



## 색인어

비닐 아세테이트 단량체, 에탄, 에틸렌

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 특허청구의 범위 제 1 항 및 제 15 항의 전문에 따른 비닐 아세테이트 단량체의 생산방법에 관한 것이다. 본 발명은 금속 옥사이드 촉매를 이용하여 에탄 또는 에틸렌으로부터 비닐 아세테이트 단량체를 제조하는 개선된 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

다수의 간행물이 본 출원에서 참조된다. 이들 참고 문헌은 본 발명이 속한 최신 기술을 기재하고 있다.

부가 가치 석유화학 제품을 생산하기 위한 공급 원료로서 저급 알칸( $C_1-C_4$ )의 활용은 산업적으로 원하는 공정이다. 저급 알칸은 화학적 반응성이 낮기 때문에 환경적으로 허용가능하며 값이 저렴하다. 부탄과 같은 저급 알칸을 공급원료로 하여 말레산 무수물로 활용하는 상업적으로 이용 가능한 화학적 촉매 공정이 극히 일부 존재한다.

비닐 아세테이트 단량체(VAM)는 익히 공지된 산업용 화학물질이다. 통상적인 VAM 촉매를 이용하여 에틸렌, 산소 및 아세트산으로부터 VAM을 생산하는 것이 업계에 공지되어 있다. VAM은 전형적으로 폴리비닐 아세테이트와 같은 비닐 수지용 원료로서 이용된다. VAM은 예전에는 주로 에틸렌, 아세트산 및 산소를 아연 아세테이트 촉매와 증기상 반응시켜 제조되었다.

좀더 최근에 와서, VAM은 에틸렌, 아세트산 및 산소를 팔라듐 촉매와 증기상 반응시켜 생산되어 왔다. 예를 들어, VAM은 에틸렌으로부터 제조될 수 있으며, 제 1 단계에는 에틸렌과 반응시켜 아세트산을 형성하는 단계가 수반되며, 뒤이어 아세트산과 에틸렌의 혼합물을 반응시키는 제 2 단계에 의해 비닐 아세테이트를 형성한다.

에틸렌에서 아세트산으로의 촉매적 산화를 위한 다수의 방법이 공지되어 있다. 예를 들어 미국 특허 3,792,087과 3,970,697 참조. 마찬가지로, 가스상에서 아세트산 및 산소를 에틸렌과 반응시켜 비닐 아세테이트의 촉매적 생산에 대한 다수의 방법이 공지되어 있다. 미국 특허 3,190,912; 3,637,819; 3,650,896; 4,370,492; 5,185,308; 및 4,902,823 참조.

PCT 특허 공개 WO 98/05620은 에틸렌에서 아세트산으로의 산화에 활성이고/활성이거나 에탄에서 아세트산, 에틸렌 및 일산화탄소로의 산화에 활성인 제 1 촉매, 및 비닐 아세테이트의 생성에 활성인 제 2 촉매를 이용하여 에틸렌 (또는 에탄) 으로부터 아세트산 및/또는 비닐 아세테이트를 생산하는 것에 관해 기술하고 있다. 특허는 또한 일산화탄소를 이산화탄소로 전환하는 부가적인 필수 단계에 관해 기술하고 있다. 이는 일산화탄소가 VAM 촉매에 해롭기 때문이다.

미국 특허 4,188,490은 에틸렌, 산소 및 물(증기 형태)을 함유한 공급물 혼합물을 촉매 조성물과 접촉시켜 아세트산과 비닐 아세테이트의 혼합물을 제공하는 단계를 포함하는 아세트산과 비닐 아세테이트의 혼합물을 생성하기 위한 촉매 산화 공정에 관한 것이다. 촉매 시스템은 황 개질제의 존재하에 처리된 아연 옥사이드 지지체상 팔라듐 금속을 포함한다. 방법은 비닐 아세테이트로부터 아세트산을 분리하는 분별 증류의 차후 단계를 요구한다. 달리, 산물 혼합물에 함유된 아세트산은 나트륨 아세테이트와 같은 알칼리 금속염으로 현장에서 전환된다. 방법은 또한 약 1시간 동안 200°C에서 촉매 위로  $SO_2$ 를 함유한 습윤 공기를 유동시켜 황 개질제를 이용하여 촉매를 처리하는 단계를 요구한다.

WO 99/13980은 원소 Mo, V 및 Nb를 소량의 인, 붕소, 하프늄, Te 및/또는 As와 함께 포함하는 옥사이드 촉매를 기재하고 있다. 개질 촉매는 분자 산소-함유 가스를 이용한 에탄의 저온 산화에서 아세트산의 높은 선택성과 수율 모두를 제공한다. 개선된 촉매의 존재하에, 산소를 이용한 에탄의 촉매적 산화에 의한 아세트산의 고 선택성 생산방법.

WO 98/05620은 (a)제 1 반응 지역에서, 에틸렌 및/또는 에탄 및 임의로 증기를 포함하는 가스상 공급원료를, 에틸렌에서 아세트산으로 및/또는 에탄에서 아세트산과 에틸렌으로의 산화에 활성인 촉매의 존재하에 분자상 산소-함유 가스와 접촉시켜 아세트산, 물 및 에틸렌(미반응 에틸렌 및/또는 동시-생성된 에틸렌) 및 임의로 또한 에탄, 일산화탄소, 이산화탄소 및/또는 질소를 포함하는 제 1 산물 스트림을 생성하고; (b)제 2 반응 지역에서, 추가의 에틸렌 및/또는 아세트산의 존재하에 또는 부재하에, 적어도 아세트산 및 에틸렌과 임의로 또한 물, 에탄, 일산화탄소, 이산화탄소 및/또는 질소 중 하나 이상

을 포함하는 제 1 가스상 산물 스트림의 적어도 일부를 비닐 아세테이트의 생산에 활성인 촉매의 존재하에 분자상 산소 함유 가스와 접촉시켜 비닐 아세테이트, 물, 아세트산 및 임의로 에틸렌을 포함하는 제 2 산물 스트림을 생성하며; (c) 비닐 아세테이트와 물을 포함하는 오버헤드 공비 분획 및 아세트산을 포함하는 베이스 분획으로 증류하여 단계 (b)로부터 산물 스트림을 분리하며; (d) (i)단계 (c)에서 분리된 베이스 분획으로부터 아세트산을 회수하고 이로부터 물의 부분 또는 완전 분리 후 단계 (c)에서 분리된 공비 분획을 단계 (c)로 임의로 재순환시키거나, (ii) 단계 (c)에서 분리된 공비 분획으로부터 비닐 아세테이트를 회수하고 단계 (c)에서 분리된 베이스 분획을 단계 (b)로 임의로 재순환시키거나, (iii) 단계 (c)에서 분리된 베이스 분획으로부터 아세트산을 회수한 다음 단계 (c)에서 회수된 오버헤드 공비 분획으로부터 비닐 아세테이트를 회수하는 단계를 포함하는, 통합 공정에 의해 생산되는 아세트산 및/또는 비닐 아세테이트를 게재하고 있다.

DE-A-19630832는 가스상 공급물을, 산소와 함께 그램 원자 비 a:b:c:d로 원소 Mo, Pd, X 및 Y(여기에서, X 및 Y는 다음과 같은 의미를 갖는다: X는 Cr, Mn, Nb, Ta, Ti, V, Te 및/또는 W로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 원소, 특히 Nb, V 및 W이고; Y는 B, Al, Ga, In, Pt, Zn, Cd, Bi, Ce, Co, Cu, Rb, Ir, Au, Ag, Fe, Ru, Os, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, TI 및 U로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 원소, 특히 Ca, Sb, Te, 및 Li이다)를 포함하는 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는, 승온에서, 에탄, 에틸렌 또는 이들의 혼합물 및 산소를 포함하는 가스상 공급물로부터 아세트산의 선택적 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 산소와 함께 그램 원자비 a, b, c, d로 원소 Mo, Pd, X 및 Y를 포함하는 아세트산의 선택적 제조를 위한 촉매를 제공한다.

에틸렌으로부터 비닐 아세테이트를 생산하는 다수의 방법은 일산화탄소를 생성한다. 일산화탄소 생성은 불리한데 그 이유는 이것이 제 2 단계 촉매에 해롭기 때문이다. 또한, 일산화탄소는 환경법 규제에 의해 덜 바람직한 부산물이다. 이러한 문제점을 피하기 위해, CO 내지 CO<sub>2</sub>의 완전 산화를 위해 또다른 촉매 반응기를 도입할 필요가 있다. 이는 촉매 공정에 상당한 비용을 추가시킬 수 있다.

따라서, 일산화탄소 생성 없이 에탄으로부터 비닐 아세테이트 단량체의 선택적 생산을 위한 개선된 방법을 제공하길 원하는다.

#### 발명의 목적

본 발명의 목적은 상술된 결함을 극복하는 데 있다.

본 발명의 또다른 목적은 비닐 아세테이트의 생산을 위한 개선된 촉매 방법을 제공하는 데 있다.

본 발명의 추가 목적은 에틸렌을 산화시켜 비닐 아세테이트를 생성하는 개선된 촉매 방법을 제공하는 데 있다.

본 발명의 추가 목적은 에탄을 산화시켜 비닐 아세테이트를 생산하는 개선된 촉매 방법을 제공하는 데 있다.

본 발명의 추가 목적은 에탄, 에틸렌 또는 에탄과 에틸렌의 혼합물을 산화시켜 부산물로서 일산화탄소의 생성 없이 비닐 아세테이트를 생산하는 개선된 촉매 방법을 제공하는 데 있다.

본 발명의 또다른 목적은 에탄 또는 에틸렌 또는 이들의 혼합물에서 비닐 아세테이트로의 일 단계 산화를 위한 개선된 촉매 방법을 제공하는 데 있다.

본 발명의 상기 및 여타 목적 및 이점은 하기 상세한 설명에서 기재되고 이를 통해 분명해질 것이다.

본 발명의 방법은 특허청구의 범위 제 1 항 및 제 15 항의 특징부에서 정의된다.

#### 발명의 요약

본 발명에 따르면, 비닐 아세테이트는 에탄 공급 원료로부터 촉매적으로 생산된다. 본 발명의 또다른 측면은 에틸렌으로부터 비닐 아세테이트의 생산에 관한 것이다. 본 발명의 방법에 사용하기 적합한 촉매는 활성이고 원하는 최종 산물, 비닐 아세테이트에 대해 선택적이다. 에탄으로부터 VAM 생산을 위한 촉매 공정은 2 단계를 수반한다. 제 1 단계에서, 촉매("제 1 촉매")는 에탄을 에틸렌과 아세트산으로 활성화시키는 작용을 제공하는 데 이용된다. 제 2 단계에서, 에틸렌과 아세트산은 통상적인 VAM 촉매("제 2 촉매")의 존재하에 VAM으로 추가 산화된다. 또다른 바람직한 양태는 제 1 촉매를 이용하여 에틸렌과 아세트산의 화학량론적 혼합물을 형성하는 방법에 관한 것이며, 여기에서, 혼합물은 조정 없이 VAM 촉매를 함유한 비닐 아세테이트 반응기 안으로 직접 공급될 수 있다. 또다른 바람직한 양태는 에틸렌 또는 에탄이 일 단계 반응기에서 비닐 아세테이트로 전환되는 촉매 방법에 관한 것이다.

유리하게도, 본 발명의 바람직한 촉매 방법은 일산화탄소를 생성하지 않는다. 이는 일산화탄소가 환경 친화적이지 않고 VAM 촉매에 해로운 뿐만 아니라 하류 분리 비용에 엄청나게 기여하기 때문에 유리하다.

본 발명의 기타 목적 및 측면, 특성 및 이점은 청구의 범위, 도면 및 구체적인 실시예를 포함한 본 명세서를 살펴봄으로써 분명해질 것이다.

**도면의 간단한 설명**

도 1은 본 발명의 일 양태에 따라 에탄에서 VAM으로의 반응식을 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 또다른 양태에 따라 에탄에서 VAM으로의 반응식을 나타내는 개략도이다.

**발명의 상세한 설명**

본 발명은 비닐 아세테이트의 새로운 생산방법에 관한 것이다. 제 1 단계에서, 제 1 촉매는 (a) 아세트산과 에틸렌으로 에탄 (또는 에탄/에틸렌)의 활성화 및 (b) 아세트산으로 에틸렌의 활성화의 이중 기능을 제공하는 데 이용된다. 제 2 단계에서, 비닐 아세테이트는 제 2 촉매, VAM 촉매의 존재하에 아세트산과 에틸렌의 추가 산화를 통해 형성된다. 일 바람직한 양태에 따르면, 본 발명의 촉매는 또한 최적의 공급물을 비닐 아세테이트 반응기에 제공하는 데 이용될 수 있다. 이는 통상적인 VAM 촉매, 예를 들어 Pd/Al 촉매를 함유한 비닐 아세테이트 반응기 안으로 공급되는 공급원료로서 사용되는 에틸렌과 아세트산의 최적의 화학량론적 혼합물을 함유한 혼합물을 형성하기 위해 에탄 (또는 에틸렌/에탄)을 촉매적으로 산화한다.

본 발명의 제 1 단계에 적합한 촉매 시스템(제 1 촉매)는 화학식  $Mo_aV_bNb_cPd_d$ 의 촉매 (a)를 포함하는 조성물로부터 형성될 수 있다:

a는 1 내지 5이고;

b는 0 내지 0.5이며;

c는 0.01 내지 0.5이며;

d는 >0 내지 0.2이다.

a, b, c 및 d의 수치는 촉매에서 원소 Mo, V, Nb 및 Pd 각각의 상대적인 그램-원자 비를 나타낸다. 원소들은 바람직하게는 다양한 옥사이드 형태로 산소와의 배합물 형태로 존재한다.

또다른 촉매 시스템, 촉매 (b)는 옥사이드 형태로  $Mo_aV_bLa_cPd_dNb_eX_f$  비의 원소 Mo, V, Pd, Nb, La 및 X(여기에서, X는 Al, Ga, Si 또는 Ge이다)를 포함하는 조성을 가진다:

a는 1이고;

b는 0.01 내지 0.9이며;

c는 >0 내지 0.2이며;

d는 >0 내지 0.2이며;

e는 >0 내지 0.2이며;

f는 >0 내지 0.3이다.

a, b, c, d, e 및 f의 수치는 촉매에서 원소 Mo, V, Pd, La, Nb 및 X 각각의 상대적인 그램-원자 비를 나타낸다. 원소들은 바람직하게는 다양한 옥사이드 형태로 산소와의 배합물로 존재한다.

본 발명에 적합한 또다른 촉매 시스템, 촉매 (c)는  $Mo_aV_bNb_cX_d$ 의 하소된 조성물로부터 형성된다:

X는 P, B, Hf, Te 및 As로 이루어진 그룹 중에서 선택된 적어도 하나의 촉진제 원소이고;

A는 약 1 내지 5이며;

b는 1이고;

c는 0.01 내지 0.5이며;

d는 0 내지 0.1이다.

a, b, c 및 d의 수치는 촉매에서 원소 Mo, V, Nb 및 X 각각의 상대적인 그램-원자 비를 나타낸다. 원소들은 바람직하게는 다양한 옥사이드 형태로 산소와의 배합물로 존재한다.

제 1 촉매 (촉매 (a) 또는 (b) 또는 (c) 또는 이들의 혼합물) 및 제 1 촉매를 제조하는 방법은 발명의 명칭 "에탄에서 아세트산으로의 산화를 위한 촉매, 이의 제조방법 및 이의 용법" 하에 1997년 9월 17일자로 출원된 US-A-6,013,597; 발명의 명칭 "에탄 산화로부터 아세트산을 생성하는 촉매, 이의 제조방법 및 이의 용법" 하에 1997년 12월 24일자로 출원된 US-A-6,030,292 및 발명의 명칭 "에탄에서 아세트산으로의 산화를 위한 촉매, 이의 제조방법 및 용법" 하에 1998년 12월 23일자로 출원된 US-A-6,060,421에 기재되어 있다.

본 발명의 개괄적인 일면은 에탄, 에틸렌 또는 에탄과 에틸렌의 혼합물로부터의 비닐 아세테이트의 생산방법에 관한 것이다. 본 방법은 에탄의 아세트산 및 에틸렌으로의 활성화 기능을 제공하는 제 1 촉매((a) 또는 (b) 또는 (c) 또는 이들의 혼합물)와 Pd/Al 촉매와 같은 통상의 VAM 촉매하에 아세트산을 이용하는 에틸렌의 비닐 아세테이트로의 추가 산화를 이용한다. 전체적으로, 비닐 아세테이트의 재순환 수율은 95% 이상일 수 있다.

유리하게도, 본 발명의 방법은 일산화탄소를 전혀(또는 검출 불가능) 생성하지 않거나 극소량으로 생성하면서 비닐 아세테이트를 생성한다. 바람직하게는, 본 발명을 사용하여 최종 산물로서 일산화탄소 0.1 wt% 이하가 최종 산물로서 생성되고, 더 바람직하게는 0.01% 이하, 가장 바람직하게는 검출 불가능한 일산화탄소가 생성된다. 따라서, 본 발명의 일 바람직한 일면은 CO를 생성하지 않도록 계획된 촉매 이용 방법에 관한 것인데, 이는 CO를 CO<sub>2</sub>로 전환시키는 처리 단계를 생략하게 해준다.

본 발명의 일 양태는 제 1 촉매((a) 또는 (b) 또는 (c) 또는 이들의 혼합물)의 존재하에 에탄과 산소 및 물(예, 증기)을 반응시켜, 추후에 반응하여 비닐 아세테이트를 형성하는 에틸렌과 아세트산을 함유하는 혼합물을 형성하는 단계를 포함한다.

에탄 또는 에틸렌/에탄을 위한 공급원으로 사용되는 원료는 바람직하게는, 에탄/에틸렌 적어도 5 용적%를 함유하는 가스 스트림일 수 있다. 가스는 또한 C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> 알칸 및 알켄 최소량, 바람직하게는 각각 5 용적% 이하를 함유할 수 있다. 가스 스트림은 또한 질소, 이산화탄소 및 증기 형태의 물을 다량, 바람직하게는 5 용적% 이상 함유할 수 있다.

본 방법의 수행에 유용한 반응 혼합물은 일반적으로 에탄 5 내지 50 몰%, 순수 산소 또는 공기 형태로 산소 분자 5 내지 50 몰% 및 임의로 증기 형태의 물 2 내지 50 몰%이다. 존재하는 산소의 양은 공급물내 탄화수소의 화학량론적 양 이하일 수 있다. 헬륨, 질소 및 이산화탄소와 같은 다른 가스가 반응 희석제 또는 열 조절제로서 사용될 수 있다.

반응 혼합물의 가스 성분은 바람직하게는 반응 지역에 도입되기 전에 균일하게 혼합된다. 성분은 개별적으로 또는 혼합 후에, 반응 지역에 도입되기 전에 예비가열될 수 있다.

제 1 촉매((a) 또는 (b) 또는 (c) 또는 이들의 혼합물)를 함유하는, 제 1 반응 지역은 일반적으로 1 내지 34바(15 내지 500 psi), 바람직하게는 10 내지 24바(150 내지 350 psi)의 압력; 약 100°C 내지 약 450°C, 바람직하게는 200°C 내지 350°C,

더 바람직하게는 250℃ 내지 300℃의 온도; 약 2초 내지 약 100초, 바람직하게는 5초 내지 30초의 반응 혼합물과 촉매 간의 접촉 시간; 및 약 50 내지 약 50,000 h<sup>-1</sup>, 바람직하게는 100 내지 10,000 h<sup>-1</sup>, 가장 바람직하게는 200 내지 3,000 h<sup>-1</sup>의 공간 시간당 속도를 가진다.

일 바람직한 양태에 따라서, 방법은 두 단계로 일어난다. 제 1 단계에서, 에탄 또는 에틸렌, 산소 또는 산소와 물(예, 증기)을 제공할 수 있는 화합물을 포함하는 혼합물이 반응하여 에틸렌, 아세트산, 산소 및 물(예, 증기)을 함유하는 혼합물을 형성한다. 제 1 단계의 산물 혼합물은 이어서 제 2 단계로 공급되고 반응하여 비닐 아세테이트를 생성한다.

제 1 단계로부터의 공급물은 제 2 단계로 도입되기 전에 조절될 수 있다. 예를 들면, 산소, 에틸렌 및 아세트산 농도가 조절되어 촉매 반응을 최적화할 수 있다. 바람직하게는, 방법의 제 1 단계가 제 2 단계를 위한 공급물로서 아세트산과 에틸렌의 화학량론적 조성물을 생성한다. 특히 바람직한 일 양태에 따라서, 제 2 반응기를 위한 공급물의 조절은 필요 없는데, 그 이유는 제 1 단계에서 생성된 혼합물이 제 2 단계에 직접 공급될 수 있기 때문이다. 따라서, 이중-기능 촉매가 제 1 단계에서 사용되어 제 2 단계를 위한 공급 원료를 제공할 수 있는데, 이는 통상의 Pd/Al VAM 촉매 또는 아세트산과 에틸렌의 공급 원료를 VAM으로 전환시키기에 적당한 임의의 촉매를 함유할 수 있다.

따라서, 본 발명을 사용하면, VAM은 또한 단지 에탄, 산소 및 물로부터 추가 성분 없이 직접 생성될 수 있는데, 그 이유는 제 1 반응기의 배출물이 제 2 반응기를 위한 공급물 혼합물인 아세트산, 에틸렌 및 산소의 화학량론적 혼합물을 함유하도록 최적화될 수 있기 때문이다. 바람직하게는, 제 1 단계로부터의 공급물의 온도 및 압력 또한 제 2 단계 전에는 조정되지 않는다.

일 양태에 따라, 제 1 또는 2 단계로부터의 배출물은 동일 단계 또는 선행 단계로 재순환된다. 예를 들면, 제 1 단계로부터의 배출물이 제 1 단계로 재순환될 수 있거나 제 2 단계로부터의 배출물이 제 1 단계 및/또는 제 2 단계로 재순환될 수 있다.

또다른 양태에 따라서, 반응 지역은 본 발명에 따른 제 1 촉매((a) 또는 (b) 또는 (c) 또는 이들의 혼합물)와 제 2의 통상의 비닐 아세테이트 촉매의 층으로 이루어진 2층상 촉매의 다단계를 포함한다. 이 방법에서, 단일 반응 지역에서 제 1 촉매는 에탄을 아세트산과 에틸렌의 혼합물, 바람직하게는 최적의 혼합물로 전환시키고, 제 2 촉매는 에틸렌/아세트산을 비닐 아세테이트로 전환시킨다.

따라서, 일 바람직한 양태는 재순환될 미반응 초기 반응물과 함께 단일 공급물로서 공급될 모든 반응물로 일 단계로 수행되는 방법에 관한 것이다. 그러나, 중간물질 탄화수소 공급물과 함께 반응기에 산소를 첨가하는 다단계 또한 사용될 수 있다. 이는 비닐 아세테이트의 생산성을 증가시키고 잠재적으로 위험한 상태를 회피할 수 있다.

일산화탄소를 생성하지 않고 에탄 또는 에탄/에틸렌 혼합물로부터 VAM을 직접 생성하기 위해 제 1 촉매 및 제 2 VAM 촉매를 사용하는 두 가지의 가능한 통합 도식이 도 1 및 2에 도시되었다.

도 1은 본 발명의 일 양태에 따른 일 반응 도식 A의 개략도이다. 제 1 촉매(CAT-A)를 함유하는 부분 산화 반응기(1)는 신선한 에탄 또는 에탄/에틸렌 및 재순환 에탄 또는 에탄/에틸렌을 산소를 이용하여 에틸렌, 아세트산 및 이산화탄소로 전환시킨다. 증류 반응기(3)로부터의 최적량의 물 또한 아세트산의 선택성을 증가시키기 위해 부분 산화 반응기(1)에 도입된다. 부분 산화 반응기(1)로부터의 유출물은 가스/액체 분리 유니트(2)에 진입한다. 가스/액체 분리 유니트(2)로부터의 가스 스트림은 부분 산화 반응기(1)로 재순환되거나 CO<sub>2</sub>가 제거되는, 이산화탄소 흡수 유니트(4)로 이동한다. 가스/액체 분리 유니트(2)로부터의 액체 스트림은 아세트산이 물로부터 분리되는, 증류 유니트(3)로 이동하거나 가스/액체 분리 유니트(2)로부터의 액체 스트림은 통상의 VAM 촉매(CAT-B)를 함유하는 VAM 반응기(5)로 직접 이동할 수 있다. 에탄, 에틸렌 및 산소로 이루어진 처리된 가스와 아세트산 또는 아세트산과 물로 이루어진 액체 스트림은 VAM 반응기(5)로 공급되어 VAM, CO<sub>2</sub> 및 미반응 에탄, 에틸렌 및 아세트산을 생성한다. VAM 반응기(5)의 유출물은 이어서 에탄, 에틸렌 및 CO<sub>2</sub>를 포함하는 가스가 분리되는, 가스 액체 분리 유니트(6)에 공급되고, 퍼지 유니트(8)에서 부분적으로 미반응 중의 빌드업을 조절하기 위해 부분적으로 퍼지된 다음 부분 산화 반응기(1)로 재순환된다. 액체는 VAM의 회수를 위해 증류 유니트(7)로 보내진다. 아세트산 또는 미반응 아세트산은 VAM 반응기(5)로 재순환된다.

도 2는 본 발명의 또다른 양태에 따른 반응 도식 B의 개략도이다. 제 1 촉매(CAT-A)를 함유하는 부분 산화 반응기(21)는 신선한 에탄 또는 에탄/에틸렌 및 재순환 에탄 또는 에탄/에틸렌을 산소를 이용하여 에틸렌, 아세트산 및 이산화탄소로 전환시킨다. 반응기(21)의 유출물은 VAM 반응기(23)로의 공급물의 온도 조절을 허용하는, 임의의 열 교환기(22)를 통해 VAM 촉매(CAT-B)를 함유하는 VAM 반응기(23)에 공급된다. 임의로, 두 촉매 CAT-A 및 CAT-B는 물리적인 혼합물 형

태 또는 교번층 형태로 일 반응기에 있을 수 있다. 에틸렌, 아세트산 및 산소와 같은 가스 추가량이 반응 조건에 따라 VAM 반응기(23)에 첨가될 수 있다. VAM 반응기(23)로부터의 유출물은 CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 및 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>을 포함하는 가스가 액체 VAM, 아세트산 및 물로부터 분리되는, 가스/액체 분리 유니트(24)에 공급된다. 가스/액체 분리 유니트(24)로부터의 가스 스트림은 이산화탄소 제거 유니트(25)를 통해 반응기(21)로 재순환된다. 임의로, 가스 스트림은 또한 흡수 유니트(25) 없이 반응기(21)로 재순환될 수 있는데, 그 이유는 반응기(21)내 촉매 CAT-A가 이산화탄소의 존재에 영향을 받지 않기 때문이다. 추가로, 특정량의 이산화탄소 또한 촉매 CAT-A의 성능을 향상시킨다. 가스는 부분적으로 퍼징되어 퍼지 유니트(27)에서 미반응 종의 빌드 업을 조절한다. 분리 유니트(24)로부터의 액체 스트림은 아세트산이 VAM 및 물로부터 분리되는 증류 유니트(26)에 공급되고 메이크 업(make up)을 위해 반응기(23)로 임의로 재순환되거나 회수될 수 있다. VAM은 회수 유니트로 이동하고 H<sub>2</sub>O는 아세트산의 선택성을 증가시키기 위해 반응기 유니트(21)로 재순환된다.

**실시에**

**삭제**

제 1 촉매((a) 또는 (b) 또는 (c) 또는 이들의 혼합물)를 사용하는 촉매 산화 방법이 하기의 조건하에 관 모양의 반응기에서 수행된다. 모든 실험은 260°C 내지 286°C 범위의 하기에 상술된 온도와 약 14바(200 psig)의 압력에서 시행된다.

반응 산물은 가스 크로마토그래피에 의해 온-라인 분석된다. 산소, 질소 및 일산화탄소는 13X 분자 시이브의 3 mm × 3 mm 칼럼을 사용하여 분석된다. 이산화탄소, 에탄, 에틸렌 및 물은 HAYASEP™Q라는 이름으로 시판되고 있는 물질로 팩킹된 1.8 m × 3 mm의 칼럼을 사용하여 분석된다. 아세트산은 PORAPACK™N이라는 이름으로 시판되고 있는 물질로 팩킹된 0.5 m × 3 mm의 칼럼을 사용하여 분석된다.

모든 경우에, 전환율 및 선택성 계산은 화학량론을 기본으로 한다.

실시에에 언급된 단계 I 반응의 데이터는 실험에 의한 것이고 단계 II의 비닐 아세테이트(VAM) 생성 데이터는 에틸렌으로부터의 VAM의 92% 수율을 기본으로 계산된다(Chem System 91-10, Oct. 1992).

**실시에 1: 에틸렌으로부터 VAM 생성**

제 1 촉매(촉매 (a)): MoV<sub>0.396</sub>Nb<sub>0.128</sub>Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(여기에서, x = 1.90e-04 및 y는 배위 원자가를 기본으로 한다)

단계 I 반응기에 대한 공정 조건: 286°C/14바(200 psi)

단계 II 반응기에 대한 공정 조건: Chem System 91-10, Oct. 1992에 참조로 설명된 바와 같다.

결과 데이터:

화합물 (g.mol.min)	단계 I		단계 II	
	공급물	산물	공급물	산물
에틸렌	5.65E-4	2.07E-4	2.07E-4	
산소	6.73E-4	1.23E-4	1.23E-4	
질소	2.53E-3	2.47E-4		
물	2.23E-5	2.13E-4		
아세트산		2.80E-4	2.80E-4	
CO <sub>2</sub>		1.56E-4		
VAM				1.90E-4

질소, CO<sub>2</sub> 및 물은 단계 II 반응에서 희석제이다.

**실시에 2: 에탄으로부터 VAM의 제조**

제 1 촉매(촉매 (a)):  $\text{MoV}_{0.396}\text{Nb}_{0.128}\text{Pd}_x\text{O}_y$  (x는  $1.90e-0.4$ 이고 y는 배위 원자가 기준이다)

단계 I 반응기에 대한 공정 조건: 286°C/14바(200 psi)

Chem System 91-10, Oct. 1992에 기재된 바와 같은 단계 II 반응기에 대한 공정 조건.

결과 데이터:

화합물 (g.mol.min)	단계 1		단계 II	
	공급물	산물	공급물	산물
에탄	4.43E-04	2.40E-4		
산소	5.10E-04	5.07E-05	5.07E-05	
질소	1.92E-03	1.98E-03		
물		3.18E-04		
에틸렌		8.86E-05	8.86E-05	
아세트산		9.28E-05	9.28E-05	
CO <sub>2</sub>		1.77E-04		
VAM				9.00E-5

질소, CO<sub>2</sub> 및 물은 단계 II에서 희석제로 작용한다.

**실시예 3: 에탄으로부터 VAM의 제조**

제 1 촉매(촉매 (a)):  $\text{Mo}_{2.5}\text{V}_{1.0}\text{Nb}_{0.32}\text{Pd}_{0.03}\text{O}_y$  (y는 배위 원자가 기준이다)

단계 I 반응기에 대한 공정 조건: 260°C/14바(200 psi)

Chem System 91-10, Oct. 1992에 기재된 바와 같은 단계 II 반응기에 대한 공정 조건.

결과 데이터:

화합물 (g.mol.min)	단계 1		단계 II	
	공급물	산물	공급물	산물
에탄	1.91E-04	7.87E-05		
산소	2.25E-04	1.30E-05	5.07E-05	
질소	8.45E-04	8.40E-04		
물		1.87E-04		
에틸렌		3.41E-05	3.41E-05	
아세트산		4.08E-05	4.08E-05	
CO <sub>2</sub>		3.53E-05		
CO		4.68E-05		
VAM				3.13E-5

질소, CO<sub>2</sub> 및 물은 단계 II에서 희석제로 작용한다.

전술한 촉매 데이터를 토대로, 하기 일반 특징이 본 발명의 방법에 대해 결론 내려질 수 있다:

1. 사용된 촉매 방법은 에탄과 에틸렌의 혼합물의 산화로 인해 비닐 아세테이트에 대한 선택성이 높다.

2. 사용된 촉매 방법은 또한 에탄의 산화로 인해 비닐 아세테이트에 대한 선택성이 높다.

3. 사용된 촉매 방법 시스템은 일산화탄소와 같은 부산물의 생성 없이 비닐 아세테이트를 생성한다. 이러한 장점은 통상의 VAM 공정에서 CO<sub>2</sub>로 CO 전환의 전환 단계를 감소시킨다.

삭제

(57) 청구의 범위

**청구항 1.**

(1)에탄 또는 에틸렌 또는 에탄/에틸렌의 가스상 공급물 혼합물, 증기 및 분자상 산소 함유 가스를 에탄, 에틸렌 또는 에탄/에틸렌의 산화에 활성인 제 1 촉매의 존재하에 접촉시켜 아세트산, 에틸렌, 이산화탄소 및 물의 선택성 스트림을 생성한 다음 (2)에틸렌, 아세트산 및 산소를 포함하는 제 2 공급물 혼합물을 비닐 아세테이트의 생산에 활성인 제 2 촉매의 존재하에 비닐 아세테이트 단량체로 전환시키는 단계를 포함하고, 상기 두 반응 단계사이에 CO 제거를 위한 중간 분리단계가 포함되지 않는, 비닐 아세테이트 단량체의 제조방법에 있어서,

원소 Mo, V, Nb, 및 Pd를 옥사이드 형태로, Mo<sub>a</sub>V<sub>b</sub>Nb<sub>c</sub>Pd<sub>d</sub>(여기에서, a는 1 내지 5이고; b는 0 내지 0.5이며; c는 0.01 내지 0.5이며; d는 >0 내지 0.2이며; a, b, c, d는 촉매내 원소 Mo, V, Nb, 및 Pd 각각의 상대적인 그램-원자 비를 나타낸다)의 비로 포함하는 촉매 조성물; 또는

원소 Mo, V, Pd, Nb, La 및 X(여기에서, X는 Al, Ga, Si 또는 Ge이다)를 옥사이드 형태로, Mo<sub>a</sub>V<sub>b</sub>La<sub>c</sub>Pd<sub>d</sub>Nb<sub>e</sub>X<sub>f</sub>(여기에서, a는 1이고; b는 0.01 내지 0.9이며; c는 >0 내지 0.2이며; d는 >0 내지 0.2이며; e는 >0 내지 0.2이며; f는 >0 내지 0.3이며; a, b, c, d, e, f는 촉매내 원소 Mo, V, La, Pd, Nb, 및 X 각각의 상대적인 그램-원자 비를 나타낸다)의 비로 포함하는 촉매 조성물; 또는

원소 Mo, V, Nb 및 X(여기에서, X는 P, B, Hf, Te, As 또는 이들의 혼합물이다)를 옥사이드 형태로, Mo<sub>a</sub>V<sub>b</sub>Nb<sub>c</sub>X<sub>d</sub>(여기에서, a는 1 내지 5이고; b는 >0 내지 0.1이며; c는 0.01 내지 0.5이며; d는 >0 내지 0.1이며; a, b, c, d는 촉매내 원소 Mo, V, Nb, 및 X 각각의 상대적인 그램-원자 비를 나타낸다)의 비로 포함하는 촉매 조성물; 또는

두 종류의 상기 제 1 산화 촉매와 원소 Mo, V, Nb, 및 Pd를 옥사이드 형태로, Mo<sub>a</sub>V<sub>b</sub>Nb<sub>c</sub>Pd<sub>d</sub>(여기에서, a는 1 내지 5이고; b는 0 내지 0.5이며; c는 0.01 내지 0.5이며; d는 >0 내지 0.2이며; a, b, c, d는 촉매내 원소 Mo, V, Nb, 및 Pd 각각의 상대적인 그램-원자 비를 나타낸다)의 비로 포함하는 촉매 조성물간의 혼합물 중에서 선택된 제 1 산화 촉매를 사용함을 특징으로 하는 방법.

**청구항 2.**

제 1 항에 있어서, 방법이 일산화탄소를 생성하지 않는 방법.

**청구항 3.**

삭제

**청구항 4.**

삭제

**청구항 5.**

삭제

**청구항 6.**

제 2 항에 있어서, 공급물 혼합물이 공급물 혼합물의 0.1 내지 25 용적% 범위의 분자상 산소를 포함하는 방법.

**청구항 7.**

제 2 항에 있어서, 공급물 혼합물이 5 내지 90 용적% 범위량의  $N_2$ 로 희석되는 방법.

**청구항 8.**

제 2 항에 있어서, 공급물 혼합물이 0 내지 40 용적% 범위량의 증기로 희석되는 방법.

**청구항 9.**

제 2 항에 있어서, 공급물 혼합물이 에탄, 에틸렌 또는 이들의 혼합물 1 내지 95 용적%를 포함하는 방법.

**청구항 10.**

제 2 항에 있어서, 제 1 단계 산화가 150 내지 450℃의 온도에서, 1 내지 34바(15 내지 500 psi)의 압력하에, 및 2 내지 100초의 반응 혼합물과 촉매간의 접촉시간으로 달성되는 방법.

**청구항 11.**

제 2 항에 있어서, 접촉과정이 제 1 촉매의 존재하에 제 1 반응 지역에서 에탄/에틸렌을 증기 및 산소 또는 산소를 제공할 수 있는 화합물과 반응시켜 에틸렌, 산소, 증기 및 아세트산이 포함하는 제 1 산물 혼합물을 형성시키는 단계를 포함하고, 제 1 산물 혼합물이 에틸렌과 아세트산이 제 2 반응 촉매의 존재하에 반응하여 비닐 아세테이트를 형성하는 제 2 반응 지역에 공급되는 방법.

**청구항 12.**

삭제

**청구항 13.**

제 11 항에 있어서, 제 1 산물 혼합물이 에틸렌, 아세트산, 산소 또는 이들의 배합물의 첨가/조정하에 제 2 반응 지역에 공급되는 방법.

**청구항 14.**

제 11 항에 있어서, 제 1 산물 혼합물이 제 2 반응 지역에 공급되기에 앞서 온도 및/또는 압력 조정을 받는 방법.

**청구항 15.**

에탄을 에틸렌과 아세트산으로 산화하기 위한 활성을 갖는 제 1 촉매 및 아세트산으로 에틸렌을 비닐 아세테이트로 산화하기 위한 활성을 갖는 제 2 촉매를 함유하는 단일 반응 지역에서 에탄을 촉매적으로 산화시켜 비닐 아세테이트를 형성하는 단계를 포함하는 비닐 아세테이트 단량체의 제조방법에 있어서,

제 1 촉매가

원소 Mo, V, Pd, Nb, La 및 X(여기에서, X는 Al, Ga, Si 또는 Ge이다)를 옥사이드 형태로,  $Mo_aV_bLa_cPd_dNb_eX_f$ (여기에서, a는 1이고; b는 0.01 내지 0.9이며; c는 >0 내지 0.2이며; d는 >0 내지 0.2이며; e는 >0 내지 0.2이며; f는 >0 내지 0.3이며; a, b, c, d, e, f는 촉매내 원소 Mo, V, La, Pd, Nb, 및 X 각각의 상대적인 그램-원자 비를 나타낸다)의 비로 포함하는 촉매 조성물; 또는

원소 Mo, V, Nb 및 X(여기에서, X는 P, B, Hf, Te, As 또는 이들의 혼합물이다)를 옥사이드 형태로,  $Mo_aV_bNb_cX_d$ (여기에서, a는 1 내지 5이고; b는 >0 내지 0.1이며; c는 0.01 내지 0.5이며; d는 >0 내지 0.1이며; a, b, c, d는 촉매내 원소 Mo, V, Nb, 및 X 각각의 상대적인 그램-원자 비를 나타낸다)의 비로 포함하는 촉매 조성물; 또는

두 종류의 상기 제 1 산화 촉매와 원소 Mo, V, Nb, 및 Pd를 옥사이드 형태로,  $Mo_aV_bNb_cPd_d$ (여기에서, a는 1 내지 5이고; b는 0 내지 0.5이며; c는 0.01 내지 0.5이며; d는 >0 내지 0.2이며; a, b, c, d는 촉매내 원소 Mo, V, Nb 및 Pd 각각의 상대적인 그램-원자 비를 나타낸다)의 비로 포함하는 촉매 조성물간의 혼합물중에서 선택된 적어도 1종의 촉매임을 특징으로 하는 방법.

**청구항 16.**

삭제

**청구항 17.**

삭제

**청구항 18.**

삭제

**청구항 19.**

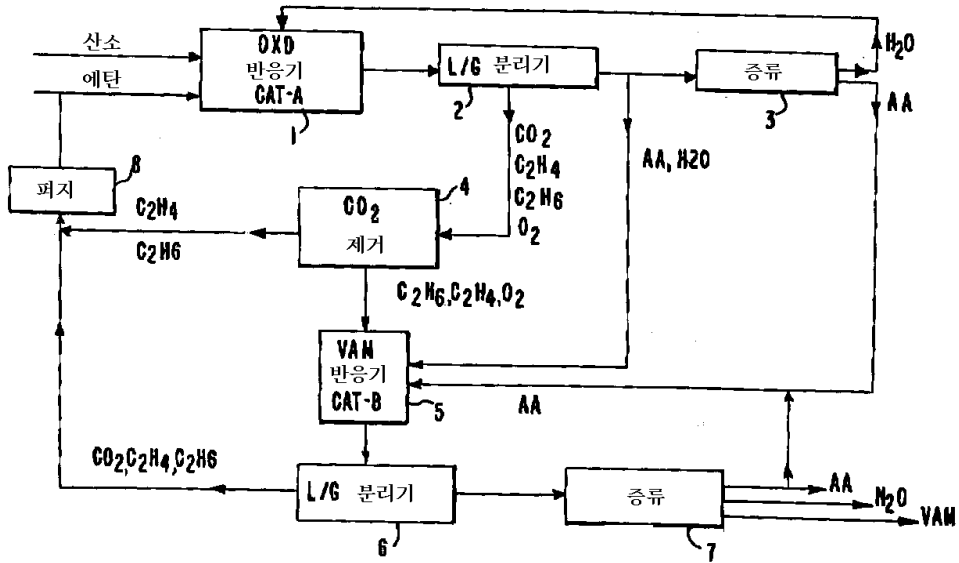
삭제

**청구항 20.**

삭제

도면

도면1



도면2

