

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C01B 17/90

(45) 공고일자 1985년09월30일
(11) 공고번호 특1985-0001400

(21) 출원번호	특1981-0004218	(65) 공개번호	특1983-0007427
(22) 출원일자	1981년11월04일	(43) 공개일자	1983년10월21일
(30) 우선권주장	80-24108 1980년11월13일	프랑스(FR)	
(71) 출원인	피씨유 케이-프로뒤 쉬미퀴 유징 클망 프랑스국 투우르 망하탕 라 데팡스 2 5 및 6, 플라아스 더 러 이리스 92400 쿠르베봐		
(72) 발명자	앙리 레쿠올 프랑스국, 7, 아브뉴 뷰우레가아트 69230 썩 제니 라발 샤를 라비롱 프랑스국, 27아, 뤼 쇠에르 부우버어 69005 리옹		
(74) 대리인	박정환		

심사관 : 강석주 (책자공보 제1107호)

(54) 알코올류 합성과정의 잔류황산 정제법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

알코올류 합성과정의 잔류황산 정제법

[발명의 상세한 설명]

에틸렌형의 탄화수소류로부터 알코올류를 합성함은 이미 알려진 반응에 의하여 수행하는 것이며, 특히 바체즈(F. VACHEZ)씨에 의한 연구성과가 Revue de l'Institut Francais du Petrole, X V III, no.5, pp.724~758에 발표되었다.

상술의 반응을 진행시킴에 있어서는, 에틸렌형의 탄화수소를 황산에 흡수시키는 것이며, 이와 같은 흡수에 사용하는 황산의 농도는, 사용하는 탄화수소의 탄소수에 대하여 역비례적으로 하고서 수행하는 것이다. 탄화수소의 황산화물을 가수분해후에 생성된 알코올을 증류하면, 용해된 유기물이 함유된 묽은 황산이 잔류황산으로 되어서 잔류하는 것이다.

이 방법의 산업적 경제성을 기하기 위하여는, 전술의 잔류황산을 농축하여 재순환용 황산으로 사용함이 긴요사항인 것이다. 그러나 이와같이 잔류황산을 농축재순환 하는 과정에서는, 유기물류가 축적되어가지고 타아르를 형성하며 이 타아르가 최종적으로는 장치의 배관부를 폐색하기 때문에, 비용과 시간이 많이 소요되는 청소과정을 경유하는 동안에는 생산을 장기간에 공하여 중단하여야 하는 중대폐단을 유발하는 것이다. 이와같은 폐단을 배제하기 위하여는, 여러종류의 액체를 사용하는 방법이 발표되었다. 특히 U.S특허 제2,955,920 및 DE-AS 1,074,019에서는 모든 유기물 과량의 질산으로 산화제거함을 주장하였다. 이와같은 방법은 탄화수소형의 물질류를 물론 제거하기는 하나, 이 방법에 의거하는 경우에는 질산 및 아질산이 함유된 황산을 생성하는 것이며, 이 질산 및 아질산은 황산을 재순환 하기때 앞서서 반드시 제거하여야 하는 것이고, 또 이를 제거함에는 300-320℃로 가열하여야 하는 번거로움이 부대되는 것이다. 이와같이 번잡성이 많은 부대적조작은 잔류황산을 96-98%로 농축되게 하는 바, 황산의 이러한 농도는 탄소수가 2보다 많은 에틸렌형 탄화수소를 사용하는 경우에는 필요한 농도도 아니며, 또 농축과정의 배출기체에는 독성이 있는 질소산화물류가 함유되므로 이는 방출하기에 앞서서 반드시 제거처리하여야 하는 번거로움과 비용부담의 폐단이 동반되는 것이다.

본 발명에서는, 전술한 잔류황산에 용해된 유기물질류의 축적을 방지하여 단일과정으로 그 잔류황산을 처리하면서도 독성이 없는 기체를 배출하는 것으로 하여 되는 잔류황산의 정제법을 성취한 것이다.

본 발명의 구성을 설명하면, 잔류황산의 농축에서는 공지의 방법에 의하여 농도를 적어도 70%로 농축하여 농축황산을 형성한 다음에, 이 농축황산을 제1반응관에 송입하고서 적어도 150℃이상으로 가열하면서 최저농도를 60%로 농축한 질산을 제1반응관에 첨가처리하는 바, 질산의 첨가량은 잔류황산으로 부터 제거처리하여야 하는 유기물의 탄소원자량비 1원자량비에 대하여 1분자량비 이하로 되는 분량비의 질산을 첨가하는 것으로 하여 되는 방법이다. 실제에 있어서는, 그 유기물질류를 충분히 제거하기 위하여 그 유기물질류의 탄소원자량비 1원자량비에 대하여 0.5내지 1분자량비 사이의 범위

에서 질산을 첨가처리량이 유기물의 제거처리에 확실성이 더한 것이다.

다음에는 이 액체의 상증액을 합당한 방법으로 제2반응관으로 송입하고서 그 온도를 제1반응관에서의 온도와 동등 또는 동등하지 않은 범위로 하되, 여하한 경우에도 적어도 150℃ 이상으로 유지하는 것이며, 이리함에 의하여 잔류유기물류는 반응완결후에 생성되는 아질산과, 총입한 질산을 모두 소비하여 버리는 것이다. 그러나 질소의 산화물로는, 독성 없는 것으로 알려진 아산화질소 N₂O의 기체만이 생성되는 바, 이 아산화질소는 구태어 제거처리량이 없이 직접배출할 수 있는 것이다.

이와같은 반응에 소요되는 시간은, 처리하는 온도의 고저에 따라 차이가 있는 것으로 ; 예를들면 이 처리온도가 160℃인 경우는 4시간 정도가 소요된다. 상술한 본 발명의 방법은 단일형반응관으로 수행하는 경우도 있으나, 여러개의 반응관을 직렬로 연결하여 되는 연속식반응관을 이용함이 바람직하다. 이 연속식반응관을 사용시 최종의 반응관에는 약간일지라도 질산을 총입함은 없어야 하는 것이다.

이리하여 정제한 황산은 에틸렌형 탄화수소류의 흡수에 직접적으로 재순환하여 이용하는 것이다.

그러므로 본 발명의 방법은, 유기물질류가 함유된 기타의 잔류황산을 정제재순환하는 과정에, 예를 들면 탄화수소류의 정제과정에서 얻는 잔류황산의 정제재순환에도 유용히 응용할 수 있는 것이다.

다음에는 이들 실시예에만 본 발명이 국한됨이 없는 것으로 하고서 본 발명의 실시를 예시한다.

[실시예 1]

교반장치와 가열장치를 배설한 용량 2ℓ의 반응관 두개를 직렬로 배설한다.

첫번째의 반응관 즉, 제1반응관에, 잠입관을 경유하여 처리하여야 할 잔류황산을 총입하고, 개량펌프를 경유하여 질산을 송입한다. 이리하면 제1반응관 내의 잔류황산이 제2반응관으로 넘쳐흐른 다음에 용기에로 재차 넘쳐 흐른다. 각개의 반응관에는 냉축기를 배설하여, 발생되는 증기 등을 냉각하여 되돌리고 또 이리함에 의하여 발생되는 기체의 온도를 일정상태로 유지한다. 두개의 반응관에서의 배출물을 합쳐서 분석용 크로마토그래프에 이송하여 분석하고, 다음에는 유량측정용 계량장치에로 이송하여 유량을 측정한다.

잔류황산 속의 유기물을 용해형의 탄소로 계산하여 0.78%가 함유되는 농도 75%인 잔류황산(처리하여야 할 황산) 800g/h와, 농도 61%인 질산 49.5g/h와를(이는 탄소에 대한 질산의 분자량비가 0.92에 해당함) 1차반응관으로 연속적으로 또 동시적으로 송입한다. 이 반응관의 온도는 160℃로 유지한다. 2차반응관의 출구부로 부터는 정제처리된 황산이 829g/h로 배출되는 바, 이는 질산 및 아질산의 함유가 없고 다만 유기물형태의 탄소분이 0.26%로 감축된 황산이다. 이 황산은 에틸렌형 탄화수소의 수화용에 그대로 또는 농축하여 재순환 이용하는 것이다.

배출되는 기체의 유속(흐르는 속도)은 14ℓ/h인 바, 이 기체에 함유되는 질소산화물로는 무독성인 아산화질소 N₂O뿐이다.

[실시예 2]

유기물형태의 탄소로 계산하여 0.78%가 함유된 농도 75%의 황산 830g/h와, 농도 61%의 질산 56.1g/h를(이는 1원자량비의 탄소에 대하여 1분자량비의 질산을 첨가한 것임)동시적 및 연속적으로 실시예 1에서 말한 그것과 같은 반응관에 송입한다. 온도는 160℃로 유지한다. 질산 및 아질산의 함유가 없고 다만 유기물형태의 탄소분 함량이 0.20%로 감축된 황산이 제2반응관의 넘쳐 흐르기액체로 되어가지고 850g/h가 배출된다. 기체 배출구에서의 배출기체에는, 질소산화물로 무독성인 아산화질소인 N₂O만이 함유되었을 뿐이다. 이리하여 얻는 황산은 에틸렌형 화합물의 수화용으로 재순환하여 사용한다.

[실시예 3]

유기물형태의 탄소로 1.05%가 함유되고 농도 75%인 황산 1,980g/h와, 농도 61%인 질산 109.8g/h와를(이는 탄소 1원자량비에 대한 질산의 분자량비가 0.61임)실시예 1의 그것과 같이하여 같은 반응관에 동시적 및 연속적으로 송입한다. 온도는 160℃로 유지한다. 제2반응관의 넘쳐흐르기의 배출구로부터는, 질산 및 아질산의 함유가 없고 유기물형태의 탄소분이 0.38%로 감축된 처리완결의 황산 2,043g/h가 배출된다. 기체배출구로 부터는, 무독성인 N₂O만을 질소산화물로 함유하는 기체가 45.4ℓ/h로 방출된다. 얻은 황산은 농축없이 그대로 또는 필요한 농도로 되도록 농축하여 재순환에 이용한다.

[실시예 4]

유기물형태로서의 탄소로 0.15%를 함유하는 농도 77%의 황산 1,500g/h와, 61%의 질산 13.4g/h와를(이는 탄소 1원자량비에 대한 질산의 분자량비가 0.7임)실시예 1에서 말한 반응장치에 같은 방법으로 송입한다. 반응관의 온도는 160℃로 유지한다. 이리하여 제2반응관의 넘쳐흐르기의 배출구로부터는 유기물형태의 탄소분이 0.06%로 감축된 처리완결의 황산 1,510g/h를 회수한다. 이리하여 얻은 황산에는 측정 될만한 질산 및 아질산이 없다. 배출기체 등에 함유되는 질소산화물로는 아산화질소 N₂O(무독성)뿐이다. 이리하여 회수한 황산은 농축 또는 농축 없이 올레핀류의 수화용으로 이용한다.

다음에 기재하는 실시예는, 본 발명의 조건을 적용하지 않는 경우에 관한 것으로 이는 공지의 방법이 갖는 폐단이 유발됨을 표시하는 비교용 실시예이다.

[실시예 5(비교용)]

실시예 1에서 사용한 반응관에, 유기물형태의 탄소로 계산하여 1.34%를 함유하는 농도 75%의 황산 800g/h와, 농도 61%의 질산 117.7g/h와를(이는 탄소 1원자량비에 대한 질산의 분자량비가 1.22임)연

속적 및 동시에 송입한다. 반응온도는 160℃로 유지한다. 제2반응관의 넘쳐흐르기의 배출부로 부터는 유기물 형태의 탄소로 계산하여 0.36%가 함유된 처리완결의 황산을 896g/h를 얻는다. 이는 질산 및 아질산의 어느 것도 함유량이 없다. 그러한 반면, 배출기체의 유속은 28.5 l/h이며, 산화질 소로는 NO가 16.5%함유되고, 또 이 기체는 과산화질소 NO₂ 또는 (NO₂)₂의 함유를 표시하는 강한 적색 의 기체이다. 얻은 황산은 종래의 그것과 같이 이용될 수 있으나, 배출기체는 독성이므로 폐기하기 에 앞서서 반드시 사전처리를 수행하여야 하는 폐단이 있다.

[실시예 6(비교용)]

유기물형태의 탄소로 계산하여 0.15%가 함유된 농도 77%의 황산 1,500g/h와, 농도 61%의 질산 13.25g/h와를(이는 탄소 1원자량비에 대한 질산의 분자량비가 0.69임)실시예 1의 그것과 같은 반응 관에 연속적 및 동시에 송입한다. 온도는 105℃로 유지한다. 이리하면, 제2반응관의 넘쳐흐르기로 부터는, 유기물형태의 탄소로 계산하여 0.12%가 함유되고 또 아질산 0.177%와 질산 0.012가 함유 된 황산 1,510g/h를 얻는다. 배출기체는 2산화질소 NO₂ 또는 (NO₂)₂의 함유를 지시하는 적갈색의 기 체이며, 따라서 NO도 그만큼 함유된 기체이다. 이러한 경우는 탄소를 제거하는 효과가 적음은 물론 이고, 이 효과가 적은 결점에 부가하여, 얻은 황산 및 배출기체에 대하여는 부가적 후처리를 하여야 하는 폐단이 동반되는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

선택하여 사용하는 에틸렌형 탄화수소를 수화하여 해당하는 알코올을 제조하는 과정에서 적어도 70% 이상으로 되도록 미리 농축한 잔류황산에, 적어도 농도 60%이상으로 되도록 농축한 질산을 첨가처리 하여 잔류황산을 재순환용 황산으로 사용할 수 있도록 정제처리 함에 있어서, 잔류황산 내에 용해된 유기물의 탄소원자량비 1원자량비에 대하여, 질산을 1몰비 이하로 하여 첨가하고, 반응에 소요되는 최저온도를 150℃로 하는 온도에서 정제처리 함을 특징으로 하는 알코올류 합성과정의 잔류황산 정 제법.

청구항 2

제1항에 있어서, 잔류황산에 용해된 유기물의 탄소원자량비 1원자량비에 대하여, 0.5내지 1분자량비 의 질산을 첨가하고자 잔류황산의 정제처리를 수행함을 특징으로 하는 알코올류 합성과정의 잔류황 산 정제법.