



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월27일
(11) 등록번호 10-1952690
(24) 등록일자 2019년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 29/80 (2006.01) C07C 29/14 (2006.01)
C07C 29/82 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 29/80 (2013.01)
C07C 29/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0126495
(22) 출원일자 2015년09월07일
심사청구일자 2017년06월07일
(65) 공개번호 10-2017-0029311
(43) 공개일자 2017년03월15일
(56) 선행기술조사문헌
KR100676304 B1*
KR1020150076176 A*
KR1020120076196 A*
KR100366752 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
엄성식
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원 내
정다원
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인뉴코리아

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 천현주

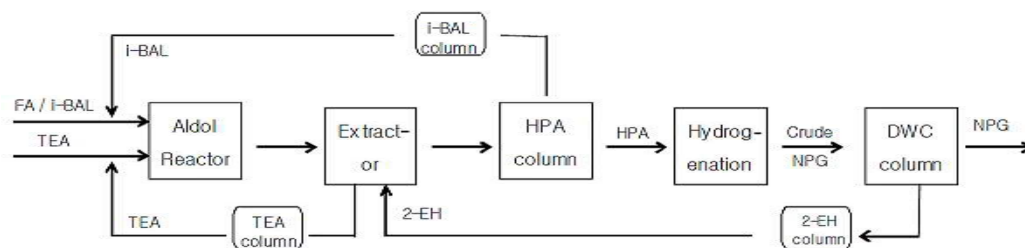
(54) 발명의 명칭 글리콜의 제조장치 및 제조방법

(57) 요약

본 기재는 글리콜 제조장치 및 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 a) 알돌 반응기, b) 알돌 생성물인 불포화 알데히드를 물과 섞이지 않는 유기용매로 추출하는 추출탑, c) 추출탑에서 배출된 추출용액으로부터 원료물질을 제거하는 증류탑, d) 증류탑에서 배출된 추출용액을 수소화 반응시키는 수소화 반응기, 및 e) 수소화 반응기에서 배출된 수소화 생성물 용액으로부터 글리콜을 분리하는 분리벽형 증류탑을 포함하되, 상기 수소화 반응기가 구리계 촉매가 충전된 고정층 촉매 반응기인 것을 특징으로 하는 글리콜의 제조장치 및 제조방법에 관한 것이다.

본 기재에 따르면, 원재료의 손실이 적고 부산물 생성이 억제되면서도 글리콜 수율이 높고 경제적인 글리콜의 제조장치 및 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 29/82 (2013.01)

C07C 31/20 (2013.01)

(72) 발명자

김태윤

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

최정욱

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

고동현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

김미영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

최민지

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
내

명세서

청구범위

청구항 1

a) 알돌 반응기, b) 알돌 생성물인 불포화 알데히드를 2-에틸 헥사놀로 추출하는 추출탑, c) 추출탑에서 배출된 추출용액으로부터 원료물질을 제거하는 증류탑, d) 증류탑에서 배출된 추출용액을 10 내지 100 bar의 압력 하에 수소화 반응시키는 수소화 반응기, 및 e) 수소화 반응기에서 배출된 수소화 생성물 용액을 감압증류하여 상기 수소화 생성물 용액으로부터 글리콜을 분리하는 분리벽형 증류탑을 포함하되, 상기 수소화 반응기가 구리계 촉매가 충전된 고정층 촉매 반응기이고, 상기 구리계 촉매는 $(CuO)_x(BaO)_y(SiO)_z$ (x, y, z는 중량%이고, x:y:z=29~50:1~10:40~70)인 것을 특징으로 하는

글리콜 제조장치.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 a) 알돌 반응기는 자켓 반응기인 것을 특징으로 하는

글리콜 제조장치.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 b)의 알돌 생성물은 하이드록시피브알데히드이고, 상기 e)의 글리콜은 네오펜틸 글리콜인 것을 특징으로 하는

글리콜 제조장치.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 추출탑은 알돌 생성물 투입구, 추출제 투입구, 유기층 배출구 및 물층 배출구를 포함하는 것을 특징으로 하는

글리콜 제조장치.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 c) 증류탑은 감압증류를 통해 탑상부로 원료물질을 배출하고, 탑저부로 불포화 알데히드를 포함하는 추출용액을 배출하는 것을 특징으로 하는

글리콜 제조장치.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 글리콜 제조장치는 상기 b) 추출탑에서 배출된 물층인 수용액에 무기염기를 투입하여 이온 교환 반응시키는 반응탱크 및 이 반응탱크로부터 배출된 염기성 수용액을 증류하여 알돌 반응 촉매를 회수하는 촉매 회수탑을 더 포함하는 것을 특징으로 하는

글리콜 제조장치.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 글리콜 제조장치는 상기 c) 증류탑에서 배출된 추출용액에 물을 공급하는 물공급배관을 더 포함하는 것을 특징으로 하는

글리콜 제조장치.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 글리콜 제조장치는 상기 c) 증류탑에서 배출된 원료물질에서 출발물질인 알데히드 화합물을 회수하는 알데히드 회수탑을 포함하는 것을 특징으로 하는

글리콜 제조장치.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 분리벽형 증류탑은 탑상부로 유기용매와 물을 분리 배출하고, 탑저부로 고비점 물질을 분리 배출하며, 중간 단으로 글리콜을 배출하는 것을 특징으로 하는

글리콜 제조장치.

청구항 12

제 1항 내지 제 8항 및 제 11항 중 어느 한 항의 글리콜 제조장치를 이용하여 글리콜을 제조하는 것을 특징으로 하는

글리콜 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 글리콜 제조방법은 a) 알돌 반응기에 이소부티르알데히드(isobutyraldehyde), 포름알데히드 수용액 및 아민 화합물을 투입하고, 70 내지 95 °C에서 알돌축합 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는

글리콜 제조방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

제 12항에 있어서,

상기 글리콜 제조방법은 d) 수소화 반응기에 투입되는 추출용액이 추출용액 총 100 중량%를 기준으로 물 1 내지 20 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는

글리콜 제조방법.

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

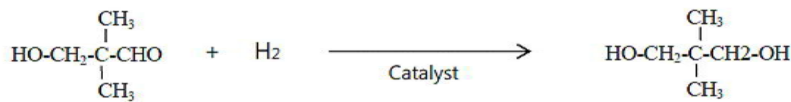
[0001] 본 기재는 글리콜의 제조장치 및 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 원재료의 손실이 적고 부산물 생성이 억제되면서도 네오펜틸 글리콜의 수율이 높고 경제적인 글리콜의 제조장치 및 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 글리콜은 두 개의 하이드록시 기가 다른 탄소 원자에 붙어 있는 유기 화합물을 의미한다. 특히 네오펜틸 글리콜(neopentyl glycol; NPG)은 녹는점이 129.13 °C 백색 결정 물질로 각종 합성수지의 중요한 중간체로 이용되고, 또한 각종 플라스틱 분체 도료, 합성 윤활유, 가스제, 계면활성제, 섬유 가공제 등의 원료로 산업상 광범위하게 이용되고 있다.

[0004] 이러한 NPG는 일반적으로 이소부티르알데히드와 포름알데히드를 알돌축합 반응시켜 하이드록시피브알데히드(hydroxypivaldehyde; HPA)를 만든 다음, 이 HPA를 하기 반응식 1과 같이 촉매 하에서 수소와 반응시켜 제조한다.

[반응식 1]



HPA(Hydroxypivaldehyde)

NPG(Neopentylglycol)

[0006] 상기 이소부티르알데히드와 포름알데히드의 알돌축합 반응에서는 촉매로서 종래에 알칼리 수산화물, 알칼리 카보네이트 등과 같은 알칼리 금속 화합물을 사용하였으나, 다량의 유기산염이 생성되며, 반응 부산물로서 분리 및 처리에 문제가 있었다.

[0009] 미국 특허 제 3,808,280 호에서는 알돌축합 반응에 있어서, 유용한 촉매로 3차 아민을 사용하였다. 3차 아민에 의한 알돌축합 반응은 HPA의 수율을 높여 주지만, 3차 아민과 반응 혼합물 중 유기산이 반응하여 생성된 3차 아민염은 라니 니켈과 같은 수소화 촉매를 비활성화시키며, 고온에서 HPA의 분해반응을 일으켜 NPG의 수율 저하와 촉매 피독의 직접적인 원인이 된다.

[0010] 알돌축합 반응시에는 주요 부산물로서 이소부틸 알독산이나, NPG-이소부티레이트 등이 생성되며, 이들은 수소화 반응에 의해 이소부탄올이나 트리메틸펜탄디올(2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올; TMPD)과 같은 부산물이 된다. 이들은 NPG와 끓는점이 유사하여 증류에 의해 분리하기가 대단히 어렵다.

[0011] 미국 특허 제 4,885,515 호에서는 알돌축합 반응물에서 트리에틸아민 촉매를 분리하지 않고서 직접 망간이 함유된 구리 크로마이트 촉매를 이용하여 수소화하였다. 그러나 이러한 수소화 반응은 고온/고압 반응으로 높은 장치비와 촉매의 비활성화에 따른 촉매 교체 등 상업화에 있어서 불리한 점을 가지고 있다.

[0012] 미국 특허 제 4,851,592 호에서는 이러한 수소화 반응을 라니 니켈을 사용하여 슬러리 상태의 반응으로 가스 스파저 반응기를 이용하였다. 그러나, 조 HPA를 직접 수소화 반응기에 투입하여 수소화 반응을 수행하므로써 반응물 중에 포함된 3차 아민의 유기산 염이나 미반응 물질에 의한 촉매 피독이 심하여 장시간 운전하는데 문제점이 있다.

[0013] 또한 종래의 알돌축합 반응에 있어서, 반응물인 포름알데히드의 경우 메탄올이 8-15 중량% 포함된 수용액을 사용함으로써 반응후 메탄올이 폐수와 함께 배출되어, 이를 제어하기 위한 별도의 메탄올 분리 증류 공정이 필요하였다. 따라서 공정이 복잡하고 장치비가 과다해지는 단점이 있었다.

[0014] 수소화 반응물인 조 NPG에는 TMPD, 하이드록시피발릭산 NPG 에스테르(HPNE) 등이 포함되어 있다. 상기 TMPD와 HPNE는 NPG와 매우 유사한 비점을 가지므로, 단순 증류에 의해서는 분리가 불가능하며, HPNE는 반응 혼합물을 증류할 때 불안정하고 NPG의 수율 저하를 가져오기 때문에, 상업적으로 수산화나트륨을 첨가하여 비누화 반응에 의해 NPG로 전환한다. 그러나 비누화 반응에 의해 생성된 HPA나 다른 유기산의 나트륨염은 140°C 이상의 고온에

서 NPG의 분해 반응을 촉진시키므로 증류 공정이 제약을 받는다. 또한 비누화 반응시 비휘발성 나트륨염으로 전환되지 않는 TMPD는 제거가 불가능하다.

- [0015] 이에 조 NPG로부터 NPG를 정제하는 여러 가지 방법이 제안되었다. 예를 들면, 용매를 사용하여 추출하는 방법, 진공 증류 및 결정화법 등이 제안되었다. 그러나, 이러한 방법들은 경제성이 없어 상업화가 어려운 문제점이 있다.
- [0016] 미국 특허 제 2,895,996 호에서는 비누화 반응을 통한 조 NPG를 승화시켜 고순도의 NPG를 얻는 방법을 제안하였다. 여기에서는 나트륨염에 의한 NPG의 분해를 막기 위하여 증류 온도를 70℃ 내지 140℃로 제한하였고, 따라서 승화 장치 상단의 온도가 낮음으로 인하여 비경제적이었다.
- [0017] 미국 특허 제 4,935,555 호에서는 박막 진공 증류 장치를 이용하여 NPG를 증류하는 방안을 제시하였다. 그러나, 이는 과도한 장치 비용 등으로 비경제적이며, NPG가 부반응물과 증류 잔류물로 인해 회수율이 저하되고, 비누화 반응시 염으로 전환되지 않는 TMPD는 분리가 불가능하여 순도를 저하시킨다.
- [0018] 따라서, 현재 NPG를 고순율 및 경제적인 방법으로 생산하기 위한 노력이 지속적으로 수행되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 기재는 원재료의 손실이 적고 부산물 생성이 억제되면서도 글리콜 수율이 높고 경제적인 글리콜의 제조장치 및 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0021] 본 기재의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 기재에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0023] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 기재는 a) 알돌 반응기, b) 알돌 생성물인 불포화 알데히드를 물과 섞이지 않는 유기용매로 추출하는 추출탑, c) 추출탑에서 배출된 추출용액으로부터 원료물질을 제거하는 증류탑, d) 증류탑에서 배출된 추출용액을 수소화 반응시키는 수소화 반응기, 및 e) 수소화 반응기에서 배출된 수소화 생성물 용액으로부터 글리콜을 분리하는 분리벽형 증류탑을 포함하되, 상기 수소화 반응기가 구리계 촉매가 충전된 고정층 촉매 반응기인 것을 특징으로 하는 글리콜 제조장치를 제공한다.
- [0024] 상기 a) 알돌 반응기는 일례로 자켓 반응기일 수 있다.
- [0025] 상기 b)의 알돌 생성물은 일례로 하이드록시피브알데히드(HPA)이고, 상기 e)의 글리콜은 네오펜틸 글리콜(NPG)일 수 있다.
- [0026] 상기 추출탑은 일례로 알돌 생성물 투입구, 추출제 투입구, 유기층 배출구 및 물층 배출구를 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 c) 증류탑은 일례로 감압증류를 통해 탑상부로 원료물질을 배출하고, 탑저부로 불포화 알데히드가 용해된 추출용액을 배출할 수 있다.
- [0028] 상기 글리콜 제조장치는 일례로 상기 b) 추출탑에서 배출된 물층인 수용액에 무기염기를 투입하여 이온 교환 반응시키는 반응탱크 및 이 반응탱크로부터 배출된 염기성 수용액을 증류하여 알돌 반응 촉매를 회수하는 촉매 회수탑을 더 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 글리콜 제조장치는 일례로 상기 c) 증류탑에서 배출된 추출용액에 물을 공급하는 물공급배관을 더 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 글리콜 제조장치 일례로 상기 c) 증류탑에서 배출된 원료물질로부터 출발물질인 알데히드 화합물을 회수하는 알데히드 회수탑을 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 구리계 촉매는 일례로 CuO/BaO 촉매일 수 있고, 바람직하게는 CuO/BaO/SiO 촉매일 수 있다.
- [0032] 상기 분리벽형 증류탑은 일례로 탑상부로 유기용매와 물을 분리 배출하고, 탑저부로 고비점 물질을 분리 배출하며, 중간 단으로 글리콜을 배출할 수 있다.
- [0033] 또한, 본 기재는 상기 글리콜 제조장치를 이용하여 글리콜을 제조하는 글리콜 제조방법을 제공한다.
- [0034] 상기 글리콜 제조방법은 일례로 a) 알돌 반응기에 이소부티르알데히드(isobutyraldehyde), 포름알데히드 수용액

및 아민 화합물을 투입하고, 70 내지 95 °C에서 알돌축합 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0035] 상기 글리콜 제조방법에서 일례로 상기 b) 추출탑에 공급되는 유기용매가 극성 유기용매일 수 있다.

[0036] 상기 글리콜 제조방법에서 일례로 d) 수소화 반응기에 투입되는 추출용액이 추출용액 총 100 중량%를 기준으로 물 1 내지 20 중량%를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0038] 본 기재에 따르면 원재료의 손실이 적고 부산물 생성이 억제되면서도 글리콜의 수율이 높고 경제적인 글리콜의 제조장치 및 제조방법을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 본 기재에 따른 네오펜틸 글리콜을 연속 제조하기 위한 공정 및 장치를 개략적으로 나타낸 공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 이하 본 기재의 글리콜 제조장치 및 제조방법을 상세하게 설명한다.

[0042] 본 기재의 글리콜 제조장치는 a) 알돌 반응기, b) 알돌 생성물인 불포화 알데히드를 물과 섞이지 않는 유기용매로 추출하는 추출탑, c) 추출탑에서 배출된 추출용액으로부터 원료물질을 제거하는 증류탑, d) 증류탑에서 배출된 추출용액을 수소화 반응시키는 수소화 반응기, 및 e) 수소화 반응기에서 배출된 수소화 생성물 용액으로부터 글리콜을 분리하는 분리벽형 증류탑을 포함하되, 상기 수소화 반응기가 구리계 촉매가 충전된 고정층 촉매 반응기인 것을 특징으로 한다.

[0044] 상기 a) 알돌 반응기는 일례로 자켓 반응기일 수 있고, 또 다른 예로 CSTR 반응기일 수 있으며, 바람직하게는 Series CSTR 반응기이고, 보다 바람직하게는 2-5 Series CSTR 반응기이며, 이 경우 각 반응기로 공급되는 원재료 공급 비율 조절이 용이하며 반응진행 정도에 따라 반응기별 온도를 다르게 제어할 수 있어 알돌축합 반응수율이 우수한 효과가 있다.

[0045] 상기 Series CSTR 반응기는 복수의 CSTR이 직렬로 연결된 반응기를 의미한다.

[0046] 상기 b)의 알돌 생성물은 일례로 하이드록시피브알데히드(HPA)이고, 상기 e)의 글리콜은 네오펜틸 글리콜(NPG)일 수 있다.

[0048] 상기 추출탑은 일례로 알돌 생성물 투입구, 추출제 투입구, 유기층 배출구 및 물층 배출구를 포함할 수 있고, 이 경우 촉매 피독의 원인이 되는 트리에틸아민염 및 포름알데히드 등이 제거되어 불포화 알데히드의 수소화 반응을 안정적으로 장기간 연속 운전할 수 있는 효과가 있다.

[0049] 상기 추출탑은 CSTR 반응기 형태의 추출기를 사용할 수 있으나 반응기 수를 증가시키거나 추출기 전체 부피가 증가한다는 단점이 있기 때문에 다단 추출탑을 사용하는 것이 추출효율과 경제적인 면에서 유리하다.

[0050] 상기 다단 추출탑은 일례로 10 내지 50단, 또는 20 내지 40단의 다단 추출탑일 수 있고, 이 범위 내에서 추출효율이 우수한 효과가 있다.

[0052] 상기 유기용매(추출제)는 일례로 불포화 알데히드 총 중량에 대하여 0.3 내지 4배로 사용되는 것이 적절하다.

[0053] 또한, 상기 유기용매와 함께 불포화 알데히드 총 중량에 대하여 1 내지 2 배의 물을 첨가하여 추출하면 수용성 부반응물인 유기산, 유기산 염 등을 보다 효과적으로 제거할 수 있다. 또한, 이와 같이 물을 첨가하여 불포화 알데히드를 추출하는 경우 물층에 불포화 알데히드가 남아 있을 수 있으므로, 필요에 따라 물층을 탑 하부로 배출한 다음 물층 총 중량에 대해 0.3 내지 1.5 배의 이소부티르알데히드(i-BAL)를 투입하여 불포화 알데히드를 추출 회수할 수 있다.

[0055] 상기 추출탑에서는 유기층인 불포화 알데히드와 유기용매를 포함하는 추출용액과, 물층인 물, 염 및 산을 포함하는 라피네이트(Raffinate)로 분리된다.

[0056] 상기 물층인 라피네이트는 유기층인 추출용액과 분리되어 탑 하부로 배출된 후 NaOH 등과 같은 무기 강염기가 투입되어 알돌 반응 촉매를 회수할 수 있고, 회수된 촉매는 재사용할 수 있으므로 매우 경제적이다.

[0057] 일례로, 알돌 반응 촉매로 아민 화합물을 사용한 경우 촉매 회수는 하기 반응식 2와 같은 반응에 의하여 회수될

수 있다.

- [0058] [반응식 2]
- [0059] $TEA-Salt + NaOH \rightarrow TEA + Na-Salt$
- [0061] 상기 c) 증류탑은 일레로 감압증류를 통해 탑상부로 원료물질을 배출하고, 탑저부로 불포화 알데히드를 포함하는 추출용액을 배출할 수 있다.
- [0062] 상기 원료물질은 일레로 출발물질인 알데히드 화합물, 염기 촉매 및 물 등을 포함할 수 있다.
- [0064] 상기 글리콜 제조장치는 일레로 상기 b) 추출탑에서 탑 하부로 배출된 물층인 수용액에 무기염기를 투입하여 이온 교환 반응시키는 반응탱크 및 이 반응탱크로부터 배출된 염기성 수용액을 증류하여 알돌 반응 촉매를 회수하는 촉매 회수탑을 더 포함할 수 있다.
- [0066] 상기 글리콜 제조장치는 일레로 상기 c) 증류탑에서 배출된 원료물질에서 출발물질인 알데히드 화합물, 또는 알데히드 화합물 및 촉매를 회수하는 알데히드 회수탑을 포함할 수 있고, 이 경우 회수된 원료물질과 촉매를 재사용할 수 있으므로 매우 경제적인 효과가 있다.
- [0068] 상기 글리콜 제조장치는 일레로 상기 c) 증류탑에서 배출된 추출용액에 물을 공급하는 물공급배관을 더 포함할 수 있고, 이 경우 추출용액이 수소화 반응기까지 공급되는 과정에서 부반응에 의한 고비점 성분들의 생성을 억제할 수 있으며, 또한 수소화 반응 중에도 고비점 성분들의 생성을 억제하여 수소화 반응 효율이 크게 증가하는 효과가 있다.
- [0069] 상기 물은 일레로 상기 추출용액 100 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부, 5 내지 15 중량부, 또는 8 내지 12 중량부로 투입될 수 있고, 이 범위 내에서 반응성, 반응수율, 전환율 및 글리콜 선택도가 우수한 효과가 있다.
- [0070] 또 다른 예로, 상기 물은 추출용액과 물을 합한 100 중량%에 대하여 1 내지 20 중량%, 5 내지 20 중량%, 또는 10 내지 15 중량%가 되는 양으로 투입할 수 있고, 이 범위 내에서 반응성, 반응수율, 전환율 및 글리콜 선택도가 우수한 효과가 있다.
- [0072] 상기 d) 수소화 반응기는 일레로 상기 c) 증류탑에서 배출된 추출용액을 공급하는 원료공급배관, 수소를 공급하는 수소공급배관, 수소화 반응 생성물 용액을 배출시키는 배출배관, 및 상기 배출배관으로부터 수소화 반응 생성물 일부를 수소화 반응기로 재순환시키는 재순환배관이 결합될 수 있다.
- [0073] 상기 수소공급배관과 재순환배관은 일레로 상기 원료공급배관에 연결되어 합체될 수 있고, 이 경우 수소화 촉매층에서 반응물의 분산 효과가 극대화되어 글리콜 수율이 향상되고, 반응온도가 쉽게 조절되는 효과가 있다.
- [0074] 상기 원료공급배관은 일레로 추출용액을 수소화 반응기로 투입하기 직전에 가열시키는 가열장치가 결합될 수 있고, 이 경우 반응수율, 전환율 및 글리콜 선택도가 향상되는 효과가 있다.
- [0076] 상기 수소화 반응기 상단에는 일레로 디스트리뷰터(distributor)가 설치될 수 있고, 이 경우 수소화 촉매층에서 반응물의 분산 효과가 개선되어 글리콜 수율이 향상되고 반응온도가 조절되는 효과가 있다.
- [0077] 상기 디스트리뷰터는 일레로 상기 원료공급배관과 연결될 수 있다.
- [0079] 상기 추출용액은 일레로 수소화 반응기에 공급되기 전에 수소 가스와 혼합될 수 있고, 이 경우 수소화 반응수율 및 글리콜 전환율이 우수한 효과가 있다.
- [0080] 상기 추출용액은 일레로 수소화 반응기에 투입되기 직전에 수소화 반응 온도까지 가열될 수 있고, 이 경우 수소화 반응 수율 및 글리콜 전환율이 우수한 효과가 있다.
- [0081] 상기 수소화 반응기에 투입되기 직전이라 함은 추출용액과 재순환되는 수소화 반응 생성물 용액이 만나는 지점부터 수소화 반응기 사이, 또는 원료 공급배관과 재순환 배관의 연결 부위에서 수소화 반응기 사이를 의미할 수 있다.
- [0083] 상기 수소화 반응기는 일레로 구리계 촉매가 충전된 고정층 반응기(fixed bed reactor)일 수 있고, 이 경우 촉매와 반응생성물 분리가 필요 없으며, 반응온도 및 반응압력을 기존 보다 낮출 수 있어 운전이 안전하고 경제적이며, 또한 촉매 교체작업이 용이하고, 반응기 크기를 줄일 수 있어 투자비가 크게 절감되는 효과가 있다.
- [0085] 상기 구리계 촉매는 일레로 CuO/BaO 촉매일 수 있고, 이 경우 촉매의 성능이 우수하고 수명이 긴 효과가 있다.

- [0086] 상기 CuO/BaO 촉매는 바람직하게 CuO를 60 내지 99 중량%로 포함하고 BaO를 1 내지 40 중량%로 포함하는 CuO/BaO 촉매이고, 보다 바람직하게는 CuO를 80 내지 95 중량%로 포함하고 BaO를 5 내지 20 중량%로 포함하는 CuO/BaO 촉매이며, 가장 바람직하게는 CuO를 85 내지 90 중량%로 포함하고 BaO를 10 내지 15 중량%로 포함하는 CuO/BaO 촉매이고, 이 범위 내에서 촉매의 성능이 우수하고 수명이 긴 효과가 있다.
- [0087] 상기 CuO/BaO 촉매는 일례로 ICP 분석을 통해 금속 함량을 측정할 수 있다.
- [0088] 상기 구리계 촉매는 일례로 규소산화물 또는 알루미늄산화물 지지체를 포함할 수 있고, 이 경우 촉매의 성능 및 물성이 좋고 촉매의 활성이 장시간 유지되는 효과가 있다.
- [0089] 상기 구리계 촉매는 바람직하게 CuO/BaO/SiO 촉매일 수 있다.
- [0090] 상기 CuO/BaO/SiO 촉매는 일례로 $(CuO)_x(BaO)_y(SiO)_z$ (x, y, z 는 중량%이고, $x:y:z=10\sim50:0\sim10:40\sim90, 10\sim50:1\sim10:40\sim89$ 또는 $29\sim50:1\sim10:40\sim70$)인 촉매일 수 있다. 상기 x 와 y 의 합은 바람직하게는 x, y 및 z 의 총합(100 중량%)을 기준으로 20 내지 50 (중량%), 또는 30 내지 50 (중량%)이고, 이 범위 내에서 촉매의 성능이 뛰어나고 수명이 긴 효과가 있다.
- [0092] 상기 수소화 반응온도는 일례로 50 내지 180 °C, 130 내지 170 °C, 또는 140 내지 160 °C일 수 있다.
- [0093] 상기 반응온도는 일례로 재순환배관에 설치된 열교환기 및/또는 원료공급배관에 설치된 프리-히터로 조절할 수 있고, 또한 원료 공급 유량과 재순환 유량의 비율을 조정함으로써 조절할 수 있다.
- [0094] 상기 수소화 반응압력은 일례로 10 내지 250 bar, 20 내지 100 bar, 또는 20 내지 50 bar일 수 있다.
- [0096] 상기 분리벽형 증류탑(DWC)은 일례로 탑상부로 유기용매와 물을 분리 배출하고, 탑저부로 고비점 물질을 분리 배출하며, 중간 단(측면)으로 글리콜을 배출할 수 있고, 이 경우 에너지 소비가 절감되고, 증류탑의 수를 줄일 수 있어 투자비가 적게 들면서도, 글리콜을 순도 99.5 중량% 이상으로 제조할 수 있는 효과가 있다.
- [0097] 상기 유기용매는 일례로 2-에틸헥사놀(2-EH)일 수 있고, 상기 고비점 물질은 일례로 HPNE 및 TMPD일 수 있다.
- [0098] 상기 분리벽형 증류탑의 탑상부로 배출되는 유기용매는 일례로 증류탑을 이용하여 물과 분리하여 회수되고, 회수된 유기용매는 유기용매 공급배관을 통해 상기 추출탑으로 재순환될 수 있다.
- [0100] 또한, 본 기재의 글리콜 제조방법은 상기 글리콜 제조장치를 이용하여 글리콜을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0101] 상기 글리콜 제조방법은 일례로 a) 알돌 반응기에 이소부티르알데히드(isobutyraldehyde), 포름알데히드 수용액 및 촉매로 아민 화합물을 투입하고, 70 내지 95 °C에서 알돌축합 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0102] 상기 포름알데히드 수용액은 일례로 30 내지 40 중량% 포름알데히드 수용액일 수 있고, 구체적인 예로 포르말린(formalin)일 수 있다.
- [0103] 상기 아민 화합물은 일례로 알킬아민, 바람직하게는 트리알킬아민, 가장 바람직하게는 트리에틸아민일 수 있고, 이 경우 알돌축합 반응이 잘 진행되며, 반응 부산물 처리가 용이한 효과가 있다.
- [0104] 상기 알돌축합 반응온도는 일례로 70 내지 90°C가 적당하며, 반응기 내에서 반응물의 체류 시간은 1 내지 3 시간 정도가 적당하다.
- [0105] 상기 알돌축합 반응은 일례로 포름알데히드 1 몰에 대하여 이소부티르알데히드 1 내지 1.3 몰과 촉매인 아민 화합물 0.03 내지 0.1 몰을 연속적으로 알돌 반응기에 투입하여 실시할 수 있다.
- [0107] 상기 글리콜 제조방법에서 일례로 상기 b) 추출탑에 공급되는 유기용매가 극성 유기용매일 수 있고, 바람직하게는 물과 섞이지 않는 알코올이며, 보다 바람직하게는 2-에틸헥사놀(2-EH)이고, 이 경우 추출 효율이 우수하며, 유기 염을 효율적으로 제거하는 효과가 있다. 참고로, 알돌 생성물에 유기 염이 잔존하는 경우 HPA의 분해 및 부산물 생성을 야기한다.
- [0108] 상기 글리콜 제조방법에서 일례로 d) 수소화 반응기에 투입되는 추출용액이 추출용액 총 100 중량%를 기준으로 물 1 내지 20 중량%를 포함할 수 있다.
- [0110] 이하, 도면을 참고로 본 기재에 따른 네오펜틸 글리콜의 제조장치 및 제조방법을 더욱 상세히 설명한다.
- [0111] 하기 도 1은 본 기재에 따른 네오펜틸 글리콜을 연속 제조하기 위한 공정 및 장치를 개략적으로 나타낸 공정도이다.

- [0112] 포름알데히드 수용액(FA), 이소부티르알데히드(i-BAL) 및 테트라에틸아민(TEA)을 각각 공급배관을 통하여 연속적으로 알돌 반응기(Aldol Reactor)에 공급하여 알돌축합 반응시킴으로써 하이드록시피브알데히드(HPA)를 합성한다. 이때 포름알데히드 수용액과 이소부티르알데히드는 일례로 동일 공급배관으로 투입될 수 있다.
- [0114] 알돌 반응생성물을 연속적으로 배관을 통하여 추출탑(Extractor)에 공급하고 별도로 공급된 2-EH와 혼합하여 HPA를 유기층으로 추출한 다음, 이 유기층을 탑상부로 배출하여 배관을 통하여 HPA 증류탑(HPA column)에 공급한다.
- [0115] 상기 추출탑의 하부로 배출되는 물층은 NaOH로 처리(미도시)한 후 TEA 증류탑(TEA column)으로 이송하여 TEA를 분리 회수하고, 회수된 TEA는 배관을 통해 알돌 반응기에 재공급한다.
- [0116] 상기 추출탑의 온도는 40 내지 70℃가 적당하고, 추출 시 수용성 부반응물인 유기산, 트리에틸아민의 유기산염 등을 효과적으로 제거하기 위하여 추출기에 물을 추가로 첨가해 줄 수도 있다.
- [0118] 상기 HPA 증류탑(HPA column)에서는 알돌 반응생성물 중 비점이 낮은 과잉의 이소부티르알데히드, 트리에틸아민 및 물 등을 탑상부로 배출하고, 배출된 이소부티르알데히드 및 트리에틸아민 등은 회수하여 알돌 반응기에 재공급한다.
- [0120] 상기 HPA 증류탑의 탑저 물질인 HPA가 2-EH에 녹아 있는 HPA 용액은 배관을 통해 구리계 촉매가 고정된 수소화 반응기(Hydrogenation)로 연속적으로 공급되며, 별도로 공급되는 수소를 가하여 수소화 반응을 수행한다. 수소화 반응은 10 내지 100 bar의 압력 및 120 내지 180 ℃의 온도에서 수행할 수 있다.
- [0122] 상기 수소화 반응기에서 생산된 조 NPG(Crude NPG)는 배관을 통하여 분리벽형 증류탑(DWC column)으로 공급되고, 네오펜틸 글리콜을 순도 99.5 중량% 이상으로 분리 수득한다. 상기 분리벽형 증류탑의 탑정으로 분리 배출되는 2-EH 및 물은 2-EH 증류탑을 통해 2-EH를 회수한 후, 배관을 통하여 추출기로 재순환한다.
- [0124] 이하, 본 기재의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 기재를 예시하는 것일 뿐 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0126] [실시예]
- [0127] 실시예 1: HPA 제조
- [0128] 20L 자켓 반응기(3 series CSTR 알돌 반응기)에 i-BAL 6.7kg/hr, 37% HCHO 수용액 7.0kg/hr, 및 TEA 0.8 kg/hr를 연속적으로 공급하고, 반응기 온도 90℃, 반응기 압력 2 bar로 유지하면서 반응을 진행한 결과 하기 표 1과 같은 조성의 알돌 반응 생성물을 14.5kg/hr 속도로 얻을 수 있었다.
- [0129] 30단의 다단 추출탑의 상부에 위치한 원료 공급단으로 알돌 반응 생성물을 6.2kg/hr로 공급하고 추출탑(Extractor) 하부에 위치한 추출제 공급단으로 2-EH를 1.7kg/hr로 공급하면서, 추출탑 온도는 66℃로 유지하면서 연속운전 하였다. 이때 추출탑 최하단으로는 TEA 염 성분들을 물과 함께 분리하고 추출탑 최상부로는 HPA가 포함된 유기층을 연속적으로 분리하였다. 이때 추출 후 분리된 유기층 조성은 하기 표 1과 같았다.
- [0130] 상기 추출탑에서 분리된 유기층을 50mm 15단의 증류탑을 사용하여 증류탑 하부 온도가 90℃ 조건에서 감압증류를 통해 증류탑 상부로 유효성분인 i-BAL과 TEA 성분을 회수하고 증류탑 하부로는 수소화 반응 원료인 HPA 성분이 함유된 2-EH 용액을 분리하였다. 분리된 HPA 함유 2-EH 용액의 조성은 하기 표 1과 같았다.

표 1

단위 : wt%

구분	알돌 반응 생성물	추출 후 유기층	HPA 컬럼 후 유기층
iBAL	2.5	1.1	0.1
FA	0.2	0.3	0.3
MeOH	2.2	1.9	0.0
TEA	3.1	2.3	0.4
H2O	25	12.6	3.0
HPA	48	41.1	53.1
NPG	1.2	1.3	1.7
2-EH	0	22.5	26.7
NPG ester	8.4	5.3	7.7
Others	9.4	11.7	7.0

[0132]

[0134] 실시예 2: 조 NPG 제조 및 정제

[0135] 상기 실시예 1에서 만들어진 HPA 함유 2-EH 용액 100 중량부에 증류수를 10 중량부를 첨가하여 수소화 반응에 적합한 원료를 조제하였다. 이때 만들어진 원료의 조성을 하기 표 2에 정리하였다.

[0136] 수소화 반응 원료를 구리계 촉매가 충전된 고정층 단일 반응기로 0.2kg/hr 유속으로 일정하게 공급하였다. 이때 구리계 촉매는 실리카에 담지된 구리계 촉매로 CuO/BaO/SiO(Cu:Ba:Si 중량비=40:5:55)를 사용하였으며, 반응기 입구의 온도와 압력은 140℃, 40bar이었다. 24hr 연속적으로 운전한 후 얻은 수소화 반응 생성물의 조성을 하기 표 2에 기재하였다.

[0137] 상기 수소화 반응 생성물을 DWC(divided wall column)를 사용하여 원료 공급단과 탑상부, 탑저부의 온도를 각각 155℃, 129℃, 177℃ 조건에서 감압증류를 진행하였고, 컬럼 측면에서 고순도의 NPG 제품을 연속적으로 분리 수득하였다. 이때 수득한 NPG 제품의 조성은 하기 표 2와 같이 나타났다.

표 2

단위 : wt%

구분	수소화 반응원료	수소화 반응생성물	NPG제품 조성
iBAL	0.1	0.0	0.0
FA	0.3	0.0	0.0
MeOH	0.0	0.4	0.0
TEA	0.4	0.3	0.0
H2O	13.0	13.8	0.2
HPA	48.8	0.1	0.0
NPG	1.5	57.1	99.6
2-EH	24.0	24.9	0.0
NPG ester	6.9	1.0	0.0
Others	5.0	2.4	0.2

[0139]

[0140] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 기재에 따른 글리콜 제조방법 및 제조방법에 따라 제조된 NPG 제품의 경우 과도한 반응조건이나 복잡한 정제공정을 거치지 않고서도 순도 99.6 중량% 이상의 고순도의 NPG 제품이 연속적으로 제조되는 것을 확인할 수 있었다.

[0142] 비교예 1

[0143] 상기 실시예 2에서 수소화 반응기에 실리카에 담지된 구리계 촉매로 구성된 촉매층 대신 니켈계 촉매 (Ni/NiO/Cr2O3/Kieselguhr, 중량비 = 30/26/15/29)로 구성된 촉매층을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 NPG를 제조하고 정제하여 NPG 제품을 연속적으로 분리 수득하였다. 이때 수득한 수소화 반응 생성물과 NPG 제품 조성은 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

단위: wt%

구분	수소화 반응원료	수소화 반응생성물	NPG제품 조성
iBAL	0.1	0.1	0.0
FA	0.3	0.0	0.0
MeOH	0	0.4	0.0
TEA	0.4	0.3	0.0
H2O	13	13.9	0.2
HPA	48.8	0.4	0.0
NPG	1.5	56.2	99.3
2-EH	24	24.9	0.1
NPG ester	6.9	1.1	0.0
Others	5	2.7	0.4

[0145]

[0147] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 기재의 글리콜의 제조장치 및 제조방법을 따르더라도 수소화 촉매를 달리하는 경우 수소화 반응 생성물 중 미반응된 잔류 i-BAL과 HPA 성분이 높아졌으며 이를 사용하여 감압 증류를 통해 NPG 제품을 분리한 결과 NPG 제품의 순도가 낮아짐을 확인할 수 있었다.

도면

도면1

