



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년12월19일
 (11) 등록번호 10-0874774
 (24) 등록일자 2008년12월11일

(51) Int. Cl.
C07C 29/74 (2006.01) *C07C 29/94* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-0078870
 (22) 출원일자 2006년08월21일
 심사청구일자 2007년03월26일
 (65) 공개번호 10-2008-0017595
 (43) 공개일자 2008년02월27일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020040055805 A
 KR100199088 B1
 JP2002128716 A

(73) 특허권자
이수화학 주식회사
 서울 서초구 반포4동 112-4
 (72) 발명자
오인철
 울산광역시 남구 신정2동 1642-5 이수화학사택 C
 동 403호
김창국
 울산광역시 남구 신정2동 1642-5 이수화학사택
 A동501호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이준혁

(54) 이소프로판올 및 고순도 노말파라핀의 동시 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이소프로판올(isopropanol) 및 고순도 노말파라핀(normal paraffin)의 동시 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 촉매 존재 하에, 수소; 아세톤(acetone); 및 불순물로 방향족 화합물을 함유한 노말파라핀(normal paraffin)의 혼합물을 수소화(hydrogenation)반응시키는 단계를 포함하는 이소프로판올 및 고순도 노말파라핀의 동시 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 제조방법은 아세톤의 수소화 반응 시 발생하는 고온의 반응열을 노말파라핀을 이용하여 효과적으로 제어함으로써 이소프로판올을 연속식 공정으로 제조함과 동시에 불순물 함량이 낮은 고순도 노말파라핀을 제조할 수 있는 장점이 있다.

(72) 발명자

이대용

울산광역시 남구 신정4동 신정현대홈타운 401동
1407호

김이호

울산 남구 신정2동 1642-5 이수사택 C동 306호

김준수

울산광역시 남구 옥동 도성가든파크 1385-4 116
동1401호

김수현

울산광역시 남구 신정2동 1642-8 이수기숙사 104호

황찬구

부산 금정구 구서2동 195-41번지 24통5반

특허청구의 범위

청구항 1

촉매 존재 하에서,

수소가 공급되는 반응기에 아세톤과 불순물로 방향족 화합물을 함유한 노말파라핀의 혼합물을 통과시켜 수소화 반응시키는 단계를 포함하고,

상기 수소화 반응단계 이후에,

수소화 반응 생성물로부터 과량의 기체를 분리시키고, 액체 반응 생성물을 수득하는 단계;

상기 액체 반응 생성물로부터 미반응 아세톤을 분리시키고, 정제된 이소프로판올 및 노말파라핀을 수득하는 단계; 및

상기 미반응 아세톤을 상기 수소화 반응 단계로 재순환시키는 단계를 더 포함하는 것인 이소프로판올 및 노말파라핀의 동시 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 혼합물은 아세톤:노말파라핀의 부피비가 1:0.1 내지 1:3인 것인 이소프로판올 및 노말파라핀의 동시 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 혼합물은 아세톤:수소의 몰비가 1:1 내지 1:3인 것인 이소프로판올 및 노말파라핀의 동시 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 노말파라핀은 탄소수 7 내지 22인 직쇄형 알칸으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것인 이소프로판올 및 노말파라핀의 동시 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 수소화 반응은 반응온도 70 내지 150 °C, 및 반응압력 10 내지 50 기압에서 수행하는 것인 이소프로판올 및 노말파라핀의 동시 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 수소화 반응은 질량공간속도(Weight Hourly Space Velocity)가 0.1 내지 5.0 hr⁻¹인 연속식(continuous type)공정인 것인 이소프로판올 및 노말파라핀의 동시 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 수소화 반응은 노말파라핀의 불순물 함유량이 97 내지 500 ppm 이하가 되도록 수행하는 것인 이소프로판올 및 노말파라핀의 동시 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 촉매는 니켈, 백금, 팔라듐, 루테튬 및 로듐으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 활성금속을 포함하는 것인 이소프로판올 및 노말파라핀의 동시 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 촉매는 알루미늄(alumina), 실리카(silica), 지르코니아(zirconia) 및 타이타니아(titania)로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 담체를 더 포함하는 것인 이소프로판올 및 노말파라핀의 동시 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 방법은 수소화 반응의 반응물에 노말파라핀을 혼합하여 반응열을 낮추는 단계를 포함하는 것인 이소프로판올의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> [산업상 이용 분야]
- <2> 본 발명은 이소프로판올 및 고순도 노말파라핀의 동시 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 아세톤의 수소화 반응 시 발생하는 고온의 반응열을 노말파라핀을 이용하여 효과적으로 제어함으로써 이소프로판올을 연속식 공정으로 제조함과 동시에 불순물 함량이 낮은 고순도 노말파라핀을 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.
- <3> [종래 기술]
- <4> 노말파라핀(normal paraffin)은 합성세제에 포함되는 직쇄형 알킬벤젠, 2차 세제용 알코올 등의 원료, 계면활성제인 파라핀 술폰산염의 원료, 및 염화파라핀의 원료로 널리 사용되는 것으로서, 상기 노말파라핀은 통상 등유(Keroscen)를 원료로 분자체(molecular sieve)를 이용하여 생산된다.
- <5> 이때, 상기 방법으로 생산된 노말파라핀에는 일반적으로 불순물인 방향족 화합물이 수백~수천 ppm(통상 800~1500 ppm)으로 포함되어 있기 때문에, 노말파라핀을 원료로 상기 제품들을 제조할 때 여러 가지 문제들이 발생할 수 있다.
- <6> 예를 들면, 노말파라핀을 사용하여 직쇄알킬벤젠을 제조할 경우, 불순물로 함유된 방향족 화합물은 탈수소 촉매에 해로운 작용을 일으켜 촉매의 활성을 저하시키고, 촉매의 수명을 단축시킬 뿐만 아니라, 방향족 화합물이 알킬화 반응에서 부산물로 전환되는 문제점이 있다. 또한, 노말파라핀을 사용하여 2차 알코올, 파라핀 술폰산 및 염화파라핀 등을 제조할 경우, 자유 라디칼 반응 과정에서 방향족 화합물이 자유 라디칼을 흡수하기 때문에 원하는 반응이 일어나지 않는 문제점이 있다.
- <7> 한편, 이소프로판올(isopropanol)은 쿠멘(cumene), 이소프로필아민, 이소프로필에테르 등의 제조 원료 및 유기용매로 사용되는 등 유기합성 분야에서 널리 사용되고 있다.
- <8> 이소프로판올의 제조방법으로는 프로필렌(propylene)을 수화(hydration) 반응시켜 제조하는 방법과, 아세톤(acetone)을 수소화(hydrogenation) 반응시켜 제조하는 방법 등이 알려져 있다.
- <9> 상기 제조방법 중, 아세톤을 수소화반응시켜 이소프로판올을 제조하는 방법은 기본적으로 발열반응이기 때문에 온도 제어에 어려움이 따르고, 온도 상승에 의한 부반응으로 부산물이 생성되어 아세톤의 전환율이 떨어질 뿐만 아니라, 반응기 내부의 온도 폭등에 따른 안전성 저하 등 여러 가지 문제점이 존재한다.
- <10> 이와 같은 반응열에 따른 문제점을 해결하기 위하여, 미국 등록특허공보 제6,930,213호는 적어도 두 개의 반응

기를 직렬로 연결하여 원료인 아세톤을 최소 2단계로 반응시키고, 생성된 이소프로판올의 일정량을 반응기 내부로 재순환시키는 이소프로판올의 제조방법을 개시하고 있다. 그러나 상기 방법은 반응열 제어를 위해 다단계로 반응시킴에 따라 반응공정 및 반응설비가 복잡하고, 이소프로판올의 재순환에 따른 부반응 및 에너지 비용이 증가하는 단점이 있다.

<11> 또한, 미국 등록특허공보 제6,878,851호는 다관형 반응기(multitubular reactor)를 도입하여 반응열을 제어하는 이소프로판올의 제조방법을 개시하고 있으나, 반응기 자체의 구조가 복잡하고, 촉매의 투입 및 제거가 어려우며, 원료를 균일하게 투입하기 어려운 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<12> 상기와 같은 문제점을 해소하기 위하여, 본 발명은 아세톤의 수소화 반응 시 발생하는 고온의 반응열을 노말파라핀을 이용하여 효과적으로 제어함으로써 이소프로판올을 연속식 공정으로 제조함과 동시에 불순물 함량이 낮은 고순도 노말파라핀을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

<13> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

<14> 촉매 존재 하에, 수소; 아세톤(acetone); 및 불순물로 방향족 화합물을 함유한 노말파라핀(normal paraffin)의 혼합물을 수소화(hydrogenation) 반응시키는 단계를 포함하는 이소프로판올 및 고순도 노말파라핀의 동시 제조 방법을 제공한다.

<15> 이하에서 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

<16> 본 발명자들은 아세톤을 이용한 이소프로판올의 제조방법에 대한 연구를 거듭하는 과정에서, 아세톤과 노말파라핀을 적정 함량으로 혼합하여 수소화할 경우 반응열 제어 효과가 우수하여 부반응을 감소시킬 수 있고, 그에 따라 연속식 대량생산 공정에의 적용이 용이할 뿐만 아니라, 불순물 함량이 낮은 고순도 노말파라핀을 동시에 제조할 수 있음을 확인하여 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

<17> 본 발명에 있어서, '고순도 노말파라핀'이란 불순물인 방향족 화합물의 함유량이 97 내지 500 ppm 이하인 노말파라핀을 의미한다.

<18> 본 발명에 따른 이소프로판올 및 고순도 노말파라핀의 제조방법은

<19> 촉매 존재 하에, 수소; 아세톤(acetone); 및 불순물로 방향족 화합물을 함유한 노말파라핀(normal paraffin)의 혼합물을 수소화(hydrogenation) 반응시키는 단계를 포함한다.

<20> 즉, 상기 단계는 수소화 반응 촉매의 존재 하에 기체인 수소와 액체인 아세톤 및 노말파라핀을 기-액 접촉반응시키는 것이다.

<21> 상기 단계의 반응 원료 중, 수소 및 아세톤은 불순물을 포함하지 않는 순수한 것을 사용하는 것이 가장 바람직하며, 불순물을 포함한 것을 사용하더라도 본 발명의 효과에 영향을 미치는 것은 아니기 때문에 이에 한정되는 것은 아니다.

<22> 예를 들면, 상기 수소는 순수한 것, 또는 메탄, 에탄, 질소 등의 불순물을 함유한 것을 사용할 수 있다. 상기 아세톤 또한 순수한 것을 사용할 수 있고, 상기 수소화 반응 후 미반응 아세톤을 회수하여 재사용할 수 있으며, 아세톤은 일반적으로 폐놀공정의 부산물에서 얻어지므로 벤젠 등 방향족 화합물을 불순물로 함유한 것을 사용할 수 있다.

<23> 상기 노말파라핀은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 탄소수 7 내지 22인 직쇄형 알칸으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 사용할 수 있다.

<24> 본 발명의 상기 수소화 반응단계에 있어서, 아세톤:노말파라핀의 부피비는 1:0.1 내지 1:3인 것이 바람직하다. 즉, 최소한의 반응열 제어 효과를 달성하기 위하여 아세톤 1 부피에 대하여 노말파라핀을 0.1 부피 이상으로 반응시키는 것이 바람직하며, 반응열 제거 효과의 상승률 및 이소프로판올의 생산성을 고려하여 아세톤 1부피에 대하여 노말파라핀을 3 부피 이하로 반응시키는 것이 바람직하다.

<25> 또한, 상기 수소화 반응은 아세톤:수소의 몰비가 1:1 내지 1:3이 되도록 하는 것이 바람직하다. 즉, 몰비가 낮을 경우 반응 전환율이 낮고 선택성이 떨어지는 점을 고려하여 아세톤:수소의 몰비는 1:1 이상인 것이 바람직

하며, 수소의 비율이 지나치게 높을 경우 이를 회수하여 재활용하는 비용이 높아져 경제성이 떨어지는 점을 고려하여 아세톤:수소의 몰비는 1:3 이하인 것이 바람직하다.

- <26> 상기 촉매는 본 발명이 속하는 기술분야에서 수소화 반응에 사용되는 통상적인 촉매를 사용할 수 있다.
- <27> 예를 들면, 상기 촉매는 니켈, 백금, 팔라듐, 루테튬 및 로듐으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 활성 금속을 포함하는 고체 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 촉매의 구조적 안정성 확보를 위하여 담체로써 알루미나(alumina), 실리카(silica), 지르코니아(zirconia) 및 타이타니아(titania)로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 더 포함하는 촉매를 사용할 수 있다.
- <28> 상기와 같은 구성을 갖는 본 발명의 제조방법은 수소화 반응을 통해 아세톤의 이소프로판올로의 전환율이 99.0% 이상인 것이 바람직하며, 동시에 제조되는 노말파라핀은 불순물(방향족 화합물)의 함유량이 97 내지 500 ppm 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다.
- <29> 한편, 본 발명에 따른 제조방법은 아세톤과 노말파라핀을 적정 함량으로 혼합하여 수소화 반응시킴에 따라 반응 열 제어 효과가 우수하여 연속식 대량생산 공정에서의 적용이 용이한 장점이 있다.
- <30> 즉, 상기 수소화 반응단계 이후에, 수소화 반응 생성물로부터 과량의 기체를 분리시키고, 액체 반응 생성물을 수득하는 단계; 상기 액체 반응 생성물로부터 미반응 아세톤을 분리시키고, 정제된 이소프로판올 및 고순도 노말파라핀을 수득하는 단계; 및 상기 미반응 아세톤을 상기 수소화 반응 단계로 재순환시키는 단계를 더 포함하도록 설계하여 이소프로판올 및 고순도 노말파라핀을 연속식(continuous type)으로 제조하는 것이 바람직하다.
- <31> 단, 상기 연속식 반응단계들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 단계들을 조합할 수 있으며, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.
- <32> 상기 연속식 공정의 바람직한 반응 조건으로는, 상기 수소화 반응단계에서 질량공간속도(Weight Hourly Space Velocity, WHSV) 0.1 내지 5.0 hr⁻¹, 반응온도 70 내지 150 °C 및 반응압력 10 내지 50 기압으로 수행하는 것이 바람직하다.
- <33> 즉, 상기 WHSV는 반응기에 투입되는 반응물의 양이 적을 경우 경제적인 생산성을 달성하기 어려우므로 0.1 hr⁻¹ 이상인 것이 바람직하며, 반응물의 전환율을 고려하여 5.0 hr⁻¹ 이하가 되도록 하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 반응온도는 최소한의 반응 활성화에너지를 공급하기 위하여 70 °C 이상인 것이 바람직하며, 온도가 높을 경우 아세톤의 분해현상 및 이소프로판올의 변형으로 부산물이 생성될 수 있으므로 150 °C 이하인 것이 바람직하다. 또한, 상기 반응압력은 최소한의 전환율을 고려하여 10 기압 이상인 것이 바람직하며, 고압을 유지시키기 위한 비용 등 반응의 경제성 및 전환율 상승효과를 고려하여 50 기압 이하인 것이 바람직하다.
- <34> 이때, 상기 연속식 공정에서 반응물의 흐름은 하단투입-상단제거(bottom-up) 방식 및 상단투입-하단제거(top-down) 방식을 모두 이용할 수 있으며, 특별히 제한되는 것은 아니다.
- <35> 이하, 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다.
- <36> 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 보다 명확하게 표현하기 위한 목적으로 기재하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 비교예에 한정되는 것은 아니다.
- <37> **실시예 1**
- <38> 직경 2.54 cm, 길이 15.24 cm인 관형 반응기에 촉매(니켈 18%, 알루미나 82%, 카타루나[KATA LEUNA]사 제조, 제품명: KL-6560) 70 g을 채우고, 반응기의 상부, 중부, 하부의 초기온도를 측정하였으며, 반응 자체의 발열을 관찰하기 위해 외부에서 열원 공급 없이 반응을 진행하였다.
- <39> 이때, 반응물인 아세톤과 노말파라핀(탄소수 10~13, 방향족 화합물 함량 912 ppm)을 각각 가압펌프를 통해 부피비가 1:0.5로 유지되도록 하였고, 질량공간속도(WHSV)=1.0 hr⁻¹의 속도로 반응기 상단으로 주입하였다. 또한, 반응물의 반응기 내 체류시간은 총 1시간으로 하였고, 아세톤과 수소의 몰비는 1:1로 유지하였으며, 반응압력은 30 기압을 유지하였다. 상기 조건으로 반응시키면서 반응기의 상부, 중부, 하부의 반응 중 최고온도를 측정하였다.
- <40> 반응 완료 후, 아세톤의 이소프로판올 전환율은 기체 크로마토그래피로 분석하였고, 노말파라핀의 방향족 화합물 함유량은 자외선 흡수 분광기로 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<41> **실시예 2 내지 6**

<42> 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 촉매의 종류, 아세톤:노말 파라핀의 부피비, 아세톤:수소의 몰비를 다르게 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

<43> **비교예 1 및 2**

<44> 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 원료로 아세톤만을 사용하고, 촉매의 종류를 다르게 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

표 1

구 분	촉매 종류	아세톤: 노말파라핀 (부피비)	아세톤 :수소 (몰비)	반응기 부위별 최고(초기) 온도(℃)			아세톤 전환율 (%)	노말파라핀의 방향족화합물 함유량(ppm)
				상 부	중 부	하 부		
실시예 1	a	1:0.5	1:1	117 (24)	103 (26)	58 (26)	99.860	164
실시예 2	a	1:1	1:1	95 (23)	79 (25)	51 (25)	99.950	223
실시예 3	b	1:0.5	1:1	134 (27)	113 (26)	72 (27)	99.460	97
실시예 4	b	1:1	1:1	103 (25)	89 (22)	62 (23)	99.870	165
실시예 5	a	1:2	1:1	82 (26)	64 (29)	44 (28)	99.910	231
실시예 6	a	1:2	1:2	79 (28)	60 (31)	41 (30)	99.996	235
비교예 1	a	-	1:1	140 (28)	132 (29)	79 (27)	98.630	-
비교예 2	b	-	1:1	179 (27)	150 (25)	123 (26)	96.980	-

<46> 주) 촉매 a: 니켈(18%)-알루미나(82%), 카타루나(KL-6560)

<47> 촉매 b: 니켈(28%)-알루미나(72%), 카타루나(KL-6564)

<48> 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 6은 아세톤과 노말파라핀을 혼합하여 반응시킴에 따라 아세톤만 반응시킨 비교예 1 및 2에 비하여 반응열이 최소 20 ℃ 이상 감소하여 반응열 제어에 유리하였다. 또한, 실시예 1 내지 6은 아세톤의 이소프로판올 전환율이 99.0 % 이상으로 우수하였으며, 불순물 함유량이 250 ppm 이하인 고순도 노말파라핀을 동시에 얻을 수 있음을 알 수 있다.

발명의 효과

<49> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 이소프로판올 및 고순도 노말파라핀의 동시 제조방법은 아세톤의 수소화 반응 시 발생하는 고온의 반응열을 노말파라핀을 이용하여 효과적으로 제어함으로써 이소프로판올을 연속식 공정으로 제조함과 동시에 불순물 함유량이 낮은 고순도 노말파라핀을 제조할 수 있는 장점이 있다.