

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C07C 51/215

(11) 공개번호 특2000-0070341
(43) 공개일자 2000년11월25일

(21) 출원번호	10-1999-7006572		
(22) 출원일자	1999년07월21일		
번역문제출일자	1999년07월21일		
(86) 국제출원번호	PCT/GB1998/00168	(87) 국제공개번호	WO 1998/32725
(86) 국제출원출원일자	1998년01월20일	(87) 국제공개일자	1998년07월30일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 가나 감비아 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 짐바브웨 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐 스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카 메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이 잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나 다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민 국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크 메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 미국 우즈베키 스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 르 시에라리온 가나 감비아 기네비소 인도네시아 유고슬라비아 짐바 브웨		
(30) 우선권 주장	9701251.2 1997년01월22일 영국(GB)		
(71) 출원인	비피 케미칼즈 리미티드 데이 수잔 자넷		
(72) 발명자	영국 이씨2엠 7비에이 런던 핀스베리 써커스 1 브리태닉 하우스 콜먼데렉알렌 영국지유138피알햄프셔플릿크놀로드21 쿠퍼제레미버나드 영국비엔84제이엑스이스트서섹스뉴워치치로드번트하우스 루시엔드류리차드 영국에이치유152에이에이이스트리딩어브요크셔브로우사우스케이브스테이션로 드24		
(74) 대리인	이윤민, 김윤배		

심사청구 : 없음

(54) 아세트산의 제조방법

요약

본 발명은 부탄의 액상산화방법을 제공하는데, 이 방법은 산화반응영역에서 액체반응조성물중의 코발트촉매의 존재하에서 산소와 부탄을 반응시킴으로써 아세트산을 생성하는 부탄의 액상산화방법으로서, 120 내지 180°C 의 반응영역의 온도에서 실행되는 한편, 2 bar 이상의 분압과 동일한 반응영역의 전역에 걸친 산소의 농도와, 0.12 중량% 코발트 이상이고 액체반응조성물중의 코발트의 용해도 한계치 이하의 액체반응조성물중의 코발트산화촉매의 농도를 계속 유지하는 것을 특징으로 한다.

대표도

도1

명세서

본 발명은 코발트촉매를 사용하여 부탄을 산화시킴으로써 아세트산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

아세트산을 제조하기 위한 부탄의 코발트촉매처리된 산화는 공지된 방법이고 이는, 예를 들면 미국특허 4032570 호, 미국특허 4158740 호, 영국특허 2072667 호, 유럽특허 0018729 호, 미국특허 3923882 호 및 영국특허 1531247 호에 설명되어 있다.

미국특허 4032570 호는 약 200 내지 약 250°F (약 93 내지 약 121°C) 의 온도에서 반응조성물의 저지방산에 근거한 0.5 내지 약 20 중량% 코발트 농도에서 용해성 코발트화합물의 존재하에서 분자산소 함유 가스와 부탄을 접촉시킴으로써 부탄을 아세트산에서 주를 이루는 생성물로 전환시키는 방법에 관한 것이다. 산소 분압은 정해져 있지 않다. 그런데, 미국특허 4032570 호의 세로단 3 의 5 내지 9 라인에는 반응 온도가 약 150 내지 약 275°F (약 65 내지 약 135°C), 가장 바람직하게는 약 200 내지 약 250°F (약 93 내지 약 121°C) 일 수 있고 하나를 제외한 모든 실시예가 115°C 보다 크지 않은 온도에서 실행되었다고 기재되어 있다. 따라서, 미국특허 4032570 호의 방법은 낮은 반응온도에서 일반적으로 조작되는 것을 특징으로 하고 있다. 131°C 에서 실행된 실험 (표 1 의 실험 5) 은, 예를 들면 실험 4 의 더 낮은 온도에서 보다 낮은 수율의 전체 생성물로 전환된 부탄을 나타내고 있다.

미국특허 4158740 호는 약 75 내지 약 130°C 의 상승온도 및 약 200 내지 약 500 psi 절대단위 (약 14 내지 약 35 kg/cm²) 의 상승압력에서 코발트이온의 존재하에서 부탄을 아세트산으로 전환하는 한편, 약 0.6 내지 약 15 psi (약 0.04 내지 약 1.1 kg/cm²) 의 분자산소의 분압을 유지하는 방법에 관한 것이다. 미국특허 4158740 호에 따르면, 분자산소의 분압이 대단히 높은 부탄의 전환을 및 대단히 높은 아세트산의 수율을 획득하도록 특정범위로 유지되어야 하는 것이 중요하다. 그런데, 미국특허 4158740 호에는 상승온도가 약 75 내지 약 130°C, 바람직하게는 약 90 내지 약 120°C 로 개시되고 110°C 에서만 조작의 실시예가 주어져 있다. 미국특허 4158740 호는 낮은 산소분압 및 일반적으로 낮은 반응온도에서 조작되는 것을 특징으로 한다.

영국특허 2072667 호에 따르면, 부탄은 반응혼합물의 중량에 근거한 0.1% 이상, 3% 미만의 코발트 아세테이트농도, 촉매재순환류에서의 1000 ppm 이하의 철농도 및 반응매체에서의 포화상태이하의 숙산산 부산물 농도의 존재하에서 80 내지 150°C 의 온도에서 아세트산용매중에서 200 내지 1000 psig 의 전체압력에서 산소에 의해서 아세트산으로 산화처리될 수 있다. 그런데, 여기에 소량의 산소가 반응기 배출물에서 바람직하고, 분석장치에서 산소농도는 0.1 내지 10%, 바람직하게는 1 내지 8% 이어야 한다고 언급되어 있고, 산소 분압은 실시예에서 명확하게 언급되어 있지 않다. 대조 표준 B 에서의 분석장치에서 산소농도는 2.0% 이상인 것으로 언급되어 있지만 0.7 bar 이상인 것으로 추정된다.

유럽특허 0018729 호는 70 내지 150°C 의 온도 및 0.1 내지 10 중량% 코발트의 촉매농도에서 C₃ 내지 C₇ 지방족 탄화수소의 코발트 촉매처리 액상산화에 관한 것이다. 이 실시예에서의 산소 분압은 주어져 있지는 않지만 약 2 bar 이하로 추정될 수 있다.

조작조건의 패키지 즉, 120 내지 180°C 의 온도 및 높은 산소 분압을 사용하여 코발트촉매농도의 증가가 부탄산화율을 증가시킨다는 것을 발견하였다.

본 발명에 따르면, 부탄의 액상산화방법을 제공하는데, 이 방법은 산화반응영역에서 액체반응조성물중의 코발트촉매의 존재하에서 산소와 부탄을 반응시킴으로써 아세트산을 생성하는 부탄의 액상산화방법으로서, 120 내지 180°C 의 반응영역의 온도에서 실행되는 한편, 2 bar 이상의 분압과 동일한 반응영역의 전역에 걸친 산소의 농도와, 0.12 중량% 코발트 이상이고 액체반응조성물중의 코발트의 용해도 한계치 이하의 액체반응조성물중의 코발트산화촉매의 농도를 계속 유지하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 방법은 120 내지 180°C 의 온도에서 조작되지만 반응영역의 전역에 걸친 높은 산소 분압과 높은 코발트촉매농도를 계속 유지하여 높은 반응율을 획득한다.

산소는 산소만으로 및/또는 혼합물로, 예를 들면 질소 및 이산화탄소와 같은 불활성가스, 재순환가스 및/또는 공기와 함께 반응영역에 공급될 수 있다. 부탄은 n-부탄/이소부탄의 혼합물이 사용될 수도 있지만 바람직하게는 n-부탄으로서 반응영역에 공급될 수도 있다. 일반적으로, 95% 이상의 부탄공급물은 n-부탄이다. 코발트산화촉매는 고체로서 반응영역에 도입되거나, 또는 아세트산과 같은 적당한 용매에서 용해될 수 있다. 적당한 용매, 바람직하게는 아세트산이 또한 반응영역에 존재한다. 이들 성분은 재순환성분으로서 반응영역에 공급될 수 있다.

액체반응조성물은 (i) 코발트산화촉매, 반응조성물중의 용해도 한계치, 예를 들면 약 1.2 중량% 코발트 이하, (ii) 아세트산, 예를 들면 약 35 중량%, (iii) 물, 예를 들면 약 6 중량%, (iv) 부탄, 예를 들면 약 40 중량% 및 (v) 용해산소로 이루어진다. 중간생성물 및/또는 부산물과 같은 다른 화합물도 또한 액체반응조성물, 예를 들면 에스테르, 케톤 및 카르복실산에 존재할 수 있다.

바람직하게는, 약간의 금속, 예를 들면 크롬 및 약간의 비금속, 예를 들면 황과 같은 산화반응에 역효과를 미치는 물질은, 예를 들면 반응기와, 연결용기 및 파이프기구의 구조물에 대한 물질의 적당한 선택 및/또는 이온교환수지층과 같은 제거공정의 사용에 의해서 반응조성물중에서 최소한으로 유지된다.

반응영역의 전체압력은 35 barg 이상인 것이 바람직하다.

반응영역의 온도는 120 내지 180°C, 바람직하게는 135 내지 180°C, 더욱 바람직하게는 136 내지 150°C, 특히 140 내지 150°C 의 범위로 유지된다. 예를 들면, 반응영역으로부터 외부 냉각수단을 통하여 공정류를 통과시키고 이 공정류를 반응영역으로 복귀시킴으로써 반응영역이 일정한 온도로 유지될 수 있다.

바람직하게는, 산소 및 가스상 생성물로 이루어진 가스의 기포는 액체반응조성물에서 분산형태로 유지되고 오버헤드 가스상과의 가스/액체 접촉은 없다. 따라서, 반응영역은 재순환 액체반응조성물과 분산 가스기포가 가득 채워진 상태로 유지된다. 존재하는 가스상만이 기포의 가스상인 것이 확실하다. 다양한 방법이 산소함유가스 및/또는 재순환액체류를 사용하여 액체반응조성물의 재순환, 예를 들면 제트 혼합을 보강하는데 사용될 수 있다. 반응영역의 내용물이 완전히 혼합되기 때문에 반응영역의 전역에

걸친 산소 분압 (증기공간이 액체내용물과 평형상태로 있을 때 형성되는 압력) 이 일정하다. 높은 산소 분압은 오버헤드 가스상이 없기 때문에 가연성 혼합물의 안정성을 개의치 않으면서 반응영역의 전역에 걸쳐 유지될 수 있다. 이러한 분압은 2 bar 이상, 바람직하게는 4 bar 이상이다. 분압이 20 bar 이하인 것이 바람직하다. 전형적인 산소분압은 약 9 bar 이다.

가스/액체 접촉의 형성없이 가스를 액체로 도입하는 방법은 미국특허 4900480 호, 미국특허 5371283 호, CHEMTECH (1996년 2월 발간, 39 내지 46 페이지) 및 ECN Chemscope (1996년 6월 발간, 16 내지 17 페이지) 에 개시되어 있다. 이들은 본 발명에서와 같이 아세트산을 제조하기 위하여 부탄의 코발트촉매처리된 산화방법을 개시하고 있지 않다.

본 발명의 하나 실시예에 따르면, 아세트산의 제조방법이 제공되는데, 이 방법은

(a) 아세트산을 제조하기 위하여 코발트산화촉매, 부탄, 용해산소, 아세트산 및 물로 이루어지고 오버헤드 가스상과 가스/액체접촉을 하는 제 1 반응영역의 재순환 제 1 액체반응조성물에서 120 내지 180°C 의 온도에서 산소 및 부탄을 반응시키는 한편, 액체에서 분산된 산소를 계속 유지하고, 2 bar 이상의 산소 분압과 동일한 제 1 반응영역의 전역에 걸친 산소의 농도와, 0.12 중량% 코발트 이상이고 제 1 액체반응 조성물중의 코발트의 용해도 한계치 이하의 제 1 액체반응조성물중의 코발트산화촉매의 농도를 계속 유지하는 단계;

(b) 비말동반 산소와 함께 적어도 제 1 액체반응조성물의 일부를 제 1 반응영역으로부터 인출하고, 이것을 코발트산화촉매, 부탄, 용해산소, 아세트산 및 물로 이루어진 제 2 액체반응조성물이 유지된 기포컬럼 반응영역으로 통과시키고, 추가의 아세트산을 제조하기 위하여 낮은 산소의 가연성 한계치 미만의 농도로 산소를 포함하는 오버헤드 가스상과 접촉상태로 있는 기포컬럼반응영역의 제 2 액체반응조성물에서 비말동반 및 용해 산소를 부탄과 반응시키는 단계;

(c) 기포컬럼반응영역으로부터 적어도 제 2 액체반응조성물의 일부를 인출하고, 그로부터 아세트산 및 임의로 다른 부산물을 회수하고, 인출된 조성물로부터 코발트산화촉매를 제 1 반응영역으로 재순환시키는 단계; 및

(d) 기포컬럼반응영역으로부터 오버헤드 가스상을 인출하고, 그로부터 반응되지 않은 부탄반응물을 분리하고, 이 반응되지 않은 부탄반응물을 제 1 반응영역으로 재순환시키는 단계로 이루어진다.

본 발명의 실시예는 아세트산을 제조하기 위한 부탄의 산화방법을 제공하는데 이 방법은 높은 산소 분압이 가연성 오버헤드 가스상의 안정성을 개의치 않으면서 사용될 수 있게 하고 가스와 액체의 완전한 혼합을 달성할 수 있다. 이것은 이런 목적을 위하여 특별히 제작된 반응기의 사용을 통하여 달성된다. 따라서, 본 발명의 다른 양태에 따르면, 2개의 반응영역으로 이루어진 아세트산의 제조에 사용하기 위한 반응기가 제공되며, 여기서 제 1 반응영역은 오버헤드 가스상과 가스/액체접촉을 하지 않으면서 재순환 제 1 액체반응조성물을 수용할 수 있고, 제 2 반응영역은 오버헤드 가스상과 가스/액체접촉을 하는 제 2 액체반응조성물을 수용할 수 있고, 상기 제 1 반응영역은 가스 및/또는 액체용 입구수단을 수용하게 되고 배플수단은 이 입구수단을 통하여 도입된 가스 및/또는 액체를 제 1 반응영역의 전역으로 분산시키는데 사용된다.

교반기를 구비하거나 또는 액체제트를 사용하여 헤드공간으로부터 가스를 비말동반시키는 종래의 반응기와는 달리, 본 발명의 반응기는 배플에 의해서 반응기에서 반경방향으로 흩뜨려지는 제트로 재순환 흐름을 사용하여 노즐을 통하여 가스를 도입함으로써 가스의 효율적인 분산을 제공한다. 이 제트의 반경방향 흩어짐은 가스기포가 비말동반되는 액체혼합영역을 발생시킨다. 이에 따라, 제 1 반응영역은 물론 본 발명의 방법의 반응물이 있는 바람직하지 않은 헤드공간을 가지고 있지 않다. 본 발명의 반응기가 갖는 이점은 액체제트와 가스의 반경방향 흩어짐으로 인하여 가스의 국부농도가 최소로 유지되고 덜 혼합체되고 가스기포가 장시간동안 액체상태로 남아 있는 것이다. 배플이 없으면 가스기포는 더욱 용이하게 합체하여 반응기를 나간다.

제 1 반응영역은 입구수단 및 배플수단으로 이루어진다. 적당하게는, 제 1 반응영역은 높이 대 직경 비가 1 이고 수직 축을 갖는다. 입구수단은 오리피스노즐, 직류 측면노즐 (straight sided nozzle) 등이 적당할 수 있다. 노즐은 오리피스노즐인 것이 바람직하다. 노즐은 반응영역내로 수직 하향으로 향할 수 있다. 노즐의 위치가 공정에 있어서 결정적이지는 않지만, 노즐은 반응영역의 상부로부터 대략 높이의 1/3 에 있는 것이 바람직하다. 이 높이는 반응기의 기하학적 형상에 따라 변할 수 있다.

배플수단에 대하여 말하면, 이것은 디스크 또는 플레이트 등일 수 있다. 배플은 가스/액체류가 반응기내에서 반경방향으로 전환되도록 노즐입구에 대하여 위치되어야 한다. 배플수단이 플레이트인 경우에, 이 플레이트는 입구수단으로 나가는 가스/액체류의 방향에 수직으로 위치되는 것이 적당하다. 따라서, 입구노즐이 반응기에서 수직 하향으로 위치된다면, 배플수단은 수평 또는 실질적인 수평으로 위치될 것이다. 높이에 대하여 말하면, 베이스로부터 반응기위의 경로의 1/3 에 배플이 위치되는 것이 바람직하다.

제 1 반응영역은 또한 오버헤드 가스상과 가스/액체접촉을 하지 않는 재순환 제 1 액체반응조성물을 함유한다. 이것은 높은 산소분압이 가연성 오버헤드 가스상의 안정성에 개의치 않으면서 제 1 반응영역에서 유지되게 한다. 본 발명의 작업은 높은 산소 분압의 경우 촉매농도의 증가가 반응율을 증가시키고 이것이 전체적으로 높은 아세트산의 생산율을 허용한다는 것을 나타낸다. 본 발명의 작업은 또한 높은 촉매농도에서 산소 분압의 증가가 반응율을 증가시키고 이것은 전체적으로 높은 아세트산의 생산율을 허용한다는 것을 나타낸다.

적어도 제 1 액체반응조성물의 일부는 안에 있는 낮은 산소의 가연성 한계치보다 낮은 낮은 산소농도를 갖는 오버헤드 가스상과 가스/액체접촉을 하는 제 2 액체반응조성물을 함유하는 기포컬럼반응기인 기포컬럼반응영역으로 통과된다. 비말동반 산소의 기포가 기포컬럼반응영역을 통하여 이동하기 때문에 그 안의 산소농도는 산소가 제 2 액체반응조성물에서 부탄과 반응할 때 떨어져 그렇게 산소를 소모한 아세트

산을 추가로 생성하고, 그리고 이산화탄소는 반응조성물로부터 기포내로 통과하므로 오버헤드 가스상은 그 안에서 낮은 산소의 가연성 한계치보다 낮은 산소농도를 갖는다.

산소는 산소만으로 및/또는 혼합물로, 예를 들면 질소 및 이산화탄소와 같은 불활성가스, 재순환가스 및/또는 공기와 함께 제 1 반응영역에 공급될 수 있다. 부탄은 n-부탄/이소부탄의 혼합물이 사용될 수도 있지만 바람직하게는 n-부탄으로서 제 1 반응영역에 공급될 수도 있다. 일반적으로, 95% 이상의 부탄 공급물은 n-부탄이다. 코발트산화촉매는 고체로서 제 1 반응영역에 도입되거나, 또는 아세트산과 같은 적당한 용매에서 용해될 수 있다. 적당한 용매, 바람직하게는 아세트산이 또한 제 1 반응영역에 존재한다. 이들 성분은 기포컬럼반응영역으로부터 재순환될 수 있다.

제 1 액체반응조성물은 (i) 코발트산화촉매, 반응조성물중의 용해도 한계치, 예를 들면 약 1.2 중량% 코발트이하, (ii) 아세트산, 예를 들면 약 35 중량%, (iii) 물, 예를 들면 약 6 중량%, (iv) 부탄, 예를 들면 약 40 중량% 및 (v) 용해산소로 이루어진다. 중간생성물 및/또는 부산물과 같은 다른 화합물도 또한 액체반응조성물, 예를 들면 에스테르, 케톤 및 카르복실산에 존재할 수 있다.

바람직하게는, 약간의 금속, 예를 들면 크롬 및 약간의 비금속, 예를 들면 황과 같은 산화반응에 역효과를 미치는 물질은, 예를 들면 반응기와, 연결용기 및 파이프기구의 구조물에 대한 물질의 적당한 선택 및/또는 이온교환수지층과 같은 제거공정의 사용에 의해서 반응조성물중에서 최소한으로 유지된다.

제 1 액체반응조성물의 가스기포는 재순환 제 1 액체반응조성물에서 분산형태로 유지되고 오버헤드 가스상과 가스/액체접촉을 하지 않는다. 높은 산소 분압은 오버헤드 가스상이 없기 때문에 가연성 혼합물의 안정성을 개리치 않으면서 제 1 반응영역에서 유지될 수 있다. 이러한 분압은 2 bar 이상, 바람직하게는 4 bar 이상이다. 분압이 20 bar 이하인 것이 바람직하다. 전형적인 산소 분압은 약 9 bar 이다. 제 1 반응영역의 전체압력은 35 barg 이상인 것이 바람직하다.

제 1 반응영역의 온도는 120 내지 180°C, 바람직하게는 135 내지 180°C, 더욱 바람직하게는 136 내지 150°C, 특히 140 내지 150°C 의 범위로 유지된다. 예를 들면, 제 1 반응영역으로부터 외부 냉각수단을 통하여 공정유를 통과시키고 이 공정유를 이 반응영역으로 복귀시킴으로써 제 1 반응영역이 일정한 온도로 유지될 수 있다.

제 1 반응영역은 비말동반 산소와 함께 적어도 제 1 액체반응조성물의 일부가 제 1 반응영역에서 가스/액체접촉을 형성하지 않으며 기포컬럼반응영역으로 통과시키는 수단에 의해서 기포컬럼반응영역으로부터 분리된다. 이 분리수단은 예를 들면, 반응기에서 제 1 및 제 2 반응영역을 하나위에 다른 하나가 있게 배열함으로써 실행되며 이 영역은 배플에 의하거나 반응기 직경을 좁힘으로써 분리된다.

바람직하게는, 기포컬럼반응영역에 가스 또는 액체의 재순환이 있다 하더라도 거의 없는데 그 이유는 제 2 액체반응조성물이 기포컬럼반응영역의 길이를 따라서 변하기 때문이다. 일반적으로, 기포컬럼반응영역의 상부로부터 인출된 제 2 액체반응조성물은 (i) 코발트산화촉매, 반응조성물중의 용해도 한계치, 예를 들면 약 1.2 중량% 코발트이하, (ii) 아세트산, 예를 들면 약 62 중량%, (iii) 물, 예를 들면 약 11 중량%, (iv) 부탄, 예를 들면 약 10 중량% 및 (v) 소량의 용해산소로 이루어진다. 중간생성물 및/또는 부산물과 같은 다른 화합물도 또한 액체반응조성물, 예를 들면 에스테르, 케톤 및 카르복실산에 존재할 수 있다.

산소와 부탄의 반응은 기포컬럼반응영역에서 계속된다 (적당하게는, 전체 산소소모의 5% 이상, 일반적으로는 약 전체 산소소모의 1/6 이 기포컬럼반응영역에서 발생한다). 기포컬럼반응영역은 가스 또는 반응조성물의 재순환이 있다 하더라도 거의 없고 오버헤드 가스상과 가스/액체접촉을 하는 제 1 반응영역과 구별된다. 액체조성물의 약간의 재순환은 기포컬럼반응에서 발생하나 이것은 가능한 한 낮게 유지되어야 한다. 기포컬럼반응영역내로 도입된 비말동반 및 용해산소는 추가의 반응에 의해서 소모되므로 기포컬럼반응영역의 오버헤드 가스상의 산소농도는 그 안의 낮은 산소의 가연성 한계치보다 낮다.

오버헤드 가스상의 산소도 또한 불활성 퍼지가스, 예를 들면 이산화탄소 또는 질소 의 사용 및/또는 부탄의 증발에 의해서 감소될 수 있다. 후자의 방법은 퍼지가스를 반드시 필요로 하지 않는 이점이 있다.

바람직한 실시예에서, 기포컬럼반응영역은 바람직하게는, 반응 자체에 의해서 제공된 열을 사용하여 온도가 (a) 제 1 액체반응조성물과 비말동반 산소의 도입지점으로부터 (b) 오버헤드 산소상으로 상승하므로 산소 소모를 촉진시킴으로 그 안의 낮은 산소의 가연성 한계치보다 낮게 오버헤드 가스상의 산소농도를 유지하도록 작동된다. 기포컬럼반응영역에 대한 적당한 온도범위는 120 내지 200°C 이다.

적당하게는, 오버헤드 가스상의 산소소모는 10% v/v 미만, 바람직하게는 5% v/v 미만의 범위로 유지된다. 적당하게는, 전체 기포컬럼반응영역의 압력은 35 barg 이상이다.

제 2 액체반응조성물의 일부는 기포컬럼반응영역으로부터 인출되며, 이로부터 (a) 아세트산과, 임의로 프로피온산 및 메틸에틸케톤과 같은 다른 생성물이 회수되고 (b) 코발트산화촉매는 분리되어 제 1 반응영역으로 재순환된다.

오버헤드 가스상은 기포컬럼반응영역으로부터 인출되며, 이로부터 부탄은, 예를 들면 액체재순환공정류의 공급이 제공된 세정기를 사용하여 분리되어 제 1 반응영역으로 재순환된다.

본 발명은 도 1 및 도 6 과 하기의 실험을 참고로 하여 설명된다. 도 1 은 본 발명에서 사용하기 위한 반응기를 개략적으로 도시한 도면이다. 도 1a 는 제 1 반응영역의 액체상의 속도벡터를 도시하고 있다. 도 2 는 부탄산화에 대한 배치오토클레이브실험을 위한 시간에 대한 오버헤드 가스상의 반응을 및 %산소의 그래프이다. 도 3 은 반응율에 대한 산소 분압의 갑작스러운 증가에 대한 효과를 나타내도록 시간에 대한 밸류스트압력의 그래프이다. 도 4a 는 시간에 대한 밸류스트압력의 그래프이고 도 4b 는 도 4a 의 배치오토클레이브실험을 위한 시간에 대한 산소소모율의 그래프이다. 도 5 는 시간에 대한 오토클레이브압력과 온도의 그래프이다. 도 6 은 본 발명에 따른 부탄산화장치에 대한 개략적인 흐름도이다.

도 1 은 2개의 반응영역, 즉 제 1 반응영역 (1) 과 기포컬럼반응영역 (2) 으로 이루어진 본 발명에서 사

용하기 위한 반응기를 개략적인 형태로 나타내고 있다. 제 1 반응영역은 산소용 공급구 (3), 부탄용 공급구 (4) 및 액체재순환성분용 공급수단 (5) 을 가지고 있다. 이들 입구중의 하나 이상은 반응기로의 배관수를 감소시키도록 결합될 수도 있다. 이 입구는 공동 노즐입구 (6) 에 연결된다. 노즐입구 (6) 를 나가는 가스/액체는 노즐입구 (6) 아래에 위치한 배플수단 (6A) 또는 플레이트 (6A) 와 접촉한다. 제 1 반응영역은 사용시 제 1 액체반응조성물 (8) 및 비말동반 산소가 제 1 반응영역으로부터 인출되고 제 1 반응영역에서 오버헤드 가스상을 발생시키지 않으며 기포컬럼반응영역으로 통과되도록 하는 개구부 (7) 에 의해서 기포컬럼반응영역에 연결된다. 제 1 반응영역의 상부는 가스축적을 회피하고 제 1 영역을 나가는 가스기포를 제 2 영역으로 향하게 하기 위하여 원추형이다. 제 1 반응영역은 출구 (10), 냉각기 (11), 펌프 (12) 및 복귀라인 (13) 으로 이루어진 제 1 액체반응조성물용 외부 재순환수단이 구비되어 있다. 기포컬럼반응영역은 액체출구 (14) 와 오버헤드 가스상출구 (16) 를 가지고 있다.

도 1a 는 노즐 (6) 을 나가는 가스/액체 제트에 의해서 발생되고 배플수단 (6A) 에 의해서 반경방향으로 향하는 제 1 반응영역에서의 액체혼합패턴을 도시하고 있다.

사용시, 산소, 부탄 및 액체재순환성분은 입구 (3, 4, 5) 각각을 통하여, 그리고 복귀라인 (13) 을 통하여 제 1 반응영역내로 도입된다. 산소 및 부탄은 제 1 반응영역의 제 1 액체반응조성물에서 반응되어 아세트산을 생성한다. 제 1 액체반응조성물은 코발트산화촉매, 아세트산, 용해산소, 부탄 및 물로 이루어지고 공동 노즐입구 (6) 를 통한 성분 흐름에 의해서 재순환이 유지된다. 제 1 반응영역은 120 내지 180°C 범위의 온도로 유지되고, 2 bar 이상의 산소 분압과 동일한 제 1 반응영역의 전역에 걸친 산소의 농도와, 0.12 중량% 코발트 이상이고 제 1 액체반응조성물중의 코발트의 용해도 한계치 이하의 제 1 액체반응조성물중의 코발트산화촉매의 농도가 계속 유지된다. 제 1 액체반응조성물 (8) 의 일부는 제 1 반응영역으로부터 비말동반 산소와 함께 인출되고 개구부 (7) 를 통하여 기포컬럼반응영역으로 통과된다. 제 1 반응영역에서 오버헤드 가스상과 가스/액체접촉이 없다. 기포 컬럼반응영역은 오버헤드 가스상 (15) 과, 부탄, 코발트산화촉매, 아세트산 및 물로 이루어진 제 2 액체반응조성물 (17) 을 갖는다. 반응은 비말동반 및 용해산소가 제 2 액체반응조성물 (17) 을 통하여 위로 이동하는 동안에 계속되므로 그 안의 낮은 산소의 가연성 한계치 미만으로 오버헤드 가스상 (15) 의 산소농도를 유지하는데 도움이 된다. 부탄의 증발은 또한 기포컬럼반응영역에서 발생하고 이것은 오버헤드 가스상에서 산소를 이동시킴으로 그 안의 낮은 산소의 가연성 한계치 미만으로 오버헤드 가스상의 산소농도를 유지하는데 도움이 된다. 제 2 액체반응조성물은 출구 (14) 를 통하여 기포컬럼반응영역으로부터 인출되고 이로부터 아세트산이 회수수단 (9) 에서 회수되고, 코발트산화촉매로 이루어진 조성물의 일부는 재순환수단 (5) 을 통하여 제 1 반응영역으로 재순환된다. 오버헤드 가스상은 출구 (16) 를 통하여 기포컬럼반응영역으로부터 인출되고 이로부터 부탄은 분리수단 (18) 에 의해서 분리되어 공급수단 (4) 을 통하여 신선한 부탄공급물과 함께 라인 (5) 을 통하여 제 1 반응영역으로 재순환된다. 이산화탄소와 같은 폐가스는 라인 (20) 을 통하여 분리수단 (18) 으로부터 배출된다.

본 발명의 방법에서 존재하는 반응조건은 다음의 배치오토클레이브실험에서 연구되었다. 이 조건은 오버헤드 가스상과 가스/액체접촉을 한다는 것이지만 액체조성물의 조건은 본 발명에 따른 방법에서 요구되는 조건을 나타내었다. 질소는 오버헤드 가스상의 산소를 희석시키도록 이들 실험의 개시시에 도입되었다.

실험 1 - 전형적인 반응과정

교반기, 온도계, 냉각코일 및 가스와 부탄공급포트가 구비되고 300 cm³ 의 공칭내부 부피를 갖는 티타늄오토클레이브를 아세트산 (48.3g), 아세톤 (0.5g), 부탄-2-온 (3.5g), 부티르산 (5.5g), 프로피온산 (4.7g), sec-부틸아세테이트 (3.9g), 에틸아세테이트 (2.2g), 메틸아세테이트 (1.2g), 물 (7.9g) 및 코발트 (II) 아세테이트 테트라하이드레이트 (2.3g) 의 혼합물로 충전하였다. 이 혼합물은 액체성분이 본 발명에 따른 연속 부탄산화방법에서 기포컬럼반응영역으로부터 인출된 제 2 액체반응조성물에 존재하는 액체성분을 나타내도록 여겨지기때문에 선택되었다.

오토클레이브를 밀봉하고 부탄 (36g) 을 부가하였다. 약 80 barg 의 압력을 나타내도록 질소를 부가하고 나서 140°C 의 설정온도로 온도를 상승시켜 전체압력이 105 내지 120 barg 범위가 되게 하였다. 오버헤드 가스상으로부터의 가스를 압력이 104 barg 가 될 때까지 오토클레이브로부터 방출하였다. 산소를 밸러스트용기로부터 부가하여 115 barg 의 압력이 되게 하고 115 barg 이상으로 반응기의 전체압력을 유지하도록 밸러스트용기로부터 가스조작시스템을 배열하였다. 4분후, 반응을 개시하고 냉각시스템에 의한 제어가 취해지기전에 온도를 순간적으로 증가시켰다. 반응의 개시후 2 내지 4분동안, 이 기간동안 평균온도는 142°C 였고 이 기간동안 선형 회귀에 의해서 측정된 산소흡수율은 15.9 mol O₂/hr · liter 냉각 반응기 충전량 (냉각 충전량의 부피는 137.6 cm³ 임) 이 었다. 가스흡입이 멈출때까지 계속 반응시키고 나서 반응기를 냉각시키고 가스를 배출하였다. 충전된 성분 및 액체생성물의 분석에 대한 상세는 표 1 에 도시된다.

[표 1]

	충전량 (g)	생성량 (g)	증가량 (g)
아세톤	0.5	0.4	-0.1
메틸아세테이트	1.2	1.0	-0.2

부탄-2-온	3.5	2.8	-0.8
에틸아세테이트	2.2	1.7	-0.5
sec-부틸아세테이트	3.9	3.1	-0.8
아세트산	48.3	62.5	14.2
프로피온산	4.7	6.1	1.4
부티르산	5.5	3.6	-1.9
물	7.9	13.1	5.2

실험 2 - 반응율에 대한 산소 분압의 효과

사용된 촉매량이 1.13g 이었고 설정온도가 135℃ 였던 것을 제외하고는 실험 1 의 과정이 일련의 실험반응으로 이어졌다. 산소입구를 폐쇄하고 오버헤드 가스상을 즉시 샘플링함으로써 산소요구량이 제로로 떨어지기 전에 반응을 종료하였다. 일련의 실험반응은 이 실험이 반응의 개시후 다양한 횟수로 종료되는 동일한 조건하에서 행해졌다. 도 2 는 반응이 일련의 실험반응동안 취해진 시간으로 종료될 때 하나의 반응의 진행동안의 반응율과 반응기 오버헤드 가스상의 산소농도에 대한 해당 플롯을 도시하고 있다. 도 2 로부터 반응율은 반응기 오버헤드 가스상의 산소농도가 약 10% 로부터 약 2% v/v 로 (11 bar 로부터 2 bar 로) 감소할 때 대략 6 내지 8 mol O₂/hr · liter 로 일정하고 산소농도가 제로로 감소할 때 가파르게 제로로 떨어진다. 종료때까지의 반응프로파일은 모든 실험반응이 매우 유사하였다. 2개의 다른 동역학적 상황이 관찰되었다. 약 2.5% v/v (2.5 bar) 이상의 산소증기농도에서 동역학적 상황은 제 1 반응영역에서 존재하도록 예상되는 동역학적 상황을 나타내고 실험반응의 나중 부분의 동역학적 상황은 달랐다.

실험 3 - 재시작반응으로의 산소의 부가

촉매 1.12g 만이 사용되고, 설정온도가 130℃ 이고, 3 bar 의 산소만이 부가된다는 것을 제외하고는 실험 1 의 과정이 계속되었다. 반응의 완료뒤에 (산소 분압이 제로로 여겨지는 지점에서) 추가의 3 bar 의 산소가 부가되어 반응을 재개시하였다. 시간에 대한 밸러스트압력의 프로파일은 도 3 에 도시되어 있다. 도 3 은 완료된 반응으로 여분의 산소를 부가하는 것이 어떻게 반응을 재시작하게 하는 지 (밸러스트용기로부터 산소의 소모에 의해서 측정된 반응율) 를 나타내고 있다.

실험 4 - 높은 산소 분압에서 반응율에 대한 산소 분압의 효과

디-3차-부틸퍼옥사이드 (1g) 가 개시를 돕기 위하여 부가되고, 사용된 촉매량이 1.13g 이고, 설정온도가 130℃ 이고, 초기 충전량에 부가된 산소량이 변하는 것을 제외하고는 실험 1 의 과정이 일련의 실험으로 계속되었다. 반응율은 2개의 방식으로: (a) 반응개시후 2 내지 4 분동안 밸러스트용기 압력강하의 선형 회귀에 의해서, 그리고 (b) 반응개시후 1.8 내지 4.8 분동안 밸러스트용기의 전체 압력강하로부터 계산된다. 결과는 표 2 에 나타나 있고 주어진 촉매농도의 경우에 높은 반응율이 산소 분압의 범위에 걸쳐서 획득될 수 있음을 나타내고 있다.

[표 2]

반응율에 대한 산소 분압의 효과

공칭온도	130	130	130	130	130	130
P(O ₂) (bar)	3	5	7	7	9	11
중량% 코발트	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
코발트 아세테이트 테트라하이드레이트 (g)	1.13	1.13	1.13	1.12	1.13	1.13
개시후 2 내지 4 분동안의 평균온도	131	130	130	130	131	131
회귀율[mol/l.h]	6.0	5.6	5.1	4.5	6.0	8.6
(충전부피=138.9 cm ³ 를 사용하여 개시후 2 내지 4 분 커버율)						
개시후 1.8 내지 4.8 분동안의 밸러스트용기의 전체 압력강하에 근거한 정도[mol/l.h]	5.8	6.8	5.4	6.9	6.3	6.7

실험 5 - 높은 산소 분압에서 반응율에 대한 촉매농도의 효과

디-3차-부틸퍼옥사이드 (1g) 가 개시를 돕기 위하여 부가되고, 설정온도가 130℃ 이고, 부가된 산소량이 7 bar 이고, 촉매량이 변하는 것을 제외하고는 실험 1 의 과정이 일련의 실험으로 계속되었다. 결과는 표 2 에 나타나 있고 주어진 산소 분압의 경우에 촉매농도가 높을 수록 반응율이 크다는 것을 나타내고 있다.

[표 3]

반응율에 대한 촉매농도의 효과

공칭온도	130	130	130	130	130
P(O ₂) (bar)	7	7	7	7	7
중량% 코발트	0.019	0.083	0.23	0.23	0.68
코발트 아세테이트 테트라하이드레이트 (g)	0.092	0.401	1.13	1.12	3.39
개시후 2 내지 4 분동안의 평균온도	130	132	130	130	131
회귀율[mol/l.h] (총전부피=138.9 cm ³ 를 사용하여 개시후 2 내지 4 분 커버율)	1.8	4.5	5.1	4.5	9.8
개시후 1.8 내지 4.8 분동안의 밸러스트용기의 전체 압 력강하에 근거한 정도[mol/l.h]	1.2	6.9	5.4	6.9	9.8

실험 6 - 높은 산소 분압에서 반응율에 대한 온도의 효과

디-3차-부틸퍼옥사이드 (1g) 가 개시를 돕기 위하여 부가되고, 촉매량이 1.13g 사용되고, 반응온도가 변하는 것을 제외하고는 실험 1 의 과정이 일련의 반응으로 계속되었다. 결과는 표 4 에 나타나 있고 반응율이 온도에 따라 증가하는 것을 나타내고 있다.

[표 4]

반응율에 대한 온도의 효과

공칭온도	130	135	140	145
P(O ₂) (bar)	11	11	11	11
중량% 코발트	0.23	0.23	0.23	0.23
코발트 아세테이트 테트라하이드레이트 (g)	1.13	1.13	1.13	1.13
개시후 2 내지 4 분동안의 평균온도	131	137	142	147
회귀율[mol/l.h] (총전부피=138.9 cm ³ 를 사용하여 개시후 2 내지 4 분 커버율)	8.6	9.4	10.0	14.4
개시후 1.8 내지 4.8 분동안의 밸러스트용기의 전체 압력강 하에 근거한 정도[mol/l.h]	6.7	8.0	12.2	16.0

실험 7 - 높은 촉매농도에서 산소 분압의 효과

사용된 촉매량이 3.4g 이고, 온도가 130℃ 이고, 산소 분압이 변하는 것을 제외하고는 실험 1 의 과정이 한쌍의 실험으로 계속되었다. 높은 산소 분압에 대한 실험은 개시를 돕기 위하여 1g 디-터트부틸퍼옥사이드를 함유하였다. 결과는 표 5 에 나타나 있고 높은 촉매농도의 반응조건하에서 산소 분압이 증가함에 따라 반응율이 증가하는 것을 나타내고 있다.

[표 5]

공칭온도	130	130
P(O ₂) (bar)	7	3.2
중량% 코발트	0.68	0.68
코발트 아세테이트 테트라하이드레이트 (g)	3.39	3.41
개시후 2 내지 4 분동안의 평균온도	131	131
개시후 2 내지 4 분동안의 밸러스트용기의 전체 압력강하 에 근거한 정도[mol/l.h]	8.4	2.8

실험 1 내지 7 은 130 내지 150℃ 의 온도범위에서, 2 bar 이상의 산소 분압에서 코발트촉매와 용매의 존재하에서 산소와 부탄의 산화가 아세트산으로의 높은 반응율 및 양호한 선택성을 부여한다는 것을 설명하

고 있다. 이들 실시예는 오버헤드 가스상이 사용된 연속 오토클레이브장치로서 실험 1 내지 7 에 존재하는 것외에는 본 발명의 제 1 반응영역에 존재하는 상태를 나타내나 이것으로 한정되지는 않는다.

실험 8 - 낮은 산소 분압에서 반응율에 대한 산소 분압의 효과

디-3차-부틸퍼옥사이드 (1g) 이 개시를 돕기 위하여 부가되고, 초기 충전량에서 부가된 산소량은 단지 7 bar 이고, 사용된 촉매량이 3.39g (3% 코발트 아세테이트 테트라하이드레이트) 인 것을 제외하고는 실험 1 의 과정이 계속되었다. 결과는 도 4a 및 도 4b 에 나타나 있고 이로부터 반응율이 시간에 따라 떨어지고 떨어진 산소 분압을 반영하고 있다는 것을 알 수 있다.

본 발명의 바람직한 실시예에 따른 기포컬럼반응영역은 반응기 전역에 걸쳐 분포된 산소를 가지고 있으므로 개념적인 분압은 바닥으로부터 상부로 감소한다. 그러므로, 이 실험에서 시간에 대한 반응율의 변화는 기포컬럼반응영역의 베이스로부터의 거리에 대한 변화와 유사하다, 즉 양자의 경우에서 반응율은 존재하는 산소 분압을 반영한다.

실험 9 - 공급된 산소가 없을 경우 온도를 증가시키는 효과

사용된 촉매량은 1.13g (1 중량% 코발트 아세테이트 테트라하이드레이트) 이고, 설정온도는 145°C 이고, 산소의 초기충전후 산소공급라인은 폐쇄되고, 냉각수가 턴오프되는 것을 제외하고는 실험 1 의 과정이 계속되었다. 반응의 온도프로파일에 대한 효과는 도 5 에 도시된다. 갑작스러운 발열이 관찰되었다. 이 갑작스러운 발열의 극도의 성질은 수냉이 없을 경우 반응이 빠르게 완료되었음을 나타낸다. 이것은 본 발명의 기포컬럼반응영역에서 반응이 다량의 반응열을 사용하여 완료될 것이라는 것을 나타낸다.

도 6 은 본 발명에 따른 부탄산화방법에서 사용하기 위한 장치의 개략적 흐름도이다. 사용시, 액체반응조성물은 출구 (14) 를 통하여 기포컬럼반응영역 (2) 의 상부근처로부터 인출되어 분리용기 (14A) 로 통과된다. 용기 (14A) 의 베이스로부터의 액체는 교반기 (48) 로 통과되고 여기서 부탄 및 이산화탄소는 출구 (49) 를 통하여 액체류로부터 제거되어 분리기 (20) 로 통과된다. 교반기로부터의 액체는 출구 (21) 를 통하여 촉매플래시 (22) 로 통과되고 그 베이스 (출구 (23)) 로부터 촉매를 함유하는 흐름은 라인 (45) 을 따라서 재순환입구 (5) 로 제 1 반응영역 (1) 으로 재순환된다. 제 1 반응영역 (1) 으로 산소 및 부탄공급물은 입구 (3, 4) 각각을 통하여 반응기로 도입 직전에 재순환 입구 (5) 로 부가된다. 증기류는 출구 (16) 를 통하여 기포컬럼반응영역의 상부에서 오버헤드 가스상으로부터 인출되어 분리기 (20) 로 통과되며 여기서, 이산화탄소는 부탄 및 다른 액체로부터 일부 분리되고 이산화탄소는 출구 (25) 를 통하여 도시되지 않은 산소분석장치로 배출된다. 부탄 및 다른 액체는 출구 (26) 를 통하여 분리기를 나가 용해 이산화탄소로부터 부탄 및 다른 액체를 한층 더 분리하는 고온 플래시 (27) 를 통하여 반응기로 재순환된다. 부탄 및 다른 액체는 출구 (28) 를 통하여 고온 플래시를 나가 재순환 입구 (5) 를 통하여 제 1 반응영역으로 재순환되고 이산화탄소는 출구 (29) 를 통하여 분리용기 (14A) 로, 그리고 나서 라인 (14) 을 통하여 기포컬럼반응영역으로 통과된다.

촉매 고온플래시 (22) 로부터의 증기상은 출구 (30) 를 통하여 촉매 플래시를 나가 용기 (30A) 에서 냉각되어 응축된다. 증기는 디캔터 (33) 로 통과되고 액체는 산건조컬럼 (31) 으로 통과되며 여기서, 라이트 및 물이 디캔터 (33) 로 출구 (32) 를 통하여 오버헤드로 인출된다. 디캔터로부터, 물은 출구 (35) 를 통하여 컬럼 (35A) 으로 나간다. 컬럼으로부터의 증기는 디캔터 (33) 로 복귀된다. 컬럼으로부터의 액체는 일부 라인 (51) 을 따라서 산건조컬럼으로 복귀되고 일부는 라인 (50) 을 따라서 흘러 나오게 된다. 유기성분은 라인 (50) 을 따라서 디캔터로부터 흘러 나온 물로부터 증류 (도시 안됨) 에 의해서 회수되어 디캔터로 재순환될 수도 있다. 라이트는 출구 (34) 를 통하여 디캔터로부터 인출되고, 일부는 라인 (52) 에 의해서 산건조컬럼으로 복귀되고, 일부는 라인 (54) 을 따라서 반응기 (1) 로 복귀된다 (또한 약간은 라인 (53) 을 따라 제거될 수 있다). 산건조컬럼의 베이스로부터 출발된 액체는 출구 (36) 를 통하여 제 2 컬럼 (37) 으로 통과되고 이로부터 아세트산생성물은 증기로서 출구 (38) 를 통하여 오버헤드로 획득되며, 일부는 라인 (60) 을 따라서 환류로서 컬럼 (37) 으로 복귀되고, 일부는 촉매 플래시용기 (22) 의 헤드로 라인 (60A) 을 통하여 복귀되고, 나머지는 라인 (61) 을 따라서 생성물로서 복귀된다. 컬럼의 베이스로부터의 액체는 출구 (39) 를 통하여 나가 라인 (40) 을 통하여 반응기 (1) 로 복귀된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

산화반응영역에서 액체반응조성물중의 코발트촉매의 존재하에서 산소와 부탄을 반응시킴으로써 아세트산을 생성하는 부탄의 액상산화방법에 있어서, 120 내지 180°C 의 반응영역의 온도에서 실행되는 한편, 2 bar 이상의 분압과 동일한 반응영역의 전역에 걸친 산소의 농도와, 0.12 중량% 코발트 이상이고 액체반응조성물중의 코발트의 용해도 한계치 이하의 액체반응조성물중의 코발트산화촉매의 농도를 계속 유지하는 것을 특징으로 하는 부탄의 액상산화방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 136 내지 150°C 범위의 온도에서 실행되는 것을 특징으로 하는 부탄의 액상산화방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 산소농도가 4 bar 이상의 산소 분압과 동일한 것을 특징으로 하는 부탄의 액상산화방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항중의 어느 한 항에 있어서, 35 barg 의 전체 압력하에서 실행되는 것을 특징으로 하

는 부탄의 액상산화방법.

청구항 5

(a) 아세트산을 제조하기 위하여 코발트산화촉매, 부탄, 용해산소, 아세트산 및 물로 이루어지고 오버헤드 가스상과 가스/액체접촉을 하는 제 1 반응영역의 재순환 제 1 액체반응조성물에서 120 내지 180°C 의 온도에서 산소 및 부탄을 반응시키는 한편, 2 bar 이상의 산소 분압과 동일한 제 1 반응영역의 전역에 걸친 산소의 농도와, 0.12 중량% 코발트 이상이고 제 1 액체반응조성물중의 코발트의 용해도 한계치 이하의 제 1 액체반응조성물중의 코발트산화촉매의 농도를 계속 유지하는 단계;

(b) 비말동반 산소와 함께 적어도 제 1 액체반응조성물의 일부를 제 1 반응영역으로부터 인출하고, 이것을 코발트산화촉매, 부탄, 용해산소, 아세트산 및 물로 이루어진 제 2 액체반응조성물이 유지된 기포컬럼 반응영역으로 통과시키고, 추가의 아세트산을 제조하기 위하여 낮은 산소의 가연성 한계치 미만의 농도로 산소를 포함하는 오버헤드 가스상과 접촉상태로 있는 기포컬럼반응영역의 제 2 액체반응조성물에서 비말 동반 및 용해 산소를 부탄과 반응시키는 단계;

(c) 기포컬럼반응영역으로부터 적어도 제 2 액체반응조성물의 일부를 인출하고, 그로부터 아세트산 및 임의로 다른 부산물을 회수하고, 인출된 조성물로부터 코발트산화촉매를 제 1 반응영역으로 재순환시키는 단계; 및

(d) 기포컬럼반응영역으로부터 오버헤드 가스상을 인출하고, 그로부터 반응되지 않은 부탄반응물을 분리하고, 이 반응되지 않은 부탄반응물을 제 1 반응영역으로 재순환시키는 단계로 이루어진 것을 특징으로 하는 아세트산의 제조방법.

청구항 6

2개의 반응영역으로 이루어지고, 제 1 반응영역은 오버헤드 가스상과 가스/액체접촉을 하지 않으면서 재순환 제 1 액체반응조성물을 수용할 수 있고, 제 2 반응영역은 오버헤드 가스상과 가스/액체접촉을 하는 제 2 액체반응조성물을 수용할 수 있고, 상기 제 1 반응영역은 가스 및/또는 액체용 입구수단을 수용하게 되고 배플수단은 이 입구수단을 통하여 도입된 가스 및/또는 액체를 제 1 반응영역의 전역으로 분산시키는 데 사용되는 것을 특징으로 하는 제 1 항 내지 제 5 항중의 어느 한 항에 따른 아세트산의 제조에 사용하는 반응기.

청구항 7

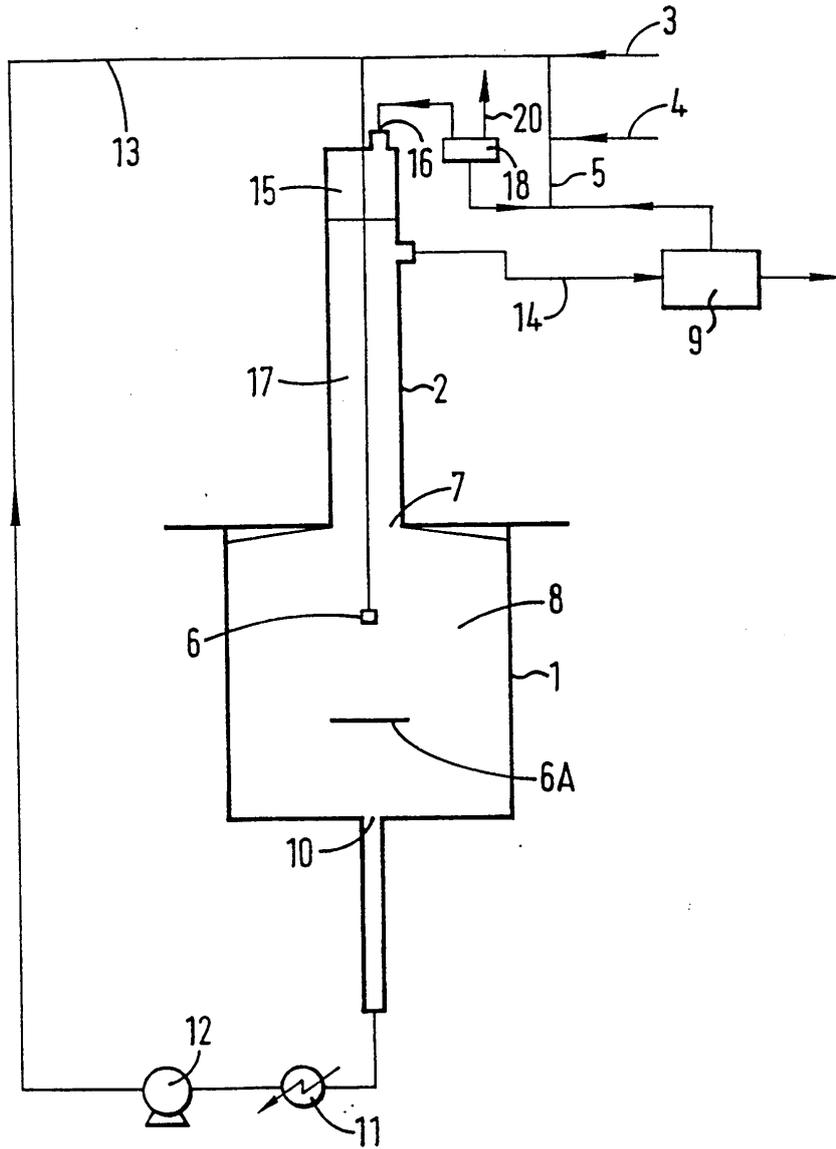
제 6 항에 있어서, 가스 및/또는 액체가 입구수단을 나가는 가스/액체의 흐름의 축방향에 대하여 반경방향으로 분산되는 것을 특징으로 하는 반응기.

청구항 8

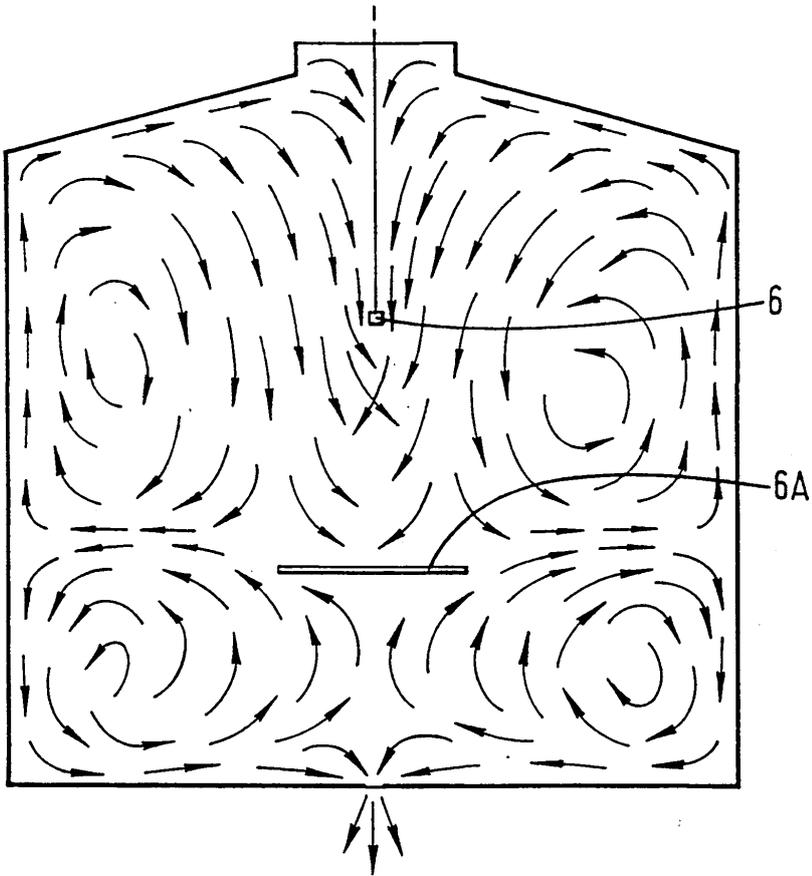
제 6 항 또는 제 7 항에 있어서, 입구수단은 오리피스노즐인 것을 특징으로 하는 반응기.

도면

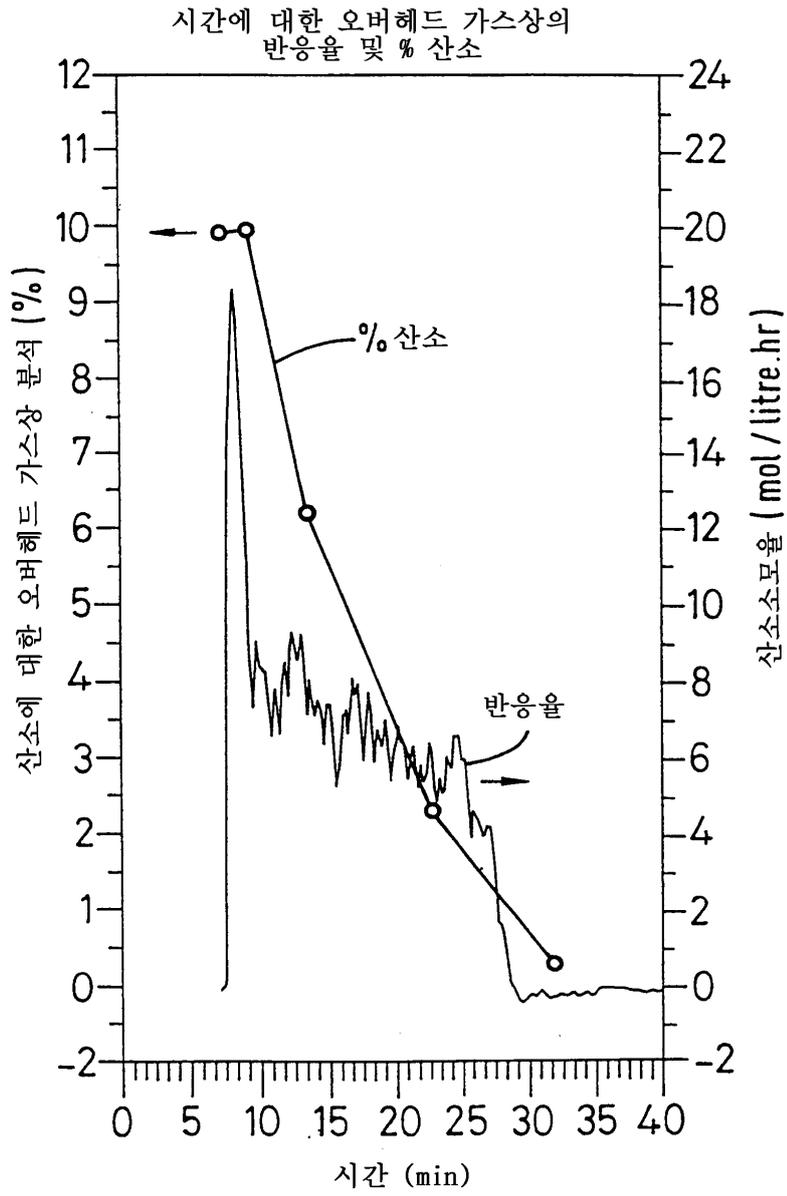
도면1



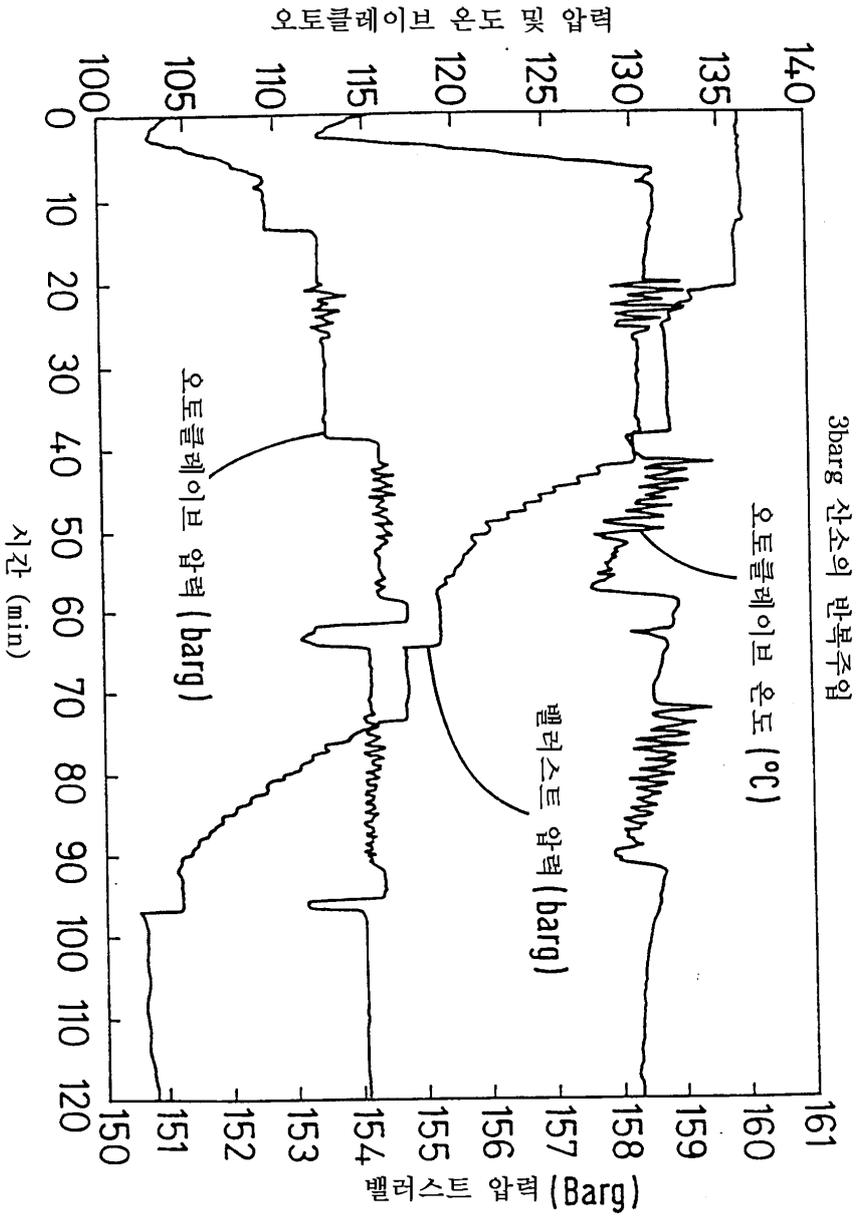
도면 1a



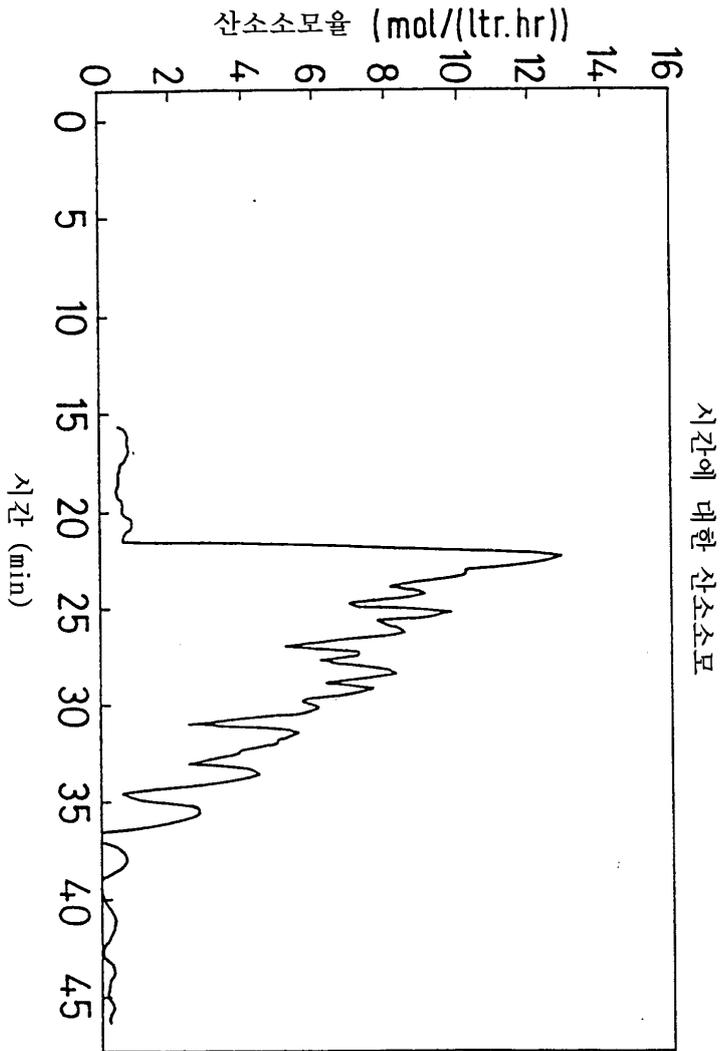
도면2



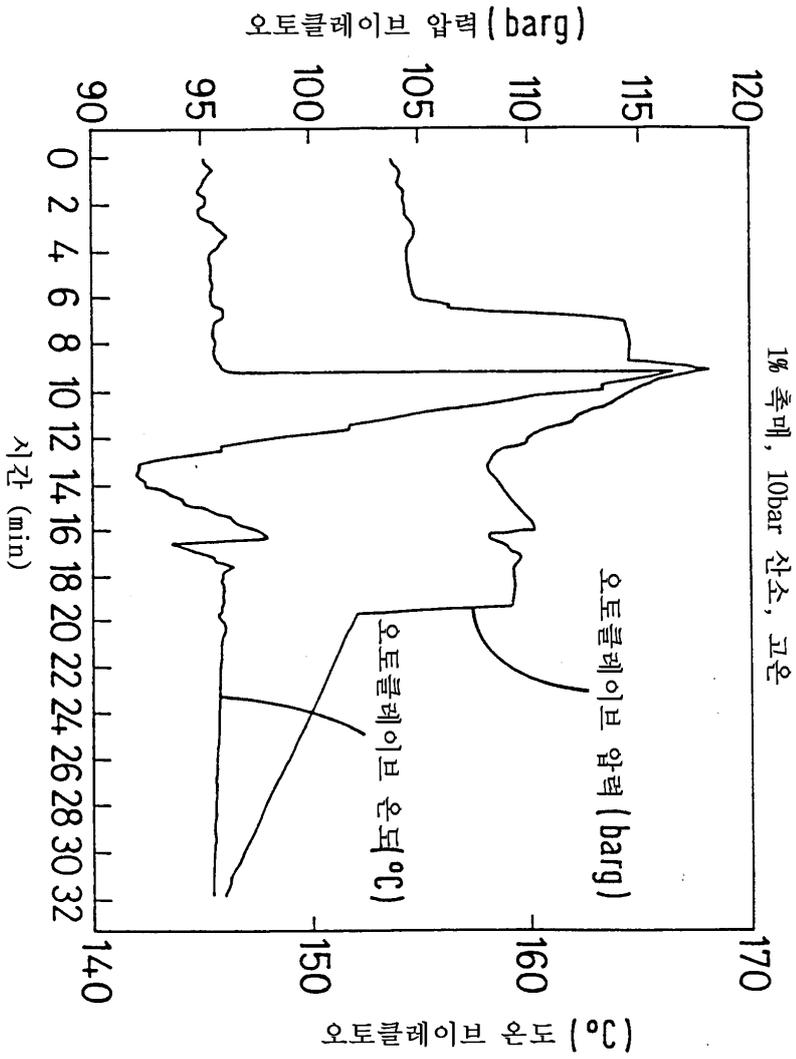
도면3



도면4b



도면5



도면6

