



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년09월30일
(11) 등록번호 10-1988508
(24) 등록일자 2019년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 6/04 (2006.01) C08F 2/04 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01) C08F 6/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 6/04 (2013.01)
C08F 2/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0150994
(22) 출원일자 2015년10월29일
심사청구일자 2018년04월11일
(65) 공개번호 10-2017-0050004
(43) 공개일자 2017년05월11일
(56) 선행기술조사문헌
US03462347 A1
KR1020150014632 A
US20090234172 A1
JP2004189904 A

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
정희인
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
고준석
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 8 항

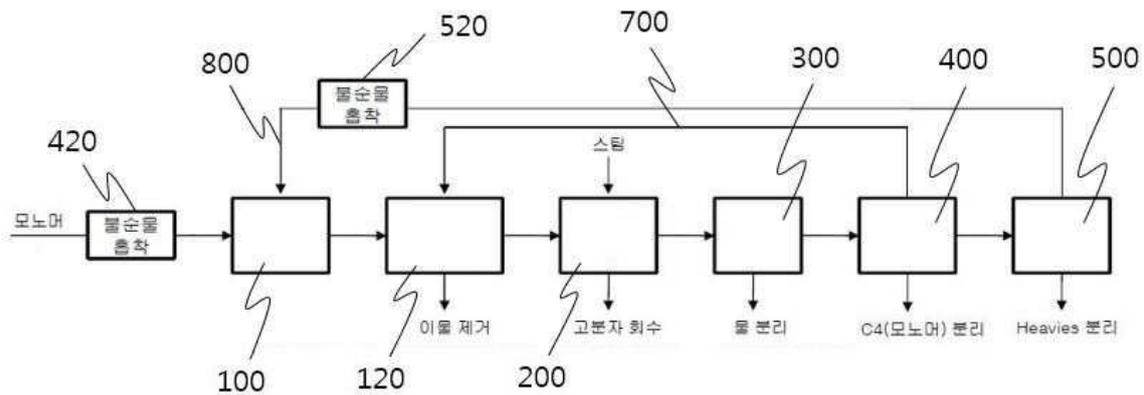
심사관 : 김영국

(54) 발명의 명칭 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법

(57) 요약

용액 중합에 의해 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하는 공정에 있어서, 용매를 회수하여 용매 내 불순물을 저감시킬 수 있는, 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법이 개시된다. 상기 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법은, 스티렌 및 부타디엔을 포함하는 원료를 중합 반응기에서 용액 중합 반응시 (뒷면에 계속)

대표도 - 도3



킨 후, 스트리퍼에서 중합체를 배출하고, 나머지 미반응 모노머 및 용매는 디캔터로 공급되어 물 성분이 제거되는 단계; 상기 미반응 모노머 및 용매를 제1 증류탑으로 이송 및 공급하여, 용매보다 끓는점이 낮은 미반응 부타디엔을 포함하는 C4 분획 또는 라이트(Lights) 불순물 및 잔여 물 성분은 상부를 통해 배출되고, 상기 용매 증플러싱에 사용되는 용매는 상기 미반응 모노머 및 용매가 공급되는 제1 증류탑의 공급단보다 하부에 위치하는 단을 통해 저순도로 회수되는 단계; 및 상기 용매 중 중합 반응에 사용되는 용매는 제2 증류탑으로 공급되어, 용매보다 끓는점이 높은 미반응 스티렌을 포함하는 미반응 모노머 및 헤비(Heavies) 불순물이 제거된 후 고순도로 회수되는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C08F 212/08 (2013.01)

C08F 6/12 (2013.01)

(72) 발명자

황우성

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이종구

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

스티렌 및 부타디엔을 포함하는 원료를 중합 반응기에서 용액 중합 반응시킨 후, 스트리퍼에서 중합체를 배출하고, 나머지 미반응 모노머 및 용매는 디칸터로 공급되어 물 성분이 제거되는 단계;

상기 미반응 모노머 및 용매를 제1 증류탑으로 이송 및 공급하여, 용매보다 끓는점이 낮은 미반응 부타디엔을 포함하는 C4 분획 또는 라이트(Lights) 불순물 및 잔여 물 성분은 상부를 통해 배출되고, 상기 용매 중 플러싱에 사용되는 용매는 상기 미반응 모노머 및 용매가 공급되는 제1 증류탑의 공급단보다 하부에 위치하는 단을 통해 저순도로 회수되는 단계; 및

상기 용매 중 중합 반응에 사용되는 용매는 제2 증류탑으로 공급되어, 용매보다 끓는점이 높은 미반응 스티렌을 포함하는 미반응 모노머 및 헤비(Heavies) 불순물이 제거된 후 고순도로 회수되는 단계를 포함하는 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 제2 증류탑에서 고순도로 회수되는 용매는, 잔존하고 있는 불순물이 흡착탑에서 제거된 후 반응기에 재공급되는 것을 특징으로 하는, 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 흡착탑을 통과한 후의 용매 내 수분 함량은 10 ppm 이하인 것을 특징으로 하는, 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 제1 증류탑에서 저순도로 회수되는 용매는, 상기 반응 후 물질들을 이송시키는 이송펌프, 상기 반응 후 배출되는 중합체, 미반응 모노머 및 용매를 반응 첨가제와 혼합시키는 믹서 및 불순물을 제거하는 필터에서 플러싱 및 윤활 작용을 위하여 사용되는 것을 특징으로 하는, 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 제1 증류탑으로부터 회수되는 저순도 용매는, 순도가 80 내지 98 중량%인 것을 특징으로 하는, 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 제2 증류탑으로부터 회수되는 고순도 용매는, 순도가 98 내지 100 중량%인 것을 특징으로 하는, 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 제1 증류탑 및 제2 증류탑으로부터 회수되는 용매는 노르말-헥산인 것을 특징으로 하는, 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 회수되는 저순도 용매 및 고순도 용매의 비는, 중량비로 1 : 5 내지 1 : 75인 것을 특징으로 하는, 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 용액 중합에 의해 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하는 공정에 있어서, 용매를 회수하여 용매 내 불순물을 저감시킬 수 있는, 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber; SBR)는 용액 중합법 또는 유화 중합법에 의해 제조되는 것으로서, 용액 중합의 경우, 유화 중합에 비하여 중합체 사슬 내의 미세 구조 변화나 단량체 배열을 용이하게 할 수 있고, 또한, 사슬 말단을 주석이나 실리콘 화합물을 이용하여 결합시키거나, 아민이나 수산기를 포함하는 화합물로 변성시켜, 사슬 말단의 수를 줄이거나 사슬 말단의 움직임에 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라, 카본 블랙과의 결합력을 향상시켜, 타이어 트래드 고무로 사용할 경우 연료 소모를 줄일 수 있고, 제동성 및 내마모성과 같은 타이어 요구 물성의 조절이 용이하다는 장점이 있다.

[0003] 하지만, 이와 같이 용액 중합법을 이용하여 스티렌-부타디엔(고무)을 제조할 경우, 중합에 사용되는 용매 내의 불순물로 인해 흡착 컬럼의 재생 주기가 짧아지고, 흡착 컬럼 후에도 중합 반응기로 투입되는 용매 내 수분의 함량이 높아져, 수분과 반응하는 촉매의 양이 증가하므로, 활성을 유지하기 위해 촉매의 양을 증가시켜야 하는 등, 단점이 적지 않다.

[0004] 따라서, 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 도 1은 통상적인 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매를 회수하기 위한 방법을 설명하기 위한 공정도이고, 도 2는 통상적인 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매를 회수하기 위한 방법에 있어서, 증류탑의 세부 공정을 보여주는 공정도이다. 도 1 및 2를 참조하여 통상적인 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매를 회수하기 위한 방법을 설명하면, 우선, 스티렌(styrene) 및 부타디엔(butadiene) 등의 원료를 반응기(2)에 공급 및 반응시킨 후, 배출되는 미반응 모노머, 폴리머 및 용매를 안정제 및 오일 등의 반응 첨가제와 함께 믹서(mixer, 4)에 공급 및 혼합하고, 필터를 이용하여 불순물들을 제거한 후 남은 나머지 물질들은 스트리핑 공정이 수행되는 스트리퍼(stripper, 6)로 이송시킨다. 한편, 상기 반응 후 물질들을 이송시키는 이송펌프, 믹서 및 필터를 통과할 때에는, 윤활 작용을 위하여 일부 용매가 사용된다. 계속해서, 스트리핑 공정에서는, 스팀(steam)을 이용하여 미반응 모노머 및 용매는 스팀과 함께 상부로 이송되고, 폴리머 및 물은 함께 하부로 배출된 후, 물을 제외한 폴리머만이 제품화 하는 공정으로 보내진다. 스트리퍼 상부로 이송된 미반응 모노머 및 용매는, 디칸터(decanter, 8)에서 디칸팅(decanting) 공정을 거쳐, 대부분의 물과 분리된 후 증류 공정이 수행되는 제1 컬럼(또는 모노머 분리 컬럼, 10)으로 이송되며, 상기 제1 컬럼(10)에서는 끓는점이 낮은 미반응 모노머(부타디엔)를 포함하는 C4류와 물이 공비를 형성하여(공비 증류되어) 상부를 통해 제거되고, 용매는 하부를 통해 제2 컬럼(또는 용매 분리 컬럼, 12)으로 이송된다. 이어서, 제2 컬럼에서 용매는 상부를 통해 회수되며, 끓는점이 높은 미반응 모노머(스티렌)를 포함하는 헤비스(heavies)는 하부를 통해 분리 배출된다. 이 때, 상기 제2 컬럼(12)의 상부로 회수된 용매 중 일부는, 잔존하고 있는 미량의 촉매독(수분 등)을 흡착에 의해 제거한 후 반응기(2)에 재공급되며(22), 일부는 상기 반응 후 물질들을 이송시키는 이송펌프, 믹서 및 필터에서, 윤활 작용을 위하여 사용된다(24).

[0005] 한편, 용액 중합에 의해 제조되는 스티렌-부타디엔 중합체는, 중합 반응 시 통상 리튬(Li) 계열의 촉매가 사용되기 때문에, 물과 같은 극성 물질에 높은 반응성을 나타내며, 따라서, 회수되는 용매에 포함되는 수분은 미량으로 존재하고 있는 것이 바람직하다. 하지만, 지금까지의 통상적인 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매를 회수하는 방법에 있어서는, 흡착탑을 통과한 후에도 수분의 함량이 10 ppm 이상으로서, 촉매가 물과의 불필요한 반응을 하여 활성이 낮아지므로, 활성을 유지하기 위해서 스캐빈저(scavenger)로 사용되어야 하는 촉매를 추가로 투입해야 한다.

[0006] 이상 상술한 바와 같이, 지금까지 알려진 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매를 회수하는 방법은 여러 가지 문제점을 내포하고 있다. 따라서, 이상의 문제점들을 해결하여, 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 회수되는 용매의 불순물을 효율적으로 저감시킬 수 있는 방법의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 용액 중합법을 이용하여 스티렌-부타디엔(고무)을 제조할 경우, 중합에 사용되는 용매 내 수분 등의 불순물로

인해, 흡착 컬럼의 재생 주기가 짧아질 뿐만 아니라, 촉매가 물과의 불필요한 반응을 함으로써, 사용되는 촉매량이 늘어나는 등, 소요 비용이 증가한다.

[0008] 따라서, 이를 해결하기 위한 본 발명의 목적은, 용액 중합에 의해 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하는 공정에 있어서, 용매를 회수하여 용매 내 불순물을 저감시킬 수 있는, 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 회수되는 용매의 불순물을 저감시켜 촉매의 사용량을 감소시킬 수 있는, 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 스티렌 및 부타디엔을 포함하는 원료를 중합 반응기에서 용액 중합 반응시킨 후, 스트리퍼에서 중합체를 배출하고, 나머지 미반응 모노머 및 용매는 디칸터로 공급되어 물 성분이 제거되는 단계; 상기 미반응 모노머 및 용매를 제1 증류탑으로 이송 및 공급하여, 용매보다 끓는점이 낮은 미반응 부타디엔을 포함하는 C4 분획 또는 라이트(Lights) 불순물 및 잔여 물 성분은 상부를 통해 배출되고, 상기 용매 중 플래싱에 사용되는 용매는 상기 미반응 모노머 및 용매가 공급되는 제1 증류탑의 공급단보다 하부에 위치하는 단을 통해 저순도로 회수되는 단계; 및 상기 용매 중 중합 반응에 사용되는 용매는 제2 증류탑으로 공급되어, 용매보다 끓는점이 높은 미반응 스티렌을 포함하는 미반응 모노머 및 헤비(Heavies) 불순물이 제거된 후 고순도로 회수되는 단계를 포함하는 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따른 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법에 의하면, 용액 중합에 의해 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하는 공정에 있어서, 용매를 회수하여 용매 내 불순물을 저감시킬 수 있을뿐만 아니라, 회수되는 용매의 불순물을 저감시킴으로써 촉매의 사용량을 감소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 통상적인 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매를 회수하기 위한 방법을 설명하기 위한 공정도이다.
 도 2는 통상적인 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매를 회수하기 위한 방법에 있어서, 증류탑의 세부 공정을 보여주는 공정도이다.
 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법을 설명하기 위한 공정도이다.
 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법에 있어서, 증류탑의 세부 공정을 보여주는 공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 첨부된 도면을 참조하여, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0014] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법을 설명하기 위한 공정도이고, 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법에 있어서, 증류탑의 세부 공정을 보여주는 공정도이다. 도 3 및 4를 참조하여, 본 발명에 따른 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법을 설명하면, 본 발명에 따른 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법은, 스티렌(styrene) 및 부타디엔(butadiene)을 포함하는 원료를 중합 반응기(100)에서 용액 중합 반응시킨 후, 스트리퍼(stripper, 200)에서 중합체(polymer)를 배출하고, 나머지 미반응 모노머 및 용매는 디칸터(decanter, 300)로 공급되어 물 성분이 제거되는 단계, 상기 미반응 모노머 및 용매를 제1 증류탑(400)으로 이송 및 공급하여, 용매보다 끓는점이 낮은 미반응 부타디엔을 포함하는 C4 분획 또는 라이트(Lights) 불순물 및 잔여 물 성분은 상부를 통해 배출되고, 상기 용매 중 플래싱(flushing, 700)에 사용되는 용매는 상기 미반응 모노머 및 용매가 공급되는 제1 증류탑(400)의 공급단보다 하부에 위치하는 단을 통해 저순도로 회수되는 단계 및 상기 용매 중 중합 반응(800)에 사용되는 용매는 제2 증류탑(500)으로 공급되어, 용매보다 끓는점이 높은 미반응 스티렌을 포함하는 미반응 모노머 및 헤비(Heavies) 불순물이 제거된 후 고순도로 회수되는 단계를 포함한다.

- [0015] 본 발명의 공정을 보다 상세히 설명하면, 우선, 스티렌 및 부타디엔을 포함하는 원료(용매 및 촉매 등, 중합 반응에 필요한 성분들을 제한 없이 첨가할 수 있다)를 중합 반응기(100)에 공급 및 반응시킨 후, 배출되는 중합체(폴리머), 미반응 모노머 및 용매를 안정제 및 오일 등의 반응 첨가제와 함께 믹서(mixer, 120)에 공급 및 혼합하고, 필터를 이용하여 불순물(이물)들을 제거한 후 남은 나머지 물질들은 스트리핑 공정이 수행되는 스트리퍼(200)로 이송시킨다. 한편, 상기 중합 반응기(100)에 공급되는 원료(모노머)에는 불순물이 포함되어 있을 수 있으므로, 상기 중합 반응기(100)의 앞에는 불순물을 제거하기 위한 불순물 흡착탑(420)이 설치될 수 있으며, 이 경우, 상기 원료(모노머)는 상기 불순물 흡착탑(420)을 먼저 통과한 후 상기 중합 반응기(100)로 투입된다.
- [0016] 계속해서, 스트리핑 공정, 즉 스트리퍼(200)에서는, 스팀(steam)을 이용하여 미반응 모노머 및 용매는 스팀과 함께 상부로 이송되고, 중합체 및 물은 하부로 보내진 후, 물을 제외한 중합체만이 제품화 하는 공정으로 보내진다. 상기 스트리퍼(200)의 상부로 배출되는 미반응 모노머 및 용매는, 디캔터(300)에서 디캔팅(decanting) 공정을 거쳐, 대부분의 물과 분리된 후, 증류 공정이 수행되는 제1 증류탑(400)으로 이송되며, 상기 제1 증류탑(400)에서는 용매보다 끓는점이 낮은 미반응 모노머(즉, 미반응 부타디엔을 포함하는 C4 분획 및 라이트(Lights) 불순물)와 잔여 물 성분이 공비를 형성하여(공비 증류되어) 상부를 통해 배출되고, 상기 용매 증 플러싱(700)에 사용되는 용매는, 상기 미반응 모노머 및 용매가 공급되는 제1 증류탑(400)의 공급단보다 하부에 위치하는 단, 즉, 다시 말해, 상기 미반응 모노머 및 용매가 투입되는 제1 증류탑(400)의 공급단과 탑 하부의 사이에 위치하는 단을 통해 저순도로 회수된다. 이 때, 회수되는 저순도의 용매는, 상기 반응 후 물질들을 이송시키는 이송펌프, 믹서 및 필터에서 플러싱 및 윤활 작용을 위하여 사용된다(700).
- [0017] 여기서, 상기 제1 증류탑(400)에 공급되는 피드(Feed)는, 95 내지 99 중량%의 용매(C6), 1 내지 4 중량%의 C4 분획 및 0 내지 1 중량%의 스타이렌 모노머(Styrene monomer; SM)를 포함한다.
- [0018] 마지막으로, 상기 용매 중 중합 반응(800)에 사용되는 용매는 제2 증류탑(500)으로 공급되어, 용매보다 끓는점이 높은 미반응 스티렌을 포함하는 미반응 모노머 및 헤비(Heavies) 불순물이 하부를 통해 분리 제거된 후, 상기 제2 증류탑(500)의 상부를 통해 고순도로 회수된다. 이 때, 회수되는 고순도의 용매는, 용매 내에 잔존하고 있는 불순물, 즉, 미량의 촉매독(수분 등)이 흡착탑(520)에서 흡착에 의해 제거된 후 반응기(100)에 재공급된다(800). 한편, 상기 2개의 증류탑(400, 500)을 사용함으로써, 공정 내 C4 분획의 축적을 방지할 수 있다.
- [0019] 즉, 본 발명의 특징 중 하나는, 상기 미반응 모노머 및 용매가 공급되는 제1 증류탑(400)의 공급단보다 하부에 위치하는 단을 통해 회수되는 저순도의 용매가, 상기 반응 후 물질들을 이송시키는 이송펌프, 믹서 및 필터에서 플러싱 및 윤활 작용을 위하여 사용된다는 점으로서, 추가적인 증류탑 없이도 용매 내 수분을 저감시킬 수 있다는 것이다. 즉, 반응기(100)로 순환되는 용매 내 수분은, 제1 증류탑(400)에서 저순도 용매가 수분을 포함하여 배출됨으로써 저감되며, 그밖에 공정 내 수분은 상기 디캔터(300) 및 제1 증류탑(400) 상부에 의해 제거되는 것이다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 특징은, 상기 디캔터(300) 및 제1 증류탑(400)을 통과함으로써 수분이 저감되는 고순도의 용매를 제2 증류탑(500)으로부터 회수한 후, 다시 반응기(100)로 공급하여 중합 반응에 사용된다는 점으로서, 용매 내 수분이 저감되어 흡착탑(520)의 재생 주기가 길어지고, 특히, 상기 흡착탑(520)을 통과한 후의 용매 내 수분 함량이 10 ppm 이하로 더욱 낮아지기 때문에, 수분을 잡기 위한 스캐빈저(Scavenger)로 사용하기 위해 추가되는 촉매의 사용량을 감소시킬 수 있다.
- [0021] 상기 제1 증류탑(400) 및 제2 증류탑(500)으로부터 회수되는 용매는 모두 노르말-헥산(n-Hexane)이며, 주로 액상으로서(기체상으로 회수되는 것도 가능하다), 상기 제1 증류탑(400)으로부터 회수되는 플러싱용 저순도 용매는, 순도가 약 80 내지 98 %, 바람직하게는 85 내지 95 %인 용매를 의미하며, 상기 제2 증류탑(500)으로부터 회수되는 중합용 고순도 용매는, 순도가 약 98 내지 100 %, 바람직하게는 99 내지 100 %, 더욱 바람직하게는 99 내지 99.99 %인 용매를 의미한다. 한편, 상기 제1 증류탑(400) 및 제2 증류탑(500)의 운전 온도 및 압력은, 통상적인 증류탑의 운전 온도 및 압력을 따를 수 있다. 또한, 상기 회수되는 저순도 용매 및 고순도 용매의 비는, 중량비로 1 : 5 내지 1 : 75, 바람직하게는 약 1 : 25이다.
- [0022] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0023] [실시예 1] 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 불순물이 저감된 용매의 회수
- [0024] 제1 증류탑의 탑정 운전 온도는 약 48 °C, 운전 압력은 약 4.3 barg, 탑저 운전 온도는 약 132.8 °C, 운전 압력

은 약 4.4 barg로 하였으며, 중합 반응기, 스트리퍼 및 디칸터를 통과한 원료의 유입량을 34.5 T/hr로 하여 증류를 진행한 후, 탑정에서 평균 0.16 T/hr의 유량으로 미반응 모노머를 회수하였으며, 상기 원료가 투입된 단보다 두 개의 단 아래에 위치한 단에서, 플래싱에 사용할 2 T/hr의 노르말-헥산(N-Hexane) 용매(순도 92.9 중량%)를 회수하였다. 계속해서, 제2 증류탑의 탑정 운전 온도는 약 73 °C, 운전 압력은 약 0.2 barg, 탑저 운전 온도는 약 145 °C, 운전 압력은 약 0.4 barg로 하여 2차 증류를 진행하였으며, 상기 제2 증류탑의 탑정에서 32.3 T/hr의 노르말-헥산 용매를 회수한 후, 흡착탑을 통과시켜 중합 반응을 위해 반응기로 투입하였다. 한편, 상기 제1 증류탑에서 사용한 스팀량은 2.9 T/hr이었고, 상기 제2 증류탑에서 사용한 스팀량은 3.5 T/hr이었다.

[0025] [실시예 2] 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 불순물이 저감된 용매의 회수

[0026] 제1 증류탑에서 사용되는 스팀량을 3.1 T/hr로 증가시켜 탑저 운전 온도를 133.1 °C로 0.3 °C 증가시킨 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0027] [비교예 1] 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매의 회수

[0028] 제1 증류탑에서 2 T/hr의 노르말-헥산 용매를 회수하는 대신, 중합 반응에 사용되는 용매와 함께 제2 증류탑의 탑정에서 34.3 T/hr의 노르말-헥산 용매를 회수하여, 32.3 T/hr의 용매는 흡착탑을 통과한 후, 중합 반응을 위해 반응기로 투입하고, 나머지 2 T/hr의 용매는 플래싱 용매로 사용한 것과, 제1 증류탑의 탑저 운전 온도를 131.5 °C로 맞추기 위해 사용한 스팀량이 2.9 T/hr인 것과, 제2 증류탑에서 처리해야 하는 투입량이 증가함에 따라 사용된 스팀량이 3.7 T/hr로 증가된 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0029] [실시예 1-2, 비교예 1] 회수된 용매 내 불순물 함유량 평가

[0030] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1과 같이 각각 수행한 후, 회수된 노르말-헥산 용매를 흡착탑에 공급 및 통과시키고, 이어서 탱크에 저장한 후 각 용매의 조성을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

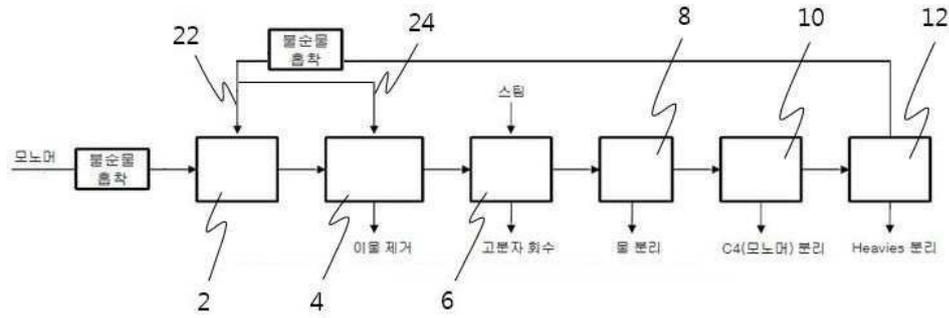
[0031]

	실시예 1	실시예 2	비교예 1
1,3-Butadiene(미반응 모노머)	0.08 wt%	0.06 wt%	0.10 wt%
Trans-2-Butene	0.04 wt%	0.04 wt%	0.05 wt%
Cis-2-Butene	0.55 wt%	0.55 wt%	0.56 wt%
C4's	0.01 wt%	-	0.01 wt%
n-Hexane	99.31 wt%	99.34 wt%	99.28 wt%
H ₂ O	3 ppm	1 ppm	21 ppm
Dimers	9 ppm	9 ppm	10 ppm
Heavies	74 ppm	74 ppm	79 ppm
제1 증류탑에 사용된 스팀량	2.9 T/hr	3.1 T/hr	2.9 T/hr
제2 증류탑에 사용된 스팀량	3.5 T/hr	3.5 T/hr	3.7 T/hr
증류탑에 사용된 스팀 총량	6.4 T/hr	6.6 T/hr	6.6 T/hr

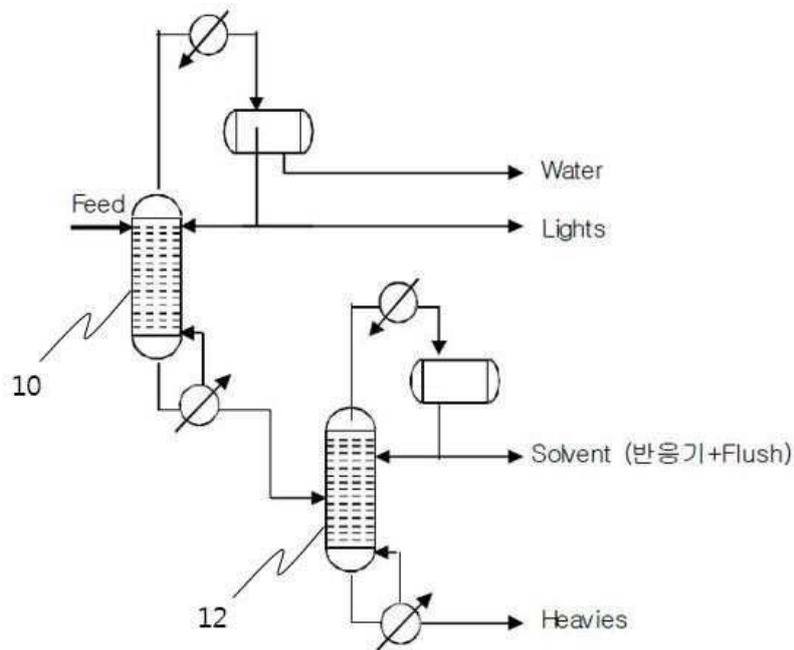
[0032] 상기와 같이, 각 용매의 조성을 측정된 결과, 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 비교예 1, 실시예 1 및 2 순으로 수분(H₂O)의 함량이 낮아지는 것을 확인할 수 있다(21 ppm → 3 ppm → 1 ppm). 따라서, 본 발명에 따른 스티렌-부타디엔 용액 중합 시 용매 내 불순물 저감 방법을 이용하면, 추가의 증류탑 없이 동일한 에너지를 사용하여 용매 내 수분 함량을 낮출 수 있다.

도면

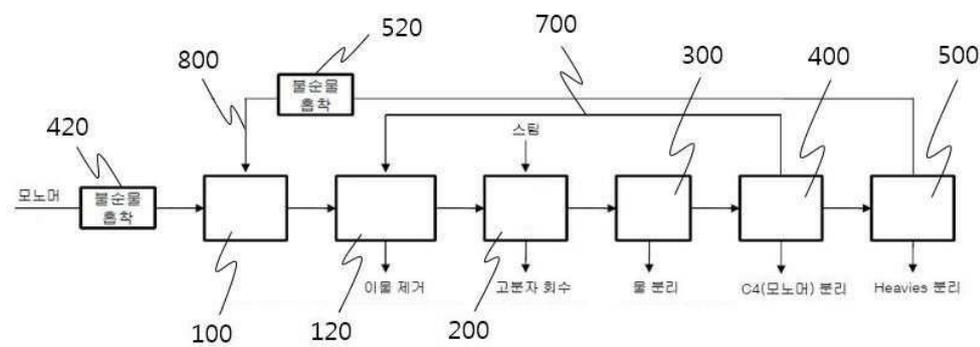
도면1



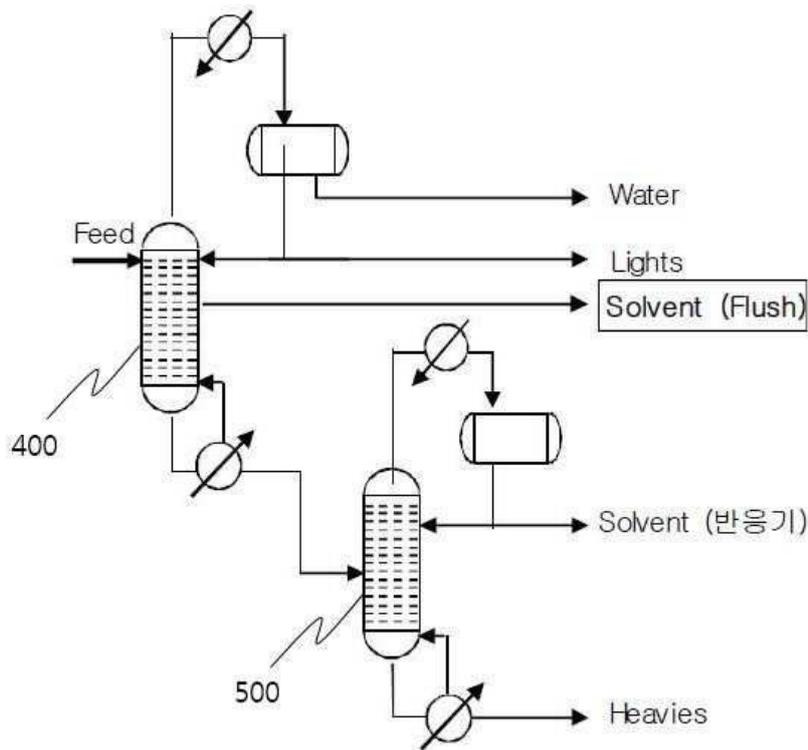
도면2



도면3



도면4



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 6

【변경전】

%

【변경후】

중량%

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 5

【변경전】

%

【변경후】

중량%