

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

| | | | |
|---|-------------------------------------|--------------------------|---------------|
| (51) Int. Cl. ⁶ B01D 3/34 | | (45) 공고일자 2000년02월01일 | |
| | | (11) 등록번호 10-0242919 | |
| | | (24) 등록일자 1999년11월15일 | |
| (21) 출원번호 | 10-1992-0024282 | (65) 공개번호 | 특1993-0012069 |
| (22) 출원일자 | 1992년12월15일 | (43) 공개일자 | 1993년07월20일 |
| (30) 우선권주장 | 91 15690 1991년12월16일 | 프랑스(FR) | |
| (73) 특허권자 | 앵스띠뛰 프랑세 뒤 빼뜨를 | 엘마레 알프레드 | |
| | 프랑스공화국 퀴 말메종 92506 아브뉴 드 브와 뽀레오 4 | | |
| (72) 발명자 | 리오넬 아세리노 | | |
| | 프랑스공화국 파리 75017 불바르 베시에르 115 | | |
| | 뿔 미끼뎨꼬 | | |
| | 프랑스공화국 느와지 르 르와 78590 오레 드 말리 25 | | |
| | 장-샤를 빌따르 | | |
| | 프랑스공화국 말리 르 르와 78160 아브뉴 생 제르망 31 | | |
| | 마시모 지리아니 | | |
| | 프랑스공화국 루이 말메종 92502 아브뉴 알베르 뽀르미에 34 | | |
| (74) 대리인 | 나영환, 도두형 | | |

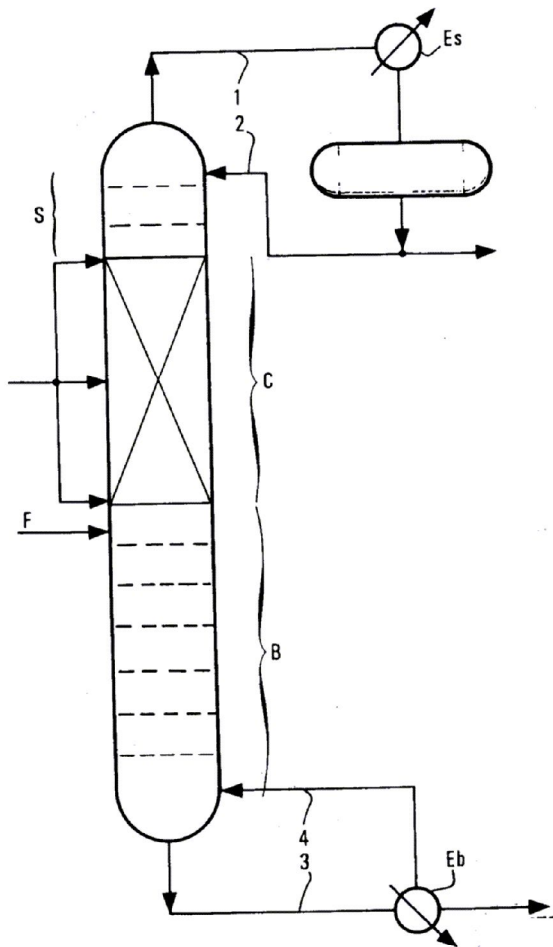
심사관 : 장정숙

(54) 반응적 증류 방법 및 이것을 수행하기 위한 장치

요약

본 발명은 가능하다면 동일 싸게 내에서 촉매적 반응을 수행하고 원하는 생성물을 증류에 의해 분리하는 것을 가능하게하는 반응적 증류 방법에 관한 것으로서, 증류의 증기상이 촉매층을 횡단함이 없이 시약들을 함유하는 액체상을 최소한 하나의 촉매층을 통해 바닥부로부터 상부까지 통과시키는 반응적 증류 방법에 관한 것이다. 이러한 조작 특성은 촉매층들을 함유하는 반응 셀(R) 및 하나이상의 트레이(5)를 갖는 증류 셀(D)가 번갈아 있는 것으로, 이루어지는 반응적 증류 영역(1)에서 일어나며, 상기의 반응적 증류 영역은 반응 트레이(5)로부터 유동하는 액체상이 수직흡통(6)을 통해 오버플로우(7)의 위를 유동하여 촉매층(8)의 기재부에 접근하고, 이것이 하향흐름으로 횡단하고 다음의 반응셀(D)의 증류 트레이(5)의 위를 유동하므로써 증류 트레이(5)를 통해 바닥부로부터 상부까지 순환하는 증류 증기가 상기의 반응 셀(R)을 횡단하지 않도록 설계된다. 각각의 반응셀(R)은 이웃한 반응 셀(들)(D)로부터 물리적으로 분리된다. 본 발명의 방법 및 장치는 이소올레핀(이소부텐, 이소펜텐)상에 지방족 모노알콜(메탄올, 에탄올)의 부가에 의한 3차 알킬에테르의 합성 반응에 특히 적용된다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

반응적 증류 방법 및 이것을 수행하기 위한 장치

[도면의 간단한 설명]

제1도는 반응적 증류 컬럼의 일반적인 배열을 개략적으로 예시하는 도면.

제2도, 제3도, 제3a도 및 제4도는 본 발명의 특별하고 예시적인 구현예들에 따라 반응적 증류 컬럼을 최소한 부분적으로 형성하는 증류 셀과 반응 셀의 배열을 보여주는 도면.

제5도는 제3도의 축매적 반응 셀의 확대도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 얻어진 반응 혼합물의 증류에 의해 화학적 반응 및 분리 반응 양쪽 모두를 수행하기 위한 방법 및 장치에 관한 것이다. 상기의 과정은 화학적 반응이 축매의 존재하에 일어나는 때 반응적 증류 또는 축매적 증류로서 공지되어있다.

특히 본 발명의 방법 및 장치는 특별한 경우의 기능으로, 적절한 올레핀(이소부텐 또는 이소펜텐)또는 적절한 알콜(메탄올 또는 에탄올)상의 축매적 반응에 의하여, 메틸 3차 부틸 에테르(MTBE), 메틸 3차 아밀에테르(TAME), 에틸 3차 부틸 에테르(ETBE) 또는 에틸 3차 아밀에테르(TAEE)같은 3차 알킬 에테르의 제조에 적용된다.

또한 본 발명의 방법 및 장치는 에틸 벤젠 또는 이소프로필 벤젠같은 대응하는 알킬 벤젠을 형성하기 위하여, 예컨대 에틸렌 또는 프로필렌 같은 적절한 올레핀과의 축매적 반응에 의한 벤젠의 알킬화에도 적용된다.

특히 반응적 증류에 의한 에테르화 반응과 관련하여 여러가지의 방법들이 종래 기술, 특히 US-A-3629478호, EP-A-008860호, FR-A-2503700호 및 FR-B-262873호에서 이미 제의되었다.

US-A-3629478호는 증류 트레이(distillation tray)의 사용을 교시하고 있고 또한 축매를 통한 증기상의 교란 효과(disturbing effect)를 회피하기 위해 상기의 증기상의 증류-트레이들의 액체 수직 홀통(down pipe)에 축매를 느슨하게 위치시키는 것을 교시하고 있다. 그러나, 상기의 수직 홀통에 축매가 존재하게

되면 압력강하가 일어나므로, 액체가 회로의 밖에 위치하게되는 촉매를 통과하기 보다는 각각의 증류 트레이의 작업대(worktable)상에서 증기에 대하여 제공된 오리피스에서 향류로 하강하기 쉽다.

EP-B-0008860호는 메틸 3차 부틸 에테르(MTBE)의 제조를 위해 적절한 촉매로서 채워진 증류 컬럼(여기서, 촉매는 증류를 위한 패키지로써도 작용함)을 사용하여 MTBE를 형성하는 동시에 이것을 4개의 탄소수를 갖는 구성물질로 부터 분리하는 것을 제외하고 있다. 상기에 기술된 방법은 반응성 증류 분야에서 기술적으로 상당히 기여하지만, 액체상과 촉매의 접촉은 증기상의 교란 효과때문에 변화하는 정도까지 간헐적이다.

FR-B-2503700호는 촉매층에서 상향증기-액체 순환과 함께 일련의 촉매 단계들의 사용을 제외하고 있으며, 이때 촉매는 잠겨진다. 그러나, 증류 효과는 예상된것 만큼 우수하지는 않다. 또한 중력으로 인해 각각의 촉매층을 통해 액체를 상승시키는 것이 더이상 용이할 수는 없기 때문에 유체역학적 문제가 발생할 수 있다.

FR-B-2628737호는 반응 영역에서 액체상만이 촉매층을 하향하게 횡단하게 하는 방식으로 증류 영역과 반응 영역이 번갈아 있게하는 기술을 제외하고 있다. 이 기술은 하나 이상의 통상적인 증류 트레이외에도 컬럼의 높이를 증가시켜서 코스트를 증가시키는 액체 분배 트레이 및 재분배 트레이를 가지도록 최적의 조작을 위해 각각의 증류 영역을 필요로 한다는 단점을 안고있다.

캐나다 특허 출원 CA-A-2043819호는 촉매 반응과 이 반응 생성물의 증류에 의해 분리를 동시에 수행하는 영역을 갖는 반응성 증류 컬럼을 기술하고 있으며, 이때 상기의 영역은, 그 하부 영역에서 촉매를 갖고 있고 그 상부영역에서 증류 트레이와 연결되어 있는 반응 트레이와 연속적 액체물질에 의해 "연결된" 버블트레이 유형의 증류 트레이와 특정의 촉매를 지지하는 반응 "트레이"를 갖고있다. 반응 트레이는 증류 트레이 아래에 위치한 증기 분배기에 "연결된" 어셈블리 아래에 위치한 영역으로 부터 상승되는 증기를 공급하기 위한 스택(stack)을 갖고있다. 반응 트레이와 증류 트레이 사이의 액체 물질의 높이는 촉매 입자의 동반(entrainment)을 방지하기에 충분해야한다. 액체상은 통상적인 증류트레이까지, 또는 문제의 또다른 "연결된" 어셈블리까지 수직 흐름을 경유로 오버플로우(overflow)위를 유동시킴으로써 연결된 어셈블리의 상부로 부터 유동한다. 동일한 방식에 있어서, 연결된 어셈블리는 통상의 증류 트레이로 부터 또는 문제의 "연결된" 어셈블리 아래에 위치한 또다른 "연결된" 어셈블리로 부터 오버플로우위를 유동시키는 것을 일으키는 수직 흐름에 의해 액체상을 공급받는다.

요약하면, 상기의 문헌에서 기술된 "연결된" 어셈블리는 그 바닥부에 촉매가 적층되어 있는 버블 트레이, 및 촉매 물질의 존재 및 그 높이를 고려하여 연장되어진 버블 스택(bubble stack)으로 구성된다.

이제, 증류 영역과 번갈아 있는 반응 영역이 반응 영역과 이웃한 증류 영역사이의 연속적 액체 물질이 없이 증류 영역으로 부터 명백히 분리 되도록 하는 배열의 사용을 이루는 방법이 발견되었다. 이와 같은 배열은 중요한 물보유수단에 기여하는 큰 액체 물질의 존재가 없으므로, 더욱 높은 장치 코스트를 유도하는 더욱 높고 더욱 무거운 컬럼을 필요로 하지 않는다. 또한, 하기의 설명에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 배열은 컬럼내에서 상이한 영역들(반응 및 증류)의 배치에 있어서의 더욱 큰 융통성을 가능하게 한다.

본 발명에 따른 방법 및 장치는 여러가지의 균등화 액체상 반응에 적용될 수 있으므로, 반응이 수행되는 압력 및 온도하에서 증류에 의해 반응 생성물을 분리하는 것이 가능해진다. 이것의 예를들면 이소파라핀으로 파라핀의 이성체화반응, 방향족 탄화수소의 알킬화 반응 및 이소올레핀(예, 이소부텐 및 이소펜텐)과 지방족 모노알콜(예, 메탄올 또는 에탄올) 사이의 에테르화 반응을 들 수 있다.

본 발명에 따른 방법 및 장치는 도면과 관련하여 하기에서 더욱 상세히 기술되며, 제1도는 반응적 증류 컬럼의 일반적인 배열을 개략적으로 예시하고 제2,3,3a도 및 제4도는 특별하고 예증된 구현예들에 따른 반응적 증류 컬럼을 최소한 부분적으로 형성하는 증류셀(distillation cell)과 반응셀의 배열을 예시하지만, 제5도는 제3도의 촉매적 증류 셀의 확대도이다.

일반적으로 본 발명에 따른 반응적 증류 방법은 다음을 특징으로 한다:

- a) 문제의 반응을 위한 적절한 촉매의 층을 함유하는 최소한 하나의 반응셀 및
- b) 최소한 하나의 통상적인 증류 트레이로 구성된 최소한 하나의 증류 셀을 포함하며 각각의 반응 셀이 불균일 계면에 의해서 이웃한 증류 셀(들)로 부터 분리되어 있는 반응적 증류 컬럼중 최소한 하나의 높이에서 시약들을 따로 따로 도입하거나 또는 혼합형태, 순수 형태 또는 희석 형태로 도입하고, 상기의 컬럼내에서 액체상 및 증기상을 가지도록 증류 조건을 반응적 증류셀내에서 유지하고, 액체상중 최소한 일부분을 반응 셀내의 촉매를 통해 바닥부에서 상부까지 순환하고, 증류의 기체상중 최소한 일부분을 증기상 증류 셀내의 액체상과 접촉상태에 있도록 하는 방식으로 순환하고, 최소한 일부분 및 바람직하게는 전부의 원하는 반응 생성물을 반응적 증류 컬럼의 단일 단부에서 그리고 일반적으로 그것의 바닥부에서 수거하고, 그리고 최소한 일부분 및 바람직하게는 전부의 시약 및 가능한 과량의 시약(들)을 컬럼의 다른 단부에서, 그리고 일반적으로 그 상부에서 수거하는 것을 특징으로 한다.

바람직하게 본 발명의 방법에 있어서, 모든 액체상은 반응 셀내에 설치된 촉매를 통해 바닥부에서 상부까지 순환된다.

바람직한 방식에 있어서, 증류의 모든 증기상은 반응 셀에서가 아니라 증류셀에서의만 액체상과 접촉하도록 하는 방식으로 순환된다.

본 발명에 따른 방법에서 사용된 반응적 증류 컬럼은 제1도에 도시된 바와 같이 세개의 영역들로 구성된다. 즉, 하나가 다른것의 위에 부가되어있으며 증류 및 화학적 반응을 수행하는 촉매적 증류 영역(C), 상부(S) 및 바닥부(B)로 구성된다.

컬럼의 상부 또는 헤드(S)는 최소한 하나의 통상적인 증류 트레이를 갖고 있으며, 이 트레이는 대부분의

취발성 구성물들의 증기의 배출을 위한 파이프(1) 및 교환기(Es)에서 응축된 증기 분획으로 구성된 액체 환류의 도입을 위한 파이프(2)를 구비하고 있다.

동일한 방식에 있어서, 컬럼의 하부 또는 바닥부(B)는 최소한 하나의 통상적인 트레이를 구비하고 있으며, 이트레이는 액체 형태의 취발성 구성물들의 배출을 위한 파이프(3) 및 교환기(Eb)에서 바닥부 액체의 부분적 기화에 의해 제조된 재비등 증기의 도입을 위한 파이프(4)를 구비하고 있다. 또한 상기의 트레이는 전부 또는 일부분의 시약을 도입하기 위한 하나이상의 파이프를 구비하고 있다.

촉매적 증류 영역(C)는 컬럼의 상부에 도입된 환류에 의해 생성된 액체상과 컬럼의 기저부에서 도입된 재비등 증기에 의해 생성된 증기상을 내부적으로 수용할 뿐만 아니라, 외부적으로 그리고 최소한 하나의 높이에서, 순수한 또는 희석된 시약들의 최소한 하나의 가능한 상부제거물(topping up)을 수용하고 있다. 상기의 촉매적 증류 영역내의 액체상 및 증기상의 경로는 본 발명의 특징이다. 이를 경로들은 컬럼 내의 번갈아있는 반응셀(R) 및 증류셀(D)에 의해 부과된다. 반응셀(R) 및 증류 셀(D)에 의해 형성된 어셈블리는 “반응적증류셀”을 구성한다.

본 발명에 따른 장치를 특성화하는 반응적 증류 셀은 제2도, 제3도, 제3a도 및 제4도와 관련하여 더욱 상세히 기술되며, 상기의 도면들은 그것의 여러가지의 구현예들을 예시하고 그 각각은 시약에 대한 원하는 전환율에 의해 그 자체로 결정되도록 설치되는 촉매의 양의 함수로서 선택될 수 있다.

증류 셀(D)는, 당업자에게 알려져있는 것들 가운데서 선택되고 특히 천공트레이, 버블 트레이 및 벨브 트레이인 한개 이상의 통상적인 증류 트레이를 포함하고 있다.

일반적으로, 제2도, 제3도, 제3a도 또는 제4도에서의 각각의 상기의 트레이들은 증기상의 통과에 대하여 불연속성을 갖는 최소한 하나의 불연속적 작업대(각각의 작업대는 증기 및 액체 흐름을 교반 및 혼합하기 위해 사용됨); 예를들어 각각의 증류 트레이의 에지에 위치해 있으며 액체를 조절하고 그 외부흐름(상기의 수직 홀통을 통해 이동하는 상기 트레이의 작업대상에 이미 위치된 액체)을 검사하기 위한 최소한 하나의 수직 홀통(또는 배수관)(6); 및 각각의 수직 홀통에 접해있으며 상기 트레이의 작업대상에서 특정한 액체 높이를 유지하여 상기의 작업대로 부터 액체의 배출의 규칙성을 검사하기 위한 최소한 하나의 오버플로우(또는 작은 커브)(7)를 포함하고 있다.

반응셀(R)은 증기 증류상을 횡단함이 없이 액체상에 의해 바닥부로부터 상부까지 횡단하는 촉매용 제한 공간(8)을 갖고 있으며, 상기의 증기 증류상은 이것이 각각의 트레이상에서 액체상과 접촉하는 증류 셀(D)만을 통과한다.

모든 제한 영역(8)내에 설치되는 촉매는 특히 실제적으로 원통형 또는 구형으로서 충분히 조절될 수 있으며 촉매 입자의 치수는 예들들어 약 0.3 내지 20mm 사이에서 변화될 수 있다. 각각의 촉매층에 있어서, 촉매는 액체 투과성이지만 촉매 입자 비투과성인(즉, 고체 촉매 입자의 통과를 가능하게 하지 않는) 하나이상의 싸게내에 포함되며, 상기의 싸게는 예들들어 금속으로 제조한 십자형 와이어 거즈 또는 직물로 구성된다.

또한 촉매는 각각의 촉매층안에 느슨하게 배열될 수 있다. 이러한 경우에 있어서, 촉매를 적소에 유지하고 또한 촉매를 통과하는 액체 흐름에 의해 촉매가 동반되는 것을 방지 하기 위하여, 촉매층은 최소 촉매 입자보다 더욱 미소한 메시(mesh)를 갖는 하부 격자(15)와 상부 격자(16)의 사이에 제한될 수 있다. 유리하게도, 하부 격자(15)는 액체상이 제5도에 도시된 바와 같이 촉매층의 하부에 접근했을때 더욱 좋은 액체상 분포가 가능하도록 반응 셀(R)의 바닥부보다 약간 더 상승한다. 촉매가 느슨하게 배열 되는 때, 촉매는 팽창 또는 유동화된 형태로 사용될 수 있다. 촉매가 느슨하게 배열되는지 아니면 복수개의 싸게내에 포함되는지에 관한 문제는 중요한 것이 아니지만, 이것은 예들들어 최소한 1/3의 진공 높이로서 주어질 수 있으며 2/3만큼 상승할 수 있다.

더욱 구체적으로 제2도, 제3도 및 제3a도와 관련하여, 반응셀(R)의 촉매에 대한 제한 영역(8)은 오버플로우(7) 및 수직홀통(6)의 위를 유동함으로써 바로 위에 위치한 증류 셀(D)의 최저 증류 트레이(5)의 외부로 흐르는 시약들을 함유하는 액체상을 수용하고 있다. 상기의 공간(8)에 있어서, 촉매층을 통해 액체상은 바닥부로부터 상부로 이동하고, 상기의 제한 공간(8)의 리지(ledge)(9)의 위를 유동함으로써 바로 그 아래에 위치한 증류셀(D)의 최고 증류 트레이(5)의 위를 유동한다.

일반적으로, 단지 하나의 트레이를 갖는 경우의 증류 셀(D)의 증류 트레이(5), 또는 한개 이상의 트레이를 갖는 경우의 증류셀(D)의 최고 증류 트레이(5)는 액체상 흐름으로 그것을 진행시키는 반응셀(R)의 제한 공간(8)의 벽과 접촉한다. 또한, 촉매에 대한 제한 공간(8)은 이들의 바닥부가 증류 트레이(5)와 동일한 높이에 있거나(제2도) 또는 그보다 더욱 낮은 높이에 있도록(제3도 및 제3a도)함으로써 액체 흐름 방향이 동일하도록 하는 방식으로 설계될 수 있다.

동일한 증류 셀(D)가 두개이상의 증류 트레이를 갖는 경우에 있어서(제3a도), 전체의 상부트레이(5)는 최소한 하나의 수직 홀통(13)에 의해서 그것의 바로 아래에서 트레이(14)에 연결된다. 이어서 액체상은 오버플로우(12)의 위를 유동함으로써 흐른다. 또한, 제2도, 제3도 및 제3a도와 관련하여 기술된 구현예들에 있어서, 바닥부로부터 상부로 순환하는 증류의 증기상은 컬럼 단면의 작은 부분만을 차지하는 증류의 증기상은 컬럼 단면의 작은 부분만을 차지하는 그것의 제한 공간(8)때문에 어떠한 장애물(즉, 중간 반응셀)에 부딪힘이 없이 증류셀(D)로부터 상부 증류 셀(R)에 통과한다.

또다른 방식에 있어서, 반응셀(R)이 모든 컬럼 단면을 차지하는 제4도에 도시된 바와 같이 구현예에 있어서, 반응 셀(R)에 연이은 증류 셀(D)의 최고 증류 트레이(5)는 그것의 제한 공간(8)과 더이상은 접촉할 수 없지만, 대신에 상기의 반응셀(R)의 아래에 위치하여야 하며 또한 반응셀(R)로부터 증류 트레이(5)까지 액체상의 흐름을 위한 최소한 하나의 수직 홀통(10) 및, 증류의 증기상의 통과를 위한 것으로 상기의 반응 셀(R)의 제한 공간(8)을 통해 위치한 최소한 하나의 스택(11)이 있다. 이와 같은 배열의 사용은 반응 셀(R)에서 큰 촉매량을 가지는 것이 요구되는 경우에 이루어진다.

본 발명에 따른 방법 및 장치의 본질적인 특징은 각각의 반응 셀이 이웃한 증류 셀(들)로 부터 분리되어 있다는 것이다. 불균일 계면에 의한 분리는 예를들어 반응셀과 이웃한 증류 영역들의 계면사이의 물질의 어떠한 직접전달을 방지하는, 측벽 및 그것의 바닥부에 의해, 반응셀의 배열에 따라 이루어진다. 특히 상기의 분리는 두가지 유형의 셀들 사이에 연속적 액체 연락이 없음을 의미한다.

본 발명에 있어서, 동일한 촉매적 증류 영역(C)에서, 관련된 증류 영역 높이의 함수로서 상이한 유형의 반응적 증류 셀의 설치를 결합하는 것이 가능함을 알아야한다. 따라서 예를들어, 촉매적 증류 영역의 상부에서 제3도에 도시된 것들과 같은 촉매 셀 및 동일 영역의 하부에서 제4도에 도시된 유형의 셀을 배열하는 것이 가능하다.

컬럼의 조작동안에, 액체에 의한 촉매미립자의 가능한 동반 때문에, 촉매적 증류 영역(C)에서 바닥부에 위치한 반응셀(R)의 액체 유출물을 인출 트레이(draw-off tray)상에서 수거하고, 상기의 액체를 인출하고, 컬럼의 외부에 위치한 최소한 하나의 여과 기구에서 그것을 여과하고, 이것이 인출되는 지점과 인출 트레이 바로 아래에 위치한 증류 트레이사이의 촉매적 증류 컬럼내로 그것을 재도입하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 여과는 액체상에 의해 동반된 모든 가능한 촉매 분절들을 제거하고 촉매들이 컬럼의 바닥부를 막는것을 방지하는 것을 가능하게 한다.

본 발명에 따른 방법 및 장치는 각각의 반응셀과 하부 증류 셀사이의 액체 재분배 트레이의 삽입을 필요로 하지 않으므로 컬럼의 제작동안 단순화 및 경제성을 유도한다는 장점이 있다. 또다른 장점은 촉매가 액체 내에 잠기고 증류의 증기상에 의해 교란을 받지않으므로, 최적 효율의 조작하에서 작동할 수 있다는 것이다.

또한, 촉매층을 통한 상승 액체상 흐름의 사용은 상기층의 팽창 및 특별한 이동성을 결과할 뿐만 아니라 액체상과 함께 미립자의 동반 및 방출을 결과하므로, 촉매층의 막힘이 회피된다. 또한, 예를들어 3차 알킬 에테르의 합성을 위한 발열 반응의 경우에 있어서, 본 발명에 따른 방법의 장점은 촉매층을 통한 액체상의 상승 흐름이 반응 열에 의해 촉매상에서 제조된 증기상을 용이하게 방출하는 것을 가능하게 한다.

더욱 구체적으로, 본 발명에 따른 방법 및 장치는 대응하는 에테르의 형성을 위한 이소올레핀(예, 이소부텐 또는 이소펜텐)과 지방족 알콜(예, 메탄올 또는 에탄올)사이의 에테르화 반응에 적용될 수 있다. 하기의 특별한 실시예는 메틸 3차 부틸 에테르의 합성에 대한 적용을 기술하게 된다.

이소부텐을 함유하는 장입물은 일반적으로, 이소부텐의 스팀크래킹(steam cracking), 촉매 크래킹 또는 탈수소화로 부터 얻은 C₄분획으로 구성된다. 제1반응 영역에 있어서, 상기의 장입물을 잘 알려진 반응 조건하에서 메탄올과 접촉시킨다. 이러한 균등화 반응은 이소부텐중 일부분(일반적으로 70 내지 90%)을 MTBE로 전환하는 것을 가능하게 한다. 이어서 제1영역으로 부터 혼합물을 본 발명의 반응적 증류 방법에 따라 처리한다.

제1도에 개략적으로 도시된 유형의 컬럼에서 조작을 수행한다. 일반적으로, 전환되지않은 이소부텐 및 메탄올을 함유하는 장입물 F를 실제 촉매 증류 영역(C) 약간 아래의 높이에서 도입한다. 일반적으로 메탄올의 상부제거가 상기의 영역(C)의 바로 위에서 일어난다. 또한, 이러한 상부 제거는 촉매적 증류 영역을 따라 몇 개의 지점에서 일어날 수도 있다.

일반적으로 예를들어 0.3-1.2mm의 입도를 갖는 술폰화된 디비닐 벤젠-폴리스티렌 수지, 예컨대 술폰화된 수지-유형 촉매의 사용이 이루어진다.

이러한 촉매는 전술한 바와 같이 컬럼의 반응 셀에 위치한다.

반응적 증류 조작을 적절한 조건하에 수행하여, 컬럼의 상부에서, 반응하지 않은 장입물중 탄화수소를 파이프(1)을 통해 통과시키는 한편, 원하는 메틸 3차 부틸 에테르를 파이프(3)을 통해 컬럼의 바닥부에서 배출시킨다.

일반적으로 사용된 조건은 예를들어 4 내지 16bar의 압력이다. 선택된 압력의 함수로서, 컬럼의 바닥부에서의 온도는 약 110 내지 170°C이고 컬럼의 상부에서의 온도는 약 40 내지 90°C이다. 증류물에 관한 환류비는 일반적으로 0.5:1 내지 5:1로 유지된다. 이 방법은 거의 전부의 이소부텐을 전환하고 고순도(일반적으로 최소한 98몰%)의 MTBE를 얻는 것을 가능하게 한다.

하기의 실시예는 본 발명을 예시하고 이 실시예에 있어서 본 발명에 따른 방법의 표 1의 두번째 컬럼에 제시된 중량 조성을 갖는 에테르화 반응기로 부터 장입물을 처리하기 위해 사용된다.

[표 1]

| 구성물 | 장입물 | 증류물 | 잔류물 |
|------|------|------|-------|
| 이소부텐 | 4.6 | 1.4 | <0.02 |
| 부텐 | 33.7 | 76.7 | <0.2 |
| 부탄 | 8.1 | 18.3 | <0.2 |
| 메탄올 | 1.4 | 3.6 | - |
| MTBE | 52 | <0.1 | >99 |
| 기타 | 0.2 | - | 0.6 |

직경 5cm 높이 350cm의 스테인레스강 컬럼의 사용이 이루어진다. 상기의 컬럼은 오버플로우를 갖는 7개의 천공된 증류 트레이들이 있는 상부 영역, 제4도에 도시된 원리에 따라 제조되었으며 각각, 술폰화된 수지(등록상 표명 Amberlyst 15로서 ROHM & HAAS에 시판되는 술폰화된 디비닐 벤젠-폴리스티렌수지)로 구성되는 느슨한 촉매 5cm³을 함유하는 12개의 반응적 증류 셀들을 갖는 반응적 증류 영역, 및 오버플로우가 있는 16개의 천공된 증류 트레이들을 함유하는 하부 영역을 갖고 있다.

1800g/h의 유속에서, 장입물을 상부에서 바닥부까지 계산하여 29개의 트레이의 높이에서 공급한다. 또한, 43g/h의 속도에서 메탄올의 상부제거물을 상부로 부터 출발하여 첫번째 반응적 트레이에 주입한다. 컬럼을 8bar의 압력 및 1:1의 환류비에서 조작하고 방출된 증류물이 반응하지 않은 미량의 시약들과 함께 화학적 반응시에 불활성 탄화수소로 이루어지도록 하는 방식으로 조절한다. 컬럼내에서 상부에서의 61°C에서 바닥부에서의 140°C까지의 온도 프로파일(temperature profile)이 있다. 컬럼의 헤드에서 그리고 789g/h의 유속에서 표 1에서의 나타낸 조성을 갖는 증류물을 인출하고 바닥부에서 및 1050g/h의 유속에서, 표 1에서 나타낸 중량 조성을 갖는 MTBE를 제조했다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 적절한 촉매층을 함유하는 최소한 하나의 반응셀(reaction cell) 및 (b) 최소한 하나의 증류 트레이로 구성된 최소한 하나의 증류 셀을 포함하는 반응적 증류 컬럼의 최소한 하나의 높이에서 시약들을 따로 따로 도입하거나 또는 혼합 형태, 순수 형태 또는 희석 형태로 도입하고, 이때 각각의 반응 셀은 불균일 계면에 의해 어떠한 이웃한 증류 셀로부터 분리되어 있으며, 액체상 및 증기상이 컬럼내에 존재하도록 하는 증류 조건을 상기의 컬럼내에서 유지하고, 액체상중 최소한 일부분을 반응 셀내의 촉매를 통해 바닥부로부터 상부까지 순환시키고, 증류의 증기상중 최소한 일부분을 각각의 증류 셀을 통해 바닥부에서 상부까지 순환시켜서, 상기의 증기상을 증류 셀내에서 액체상과 접촉시키고, 원하는 생성물중 최소한 일부분을 상기의 반응적 증류 컬럼의 한 단부에서 수거하고; 그리고 시약들의 어떠한 희석제의 최소한 일부분과 과량의 시약들을 상기 컬럼의 다른 단부에서 수거하는 것을 특징으로 하는 반응적 증류 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 각각의 반응 셀에서의 촉매를 통해 모든 액체상을 바닥부로부터 상부까지 순환시키고, 상기의 증기상만이 반응 셀에서가 아니라 증류 셀에서 액체와 접촉하도록 하는 방식으로 증류의 증기상을 각각의 증류 셀을 통해 바닥부로부터 상부까지 순환시키고; 거의 모든 원하는 생성물을 반응적 증류 컬럼의 한 단부에서 수거하고; 그리고 시약의 거의 모든 희석제 및 어떠한 과량의 시약들을 상기 컬럼의 다른 단부에서 수거하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 3차 알킬 에테르를 형성하기 위하여 이소올레핀과 지방족 모노알콜에 기초한 에테르화 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기의 모노올레핀이 이소부텐 또는 이소펜텐이고 상기의 지방족 모노알콜이 메탄올 또는 에탄올이고 메틸 3차 부틸에테르, 에틸 3차 부틸에테르, 메틸 3차 아밀에테르 또는 에틸 3차 아밀에테르가 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 에틸렌 및 프로필렌 가운데서 선택된 올레핀에 의해 벤젠을 알킬화하는 반응이 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항중 어느 한항에 있어서, 각각의 반응 셀에서 촉매가 느슨하게 배열되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 있어서, 각각의 반응 셀에서, 촉매가 최소한 하나의 액체-투과성, 촉매 입자-비투과성 싸게내에 포함되어 있는 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 각각의 반응 셀에서 촉매가 팽창되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 1/3 내지 2/3의 진공 높이가 각각의 반응 셀에서 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 1/3 내지 2/3의 진공 높이가 각각의 반응 셀에서 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

본질적으로 촉매적 증류 영역(C), 상부(S) 및 기저부(B)를 포함하는 반응적 증류 컬럼으로 구성되는 제1항 내지 제10항중 어느 한 항에 따른 방법을 수행하기 위한 장치에 있어서, 상기의 상부는 최소한 하나의 통상적인 증류 트레이를 갖고 있으며 또한 증기 형태의 대부분의 휘발성 생성물의 배출을 위한 파이프(1) 및 액체 환류의 도입을 위한 파이프(2)를 구비하고 있으며, 상기의 기저부(B)는 최소한 하나의 통상적인 증류 트레이를 갖고 있으며 또한 액체 형태의 최소한의 휘발성 생성물의 배출을 위한 파이프(3) 및 재비등 증기의 도입을 위한 파이프(4)를 구비하고 있으며, 상기의 촉매적 증류 영역(C)는 계속적인 반응적 증류 셀들을 포함하고 있으며, 이 각각의 반응적 증류 셀들은 증류 셀(D) 및 반응 셀(R)로 형성되며, 상기의 증류 셀(D)은 최소한 하나의 증류 트레이(5)를 갖고 있고 상기의 반응 셀(R)은 촉매에 대한 제한 공간(8)을 갖고 있으며, 또한 증류의 증기상이 황단함이 없이 바닥부로부터 상부까지 액체상이 횡단할수 있는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 12

제11항에 있어서, 증류 셀(D) 및 반응 셀(R)은 반응셀(R)의 각각의 제한 공간(8)이 오버플로우(7) 및 수직 흡통(6)에 의해서 바로 위에 위치한 증류 셀(D)의 최저 증류 트레이(5)로부터 유동하는 액체상을 수용하도록 배열되고, 그리고 바닥부에서 상부까지 촉매를 횡단한 후, 액체상은 바로 아래에 위치한 증류 셀(D)의 최고 증류 트레이(5)상의 상기의 제한 공간(8)의 리지(9)위를 유동하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 13

제12항에 있어서, 촉매의 제한 공간(8)은 컬럼의 전체 단면을 차지하지 않음으로써, 증류 셀(D)의 최고 증류 트레이(5)가 바로 위에 위치한 반응셀(R)의 제한 공간(8)의 벽과 접촉하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 14

제12항에 있어서, 반응 셀(R)의 제한 공간(8)이 거의 전체의 컬럼 단면을 차지하므로, 그 바로 아래의 증류 셀(D)의 최고 증류 트레이(5)는 상기의 반응 셀(R)의 아래에 위치하며, 상기의 반응 셀은 상기의 반응셀(R)을 통한 증류 증기의 통과를 위한 최소한 하나의 스택(11) 및 상기의 증류 트레이(5)를 향하는 액체상의 오버플로우를 위한 최소한 하나의 수직 흡통(10)을 갖는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 15

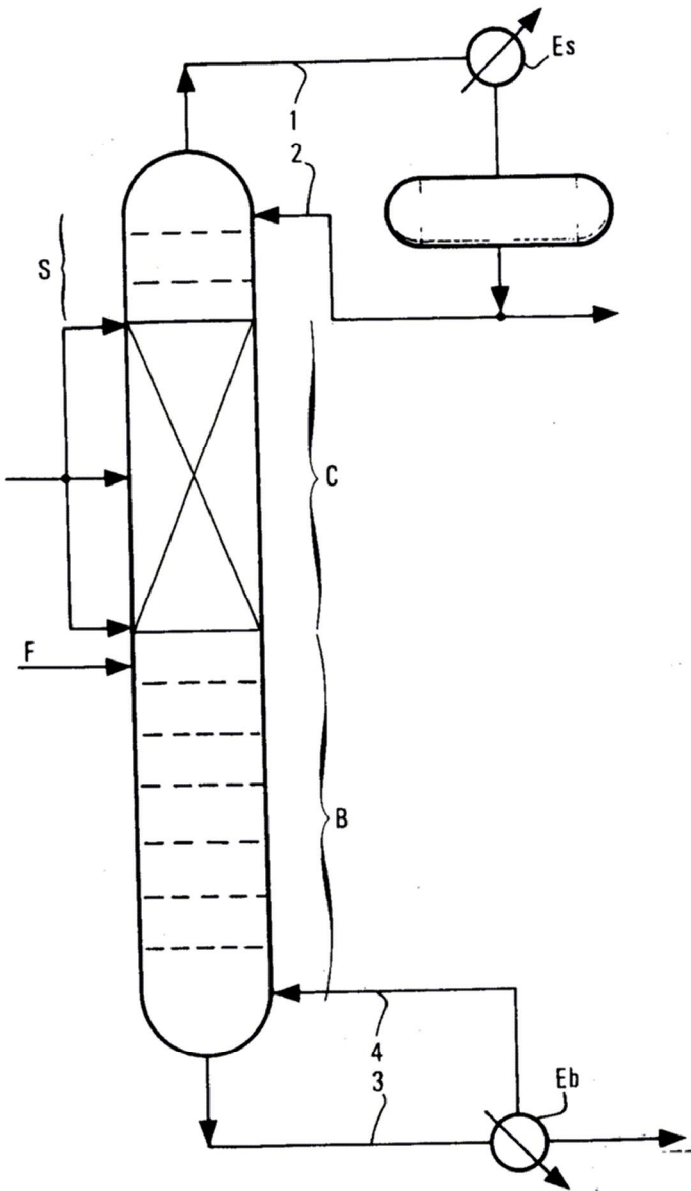
제12항에 있어서, 최소한 하나의 증류 셀(D)는 최소한 두개의 겹쳐놓여진 증류 트레이를 갖고 있으며, 어떠한 상부 트레이(5)는 최소한 하나의 수직 흡통(13)에 의해 그 바로 아래의 트레이(14)에 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 16

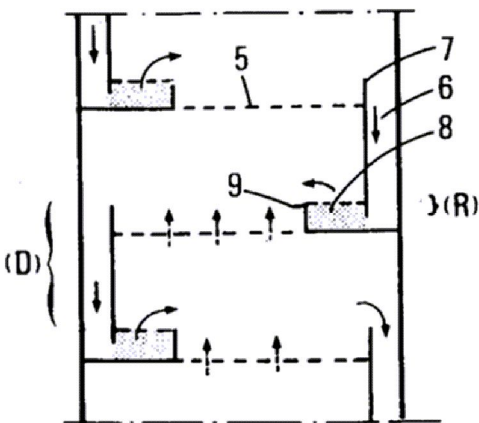
제11항 내지 제15항중 어느 한 항에 있어서, 상기의 촉매층은 도입 격자(15) 및 배출 격자(16)에 의해 각각의 제한 공간(8)에서 유지되는 것을 특징으로 하는 장치.

도면

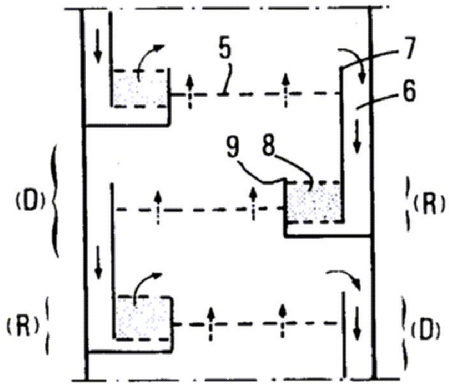
도면1



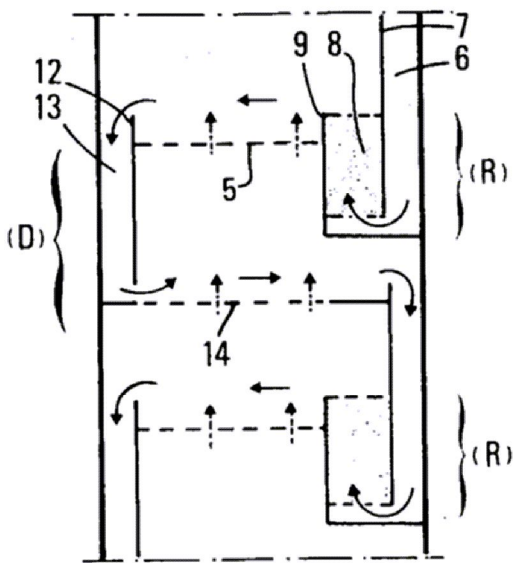
도면2



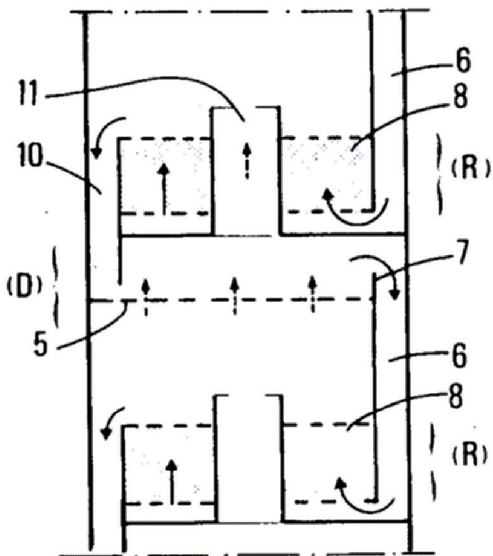
도면3



도면3a



도면4



도면5

