP(light polymer)는 배출 및 회수하여, 나머지 폴리부텐을 얻을 수 있는 LP(light polymer) 증류탑을 포함한다.

[0051] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0052] [실시예 1] 반응 원료 내 이소부텐의 함량 측정

[0053] C4 혼합물 중 부타디엔을 제거한 C4 잔사유 원료(상기 표 1과 같은 조성)를, 알루미늄 지지체에 백금(0.5%)이 함침된 촉매 200 g이 채워져 있는 이성화 반응기(컬럼)에 주입한 후, 1 h⁻¹의 WHSV(weight hour space velocity), 60 °C의 온도, 8 bar의 압력 조건으로 이성화 및 분별 증류를 실시하여, 반응기 상부로는 표 3과 같은 조성의 C4 혼합물이 분출되었고, 반응기 하부로는 표 4와 같은 조성의 C4 혼합물이 분출되었다. 계속해서, 이성화 반응기의 하부로 분출된 표 4 조성의 C4 혼합물을, 제올라이트 촉매가 200 g 채워진 골격 이성화 반응기의 상부로 주입하여, 5 h⁻¹의 WHSV, 300 °C의 온도, 2 bar의 압력 조건으로 골격 이성화를 실시하였다. 골격 이성화 반응이 종결된 후, 골격 이성화 반응기의 하부로 분출되는 표 5와 같은 조성의 C4 혼합물과 함께, C4 증류탑에서 배출 및 회수된 미반응 C4 중 일부를 이성화 반응기에 주입하는 방식으로 연속 공정을 실시하였다. 폴리부텐 중합 반응기에 공급된 C4 혼합물, 즉, 상기 표 1과 같은 조성의 반응 원료 1kg 중 이소부텐의 함량을 측정 한 결과, 465 g에서 593 g으로 증량된 것을 알 수 있었다.

[0054] [실시예 2] 반응 원료 내 이소부텐의 함량 측정

[0055] 석유 정제과정에서 중질유의 점촉분해시 생성되는 C4 유분(상기 표 2와 같은 조성)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 상기 표 2와 같은 조성의 반응 원료 1kg 중 이소부텐의 함량을 측정 한 결과, 354 g에서 480 g으로 증량된 것을 알 수 있었다.

[0056] [실시예 3] 분자량이 1,000인 고반응성 폴리부텐의 중합

[0057] 냉각 장치가 부착된 스테인레스 압력 반응기(폴리부텐 중합 반응기)에, 하기 표 7과 같은 조성의 반응 원료(C4 혼합물) 및 상기 반응 원료 100 중량부에 대해 0.126 중량부인 이소프로필알코올/삼불화붕소 촉물촉매(1.4 몰)를 연속적으로 주입하였다. 반응 온도는 -18 °C, 반응 압력은 원료가 액상을 유지하도록 3 kg/cm² 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 30 분이 되도록 하였다. 180 분이 경과된 후부터, 반응물은 5 중량%의 가성 소다 용액으로 처리되는 중화조 및 액액 층분리 원리를 이용하여 물로 수세하는 수세조를 거친 후, 계속해서 반응물을 160 °C의 온도 및 상압 조건의 C4 증류탑으로 이송시켜, 미반응 C4를 제거하고, 제거된 미반응 C4 중 일부는 중합 반응기 입구로 재순환시켜 하기 표 7의 이소부텐 농도가 되도록 하고, 나머지는 이성화 반응기(컬럼)로 투입하였다. 반면, C4 증류탑의 하부로 배출되는 반응물은, 220 °C의 온도 및 5 mmHg 조건의 LP(Light Polymer) 증류탑으로 이송된 후, LP는 LP 증류탑의 상부로 제거하고, 폴리부텐은 LP 증류탑의 하부를 통해 얻었다. 제조된 폴리부텐의 분자량을 GPC(Gel permeation chromatography)로 측정하고, C13-NMR을 이용하여 분석한 결과를

하기 표 8에 나타내었으며, 이소부텐 전환율은 94 %, 비닐리텐 함량은 89 몰%였다(Mn=970, PD=1.32). 한편, 하기 표 8의 폴리부텐 생성량은, 원료 1 kg을 처리하여 얻어진 것이다.

표 7

[0058]

	이소부텐	n-부탄	1-부텐	C-2-부텐	T-2-부텐	i-부탄
합량(중량%)	53.0	3.0	4.2	0.6	0.7	38.5

표 8

[0059]

	축매 마일리지	비닐리텐 함량 (몰%)	제품 수율 (폴리부텐/원료, %)	폴리부텐 생성량 (g)
실시예 3	794	89	56.8	568
비교예 1	333	85	38.1	381
비교예 2	222	83	21.0	210

[0060]

[비교예 1] 분자량이 1,000인 고반응성 폴리부텐의 중합

[0061]

냉각 장치가 부착된 스테인레스 압력 반응기(폴리부텐 중합 반응기)에, 상기 표 1과 같은 조성의 반응 원료(C4 혼합물) 및 상기 반응 원료 100 중량부에 대해 0.30 중량부인 이소프로필알코올/삼불화붕소 촉물축매(1.4 몰)를 연속적으로 주입하였다. 반응 온도는 -17 °C를 유지하였으며, C4 증류탑에서 제거된 미반응 C4를 재순환시키지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 폴리부텐을 얻었다. 제조된 폴리부텐을 분석한 결과를 상기 표 8에 나타내었으며, 이소부텐 전환율은 84 %, 비닐리텐 함량 85 몰%였다(Mn=980, PD=1.31).

[0062]

[비교예 2] 분자량이 1,000인 고반응성 폴리부텐의 중합

[0063]

냉각 장치가 부착된 스테인레스 압력 반응기(폴리부텐 중합 반응기)에, 상기 표 2과 같은 조성의 반응 원료(C4 혼합물) 및 상기 반응 원료 100 중량부에 대해 0.45 중량부인 이소프로필알코올/삼불화붕소 촉물축매(1.4 몰)를 연속적으로 주입하였다. 반응 온도는 -16 °C를 유지하였으며, C4 증류탑에서 제거된 미반응 C4를 재순환시키지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 폴리부텐을 얻었다. 제조된 폴리부텐을 분석한 결과를 상기 표 8에 나타내었으며, 이소부텐 전환율은 67 %, 비닐리텐 함량 83 몰%였다(Mn=960, PD=1.35).

[0064]

상기 실시예 및 비교예에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 공정 시스템(이성화 및 분별 증류 공정, 골격 이성화 공정 및 미반응 C4의 재순환)을 이용하면, 단위 원료당 이소부텐의 함량 및 절대량을 증량시킬 수 있을 뿐만 아니라, 중합 제조되는 폴리부텐의 양 또한 월등히 증량됨을 알 수 있다. 또한, 제품(폴리부텐)의 제조에 사용되는 촉매량도 2 배 이상 감소함으로써, 제조 원가가 탁월하게 절감되며, 이로 인해, 단일 플랜트에서 제조 가능한 폴리부텐의 양이 증대된다. 고반응성 폴리부텐 영역의 중요 물성인 비닐리텐 함량 또한 우수함을 알 수 있다.

[0065]

본 발명에 따른 폴리부텐 제조방법의 공정 시스템에 의해, C4 혼합물(반응 원료) 내의 이소부텐 함량을 증량하여 효과를 얻을 수 있는 것은, 폴리부텐에 국한되지 않는다. 앞서 언급했던 자동차 타이어, 실런트 등에 유용하게 쓰이는 IIR(Isobutylene Isoprene Rubber), 전자용 세정제, 페인트, 코팅 등의 원료 물질인 ETB(Ethylene Glycol mono-t-butyl Ether), DETB(Diethylene Glycol mono-t-butyl Ether), 화학산업에 다양한 용도로 사용 가능한 DIB(Diisobutene) 등의 제조 시에도, 증량된 이소부텐을 사용하여, 생산량 증대 및 생산 효율 증대 등의 효과를 얻을 수 있다.

도면

도면1

