

명세서

발명의 명칭: 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조장치 및 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조장치 및 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 하나의 플랜트에서 고반응성 폴리부텐, 중반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐을 선택적으로 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. C4 원료 중 1,3-부타디엔을 추출하고 남은 것을 C4 잔사유-1(C4 raffinate-1)이라고 하며, 여기에는 이소부탄(isobutane), 노르말부탄(normalbutane)의 파라핀류와 1-부텐(1-butene), 2-부텐(2-butene), 이소부텐(isobutene) 등의 올레핀이 포함되어 있으며, 이 중에서 이소부텐의 함량은 대략 30 내지 50중량%이다. 상기 C4 잔사유-1은 옥탄가 향상제인 메틸-t-부틸에테르(methyl t-butylether: MTBE) 또는 폴리부텐의 제조에 주로 사용되며, 상기 C4 잔사유-1의 올레핀 성분 중 이소부텐의 반응성이 가장 높으므로 생성된 폴리부텐은 주로 이소부텐 단위로 이루어진다. 또한, 폴리부텐은 원유정제 과정에서 파생되는 C4 혼합물인 부탄-부텐 유분(B-B유분)이나 고순도 이소부텐으로부터 제조되기도 한다.

[4]

- [5] 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 열분해 되고, 측쇄 알킬 구조로 이루어져 윤활유나 연료에 대한 용해성이 크므로, 엔진오일에 첨가되어 내마모제(anti-scuff agent) 또는 점도지수 개선제(viscosity index improver)로 사용되거나, 자동차 등 내연기관의 연료에 혼합하여 청정제로 사용되기도 한다.

[6]

- [7] 종전에는 폴리부텐이 점착제, 접착제 및 절연유에 주로 사용되었기 때문에 반응성이 높은 제품이 선호되지 않았으나, 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 폴리부텐은 연료청정제나 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 감소한다.

[8]

[9] 분자의 말단에 이중결합이 생성되고 고분자 중합이 종결되는 것은 일반적인 화학반응 이론에 반하는 화합물의 생성을 의미하는데, 이렇게 생성되기 어려운 고반응성 폴리부텐 및 중반응성 폴리부텐("중간 비닐리텐 폴리부텐"이라고도 한다.)을 제조하기 위해서는 촉매의 선택 및 조촉매 체계의 구성이 가장 중요하며, 반응온도의 조건이나 촉매의 세기 등 여러 변수들을 조절하여 제조되는 것이다.

[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, 경제적, 환경적으로 바람직하지 못하다. 더욱이 염소 함량이 증가된 염소화반응에 의해 생성된 PIBSA에 아민류의 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. 이러한 윤활유첨가제나 연료청정제에 사용되는 비반응성 폴리부텐의 고반응성 폴리부텐으로의 진화는, 반응의 한 단계를 줄이는 프로세스 개선 및 독성 염소 가스(Cl_2gas)의 배제가 가능한 환경친화적인 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, 고반응성 폴리부텐, 중반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐은 각각 그 쓰임새가 모두 다르며, 수요에 대응하여 생산량을 맞추어 필요가 있다.

[14]

[15] 미국특허 4,605,808호, 5,068,490호, 5,191,044호, 5,408,018호, 5,962,604호 및 6,300,444호에 의하면, 삼불화붕소나 삼불화붕소의 착화합물을 물, 에테르, 알코올 등의 조속매와 함께 사용 시, 비닐리덴 함량이 70% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상 함유하는 고반응성 폴리부텐 제조방법을 개시하고 있다. 미국특허 7,037,999 B2호에서는 비닐리덴 함량이 70% 미만이고 테트라 위치의 이중결합을 10% 미만 함유한 폴리부텐 및 이것의 제조방법을 개시하고 있고, 한국특허 10-0787851호에서는 테트라 위치의 이중결합이 나타내는 장점 및 폴리부텐을 경제적인 관점에서 효과적으로 제조하는 방법에 관해 언급하며 중반응성 폴리부텐 제조에 대하여 설명하고 있다. 미국특허 3,121,125호, 3,501,551호, 3,985,822호, 한국특허 0152136호, 0154362호 등 다수의 특허에서 비반응성 폴리부텐 제조방법을 설명하고 있다. 그러나, 다수의 고반응성 폴리부텐, 중반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐 관련 특허가 존재함에도, 하나의 플랜트에서 고반응성 폴리부텐, 중반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐을 선택적으로 제조하는 방법에 대하여는 찾아볼 수 없다.

[16]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[17]

따라서, 본 발명의 목적은, 폴리부텐의 말단인 알파 위치의 탄소-탄소 이중결합(이하, 비닐리덴)의 함량이 70%를 초과하는 고반응성 폴리부텐, 40~70%인 중반응성 폴리부텐 및 40% 미만인 비반응성 폴리부텐을 선택적으로 제조하는 장치 및 방법을 제공하는 것이다.

[18]

[19]

본 발명의 또 다른 목적은, 공급된 원료로부터 제품이 생산되는 하나의 플랜트에서 용도가 다른 상기 세 종류 폴리부텐을 선택적으로 생산함에 따라, 기존의 제조방법에 비교하여 두 개의 플랜트는 건설하지 않아도 되는, 즉, 투자비의 절감으로 이어지고, 시장 수요량에 맞춰 세 종류의 폴리부텐을 조절하여 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[20]

과제 해결 수단

[21]

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 고반응성 폴리부텐 및 중반응성 폴리부텐을 중합하기 위한 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급장치; 비반응성 폴리부텐을 중합하기 위한 비반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급장치; 및 이소부텐을 포함하는 반응원료가 공급되어 폴리부텐으로 중합되는 반응기를

포함하며, 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급장치로부터 촉매가 공급되어 고반응성 폴리부텐 및 중반응성 폴리부텐이 얻어지고, 상기 비반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급장치로부터 촉매가 공급되어 비반응성 폴리부텐이 얻어지는, 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조장치를 제공한다.

[22]

[23] 또한, 본 발명은, 고반응성 폴리부텐 및 중반응성 폴리부텐을 중합하기 위한 반응성 폴리부텐 중합 촉매 또는 비반응성 폴리부텐을 중합하기 위한 비반응성 폴리부텐 중합 촉매를 선택적으로 생성하는 단계; 및 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 또는 상기 비반응성 폴리부텐 중합 촉매의 존재 하에서, 이소부텐을 포함하는 반응원료를 중합하는 단계를 포함하며, 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매가 공급되면 반응성 폴리부텐이 얻어지고, 상기 비반응성 폴리부텐 중합 촉매가 공급되면 비반응성 폴리부텐이 얻어지는, 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조방법을 제공한다

[24]

발명의 효과

[25] 본 발명에 따른 하나의 플랜트에서 고반응성 폴리부텐, 중반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐을 선택적으로 제조하는 방법은, 상기 세 종류의 폴리부텐이 현재 전 세계적으로 하나의 플랜트에서 각각 한 종류의 폴리부텐만을 제조하고 있는 것과 확연한 차별성을 갖는다. 통상적으로, 수익성을 고려한 폴리부텐의 플랜트 건설에 약 1,200억 원 이상의 비용이 소요되는데 반하여, 본 발명의 병산 방법을 이용하면 하나의 플랜트 비용으로 상기 세 종류의 폴리부텐을 제조할 수 있는 것이다.

[26]

[27] 또한, 본 발명의 제조방법에 따라, 급변하는 세계의 경제 및 시장 상황에 따른 소비자의 요구량에 맞추어 상기 세 종류의 폴리부텐을 선택적으로 제조 및 공급할 수 있게 되었다. 수익성을 고려하여 석유화학 공장을 건설하여도, 플랜트 가동율이 저조하면 막대한 손실이 발생하는 등, 세계의 경제 및 시장 상황에 따라 플랜트의 가동율이 감소할 수 있는데, 본 발명의 제조방법은, 급변하는 시장 상황의 변화에 유연한 대처를 할 수 있도록 해줌으로써, 플랜트 가동율 및 수익성의 극대화를 동시에 가능하게 해준다.

[28]

도면의 간단한 설명

[29] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조장치를 보여주는 개략도.

[30]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

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

- [32] 본 발명에 따른 하나의 플랜트에서 고반응성 폴리부텐, 중반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조 장치는, 고반응성 폴리부텐 및 중반응성 폴리부텐을 중합하기 위한 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급장치, 비반응성 폴리부텐을 중합하기 위한 비반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급장치 및 이소부텐을 포함하는 반응원료가 공급되어 폴리부텐으로 중합되는 반응기를 포함한다.
- [33]
- [34] 상기 고반응성 폴리부텐, 중반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조 장치를 통하여 얻어지는 폴리부텐의 제조 장치를 더욱 상세히 설명하면, 도 1에 도시된 바와 같이, (a) 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치(2), (b) 비반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치(1) 및 (c) 반응기(3)를 포함하고, 필요에 따라, 중화 및 수세조(4), 분리조(5), C4 증류탑(6) 및 LP(light polymer)증류탑(7)을 더욱 포함한다.
- [35]
- [36] 상기 (a) 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치(2)는, 반응성 폴리부텐 중합 촉매를 생성한 후, 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치(2)의 하부를 통해 반응기(3)로 배출한다.
- [37]
- [38] 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치를 통해 공급되는 반응성 폴리부텐 중합 촉매는, 삼불화붕소 등의 루이스산 주촉매, 조촉매 및 보조 조촉매 등을 포함하며, 촉매의 구성에 따라, (i) 삼불화붕소 등의 주촉매, 조촉매 및 보조 조촉매가 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급장치(2)로 투입 및 혼합되어 반응기(3)로 투입되거나, (ii) 삼불화붕소 등의 주촉매, 조촉매 및 보조 조촉매가 배관에서 직접 만나 착물을 형성하는 동시에 반응기(3)로 투입되거나, (iii) 조촉매 및 보조 조촉매를 반응 원료에 먼저 혼합 후, 단독으로 투입된 삼불화붕소 등의 주촉매가 투입되는 방법 중 선택될 수 있다.
- [39]
- [40] 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치를 통해 공급되는 반응성 촉매는, 통상적인 프리텔크라프트 형태의 촉매인 루이스산으로서, 제한없이 사용이 가능하다. 예를 들면, 삼염화붕소, 삼염화알루미늄 및 염화아연 등의 촉매도 사용 가능하나, 말단 비닐리텐의 생성 유도가 우수하며, 상업적 목적으로도 유리한 상기 삼불화붕소의 사용이 가장 바람직하다. 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치를 통해 공급되는 반응성 촉매는, 삼불화붕소 착물 촉매로서, 주촉매인 삼불화붕소 이외에 물 또는 알코올 화합물인 조촉매 및 알킬에테르인 보조 조촉매를 포함한다. 특히, 제조에 사용되는 조촉매는, 반응 개시(initiation)를 위한 양성자(H^+)주개로 작용하는, 물 또는 탄소수 1 내지 4의 알코올 화합물을 제한 없이 사용할 수 있는 것으로서, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필 알코올(이소프로판올), 부탄올, 이소부탄올 등을 예시할 수 있다.

[41]

[42] 상기 보조 조촉매는, 상기 조촉매에 의해 생성된 양성자를 안정화하고 반응성(reactivity)을 조절하기 위한 것으로서, 탄소수 2 내지 10의 알킬에테르를 제한 없이 사용할 수 있는 것으로서, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 이소프로필 sec-부틸에테르, sec-부틸에테르, 이소아밀에테르, 이소프로필 이소아밀에테르, sec-부틸 이소아밀에테르 등을 예시할 수 있다.

[43]

[44] 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치를 통해 공급되는 반응성 촉매에서, 삼불화붕소, 알코올화합물 및 알킬에테르의 몰비는, 하기 화학식 1에 나타낸 바와 같이, 1 : 0.8 내지 1.6 : 0.1 내지 0.9(삼불화붕소:알코올화합물:알킬에테르)이고, 반응 활성의 측면에서 볼 경우, 1 : 0.8 내지 1.4 : 0.1 내지 0.7(삼불화붕소(BF_3):알코올 화합물(R_1OH):알킬에테르($\text{R}_2\text{-O-R}_3$))인 것이 바람직하다. 즉, 촉매인 삼불화붕소에 대하여, 알코올 화합물 및 알킬에테르의 몰비가 0.9 내지 2.5, 바람직하게는 0.9 내지 2.1이다.

[45] [화학식 1]

[46] $(\text{BF}_3)_1:(\text{R}_1\text{OH})_{0.8-1.6}:(\text{R}_2\text{-O-R}_3)_{0.1-0.9}$

[47] 상기 화학식 1에서, R_1 은 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

[48]

[49] 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치를 통해 공급되는 반응성 촉매의 삼불화붕소, 알코올 화합물 및 알킬에테르의 몰비가 상기 범위를 벗어날 경우, 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치를 통해 공급되는 반응성 촉매의 활성이 저하되거나(삼불화붕소에 대한 알코올 화합물 및 알킬에테르 몰비가 너무 클 경우), 안정성 및 폴리부텐의 비닐리텐 함량이 80 % 미만으로 저하될 우려가 있다(삼불화붕소에 대한 알코올 화합물 및 알킬에테르 몰비가 너무 작을 경우).

[50]

[51] 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치를 통해 공급되는 반응성 촉매는, 반응 원료, 예를 들면, 이소부텐의 함량이 10중량% 이상인 C4 잔사유-1 중의 이소부텐 100중량부에 대하여, 상기 삼불화붕소의 함량이 0.05 내지 1.0중량부가 되도록 투입한다.

[52]

[53] 상기 (b) 비반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치(1)는, 루이스산에 저분자 폴리부텐을 혼합하여 슬러리 상태의 비반응성 폴리부텐 중합 촉매를 생성한 후, 상기 비반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치(1)의 하부를 통해 반응기(3)로 배출한다.

[54] 상기 비반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치를 통해 공급되는 비반응성

촉매는, 통상적인 프리텔크라프트 형태의 촉매인 루이스산으로서, 제한없이 사용이 가능하다. 예를 들면, 삼염화알루미늄, 염화아연 및 염화철 등이 있으나, 상기 삼염화알루미늄의 사용이 가장 바람직하며, 이러한 촉매의 사용 시 탄소수 4의 혼합 원료 중 반응성이 우수한 이소부텐이 주로 반응에 참여하여 비반응성 폴리부텐의 제조가 가능해진다.

[55]

[56] 상기 비반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치를 통해 공급되는 비반응성 촉매는, 이소부텐의 함량이 10중량% 이상인 C4 잔사유-1 중의 이소부텐 100중량부에 대하여, 상기 삼염화알루미늄의 함량이 0.05 내지 1.0중량부가 되도록 투입한다.

[57]

[58] 상기 (c) 반응기(3)는, 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치(2) 또는 상기 비반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치(1)로부터 공급되는 촉매 하에서, 이소부텐을 포함한 반응 원료를 중합하고, 상기 중합에 의한 반응물을 반응기(3)의 상부로 배출하는 곳으로서, 온도 조절, 촉매 세기 및 반응 후의 이소부텐 함량 등을 조절하여 제품의 분자량 및 비닐리텐 함량 등을 조절한다.

[59]

[60] 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치로부터 촉매가 공급되어 고 반응성 폴리부텐 및 중반응성 폴리부텐이 얻어지고, 상기 비반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치로부터 촉매가 공급되어 비반응성 폴리부텐이 얻어진다. 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치를 통해, 조촉매와 주촉매의 몰비 및 촉매량의 차이에 의해 고반응성 폴리부텐 또는 중반응성 폴리부텐이 중합된다. 상기 반응성 폴리부텐은 분자 말단의 비닐리텐 함량이 40% 이상인 폴리부텐이며, 구체적으로, 상기 반응성 폴리부텐 중 고반응성 폴리부텐은 분자 말단의 비닐리텐 함량이 70%를 초과하는, 바람직하게는 71 내지 99%, 더욱 바람직하게는 75 내지 95%, 가장 바람직하게는 80 내지 95%이고, 상기 폴리부텐 중 중반응성 폴리부텐은 분자 말단의 비닐리텐 함량이 40 내지 70%, 바람직하게는 41 내지 69%, 더욱 바람직하게는 45 내지 65%이다. 상기 비반응성 폴리부텐은 분자 말단의 비닐리텐 함량이 40% 미만, 바람직하게는 1 내지 39%, 더욱 바람직하게는 5 내지 35%이다. 상기 중합에 따라 제조된 상기 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐은 통상적으로 300 내지 5,000의 수평균 분자량(Mn)을 가진다.

[61]

[62] 상기 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐을 제조하기 위해 사용되는 반응 원료는, 이소부텐을 10 중량% 이상, 바람직하게는 25 내지 60 중량%를 포함하는 것으로서, 예를 들면, 나프타의 분해과정 또는 원유 정제과정에서 파생되는 탄소수 4의 탄화수소 혼합물에서 1,3-부타디엔을 추출하고 남은 C4 잔사유-1이다. 또한, 순수한 이소부텐을 알칸류로 희석하여 사용하는 방법도

가능하다. 이소부탄의 농도는 제품의 적절한 중합을 위하여 25 내지 60%로 한다. 상기 반응 원료는, 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급장치(2) 및 상기 비반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급장치와 반응기(3) 사이의 이동 라인에서 공급될 수 있다.

[63]

[64] 다시 도 1을 참조하면, 필요에 따라, 더욱 포함될 수 있는 상기 중화 및 수세조(4)는, 상기 반응기(3)에서 배출된 반응물에, 상기 반응기(3) 및 상기 중화 및 수세조(4) 사이의 이동 라인에서 투입되는 물을 첨가하여, 상기 반응물로부터 촉매 성분을 제거하고 중화하여, 상기 중화 및 수세조(4)의 측면을 통해 상기 분리조(5)로 배출한다. 상기 분리조(5)는, 층분리를 이용하여, 상기 중화 및 수세조(4)에서 제거된 촉매 성분을 포함한 물을 상기 분리조(5)의 하부로 배출하며, 상기 반응물 중 촉매를 제거하고 남은 유기화합물은 상기 분리조(5)의 상부로 배출한다. 상기 C4 증류탑(6)은, 상기 분리조(5)에서 투입된 유기화합물 중, 미반응된 C4를 증류하여 상기 C4 증류탑(6)의 상부로 배출 및 회수하며, 잔여 유기화합물은 상기 C4 증류탑(6)의 하부로 배출되어 상기 LP(light polymer)증류탑(7)으로 투입한다. 상기 LP(light polymer)증류탑(7)은, 상기 C4 증류탑(6)에서 온 상기 잔여 유기화합물 중 LP(light polymer)를 증류하여 상기 LP(light polymer) 증류탑(7)의 상부로 배출 및 회수하며, 상기 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐은 상기 LP(light polymer) 증류탑(7)의 하부로 내보내어 제품 탱크에 저장한다.

[65]

[66] 다음으로, 도 1을 참조하여, 본 발명에 따른 하나의 플랜트에서 고반응성 폴리부텐, 중반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조방법을 설명한다. 하기할 상세한 제조방법에 있어 참고될 도 1은, 세 종류의 폴리부텐을 선택적으로 제조할 수 있는 여러 병산 방법 중 하나일 뿐, 본 발명의 모든 것을 포함하지는 않는다.

[67]

[68] 본 발명에 따른 상기 고반응성 폴리부텐, 중반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조방법을 통하여 얻어지는 폴리부텐의 제조방법은, 상기 고반응성 폴리부텐 및 중반응성 폴리부텐을 중합하기 위한 반응성 폴리부텐 중합 촉매 또는 상기 비반응성 폴리부텐을 중합하기 위한 비반응성 폴리부텐 중합 촉매를 선택적으로 생성하는 단계 및 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 또는 상기 비반응성 폴리부텐 중합 촉매의 존재 하에서, 이소부텐을 포함하는 반응원료를 중합하는 단계를 포함한다.

[69]

[70] 상기 반응성 폴리부텐의 제조방법을 상세히 설명하면, C4 잔사유-1 등의 원료 및 상기 촉매의 구성에 따른 삼불화붕소 등의 촉매, 조촉매 및 보조 조촉매 등이 반응기(3)로 투입되어 반응이 개시되며, 상기 반응기(3)에서는 온도 조절, 촉매

세기 및 반응 후의 이소부텐 함량 등을 조절하여 제품의 분자량 및 비닐리덴 함량 등을 조절한다. 상기 고반응성 폴리부텐 및 중반응성 폴리부텐의 중합방법은, 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, 통상 3 kg/cm² 이상, 바람직하게는 3.5 내지 10 kg/cm²의 압력으로 설정하며, 중반응성 폴리부텐의 중합 시 이소부텐의 전환율이 70% 이상, 바람직하게는 80 내지 95%가 되도록, 고반응성 폴리부텐의 중합 시에는 말단 비닐리덴을 높게 유지할 수 있는 이소부텐의 전환율이 70% 이상, 바람직하게는 80 내지 95%가 되도록, 5 내지 100분, 바람직하게는 10 내지 45분의 체류 시간 동안 반응시키는 것이 경제적이다.

[71]

[72] 상기 비반응성 폴리부텐의 제조방법을 상세히 설명하면, 비반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급장치(1)에서 삼염화알루미늄을 정량적으로 쉽게 주입할 수 있도록, 저분자 폴리부텐과 혼합하여 슬러리 상태로 만든 후, C4 잔사유-1 등의 원료와 함께 이동 라인을 통하여 반응기(3)로 투입하고, 상기 반응기(3)에서는 반응의 개시 외에, 온도 조절, 촉매 세기 및 반응 후의 이소부텐 함량 등을 조절하여 제품의 분자량 및 비닐리덴 함량 등을 조절한다. 상기 비반응성 폴리부텐의 중합방법은, 통상의 반응 조건에서 수행될 수 있으며, 예를 들면, -20 내지 60°C, 바람직하게는 -10 내지 50°C의 온도에서, 반응 원료가 액체 상태를 유지할 수 있도록, 통상 3 kg/cm² 이상, 바람직하게는 3.5 내지 10 kg/cm²의 압력으로 설정하며, 폴리부텐 중합 시 이소부텐의 전환율이 70% 이상, 바람직하게는 90 내지 95% 이상이 되도록, 5 내지 100분, 바람직하게는 10 내지 45분의 체류 시간 동안 반응시키는 것이 경제적이다.

[73]

[74] 필요에 따라 더욱 포함할 수 있는, 상기 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 제조에 공통적으로 이용되는 공정에는, 중화 및 수세조(4)에서 물의 투입으로 상기 반응기(3)에서 배출된 반응물로부터의 촉매 제거 및 중화가 이루어진다. 분리조(5)로 옮겨진 상기 반응물 중 유기화합물은 분리되어 C4 증류탑(6)으로 투입되고, 상기 중화 및 수세조(4)로 투입됐던 물(중화 및 수세조를 거치며 수세된 촉매 성분을 포함)은 상기 분리조(5) 하부로 배출되며, 상기 C4 증류탑(6)에서 미반응 C4는 상기 C4 증류탑(6)으로 증류되어 R-4(C4 Raffinate-4)로 회수되고, 나머지 반응물은 상기 C4 증류탑(6) 하부로 옮겨진 후, LP(light polymer) 증류탑(7)으로 투입된다. 상기 LP 증류탑(7)에서 LP는 상기 LP 증류탑(7) 상부로 증류되어 회수되고, 비반응성 폴리부텐(conventional polyisobutylene)은 상기 LP 증류탑(7)의 하부로 옮겨진 후, 제품 탱크로 모아진다.

[75]

[76] 본 발명의 제조방법으로, 상기 공정과 같이 비반응성 폴리부텐을 제조하는 플랜트에서 고반응성 폴리부텐 및 중반응성 폴리부텐을 추가로 제조할 수

있으며, 그 순서는 선택적이다. 일 예로, 비반응성 폴리부텐을 제조하는 플랜트에서, 삼염화알루미늄 촉매의 주입을 중지하고, 고반응성 폴리부텐 및 중반응성 폴리부텐을 제조할 수 있는 형태로 전환하는 것이다.

[77]

발명의 실시를 위한 형태

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

[79]

[80] [실시예 1] 고반응성 폴리부텐의 중합

[81] 반응조의 온도를 -25.0°C 로 유지하면서, 착물촉매 제조 탱크에서 제조된 착물촉매(이소프로판올과 삼불화붕소(BF_3)의 몰비 = 1.6:1)와 하기 표 1에 기재된 조성의 원료(C4-잔사유-1)를 연속적으로 주입하였다. 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ 이상으로 유지하였고, 평균 체류 시간은 45분이며, 촉매량은 삼불화붕소 착물촉매 내의 삼불화붕소(BF_3)함량이 원료 내 이소부텐 100중량부에 대하여 0.27중량부가 되도록 주입하였다. 180분이 경과된 후, 반응조에서 나온 반응물을 5중량%의 가성소다 용액에 취하고, 중화 및 수세조로 이동하여 중합 중지 및 촉매를 제거하였다. 이어 분리조로 옮겨져, 수세된 촉매를 포함한 폐수는 분리조 하부로 배출 및 제거하였고, 반응물은 분리조의 상부를 통해 C4 증류탑으로 투입하였다. C4 증류탑 내의 반응물은 100°C 로 가열되어, 미반응 C4는 탑 상부로 증류되어 회수되고, 잔여 반응물은 탑 하부를 통해 LP 증류탑으로 옮겨진다. LP 증류탑으로 투입된 반응물은, 230°C , 25torr 조건 하에서 30분 간 가열하여 LP를 탑 상부로 증류 및 회수하고, 고반응성 폴리부텐을 탑 하부로 보내 저장고로 이송한다. GPC(Gel permeation chromatography)를 이용하여, 제조된 고반응성 폴리부텐의 수평균분자량(M_n) 및 다분산도(Polydispersity)를 측정하고, $\text{C}13\text{-NMR}$ 을 이용하여 폴리부텐 내의 비닐리텐을 분석한 결과, 이소부텐 전환율은 87%, 비닐리텐 함량은 87%였다($M_n=2,350$, $\text{PD}=1.85$).

[82] 표 1

[Table 1]

성 분	이소부탄	n-부탄	1-부텐	C-2-부텐	T-2-부텐	이소부텐
함량(중량%)	2.7	10.0	26.1	4.5	9.3	47.4

[83]

[84] [실시예 2] 중반응성 폴리부텐의 중합

[85] 반응조의 온도를 0°C 로 유지하면서, 착물촉매 제조 탱크에서 제조된 착물촉매(이소프로판올과 삼불화붕소(BF_3)의 몰비 = 1:1)와 상기 표 1에 기재된

조성의 원료(C4-잔사유-1)를 연속적으로 주입하였다. 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3kg/cm^2 이상으로 유지하였고, 평균 체류 시간은 45분이며, 촉매량은 삼불화붕소 착물촉매 내의 삼불화붕소(BF_3)함량이 원료 내 이소부텐 100중량부에 대하여 0.17중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합을 실시하여 제품을 얻었다. 제조된 중반응성 폴리부텐의 이소부텐 전환율은 94%, 비닐리텐 함량은 58%였다($\text{Mn}=960$, $\text{PD}=1.30$).

[86]

[87] [실시예 3] 비반응성 폴리부텐의 중합

[88] 반응조의 온도를 25°C 로 유지하면서, 삼염화알루미늄(AlCl_3)촉매 제조 탱크에서 분자량 300의 비반응성 폴리부텐과 삼염화알루미늄이 슬러리 상태로 제조된 촉매와 상기 표 1에 기재된 조성의 원료(C4-잔사유-1)를 연속적으로 주입하였다. 원료가 액상을 유지하도록 반응기 압력을 3kg/cm^2 이상으로 유지하였고, 평균 체류 시간은 45분이며, 촉매량은 삼염화알루미늄이 이소부텐 100중량부에 대하여 0.07중량부가 되도록 주입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 중합을 실시하여 제품을 얻었다. 제조된 비반응성 폴리부텐의 이소부텐 전환율은 96%, 비닐리텐 함량은 9%였다($\text{Mn}=970$, $\text{PD}=1.70$).

[89]

[90] 본 발명에 따른 실시예에서 볼 수 있듯이, 본 발명은 하나의 플랜트에서 적어도 세 종류의 폴리부텐을 효과적으로 제조할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 하나의 플랜트에서 고반응성 폴리부텐, 중반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조장치.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 고반응성 폴리부텐 및 중반응성 폴리부텐을 중합하기 위한 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급장치; 상기 비반응성 폴리부텐을 중합하기 위한 비반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급장치; 및 이소부텐을 포함하는 반응원료가 공급되어 폴리부텐으로 중합되는 반응기를 포함하며, 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급장치로부터 촉매가 공급되어 고반응성 및 중반응성 폴리부텐이 얻어지고, 상기 비반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급장치로부터 촉매가 공급되어, 비반응성 폴리부텐이 얻어지는, 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조장치.
- [청구항 3] 청구항 2에 있어서, 상기 고반응성 폴리부텐은 분자 말단의 비닐리텐 함량이 70%를 초과하는 폴리부텐이며, 상기 중반응성 폴리부텐은 분자 말단의 비닐리텐 함량이 40 내지 70%인 폴리부텐이며, 상기 비반응성 폴리부텐은 분자 말단의 비닐리텐 함량이 40% 미만인 것인, 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조장치.
- [청구항 4] 청구항 2에 있어서, 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치를 통해 공급되는 반응성 촉매는 삼불화붕소, 삼염화붕소, 삼염화알루미늄 및 염화아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 루이스산을 포함하고, 상기 비반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치를 통해 공급되는 비반응성 촉매는 삼염화알루미늄, 염화아연 및 염화철로 이루어진 군으로부터 선택되는 루이스산을 포함하는 것인, 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조장치.
- [청구항 5] 청구항 2에 있어서, 상기 반응성 폴리부텐의 중합 촉매 공급 장치를 통해 공급되는 반응성 촉매는, 주촉매로서 삼불화붕소, 조촉매로서 물 또는 알코올 화합물 및 보조 조촉매로서 알킬에테르를 포함하는 것인, 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조장치.
- [청구항 6] 청구항 2에 있어서, 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매는, 이소부텐 100 중량부에 대하여, 삼불화붕소의 함량이 0.05 내지 1.0 중량부가 되도록 투입하며, 상기 비반응성 폴리부텐 중합 촉매는, 이소부텐 100 중량부에 대하여, 삼염화알루미늄의 함량이 0.05 내지 1.0 중량부가 되도록 투입하는 것인, 반응성 폴리부텐 및 비반응성

- 폴리부텐의 선택적 제조장치.
- [청구항 7] 청구항 2에 있어서, 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치는, (i) 삼불화붕소 등의 주촉매, 조촉매 및 보조 조촉매가 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급 장치로 투입 및 혼합되어 반응기로 투입되거나, (ii) 삼불화붕소 등의 주촉매, 조촉매 및 보조 조촉매가 배관에서 직접 만나 착물을 형성하는 동시에 반응기로 투입되거나, (iii) 조촉매 및 보조 조촉매를 반응 원료에 먼저 혼합 후, 단독으로 주입된 삼불화붕소 등의 주촉매가 투입되는 방법 중 선택되는, 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조장치.
- [청구항 8] 하나의 플랜트에서 고반응성 폴리부텐, 중반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조방법.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서, 상기 고반응성 폴리부텐 및 중반응성 폴리부텐을 중합하기 위한 반응성 폴리부텐 중합 촉매 또는 상기 비반응성 폴리부텐을 중합하기 위한 비반응성 폴리부텐 중합 촉매를 선택적으로 생성하는 단계; 및 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 또는 상기 비반응성 폴리부텐 중합 촉매의 존재 하에서, 이소부텐을 포함하는 반응원료를 중합하는 단계를 포함하며, 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매가 공급되면 반응성 폴리부텐이 얻어지고, 상기 비반응성 폴리부텐 중합 촉매가 공급되면 비반응성 폴리부텐이 얻어지는, 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 9에 따른, 고반응성 폴리부텐, 중반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조방법을 통하여 얻어지는 폴리부텐.
- [청구항 11] 청구항 9에 있어서, 상기 고반응성 폴리부텐은 분자 말단의 비닐리텐 함량이 70%를 초과하는 폴리부텐이며, 상기 중반응성 폴리부텐은 분자 말단의 비닐리텐 함량이 40 내지 70%인 폴리부텐이며, 상기 비반응성 폴리부텐은 분자 말단의 비닐리텐 함량이 40% 미만인 것인, 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조방법.
- [청구항 12] 청구항 9에 있어서, 상기 고반응성 폴리부텐 및 중반응성 폴리부텐의 중합은 -40 내지 20°C의 온도 및 3kg/cm² 이상의 압력에서, 5 내지 100분의 체류 시간 동안 반응시키는 것이고, 비반응성 폴리부텐의 중합은 -20 내지 60°C의 온도 및 3kg/cm² 이상의 압력에서, 5 내지 100분의 체류 시간 동안 반응시키는 것인, 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 제조방법.

[청구항 13]

청구항 9에 있어서, 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매는, (i) 삼불화붕소 등의 주촉매, 조촉매 및 보조 조촉매가 상기 반응성 폴리부텐 중합 촉매 공급장치로 투입 및 혼합되어 반응기로 투입되거나, (ii) 삼불화붕소 등의 주촉매, 조촉매 및 보조 조촉매가 배관에서 직접 만나 착물을 형성하는 동시에 반응기로 투입되거나, (iii) 조촉매 및 보조 조촉매를 반응 원료에 먼저 혼합 후, 단독으로 주입된 삼불화붕소 등의 주촉매가 투입되는 방법 중 선택되는, 반응성 폴리부텐 및 비반응성 폴리부텐의 선택적 제조방법.