



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월11일
 (11) 등록번호 10-1307060
 (24) 등록일자 2013년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 41/03 (2006.01) **C07C 43/11** (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0105909
 (22) 출원일자 2011년10월17일
 심사청구일자 2011년10월17일
 (65) 공개번호 10-2013-0041568
 (43) 공개일자 2013년04월25일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020000048902 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성토탈 주식회사
 충청남도 서산시 대산읍 독곶리 411-1
 (72) 발명자
이진석
 서울특별시 관악구 성현로 80, 103동 1702호 (봉천동, 관악드림타운)
조영진
 충청남도 서산시 남부순환로 767, 삼성아파트 111-1106 (죽성동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인 원전

전체 청구항 수 : 총 7 항

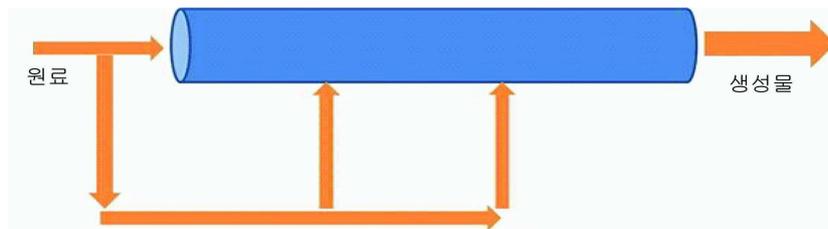
심사관 : 김도현

(54) 발명의 명칭 **원료의 다중 주입에 의한 디에틸렌글리콜의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 물과 에틸렌옥사이드의 수화반응을 이용한 디에틸렌글리콜의 제조방법에 있어서, 반응기 초입의 원료 주입점에서의 원료의 주입 외에, 반응기의 중간에 위치한 추가의 주입점에서 원료로서 물과 에틸렌옥사이드, 또는 에틸렌옥사이드를 분할 주입함으로써, 생성물인 모노에틸렌글리콜과 디에틸렌글리콜의 수율비를 조절하여 디에틸렌글리콜의 수율을 향상시킬 수 있는 디에틸렌글리콜의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

김성주

충청남도 서산시 서령로 137, 1동 103호 (동문동,
삼성아파트)

이규상

충청남도 서산시 안건로 365-10, 108동 704호 (읍
내동, 서산롯데캐슬)

특허청구의 범위

청구항 1

물과 에틸렌옥사이드의 수화반응을 이용한 디에틸렌글리콜의 제조방법에 있어서, 관(pipe)형 반응기를 사용하고, 상기 관형 반응기 초입의 원료 주입점에서의 물과 에틸렌옥사이드를 포함하는 원료의 주입 외에, 관형 반응기의 중간에 위치한 하나 이상의 추가 주입점에서 원료로서 물과 에틸렌옥사이드를 분할하여 주입하는 것을 특징으로 하는 디에틸렌글리콜의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 반응기의 원료 주입점의 총 수가 2개~20개인 것을 특징으로 하는 디에틸렌글리콜의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 추가 주입점에서 주입되는 에틸렌옥사이드의 유량은, 반응기 초입의 원료 주입점에서 주입되는 원료 물질의 0.01~20중량%인 것을 특징으로 하는 디에틸렌글리콜의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 반응기는 단일반응기인 것을 특징으로 하는 디에틸렌글리콜의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 물과 에틸렌옥사이드의 수화반응은 무촉매반응인 것을 특징으로 하는 디에틸렌글리콜의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 사용되는 물과 에틸렌옥사이드의 총량에서 에틸렌옥사이드:물의 몰비는 1:20~1:40인 것을 특징으로 하는 디에틸렌글리콜의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 물과 에틸렌옥사이드의 수화반응 온도는 80~250℃이고, 반응압력은 100~10000kPa인 것을 특징으로 하는 디에틸렌글리콜의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 물과 에틸렌옥사이드의 수화반응을 이용한 디에틸렌글리콜의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 반응기 초입의 원료 주입점에서의 물과 에틸렌옥사이드를 포함하는 원료의 주입 외에, 반응기의 중간에 위치한 하나 이상의 추가의 주입점에서 원료로서 물과 에틸렌옥사이드, 또는 에틸렌옥사이드를 분할 주입함으로써, 생성물인 모노에틸렌글리콜과 디에틸렌글리콜의 수율비를 조절하여 디에틸렌글리콜의 수율을 향상시킬 수 있는 디에틸렌글리콜의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 디에틸렌글리콜(Diethylene Glycol, 이하, DEG로 칭함)은 2분자의 모노에틸렌글리콜(Monoethylene Glycol, 이하, MEG로 칭함)이 에테르형으로 탈수축합된 화합물로, 무색, 무취의 점조성 액체로 흡습성이 있으며, 물, 알코올, 에테르, 아세톤 및 에틸렌글리콜과 잘 혼화하고, 물의 빙점을 저하시키는 특성을 갖고 있다.

[0003] DEG는 주로 플라스틱용(알키드, 폴리에스테르, 폴리우레탄), 인쇄잉크, 섬유용 접착제, 브레이크액, 가소제, 가

스탈수용, 셀로판의 유연제 등으로 사용되며, 태양광 기술의 발전에 따라 수요가 급증하는 태양전지용 잉곳의 절단에 사용되는 수용성 절삭유나 태양광 웨이퍼 세정제의 주성분으로 활용되기 시작하는 등, 그 용도가 점차 확대됨에 따라, 수요가 꾸준히 증가되고 있다.

- [0004] 이러한 DEG는 상업적으로는 별도의 제조 공법이 없어, 주로 에틸렌옥사이드(이하, EO로 칭함)로부터 MEG를 생산하는 상업적 공정에서 부산물로서 생성된다.
- [0005] MEG는, 상업적 제조공정에서, 전형적으로 과량의 물 존재하에서 에틸렌옥사이드의 액상 수화 공정에 의해 제조된다[참조; Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 11, Third Edition, page 929(1980)]. 이러한 MEG 제조공정으로부터, EO와 MEG의 반응에 의해 DEG가 생성되고, EO와 DEG의 반응에 의해 트리에틸렌글리콜(이하, TEG로 칭함)도 생성되며, 이와 같은 반응기구에 의해 고분자량의 EG가 연속적으로 더 생성된다.
- [0006] 에틸렌글리콜 생성반응은 발열반응으로, 1몰의 EO가 1몰의 물과 반응하여 1몰의 MEG가 생성될 때, 21.8kcal의 열이 발생한다. 따라서, 이러한 에틸렌글리콜 생성반응이 단열반응으로 수행되는 경우, 반응열은 온도 증가에 응답하는 반응 유체에 의해 흡수된다. 반응 온도는 통상, 반응기 유입구에서는 120℃ 이상이고, 배출구에서는 180℃를 초과한다.
- [0007] MEG의 상업적 제조공정에서는, EO로부터 MEG로의 전환율을 최대화 하는데 초점을 맞추고 있다. 따라서, 이러한 목적을 위해 부반응을 억제할 목적으로 EO에 대해 물을 과량으로 공급하게 되는데, 통상적으로 EO 1몰에 대해 20몰 이상의 물을 공급한다. 물 양이 증가할수록 부반응은 억제되며, MEG 선택성이 높아진다. 가장 일반적인 공정조건인 EO:물의 공급비율은, 몰비로 1:22(즉, 중량비로 1:9)일 경우 반응선택도는 MEG:DEG:TEG에 대해 88.5:10.5:0.5 정도로 알려져 있으며, 생성물 중의 MEG, DEG, TEG의 분포는 중량비로 각각 90중량%, 9.5중량%, 0.5중량% 정도이다.
- [0008] 따라서, 이러한 MEG의 제조공정에서 부산물로서 제조되는 DEG의 생산량은, DEG 시장수요에 맞춰 이뤄지기보다는 MEG 수요 및 가동률에 의해 좌우되고 있는 실정이다. 이에 따라 DEG는 그의 수요 증가에 비해, 공급이 맞춰 따라가지 못하고 있는 상황이며, DEG 증산을 위해서는 MEG의 생산량을 증대시켜야 하는 문제가 발생한다.
- [0009] 상기와 같은 EG의 상업적 제조공정에서, EG 반응기에서는 물과 EO의 반응에 의해서 MEG가 생성되고, MEG와 EO의 반응에 의해서 DEG가 생성된다. 상기 두 개의 반응의 활성화 에너지는 같기 때문에 DEG의 생산량을 증가시키기 위해서 온도를 변화시켜도 전체적인 반응속도만 변화할 뿐 MEG와 DEG의 생성비율은 변화하지 않는다. 또한 상기 반응은 액상반응이기 때문에 압력 조절에 의해서도 DEG의 생산량을 변화시킬 수 없다.
- [0010] 상기와 같은 문제를 해결하고, DEG 생산을 증대시키기 위한 기존의 방법들로는, 원료 물질인 물과 EO의 주입 비율을 변화시키는 방법이 있다. EG 반응기의 주요 원료인 물과 EO의 주입 비율을 감소시키면 DEG 생산성이 증대된다는 사실은 업계에서는 공지된 운전 노하우(know-how)이다. 그러나, 이와 같이 DEG 증산을 목적으로 물과 EO의 비율을 감소시키는 경우, 후단의 물을 분리하기 위한 컬럼(증류기: Evaporator)에서 EG 부하(load)가 워낙 낮게 운전되어 턴다운 비율(Turn Down ratio)에 걸려서 운전이 불안정하게 되는 문제점이 있다. 따라서 DEG 생산성을 증대시키기 위해서 물과 EO의 비율을 감소시키는 기존의 운전 방법은 한계가 있다.
- [0011] 또다른 방법으로, MEG를 재순환시켜 반응기로 투입하여 DEG 생산성을 증대시키는 방법(대한민국 특허출원번호 제10-2011-0011456호)이 있으며, 이 방법에서는 통상적인 EG 공정에서 과량의 물에 추가적으로 상당량의 MEG를 공용매 및 공반응물로 첨가하여 실질적으로 EO, H₂O 및 MEG로 구성되는 3성분계 혼합용액을 제조하고, 이를 촉매 없이 고온 고압에서 반응시킴으로써, EO의 DEG로의 높은 선택적 전환을 이룬바 있다. 그러나, 이 방법은 이미 제품화시킨 MEG를 원료로 다시 활용하고, 반응기 출구로부터 다시 증류법에 의한 분리를 실시함으로써, 에너지 비용이 증가된다는 단점을 지닌다.
- [0012] 따라서, DEG의 원료물질인 EO로부터 MEG의 생산량과 연동되어 DEG 생성량이 결정되는 것이 아닌, EO로부터 DEG로 전환되는 비율, 즉 DEG 생성 선택도를 높여서, 높은 수율로 DEG를 생성시키는 방법은 이제까지 알려지지 않았으며, 특히 무촉매 반응조건에서 EO에 대해 과량의 물이 사용되는 조건에서도 DEG를 높은 수율로 얻는 방법은 기존에는 알려지지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은, 상기와 같은 기존의 문제점들을 극복하고, 물과 에틸렌옥사이드를 이용한 수화반응을 통한 에틸렌글리콜 혼합물의 제조에 있어서, 에너지 비용의 증가 없이, DEG 생성에 대한 선택도를 높여 DEG를 높은 수율로 얻고, DEG 생산성을 증대시킨 DEG의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명에 따라, 물과 EO의 수화반응을 이용한 DEG의 제조방법에 있어서, 반응기 초입의 원료 주입점에서의 물과 EO를 포함하는 원료의 주입 외에, 반응기의 중간에 위치한 하나 이상의 추가 주입점(들)에서 원료로서 물과 EO, 또는 EO를 분할하여 주입하는 것을 특징으로 하는 DEG의 제조방법이 제공된다.

[0015] 본 발명의 DEG 제조방법에 따르면, 도 2 및 도 3에 도시한 바와 같이, 원료인 물과 EO, 또는 EO만을 반응기의 중간에 위치한 하나 이상의 추가 주입점(들)에서 분할 주입하므로써, 초입의 원료주입점에서의 주입에 의해서 생성된 MEG와, 상기 추가 주입점(들)을 통해 주입된 EO가 반응하여 DEG를 생성시킬 수 있는 환경을 조성하므로써, 실질적으로 EO의 DEG로의 선택성을 증가시켜, 높은 수율로 DEG가 생성된다.

[0016] 본 발명의 DEG 제조방법에서 사용되는 반응기에서의 원료 주입점들의 총 수는 2~20개 정도가 가능하며, 상기 반응기에서 주입점들의 위치는 이전 주입점까지 투입된 EO가 소비완료된 이후인 것이 효율 극대화면에서 유리하지만, 상기 위치는 크게 제한되지 않고, 임의로 선택하여 지정될 수 있다.

[0017] 본 발명의 DEG 제조방법에 사용되는 원료는 물 및 EO를 포함하며, MEG이더 포함될 수도 있다.

[0018] 본 발명의 DEG 제조방법에 사용되는 물은 광범위하게 다양한 공급원으로부터 유래할 수 있으며, 순도는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 수처리 플랜트로부터의 물, 상수도로부터 일반적으로 얻을 수 있는 신선한 물, 이온교환 공정 처리된 물, 증기 응축물 및 물 제거 반응을 수반하는 화학 반응의 과정에서 전형적으로 이용 가능한 반응수 등을 사용할 수 있다.

[0019] 본 발명의 DEG 제조방법에 사용되는 EO는 특별히 제한되지 않으며, 순수한 에틸렌옥사이드 또는 소량의 불순물, 예를들면, 알데히드를 함유하는 비처리 에틸렌옥사이드일 수 있다.

[0020] 본 발명의 DEG 제조방법에서 원료로서 제공되는 상기 물과 EO는 반응기에 공급시 개별적으로 또는 동시에 반응 혼합물로서 공급될 수 있다. 반응 혼합물로서 물과 EO가 공급시, 반응기 주입 이전에도 미세하게 반응이 일어나서 MEG 및 DEG 등이 소량 섞여 있을 수 있으며, 이들은 각각 기체, 액체, 또는 이의 배합물 형태로 반응기에 공급될 수 있다.

[0021] 본 발명의 DEG 제조방법에서, 반응기의 중간에 위치하는 추가 주입점에서 주입되는 원료가 에틸렌옥사이드일 경우, 추가 주입되는 에틸렌옥사이드의 유량은, 반응기 초입의 원료 주입점에서 주입되는 원료 물질의 0.01~20중량%인 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나면 온도가 과도하게 상승하여 바람직하지 않다.

[0022] 반응기의 중간에 위치하는 추가 주입점에서 주입되는 원료가 물과 에틸렌 옥사이드일 경우, DEG 생산효율을 고려하여, 추가 주입되는 유량은 반응기 초입의 원료 주입점에서 주입되는 원료 물질의 0.01~90중량%일 수 있다.

[0023] 상기 물과 에틸렌옥사이드의 총 사용량은, 물이 에틸렌옥사이드에 비해 과량으로 제공되며, 물이 과량으로 제공되는 한 그 사용비율에는 특별히 제한이 없으나, 바람직하게는 EO:물의 몰 비가 1:15 이상, 더욱 바람직하게는 1:20 이상이다, 그리고 바람직하게는 1:40 이하, 바람직하게는 1:35 이하, 보다 더 바람직하게는 1:30 이하이다. EO에 대한 물의 몰비가 15 미만이면 EO의 완벽한 흡수나 안정적인 액상 운전에 지장을 초래할 수 있다. EO에 대한 물의 몰비의 상한은 특별히 제한이 없으나, 물의 양이 지나치게 과량이면 물제거를 위한 증발 및 증류 과정에서 과도한 에너지 비용이 발생하게 되므로 경제적인 측면에서 40 이하인 것이 바람직하다.

[0024] 본 발명의 DEG 제조방법은 비단열식 또는 단열식 반응기에서 수행될 수 있다. 비단열식 반응기 이용시, 물과 에틸렌옥사이드를 혼합한 반응 공급물은 자켓이 설치된 반응기로 공급되고, 반응이 진행됨에 따라 발생하는 열

은 자켓을 흐르는 냉매와의 열전달을 통해 즉시 제거된다. 비단열식 반응기에서, 적합한 제어 및 반응기 설계를 사용하여, 거의 등은 조건이 유지될 수 있고, 반응열이 냉매에 의해 제거되기 때문에 반응 생성물은 공급물과 거의 동일한 온도를 유지한다. 이러한 유형의 반응기로서 가장 빈번하게는 이용되는 반응기로는 이중관(double pipe) 반응기 및 셸-앤드-튜브(shell-and-tube) 열 교환기(튜브형, 다중튜브형, 등은 또는 열 교환 반응기라고 함)가 있다. 본 발명의 또다른 방식인, 단열식 반응기를 이용한 단열공정에서는, 어떠한 열도 반응기로부터 제거되지 않는다. 온도는 과량의 물이 공급됨에 따라, 수분 공급에 의하여 열이 흡수되도록 하여 조절된다. 단열 반응기는 통상적으로 하나의 원통형 용기이거나, 또는 용기 사이에 아무런 열 이동도 없는 직렬 용기로, 플러그 유동 방식(plug flow manner)으로 작동한다.

[0025] 바람직하게는, 본 발명의 반응은 단열 반응으로 수행되는 것이 바람직하며, 본 발명의 반응에 의해 발생하는 반응열은 온도 증가에 응답하는 반응 유체에 의해 흡수된다.

[0026] 본 명세서에서 사용된, "단열"이라는 표현은, 열의 실질적 이동이 반응기 시스템으로 또는 반응기 시스템으로부터 전혀 발생하지 않음을 의미하는 것이다. 따라서, 반응기 시스템은 열 교환기가 반응기 공급물과 생성물 스트림에서 열을 상호 교환하는 데 사용되는 경우 이를 포함할 수 있고, 이로써 주위, 외부 공정 스트림 또는 외부 장치로 또는 이들로부터 어떠한 열도 이동시키지 않고 반응 혼합물 중의 열을 모두 보존한다.

[0027] 본 발명의 DEG 제조방법에 있어서, 상기 물과 에틸렌옥사이드를 이용한 EO 수화반응은 특별히 제한되지 않으며, 통상의 EO의 수화반응에 의한 EG의 제조공정에 사용되는 상업적 공정 조건이 바람직하게 사용될 수 있다. 그러나, 상기 수화반응은 무촉매반응인 것이 바람직하고, 물과 에틸렌옥사이드의 수화반응은 고온에서 이루어지는 것이 바람직한데, 그 이유는 반응 속도가 극대화되고, DEG 선택률이 고온에 의해 영향을 받지 않기 때문이다. 고온 작업의 추가의 장점은 반응 생성물로부터 미반응수를 분리 및 회수하기 위해 다운스트림(downstream) 정제 장치로 열의 외부 공급원을 제공할 필요가 감소한다는 것이다.

[0028] 반응 온도는 단열반응기를 사용하는 경우, 바람직하게는 유입구에서는 80℃ 이상, 더욱 바람직하게는 100℃ 이상, 더욱 바람직하게는 120℃ 이상이다. 배출구 온도는 바람직하게는 250℃ 이하, 더욱 바람직하게는 230℃ 이하, 더욱 바람직하게는 210℃ 이하로 조절하여 관리한다.

[0029] 반응 압력의 범위는 일반적으로 100 내지 10000kPa, 바람직하게는 500 내지 약 5000kPa이며, 상기 범위를 벗어난 경우, 증기가 형성될 수 있어 바람직하지 않다.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따른 DEG 제조방법에 의하여, EO로부터 DEG로 전환되는 비율을 증대시켜 반응 선택성을 향상시킬 수 있고, 따라서 높은 수율로 DEG를 생산할 수 있다. 또한, 본 발명은 DEG 생산량을 늘리기 위해 종래기술에서와 같이 MEG를 재투입할 필요가 없으므로, 에너지 비용의 증가없이 DEG 생산성을 크게 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 원료를 한 군데로 주입하는 통상적인 EG 반응기의 개략도이다.
- 도 2는 원료를 반응기 초입 및 중간 입구로 분산 주입하는 EG 반응기의 개략도이다.
- 도 3은 원료를 반응기 초입으로 주입하고, 중간 입구로는 물을 포함하지 않는 EO를 주입하는 EG 반응기의 개략도이다.
- 도 4는 원료를 한 군데로 주입하는 통상적인 EG 반응기에서 반응기 축방향에 따른 제품별 질량 유속 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 원료를 한 군데로 주입하는 통상적인 EG 반응기에서 반응기 축방향에 따른 온도 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 원료를 두 지점에서 주입하는 경우, 여러 가지 반응기 초입 주입 분율에서 반응기 축방향에 따른 MEG의 질량 유속 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 원료를 두 지점에서 주입하는 경우, 여러 가지 반응기 초입 주입 분율에서 반응기 축방향에 따른 DEG의

질량 유속 변화를 나타내는 그래프이다.

도 8은 원료를 두 지점에서 주입하는 경우, 여러 가지 반응기 초입 주입 분율에서 반응기 축방향에 따른 온도 변화를 나타내는 그래프이다.

도 9는 원료를 두 지점에서 주입하는 경우, 여러 가지 반응기 초입 주입 분율에서 각 생성물(MEG, DEG, TEG 및 PEG)의 반응기 출구에서의 질량 유속을 나타내는 그래프이다.

도 10은 원료를 여러 주입점들(1~5)에서 주입하는 경우, 주입지점들에서 반응기 축방향에 따른 MEG의 질량 유속 변화를 나타내는 그래프이다.

도 11은 원료를 여러 주입점들(1~5)에서 주입하는 경우, 주입지점들에서 반응기 축방향에 따른 DEG의 질량 유속 변화를 나타내는 그래프이다.

도 12는 원료를 여러 주입점들(1~5)에서 주입하는 경우, 주입지점들에서 각 제품의 반응기 출구에서의 질량 유속을 나타내는 그래프이다.

도 13은 EO를 반응기 중간 지점에서 더 주입하는 경우, 여러 EO 주입량에서 축방향에 따른 MEG의 질량 유속 변화를 나타내는 그래프이다. 주 공급물 주입량은 기준조건을 유지하고 추가 주입물로서 순수한 EO를 주 공급물 주입량 대비 주입 분율을 변화시켜 투입한 것을 나타낸 것으로, MEG(100)의 경우 추가 주입이 없이 반응기 축방향에 따른 MEG 질량 유속의 변화를 의미하고, MEG(5%)라 함은 추가 주입으로 주 공급물의 5중량%에 해당하는 EO를 투입한 경우의 질량유속을 의미한다.

도 14는 EO를 반응기 중간 지점에서 더 주입하는 경우, 여러 EO 주입량에서 축방향에 따른 DEG의 질량 유속 변화를 나타내는 그래프이다. 주 공급물 주입량은 기준조건을 유지하고 추가 주입물로서 순수한 EO를 주 공급물 주입량 대비 주입 분율을 변화시켜 투입한 것을 나타낸 것으로, DEG(100)의 경우 추가 주입이 없이 반응기 축방향에 따른 DEG 질량 유속의 변화를 의미하고, DEG(5%)라 함은 추가 주입으로 주 공급물의 5중량%에 해당하는 EO를 투입한 경우의 질량유속을 의미한다.

도 15는 EO를 반응기 중간 지점에서 더 주입하는 경우, 여러 EO 주입량에서 축방향에 따른 온도 변화를 나타내는 그래프이다. 주 공급물 주입량은 기준조건을 유지하고 추가 주입물로서 순수한 EO를 주 공급물 주입량 대비 주입 분율을 변화시켜 투입한 것을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 발명을 예시적으로 설명하고 본 발명을 사용할 경우에 달성될 수 있는 몇 가지 이점을 나타내기 위하여 다음의 실시예를 제시한다. 본 발명을 하기에서 실시예 및 비교예를 들어 예시하나, 이는 제한적인 것은 아니다.
- [0033] 각 실시예 및 비교예는 발명자가 EG 반응기의 성능 예측을 위해서 제작한 시뮬레이션 모델(simulation model) (소프트웨어 등록번호: 10-01-121-3714, 2010/6/28)을 사용하였다. 이 시뮬레이션 모델은 실제 삼성토탈의 EG 상업용 반응기의 거동을 유사하게 예측할 수 있는 것으로 판명된 것으로, 원료 다중 주입 예측 등에 사용할 수 있다.
- [0034] 각 실시예 및 비교예에 적용한 반응기는 물과 EO를 이용한 에틸렌글리콜류의 제조에 통상적으로 이용가능한 단열반응기로, 통상의 운전조건을 이용하였으며, 구체적으로는 하기와 같았다.
- [0035] ● 반응기
- [0036] - 길이: 92m
- [0037] - 직경: 435mm
- [0038] - 단열반응기
- [0039] ● 기준 운전조건
- [0040] - 주입조성: EO: 7285.5kg/시간, 물: 65546.7kg/시간, MEG 234kg/시간

[0041] - 주입온도: 145℃

[0042] **비교예**

[0043] 물 및 EO를 포함하는 원료를 반응기 초입의 원료주입구, 한 군데로만 주입하여, 상기 반응기 및 기준 운전조건을 이용하여 DEG를 제조하였으며, 반응기 출구에서의 배출 유량 및 반응기 내부 유체 온도(T, ℃)를 하기 표 1에 나타내었으며, DEG 생산량은 원료 주입비 이외의 조업조건 변화로 변화시킬 수 있는 범위는 미미하였다.

표 1

	H ₂ O (kg/시간)	EO (kg/시간)	MEG (kg/시간)	DEG (kg/시간)	TEG (kg/시간)	T(℃)
비교예	62687.76	0	9604.714	741.1216	31.66204	189.9631

[0045] **실시예 1~9**

[0046] 물 및 EO를 포함하는 원료를 반응기 초입의 원료주입구 및 반응기 중간지점의 두 군데로 주입하여 DEG를 제조하였다. 각 실시예들에서, 원료의 반응기 초입 주입 분율을 변화시켜 주입하였으며, 반응기 축방향에 따른 MEG, DEG의 질량 유속 및 온도 변화를 도 6 내지 도 8에 도시하였다. 각 실시예들에서 반응기 출구에서의 배출 유량은 하기 표 2에 나타낸 바와 같았다.

표 2

	초입 주입분율 (중량%)	H ₂ O (kg/시간)	EO (kg/시간)	MEG (kg/시간)	DEG (kg/시간)	TEG (kg/시간)	T(℃)
비교예	0	62687.76	0	9604.714	741.1216	31.66204	189.9631
실시예1	90	62696.39	0	9534.586	796.748	37.25818	189.986
실시예2	80	62702.71	0	9481.082	838.4887	42.40252	190.0056
실시예3	70	62706.88	0	9443.812	866.9258	46.77776	190.0211
실시예4	60	62709.04	0	9422.383	882.6369	50.07807	190.0319
실시예5	50	62709.33	0	9416.404	886.1933	52.00926	190.0375
실시예6	40	62707.9	0	9425.486	878.1592	52.28886	190.037
실시예7	30	62704.89	0	9449.24	859.0912	50.64638	190.03
실시예8	20	62700.43	0	9487.283	829.5377	46.82335	190.0157
실시예9	10	62694.68	0	9539.283	790.0379	40.57334	189.9936

[0048] 상기 표 2에 따르면, 반응기 초입으로 원료를 한번에 주입하는 비교예에 비해서, 반응기 초입 주입구와 반응기 중간 주입구로의 두 지점으로 원료를 나누어 주입하는 실시예 1~9의 경우, DEG 생산량이 증가하는 것으로 나타났다. 특히, 반응기 중간 주입구로 원료의 50중량%를 주입하는 경우, DEG 생산량이 약 20%까지 증가하였다.

[0049] 도 9에는 상기 표 2의 결과들을 반응기 초입 주입 분율에 대해서 도시하였다.

[0050] **실시예 10~13**

[0051] 물 및 EO를 포함하는 원료를 반응기 초입의 원료주입구 및 반응기 중간 지점들에서 분할 주입하여 DEG를 제조하였다. 각 실시예들에서, 주입지점들의 수를 변화시켜 원료를 등분하여 주입하였다. 반응기 축방향에 따른 MEG, DEG의 질량 유속 및 온도 변화를 도 10 내지 도 12에 도시하였다. 각 실시예들에서 반응기 출구에서의 배출 유량은 하기 표 3에 나타낸 바와 같았다.

표 3

[0052]

	중간 주입지점수(개)	H ₂ O (kg/시간)	EO (kg/시간)	MEG (kg/시간)	DEG (kg/시간)	TEG (kg/시간)	T(°C)
비교예		62687.76	0	9604.714	741.1216	31.66204	189.9631
실시예 10	2	62709.33	0	9416.404	886.1933	52.00926	190.0375
실시예 11	3	62720.14	0	9316.008	961.7276	64.97075	190.0827
실시예 12	4	62726.65	0	9252.543	1008.678	74.0916	190.114
실시예 13	5	62731.02	0	9208.304	1040.983	80.91503	190.137

[0053]

상기 표 3에 따르면, 중간 주입이 없는 비교예에 비하여, 중간 주입지점의 수가 2~5개인 실시예 10~13의 경우, DEG 생산량이 훨씬 증가하는 것으로 나타났다.

[0054]

도 12는 상기 결과를 주입지점 수에 대해서 도시한 것이다.

[0055]

실시예 14-18

[0056]

물 및 EO를 포함하는 원료를 반응기 초입의 원료주입구에 주입하고, 반응기 중간의 한 지점에서 EO만을 추가로 주입하여 DEG를 제조하였다. 각 실시예들에서, 중간에 주입되는 EO의 주입량을 변화시켰으며, 반응기 축방향에 따른 MEG, DEG의 질량 유속 및 온도 변화를 도 13 내지 도 15에 도시하였다. 각 실시예들에서 반응기 출구에서의 배출 유량은 하기 표 4에 나타낸 바와 같았다.

표 4

[0057]

	EO 중간 추가 주입량 (중량%)	H ₂ O (kg/시간)	EO (kg/시간)	MEG (kg/시간)	DEG (kg/시간)	TEG (kg/시간)	T(°C)
비교예		62687.76	0	9604.714	741.1216	31.66204	189.9631
실시예 14	1	62402.85	0	10465.82	885.3444	41.48508	193.1002
실시예 15	2	62101.65	0	11327	1043.675	53.29024	196.2436
실시예 16	3	61784.18	0	12187.69	1216.398	67.30557	199.3936
실시예 17	5	61100.6	0	13905.18	1606.133	102.9394	205.7155
실시예 18	10	59109.78	0	18147.35	2851.073	249.09	221.6731

[0058]

상기 표 4에 따르면, 비교예에 비해서 EO를 반응기 중간 주입지점에서 추가 주입하는 실시예 14~18의 경우, DEG 생산량이 현저히 증가하는 것으로 나타났다.

[0059]

상기 실시예들 및 비교예를 통해 알 수 있는 바와 같이, 일반적으로 DEG의 생산량 증대를 위해서는 MEG의 생성이 전제되어야 하지만, 본 발명의 제조방법에 따라, EO로부터 DEG로 전환되는 비율을 증대시켜 반응 선택성을 향상시킬 수 있고, 따라서 높은 수율로 DEG를 생산할 수 있다. 특히 본 발명에 의해 DEG 생산량을 늘리기 위해 기 제조된 MEG를 재투입할 필요가 없으므로 에너지 비용의 증가없이 DEG 생산성을 크게 높일 수 있다.

부호의 설명

[0060]

EO: 에틸렌옥사이드 (ethylene oxide)

DEG: 디에틸렌글리콜 (diethylene glycol)

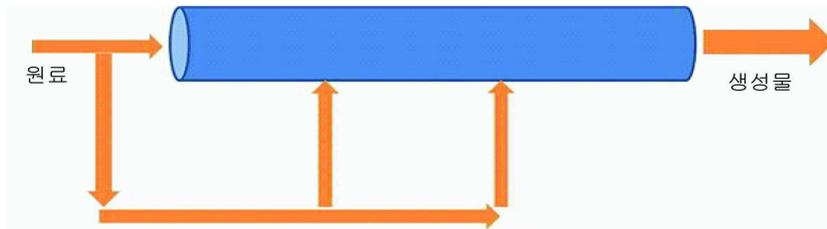
MEG: 모노에틸렌글리콜 (monoethylene glycol)

도면

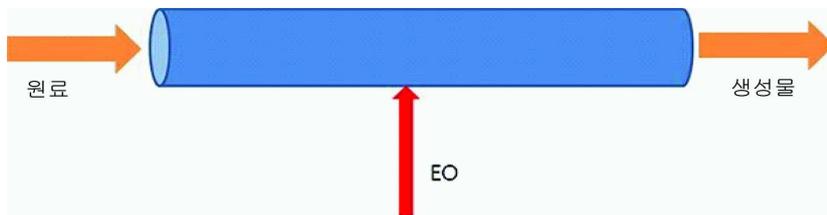
도면1



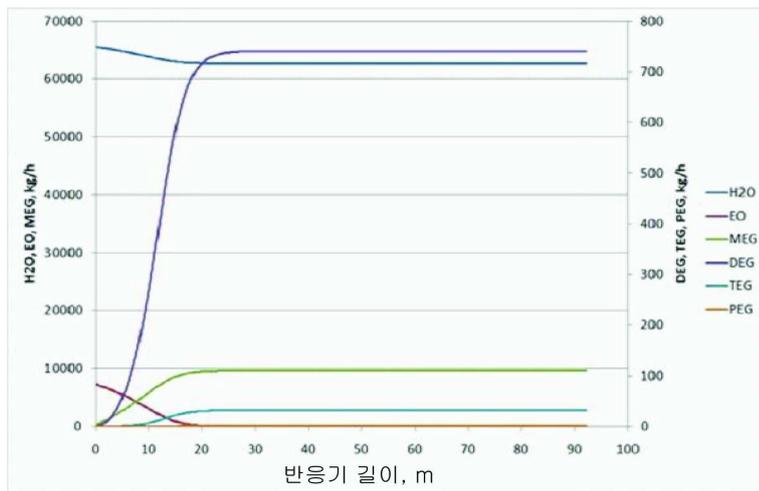
도면2



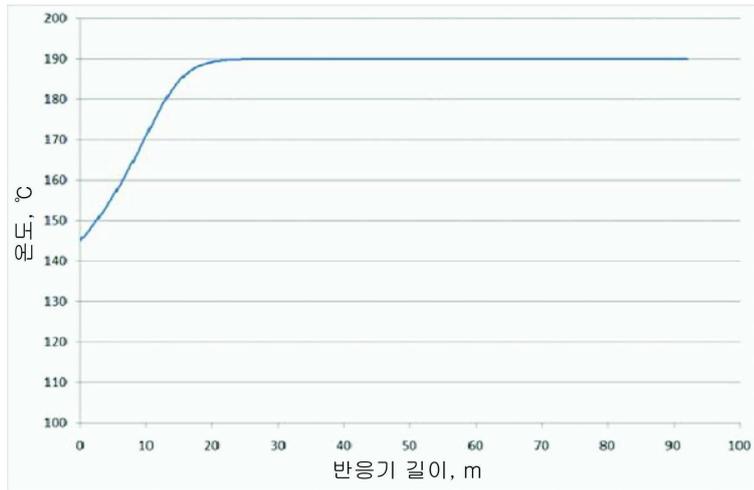
도면3



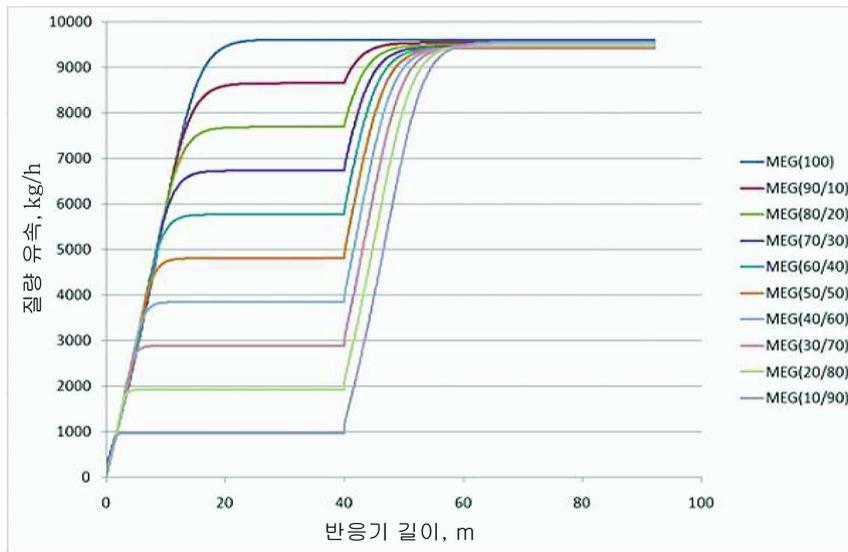
도면4



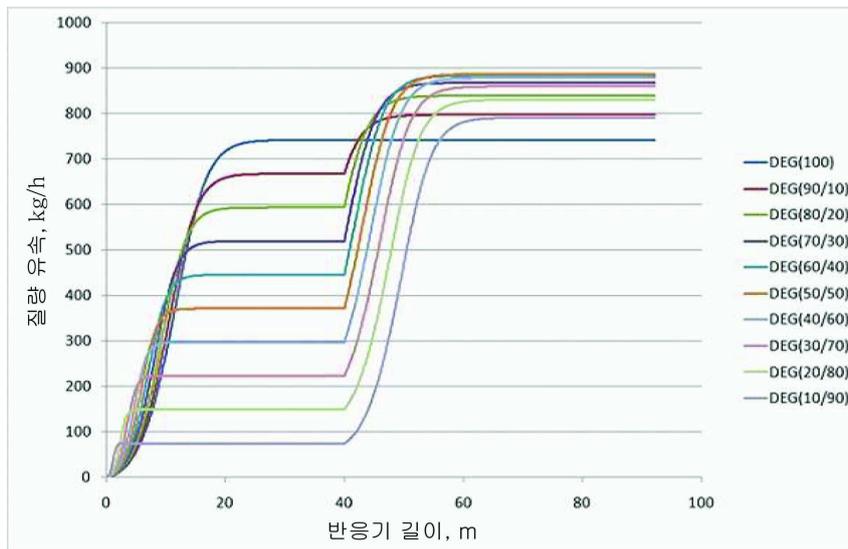
도면5



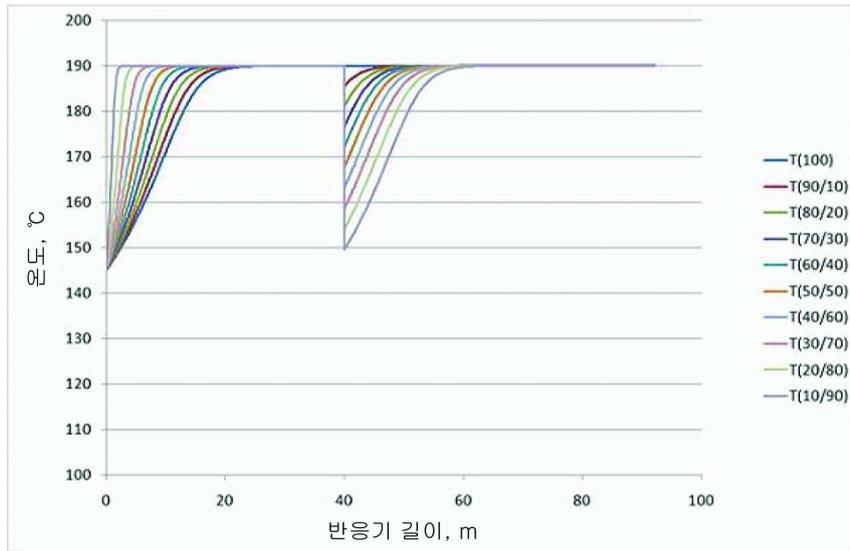
도면6



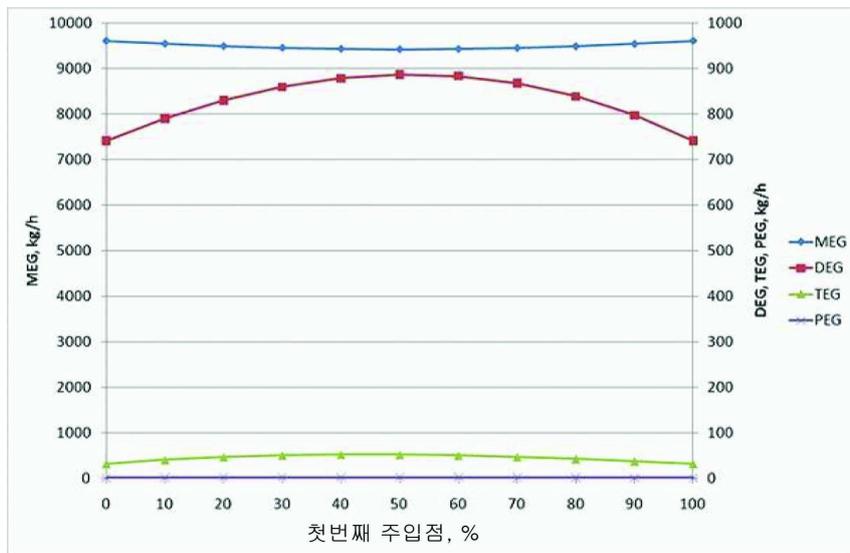
도면7



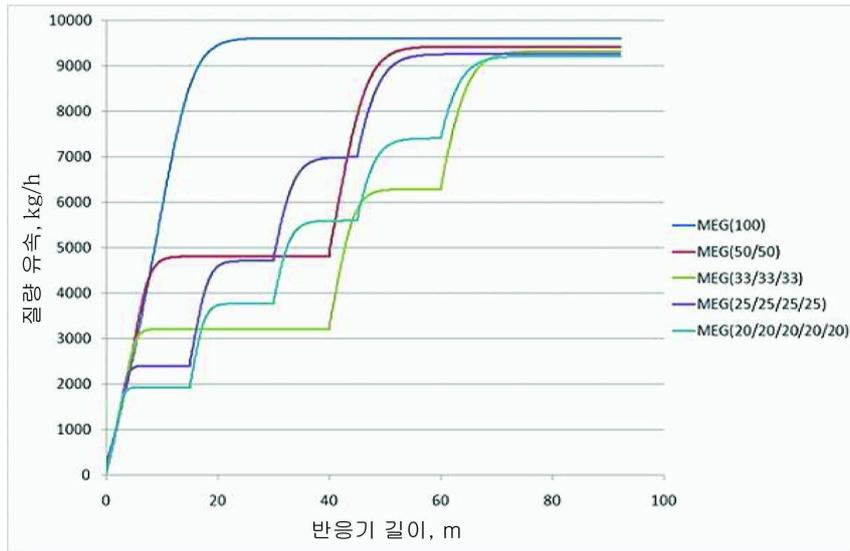
도면8



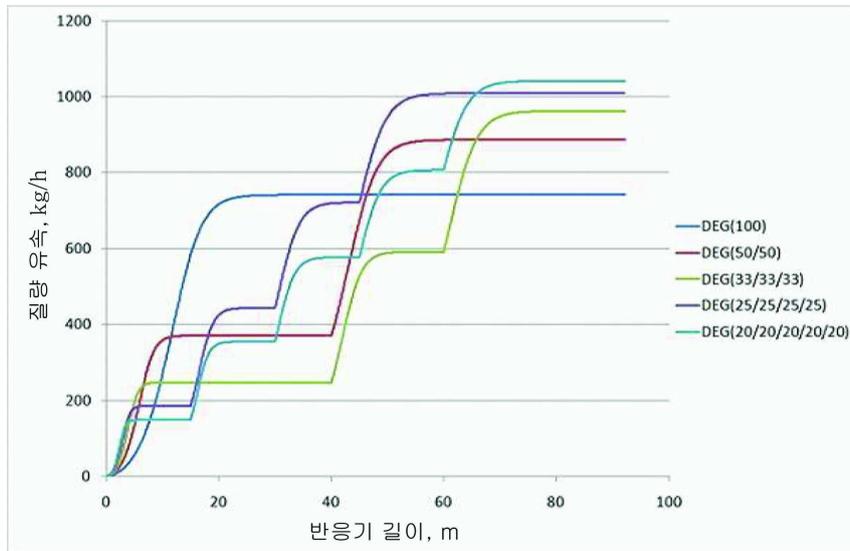
도면9



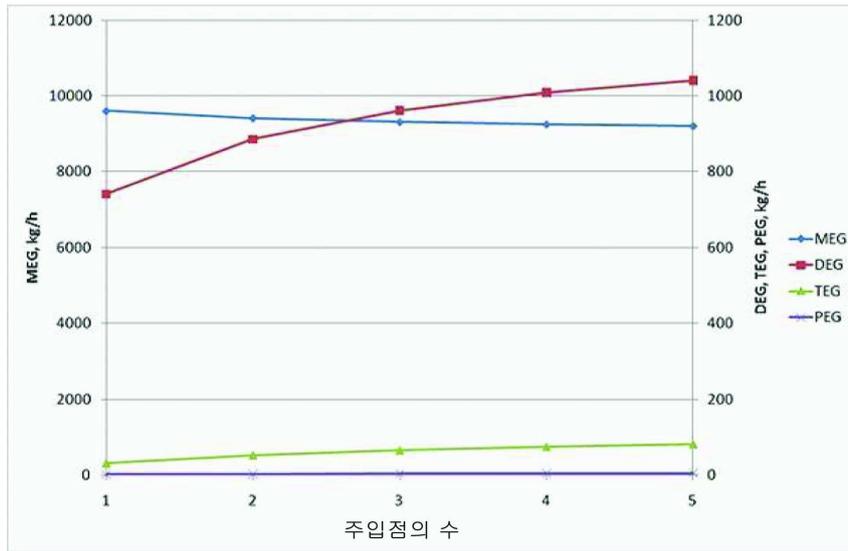
도면10



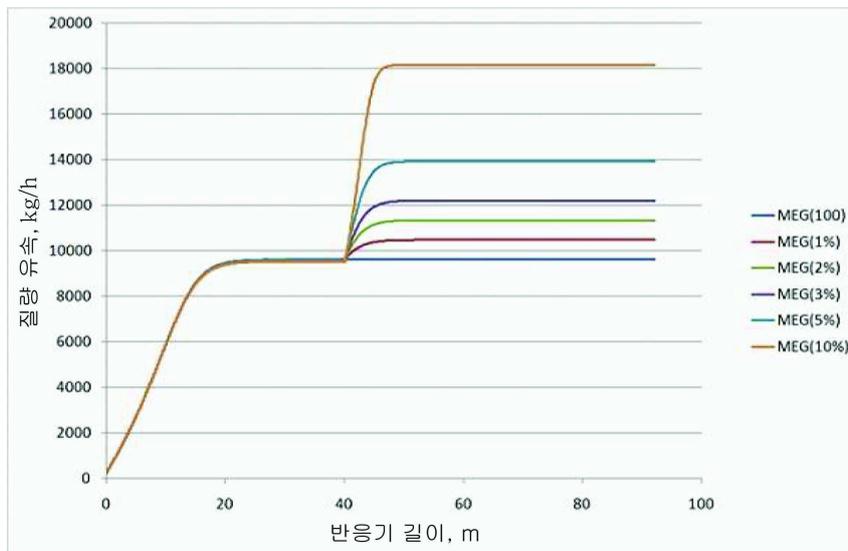
도면11



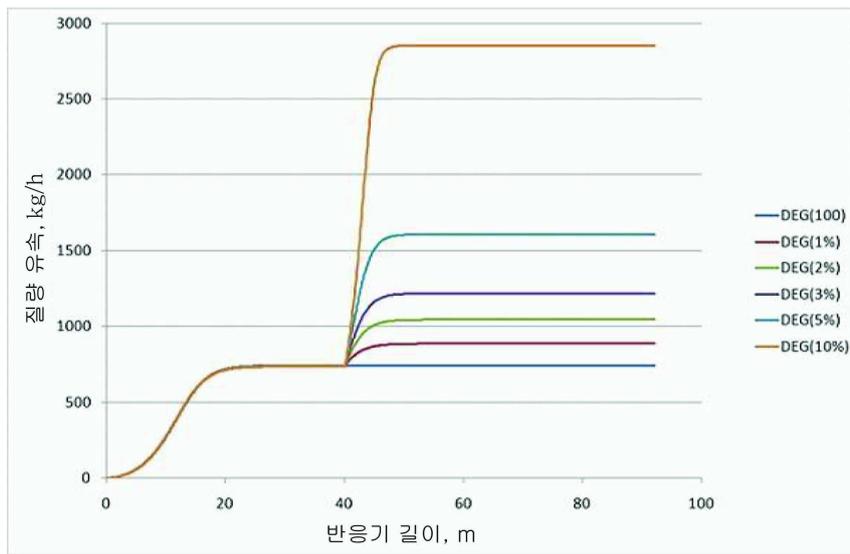
도면12



도면13



도면14



도면15

