(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C07C 67/24 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년07월12일
(11) 등록번호 10-0738768
(24) 등록일자 2007년07월05일

(21) 출원번호 10-2002-7016656
(22) 출원일자 2002년12월06일
심사청구일자 2005년12월07일
번역문 제출일자 2002년12월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US2001/018534
국제출원일자 2001년06월07일
(65) 공개번호 10-2003-0009518
(43) 공개일자 2003년01월29일
(87) 국제공개번호 WO 2001/96275
국제공개일자 2001년12월20일

(81) 지정국 국내특허 : 캐나다, 중국, 일본, 대한민국, 멕시코, 싱가포르, 남아프리카,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터어키,

(30) 우선권주장 60/210,551 2000년06월09일 미국(US)
09/871,074 2001년05월31일 미국(US)

(73) 특허권자 셀라니즈 인터내셔날 코포레이션
미국 텍사스주 75234 달라스 웨스트 엘비제이 프리웨이 1601

(72) 발명자 머피칼데이비드
미국텍사스주78383샌디아히든밸리루프5940

워너알제이
미국텍사스주78413코퍼스크리스티부어게트7402

(74) 대리인 김창세

(56) 선행기술조사문헌
US 5866714 A
US 5994578 A

심사관 : 홍성란

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 메틸 3급 부틸 에테르로부터 3급 부틸 아세테이트의 제조

(57) 요약

본 발명에 따라, 아세트산, 아세트산 무수물 및 MTBE(메틸 3급 부틸 에테르) 또는 다르게는 ETBE(에틸 3급 부틸 에테르)의 혼합물을 산 촉매와 접촉하여 MTBE 또는 ETBE로부터 직접 t-부틸 아세테이트와 메틸 아세테이트(MeAc) 또는 에틸

아세테이트(EtAc)를 함께 제조하는 방법이 기술된다. 종래 기술과 다르게, 3급 부틸 아세테이트의 바라는 생성 또는 공동 생성을 위해 출발물질로서 3급 부틸 에테르를 사용하는 방법이 기술된다. 또한, 종래 기술과 다르게, 아세트산 무수물이 사용되어 에스테르화 반응으로부터 형성된 물과 반응하여 t-부틸 알콜의 형성을 조절한다.

특허청구의 범위

청구항 1.

아세트산, 아세트산 무수물 및 MTBE(메틸 3급 부틸 에테르)의 혼합물을, 강산성 이온 교환 수지 및 거대 망상 구조 유형의 강산성 이온 교환 수지의 군에서 선택된 산 촉매와 접촉시켜 MTBE로부터 직접적으로 t-부틸 아세테이트와 메틸 아세테이트를 함께 제조하는 방법.

청구항 2.

아세트산, 아세트산 무수물 및 ETBE(에틸 3급 부틸 에테르)의 혼합물을, 강산성 이온 교환 수지 및 거대 망상 구조 유형의 강산성 이온 교환 수지의 군에서 선택된 산 촉매와 접촉시켜 ETBE로부터 직접적으로 t-부틸 아세테이트와 에틸 아세테이트를 함께 제조하는 방법.

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

MTBE의 전환율이 69% 이상인 방법.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

MTBE의 전환율이 75% 이상인 방법.

청구항 9.

제 2 항에 있어서,

ETBE의 전환율이 69% 이상인 방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

ETBE의 전환율이 75% 이상인 방법.

청구항 11.

제 1 항에 있어서,

t-BuAc에 대한 선택도가 25% 이상인 방법.

청구항 12.

제 2 항에 있어서,

t-BuAc에 대한 선택도가 25% 이상인 방법.

청구항 13.

제 1 항에 있어서,

반응 압력이 1 내지 5기압으로 유지되고, 반응 온도가 10 내지 100℃인 방법.

청구항 14.

제 13 항에 있어서,

반응 온도가 40 내지 70℃인 방법.

청구항 15.

제 2 항에 있어서,

반응 압력이 1 내지 5기압으로 유지되고, 반응 온도가 10 내지 100℃인 방법.

청구항 16.

제 15 항에 있어서,

반응 온도가 40 내지 70℃인 방법.

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

명세서

기술분야

본 발명은 아세트산, 아세트산 무수물 및 MTBE(메틸 3급 부틸 에테르) 또는 다르게는 ETBE(에틸 3급 부틸 에테르)의 혼합물을 산 촉매와 접촉하여 MTBE 또는 ETBE로부터 직접 t-부틸 아세테이트와 메틸 아세테이트(MeAc) 또는 에틸 아세테이트(EtAc)를 함께 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

본원에 참고로 결합된, 관련 배경 기술은 미국 특허 제 3,102,905 호, 미국 특허 제 3,644,497 호, 미국 특허 제 5,866,714 호, 미국 특허 제 5,994,578 호 및 국제특허 제 WO 99/54276 호 및 미국 특허 제 3,678,099 호이다.

산 촉매와 과량의 반응물의 존재하에서의 이소부틸렌과 아세트산의 반응은 본 기술분야에 잘 공지되어 있다. 3급 부틸 아세테이트("t-BuAc")는 전형적으로 이소부틸렌과 아세트산("HOAc")의 산 촉매 아세톡실화 반응에 의해 제조된다. 생성물인 t-부틸 아세테이트, 비반응된 아세트산 및 이소부틸렌, 부산물인 이소부틸렌 이량체 및 임의 비반응된 공급 성분을 함유하는 반응 혼합물은 전형적으로 비반응된 공급물의 회수 및 생성물인 t-부틸 아세테이트의 정제를 위해 증류 칼럼으로 도입된다. 이것으로 한정되는 것은 아니지만, 분류 칼럼의 작동 조건(예, 온도, 공급 지점, 공급 속도, 생성물의 회수 속도 등) 및 칼럼에 도입되는 반응 혼합물의 온도를 비롯하여 t-부틸 아세테이트의 생성에 영향을 주는 다양한 요소가 있다. 증류 과정 동안 칼럼에 (이소부틸렌) 이량체 또는 중성 촉매의 적층이 흔하게 발생하여 슬러지의 형성을 초래하고 궁극적으로 칼럼의 중단 및/또는 세정을 필요로 한다.

따라서, 아세톡실화 타켓의 대체 공급원료, 또는 다른 말로 하자면 순수한 이소부틸렌 보다 더욱 널리 이용가능한 물질로 t-부틸 아세테이트를 제조하는 것이 요망되고 있다. 따라서, 종래 방법과 관련된 통상의 문제 및 고가의 순수한 이소부틸렌의 사용이 최소화되거나 회피된다.

본 발명은 현재의 고가의 이소부틸렌의 사용과 비교하여, 원료물질로서 용이하게 입수 가능하고 저가의 메틸 3급 부틸 에테르("MTBE") 또는 에틸 3급 부틸 에테르("ETBE")로부터 t-부틸 아세테이트를 제조하는 잇점을 제공한다.

<u>발명의 개요</u>

본 발명은 아세트산, 아세트산 무수물 및 MTBE 또는 다르게는 ETBE의 혼합물을 산 촉매와 접촉하여 MTBE 또는 ETBE로부터 직접 t-부틸 아세테이트와 메틸 아세테이트(MeAc) 또는 에틸 아세테이트(EtAc)를 함께 제조하는 방법에 관한 것이다. 촉매는 거대 망상 구조 유형 수지와 같은 강한 산성 이온 교환 수지일 수 있다.

전형적으로, 반응 압력은 약 1 내지 5기압에서 유지되고, 반응 온도는 약 10 내지 100℃이며, 바람직한 온도 범위는 약 40 내지 70℃이다. 그러나, 압력 및 온도를 비롯한 반응 조건이 장비의 최적 공학적 설계 및 공정의 작동에 따라 변할 수 있다는 것을 당 기술 분야의 숙련가들은 잘 알고 있다.

분별 증류 또는 통상의 기술에 의해 t-부틸 아세테이트(t-BuAc), MeAc 또는 EtAc를 함유한 반응 혼합물을 정제하는 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 따른 반응식은 다음과 같다:

반응식 1

화학반응식 1) MTBE $\xrightleftharpoons{H+}$ 이소부틸렌 + MeOH

화학반응식 2) 이소부틸렌 + HOAc $\xrightleftharpoons{H+}$ t-BuAc

화학반응식 3) MeOH + HOAc $\xrightleftharpoons{H+}$ MeAc + H_2O

화학반응식 4) Ac_2O + H_2O $\xrightarrow{H+}$ 2HOAc

MTBE + Ac_2O → t-BuAc + MeAc

t-BuAc로의 전형적이고 일반적인 바람직한 경로는 예를들면 화학 등급의 이소부틸렌과 같은 순수한 등급의 이소부틸렌을 통하는 것이다. 그러나, 화학 등급의 이소부틸렌의 비용 및 입수성은 다른 유사한 비점의 탄화수소로부터 이소부틸렌의 분리의 어려움 때문에 문제가 있을 수 있다. 순수한 이소부틸렌을 수득하는 한 방법은 MTBE의 산 촉매 크래킹을 통한 후 메탄올(MeOH) 및 잔류의 MTBE로부터 이소부틸렌을 비교적 용이하게 분리하는 것이다. 이러한 순수한 이소부틸렌은 그 후 아세톡실화 반응기에 사용될 수 있다(미국 특허 제 3,102,905 호 참조).

본 발명은 통상적으로 입수가능하고 저가의 MTBE로부터 t-BuAc를 제조하는 직접적인 방식을 제공한다. 반응은 아세트산 무수물(Ac_2O) 및 MTBE의 첨가에 의해 반응물과 용매로서의 아세트산을 사용하는 산 촉매 반응으로 실시되어 MeAc의 생성과 함께 t-BuAc를 제조한다. 예를들면, MeAc는 판매를 위해 정제될 수 있거나, 회수를 위해 메탄올과 아세트산으로 가수분해되거나, Ac_2O의 생성을 위해 카보닐화 공급원료로서 사용될 수 있다. 또한, ETBE가 MTBE 대신 사용되어 t-BuAc 및 EtAc를 공동으로 산출할 수 있다.

다양한 경쟁 반응이 t-BuAc의 생성에서 일어나 반응의 비효율성을 초래하거나 바라는 생성물의 수율을 낮춘다. 본 발명에서 물과 이소부틸렌과의 반응에 의해 아세톡실화 반응 조건하에서 형성될 수 있는 3급 부틸 알콜(t-BuOH)이 반응물로서 Ac_2O의 사용에 의해 조절된다. t-BuOH의 형성은 바라는 t-BuAc의 형성과 경쟁하고, 따라서 원료 물질 효율 손실을 나타낸다. 또 다른 반응 비효율성은 이소부틸렌 일차물의 이량체화를 통해 디이소부틸렌(DIB)를 형성하는데 있다. 본 발명 공정의 반응 단계에서의 DIB의 형성은, 산 촉매와 접촉하는 이소부틸렌의 농도를 낮추고 낮은 온도로 작동하며 촉매 활성도의 조절을 포함하는 공지된 조절 기법을 사용함으로써 최소화된다.

아세트산에서의 MTBE 및 Ac_2O의 반응은 산촉매화되고 배치식 또는 연속식으로 작동될 수 있다. 반응 증류는 증류 또는 분별 칼럼의 상부에 Ac_2O/HOAc를 첨가하고 MTBE 공급물을 칼럼의 하부에 공급하고 잔류 스트림으로서 HOAc 및 t-BuAc의 혼합물 및 증류물로서 MeAc를 취함으로서 바라는 반응을 완결시까지 작동시키는데 사용될 수 있다. 순수한 t-BuAc는 분별 증류에 의해 반응성 증류 칼럼 잔류물로부터 회수될 수 있다. 반응성 증류의 상부 MeAc 스트림은 예를들면 판매를 위해 정제되거나 카보닐화에 의한 Ac_2O 생성을 위해 사용되거나 MeOH 및 HOAc로 가수분해될 수 있으며, 여기서 HOAc는 Ac_2O의 생성에 사용될 수 있다. t-BuAc를 제조하는데 MTBE를 사용하기 위한 바람직한 반응기는 플러그-유동 고정 촉매 베드 디자인이다. 예를들면, 제올라이트, 헤테로폴리산 및 강산성 이온 교환 수지(IER)와 같은 전형적인 원료 목록으로부터 비균질 산 촉매를 선택할 수 있다. 바람직한 비균질 촉매는 거대 망상 구조 유형의 강산성 이온 교환 수지, 예를들면 롬 앤드 하스(Rohm and Hass) A-36^R(설폰산-작용기화된 스티렌/디비닐벤젠 공중합체(CAS 번호 39389-20-3)를 포함하는 거대 망상 구조 강산성 양이온 교환 수지)이다. 조질의 t-BuAc 반응 생성물의 정제는 분별 증류와 관련된다.

실시예

하기 실시예는 본 발명의 바람직한 양태를 예증하기 위해 제시되었다. 당 기술분야의 숙련가에 의해 기대되는 바와 같이, 실시예에 기재된 기술들은 본 발명의 실시에 작용하도록 본 발명가에 의해 발견된 기술을 나타내는 것이다. 실험 작동은 최적화되지 않았다. 기재된 특정 실시양태에 대한 변화가 있을 수 있으며, 본 발명의 범위 또는 진의로부터 벗어나지 않고 동일하거나 유사한 결과를 얻을 수 있다.

실험 작동 동안 얻어진 시료의 분석은 기체 크로마토그래피에 의해 실시되었다. 하기 표에서의 수치들은 반응 조건, 생성물 분석 및 계산 결과이다.

촉매 베드의 온도는 다양한 반응 조건 및 다양한 촉매 수준에서의 조작에 대해 측정되었다. 피크 촉매 베드 온도는 일반적으로 실시예 I 및 II에 사용된 예비가열/냉각제 설정치보다 10℃ 높다.

하기 표 I 및 II에 열거된 데이터는 대기압 및 주위 온도에서 취해진 액체 반응기 생성물에 대한 것이다. 문자 A 및 B는 반응물을 나타낸다.

수학식 1

$$A\text{의 전환율}=100\%(\text{생성물에서의 A의 양})/(\text{공급물에서의 A의 양})$$

수학식 2

$$A\text{의 B에 대한 선택도}=(\text{생성물에서 확인된 B의 실제 양})/(\text{전환된 } A\text{의 양으로부터 이론적으로 얻을 수 있는 } B\text{의 양})\times 100\%$$

실시예 I

본 실시예는 표 I에 나타난 다양한 작동을 요약한 것이다.

47.8중량%의 아세트산, 28.9중량%의 Ac_2O 및 23.9%의 MTBE를 함유한 혼합물을 40℃의 온도로 예비가열하고, 6.08g (8.61cc)의 롬 앤드 하스 A-36^R 거대망상 구조 이온 교환 수지를 함유한 이온 교환 촉매 베드(작동번호 13-2)에 1.85g/분의 속도로 공급하였다. 세류 베드 반응기에 자켓이 장착되고, 예비가열 대역과 동일한 온도에서 냉각제가 공급되고 대기압에서 조작되었다. 반응기 생성물은 1.37%의 이소부틸렌, 15.24%의 메틸 아세테이트, 0.52%의 t-부틸 알콜, 8.61%의 t-부틸 아세테이트, 59.17%의 HOAc, 7.24%의 2,4,4-트리메틸-1-펜텐(이량체), 1.83%의 2,4,4,-트리메틸-2-펜텐(이량체), 및 4.33%의 총 삼량체 및 올리고머를 함유하는 것으로 분석되었다. MTBE 전환율은 98.6%이고 3급 부틸 아세테이트에 대한 선택도는 27.7%인 것으로 계산되었다. 이러한 동일한 원료가 작동번호 17-2 및 17-4에 대해 각각 3.71 및 7.4g/분의 속도로 반응기에 공급되었다. 작동번호 17-6에서 예비가열/반응기 냉각제에 의해 온도가 35℃로 하강되었고 공급 속도는 1.86g/분으로 감소되었다. 47.1중량%의 아세트산, 27.4중량%의 아세트산 무수물 및 25.2중량%의 MTBE를 함유한 혼합물이 작동번호 21-2, 21-4 및 21-6에 사용되었으며, Ac_2O 사용량이 다른 작동에서보다 약 10(몰)% 작았다.

하기 표 I에 실시예 I로부터의 데이터가 조합되어 있다.

[표 I]

MTBE의 t-부틸 아세테이트로의 A-36R IER 촉매화 아세톡실화 반응

작동번호	13-2	17-2	17-4	17-6	21-2	21-4	21-6
온도, ℃	40	40	40	35	35	40	40
공급 속도(g/분)	1.85	3.71	7.40	1.86	1.86	1.86	3.66
MTBE 전환율, %	98.6	97.6	72.7	96.1	92.52	94.9	97.4
t-BuAc에 대한 선택도, %	27.6	28.9	56.3	48.2	45.4	35.7	36.2
이소부틸렌, 중량%	1.37	2.42	3.06	2.50	2.06	1.99	2.77
메틸 아세테이트, 중량%	15.24	15.34	11.72	15.23	15.34	15.73	15.07
MTBE, 중량%	0.33	0.55	6.47	0.90	1.87	1.27	1.83
t-부틸알콜, 중량%	0.52	0.24	<0.1	0.11	0.78	1.15	0.63

t-부틸 아세테이트, 중량%	8.61	8.82	12.81	14.49	13.93	11.23	11.68
총 이량체, 중량%	9.07	8.83	1.62	5.97	6.79	8.65	7.24
총 삼량체, 중량%	4.33	5.92	0.68	2.05	1.70	1.97	2.02
롬 앤드 하스 A-36^{R} 앰버리스트(Amberlyst-36) 거대 망상 구조 이온-교환 수지. 작동당 총 올리고머 함량은 약 2 내지 15중량%이고, MTBE 전환율은 약 72 내지 99% 전환율이다.							

실시예 II

실시예 II는 표 II에 나타난 다양한 작동을 요약한 것이다.

23.66중량%의 MTBE, 47.01중량%의 아세트산 및 28.47중량%의 아세트산 무수물의 혼합물을 6.11g(10.7cc)의 롬 앤드 하스 DPT-1^{R} 강산성 이온 교환 수지(설폰산-작용기화된 스티렌/디비닐벤젠 공중합체(CAS 번호 39389-20-3)를 포함하는 거대 망상 구조 강산성 양이온 교환 수지)를 함유한 자켓 장착된 세류 베드 반응기에 공급하였다. 공급 유동 속도 및 예비가열/반응기 냉각제 온도는 표 II에 요약된 여러 작동에 따라 다르다.

[표 II]

MTBE의 t-부틸 아세테이트로의 DPT-1 A-36R DPT-1 IER 촉매화 아세톡실화 반응

작동번호	33-2	33-4	33-6	37-2	37-4	37-7	37-9	41-1	41-3
온도, ℃	40	40	40	40	40	40	35	35	35
공급속도, g/분	3.75	2.90	2.20	1.36	0.65	0.31	1.36	1.36	0.68
MTBE 전환율, %	69.8	72.3	75.2	87.9	93.6	96.5	75.7	78.8	88.8
t-BuAc에 대한 선택도, %	68.7	69.8	72.3	73.5	75.9	73.2	74.4	75.7	79.5
이소부틸렌, 중량%	2.58	2.86	2.80	2.78	2.50	2.22	2.16	2.20	2.20
메틸 아세테이트, 중량%	11.08	11.41	12.06	13.74	14.80	15.02	11.65	12.2	13.91
MTBE, 중량%	7.16	6.55	5.86	2.85	1.52	0.83	5.74	5.03	2.85
t-부틸알콜, 중량%	0	0	0	0	0	0.03	0	0	0
t-부틸아세테이트, 중량%	14.95	15.75	16.96	20.14	22.13	22.02	17.58	18.60	22.57
아세트산, 중량%	52.33	51.14	51.50	52.33	52.17	52.58	50.81	51.49	50.91
아세트산 무수물, 중량%	8.22	7.54	6.66	2.39	0.063	0	6.79	5.52	2.89
총 이량체, 중량%	0.29	0.25	0.27	0.63	0.94	1.53	0.56	0.21	0.30
표 II의 작동으로부터의 이량체 함량은 약 0.2 내지 1중량%이고, MTBE 전환율은 약 69 내지 94% 전환이다.									

상기 데이터는 MTBE, 아세트산 및 아세트산 무수물로부터 t-부틸 아세테이트 및 메틸 아세테이트의 생성을 예시한다. 반응물은 용이하게 입수할 수 있는 원료 물질이다. 반응은 강산 촉매를 사용하여 진행되었다. 조건의 범위가 예증되었고 결과의 범위가 산출되었다. 표 I 및 II로부터 중요 전환율, 즉 MTBE 전환율이 약 69 내지 약 99%이라는 것을 알 수 있다. 중요한 효율 손실은 이소부틸렌(본 공정에서 중간 물질로서 형성됨)의 올리고머(이량체 및 삼량체)로의 이량체화이다. 이러한 비효율적 손실은 원료 물질의 비가역적 손실로 인한 것이며, 약 1 내지 40%이다. 반응기 생성물에서 낮은 함량의 이소부틸렌 및 t-부틸 알콜을 갖는 것이 요망된다고 할지라도, 이러한 두 원료 물질이 표준 기술에 의해 회수되고 반응기로 되돌아 가고, 여기서 본 공정을 사용하여 t-부틸 아세테이트를 산출할 것이라는 것이 기대된다.