(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B01D 3/14
C07C 41/34
C07C 41/38

(45) 공고일자 1999년09월01일
(11) 등록번호 10-0217869
(24) 등록일자 1999년06월07일

(21) 출원번호 10-1993-0030935
(22) 출원일자 1993년12월29일
(65) 공개번호 특1994-0013570
(43) 공개일자 1994년07월15일

(30) 우선권주장 7/998,706 1992년12월30일 미국(US)

(73) 특허권자 휘립프스 피트로오리암 캄파니 린다 에스 잘리
미합중국 오크라호오마주 74004 바아틀즈빌시
(72) 발명자 존 에이취 이이슨
미합중국 텍사스주 77494 케이티시 훼어바인 파아크 드라이브 23123
조오지프 크리팩
미합중국 루이지아나주 70750 크로츠 스프링즈시 사서함 577
(74) 대리인 차순영, 차윤근

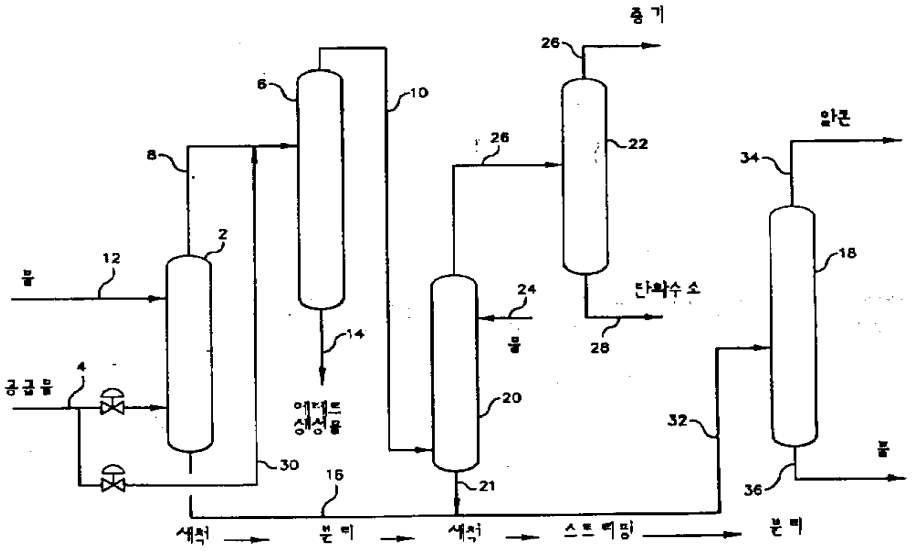
심사관 : 정훈

(54) 에테르화 반응 유출 액스트림으로 부터 성분을 분리하는 방법 및 장치

요약

MTBE, ETBE, TAME 또는 TAEE를 생성하는 메탄올 또는 에탄올같은 알콜과 C_4 또는 C_5 이소올레핀의 여러가지 에테르화로 부터 반응 유출액의 알콜, 에테르 및 탄화수소 성분이 동일한 공정 장비를 사용하여 분리된다. 성분은 먼저 첫번째 물 추출 단계에서 알콜의 분량을 제거하고나서, 에테르를 분별하고, 이어서 제2물 추출 단계에서 부가의 알콜을 제거하고나서, 알콜을 분별함으로써 회수된다. 탄화수소는 제2물 추출 단계의 추출스트림으로 부터 회수된다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

에테르화 반응 유출액 스트림으로 부터 성분을 분리하는 방법 및 장치

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 바람직한 실시양태에 따른 공정 흐름 및 장치의 배치를 보이는 단순화시킨 도해이다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

2 : 추출 컬럼 6 : 에테르 분별기

18 : 알콜 분별기 20 : 물 추출 컬럼

22 : 스트리퍼 컬럼

4, 8, 10, 12, 14, 16, 21, 24, 26, 28, 32, 34, 36 : 도관

30 : 바이패스 도관

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 반응 혼합물로 부터의 에테르 회수에 관한 것이다.

일면에서, 본 발명은 3차 알킬 에테르의 제조에 있어서 반응기 유출액을 분리하는 방법에 관한 것이다. 또 다른 면에서, 본 발명은 물로 알콜을 추출하기위해 고안된 컬럼의 배치에 관한것이다.

전동기 연료용 고 옥탄 블렌딩 성분인 3차 알킬 에테르는 3차 탄소 원자상에 이중 결합을 가진 올레핀과 1차 알콜을 반응시킴으로써 제조될 수 있다는것이 공지되어 있다. 예컨대, 메탄올은 이소부틸렌 또는 이소아밀렌과 반응하여 각각 메틸 터트-부틸 에테르(MTBE) 및 터트-아밀 메틸 에테르(TAME)를 형성한다. 에틸 터트-부틸 에테르(ETBE) 및 터트-아밀 에틸 에테르(TAEE)를 생성하는 유사한 반응이 공지되어 있다. 많은 다른 것들 중에 미합중국 특허 제4,071,567호 ; 제3,979,461호 ; 제3,135,807호 ; 제3,846,088호를 참고로 한다.

이들 에테르 반응은 3차 올레핀에 대해 매우 선택적이어서, 그들은 선형 올레핀과 함께 만날때 올레핀 스트림으로 부터의 제거를 위한 적당한 공정을 구성한다. 그러나, 상기 에테르를 생성할때, 반응 유출액내 에테르로 부터 비반응 알콜을 제거하고 그것을 에테르 반응기로 재순환시키는 것이 바람직하다.

3차 알킬 에테르 생성물로 부터 알콜의 분리를 위한 여러가지 방법이 공지된다. 그러나, 공지된 개개의 방법 모두는 MTBE, ETBE, TAME 및 TAEE 같은 많은 다른 에테르 생성물로 부터 알콜을 분리하는 융통성을 제공하지는 못한다.

본 발명에 따라, C_4 또는 C_5 이소올레핀의 에테르화에 있어서 반응 유출액 스트림으로 부터 알콜을 분리하기 위한 방법이 제공되며, 이는 MTBE, ETBE, TAME 또는 TAEE 같은 다양한 에테르 화합물 또는 그의 혼합물을 분리하기위한 상기 방법 장비를 본질적으로 사용하는, 이중 물 세척 단계 더 하기 분별을 특징으로 하는 이 방법에서, 비반응 C_4 또는 C_5 이소올레핀, 및 선형 올레핀 및 파라핀같은 불활성 탄화수소를 포함하는 탄화수소 및 또한 비반응 알콜과 함께, 고 옥탄 에테르 성분을 함유하는 3차 알킬 에테르 반응으로 부터의 전체 반응 생성물은 제1분리 영역내에서 분리되어 에테르 성분을 함유하는 생성물 스트림, 물/알콜 혼합물을 함유하는 스트림, 및 주로 탄화수소를 함유하나 또한 알콜을 함유하는 스트림을 제공한다.

알콜을 함유하는 탄화수소의 이 후자 스트림은 제2분리 영역내에서 한층 더 분리되어 원하는 대로 부가의 이용을 위한 탄화수소 생성물 스트림, 및 제1분리 영역의 물/알콜 혼합물 스트림과 합해진 물/알콜 혼합물 스트림을 제공한다. 합해진 물/알콜 혼합물 스트림은 제3분리 영역내에서 분리되어 에테르 반응기에 재순환하기에 적합한 알콜 생성물 스트림 및 다른 용도에 접합한 물 스트림을 제공한다.

바람직한 실시양태에서, 제1분리 영역은 반응 유출액으로 부터 알콜의 제1분량을 제거하는 물 추출 단계, 이어서 에테르 분별을 포함한다. 따라서, 이 물 추출은 알콜을 함유하는 추출물, 및 에테르, 탄화수소 및 또한 탄화수소와 함께 수행되는 보다 소량의 알콜을 함유하는 라피네이트를 생성한다. 이 라피네이트는 에테르 분별기에 통과되어, 제2분리 영역에 통과되는 탄화수소 및 알콜을 함유하는 오버헤드 스트림 및 잔액 스트림내에 에테르 생성물을 생성한다.

제2분리 영역은 물 추출 단계, 이어서 탄화수소 스트리핑 작업을 포함한다. 제2분리 영역에서 이 추출 단계는 반응 유출액내 본질적으로 모든 잔여 알콜인 제2분량의 알콜을 제거하고, 알콜 손실을 한층 더 줄이는데 사용된다. 따라서, 제2분리 영역에서의 물 추출은 알콜을 함유하는 추출물, 및 본질적으로 알콜이 없는 탄화수소를 함유하는 라피네이트를 생성한다. 이 라피네이트 스트림은 부가의 정제를 위해 탄화수소 스트리퍼 컬럼에 통과되고, 안정화된 탄화수소 스트림을 생성한다.

제3분리 영역은 제1 및 제2분리 영역으로 부터 얻어진 물/알콜 혼합물로 부터 분리된 에테르 및 물의 생성물을 생성하는 알콜 분별이다.

제1도가 단지 개략적이기 때문에, 성공적 작업을 위해 상업용 공장 설비에서 요구될 많은 품목의 장비가 명확성을 위해 생략된 것이 당업자에 의해 시인될 것이다. 상기 장비의 품목은 예컨대, 상응하는 공정 조절기 ; 펌프, 열 교환기, 밸브등을 가진 흐름, 압력 및 온도 측정 기구를 포함한다. 이들 모든 품목은 표준 화공 실행에 따라 제공되나, 그들은 본 발명의 설명에 도움을 주지 않는다.

이제 제1도를 참고로, 분자당 4 또는 5 탄소 원자를 가지는 3차 올레핀이 알콜(예컨대 메탄올 또는 에탄올)과 선택적으로 반응하여 에테르를 생성하는 반응의 전체 반응 생성물은 도관(4)를 통해 추출 컬럼(2) 및 분별기(6)를 포함하는 제1분리 영역에 공급된다. 도관(4)를 통해 공급 되는 이 반응 유출액은 비반응 및 불활성 탄화수소 과량인 생성물 3차 알킬 에테르를 함유하고, 또한 비반응 알콜을 함유한다. 추출 컬럼 또는 소위 물 세척 작업은, 액상내 탄화수소를 보유하기에 충분한 전형적으로 약 40℃의 온도, 및 예컨대 1000-1200kPa의 계기 압력에서 도관(12)를 통해 공급된 물과 공급 물질을 역류로 접촉시키는 것을 포함한다.

공급물내 적어도 약 50중량%의 알콜을 함유하는 비반응 알콜의 제1분량이 제1분리 영역내 추출 단계에서 제거된다. 이론에 의해 제한되기를 바라지 않는다면, 잔여 성분의 분리 요인이 개선되기 때문이든, 또는 에테르 분별기(6)이 에테르/알콜/탄화수소 공비혼합물내에서 작업하지 않기 때문이든 추출 컬럼(2)에 따르는 에테르 분별기(6)의 작업이 향상되도록 추출 컬럼(2)에서 수행되는 물 추출 단계에 의해 공급 물질로 부터 충분한 알콜이 제거된다고 생각되어진다. 컬럼(2)에서의 추출로 부터의 오버헤드 라피네이트 대

개 보다 소량의 비반응 이소올레핀 및 알콜과 함께 불활성 탄화수소 더하기 생성물 에테르를 함유한다. 이 라피네이트 스트림은 도관(8)을 통해 증류 컬럼(6)에 통과되어, 탄화수소 더하기 보다 소량의 알콜을 함유하는 도관(10)내에 오버헤드 스트림이 회수된다. 도관(14) 내 잔액 스트림은 전동기 연료용 고 옥탄 블렌딩 성분 같은 용도를 위한 생성물 에테르를 회수한다.

추출 컬럼(2)내 물 세척 작업으로 부터의 추출 잔유물은 알콜의 총량이 총 스트림의 약 20 중량%의 농도를 구성하는 물 및 알콜의 혼합물을 함유한다. 이 스트림은 도관(16) 및 (32)를 통해 알콜 분별기(18)로 통과된다.

추출 컬럼(2) 둘레의 바이패스 도관은 MTBE를 공정할때 물 세척 컬럼(2)를 배제하기위해 제공된다.

에테르 분별기(6)으로 부터 인출된 오버헤드 탄화수소상은 탄화수소 스트림의 순도가 향상되면서 부가의 알콜이 회수될 수 있는 제2분리 영역으로 통과된다. 제2분리 영역은 물 추출 컬럼(20) 및 스트리퍼 컬럼(22)를 포함한다. 분별기(6)으로 부터 인출된 오버헤드 스트림은 도관(10)을 통해 물이 도관(24)를 통해 도입되는 추출 컬럼(20)으로 통과된다. 실질적으로 알콜이 없는 탄화수소 라피네이트 스트림은 도관(26)을 통해 컬럼(20)으로 부터 인출되고, 알콜/물 혼합물은 도관(21)을 통해 인출되고, 도관(16)내에서 유사한 조성물의 스트림과 합해진다. 특정 순도 규격치를 충족시키기위한 오버헤드 탄화수소 스트림의 부가의 정제는 스트리퍼 컬럼(22)에서 제공되고, 이때, 보다 경 획분은 도관(26)을 통해 탄화수소로 부터 제거되고, 안정화된 탄화수소 생성물은 도관(28)을 통해 제거된다.

도관(32)를 통해 분별기(18)에 공급되는 물/알콜 혼합물은 분별기(18)에서 분리되어, 에테르 반응기에 재순환하기에 적합한 도관(34)내에 알콜 스트림, 및 추출기(2) 및/또는 (20)에 재순환하기에 적합한 도관(36)내에 물 스트림을 제공한다. 제1도에서 설명된 개개의 단위체에 대한 실제 작업 조건이 어느정도 공급물의 조성에 의존하는 한편, 에테르 회수 작업의 개개의 단위체의 전형적 작업 조건은 하기 표 1에 제공되고, 이때 괄호안의 숫자는 제1도에서의 참고 숫자에 상응한다.

[표 1]

전형적 작업 조건	
추출기 (2)	
온도 ℃.	40
게기 압력. kPa	1100
분별기 (6)	
온도 ℃.	
상부	50-60
잔액	110-160
게기 압력 kPa	
상부	540-740
잔액	580-770
추출기 (20)	
온도 ℃.	38
압력. kPa	827
스트리퍼 (22)	
온도 ℃.	50-70
게기 압력. kPa	540-1360
분별기 (18)	
온도 ℃.	
상부	76-103
잔액	116-130
게기 압력 kPa	
상부	158
잔액	172

본 발명은 분별과 함께 상기 서술된 이중 세척 단계가 신규한 요소를 제공하는 다양한 에테르 형성 단위체에 적용가능하다. 작업에서, 제1추출기(2)는 공급물내 함유된 알콜의 적어도 약 50중량%, 및 바람직하게 약 75중량%를 제거할 수 있고, 이는 앞서 서술된 바와 같이, 에테르/알콜/탄화수소 공비혼합물이 ETBE, TAME, 및 TAEE를 함유하는 반응 생성물 또는 그의 혼합물에 대해 분별기(6)에서 생성되는 것을 막아서 분별기(6)에서의 분리를 향상시키기에 충분한 알콜 제거일 수 있다. 그리고 나서, 부가의 알콜이 제2물 추출(20)에서 제거된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

3차 알킬 에테르, 비반응 이소올레핀 및 불활성 탄화수소로 구성되는 탄화수소, 및 비반응 알콜을 함유하는 에테르화 반응 유출액 스트림으로 부터 하나 이상의 성분을 분리시키는 방법으로서, (a) 상기 에테르화 반응 유출액 스트림이 물 추출 단계, 이어서 분별에 적용되는 제1분리 영역으로 상기 유출액 스트림을 통과시키고 ; (b) 상기 탄화수소, 상기 알콜 및 물의 혼합물로 구성되는 제1스트림, 실질적으로 알콜이 없는, 상기 3차 알킬 에테르로 구성되는 제2스트림, 및 물/알콜 혼합물로 구성되는 제3스트림을 제공하는 조건하에 상기 제1분리 영역에서 상기 반응 유출액 스트림을 분리시키고 ; (c) 상기 제1스트림이 물 추출 단계, 이어서 스트리핑에 적용되는 제2분리 영역에 상기 제1스트림을 통과시키고 ; (d) 실질적으로 알콜이 없는, 상기 탄화수소로 구성되는 제4스트림, 및 물/알콜 혼합물로 구성되는 제5스트림을 제공하는 조건하에 상기 제2분리 영역에서 상기 제1스트림을 분리시키며 ; (e) 상기 제5스트림 및 상기 제3스트림을 합하여 제6스트림을 형성하고, 상기 제6스트림이 분별되어 실질적으로 알콜을 함유하는 제7스트림을 생성하는 제3분리 영역에 상기 제6스트림을 통과시키는것으로 구성되는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (b)가 ; 상기 제1분리 영역내 상기 물 추출 단계에서 상기 반응 유출액 스트림내 함유된 알콜의 제1분량을 추출하고 ; 상기 제3스트림에서 상기 제1분리 영역으로 부터 알콜의 상기 제1분량을 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제3스트림이 상기 반응 유출액 스트림내 함유된 알콜을 물과 역류로 접촉시킴으로써 형성되는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 알콜의 상기 제1분량이 상기 에테르화 반응 유출액 스트림내 함유된 비반응 알콜의 주요부분을 구성하는 방법.

청구항 5

제1-4항중 임의 한항에 있어서, 단계 (d)가 ; 상기 제2분리 영역내 상기 물 추출 단계에서 상기 제1스트림내 함유된 알콜의 제2분량을 추출하고 ; 상기 제2스트림에서 상기 제2분리 영역으로 부터 알콜의 상기 제2분량을 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 제5스트림이 상기 제1스트림내 함유된 알콜을 물과 역류로 접촉시킴으로써 형성되는 방법.

청구항 7

제1-4항중 임의 한항에 있어서, 상기 알콜이 메탄올 또는 에탄올인 방법.

청구항 8

제1-4항중 임의 한항에 있어서, 상기 3차 알킬 에테르가 MTBE, TAME, ETBE, TAEE 또는 그의 혼합물인 방법.

청구항 9

제1-4항중 임의 한항에 있어서, 상기 비반응 탄화수소가 C_4 또는 C_5 이소올레핀으로 구성되고, 상기 불활성 탄화수소가 파라핀 및 선형 올레핀으로 구성되는 방법.

청구항 10

3차 알킬 에테르, 비반응 이소올레핀 및 불활성 탄화수소로 구성되는 탄화수소, 및 비반응 알콜을 함유하는 에테르화 반응 유출액 스트림으로 부터 하나 이상의 성분을 분리시키는 장치로서, 제1물 추출 도구 ; 상기 제1물 추출 도구내로 물을 도입하기 위한 도구 ; 알콜의 추출 혼합물로 구성되는 제1스트림 및 상기 에테르, 탄화수소 및 알콜의 라피네이트 혼합물로 구성되는 제2스트림을 생성하기 위한 상기 제1물 추출 도구내로 상기 반응 유출액 스트림을 도입하기 위한 도구 ; 제1분별 도구 ; 실질적으로 알콜의 없는, 상기 에테르로 구성되는 제3스트림, 및 상기 탄화수소, 알콜 및 물의 혼합물로 구성되는 제4스트림을 생성하기에 충분한 조건하에 분별되는 상기 제2스트림을 공급 스트림으로서 상기 제1분별기 도구에 도입하기 위한 도구 ; 제2물 추출 도구 ; 상기 제2추출 도구내로 물을 도입하기 위한 도구 ; 알콜의 추출 혼합물로 구성되는 제5스트림, 및 실질적으로 알콜이 없는, 상기 탄화수소의 라피네이트로 구성되는 제6스트림을 생성하기 위한 상기 제2물 추출 도구내로 상기 제4스트림을 도입하기 위한 도구 ; 제2분별 도구 ; 및 상기 제1스트림 및 상기 제5스트림을 합하여 제7스트림을 형성하고, 본질적으로 알콜로 구성되는 오버헤드 스트림 및 본질적으로 물로 구성되는 잔액 스트림을 생성하기에 충분한 조건하에서 분별되는 상기 제7스트림을 공급 스트림으로서 상기 제2분별기에 도입하기위한 도구로 구성되는 장치.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 장치가 스트리핑 컬럼 ; 및 상기 제6스트림의 경유분을 스트리핑하여 안정화된 탄화수소 스트림을 제공하는 상기 스트리핑 컬럼의 상부 근처에 상기 제6스트림을 공급 스트림으로서 도입

하기위한 도구를 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 12

제10 또는 11항에 있어서, 상기 제1물 추출 도구 둘레에 바이패스 도구를 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 13

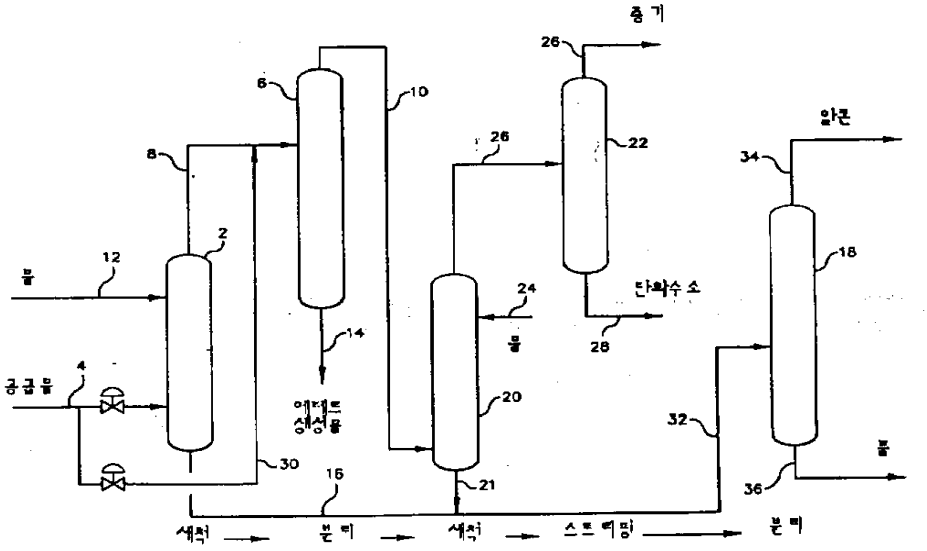
제10항에 있어서, 상기 알콜이 메탄올 또는 에탄올인 장치.

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 3차 알킬 에테르가 MTBE, TAME, ETBE, TAEE 또는 그의 조합물인 장치.

청구항 15

제10항에 있어서, 상기 비반응 탄화수소가 C_4 또는 C_5 이소올레핀으로 구성되고, 상기 불활성 탄화수소가 파라핀 및 선형 올레핀으로 구성되는 장치.

도면

도면1