

명세서

발명의 명칭: 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 장치 및 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 장치 및 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 반응 원료에 포함된 할로젠 산을 흡착제로 흡착 및 제거한 후, 상기 반응 원료를 반응기로 재투입시켜 연속적으로 폴리부텐을 제조하는 장치 및 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 폴리부텐은 일반적으로 나프타의 분해 과정에서 파생되는 탄소수 4(C4)의 올레핀 성분을 프리델-크래프트형 촉매(Friedel-Craft type catalyst)를 사용하여 중합한 것으로서, 수평균 분자량(Mn)은 약 300 내지 5,000이다. 사용되는 원료로는, C4 원료 중 1,3-부타디엔을 추출하고 남은 C4 잔사유-1(C4 raffinate-1)이 있으며, 여기에는 이소부탄(isobutane), 노르말부탄(normalbutane)의 파라핀류와 1-부텐(1-butene), 2-부텐(2-butene), 이소부텐(isobutene) 등의 올레핀이 포함되어 있고, 상기 C4 잔사유-1의 올레핀 성분 중 대략 30 내지 50 중량%의 함량을 차지하는 상기 이소부텐의 반응성이 가장 높기 때문에, 생성되는 폴리부텐은 주로 이소부텐 단위로 이루어진다. 또한, 폴리부텐은 원유 정제 과정에서 파생되는 C4 혼합물인 부탄-부텐 유분(B-B유분)으로도 중합이 가능하며, 순수한 이소부텐을 부탄류의 용매로 희석하여 사용할 수도 있다.

[4]

- [5] 상기 폴리부텐은 분자량의 증가에 따라 점도가 높아지는데, 100 °C에서 대략 4 내지 40,000 cSt(centi-stocks)의 점도를 가진다. 또한, 폴리부텐은 300 °C 이상의 온도에서 잔류물을 남기지 않고 열 분해되며, 측쇄 알킬 구조로 이루어져 윤활유나 연료에 대한 용해성이 크기 때문에, 엔진오일에 첨가되어 내마모제(anti-scuff agent) 또는 점도 지수 개선제(viscosity index improver)로 사용되거나, 자동차 등 내연기관의 연료에 혼합하여 청정제로 사용되기도 한다.

[6]

- [7] 종전에는 폴리부텐이 점착제, 접착제 및 절연유에 주로 사용되었으므로 반응성이 낮은 제품이 선호되었으나, 최근에는 폴리부텐에 극성기를 도입하여, 연료 청정제나 윤활유 첨가제로서의 이용이 증가하면서 반응성이 높은 폴리부텐의 수요가 꾸준히 증가하고 있다. 따라서, 점착제, 접착제 및 절연유 등에는 비반응성 폴리부텐(통상, "일반 폴리부텐"이라 하며, 본 명세서에서도 필요에 따라 "일반 폴리부텐"이라 한다.)이 이용되고, 반응성을 이용하여 극성기의 도입이 가능한 고반응성 폴리부텐 및 중반응성 폴리부텐("중간

비닐리덴 폴리부텐"이라고도 한다.)은 연료 청정제나 윤활유 첨가제에 주로 이용되고 있다. 극성기를 도입하여 얻을 수 있는 제품에 많이 이용되는 것에는, 가열에 의한 고반응성 폴리부텐 말단의 이중결합과 무수말레인산의 반응으로 제조되는 폴리이소부테닐숙신산무수물(PIBSA) 및 페놀류와 중반응성 폴리부텐의 매니치 반응(Manich Reaction)을 통해 제조되는 알킬 페놀류(폴리부테닐페놀 등)가 있으며, 기능성 폴리머라는 장점이 있다. 대부분의 윤활유 첨가제나 연료 청정제가 제조될 시 중간체로 상기 PIBSA를 이용하는데, PIBSA의 제조에 이용되는 폴리부텐의 이중결합이 폴리부텐의 말단에 위치할 경우, 높은 수율로 PIBSA가 얻어지지만, 상기 이중결합이 폴리부텐의 내부에 위치하고, 특히 이중결합에 치환되어 있는 알킬기의 수가 많을수록 입체적 장애로 인한 낮은 반응성으로 PIBSA의 수율이 감소하게 된다.

[8]

[9] 분자의 말단에 이중결합이 생성되고 고분자 중합이 종결되는 것은 통상적인 화학반응 이론에 반하는 화합물의 생성을 의미하는 만큼, 생성되기 어려운 고반응성 폴리부텐 및 중반응성 폴리부텐을 제조하기 위해서는, 촉매의 선택 및 조촉매 체계의 구성이 가장 중요하며, 반응온도의 조건이나 촉매의 세기 등 여러 변수들을 조절해야 한다.

[10]

[11] 고반응성 폴리부텐이 사용되기 전에는 일반 폴리부텐, 즉, 비반응성 폴리부텐으로 PIBSA를 제조하였는데, 비반응성 폴리부텐의 반응성을 높이는 하나의 방법으로서, 염소 기체를 이용한 염소화반응(chlorination reaction)으로 폴리부텐을 염소화 한 다음, 무수말레인산과 반응하여 PIBSA를 제조하고, 아민류를 첨가 및 반응시켜 최종 제품을 완성하는 것이다. 그러나 이 경우에는, 반응기의 부식 방지를 위한 비용이 많이 소요될 뿐만 아니라, 미반응의 염소 기체를 중화하기 위하여 다량의 염기 용액을 사용해야 하는 등, 경제적으로나 환경적으로 바람직하지 못하다. 또한, 염소 함량이 증가된 염소화반응에 의해 생성된 PIBSA에 아민류를 첨가하여 제조된 최종 제품을 연료 첨가제 등으로 사용하면, 자동차 엔진 등 내연기관의 부식 및 염소의 배기가스로의 배출 등을 유발하는 문제들이 발생하기 때문에, 고반응성 폴리부텐을 이용한 윤활유 첨가제 및 연료 청정제를 제조하는 방법으로 개선되고 있다. 비반응성 폴리부텐에서 상기 윤활유 첨가제나 연료 청정제에 사용되는 고반응성 폴리부텐으로의 진화는, 한 단계의 반응을 줄이는 프로세스 개선 및 독성의 염소 가스(Cl_2 gas) 배제가 가능한 환경 친화적인 것이라 할 수 있다.

[12]

[13] 비반응성 폴리부텐은, 화학적 안정성(무반응성), 열 안정성, 수분 차단성, 점착성 및 접착성 등이 요구되는 점착제, 접착제, 실런트, 윤활유 첨가제 및 절연유 등에 다양하게 이용되는 등, 상기 고반응성 폴리부텐, 중반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐은 각각의 용도에 맞게 사용되고 있다.

[14]

[15] 미국특허등록 4,605,808호, 5,068,490호, 5,191,044호, 5,408,018호, 5,962,604호, 6,300,444호는, 삼불화붕소 또는 삼불화붕소의 착화합물을, 물, 에테르 및 알코올 등의 조촉매와 함께 사용하여, 비닐리덴 함량이 70% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상 함유하는 고반응성 폴리부텐을 제조하는 방법에 대하여 개시하고 있다. 미국특허등록 7,037,999 B2호는, 비닐리덴 함량이 70% 미만이며 테트라 위치의 이중결합이 10% 미만으로 포함된 중반응성 폴리부텐 및 이에 대한 제조방법을 개시하고 있으며, 대한민국 특허등록 10-0787851호는, 테트라 위치의 이중결합이 나타내는 장점, 경제적인 관점에서 폴리부텐을 효과적으로 제조하는 방법 및 중반응성 폴리부텐의 제조방법을 개시하고 있다. 또한, 미국특허등록 6,518,373호는, 본 발명과 유사한 기술을 나타낸 것으로서, 그 방법을 설명하면, 삼불화붕소 및 1종 이상의 조촉매를 포함하는 촉매 하에서, 불활성 유기용매로 희석된 이소부텐을 중합하여 반응물을 연속적으로 배출한다. 상기 배출된 반응물로부터 상기 촉매를 분리 또는 불활성화시킨 후, 용매 및 전환되지 않은 이소부텐을 증류시켜 중합반응기로 재순환시켜야 하는데, 이 때, 물로 여러 차례 세정하고 건조시켜 상기 용매 및 전환되지 않은 이소부텐 내에 존재하는 할로젠 산 및 불순물을 제거함으로써, 원료의 재순환이 가능해짐과 동시에, 폴리부텐을 연속적으로 제조할 수 있는 것이다. 그러나 한 번 이상 물로 씻기 위해서는, 상기 불활성 유기용매, 전환되지 않은 이소부텐의 혼합물 및 물을 혼합하기 위한 혼합 탱크(mixing Tank)와, 물층과 유기층을 분리하기 위한 층 분리 탱크(settler)가 동시에 필요하게 되므로, 만일 여러 단계로 구축된다면 많은 투자비용이 소요되는 단점 및 다량의 물을 사용하게 되는 문제점 등이 발생하게 된다.

[16]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[17] 본 발명의 목적은, 원료의 재순환 장치로 원료 내 불순물을 제거하여 원료를 중합반응기로 재순환시킴에 따라, 폴리부텐을 연속적으로 제조할 수 있는 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 장치 및 방법을 제공하는 것이다.

[18] 본 발명의 다른 목적은, 상기 원료의 재순환으로 최소량의 원료(단위 원료량)만을 사용하여, 폴리부텐 생산량을 높일 수 있는 원료의 재순환 장치 및 방법을 제공하는 것이다.

[19]

과제 해결 수단

[20] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 촉매와 불활성 유기용매에 희석된 반응 원료가 공급 및 중합되어 반응물을 생성하는 반응기; 상기 반응물로부터 촉매 성분을 제거하고 중화하는 중화 및 수세조; 상기 반응물을 유기화합물 및

물로 분리하는 분리조; 상기 유기화합물 중 미반응 원료 및 불활성 유기용매를 증류시키는 C4 증류탑; 및 상기 증류된 미반응 원료 및 불활성 유기용매에 포함된 할로젠 산을 흡착제로 제거하는 불순물 흡착탑을 포함하는, 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 장치를 제공한다.

[21]

[22] 또한, 본 발명은, 축매 및 불활성 유기용매에 희석된 반응 원료가 반응기에 공급 및 중합되어 반응물을 생성하는 단계; 상기 반응물로부터 축매를 제거하고 중화하는 단계; 상기 축매가 제거된 반응물을 유기화합물 및 물로 분리하는 단계; 상기 유기화합물을 가열한 후 미반응 원료 및 불활성 유기용매를 증류시키는 단계; 상기 증류된 미반응 원료 및 불활성 유기용매에 포함된 할로젠 산을 흡착제로 제거하는 단계 및 상기 할로젠 산이 제거된 미반응 원료 및 불활성 유기용매를 다시 반응기에 공급하는 단계를 포함하는, 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 방법을 제공한다.

[23]

발명의 효과

[24] 본 발명에 따른 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 장치 및 방법은, 원료를 재순환시킴으로써 최소량의 원료만을 사용할 수 있고, 그에 따라, 폴리부텐의 생산 수율을 극대화시켜 제조 원가를 절감할 수 있다. 예를 들어, 10만 톤의 이소부텐 원료로 약 7만5천 톤의 폴리부텐을 제조할 수 있는 것을, 본 발명인 원료의 재순환 장치 및 방법을 이용하면, 약 20%의 수율 향상으로 약 9만 톤의 폴리부텐을 제조할 수 있는 것이다. 이와 동시에, 약 20%의 제조 원가 절감 효과는 물론, 세계 시장에서의 제품 경쟁력을 높일 수 있으며, 그에 따라, 수익 증대를 가져올 수 있다.

[25]

도면의 간단한 설명

[26] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 장치를 보여주는 개략도.

[27]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[28] 이하, 첨부한 도면을 참조하여, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

[29] 본 발명에 따른 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 장치는, 도 1에 도시된 바와 같이, (a) 반응기(10), (b) 중화 및 수세조(20), (c) 분리조(30), (d) C4 증류탑(40) 및 (e) 불순물 흡착탑(42)을 포함하고, 필요에 따라, 수분제거탑(44), LP(light polymer) 증류탑(50)을 더욱 포함한다.

[30]

[31] 상기 (a) 반응기(10)는, 축매주입라인으로 공급되는 축매와, 원료주입라인으로 공급되는 불활성 유기용매에 희석된 이소부텐 등의 반응 원료가 공급 및

중합되어 반응물을 생성하는 곳으로서, 상기 반응기(10)의 하부를 통해 배출되는 반응물은, 상기 중화 및 수세조(20)로 공급된다.

[32]

[33]

상기 촉매는 주촉매, 조촉매 및 보조 조촉매로 구성되며, 상기 주촉매로서 산물화물소, 산염화물미분 및 염화아연 등의 루이스산, 상기 조촉매로서 물 또는 알코올 화합물, 상기 보조 조촉매로서 알킬에테르 화합물을 포함하는 것으로서, 상기 주촉매는, 물상적인 프리델크라프트 형태의 촉매를 제한없이 사용할 수 있는 것으로서, 상기 산물화물소, 산염화물소, 산염화물미분 및 염화아연 등의 루이스산을 사용할 수 있으나, 판단 비터리덴의 생성 유도가 우수하며, 상업적 목적으로도 유리한 상기 산물화물소의 사용이 가장 바람직하다. 상기 산물화물소의 함량은, 이소부텐 100 중량부에 대하여, 0.05 내지 1 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량부, 더욱 바람직하게는 0.15 내지 0.95 중량부가 되도록 한다.

[34]

[35]

상기 조촉매(cocatalyst)는, 반응에 필수적인 것으로서, 반응 개시(initiation)를 위한 양성자(H⁺) 주개로 작용하며, 물 또는 탄소수 1 내지 4의 알코올 화합물을 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 알코올 화합물은, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 알코올(이소프로판올), 부탄올 및 이소부탄올 등을 예시할 수 있다. 또한, 상기 보조 조촉매는, 상기 조촉매에 의해 생성된 양성자를 안정화하고 반응성(reactivity)을 조절하기 위한 것으로서, 탄소수 2 내지 10의 알킬에테르(R₁-O-R₂)를 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 알킬에테르는, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 이소프로필 sec-부틸에테르, sec-부틸에테르, 이소아릴에테르, 이소프로필 이소아릴에테르 및 sec-부틸 이소아릴에테르 등을 예시할 수 있다.

[38]

[39]

한편, 촉매의 주입은, 제품의 품질 조절 조전에 용이한 형태로의 주입이 바람직하며, 상기 주촉매, 조촉매 및 보조 조촉매의 혼합물인 작물 상태로의 주입 또는 상기 주촉매, 조촉매 및 보조 조촉매를 개별로 주입 등, 선택적인 주입이 가능하다. 상기 폴리부텐을 제조하기 위해 사용되는 반응 원료는, 이소부텐을 10 중량% 이상, 바람직하게는 25 내지 70 중량%를 포함하는 것으로서, 예를 들면, 순수한 이소부텐을 불활성 유기용매로 희석하여 사용이 가능하다. 상기 불활성 유기용매로는 이소부텐, 노르말펜탄, 이소펜탄 및 헥산류가 가능한데, 상기 이소부텐과 비점이 유사하여 증류 후 재순환이 쉬운 이소부텐 및 노르말펜탄을 사용하는 것이 바람직하다.

[42]

[43]

다음으로, 상기 (b) 중화 및 수세조(20)는, 상기 반응기(10)에서 배출된 반응물에

상기 반응기(10) 및 중화 및 수세조(20) 사이의 이동 라인에서 투입되는 물 및 중화제를 첨가하여 상기 반응물로부터 촉매 성분을 제거하고 중화하는 곳으로서, 수세를 하여 상기 반응물 내의 불순물을 제거하게 된다. 촉매 제거 및 중화된 상기 반응물은, 상기 중화 및 수세조(20)의 측면으로 배출하여 하기할 분리조(30)로 공급된다.

[44]

[45] 상기 (c) 분리조(30)는, 층 분리 원리를 이용하여, 상기 반응물을 유기화합물 및 물로 분리하는 곳으로서, 상기 중화 및 수세조(20)에서 수세된 촉매 성분을 포함한 물(폐수)은 상기 분리조(30)의 하부로 배출되며, 상기 반응물 중 촉매를 제거하고 남은 유기화합물은 상기 분리조(30)의 상부로 배출된다.

[46]

[47] 상기 (d) C4 증류탑(40)은, 상기 분리조(30)에서 투입된 유기화합물 중, 미반응 이소부텐 등의 원료 및 불활성 유기용매를 증류시켜 상기 C4 증류탑(40)의 상부를 통해 상기 불순물 흡착탑(42)으로 공급하며, 잔여 유기화합물은 상기 C4 증류탑(40)의 하부로 배출되어 상기 LP(light polymer)증류탑(50)으로 투입한다.

[48]

[49] 본 발명의 상기 (e) 불순물 흡착탑(42)은, 상기 C4 증류탑(40)에서 들어오는 상기 증류된 미반응 이소부텐 등의 원료 및 불활성 유기용매에 포함된 할로젠 산을 상기 불순물 흡착탑(42)에 충전된 흡착제로 제거하여 반응 원료를 재순환시킬 수 있는 곳으로, 상기 할로젠 산이 제거된 미반응 이소부텐 등의 원료 및 불활성 유기용매를 상기 불순물 흡착탑(42)의 상부로 배출하여, 선택적 장치인 상기 수분제거탑(44) 또는 상기 원료주입라인으로 공급한다. 상기 할로젠 산의 할로젠 원소는 삼불화붕소(BF_3) 등의 주촉매에 포함된 것이며, 상기 할로젠 산은, 중합 반응 후 촉매의 킬링(비활성화) 과정에서 발생하는 HX 형태로서, 불산(HF)이나 염산(HCl) 등을 예로 들 수 있다.

[50]

[51] 상기 불순물 흡착탑(42)에 충전된 흡착제의 예로는, 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 산화칼슘(CaO), 탄산칼슘(CaCO_3), 염화칼슘(CaCl_2), 수산화칼륨(KOH), 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산수소칼륨(KHCO_3), 염화칼륨(KCl), 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 탄산수소나트륨(NaHCO_3), 고체 실리카류(solid silica), 고체 알루미나류(solid alumina), 레진에 아민기가 붙어 있는 음이온 교환 수지 및 레진에 술폰기가 붙어 있는 양이온 교환 수지 등이 있으며, 그 중 할로젠 이온(X^-), 예를 들면, 불소이온(F^-)을 흡착한 후, 물에 불용성인, 수산화칼슘, 산화칼슘, 탄산칼슘, 염화칼슘, 고체 실리카류, 고체 알루미나류 및 레진류 등의 사용이 바람직하다.

[52]

[53] 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 95 mm이다. 직경이 0.1 mm 보다 작은, 미세 분말 입자의 경우는 관형 고정층 반응기에 적용하기 어려울 수 있으며, 직경이 100 mm를 초과하는 입자의 경우는 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.

[54]

[55] 필요에 따라, 더욱 포함될 수 있는 상기 수분제거탑(44)은, 상기 불순물 흡착탑(42)으로부터 공급되는 상기 미반응 이소부텐 등의 원료 및 불활성 유기용매의 수분을 제거할 수 있는 곳으로, 상기 수분이 제거된 미반응 이소부텐 등의 원료 및 불활성 유기용매는 다시 상기 원료주입라인으로 투입된다. 또한, 상기 LP 증류탑(50)은, 상기 C4 증류탑(40)에서 온 상기 잔여 유기화합물 중 LP(light polymer)를 증류시켜 폴리부텐을 얻는 곳으로, 상기 증류된 LP(light polymer)는 상기 LP 증류탑(50)의 상부로 배출 및 회수하며, LP를 제거하고 남은 폴리부텐은 상기 LP 증류탑(50)의 하부로 내보내어 제품 탱크에 저장한다.

[56]

[57] 다음으로, 도 1을 참조하여, 본 발명에 따른 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 방법을 설명한다. 하기할 상세한 제조 방법에 있어 참고될 도 1은, 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 방법 중 하나일 뿐, 본 발명의 모든 것을 포함하지는 않는다.

[58]

[59] 본 발명에 따른 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 방법은, 촉매 및 불활성 유기용매에 희석된 반응 원료가 반응기에 공급 및 중합되어 반응물을 생성하는 단계, 상기 반응물로부터 촉매를 제거하고 중화하는 단계, 상기 촉매가 제거된 반응물을 유기화합물 및 물로 분리하는 단계, 상기 유기화합물을 가열한 후 미반응 원료 및 불활성 유기용매를 증류시키는 단계, 상기 증류된 미반응 원료 및 불활성 유기용매에 포함된 할로젠 산을 흡착제로 제거하는 단계 및 상기 할로젠 산이 제거된 미반응 원료 및 불활성 유기용매를 다시 반응기에 공급하는 단계를 포함한다.

[60]

[61] 상기 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 방법을 상세히 설명하면, 주촉매, 조촉매 및 보조 조촉매와, 불활성 유기용매에 희석된 이소부텐 등의 반응 원료가 반응기(10)로 공급 및 중합되어 반응물이 생성되며, 이 때, 반응 온도, 촉매 세기, 반응 후의 이소부텐 함량 등을 조절하여, 제품 분자량 및

비닐리덴 함량 등을 결정한다. 상기 반응기(10)에서 배출된 반응물에, 상기 반응기(10)와 중화 및 수세조(20) 사이의 이동 라인에서 투입되는 물 및 중화제를 첨가한 후, 수세를 통하여 상기 반응물로부터 촉매 성분을 제거하고 중화하여 상기 반응물 내의 불순물을 제거하게 된다. 분리조(30)로 이송된 상기 반응물은, 층 분리 원리를 이용하여 유기화합물 및 물(폐수)로 분리시킨 후, 촉매 성분을 포함한 상기 물(폐수)은 폐수 처리되며, 상기 유기화합물은 C4 증류탑(40)으로 배출된다. 상기 C4 증류탑(40)에서는, 상기 분리조(30)에서 투입된 상기 유기화합물을 가열하여, 상기 유기화합물 중 미반응 이소부텐 등의 원료 및 불활성 유기용매를 증류시켜 불순물 흡착탑(42)으로 보내고, 잔여 유기화합물은 LP(light polymer) 증류탑(50)으로 보낸다. 다음으로, 반응 원료를 재순환시키기 위해, 상기 불순물 흡착탑(42)에서는, 상기 C4 증류탑(40)에서 들어오는 상기 증류된 미반응 이소부텐 등의 원료 및 불활성 유기용매에 포함된 할로겐 산을 상기 불순물 흡착탑(42)에 충전된 흡착제로 흡착 및 제거한다. 상기 할로겐 산이 제거된 미반응 이소부텐 등의 원료 및 불활성 유기용매는, 선택적 장치인 수분제거탑(44) 또는 원료주입라인을 통해 반응기로 다시 공급되어, 폴리부텐을 연속적으로 제조하게 된다.

[62]

[63] 필요에 따라 더욱 포함할 수 있는, 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 방법을 설명하면, 상기 수분제거탑(44)에서는, 상기 불순물 흡착탑(42)으로부터 공급되는 상기 미반응 이소부텐 등의 원료 및 불활성 유기용매의 수분을 제거하며, 상기 수분이 제거된 미반응 이소부텐 등의 원료 및 불활성 유기용매는 다시 원료주입라인을 통해 반응기로 투입되어 연속적인 중합을 하게 된다. 또한, LP 증류탑(50)에서는, 상기 C4 증류탑(40)에서 온 상기 잔여 유기화합물 중 LP(light polymer)는 증류시켜 배출 및 회수하며, LP를 제거하고 남은 폴리부텐은 제품 탱크에 저장한다.

[64]

[65] 한편, 상기 폴리부텐은, 고반응성 폴리부텐, 중반응성 폴리부텐 및 일반 폴리부텐(이하, 비반응성 폴리부텐)으로 분류되는 것으로서, 상기 고반응성 폴리부텐은 분자 말단의 비닐리덴 함량이 70%를 초과하는, 바람직하게는 71 내지 99%, 더욱 바람직하게는 75 내지 95%, 가장 바람직하게는 80 내지 95%이고, 상기 중반응성 폴리부텐은 분자 말단의 비닐리덴 함량이 40 내지 70%, 바람직하게는 41 내지 69%, 더욱 바람직하게는 45 내지 65%이다. 상기 비반응성 폴리부텐은 분자 말단의 비닐리덴 함량이 40% 미만, 바람직하게는 1 내지 39%, 더욱 바람직하게는 5 내지 35%이다. 또한, 중합에 따라 제조된 상기 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐은 통상적으로 300 내지 5,000의 수평균 분자량(Mn)을 가진다.

[66]

[67] 상기 고반응성 폴리부텐 및 중반응성 폴리부텐의 중합은, 통상의 반응

조건에서 수행될 수 있으며, 예를 들면, -40 내지 20°C, 바람직하게는 -35 내지 10°C의 온도에서, 반응 원료가 액체 상태를 유지할 수 있도록 3 kg/cm² 이상, 바람직하게는 3.5 내지 10 kg/cm²의 압력으로, 5 내지 100분, 바람직하게는 10 내지 45분의 체류 시간 동안 반응시키는 것이 경제적이다. 또한, 폴리부텐 중합 시 이소부텐의 전환율은 70% 이상, 바람직하게는 80 내지 95%가 되도록 한다.

[68]

상기 비반응성 폴리부텐의 중합은, 물상의 반응 조건에서 수행될 수 있으며, 예를 들면, -20 내지 60°C, 바람직하게는 -10 내지 40°C의 온도에서, 반응 원료가 액체 상태를 유지할 수 있도록 3 kg/cm² 이상, 바람직하게는 3.5 내지 10 kg/cm²의 압력으로, 5 내지 100분, 바람직하게는 10 내지 45분의 체류 시간 동안 반응시키는 것이 경제적이다. 또한, 폴리부텐 중합 시 이소부텐의 전환율은 70% 이상, 바람직하게는 90 내지 95%가 되도록 한다.

[70]

이와 상충한 바와 같이, 본 발명의 제조방법으로 폴리부텐을 제조하면, 반응 원료인 이소부텐이 재순환하고, 그에 따라, 연속적인 중합을 함으로써, 첫 반응 개시에 참여한 원료의 손실이 거의 없게 된다. 상기 이소부텐은, 폴리부텐 이외에도, 화합물의 옥탄가를 향상시키는 메틸터셔리부틸에테르(MTBE), 화학 약품인 터셔리부탄올(t-Butanol), 자동차 타이어 및 고무산업에 사용되는 이소프렌이소부테라버(IIR) 등의 제조 원료로 널리 사용되는 만큼 그 양의 부족으로 가격이 지속적으로 상승하는 추세이므로, 본 발명에 의해 생산 수율을 향상시키는 것은, 부족한 원료를 효율적으로 사용할 수 있는 큰 장점이라 할 수 있다.

[72]

발명의 실시를 위한 형태

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

[74]

[실시예 1] 불순물 함량탐으로 원료를 재순환시킬 시, 분자량이 2,300인 고반응성 폴리부텐의 중합

[75]

반응기 온도를 -27°C로 유지하면서, 이소프로판올(조축매)/산물화물소(주축매)의 물비를 1.5가 되도록 만든 착물 축매와, 물화성 유기용매인 노르말부탄으로 50 중량%가 되도록 조절한 이소부텐을 반응기에 주입하여 중합하였다. 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm² 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 축매량은 산물화물소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.27 중량부가 되도록 주입하였다. 180분이 경과된 후, 반응기에서 배출된 반응물은 5 중량%의

[76]

가성 소다 용액(중화제)과 혼합된 후, 중화 및 수세조로 이동되어 중합을 중지하고 촉매를 제거하였다. 이어서, 분리조로 이송된, 제거된 촉매를 포함한 폐수는, 상기 분리조의 하부로 배출 및 제거하였으며, 상기 반응물 중 촉매를 제거하고 남은 유기화합물은 상기 분리조의 상부로 분출된 후 C4 증류탑으로 투입되었다. 상기 C4 증류탑으로 투입된 상기 유기화합물을 100 °C로 가열하고, 상기 유기화합물 중 미반응 이소부텐 및 노르말부탄을 약 14:86의 무게비로 증류시켜, 상기 C4 증류탑의 상부를 통해 불순물 흡착제인 수산화칼슘이 충전되어 있는 불순물 흡착탑으로 이송하였다. 상기 불순물 흡착탑에서 할로겐 산이 제거된 상기 미반응 이소부텐 및 노르말부탄은, 수분제거탑에서 수분이 제거된 후 원료주입라인을 통해 반응기로 재 공급되었다. 상기 C4 증류탑의 하부를 통해 LP 증류탑으로 투입된 잔여 유기화합물은, 230 °C, 25 torr 조건으로 체류시간 30분 동안 가열되어 LP를 상기 LP 증류탑 상부로 증류 배출 및 회수하고, 고반응성 폴리부텐은 상기 LP 증류탑 하부로 배출하여 제품 탱크에 저장하였다. 반응 경과 180분 후부터 1 kg의 순수한 이소부텐 주입량에 대한 상기 고반응성 폴리부텐의 생성량은 951g(수율=95.1%)이었으며, 상기 고반응성 폴리부텐의 분자량 및 다분산도(Polydispersity)를 GPC(gel permeation chromatography)로 측정하였고, C13-NMR을 이용하여 상기 고반응성 폴리부텐 내의 비닐리덴을 분석한 결과, 비닐리덴의 함량은 87.5%였다(Mn(수평균 분자량)=2,370, Pd(다분산도)=1.81).

[77]

[78] [실시예 2] 불순물 흡착탑으로 원료를 재순환시킬 시, 분자량이 1,000인 고반응성 폴리부텐의 중합

[79] 반응기 온도를 -17 °C로 유지하면서, 이소프로판올/삼불화붕소의 몰비를 1.75가 되도록 만든 착물 촉매와, 불활성 유기용매인 노르말부탄으로 50 중량%가 되도록 조절한 이소부텐을 반응기에 주입하여 중합하였다. 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm² 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.33 중량부가 되도록 주입하고, C4 증류탑으로 투입된 유기화합물 중 미반응 이소부텐 및 노르말부탄을 약 12:88의 무게비로 증류시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 반응 경과 180분 후부터 1kg의 순수한 이소부텐 주입량에 대한 고반응성 폴리부텐의 생성량은 938g(수율=93.8%)이었으며, 상기 고반응성 폴리부텐 내의 비닐리덴 함량은 89.2%였다(Mn=960, Pd=1.31).

[80]

[81] [실시예 3] 불순물 흡착탑으로 원료를 재순환시킬 시, 분자량이 750인 고반응성 폴리부텐의 중합

[82] 반응기 온도를 -12 °C로 유지하면서, 이소프로판올/삼불화붕소의 몰비를 1.8이 되도록 만든 착물 촉매와, 불활성 유기용매인 노르말부탄으로 50 중량%가

되도록 조절한 이소부텐을 반응기에 주입하여 중합하였다. 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm² 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.4 중량부가 되도록 주입하고, C4 증류탑으로 투입된 유기화합물 중 미반응 이소부텐 및 노르말부탄을 약 12:88의 무게비로 증류시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 반응 경과 180분 후부터 1kg의 순수한 이소부텐 주입량에 대한 고반응성 폴리부텐의 생성량은 926g(수율=92.6%)이었으며, 상기 고반응성 폴리부텐 내의 비닐리텐 함량은 88%였다(Mn=780, Pd=1.24).

[83]

[84] [비교예 1] 불순물 흡착탑 없이 원료를 재순환시킬 시, 분자량이 2,300인 고반응성 폴리부텐의 중합

[85] 반응기 온도를 -27 °C로 유지하면서, 이소프로판올/삼불화붕소의 몰비를 1.6이 되도록 만든 착물 촉매와, 불활성 유기용매인 노르말부탄으로 50 중량%가 되도록 조절한 이소부텐을 반응기에 주입하여 중합하였다. 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm² 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.27 중량부가 되도록 주입하고, C4 증류탑으로 투입된 유기화합물 중 미반응 이소부텐 및 노르말부탄을 약 15:85의 무게비로 증류시킨 후, 불순물 흡착탑을 통과시키지 않고, 직접 수분제거탑으로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 반응 경과 180분 후부터 1kg의 순수한 이소부텐 주입량에 대한 고반응성 폴리부텐의 생성량은 949g(수율=94.9%)이었으며, 상기 고반응성 폴리부텐 내의 비닐리텐 함량은 78.8%였다(Mn=2,320, Pd=1.84).

[86]

[87] [비교예 2] 원료를 재순환시키지 않았을 시, 분자량이 2,300인 고반응성 폴리부텐의 중합

[88] 반응기 온도를 -27 °C로 유지하면서, 이소프로판올/삼불화붕소의 몰비를 1.6이 되도록 만든 착물 촉매와, 불활성 유기용매인 노르말부탄으로 50 중량%가 되도록 조절한 이소부텐을 반응기에 주입하여 중합하였다. 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm² 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.27 중량부가 되도록 주입하고, C4 증류탑으로 투입된 유기화합물 중 미반응 이소부텐 및 노르말부탄을 약 14:86의 무게비로 증류시킨 후, 재순환시키지 않고 회수한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 반응 경과 180분 후부터 1kg의 순수한 이소부텐 주입량에 대한 고반응성 폴리부텐의 생성량은 722g(수율=72.2%)이었으며, 상기 고반응성 폴리부텐 내의 비닐리텐 함량은 87.6%였다(Mn=2,370, Pd=1.85).

[89] [90] [91]

[비교예 3] 불순물 함작탐 없이 원료를 재순환시킬 시, 분자량이 1,000인

고반응성 폴리부테의 중합

[91] 반응기 온도를 -17°C로 유지하면서, 이소프로판올/삼불화붕소의 물비를 1.6이

되도록 만든 착물 촉매와, 불활성 유기용매인 노르판부탄으로 50 중량%가

되도록 조절한 이소부텐을 반응기에 주입하여 중합하였다. 원료가 액상을

유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm² 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은

45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여

0.33 중량부가 되도록 주입하고, C4 증류탑으로 투입된 유기화합물 중 미반응

이소부텐 및 노르판부탄을 약 12:88의 무게비로 증류시킨 후, 불순물 함작탐을

통과시키지 않고, 직접 수분제거탑으로 투입한 것을 제외하고는 상기 원시에

1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 반응 경과 180분 후부터 1kg의 순수한

이소부텐 주입량에 대한 고반응성 폴리부테의 생성량은

935g(수율=93.5%)이었으며, 상기 고반응성 폴리부텐 내의 비닐리덴 함량은

79.7%였다(Mn=970, Pd=1.3).

[92]

[93]

[비교예 4] 원료를 재순환시키지 않았을 시, 분자량이 1,000인 고반응성

폴리부테의 중합

[94] 반응기 온도를 -17°C로 유지하면서, 이소프로판올/삼불화붕소의 물비를 1.6이

되도록 만든 착물 촉매와, 불활성 유기용매인 노르판부탄으로 50 중량%가

되도록 조절한 이소부텐을 반응기에 주입하여 중합하였다. 원료가 액상을

유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm² 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은

45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여

0.33 중량부가 되도록 주입하고, C4 증류탑으로 투입된 유기화합물 중 미반응

이소부텐 및 노르판부탄을 약 12:88의 무게비로 증류시킨 후, 재순환시키지 않고

회수한 것을 제외하고는 상기 원시에 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다.

반응 경과 180분 후부터 1kg의 순수한 이소부텐 주입량에 대한 고반응성

폴리부테의 생성량은 714g(수율=71.4%)이었으며, 상기 고반응성 폴리부텐 내의

비닐리덴 함량은 88.8%였다(Mn=970, Pd=1.34).

[95]

[96]

[비교예 5] 불순물 함작탐 없이 원료를 재순환시킬 시, 분자량이 750인

고반응성 폴리부테의 중합

[97] 반응기 온도를 -12°C로 유지하면서, 이소프로판올/삼불화붕소의 물비를 1.6이

되도록 만든 착물 촉매와, 불활성 유기용매인 노르판부탄으로 50 중량%가

되도록 조절한 이소부텐을 반응기에 주입하여 중합하였다. 원료가 액상을

유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm² 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은

45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여

0.4 중량부가 되도록 주입하고, C4 증류탑으로 투입된 유기화합물 중 미반응

이소부텐 및 노르말부탄을 약 12:88의 무게비로 증류시킨 후, 불순물 흡착탑을 통과시키지 않고, 직접 수분제거탑으로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 반응 경과 180분 후부터 1kg의 순수한 이소부텐 주입량에 대한 고반응성 폴리부텐의 생성량은 920g(수율=92%)이었으며, 상기 고반응성 폴리부텐 내의 비닐리텐 함량은 79%였다($M_n=770$, $P_d=1.23$).

[98]

[99] [비교예 6] 원료를 재순환시키지 않았을 시, 분자량이 750인 고반응성 폴리부텐의 중합

[100] 반응기 온도를 -12°C 로 유지하면서, 이소프로판올/삼불화붕소의 몰비를 1.6이 되도록 만든 착물 촉매와, 불활성 유기용매인 노르말부탄으로 50 중량%가 되도록 조절한 이소부텐을 반응기에 주입하여 중합하였다. 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3 kg/cm^2 이상으로 유지하였으며, 평균 체류 시간은 45분이 되도록 하였고, 촉매량은 삼불화붕소가 이소부텐 100 중량부에 대하여 0.4 중량부가 되도록 주입하고, C4 증류탑으로 투입된 유기화합물 중 미반응 이소부텐 및 노르말부탄을 약 12:88의 무게비로 증류시킨 후, 재순환시키지 않고 회수한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 중합하여 제품을 얻었다. 반응 경과 180분 후부터 1kg의 순수한 이소부텐 주입량에 대한 고반응성 폴리부텐의 생성량은 705g(수율=70.5%)이었으며, 상기 고반응성 폴리부텐 내의 비닐리텐 함량은 88.1%였다($M_n=760$, $P_d=1.22$).

[101]

[102] 하기 표 1에, 상술한 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 6에서 제조한 폴리부텐의 물성 및 반응 조건을 정리하여 나타내었다.

[103] 표 1

[Table 1]

	이소부텐 1 kg당 폴리부텐 생성량(g) / 수율(%)	이소부텐 100 중량부에 대한 촉매사용량 (중량부)	반응 온도 (°C)	비닐리텐 함량(%)	Mn (Pd)
실시예 1	951 / 95.1	0.27	-27	87.5	2370 (1.81)
실시예 2	938 / 93.8	0.33	-17	89.2	960 (1.31)
실시예 3	926 / 92.6	0.4	-12	88	780 (1.24)
비교예 1	949 / 94.9	0.27	-27	78.8	2320 (1.84)
비교예 2	722 / 72.2	0.27	-27	87.6	2370 (1.85)
비교예 3	935 / 93.5	0.33	-17	79.7	970 (1.3)
비교예 4	714 / 71.4	0.33	-17	88.8	970 (1.34)
비교예 5	920 / 92	0.4	-12	79	770 (1.23)
비교예 6	705 / 70.5	0.4	-12	88.1	760 (1.22)

[104]

[105] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 불순물 흡착탑을 사용하여 할로젠 산을 제거한 후 원료인 비반응 이소부텐 및 불활성 유기용매를 반응기로 재순환시키는 방법을 사용하면 (실시예 1 내지 3), 단위 원료당 폴리부텐의 생산량을 극대화 할 수 있으며, 비닐리텐의 함량이 높아 품질이 우수한 폴리부텐의 생산도 가능하다. 반면, 불순물 흡착탑을 사용하지 않고 원료를 재순환시키는 경우 (비교예 1, 3 및 5), 단위 원료당 폴리부텐의 생산량은 높지만 비닐리텐의 함량이 낮으며, 원료를 재순환시키지 않은 경우 (비교예 2, 4 및 6), 비닐리텐의 함량은 높지만 단위 원료당 폴리부텐의 생산량이 낮아, 상기 실시예 1 내지 3의 불순물 흡착탑을 사용했을 시에 비하여, 품질이 낮은 폴리부텐이 제조되거나 많은 원료가 소모되는 것을 알 수 있다.

[106]

청구범위

- [청구항 1] 촉매와 불활성 유기용매에 희석된 반응 원료가 공급 및 중합되어 반응물을 생성하는 반응기;
상기 반응물로부터 촉매 성분을 제거하고 중화하는 중화 및 수세조;
상기 반응물을 유기화합물 및 물로 분리하는 분리조;
상기 유기화합물 중 미반응 원료 및 불활성 유기용매를 증류시키는 C4 증류탑; 및
상기 증류된 미반응 원료 및 불활성 유기용매에 포함된 할로젠 산을 흡착제로 제거하는 불순물 흡착탑을 포함하는, 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 장치.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 흡착제는 수산화칼슘, 산화칼슘, 탄산칼슘, 염화칼슘, 수산화칼륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 염화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 고체 실리카류, 고체 알루미늄류, 레진에 아민기가 붙어 있는 음이온 교환 수지 및 레진에 술폰기가 붙어 있는 양이온 교환 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 장치.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 흡착제는 입자의 직경이 0.1 내지 100 mm인 것인, 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 장치.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 촉매는 주촉매, 조촉매 및 보조 조촉매로 구성되며, 상기 주촉매로서 삼불화붕소, 삼염화붕소, 삼염화알루미늄 및 염화아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 루이스산, 상기 조촉매로서 물 또는 알코올 화합물, 상기 보조 조촉매로서 알킬에테르 화합물인 것인, 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 장치.
- [청구항 5] 청구항 4에 있어서, 상기 알코올 화합물은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필 알코올(이소프로판올), 부탄올 및 이소부탄올로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 알킬에테르 화합물은 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 이소프로필 sec-부틸에테르, sec-부틸에테르, 이소아밀에테르, 이소프로필이소아밀에테르 및 sec-부틸 이소아밀에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 장치.
- [청구항 6] 청구항 4에 있어서, 상기 삼불화붕소의 함량은, 이소부텐 100 중량부에 대하여, 0.05 내지 1 중량부가 되도록 하는 것인, 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 장치.

- [청구항 7] 축매 및 불활성 유기용매에 희석된 반응 원료가 반응기에 공급 및 중합되어 반응물을 생성하는 단계;
상기 반응물로부터 축매를 제거하고 중화하는 단계;
상기 축매가 제거된 반응물을 유기화합물 및 물로 분리하는 단계;
상기 유기화합물을 가열한 후 미반응 원료 및 불활성 유기용매를 증류시키는 단계;
상기 증류된 미반응 원료 및 불활성 유기용매에 포함된 할로젠 산을 흡착제로 제거하는 단계; 및
상기 할로젠 산이 제거된 미반응 원료 및 불활성 유기용매를 다시 반응기에 공급하는 단계를 포함하는, 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 방법.
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서, 상기 폴리부텐은, 고반응성 폴리부텐, 중반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐인 것인, 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 방법.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서, 상기 고반응성 폴리부텐의 중합은 -40 내지 20 °C의 온도에서, 3 kg/cm² 이상의 압력으로, 5 내지 100분의 체류 시간 동안 반응시키는 것인, 폴리부텐 제조 시 사용되는 원료의 재순환 방법.