(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C07C 67/04

(11) 공개번호 10-2004-0029044
(43) 공개일자 2004년04월03일

(21) 출원번호 10-2004-7002807
(22) 출원일자 2004년02월26일
번역문 제출일자 2004년02월26일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2002/003930
(87) 국제공개번호 WO 2003/020681
(86) 국제출원출원일자 2002년08월28일
(87) 국제공개일자 2003년03월13일

(30) 우선권주장 0120989.9 2001년08월30일 영국(GB)

(71) 출원인 비피 케미칼즈 리미티드
영국 이씨2엠 7비에이 런던 핀스베리 써커스 1 브리태닉 하우스

(72) 발명자 그레이시 벤자민 패트릭
영국 에이치유12 8에이제이 훌 폴 앤슨 빌라스 5

하젤 니콜라스 존
영국 에이치유17 7제이큐 이스트 요크셔 베벌리 데인스웨이 31

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 아세트산 C4-에스터의 제조 방법

요약

이소부텐 및 1,3-부타디엔을 함유하는 혼합 C4 스트림의 처리방법을 제공하며, 상기 방법은 하기의 단계를 포함한다 : a) 첨가 반응기 내에서 상기 스트림을 아세트산과 반응시키고, b) 이소부텐, sec-부텐, n-부테닐 아세테이트 및 t-부틸 아세테이트를 함유하는 생성물 스트림을 첨가 반응기로부터 제거하고, 생성물 스트림으로부터 n-부테닐 아세테이트를 회수하고, t-부틸 아세테이트를 분리하여 상기 첨가 반응기로 재순환함. 본 방법은, 그 자체로 분리 및 판매되거나 기타 생성물로 전환되는, 즉 n-부테닐 및 sec-부테닐 아세테이트인 유용한 생성물과 함께 아세트산을 고효율로 이용 가능하게 한다. 미반응 이소부텐은, 그 자체로 분리 및 사용되거나, 또는 재순환되어 디-이소부텐으로 다이머화 또는 기타 유용 생성물이 되도록 한다.

명세서

기술분야

본 발명은, 이소부텐 및 1,3-부타디엔을 함유하는 혼합 C_4 스트림의 처리 방법에 관한 것이다.

배경기술

나프타 스팀 크래킹에서, 나프타는 700 내지 900℃ 온도에서 스팀 희석제 존재하에 분해된다. 이러한 과정은, 부탄 이성질체, 1,3-부타디엔 및 부텐 이성질체 (즉, 1-부텐, 2-부텐 및 이소부텐)를 포함하는 각종 생성물을 생성한다. 이

들 화합물은 혼합 C_4 스트림으로 분리 가능하다.

WO 00/26175에 기재된 바와 같이, 혼합 C_4 스트림은 촉매 존재하에 아세트산과 접촉 가능하다. 반응 조건 하에서, C_4 스트림 내의 부타디엔은 아세트산과 반응하여 n-부테닐 및 sec-부테닐 아세테이트를 생성한다. sec-이성질체는 반응기로 재순환 가능하다. n-이성질체는 그러나 회수되고 수소화되어 용매로 유용한 n-부틸 아세테이트를 생성한다.

반응기에 처음 공급된 아세트산 모두가 부타디엔/아세트산 첨가 반응에 소비 되는 것은 아니다. 그 대신, 아세트산 일부는 혼합된 C_4 공급물 중에 존재하는 이소부텐과 반응하여 t-부틸 아세테이트를 생성한다. 이러한 부산물은 생성 혼합물로부터 분리되어 이소부텐 및 아세트산으로 재크래킹된다. 이소부텐은 증류에 의해 회수하여, 일례로 폴리이소부텐 (PIB)의 제조를 위한 공급물로 시판된다. 아세트산은 반응기로 재순환되어, 그곳에서 발생하는 첨가 반응 중 하나에서 재소비될 수 있다.

WO 00/26175의 방법에 사용된 크래킹 및 증류 장치는 전체 공정의 비용 및 복잡성을 증가시킨다. 따라서, 본 발명의 목적 중 하나는, 이와 같은 혼합 C_4 스트림의 대체 처리 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 따라, 이소부텐 및 1,3-부타디엔을 함유하는 혼합 C_4 스트림의 처리방법을 제공하며, 상기 방법은 하기의 단계를 포함한다:

a) 첨가 반응기 내에서 상기 스트림을 아세트산과 반응시키고,

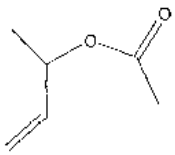
b) 이소부텐, sec-부테닐 아세테이트, n-부테닐 아세테이트 및 t-부틸 아세테이트를 함유하는 생성물 스트림을 첨가 반응기로부터 제거하고,

c) 생성물 스트림으로부터 n-부테닐 아세테이트를 회수하고, 이는,

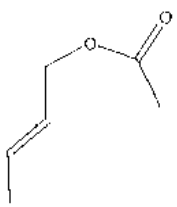
d) t-부틸 아세테이트가 상기 첨가 반응기로 재순환됨을 특징으로함.

확실하게 하기 위해, sec-부테닐 아세테이트 및 n-부테닐 아세테이트는 하기 구조를 가진다.

sec-부테닐 아세테이트;



n-부테닐 아세테이트;



첨가 반응기의 조작 조건에서, 이소부텐 및 아세트산은 함께 가역적으로 반응하여 t-부틸 아세테이트를 형성하고, 따라서 안정한 조작 조건 하에서, 이소부텐, 아세트산 및 t-부틸 아세테이트는 실질적으로 평형이다. 따라서, 반응기로 t-부틸 아세테이트를 재순환시킴으로써, 반응기 루프 내의 t-부틸 아세테이트의 양은 결국 실질적으로 일정한 값에 도달한다. 이러한 방식으로 생성되는 t-부틸 아세테이트의 양을 조절함으로써, 이소부텐 및 아세트산의 반응에서 소비되는 아세트산의 양은 실질적으로 일정한 수준으로 유지된다. 이에 의해, 1,3-부타디엔과의 첨가 반응과 같은 목적 반응에 대해 상당 비율의 초기 아세트산 공급물이 공급되도록 한다. WO 00/26175에 기재된 바와 같이 t-부틸 아세

테이트를 크래킹함에 의해 본 발명에서 이소부텐이 바람직하게 생성되는 것은 아니나, 원래의 혼합 C_4 스트림 내에 존재하는 미반응 이소부텐 모두는, 일례로 증류 또는 플래시 분리 기법으로 회수 가능하다.

본 발명 방법에서 공급물로 사용되는 혼합 C_4 스트림은 일례로, 부텐 또는 부탄의 탈수소화 또는 나프타의 스팀 크래킹과 같은 반응의 부산물일 수 있다. 이러한 혼합 C_4 스트림은 종종 이소부텐 및 1,3-부타디엔을 포함한다. 혼합 C_4 스트림은 또한 이소부탄, n-부탄, 1-부텐, 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐, 1,2-부타디엔, 프로파디엔, 메틸 아세틸렌, 에틸 아세틸렌, 디메틸 아세틸렌, 비닐 아세틸렌, 디아세틸렌 및 C_5 아세틸렌의 하나 이상을 또한 함유 가능하다. 본 발명의 한 구현에서, 혼합 C_4 스트림은 이소부탄 (즉 1 - 2 %v/v), n-부탄 (즉 2- 4 %v/v), 이소부텐 (즉 25 - 29 %v/v), 1-부텐 (즉 8 - 10 %v/v), 트랜스-2-부텐(즉 6 - 8 %v/v), 시스-2-부텐 (즉 3 - 5 %v/v), 1,3-부타디엔 (즉 43 - 48 %v/v), 1,2-부타디엔 (즉 0 - 2 %v/v), 프로파디엔 (즉 0 - 1 %v/v), 메틸 아세틸렌 (즉 0 - 1 %v/v), 에틸 아세틸렌 (즉 0 - 1 %v/v), 디메틸 아세틸렌 (즉 0 - 1 %v/v), 비닐 아세틸렌 (즉 0 - 1 %v/v), 디아세틸렌 (즉 0 - 미량) 및 C_5 아세틸렌 (즉 0 - 미량)을 함유하는 나프타 스팀 크래킹의 부산물이다. 후자 스트림의 정확한 조성물은, 나프타 공급 조성물과 같은 인자 및 크래커의 조작 방법에 따라 가변임을 이해하여야 한다.

상기 단계 a)에 기재한 바와 같이, 혼합 C_4 스트림은 첨가 반응기 내에서 아세트산과 반응시킨다. WO 00/26175에 첨가 단계를 위해 사용되는 반응 조건이 자세히 기재되어 있다. 혼합 C_4 스트림 중의 부타디엔 대 아세트산의 상대 몰비는 5:1 내지 1:50, 바람직하게는 1:1 내지 1:10 이다.

첨가 반응은, 20 내지 140℃, 바람직하게는 40 내지 90℃의 온도에서 실시한다. 반응은 균일 또는 비균일 촉매를 사용하여 실시 가능하며, 후자가 바람직하다. 적절한 촉매는, 제올라이트와 같은 산성 촉매 및 강산 이온 교환 수지를 포함한다. 적절한 이온 교환 수지는 Amberlyst 15 ® 및 Amberlite IR120 ® 을 포함한다. 이들 수지의 산성 부위의 일부는, 알킬 피리디늄, 4차 알킬 암모늄, 4차 아르소늄 및 4차 포스포늄 화합물과 같은 벌키한 짝이온으로 교환 가능하다. 일례로 테트라 페닐포스포늄 짝이온을 사용할 수 있다. 이들 짝이온은 가용 산성 부위의 10% 이하를 차지한다.

첨가 단계에서 반응기 전체 충전물에 대해 0.05 내지 50 %w/w, 바람직하게는 0.5 내지 20 %w/w의 물이 존재할 수 있다.

어떤 경우, 비균일 촉매는 장기간 사용후 활성이 감소한다. 이는, 1,3-부타디엔 올리고 및 중합 생성물에 의한 활성 부위의 차단에 의한 것이다. 이 경우, 고전단 조건 하에서 첨가 반응을 진행하는 것이 유리한데, 고전단률은, 그러한 올리고 및 중합 생성물 형성에 의한 활성 부위의 차단을 감소시키는 것으로 여겨지는 때문이다. 이와 다르게 또는 부가적으로, 반응 혼합물에 중합 억제제를 가할 수 있다. 이러한 억제제는 당업계 공지이다. 올리고 및 중합 생성물이 생성물 스트림에 존재해도, 그러나 이들은 회수되어 반응기로 재순환 가능하다.

첨가 반응은, 적절한 임의의 반응기를 사용하여 실시한다. 일례로 고정화 베드, 슬러리, 트리클 베드, 버스 루프, 또는 유동화 베드 반응기를 사용 가능하다.

혼합 C_4 스트림 및 아세트산 간의 반응에 의해 생성물 스트림이 생성되고, 이는 단계 b)에서 첨가 반응기로부터 제거된다. 이 생성물 스트림은 본질적으로, n-부테닐 아세테이트, sec-부테닐 아세테이트 및 t-부틸 아세테이트를 포함하는 첨가 생성물을 함유한다. 바람직하게, 이러한 첨가 생성물은 생성물 스트림의 1-99 %w/w, 일례로 5-50 %w/w를 구성한다. n-부테닐 및 sec-부테닐 아세테이트는 부타디엔에 대한 아세트산의 첨가에서 생성되며, t-부틸 아세테이트는 아세트산과 이소부텐 간의 반응에서 생성된다. 이러한 첨가 반응은 그러나, 일반적으로 완성되지 않고, 반응의 실행 (즉, LHSV), 반응 키네틱 및 평형 상수 등을 포함하는 여러 인자에 의해 조절된다. 이러한 이유에서, 미반응 이소부텐 및 임의로 미반응 1,3-부타디엔 또한 생성물 스트림 내에 존재한다. 이들 미반응 C_4 성분은 상대적으로 휘발성이어서, 일례로 임의의 적절한 분리 유닛으로, 플래시 드럼 같은 것을 사용하는 기체 분리에 의해 분리 가능하다. 이러한 분리 단계에서, 생성물 스트림 내의, 미반응 이성질체 부탄, 1-부텐 및 2-부텐과 같은 기타 휘발성 C_4 성분 또한 분리 가능하다. 분리된 혼합물 내에 부타디엔이 존재하는 경우, 분리된 혼합물은 선택적으로 수소화된다. 이러한 선택적 수소화 단계는 부타디엔을 1-부텐으로 주로 전환한다. 또한, 2-부텐으로의 전환도 어느 정도 일 어나며 부탄으로의 추가 수소화도 일어난다.

미반응 C_4 성분의 분리 혼합물은, 일례로 알킬화 또는 스팀 크래킹을 위한 공급물로 사용 가능하다. 이와 다르게, 미반응 C_4 성분의 혼합물을, 판매 또는 사용을 위한 하나 이상의 성분으로 분리 가능하다 (즉, 물리적 및/또는 화학적 방법으로). 일례로 이소부텐은 회수하여 폴리이소부텐 (PIB) 생성을 위해 중합된다. 1-부텐 및/또는 2-부텐은 일례로 혼합물로 분리되어 연로 첨가제로 사용된다.

상기 성분 이외, 생성물 스트림은, C_8 올레핀 (즉 이소부텐으로부터의 디-이소부텐) 옥타트리엔 (즉 부타디엔 + 부타디엔으로부터) 및 옥타디엔 (즉 부타디엔 및 이소부텐으로부터), C_{12} 올레핀 (즉 비닐시클로헥센 + 부타디엔, 또는 C_8 올레핀 + 부타디엔으로부터), C_8 아세테이트, C_{12} 아세테이트 및 고급 올리고머 물질과 같은 중합 부산물을 또한 함유 가능하다. 일례로 증류에 의해 하나 이상의 이들 성분을 생성물 스트림으로부터 제거하는 것이 바람직

하다. 필요시, 생성물 스트림으로부터 회수한 디-이소부텐은 귀중한 연료 첨가제인 이소옥탄으로 수소화에 의해 전환된다.

단계 c)에서, n-부테닐 아세테이트를 생성물 스트림으로부터 회수한다. 이는 일례로 하나 이상의 증류 컬럼인, 임의의 적절한 분리 유닛을 사용하여 실시된다. 이러한 분리 단계 실시를 위한 적절한 장치의 예는, WO 00/26175에 기재되었으며, 특히 문서의 도 2를 참조한다. WO 00/26175의 전체 내용은, 여기에 참고로 편입된다. 일단 회수된 n-부테닐 아세테이트는, 필요시, 부타디엔 및 아세트산으로 재 크래킹되거나, 또는 반응기로 재순환된다. n-부테닐 아세테이트가 부타디엔 및 아세트산으로 재 크래킹될 때, 하나 이상의 이들 성분은 반응기로 재순환된다.

바람직하게, 회수된 n-부테닐 아세테이트는 수소화되어 부틸 아세테이트를 생성한다. 수소화는 일례로 임의의 적절한 촉매 하에 비균일 조건 하에서 실시 가능하다. 적절한 촉매의 예는, 루테늄, 플래티늄, 니켈 (즉, 라니 니켈) 및 팔라듐을 포함한다. 이들 금속은 원소 금속 또는 금속 화합물로 사용된다. 비지지화된 촉매 또한 사용될 수 있으나, 카본 또는 규소 함유 지지체와 같은 비활성 담체에 지지화된 촉매의 사용이 바람직하다. 바람직한 촉매는 지지화된 라니 니켈 및 카본 상의 루테늄을 포함한다.

수소화는 일례로, 20-250℃, 바람직하게는 40-200℃에서 실시한다. 수소화는 일례로, 1-100 barg, 바람직하게는 5-50 barg의 압력에서 실시한다. 수소화는 일례로 슬러리 및/또는 흐름 반응기에서 실시한다.

상기 단계 d)에서 기재된 바와 같이, t-부틸 아세테이트를 생성물 스트림에서 회수하여 반응기로 재순환시킨다. 회수 단계는 일례로 증류 컬럼인 임의의 적절한 분리 유닛을 사용하여 실시한다. 회수한 t-부틸 아세테이트 스트림은 또한 기타 반응 생성물 및/또는 미반응 반응물, 일례로 물 및 미반응 C_4 화합물을 함유한다.

임의로, sec-부테닐 아세테이트를 생성물 스트림으로부터 회수 가능하다. 분리된 sec-부테닐 아세테이트는 반응기로 재순환 또는 일례로, 판매, 직접 사용 (즉 용매로) 또는 추가 처리를 위해 분리된다. 본 발명의 한 구현에서, sec-부테닐 아세테이트는 부타디엔 및 아세트산으로 열적으로 재 크래킹된다. 이들 출발 물질 하나 이상은 반응기로 재순환되거나 그 자체로 판매된다.

상기한대로, t-부틸 아세테이트, n-부테닐 아세테이트 및 sec-부테닐 아세테이트는 생성물 스트림으로부터 분리 가능하다. 이는 일례로 증류인 통상의 방법에 의해 실시된다. 그러나 어느 경우에는, 생성물 스트림의 성분들이 상대적으로 고 비점을 가진다. 이에 의해 통상의 증류가 어려워진다.

바람직한 구현에서, t-부틸 아세테이트, n-부테닐 아세테이트 및 sec-부테닐 아세테이트를 함유하는 생성물 스트림의 성분은, 일례로 공비 컬럼을 이용한 공비 분리법에 의해 상기 생성물 스트림으로부터 분리된다. 이 기술은 일례로, 물 존재하에 생성물 스트림을 공비 컬럼 내로 도입하는 것을 포함한다. 이들 조건 하에서, 물/t-부틸 아세테이트/n-부테닐 아세테이트/sec-부테닐 아세테이트 공비물(들)의 형성이 가능하다. 공비물은 바람직하게는 공비 컬럼의 상부, 더 바람직하게는 오버헤드 스트림으로부터 처리 스트림으로써 회수된다. 이러한 처리 스트림이 안정화되면, 공비물의 유기 성분, 즉 t-부틸 아세테이트, n-부테닐 아세테이트 및 sec-부테닐 아세테이트는 물과 분리된 층을 형성하고, 따라낼 수 있게된다.

임의의 잔류하는 물은, 따라낸 혼합물로부터 혼합물의 추가 건조, 일례로 분자체 처리 또는 공비 건조에 의해 제거된다. 필요시, 공비화 기술은, 일례로 시클로헥산인 유기 공비화제를 사용하여 진행한다. 이러한 방식으로 분리된 물은 공비 컬럼으로 재순환 가능하다. t-부틸 아세테이트, n-부테닐 아세테이트 및 sec-부테닐 아세테이트의 혼합물은 이후 통상의 증류 기법에 의해 간편히 분리된다. 필요시, t-부틸 아세테이트 및 sec-부테닐 아세테이트의 혼합물은 반응기로 재순환되므로 상호간의 분리가 불필요하다.

미반응 아세트산 및 임의로 물 및/또는 반응 부산물을 함유한 스트림은 공비 컬럼의 기재로부터 회수 가능하다. 이러한 스트림은 반응기로 재순환 가능하다. 재순환 단계 이전에, 특히 타르가 존재하는 경우, 이들 스트림을 정제하는 것이 바람직하다. 이는, 이들 스트림을 안정화 탱크에 도입하고, 타르가 스트림의 나머지로부터 분리상으로 분리되게 함에 의해 달성된다. 이러한 안정화 단계는, 물의 첨가에 의해 촉진 가능하다.

상기한 공비 증류는 t-부틸 아세테이트, n-부테닐 아세테이트 및 sec-부테닐 아세테이트를 함유한 임의의 처리 스트림에 적용 가능함을 인지하여야 한다.

본 발명의 하기의 실험에 의해 예시되며, 이는 첨가 반응기 내에서 아세트산과의 처리에 가해질 때 (그러나 생성물의 제거 및 재순환 없이) C_4 스트림의 조성의 변화를 나타낸다. 따라서 실험은 부산물의 축적을 나타내며, 이들 일부는 그 자체로 유용한 물질이고 (즉 디-이소부텐), 이들 일부는 비휘발성 부산물의 바람직 하지 않은 축적 방지를 위해 상업 처리에서 간격 시점에서 제거되는 용도가 떨어지는 것으로 여겨지는 것들이다.

실시예

실험 1 및 2 - 비정제 (crude) C4 스트림과 아세트산의 반응

2699g 아세트산 및 28g 물을 데칸 (65g - 후속 기체 크로마토그래피 분석에서 내부 표준으로 작용)에 가하고, 부틸화 히드록시톨루엔 (2.4g - 중합 억제제)을 가하였다. 혼합물을 냉각 코일을 가지고, 전기 밴드 히터 및 내부 조절 열커플을 가진 7.51 스테인리스 스틸 Parr 오토클레이브에 충전하였다. 사용 촉매는 냉각 코일 주변에 고정된 스테인리스 스틸 메쉬 백 내부에 고정된 적절한 설폰산 이온 교환 수지였다. 교반기의 작용에 의해 촉매 '베드 (bed)'로 액체가 흐르게 하였다. 용기를 밀봉하고 수회 질소 압력을 가해 (10 barg까지) 공기를 제거하였다. 혼합물을 이후 60℃까지 1000rpm으로 교반하여 가열하고 (실험 1) 70℃에서 반복하였다 (실험 2). 온도에서 한번, 비정제 C4 886g를 용기에 질소 과압 상태 하에서 가하였다. 과량의 질소는 목적 40 barg로 승압하는데 이용하였다. 이에 의해 아세트산 대 부타디엔의 비가 4.34:1에 되었다.

비정제 C4 스트림의 조성은 아래 표 1에 기재하였다.

C4 첨가 순간이 반응 시간 제로점이며, 혼합물은 상기 온도에서 4일간 유지하며, 액체 샘플을 주기적으로 취하여 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 결과는 생성물 혼합물의 키네틱 프로필을 나타내었다; t-부틸 아세테이트, sec-부테닐 아세테이트 및 크로틸 아세테이트가 주생성물이며, t-부탄올, C8 올레핀 및 아 세테이트, C12 올레핀, 4-비닐 시클로헥산 및 올리고머 부산물과 미반응 부타디엔 및 아세트산은 소량이었다.

하기의 표 2는, 표 1의 생성물 조성을 나타낸다 (기체 크로마토그래피 분석).

동일 조성을 이용한 실험 2에서 (70℃에서 실시), 결과는 하기 표 3에 기재하였다.

이러한 정적 실험에서, t-부틸 아세테이트가 반응 조건 하에서 신속히 형성됨을 알 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 C4 스트림 처리의 적절한 실시 조건 하에서, t-부틸 아세테이트는, 임의로는 바라는 반응 생성물이 아닌 기타 생성물과 함께 첨가 반응으로 재순환될 수 있음이 명백하다. 또한, 실험 1 및 2의 정적 조건 하에서, 피크에 이른 후, t-부틸 아세테이트의 농도가 점차 감소됨이 명백하다. 이는, t-부틸 아세테이트 자체 또는 이와 함께 평형인 이소부텐의 다이머 또는 기타 생성물의 형성에 기인하는 것으로 보여진다. 실험으로부터 또한, 일례로 sec-부테닐 아세테이트 및 크로틸 아세테이트 (출발 물질로부터 쉽게 분리되는 것)와 같은 유용한 생성물 외에, 분리 가능한 생성물로 또한 유용한, 즉, C8 부타디엔 다이머, C8 아세테이트 및 C12 부타디엔 트리머인 기타 일부 생성물이 점차 축적됨을 알 수 있다.

[표 1]

나프타 크래커로부터 수득한 비정제 C4 스트림의 조성	
성분	퍼센트 (중량)
부타디엔	63.2
부텐-1	11.1
부텐-2	6.9
C3들	0.1
C5들	0.015
이소부탄	1.9
이소부텐	5.7
n-부탄	8.9
총 계산량	97.815

[표 2]

60℃에서 수득한 생성물 조성 프로필

시간 (분)	C8 BD 다이머	C8 아세테이트	C12 BD 트리머	올리고머	t-BuOAc	Sec-BuOAc	크로틸 아세테이트	4VCH	t-BuOH
0	0.32	0.03	0.03	0.01	3.99	1.34	2.07	0.00	9.41
29	0.55	0.05	0.07	0.01	113.14	5.25	3.35	0.06	44.04
64	1.25	0.27	0.23	0.02	209.38	15.84	9.19	0.06	74.01
93	2.16	0.43	0.45	0.03	208.85	25.33	15.14	0.08	74.54
142	2.92	0.74	0.71	0.04	203.24	37.26	23.07	0.11	72.73
202	3.12	1.20	1.14	0.10	193.07	50.94	32.51	0.17	69.93
269	3.70	1.65	1.55	0.23	180.62	64.80	43.12	0.20	67.37
322	4.17	2.11	1.99	0.45	169.08	75.83	52.79	0.25	64.74
425	4.65	2.69	2.53	0.78	157.52	89.71	64.66	0.31	62.17
1369	7.31	5.21	5.67	3.98	102.14	155.93	140.23	0.84	48.82
1515	7.50	8.34	6.39	4.80	91.69	167.49	154.81	0.92	45.92
1645	8.07	8.86	6.68	5.23	87.95	171.96	161.12	1.01	44.74
1740	8.28	6.56	6.82	5.40	85.32	174.08	164.92	1.03	43.96
2803	9.79	8.16	7.83	7.23	68.96	185.73	183.16	1.34	38.40
2966	10.19	11.81	8.14	7.66	64.96	186.57	187.96	1.40	37.03
3326	10.61	9.03	8.37	8.23	60.94	186.65	189.67	1.45	35.53
4292	11.48	9.74	8.74	9.44	53.40	185.73	188.66	1.59	32.45
4464	11.79	10.07	8.94	9.82	50.97	183.80	188.66	1.62	31.56
4614	11.91	13.64	8.98	9.44	50.08	184.25	186.96	1.62	31.17
4759	12.08	13.63	8.94	9.26	49.27	184.86	186.59	1.65	30.89
5692	12.59	14.33	9.28	10.11	43.77	176.20	182.88	1.65	28.43
5816	12.86	14.55	9.40	10.50	42.56	176.04	180.45	1.68	27.90
5928	12.91	14.56	9.36	11.24	41.95	175.12	169.92	1.68	27.65

[표 3]

70℃에서 수득한 생성물 조성 프로필									
시간 (분)	C8 BD 다이머	C8 아세테이트	C12 BD 트리머	올리고머	t-BuOAC	sec BuOAc	크로틸 아세테이트	4VCH	t-BuOH
0	0.12	0.05	0.06	0.01	1.83	1.29	1.52	0.00	2.64
12	0.39	0.10	0.05	0.10	122.36	4.36	3.04	0.08	45.02
25	0.91	0.06	0.14	0.10	195.98	11.70	6.78	0.14	58.69
36	1.24	0.08	0.28	0.10	203.69	18.22	10.57	0.14	58.47
60	1.84	0.45	0.61	0.12	195.05	30.60	18.56	0.17	55.96
117	3.10	1.15	1.36	0.23	173.51	55.88	36.28	0.22	52.14
149	3.66	1.61	1.77	0.38	161.98	68.70	46.49	0.25	49.75
176	4.56	2.49	2.79	1.06	141.45	92.44	67.01	0.31	46.06
307	5.45	3.61	3.99	1.85	120.45	117.69	92.52	0.37	41.76
1312	8.93	6.94	7.57	5.75	70.92	170.84	158.47	0.62	29.67
1434	16.20	7.80	8.38	6.58	61.98	177.00	169.52	0.65	27.11
1711	10.96	8.20	8.85	7.60	56.36	177.79	172.44	0.67	25.42
1775	10.60	8.44	8.76	7.48	54.84	179.11	173.48	0.70	24.89
2770	11.60	9.42	9.68	9.17	43.79	173.63	170.31	0.73	21.18
2892	11.92	9.77	9.66	9.55	41.06	172.13	168.51	0.76	20.16
3095	13.00	9.94	10.55	9.89	39.34	170.17	169.60	0.73	19.63
3209	12.91	10.04	10.18	9.91	38.33	169.21	168.99	0.76	19.21
4163	13.77	10.49	10.78	10.77	33.07	162.04	160.75	0.76	17.30
4196	13.91	10.67	10.63	11.37	31.86	159.76	158.58	0.76	16.76
4224	13.86	9.08	10.89	11.01	31.89	159.99	159.14	0.76	16.82

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기의 단계를 포함하는, 이소부텐 및 1,3-부타디엔을 함유하는 혼합 C_4 스트림의 처리 방법:

a) 첨가 반응기 내에서 상기 스트림을 아세트산과 반응시키고,

b) 이소부텐, sec-부테닐 아세테이트, n-부테닐 아세테이트 및 t-부틸 아세테이트를 함유하는 생성물 스트림을 첨가 반응기로부터 제거하고,

c) 생성물 스트림으로부터 n-부테닐 아세테이트를 회수하고, 이는,

d) t-부틸 아세테이트가 상기 첨가 반응기로 재순환됨을 특징으로함

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 이소부텐이 생성물 스트림으로부터 회수되는 방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 이소부텐이 증류에 의해 회수되는 방법.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 이소부텐이 첨가 반응기로 재순환되는 방법.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 C_4 스트림이 부탄 또는 부텐의 탈수소화 또는 나프타의 스팀 크래킹에 의해 수득되는 방법.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 이소부텐 및 1,3-부타디엔 이외, 혼합 C_4 스트림이 이소부탄, n-부탄, 1-부텐, 트랜스-2-부텐, 시스-2-부텐, 1,2-부타디엔, 프로파디엔, 메틸 아세틸렌, 에틸 아세틸렌, 디메틸 아세틸렌, 비닐 아세틸렌, 디아세틸렌 및 C_5 아세틸렌의 하나 이상을 함유하는 방법.

청구항 7.
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 첨가 반응기 내의, 혼합 C_4 스트림 중의 부타디엔 대 아세트산의 상대 몰비는 1:1 내지 1:10 인 방법.

청구항 8.
제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 첨가 반응은 40 내지 90°C의 온도에서 실시하는 방법.

청구항 9.
제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 첨가 반응은 비균일 촉매를 사용하여 실시하는 방법.

청구항 10.
제 9 항에 있어서, 비균일 촉매는 제올라이트 또는 강산 이온 교환 수지를 함유하는 방법.

청구항 11.
제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응기 전체 충전물에 대해 0.5 내지 20 w/w %의 물이 첨가 반응에서 존재하는 방법.

청구항 12.
제 9 항 또는 제 10 항에 있어서, 첨가 반응을 고전단 조건하에서 실시하는 방법.

청구항 13.
제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합 억제제를 첨가 반응 혼합물에 가하는 방법.

청구항 14.
제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 생성물 스트림에서 회수한 n-부테닐 아세테이트를 수소화하여 부틸 아세테이트를 생성하는 방법.

청구항 15.
제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, t-부틸 아세테이트, n-부테닐 아세테이트 및 sec-부테닐 아세테이트를 함유하는 생성물 스트림의 성분을, 공비 분리법에 의해 상기 생성물 스트림으로부터 분리하는 방법.

청구항 16.
제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 디-이소부텐을 생성물 스트림으로부터 회수하는 방법.