프로필렌 Hydration용 H_3PO_4/SiO_2 촉매개발 및 상업화

LG화학 기술연구원 유화연구소

이 상기 (sanggi@lgchem.com)

Isopropyl Alcohol(IPA)은 ....

- 일반 용제 및 반도체 세정액
- 프로필렌에 물이 첨가되어 제조됨 (수화반응 : **Hydration**)

반응 SCHEME

$$CH_3CH{=}CH_2 + H_2O \xleftrightarrow[\text{촉매}]{} \underset{\text{IPA}}{CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{C}H\text{-}CH_3} \xleftrightarrow{-H_2O} \text{Di-isopropylether (DIPE)}$$

ΔH = -50.2 kJ/mol

Hydration	Catalysts	생산량 점유율	공정특징
In-Direct	황산	**51%**	사양화 추세
Direct	인산, 이온교환수지 등	**49%**	신규공정 적용

*** World IPA Capacity('03) : 215 만톤/년**

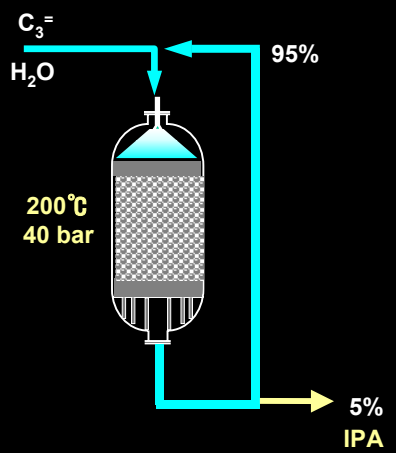
Direct Hydration Process에서는 ....

구분	Huls	Deutsche Texaco	Tokuyama Soda
Rxn. Phase	기상 반응	기-액 반응	액상반응
반응온도	180~200℃	130~160℃	270℃
반응압력	40 atm	80~100 atm	200 atm
촉매	H_3PO_4/SiO_2	Ion Exchange Resin	HPA
촉매수명	2~4년	1년 미만	–
OPC[주1)]	4~6%	75% 이상	60~70%
IPA Selectivity	98.50%	93%	98~99%

* 주1) OPC : One Pass Conversion

LG IPA Plant는 ....

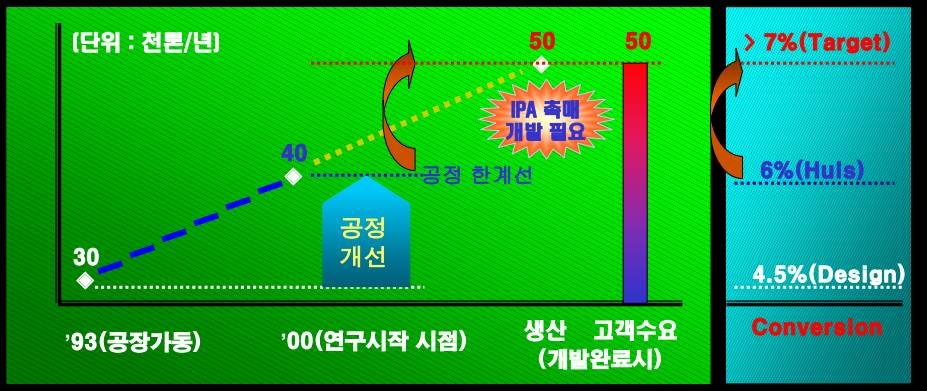
- '93년 여천공장 가동
  - (Licensor : 독일 Huls사)
  - 국내 유일의 IPA 제조업체
- Gas Phase Hydration
  - H_3PO_4/SiO_2 촉매
  - Design Capacity : 30 천톤/년
  - (프로필렌 전환율 : 4.5 %)
- 지속적인 기술혁신
  - '00년 40 천톤/년 달성
  - (프로필렌 전환율 : 6%)
  - 자체 고순도 정제기술 확립



사업환경 분석결과

국내수요/공급 상황
- 수요/공급 불균형 심화 전망
- 국내 1위 Maker 지위 확보

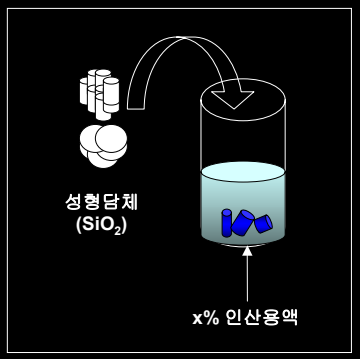
공정운전 현황
- 과도한 Gas Recycle로 인한 공정부담
- 우리촉매는 우리 손으로 !!



* 99년 국내 IPA 소요량 : 45 천톤(출처 : 화학저널)

특허맵으로부터 도출된 촉매제조방법은 ....

Step 1 : 성형담체를 인산용액에 **submerge**시킴(1~2시간 소요)
Step 2 : 인산 함침된 담체를 120~200 °C 건조기, **Overnight** 건조하여 제조

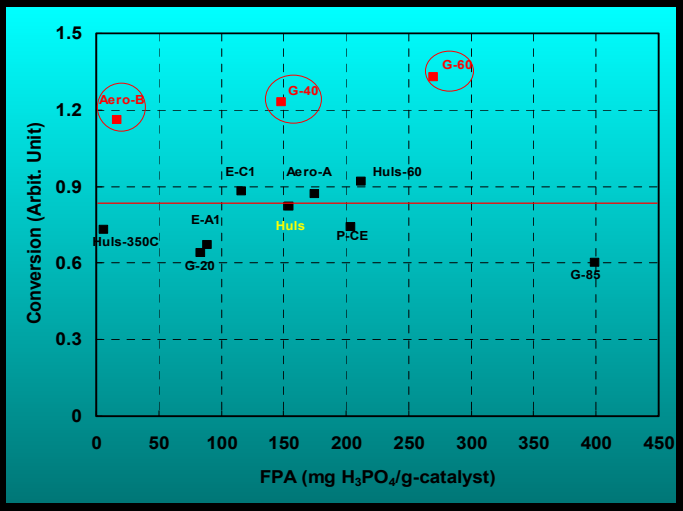


* 자료 : USP 4,380,509(Huls)

Lab Test용 촉매제조

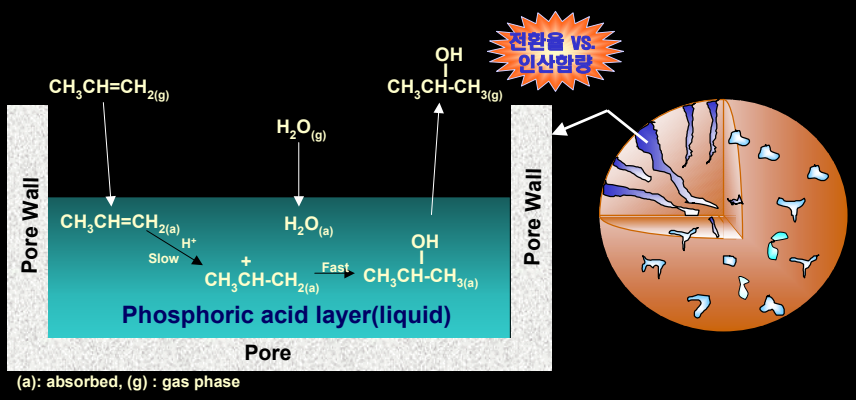
구 분	종류	제조사	모양	크기(mm)
Huls	담체		Sphere	5
XS-16080	담체		Cylinder	3
CS-1020E	담체		Cylinder	1/8"
SP-18	담체		Cylinder	3
C500-349	담체		Sphere	3
Aerosil 200	담체		Powder	-
Huls	촉매	Huls	Sphere	5
E-60	촉매	LG	Sphere	3
C-01	촉매		Sphere	3
G-60	촉매	LG	Cylinder	3
Nt-60	촉매	LG	Cylinder	4
PQ-60	촉매	LG	Cylinder	3
Huls-60	촉매	LG	Sphere	5
Huls-350C	촉매	LG	Sphere	5
Aero-B	촉매	LG	Cylinder	3
SP-G	촉매		Cylinder	3
E-A1	촉매		Cylinder	5
E-C1	촉매		Cylinder	3
P-CE	촉매		Cylinder	4

Laboratory Catalyst Screening Test 결과



*** FPA : "Free Phosphoric Acid"로 수화반응에 직접적으로 참여할 것으로 판단되는 인산**

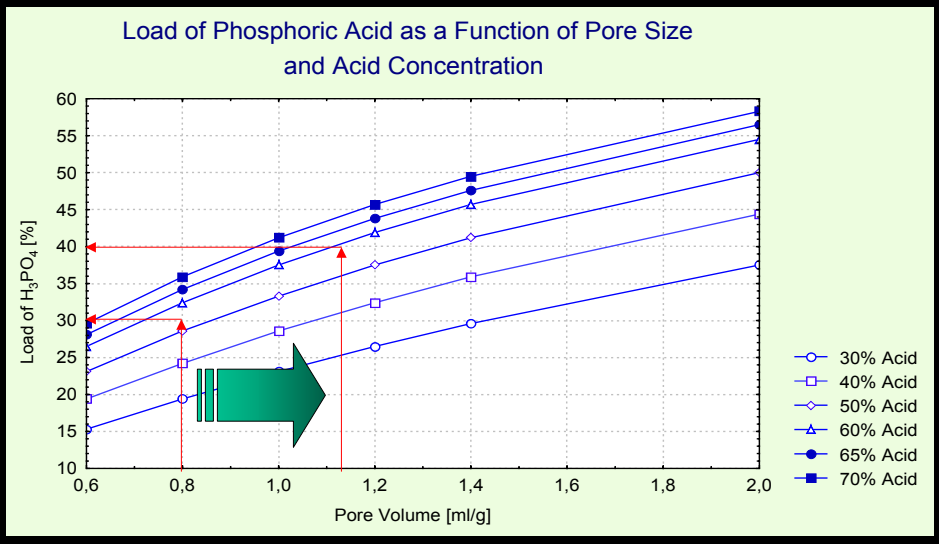
IPA 반응 Mechanism으로부터 ....



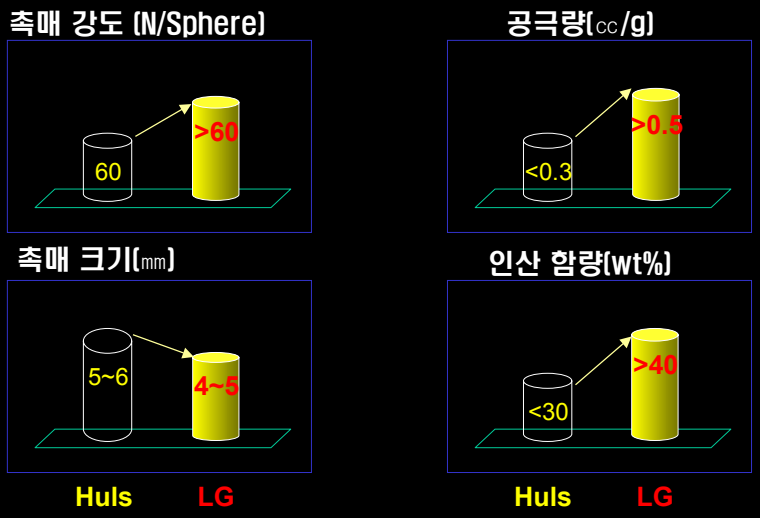
(a): absorbed, (g) : gas phase

보다 많은 양의 인산을..
보다 안정하게 함침시킬 수 없을까?

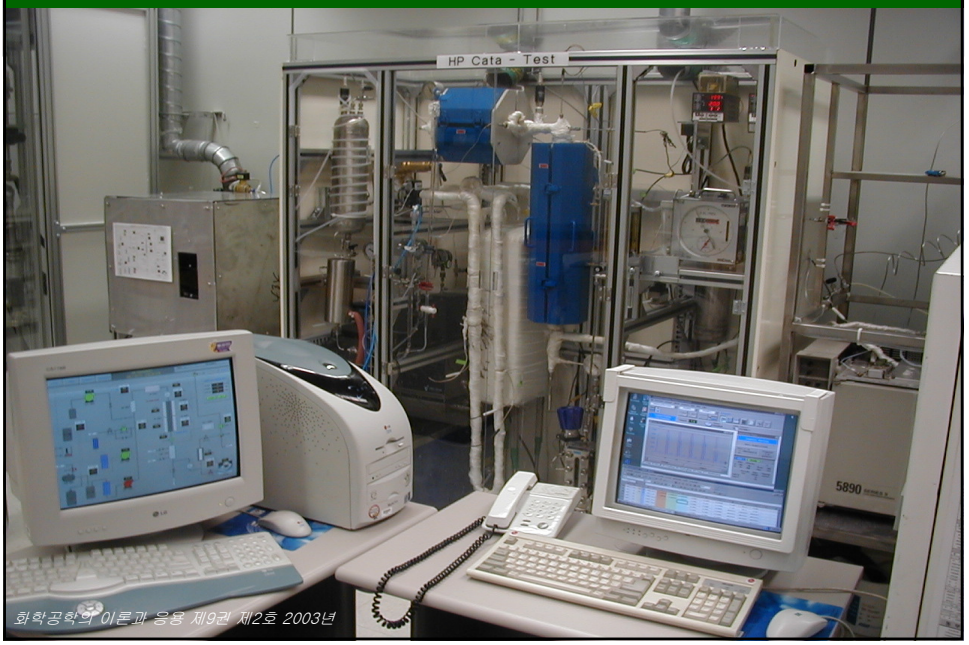
담체물성과의 연관성을 도출하여 ....



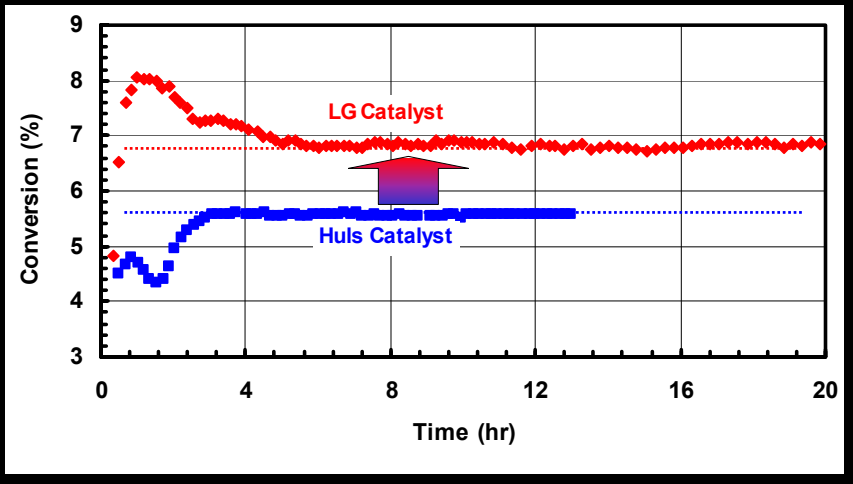
촉매 물성을 확립하고 ....



Pilot Test를 실시하여 ....

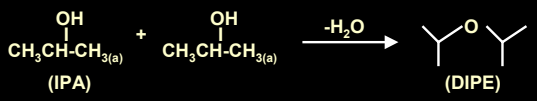


전환율은 향상시켰으나 ....



선택도는 매우 낮아 ....

주요 Side Reaction



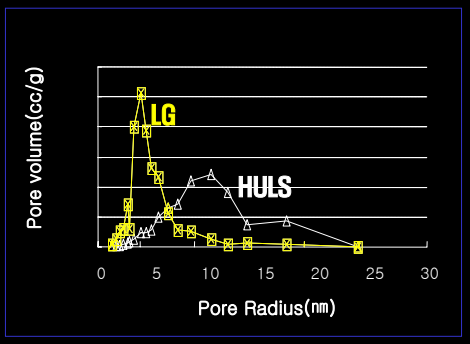
Solutions
1. 물을 많이 (High H_2O/C_3)
2. 기공크기를 크게

선택도의 변화(Pilot)

$H_2O/C_3^=$	Huls	LG
0.4	93%	86%
0.5	-	?

H_2O/C_3 > 0.45 이상은 촉매 Wetting Zone으로 절대 안돼 !!

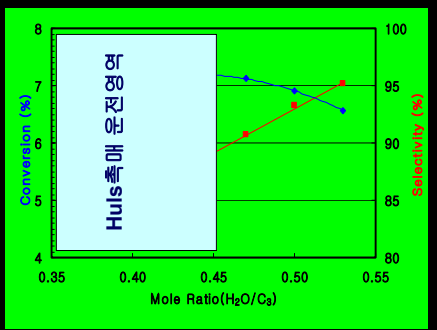
공극 직경 비교

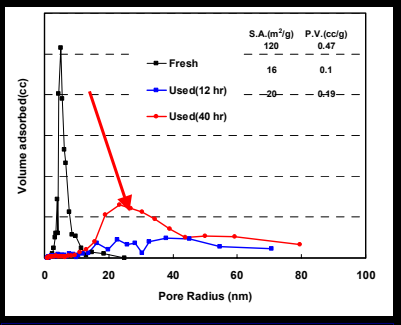


하지만 우리촉매는 ....

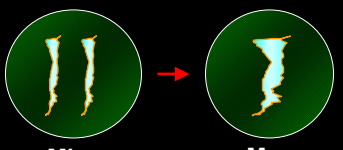
선택도의 변화(Pilot)

$H_2O/C_3^=$	Huls	LG
0.4	93%	86%
0.5	-	93%

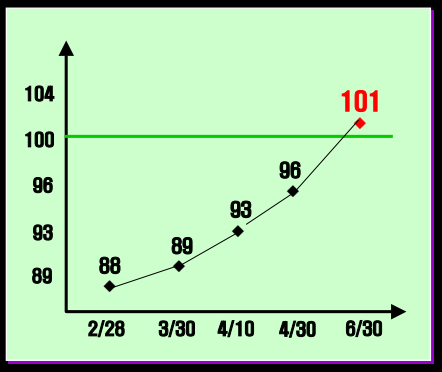




Pore structure의 안정화



이제는 우리기술로 !!

2002년 현장 Test 및 최적화 결과,

목표 생산량(%)