

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7210861号  
(P7210861)

(45)発行日 令和5年1月24日(2023.1.24)

(24)登録日 令和5年1月16日(2023.1.16)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 7 C 67/03 (2006.01)	C 0 7 C 67/03	
C 0 7 C 69/82 (2006.01)	C 0 7 C 69/82	A
C 0 7 C 67/58 (2006.01)	C 0 7 C 67/58	

請求項の数 16 (全13頁)

(21)出願番号	特願2021-571289(P2021-571289)	(73)特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥンボ-グ, ヨイ-デロ 1 2 8
(86)(22)出願日	令和2年7月2日(2020.7.2)	(74)代理人	110000877 弁理士法人R Y U K A国際特許事務所
(65)公表番号	特表2022-536615(P2022-536615 A)	(72)発明者	チョー、ヨン ウク 大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥンボ-グ, ヨイ-デロ 1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内
(43)公表日	令和4年8月18日(2022.8.18)	(72)発明者	リー、スン キュ 大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥンボ-グ, ヨイ-デロ 1 2 8 エルジー・ケム・リミテッド内
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/008686	(72)発明者	シン、ジュン ホ
(87)国際公開番号	WO2021/002708		
(87)国際公開日	令和3年1月7日(2021.1.7)		
審査請求日	令和3年12月6日(2021.12.6)		
(31)優先権主張番号	10-2019-0080465		
(32)優先日	令和1年7月4日(2019.7.4)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ジエステル系組成物の製造システムおよび方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジカルボン酸と第1アルコールのエステル化反応の反応生成物が精製生成物および未反応物である前記第1アルコールとして分離される精製空間と、これらが分離排出されるように精製生成物ラインおよび未反応物回収ラインを備える1次精製部と、前記1次精製部の前記精製生成物ラインから流入された前記精製生成物と別のアルコール投入口に流入された第2アルコールのトランスエステル化反応が行われる内部空間と、生成されたトランス反応生成物を排出するトランス反応生成物ラインを備えるトランス反応ユニットと、

内部を中和空間および水分離空間に分離し、この際、流体の移動が可能な通路を形成する隔壁と、前記水分離空間でエステルが豊富な有機層および水が豊富な廃水層として分離されて排出されるように有機層ラインおよび廃水ラインを備え、前記トランス反応生成物ラインが前記中和空間に連結される中和水分離装置と、

前記中和水分離装置の前記有機層ラインから流入された前記エステルが豊富な有機層が、未反応の前記第1アルコールおよび前記第2アルコールの混合アルコール、水と前記第1アルコールおよび前記第2アルコールを含む混合廃水およびジエステル系組成物の三つのストリームとして分離排出されるように、未反応物回収ライン、2次廃水ラインおよび製品ラインが備えられた2次精製部と、

前記中和水分離装置の前記廃水ラインおよび前記2次精製部の前記2次廃水ラインと連結される廃水投入ラインと、抽出剤である第1アルコールを投入する抽出剤投入ラインと、

10

20

水、前記第 1 アルコールおよび前記第 2 アルコールの混合廃液が混合アルコール層および廃水層として層分離される層分離空間と、これらが分離排出されるように混合アルコール回収ラインおよび最終廃水ラインをそれぞれ備える廃水処理ユニットとを含む、ジエステル系組成物の製造システム。

【請求項 2】

前記 2 次精製部の前記未反応物回収ラインおよび前記廃水処理ユニットの前記混合アルコール回収ラインが内部混合アルコール保管空間に連結される混合アルコールタンクをさらに含む、請求項 1 に記載のジエステル系組成物の製造システム。

【請求項 3】

前記ジカルボン酸と前記第 1 アルコールのエステル化反応が行われるエステル反応ユニットをさらに含む、

10

前記 1 次精製部の前記未反応物回収ラインは、前記エステル反応ユニットおよび前記混合アルコールタンクから選択される一つ以上に連結される、請求項 2 に記載のジエステル系組成物の製造システム。

【請求項 4】

前記混合アルコールタンクにて保管される混合アルコールを前記第 1 アルコールと前記第 2 アルコールとして分離する精製空間と分離された前記第 1 アルコールおよび前記第 2 アルコールをそれぞれ排出する第 1 アルコール回収ラインおよび第 2 アルコール回収ラインを備えるアルコール回収部をさらに含む、請求項 2 または請求項 3 に記載のジエステル系組成物の製造システム。

20

【請求項 5】

前記廃水処理ユニットは、前記層分離空間の温度を制御するための温度制御部をさらに含む、請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載のジエステル系組成物の製造システム。

【請求項 6】

前記廃水処理ユニットは、前記抽出剤として投入される第 1 アルコールの流量を制御することができる流量制御部をさらに含む、請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載のジエステル系組成物の製造システム。

【請求項 7】

前記中和水分離装置の前記廃水ライン内のストリームは、水および第 2 アルコールを含み、前記ストリーム内の第 2 アルコール濃度は、0.01 ~ 10 重量%である、請求項 1 から請求項 6 のいずれか一項に記載のジエステル系組成物の製造システム。

30

【請求項 8】

前記 2 次精製部の前記 2 次廃水ライン内のストリームは、前記水、前記第 1 アルコールおよび前記第 2 アルコールを含み、前記ストリーム内の第 2 アルコール濃度は、0.01 ~ 10 重量%である、請求項 1 から請求項 7 のいずれか一項に記載のジエステル系組成物の製造システム。

【請求項 9】

連続式で運転される、請求項 1 から請求項 8 のいずれか一項に記載のジエステル系組成物の製造システム。

【請求項 10】

40

ジカルボン酸と第 1 アルコールのエステル化反応により生成された反応生成物内の未反応の第 1 アルコールを除去して、精製生成物を取得するステップ (S1) と、

前記精製生成物を第 2 アルコールとトランスエステル化反応させて、トランス反応生成物を取得するステップ (S2) と、

前記トランス反応生成物を中和および水分離して、水が豊富な廃水層とエステルが豊富な有機層として分離し、前記廃水層は、廃水処理ユニットに移送するステップ (S3) と、

前記エステルが豊富な有機層を、ジエステル系組成物、未反応の前記第 1 アルコールおよび前記第 2 アルコールの混合アルコール、および前記水と前記第 1 アルコールおよび前記第 2 アルコールを含む 2 次廃水の三つのストリームとして分離し、前記 2 次廃水は、前記廃水処理ユニットに移送するステップ (S4) と、

50

前記廃水処理ユニットに抽出剤を投入して、混合廃液を最終廃水層と混合アルコール層として層分離するステップ（S5）とを含み、

前記抽出剤は、第1アルコールを含む、ジエステル系組成物の製造方法。

【請求項11】

前記S4のステップで分離された混合アルコールストリームおよび前記S5のステップで分離された前記混合アルコール層は、混合アルコールタンクに移送され、

前記混合アルコールタンクの混合アルコールを、第1アルコールおよび第2アルコールとして分離するステップ（S6）をさらに含む、請求項10に記載のジエステル系組成物の製造方法。

【請求項12】

前記S6のステップで分離された前記第1アルコールは、前記S1のステップでのエステル化反応に使用され、分離した前記第2アルコールは、前記S2のステップでのトランスエステル化反応に使用されるようにする、請求項11に記載のジエステル系組成物の製造方法。

【請求項13】

前記S5のステップでの前記廃水処理ユニットの温度は、50～100である、請求項10から請求項12のいずれか一項に記載のジエステル系組成物の製造方法。

【請求項14】

前記S5のステップで前記廃水処理ユニットに投入される第1アルコールの投入率は、5～60%である、請求項10から請求項13のいずれか一項に記載のジエステル系組成物の製造方法。

【請求項15】

前記ジカルボン酸は、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸およびシクロヘキサンジカルボン酸からなる群から選択される、請求項10から請求項14のいずれか一項に記載のジエステル系組成物の製造方法。

【請求項16】

前記第1アルコールは、炭素数7～12のアルコールであり、第2アルコールは、炭素数3～6のアルコールである、請求項10から請求項15のいずれか一項に記載のジエステル系組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2019年7月4日付けの韓国特許出願第10-2019-0080465号に基づく優先権の利益を主張し、該当韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容は、本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

本発明は、廃水内のアルコール濃度を下げることができるジエステル系組成物の製造方法および製造システムに関する。

【背景技術】

【0003】

フタレート系可塑剤は、20世紀まで世界の可塑剤市場の92%を占めており（Mustafizur Rahman and Christopher S. Brazel 「The plasticizer market an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges」 Progress in Polymer Science 2004, 29, 1223-1248参照）、主に、ポリ塩化ビニル（以下、PVCとする）に柔軟性、耐久性、耐寒性などを与え、熔融時に粘度を下げ加工性を改善するために使用される添加物であり、PVCに様々な含量で投入されて、硬いパイプのような硬質製品から、柔らかく伸びやすく食品包装材および血液バッグ、床材などに使用可能な軟質製品に至るまで、如何なる材料よりも実生活と密接な関連性を

10

20

30

40

50

有して人体との直接的な接触が不可避な用途で広く使用されている。

【0004】

しかし、フタレート系可塑剤は、PVCとの相溶性および優れた軟質付与性にもかかわらず、最近、フタレート系可塑剤が含有されたPVC製品を実生活で使用の際、製品の外部に少しずつ流出され、内分泌系障害（環境ホルモン）推定物質および重金属水準の発癌物質として作用し得るといふ有害性論難が提起されている（N. R. Janjua et al. 「Systemic Uptake of Diethyl Phthalate, Dibutyl Phthalate, and Butyl Paraben Following Whole-body Topical Application and Reproductive and Thyroid Hormone Levels in Humans」 Environmental Science and Technology 2007, 41, 5564 - 5570参照）。特に、1960年代の米国でフタレート系可塑剤のうちその使用量が最も多いジエチルヘキシルフタレート（di-（2-ethylhexyl）phthalate、DEHP）がPVC製品の外部に流出されるという報告が発表されてから、1990年代に入って環境ホルモンに関する関心が高まり、フタレート系可塑剤の人体有害性に関する様々な研究をはじめ、汎世界的な環境規制が行われ始めた。

10

【0005】

これに対して、多数の研究陣は、フタレート系可塑剤、特に、ジ（2-エチルヘキシル）フタレートの流出による環境ホルモンの問題および環境規制に対応すべく、ジ（2-エチルヘキシル）フタレートの製造時に使用される無水フタル酸が排除された新たな非フタレート系代替可塑剤を開発したり、フタレート系ではあるが、可塑剤の流出が抑制されて工業用として使用可能なジ（2-エチルヘキシル）フタレートの代わりに使用できるフタレート系可塑剤を開発するだけでなく、フタレート系可塑剤の流出を抑制して人体為害性を著しく低減することは言うまでもなく、環境基準にも合致することができる流出抑制技術を開発するために研究を行っている。

20

【0006】

このように、ジエステル系の可塑剤として、既存の環境的問題があるジ（2-エチルヘキシル）フタレートの代わりに使用可能な環境的問題から自由である物質の開発が活発に行われており、優れた物性を有するジエステル系可塑剤を開発する研究は言うまでもなく、このような可塑剤を製造するための設備に関する研究も活発に行われており、工程設計の面でより効率的且つ経済的であり、簡素な工程の設計が望まれている。

30

【0007】

一方、上記のジエステル系可塑剤を製造する工程は、ほとんどの産業現場で回分式工程が適用されており、回分式工程として、反応器内の未反応物の還流と副反応物の効率的な除去のための気液分離システムに関する発明（韓国公開特許第10-2019-0027622号公報）と、回分式工程の設備を簡素化するために、1次直接エステル化反応および2次トランスエステル化反応の設備を統合したシステムに関する発明（韓国公開特許第10-2019-0027623号公報）が開示されている。しかし、このような発明は、回分式工程として、還流量やスチーム量の改善に限界があり、生産性が非常に低く、改善のために適用可能な技術に限界がある、という状況である。

40

【0008】

また、連続式工程として、2機以上の反応器を直列に連結して反応部を構成している工程に関する発明（韓国登録特許第10-1663586号公報）も開示されているが、目標転化率の達成のための反応器の反応温度の制御に関する発明であって、工程の改善および省エネルギーには限界がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】韓国公開特許第10-2019-0027622号公報

50

韓国公開特許第10-2019-0027623号公報

韓国登録特許第10-1663586号公報

【非特許文献】

【0010】

【文献】Mustafizur Rahman and Christopher S. Brazel 「The plasticizer market an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges」 Progress in Polymer Science 2004, 29, 1223-1248

N. R. Janjua et al. 「Systemic Uptake of Diethyl Phthalate, Dibutyl Phthalate, and Butyl Paraben Following Whole-body Topical Application and Reproductive and Thyroid Hormone Levels in Humans」 Environmental Science and Technology 2007, 41, 5564-5570

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、工程で排出される廃水内のアルコールの効率的な回収により、効率のおよび経済的にジエステル系組成物を製造することができ、且つ廃水内のアルコール濃度が低くて環境にやさしいジエステル系組成物の製造方法および製造システムを提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、ジカルボン酸と第1アルコールのエステル化反応の反応生成物が精製生成物および未反応物である第1アルコールとして分離される精製空間と、これらが分離排出されるように精製生成物ラインおよび未反応物回収ラインを備える1次精製部と、1次精製部の精製生成物ラインから流入された精製生成物と別のアルコール投入口に流入された第2アルコールのトランスエステル化反応が行われる内部空間と、生成されたトランス反応生成物を排出するトランス反応生成物ラインを備えるトランス反応ユニットと、内部を中和空間および水分離空間に分離し、この際、流体の移動が可能な通路を形成する隔壁と、前記水分離空間でエステルが豊富な有機層および水が豊富な廃水層として分離されて排出されるように有機層ラインおよび廃水ラインを備え、前記トランス反応生成物ラインが前記中和空間に連結される中和水分離装置と、中和水分離装置の有機層ラインから流入されたエステルが豊富な有機層が、未反応の第1アルコールおよび第2アルコールの混合アルコール、水と第1アルコールおよび第2アルコールを含む混合廃水およびジエステル系組成物の三つのストリームとして分離排出されるように、未反応物回収ライン、2次廃水ラインおよび製品ラインが備えられた2次精製部と、中和水分離装置の廃水ラインおよび2次精製部の2次廃水ラインと連結される廃水投入ラインと、抽出剤である第1アルコールを投入する抽出剤投入ラインと、水、第1アルコールおよび第2アルコールの混合廃液が混合アルコール層および廃水層として層分離される層分離空間と、これらが分離排出されるように混合アルコール回収ラインおよび最終廃水ラインをそれぞれ備える廃水処理ユニットとを含むジエステル系組成物の製造システムを提供する。

30

40

【0013】

また、本発明は、前記製造システムにより行われるジエステル系組成物の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0014】

本発明の製造システムおよび製造方法では、廃水として排出されるアルコールを回収することで、環境にやさしい工程運転が可能であり、回収したアルコールをまた反応原料な

50

どとして使用することができる点で、全工程の経済性および効率性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の一実施形態によるジエステル系組成物の製造システムを簡略化した図である。

【図2】本発明の一実施形態によるジエステル系組成物の製造システムを簡略化した図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の理解を容易にするために好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は、本発明を例示するものであって、本発明の範囲を限定するためのものではない。

【0017】

実施例および比較例

図1のような製造システムを構成した後、ジカルボン酸としてはテレフタル酸、第1アルコールとしては2-エチルヘキシルアルコール、第2アルコールとしてはn-ブタノールを使用しており、層分離器の温度と第1アルコールの投入率を異ならせて、第1アルコールおよび第2アルコールの回収率、排出される廃水内のアルコールの濃度、BODおよびCOD値と廃水処理ユニットから混合アルコールタンクに投入されるアルコール層の水分含量と水分量を測定した。その結果を下記表1に示した。

【0018】

【表1】

	層分離器の温度(°C)	第1アルコール投入率(%)	第1アルコール回収率(%)	第2アルコール回収率(%)	廃水内のアルコール濃度(%)	廃水内のBOD(ppm)	廃水内のCOD(ppm)	アルコール層の水分含量(%)	アルコール層の水分量(kg/hr)
比較例	74		0	0	2.08	37,109	61,849	-	-
実施例1-1	70	10	99.03	52.35	1.10	19,489	32,482	9.83	28.8
実施例1-2	75	10	98.95	53.72	1.08	19,175	31,958	9.97	29.3
実施例2-1	60	30	99.72	74.70	0.64	11,217	18,694	9.50	79
実施例2-2	70	30	99.66	76.93	0.61	10,767	17,945	9.73	81
実施例2-3	80	30	99.60	78.62	0.59	10,544	17,573	9.98	83
実施例3-1	60	50	99.83	83.44	0.46	8,095	13,491	9.48	129
実施例3-2	70	50	99.80	85.01	0.44	7,872	13,119	9.70	132
実施例3-3	80	50	99.76	86.17	0.44	7,833	13,055	9.93	136
実施例3-4	90	50	99.72	87.00	0.44	7,957	13,262	10.18	139

【0019】

前記表から確認することができるように、本発明の製造発明および製造システムを使用する場合、高い回収率で反応原料である第1アルコールと第2アルコールを回収して反応原料として再使用することができ、且つ廃水内のアルコール含量が少なくBODおよび

COD値も低く、環境にやさしいという点を確認した。特に、層分離器を設置していない比較例に比べて、少なくとも約50%の廃水内のアルコール濃度の低減効果を確認しており、BODおよびCOD値も少なくとも半分以上減少することを確認した。一方、抽出剤が多量投入されるほどアルコールの回収率が増加するに伴い、廃水内のアルコールの濃度も減少する傾向があるが、これとトレード・オフ関係にあるアルコール層の水分量は増加することを確認した。層分離器の温度も、温度が増加するに伴い廃水内のアルコール濃度が増加することを確認した。

【0020】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0021】

本明細書および特許請求の範囲にて使用されている用語や単語は、通常的または辞書的な意味に限定して解釈してはならず、発明者らは、自分の発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適宜定義することができるという原則に則って、本発明の技術的思想に合致する意味と概念に解釈すべきである。

【0022】

ジエステル系組成物の製造システム

本発明は、ジカルボン酸と第1アルコールのエステル化反応の反応生成物が、精製生成物および未反応物である第1アルコールとして分離される精製空間と、これらが分離排出されるように、精製生成物ラインおよび未反応物回収ラインを備える1次精製部と、1次精製部の精製生成物ラインから流入された精製生成物と別のアルコール投入口に流入された第2アルコールのトランスエステル化反応が行われる内部空間と、生成されたトランス反応生成物を排出するトランス反応生成物ラインを備えるトランス反応ユニットと、内部を中和空間および水分離空間に分離し、この際、流体の移動が可能な通路を形成する隔壁と、前記水分離空間でエステルが豊富な有機層および水が豊富な廃水層として分離されて排出されるように有機層ラインおよび廃水ラインを備え、前記トランス反応生成物ラインが前記中和空間に連結される中和水分離装置と、中和水分離装置の有機層ラインから流入されたエステルが豊富な有機層が、未反応の第1アルコールおよび第2アルコールの混合アルコール、水と第1アルコールおよび第2アルコールを含む混合廃水およびジエステル系組成物の三つのストリームとして分離排出されるように、未反応物回収ライン、2次廃水ラインおよび製品ラインが備えられた2次精製部と、中和水分離装置の廃水ラインおよび2次精製部の2次廃水ラインと連結される廃水投入ラインと、抽出剤である第1アルコールを投入する抽出剤投入ラインと、水、第1アルコールおよび第2アルコールの混合廃液が混合アルコール層および廃水層として層分離される層分離空間と、これらが分離排出されるように混合アルコール回収ラインおよび最終廃水ラインをそれぞれ備える廃水処理ユニットとを含むジエステル系組成物の製造システムを提供する。

【0023】

以下では、本発明の製造システムについて、添付の図面を参照して説明する。

【0024】

本発明の製造システムは、その機能に応じて、大きく、1次精製部11、トランス反応ユニット21、中和水分離装置22、2次精製部および廃水処理ユニット3の5部分を含み、その他、エステル反応ユニット10、混合アルコールタンク4とアルコール回収部5をさらに含むことができる。

【0025】

図1に図示されているように、ジカルボン酸ストリーム102と第1アルコールストリーム103は、エステル反応ユニットに投入され、エステル反応ユニットでのエステル化反応により反応生成物が製造される。ジカルボン酸とアルコールとのエステル化反応を行う場合、反応に必要な温度が、反応原料であるアルコールの沸点と類似しているか、またはより高い場合が多いため、一般的に、反応途中に反応原料であるアルコールの気化によって、十分な程度の転化率を得ることができない場合が多い。そのため、エステル化反応を行う場合には、実際の反応に必要な量よりも多い量のアルコールを投入することになり

10

20

30

40

50

、結果、前記反応生成物には、反応の結果物であるジエステル系化合物だけでなく、反応に参加せず、残存する未反応の第1アルコールとエステル化反応の副生成物である水がともに存在する。したがって、前記反応生成物に含まれる未反応の第1アルコールと水の除去が必要となり、これは、次の1次精製部11で行われる。一方、前記の理由で、反応途中に気化するアルコールをまた反応ユニットに投入する必要があり、そのため、本発明のエステル反応ユニットは、還流装置を備えたものであり得る。

【0026】

エステル化反応により生成された反応生成物ストリーム（ジカルボン酸と第1アルコールのエステル化反応生成物ストリーム101）は、1次精製部11に投入され、1次精製部内の精製空間で、反応生成物内の未反応の第1アルコールが除去される。前記未反応の第1アルコールの除去は、様々な方法で行われることができ、ジエステル系化合物の沸点が、第1アルコールの沸点に比べて高いという点を考慮すると、蒸留などの方法により行われることができる。この場合に、前記1次精製部は、カラムなどの形態であることができる。本過程で除去された未反応の第1アルコールストリーム111は、未反応物回収ラインを介して前記1次精製部から排出され、またエステル反応ユニットと混合アルコールタンク4のいずれか一つに、または二つの両方に分けられて投入されることができ、精製生成物ストリーム112は、精製生成物ラインを介してトランス反応ユニット21に移送される。

10

【0027】

前記1次精製部からトランス反応ユニットに流入された精製生成物内のジエステル系化合物は、トランス反応ユニット21に流入された第2アルコール（第2アルコールストリーム211）とトランスエステル化反応を行う。結果、アルキル基が置換されたジエステル系化合物と第1アルコールがまた生成され、前記ジエステル系化合物と生成された第1アルコール、未反応の第2アルコールを含むトランス反応生成物（トランス反応生成物ストリーム212）は、次の中和水分離装置22に移送される。また、前記エステル反応ユニットの場合と同様、第2アルコールの沸点が第1アルコールの沸点より低い点を考慮すると、トランス反応ユニットでも第2アルコールの気化が発生する可能性があり、そのため、前記トランス反応ユニットも、気化したアルコールなどをまたトランス反応ユニットに投入するための還流装置を備えたものであり得る。

20

【0028】

中和水分離装置に移送されたトランス反応生成物は、中和の対象になる。エステル化反応は、酸条件で行われるため、トランス反応生成物内には、酸性物質、例えば、酸性触媒が残存することがあり、反応原料に該当するジカルボン酸も酸性物質である点を考慮すると、トランス反応生成物の中和が必要である。中和水分離装置の内部空間は、中和空間と水分離空間とに分けられ、中和空間で中和されたトランス反応生成物は、通路を介して水分離空間に移動し、有機層と廃水層として層分離される。中和反応により水が生成され、まだ除去されていない第1アルコールは、ジエステル系化合物より水に対する親和性に優れるため、分離された有機層には、エステル、すなわち、ジエステル系化合物が豊富であり、廃水層には豊富な水および微量の第1アルコールが含まれる。分離された有機層ストリーム222は、有機層ラインを介して2次精製部23に移送され、廃水ストリーム221は、廃水処理ユニット3に移送される。廃水処理ユニットに移送される廃水層ストリームは、水および第2アルコールを含み、前記ストリーム内の第2アルコールの濃度は、0.01~10重量%、0.1~7重量%、または1~5重量%であることができる。

30

40

【0029】

中和水分離装置で分離された有機層内の水、第1アルコールと第2アルコールは、次の2次精製部で除去される。先行の1次精製部と中和水分離装置で行われたように、本2次精製部で分離された未反応の第1アルコールおよび第2アルコールの混合アルコール（除去された混合アルコールストリーム232）と水および残りのアルコールを含む2次廃水231は、それぞれ排出され、前記2次廃水は、廃水処理ユニット3に移送される。最終の製品に相当するジエステル系組成物（製品ストリーム233）も別に排出される。前記

50



廃水処理ユニットに移送される2次廃水は、水、第1アルコールおよび第2アルコールを含み、2次廃水内の第2アルコールの濃度は、2次廃水の全重量に対して0.01~10重量%または0.1~5重量%であり得る。

#### 【0030】

前述のように、中和水分離装置および2次精製部の運転過程で生成される廃水および2次廃水は、水とともに、第1アルコールおよび第2アルコールを含み、廃水内の前記第1アルコールおよび第2アルコールを分離し、また活用しようとするのが本発明の技術的特徴である。このために、本発明の製造システムは、廃水処理ユニット3を含む。廃水処理ユニットに移送された廃水(廃水ストリーム221)と2次廃水231は、多量の水と第1アルコールおよび第2アルコールを含み、特に、炭素数が少ない第2アルコールは、水との親和力が良好な方であるため、前記アルコールは、水とよく混合された状態で存在する。したがって、前記廃水内のアルコールを分離するためには、第2アルコールとの親和力に優れ、且つ水とは親和力が相対的に劣る抽出剤を別に投入する必要があり、本発明では、抽出剤として、反応原料に相当する第1アルコールストリーム301を廃水処理ユニットに投入する。

10

#### 【0031】

一般的に、層分離のための抽出剤としては、層分離の対象になる混合物成分に応じて様々な物質が活用されることができ、本発明のような一連の製造システムに適用されることができ、抽出剤を選択するためには、様々な条件を考慮しなければならない。例えば、抽出剤も1つの観点では不純物として作用するため、以降の追加工程により、残存する抽出剤を除去する必要があり得、抽出剤を保管および投入するための別の装置も必要となる。そのため、本発明では、抽出剤として、反応原料に相当する第1アルコールを使用することで、別の保管装置なしに追加投入のためのラインだけで反応原料のうち一部を抽出剤として使用することができ、抽出剤を使用した結果、分離された層は、第1アルコールと第2アルコールの混合アルコール層となり、先行の未反応のアルコールの除去により得られた混合アルコール層と同じ成分を有するようになるため、廃水処理ユニットで分離された層を別の処理なしにすぐ混合アルコールタンクなどに投入することができ、全工程の効率性を改善することができる。また、抽出剤として使用された第1アルコールは、除去されず、混合アルコールの形態で工程内に残存するため、以降、反応器の加熱などのためのスチーム生成の燃料として使用されるか、分離されてまた反応原料または抽出剤として使用可能である点で、工程の経済性も大幅に改善することができる。

20

30

#### 【0032】

前記廃水処理ユニット内部の層分離空間の温度を調節することで、より効率的な層分離が可能となり、このために、廃水処理ユニットは、層分離空間の温度を制御するための温度制御部を含むことができる。温度制御部は、層分離空間の温度を制御することができる手段であれば特に制限なく適用可能であり、例えば、廃水処理ユニットの加熱に使用されるスチームの量を調節可能にするスチーム投入ラインの流量制御弁や、直接層分離器を加熱することができる加熱炉または加熱ジャケットのような手段が、前記温度制御部として使用されることができる。

#### 【0033】

前記温度制御と同様、廃水処理ユニットに抽出剤として投入される第1アルコールの量を調節することで、より効率的な層分離が可能となり、このために、廃水処理ユニットは、流量を制御することができる流量制御部を含むことができる。前記流量制御部は、投入される第1アルコールの流量を制御することができるものであれば、特に制限なく適用可能であり、例えば、第1アルコール投入ラインに適用される流量制御弁のような手段であることができる。

40

#### 【0034】

投入された前記第1アルコールにより、水、第1アルコールおよび第2アルコールの混合廃液は、第1アルコールと第2アルコールが豊富な混合アルコール層および水が豊富な廃水層として分離され、分離された混合アルコールストリーム302および最終廃水スト

50

リーム 303 は、それぞれ分離されて排出される。排出された最終廃水ストリーム内のアルコール含量は、先行の処理により大幅に減少し、混合アルコールストリームはすぐ燃料として使用されるか、または本発明のシステムにさらに含まれることができる混合アルコールタンク 4 などに貯蔵され、以降活用されることができる。

【0035】

前記廃水処理ユニットの形態は、特に制限されず、例えば、廃水処理槽のような槽の形態であるか、デカンターまたは抽出塔の形態などであってもよく、前記廃水処理ユニットは、前述の機能を果たすことができる単一の装置であるか、複数の装置が連結されて構成されたユニットであってもよい。

【0036】

本発明の製造システムは、混合アルコールタンク 4 を含むことができる。混合アルコールタンクは、先行の 2 次精製部で除去された第 1 アルコールと第 2 アルコールの混合アルコールと、廃水処理ユニットで分離された混合アルコールをすべて混合して保管する役割を果たし、先行の 1 次精製部で除去された未反応の第 1 級アルコールストリームが混合アルコールタンクに移送される場合であれば、前記未反応の第 1 アルコールもともに混合して保管することができる。未反応のアルコールと廃水から回収した混合アルコールをこのような形態で保管する場合、以降の精製過程などにより残存する不純物除去などの処理などが容易となり、運転途中に、必要に応じて異ならせて適用できるようにする点で利点がある。

【0037】

また、図 2 に図示されているように、本発明の製造システムは、アルコール回収部 5 をさらに含むことができる。本発明の製造システムが、先行の混合アルコールタンクを含む場合、混合された形態で存在するアルコールを分離して反応原料または抽出剤として使用するためには、これらを分離する必要がある。この場合、アルコール回収部を介して第 1 アルコールおよび第 2 アルコールが分離されることができる。アルコール回収部の内部精製空間で分離された第 1 アルコールストリーム（第 1 アルコール回収ストリーム 501）はエステル反応ユニット 10 に、第 2 アルコールストリーム（第 2 アルコール回収ストリーム 502）はトランス反応ユニット 21 に移送されて反応原料として使用されることができ、第 1 アルコールストリームのうち一部はまた廃水処理ユニットに移送されて抽出剤として活用されることもできる。

【0038】

本発明のジエステル系組成物製造システムは、連続式で運転される。本発明の製造システムが連続式で運転されることから、各ストリームの一定な維持が可能となり、廃水処理ユニットなどの体積が小さく維持されることができ、全工程がより経済的である。

【0039】

ジエステル系組成物の製造方法

本発明は、ジカルボン酸と第 1 アルコールのエステル化反応により生成された反応生成物内の未反応の第 1 アルコールを除去して、精製生成物を取得するステップ（S1）と、前記精製生成物を第 2 アルコールとトランスエステル化反応させて、トランス反応生成物を取得するステップ（S2）と、前記トランス反応生成物を中和および水分離して、水が豊富な廃水層とエステルが豊富な有機層として分離し、前記廃水層は、廃水処理ユニットに移送するステップ（S3）と、前記エステルが豊富な有機層を、ジエステル系組成物、未反応の第 1 アルコールおよび第 2 アルコールの混合アルコール、および水と第 1 アルコールおよび第 2 アルコールを含む 2 次廃水の三つのストリームとして分離し、前記 2 次廃水は、廃水処理ユニットに移送するステップ（S4）と、前記廃水処理ユニットに抽出剤を投入して、混合廃液を最終廃水層と混合アルコール層として層分離するステップ（S5）とを含み、前記抽出剤は、第 1 アルコールを含むジエステル系組成物の製造方法を提供する。

【0040】

前記ジエステル系組成物の製造方法は、前述のジエステル系組成物の製造システムによ

10

20

30

40

50

り行われることができ、前記 S 1 ステップはエステル反応ユニットおよび 1 次精製部で、S 2 ステップはトランス反応ユニットで、S 3 ステップは中和水分離装置で、S 4 ステップは 2 次精製部で、S 5 ステップは廃水処理ユニットで行われる。

【 0 0 4 1 】

また、前記製造方法は、前記 S 4 ステップで分離された未反応の混合アルコールストリームおよび S 5 ステップで分離された混合アルコール層は混合アルコールタンクに移送され、前記混合アルコールタンクの混合アルコールを、第 1 アルコールおよび第 2 アルコールとして分離するステップ ( S 6 ) をさらに含むことができ、前記 S 6 ステップは、前述のアルコール回収部で行われることができる。前記 S 6 ステップで分離された第 1 アルコールは、S 1 ステップでのエステル化反応に使用され、分離された第 2 アルコールは、S 3 ステップでのトランスエステル化反応に使用されるようにできる。一方、前記未反応の混合アルコールストリームと混合アルコール層に加え、1 次精製部で除去された未反応の第 1 アルコールストリームが混合アルコールタンクに移送されるようにする場合にも、同様に、混合アルコールタンクの混合アルコールを、第 1 アルコールおよび第 2 アルコールとして分離して使用することができる。

10

【 0 0 4 2 】

本発明の製造方法において、前記 S 5 ステップでの廃水処理ユニットの温度は、5 0 ~ 1 0 0 、好ましくは 6 0 ~ 9 0 であってもよい。廃水処理ユニットの温度をこれより低くする場合には、層分離に必要なエネルギーが十分に供給されず、層分離がスムーズに行われないことがあり、これより高い場合には、廃水処理ユニットに含まれるアルコールや水の気化が発生し、層分離の妨害要因として作用することがある。

20

【 0 0 4 3 】

本発明の製造方法において、前記 S 5 ステップで廃水処理ユニットに投入される第 1 アルコールの流入される廃水の総量に対する投入率 ( 重量 % ) は、5 ~ 6 0 %、好ましくは 1 0 ~ 5 0 % であってもよい。抽出剤をこれより多く投入する場合には、使用される抽出剤の量に比べて廃水内のアルコール分離効率が改善されず、且つ、かえって回収される混合アルコール層の水分含量が増加する問題があり、これより少なく投入する場合には、層分離自体がスムーズに行われない可能性が高い。

【 0 0 4 4 】

本発明の製造システムおよび製造方法において、前記ジカルボン酸は、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸およびシクロヘキサジカルボン酸からなる群から選択されるものであることができ、前記第 1 アルコールは、炭素数 7 ~ 1 2 の第一級アルコールであり、第 2 アルコールは、炭素数 3 ~ 6 の第一級アルコールであることができる。前記第一級アルコールは、直鎖または分岐鎖状の第一級アルコールをすべて含む。このようなジカルボン酸およびアルコールを用いて製造されるジエステル系組成物は、可塑剤としての性能に優れるという利点がある。

30

【 符号の説明 】

【 0 0 4 5 】

1 0 エステル反応ユニット

1 0 1 ジカルボン酸と第 1 アルコールのエステル化反応生成物ストリーム

40

1 0 2 ジカルボン酸ストリーム

1 0 3 第 1 アルコールストリーム

1 1 1 次精製部

1 1 1 除去された未反応の第 1 アルコールストリーム

1 1 2 精製生成物ストリーム

2 1 トランス反応ユニット

2 1 1 第 2 アルコールストリーム

2 1 2 トランス反応生成物ストリーム

2 2 中和水分離装置

2 2 1 廃水ストリーム

50

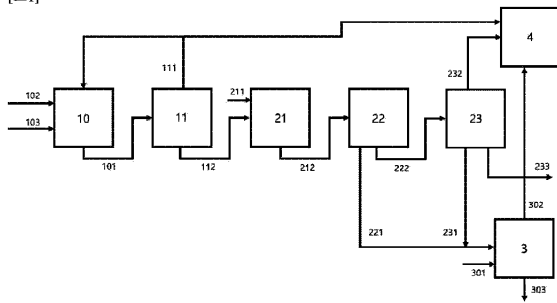
- 2 2 2 有機層ストリーム
- 2 3 2 次精製部
- 2 3 1 2次廃水ストリーム
- 2 3 2 除去された混合アルコールストリーム
- 2 3 3 製品ストリーム
- 3 廃水処理ユニット
- 3 0 1 第1アルコールストリーム
- 3 0 2 混合アルコールストリーム
- 3 0 3 最終廃水ストリーム
- 4 混合アルコールタンク
- 4 0 1 混合アルコールストリーム
- 5 アルコール回収部
- 5 0 1 第1アルコール回収ストリーム
- 5 0 2 第2アルコール回収ストリーム

10

【図面】

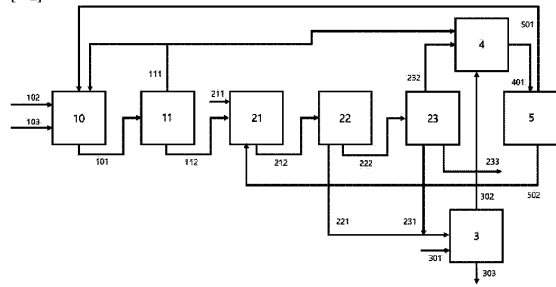
【図 1】

[5.1]



【図 2】

[5.2]



20

30

40

50

## フロントページの続き

大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥンポ - グ, ヨイ - デロ 128 エルジー・ケム・リミテッド内

(72)発明者 ジュン、ヒョン

大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥンポ - グ, ヨイ - デロ 128 エルジー・ケム・リミテッド内

(72)発明者 ジン、チャン ヒュ

大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥンポ - グ, ヨイ - デロ 128 エルジー・ケム・リミテッド内

審査官 三須 大樹

(56)参考文献 特表2020-506167(JP, A)

特開昭50-014616(JP, A)

特開昭50-076848(JP, A)

特開2018-187608(JP, A)

特表2022-545497(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C07C