



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2008-0020526  
 (43) 공개일자 2008년03월05일

(51) Int. Cl.  
 C07C 41/06 (2006.01) C07C 41/40 (2006.01)  
 C07C 41/42 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2007-0086695  
 (22) 출원일자 2007년08월28일  
 심사청구일자 없음  
 (30) 우선권주장  
 10 2006 040 431.9 2006년08월29일 독일(DE)

(71) 출원인  
 옥세노 올레핀케미 게엠베하  
 독일 45772 마를 폴-바우만-슈트라세 1  
 (72) 발명자  
 윈터베르크, 마르쿠스  
 독일45711 다텔른 브룩크너스트트라세 26  
 루, 발터  
 독일 45770 마를 사우얼란드스트트라세 5  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 김영, 양영준

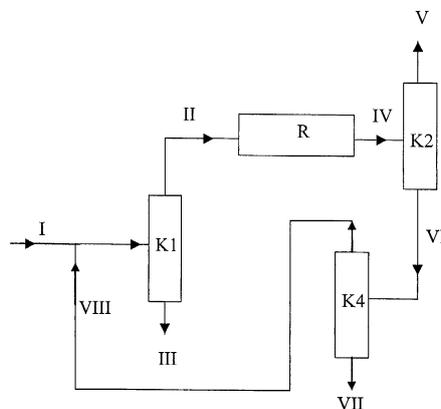
전체 청구항 수 : 총 8 항

**(54) MTBE의 해리 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 a) 공급물 MTBE (I) 및 재순환 스트림 (VIII)을 포함하는 MTBE 함유 스트림을 분별 증류하여 MTBE 함유 상부 스트림 (II) 및 MTBE보다 높은 비점을 갖는 저부 스트림 (III)을 제공하는 단계; b) 단계 a)에서 얻은 상부 스트림 (II)를 촉매 해리하여 해리 생성물 (IV)를 제공하는 단계; c) 얻은 해리 생성물 (IV)를 증류하여 90 질량% 초과인 이소부텐을 포함하는 상부 스트림 (V), 및 디이소부텐, MTBE, 및 해리 생성물 (IV)에 존재하는 메탄올의 50% 초과를 포함하는 저부 스트림(VI)으로 분리하는 단계; d) 얻은 저부 스트림을 메탄올이 저부 생성물 (VII)로 얻어지고 MTBE의 99% 초과가 상부 생성물 (VIII)에서 얻어지는 조건 하에서 분별 증류하는 단계; 및 e) 상부 생성물 (VIII)을 단계 a)로 재순환하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 기상 MTBE 해리에 의한 이소부텐 제조 방법에 관한 것이다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**페르난데즈, 실비아 산티아고**

스페인 33009 오비에도 8 디시에이치에이 아르조비  
스포 귀사솔라넘버 16 내

**니엘리히, 프란츠**

독일 45768 마를 비카리에스트라췌 16

**후브레흐츠, 스테판**

벨기에 베-2570 두펠 잔드스트라아트 7

**마슈마이어, 디트리히**

독일 45657 텍클링하우젠 비킹스트라췌 5아

**잔토프, 호르스트-베르너**

독일 45481 뵐하임 아. 데. 루르 룩셈부르거 알레  
93

**뷔쉬켄, 빌프리트**

독일 45721 할테른 암 췌 로젠캠프 10

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- a) 공급물 MTBE (I) 및 재순환 스트림 (VIII)을 포함하는 MTBE 함유 스트림을 분별 증류하여 MTBE 함유 상부 (overhead) 스트림 (II) 및 MTBE보다 높은 비점을 갖는 저부(bottom) 스트림 (III)을 제공하는 단계,
- b) 단계 a)에서 얻은 상부 스트림 (II)를 촉매 해리하여 해리 생성물 (IV)를 제공하는 단계,
- c) 단계 b)에서 얻은 해리 생성물 (IV)를 증류하여 90 질량% 초과 이소부텐을 포함하는 상부 스트림 (V), 및 디이소부텐, MTBE 및 해리 생성물 (IV)에 존재하는 메탄올의 50% 초과를 포함하는 저부 스트림(VI)으로 분리하는 단계,
- d) 단계 c)에서 얻은 저부 스트림을, 메탄올이 저부 생성물 (VII)로 얻어지고 MTBE의 99% 초과가 상부 생성물 (VIII)에서 얻어지는 조건 하에서 분별 증류하는 단계; 및
- e) 상부 생성물 (VIII)을 단계 a)로 재순환하는 단계
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는, MTBE의 기상 해리에 의한 이소부텐 제조 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 단계 a)의 분별 증류가, 얻은 스트림 (II)의 MTBE를 기준으로 한 2-메톡시부탄 농도가 2500 ppm(질량 기준) 미만 되도록 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 단계 b)의 해리가 MTBE의 전환률이 2-메톡시부탄의 전환률보다 더 크게 되는 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)의 해리가 MTBE의 해리에 대한 활성이 2-메톡시부탄의 해리에 대한 활성보다 1% 이상 더 큰 촉매 상에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

제 3 항에 있어서, 단계 b)의 해리가 50 내지 98%의 단일 패스 MTBE 전환률로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 산업적 MTBE를 스트림 (I)로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 추가 공정 단계 f)에서, 공정 단계 c)에서 얻은 이소부텐 함유 상부 스트림 (V)로부터 추출에 의해 메탄올을 분리 제거하고 증류에 의해 디메틸 에테르를 분리 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, MTBE 함유 스트림 (Ia)로부터 저비점 물질을 제거함으로써 전부 또는 일부 얻은 MTBE 함유 스트림을 스트림 (I)로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <10> 본 발명은 메틸 tert-부틸 에테르 (MTBE) 해리에 의한 이소부텐 제조 방법에 관한 것이다.
- <11> 이소부텐은 많은 생성물의 제조를 위한, 예를 들어 부틸 고무, 폴리이소부틸렌, 이소부텐 올리고머, 분지쇄 C<sub>5</sub>-알데히드, C<sub>5</sub>-카르복실산, C<sub>5</sub>-알콜 및 C<sub>5</sub>-올레핀의 제조를 위한 출발 물질이다. 또한, 그것은 알킬화제로서 특히 tert-부틸 방향족의 합성에 이용되고, 과산화물의 제조를 위한 중간체로도 이용된다. 추가로, 이소부텐은 메타크릴산 및 그의 에스테르의 제조를 위한 전구체로도 이용될 수 있다.
- <12> 산업적 스트림에서, 이소부텐은 포화 및 불포화 C<sub>4</sub>-탄화수소와 함께 발생하는 경우가 빈번하다. 증류에서 이소부텐과 1-부텐 사이의 작은 비점 차 또는 매우 낮은 분리 계수 때문에, 이소부텐을 이들 혼합물로부터 경제적으로 분리할 수 없었다. 따라서, 이소부텐은 보통은 이소부텐을 나머지 탄화수소 혼합물로부터 쉽게 분리될 수 있는 유도체로 전환시키고 단리된 유도체를 재해리하여 이소부텐 및 유도체화제를 생성함으로써 산업적 탄화수소 혼합물로부터 단리된다.
- <13> 이소부텐은 보통은 다음과 같이 C<sub>4</sub> 분획, 예를 들어 스팀크랙커(steam-cracker)로부터의 C<sub>4</sub> 분획으로부터 분리된다. 추출/추출성 증류 또는 직쇄 부텐으로의 선택적 수소화에 의해 다중 불포화 탄화수소, 주로 부타디엔의 대부분을 제거한 후, 남은 혼합물(라피네이트 I 또는 수소화된 크랙킹 C<sub>4</sub>)을 알콜 또는 물과 반응시킨다. 메탄올을 사용함으로써 이소부텐으로부터 메틸 tert-부틸 에테르(MTBE)가 생성되고, 물을 사용함으로써 tert-부탄올(TBA)이 생성된다. 이들을 분리한 후, 두 생성물을 해리함으로써 이들의 생성의 역으로 이소부텐을 생성할 수 있다.
- <14> 이소부텐 함유 탄화수소의 메탄올과의 반응이 물과의 반응보다 더 쉽고 MTBE가 4행정(4-stroke) 연료의 성분으로서 다량으로 제조되기 때문에 MTBE는 TBA보다 더 저렴하다. 따라서, TBA 해리의 경우와 유사하게 양호한 방법이 MTBE 해리에도 이용될 수 있다면 MTBE로부터 이소부텐을 제조하는 것이 TBA로부터 제조하는 것보다 잠재적으로 더 경제적이다.
- <15> MTBE 해리는 산 촉매 존재 하에서 액상, 기상/액상 또는 기상에서 수행될 수 있다. 해리가 수행되는 상과 상관 없이, 정도의 차이는 있지만 부산물이 생성된다. 예를 들어, 해리에서 생성된 이소부텐의 산 촉매 이량체화 또는 올리고머화에 의해 바람직하지 않은 C<sub>8</sub> 및 C<sub>12</sub> 성분들이 생성될 수 있다. 바람직하지 않은 C<sub>8</sub> 성분들은 주로 2,4,4-트리메틸-1-펜텐 및 2,4,4-트리메틸-2-펜텐이고, 이들은 이후에는 총체적으로 디이소부텐 (DIB)이라고 부를 것이다. 게다가, 해리에서 생성된 메탄올의 일부는 디메틸 에테르로 전환될 수 있다.
- <16> 경제적 이유(낮은 가격; 양호한 입수용이성) 때문에, MTBE 해리에 의한 이소부텐의 제조는 고순도 MTBE, 예를 들어 옥세노 올레핀케미 게엠베하(Oxeno Olefinchemie GmbH)로부터의 MTBE/S를 사용해서 수행하지 않고, 표준 산업 품질(연료 등급)의 MTBE를 사용해서 수행한다. 산업적 MTBE는 보통 C<sub>8</sub> 올레핀, 예를 들어 상기에서 언급한 것들, MTBE 합성에서 직쇄 부텐 및 메탄올로부터 생성된 2-메톡시부탄, TBA, 메탄올 및 아마도 C<sub>4</sub>- 및 C<sub>5</sub>-탄화수소를 부수 성분으로 함유한다.
- <17> 출발 MTBE에 의해 도입된 성분 및 해리에서 생성된 부산물이 이소부텐으로부터 및/또는 재순환 스트림으로부터 분리되어야 하므로, 이 공정 비용(자본 투자; 운전 비용)의 대부분이 워크업 부문에 의해 발생한다.
- <18> MTBE 해리에 의해 이소부텐을 제조하는 다양한 방법들이 알려져 있다.
- <19> EP 0 302 336에서는, 교반 용기, 증류 칼럼 및 추출 칼럼의 조합인 칼럼에서의 MTBE 해리에 의해 이소부텐을 얻는다. 산 촉매를 저부 회로에 놓는다. MTBE를 저부 회로 내에 공급한다. 순환하는 저부의 일부를 빼낸다. 칼럼에서 물로 조 이소부텐을 추출한다.
- <20> 저부 위에서 수성 메탄올 함유 추출물을 빼낸다. 이소부텐이 상부 생성물로 얻어진다. 빼낸 저부는 그의 일부를 방출한 후 재순환된다.
- <21> EP 0 068 785에서는 MTBE 해리가 연속 운전되는 교반 용기에서 수행되는 방법을 청구한다. 여기서는, 산 촉매가 출발 물질 중에 현탁된다. 이소부텐이 칼럼에 의해 증류되어 반응 혼합물로부터 분리되고 그로부터 상부 생성물로 얻어진다. 저부 생성물의 일부는 교반 용기로 재순환된다. 나머지 다른 부분은 2-칼럼 시스템에서 교반 용기로 재순환되는 MTBE 함유 스트림, 및 사이드스트림(side stream)으로서 빼내는 메탄올로 분리된다. 사

용되는 MTBE 중의 부수 성분 및 생성된 부산물을 분리하는 방법은 기재되어 있지 않다.

- <22> DE 32 10 435에서는, MTBE가 반응 증류 칼럼에서 해리된다. 소량의 메탄올 및 흔적량의 디이소부텐을 함유하는 이소부텐 혼합물이 상부 생성물로 얻어진다. 반응 증류 칼럼으로부터의 저부 생성물(bottom product)이 증류 칼럼에서 반응 증류 칼럼으로 재순환되는 MTBE 함유 스트림, 및 메탄올을 포함하는 저부 생성물로 분리된다. 부산물을 분리하는 방법은 지시되어 있지 않다.
- <23> EP 0 633 048, DE 100 20 943 및 DE 101 11 549에서는 반응 증류 칼럼에서의 MTBE 해리에 의한 이소부텐 제조를 청구한다. 해리 혼합물로부터 부수 성분을 분리하는 것이 기재되어 있지 않다.
- <24> DE 102 27 350 및 DE 102 27 351에는 기상 MTBE의 해리에 의해 이소부텐을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 두 방법에서는, 해리 생성물을 응축하고 물로 추출한다. 물/메탄올 혼합물이 추출물로 얻어지고, 이것을 증류에 의해 물과 메탄올로 분리한다. 라피네이트는 이소부텐, 미반응 MTBE 및 부수 성분을 포함한다. 이 혼합물은 증류에 의해 소량의 디메틸 에테르와 함께 이소부텐을 함유하는 상부 생성물, 및 MTBE와 부수 성분을 포함하는 저부 생성물로 분리된다. 얻은 MTBE 혼합물의 사용 또는 워크업에 대해 아무런 정보도 제공하지 않는다.
- <25> 미국 특허 6,049,020에는 특허 MTBE 해리에 의해 이소부텐을 제조하는 것이 기재되어 있다. 반응 생성물을 물로 추출하여 메탄올을 제거한다. 남은 라피네이트를 증류에 의해 이소부텐을 함유하는 상부 생성물, 및 미반응 MTBE 및 부수 성분을 포함하는 저부 생성물로 분리한다. MTBE 혼합물의 워크업은 기재되어 있지 않다. US 6,072,095 및 US 6,143,936에서는, 해리된 생성물의 워크업이 유사하게 수행된다. 얻은 부수 성분 함유 MTBE 혼합물을 워크업하지 않고, 이것을 MTBE 제조를 위한 플랜트에 공급할 수 있다.
- <26> MTBE 해리에 의해 이소부텐을 제조하는 공지된 방법에서는, 고비용 때문에 미반응 MTBE로부터의 부산물 분리를 행하지 않는다. 부산물을 함유하는 MTBE 스트림은 일부를 방출한 후 해리 공정으로 재순환되고/되거나 이전의 MTBE 플랜트로 공급된다. 여하튼 간에, 공지된 방법들에서는 이소부텐 플랜트에 공급되는 MTBE의 양을 기준으로 한 이소부텐의 수율이 감소된다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- <27> 따라서, 본 발명의 목적은 특허 해리 생성물의 분별 증류에서 얻은 저부 생성물의 워크업이 개선되거나 또는 단순화된, MTBE로부터 이소부텐을 제조하기 위한 대안적인 방법을 제공하는 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

- <28> 놀랍게도, 본 발명자들은 해리 생성물의 분별 증류에서 얻은 저부 생성물의 워크업을 해리 공정으로 공급된 스트림으로부터 고비점 물질을 분리하기 위한 보통은 이미 존재하는 칼럼을 사용해서 수행할 수 있고, 해리 생성물의 분별 증류에서 얻은 저부 생성물의 오직 1 개의 칼럼에서의 분별 증류에서 상부 생성물로 얻은 스트림이 이 칼럼에 공급될 수 있다는 것을 발견하였다.
- <29> 따라서, 본 발명은
- <30> a) 공급물 MTBE (I) 및 재순환 스트림 (VIII)을 포함하는 MTBE 함유 스트림을 분별 증류하여 MTBE 함유 상부 (overhead) 스트림 (II) 및 MTBE보다 높은 비점을 갖는 저부(bottom) 스트림 (III)을 제공하는 단계,
- <31> b) 단계 a)에서 얻은 상부 스트림 (II)를 축매 해리하여 해리 생성물 (IV)를 제공하는 단계,
- <32> c) 단계 b)에서 얻은 해리 생성물 (IV)를 증류하여 90 질량% 초과인 이소부텐을 포함하는 상부 스트림 (V), 및 디이소부텐, MTBE, 및 해리 생성물 (IV)에 존재하는 메탄올의 50% 초과를 포함하는 저부 스트림(VI)으로 분리하는 단계,
- <33> d) 단계 c)에서 얻은 저부 스트림을, 메탄올이 저부 생성물 (VII)로 얻어지고 MTBE의 99% 초과가 상부 생성물 (VIII)에서 얻어지는 조건 하에서 분별 증류하는 단계; 및
- <34> e) 상부 생성물 (VIII)을 단계 a)로 재순환하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, MTBE의 기상 해리에 의한 이소부텐 제조 방법을 제공한다.
- <35> 본 발명의 방법은 다음과 같은 이점을 갖는다: 산업적 MTBE에 존재하는 C<sub>8</sub>-올레핀 뿐만 아니라 2-메톡시부탄이 증류 단계 a)에 의해 분리 제거된다. 따라서, 증류물 (II)는 해리 축매의 활성 및 사용 수명을 감소시킬 수 있는 성분들을 극소량 함유한다. 2-메톡시부탄(MSBE)의 낮은 농도 때문에 해리에서 직쇄 부텐이 생성된다 하더라도

도 극소량 생성될 수 있다. 이러한 방법에서는 매우 낮은 비율의 직쇄 부텐, 특히 1-부텐을 갖는 이소부텐이 제조될 수 있다. 단계(d)에서, 메탄올은 통상의 산업적 합성, 예를 들어 에스테르화 또는 에테르화에 이용될 수 있을 정도로 고순도로 얻어진다. 게다가, 해리에서 부산물로 생성된 디이소부텐이 단계 (d)에서 상부로부터 증류 제거되어 증류 단계 (a)로 재순환된다. 따라서, 공급물 MTBE에 존재하는 디이소부텐 및 반응에 의해 생성된 디이소부텐이 하나의 증류 단계에서 분리될 수 있다. 주된 이점은 낮은 자본 투자를 차지하더라도, 플랜트에 공급된 MTBE 양을 기준으로 한 이소부텐의 수율의 높다는 것이다. 이러한 이점은 이소부텐 플랜트가 통합된 생산 콤플렉스, 예를 들어 MTBE 합성과 함께 C<sub>4</sub> 워크업의 일부가 아니고, 외부로부터 전달된 MTBE를 사용하는 플랜트(자립형(stand-alone) 플랜트)일 때 특히 크다.

- <37> 본 발명을 이하에서 예로서 기술하지만, 본 발명이 그것으로 제한되지는 않으며, 본 발명의 보호 범위는 특허 청구 범위 및 상세한 설명에 의해 한정된다. 특허 청구의 범위 자체는 본 발명의 기재 내용의 부분이기도 하다. 범위, 화학식 또는 화합물의 부류가 이하에서 언급되는 경우, 그 기재 내용은 명백히 언급된 상응하는 범위 또는 화합물의 그룹, 뿐만 아니라 명료성 때문에 명백히 언급되지는 않았지만 개별 값(범위) 또는 화합물을 생략함으로써 얻을 수 있는 모든 하위 범위 및 화합물의 하위 집합을 망라한다.
- <38> 기상 MTBE 해리에 의해 이소부텐을 제조하는 본 발명의 방법은
- <39> a) 공급물 MTBE (I) 및 재순환 스트림 (VIII)을 포함하는 MTBE 함유 스트림을 분별 증류하여 MTBE 함유 상부 스트림 (II) 및 MTBE보다 높은 비점을 갖는 저부 스트림 (III)을 제공하는 단계,
- <40> b) 단계 a)에서 얻은 상부 스트림 (II)를 촉매 해리하여 해리 생성물 (IV)를 제공하는 단계,
- <41> c) 단계 b)에서 얻은 해리 생성물 (IV)를 증류하여 90 질량% 초과인 이소부텐을 포함하는 상부 스트림 (V), 및 디이소부텐, MTBE, 및 해리 생성물 (IV)에 존재하는 메탄올의 50% 초과를 포함하는 저부 스트림(VI)으로 분리하는 단계,
- <42> d) 단계 c)에서 얻은 저부 스트림을 메탄올이 저부 생성물 (VII)로 얻어지고 MTBE의 99% 초과가 상부 생성물 (VIII)에서 얻어지는 조건 하에서 분별 증류하는 단계; 및
- <43> e) 상부 생성물 (VIII)을 단계 a)로 재순환하는 단계
- <44> 를 포함한다.
- <45> **공정 단계 a)**
- <46> 공정 단계 a)에서는, 필요에 따라 C<sub>4</sub>- 및 C<sub>5</sub>-탄화수소가 분리 제거된 공급물 MTBE (I) 및 칼럼 K4로부터의 상부 생성물(VIII)의 혼합물이 분별 증류된다. 공정 단계 a)는 특히 고비점 물질, 특히 디이소부텐을 공정으로부터 제거하는 기능을 한다. 이 지점(공정 단계 b)의 해리 반응기의 상류)에서의 제거는 디이소부텐이 공정 단계 b)로 가지 않거나 또는 아주 적은 양이 간다는 이점을 갖는다. 이것은 촉매를 디이소부텐에 의한 코팅으로부터 보호하고, 이 결과로 촉매의 활성 감소 및 사용 수명 단축이 일어날 위험성이 감소된다. 2-메톡시부탄(MSBE)이 반응기 (R)에서 직쇄 부텐 및 메탄올로 해리될 수 있고 지나치게 높은 농도의 직쇄 부텐은 이소부텐 규격을 위협하게 할 수 있기 때문에, 이 칼럼의 추가 임무는 2-메톡시부탄(MSBE)의 부분 또는 완전 제거일 수 있다.
- <47> 공정 단계 a)에서 MTBE 함유 스트림을 증류하여 MTBE 함유 상부 스트림 (II) 및 MTBE보다 높은 비점을 갖는 화합물을 포함하는 저부 스트림 (III)으로 분리하는 것은 1 개 이상의 칼럼, 바람직하게는 정확히 1 개의 증류 칼럼에서 수행한다.
- <48> 이 칼럼에서는, 바람직하게는 MTBE 함유 스트림을 분별 증류하여 MTBE로부터 고비점 물질, 특히 디이소부텐 및/또는 2-메톡시부탄을 분리 제거한다. 특히, 칼럼에서 디이소부텐(DIB)만 분리 제거하고자 할 때는, 칼럼이 15 내지 60 개의 이론단(theoretical plate), 바람직하게는 20 내지 55 개의 이론단, 더 바람직하게는 30 내지 45 개의 이론단을 갖는 것이 유리할 수 있다. 본 발명의 목적상 환류되는 물질(runback)의 질량 흐름을 증류물의 질량 흐름으로 나눈 것으로 정의되는 환류비는 실현된 이론단 수, 사용된 MTBE의 조성 및 요구되는 순도에 의존해서, 바람직하게는 0.5 내지 7, 더 바람직하게는 1 내지 4의 값으로 설정된다.
- <49> DIB 및 또한 MSBE를 공정 단계 a)에서 칼럼에서 분리 제거하고자 하는 경우, 사용되는 증류 칼럼은 바람직하게는 50 내지 140 개의 이론단, 바람직하게는 60 내지 120 개의 이론단, 매우 특히 바람직하게는 80 내지 110 개의 이론단을 갖는다. 환류비는 실현된 이론단 수, 사용된 MTBE의 조성 및 요구되는 순도에 의존해서, 바람직하게는 1 내지 20, 더 바람직하게는 3 내지 10이다.

- <50> 공급물 MTBE (I)의 품질 및 제조되는 이소부텐의 요구되는 순도에 관해서 용통성을 증가시키기 위해서는, 두 물질이 분리 제거될 수 있는 칼럼, 즉 바람직하게는 50 내지 140 개의 이론단을 갖는 칼럼을 제공하는 것이 특히 유리할 수 있다. 비록 MSBE의 제거가 필요하다고 생각되지는 않더라도, 큰 칼럼을 위한 높은 자본 투자 부분이 에너지 절감(환류비 감소)에 의해 상쇄될 수 있기 때문에, 큰 칼럼이 불리할 리는 없다.
- <51> DIB만 분리 제거하고자 한다면 DIB 및 MSBE를 제거하고자 한다면 어느 것이든 상관없이, 운전 압력은 바람직하게는 0.1 내지 2.0 MPa(절대)일 수 있다. 상부 생성물 (II)의 해리가 해리 반응기에서 대기압 초과 압력에서 기상에서 수행되는 경우에는, 증류를 더 높은 압력에서 수행하는 것이 유리할 수 있다. 이 경우, 상부 응축기는 바람직하게는 부분 응축기로서 작동되고, 상부 생성물(II)는 증기 형태로 배출된다. 해리 반응기 내의 반응 압력이 예를 들어 0.7 MPa(절대)이면, 증류 압력은 바람직하게는 0.75 MPa(절대) 이상이어야 한다. 1.3 MPa(절대) 초과의 운전 압력에서는, 응축 열에 의해 ND 스팀이 발생할 수 있고, 그 공정의 다른 칼럼을 가열하는 데 이용될 수 있다. 선택된 운전 압력에 의존해서, 칼럼을 가열하는 데 스팀 또는 열 전달 유체가 사용될 수 있다. 저부 생성물 (III)은 2-메톡시부탄 및 디이소부텐과 같은 고비점 물질 이외에 MTBE도 함유할 수 있다. 이 혼합물은 열로 활용될 수 있거나, 합성 기체 플랜트를 위한 출발 물질로 이용될 수 있거나, 또는 직접 또는 수소화 후에 연료 성분으로 사용될 수 있다.
- <52> 칼럼에 도입되는 공급물, 즉 스트림 I 및 VIII의 혼합물의 조성은 공급물 MTBE (I) 및 해리 반응기(R)에서 MTBE의 전환 정도(단일 패스)에 의존해서 달라질 수 있다. 전형적인 옥세노(Oxeno) 품질에 상응하는 MTBE가 사용되고 MTBE 전환률이 50 내지 95%의 범위일 때, 칼럼(예: K1)에 도입되는 공급물은 85 내지 97 질량%의 MTBE를 포함하고, 메탄올 함량은 2 내지 12 질량%의 범위이다. 디이소부텐 함량은 1500 내지 5000 ppm(질량 기준)의 범위이고, 2-메톡시부탄 함량은 3500 내지 5000 ppm(질량 기준)의 범위이다. 존재하는 추가 성분은 특히 tert-부탄올, 물 및 직쇄 부텐이다.
- <53> 칼럼(예: K1)의 저부 생성물 (III)은 MTBE와 함께 고비점 물질인 디이소부텐 및 2-메톡시부탄을 함유한다. 주로 디이소부텐을 칼럼에서 분리 제거하고자 한다면, 저부 생성물의 MTBE 함량을 25 질량% 미만의 값으로 감소시킬 수 있다. 또한, 2-메톡시부탄을 분리 제거하고자 한다면, 2-메톡시부탄과 MTBE의 비점 차가 작기 때문에 분리를 위한 경비를 감소시키기 위해서는 저부 생성물 중에 60 내지 85 질량%의 더 높은 함량의 MTBE가 허용되는 것이 유리할 것이다.
- <54> 공정 단계 b)로 통과하는, 칼럼(예: K1)으로부터의 상부 생성물 (II)의 조성은 공급물 MTBE (I), 해리 반응기 (R)(단일 패스)에서의 MTBE의 전환 정도, 및 공정 단계 a)에서의 분리 임무에 의존해서 달라질 수 있다. 전형적인 옥세노 품질에 상응하는 MTBE(출발 물질란 참조)가 사용되고 MTBE 전환률이 50 내지 95%의 범위일 때, 상부 생성물 (II)는 바람직하게는 85 내지 98 질량%의 MTBE를 포함하고, 메탄올 함량은 바람직하게는 2 내지 12 질량%의 범위이다. 상부 생성물은 바람직하게는 디이소부텐이 거의 없다. 2-메톡시부탄의 함량은 칼럼의 운전 모드에 의존해서 바람직하게는 1000 ppm(질량 기준) 내지 1.5 질량%로 설정될 수 있다. 상부 생성물 (II)에 존재할 수 있는 추가 성분은 특히 tert-부탄올, 물 및 직쇄 부텐이다.
- <55> 규정된 농도의 직쇄 부텐을 갖는, 예를 들어 1000 ppm(질량 기준) 미만의 직쇄 부텐 농도를 갖는 이소부텐을 본 발명의 방법으로 제조하고자 하는 경우에는, 증류 조건을 변화시킴으로써 상부 스트림 (II) 중의 2-메톡시부탄의 함량을 상이한 여러 값으로 설정하는 것이 유리할 수 있다. 하류 반응기 R에서의 MTBE의 해리 정도에 의존해서, 상이한 여러 2-메톡시부탄 농도가 상부 스트림 (II)에 허용될 수 있다. 정량적 MTBE 전환률에서, 2-메톡시부탄 대 MTBE의 비가 해리 생성물 중의 직쇄 부텐 대 이소부텐의 비에 거의 상응하기 때문에, 반응기 R에서 스트림 (II)에 존재하는 MTBE의 매우 완전한 전환을 원하는 경우, 1000 ppm (질량 기준) 미만의 직쇄 부텐이라는 이소부텐의 규격 명세를 고수하기 위해서는 스트림 (II) 중의 2-메톡시부탄의 함량은 1000 ppm(질량 기준)을 초과하지 않아야 한다. 다른 한편, MTBE가 2-메톡시부탄보다 더 빠르게 해리되기 때문에, 반응기 R에서 더 낮은 MTBE 전환률이 설정되면, 스트림 (II) 중의 2-메톡시부탄 농도가 1000 ppm(질량 기준) 초과일 수 있다. 그러나, 단계 a)의 분별 증류는 얻은 스트림 (II)가 MTBE를 기준으로 한 2-메톡시부탄의 농도가 2500 ppm(질량 기준) 미만인 되도록 수행하는 것이 바람직하다.
- <56> MTBE의 해리 속도 대 2-메톡시부탄의 해리 속도의 비는 해리 조건 뿐만 아니라 사용되는 촉매에도 좌우될 수 있다. 이소부텐 중의 2-부텐의 농도에 대해 규정된 한계 값을 달성하기 위해서 증류물 (II)에 허용될 수 있는 2-메톡시부탄 농도는 간단한 예비 시험을 이용해서 주어진 촉매 및 전환률에 대해 결정할 수 있다. 예를 들어, 산화마그네슘, 산화알루미늄 및 산화규소를 공식적으로 포함하는 하기 촉매가 사용될 때, 85 내지 95 %의 MTBE 전환률에서는 MTBE를 기준으로 하여 2500 ppm(질량 기준) 이하, 특히 2000 ppm(질량 기준)의 2-메톡시부탄 농도

가 허용될 수 있고, 이소부텐 규격 명세를 위태롭게 하지 않는다.

<57> **공정 단계 b)**

<58> 스트림 (II)에 존재하는 MTBE가 이소부텐 및 메탄올로 해리하는 것은 산 촉매 존재 하에서 액상 또는 기체/액체 혼합상에서 또는 기상에서 수행될 수 있다. 본 발명의 방법에서, MTBE 해리는 기상에서 수행하는 것이 바람직하다. MTBE 해리는 200 내지 400 °C, 바람직하게는 230 내지 350 °C의 범위의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.

<59> 본 발명의 방법에서, MTBE 해리는 MTBE 해리에 적당한 공지된 모든 산 촉매를 이용해서 수행할 수 있다. 사용될 수 있는 산 촉매는 예를 들어 금속 산화물, 혼합 금속 산화물, 특히 산화규소 또는 산화알루미늄을 함유하는 것들, 금속 산화물 지지체 상의 산 또는 금속염이다.

<60> 단계 b)의 해리는 MTBE의 해리에 대한 활성이 2-메톡시부탄의 해리에 대한 활성보다 1% 이상, 바람직하게는 5% 이상, 특히 바람직하게는 10% 이상 더 큰 촉매 상에서 수행하는 것이 바람직하다. 촉매의 활성은 선택된 촉매 상에서 정상 상태 조건 하에서 MSBE 및 MTBE의 혼합물을 반응시킨 후 얻은 반응 생성물을 미반응 MTBE 및 MSBE에 대해서 분석함으로써 간단한 방법으로 결정할 수 있다.

<61> MTBE 해리를 위한, 바람직하게는 기상 MTBE 해리를 위한 본 발명의 방법에서, 산화마그네슘, 산화알루미늄 및 산화규소를 공식적으로 포함하는 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 촉매는 예를 들어 미국 특허 5,171,920의 실시예 4 및 EP 0 589 557에 기재되어 있다.

<62> 산화마그네슘, 산화알루미늄 및 이산화규소를 공식적으로 포함하고, 산화마그네슘의 비율이 0.5 내지 20 질량%, 바람직하게는 5 내지 15 질량%, 특히 바람직하게는 10 내지 15 질량%이고, 산화알루미늄의 비율이 4 내지 30 질량%, 바람직하게는 10 내지 20 질량%이고, 이산화규소의 비율이 60 내지 95 질량%, 바람직하게는 70 내지 90 질량%인 촉매를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 촉매가 산화마그네슘에 추가하여 알칼리금속 산화물을 함유하는 것이 유리할 수 있다. 이 알칼리 금속 산화물은 예를 들어 Na<sub>2</sub>O 및 K<sub>2</sub>O 중에서 선택될 수 있다. 촉매는 바람직하게는 Na<sub>2</sub>O를 알칼리 금속 산화물로 함유한다. 바람직한 촉매는 바람직하게는 BET 표면적 (DIN ISO 9277에 따라서 질소를 이용해서 부피 측정으로 결정함)이 200 내지 450 m<sup>2</sup>/g, 더 바람직하게는 200 내지 350 m<sup>2</sup>/g이다. 본 발명에 따라 사용되는 촉매가 활성 조성물로서 지지체에 적용되는 경우에는, 그 활성 조성물만의 BET 표면적이 상기 범위의 값이다. 다른 한편, 촉매 및 지지체로 이루어진 물질은 지지체의 성질에 의존해서, 이들 값에서 유의하게 벗어나는 BET 표면적, 특히 더 작은 BET 표면적을 가질 수 있다.

<63> 촉매의 기공 부피는 바람직하게는 0.5 내지 1.3 ml/g, 더 바람직하게는 0.65 내지 1.1 ml/g이다. 기공 부피는 바람직하게는 시클로헥산 방법에 의해 결정된다. 이 방법에서는, 시험 샘플을 먼저 110 °C에서 일정 중량으로 건조시킨다. 이어서, 깨끗하게 해서 일정 중량으로 건조시킨, 하부면에 연마유리 스톱콕이 제공된 유출 개구를 갖는 함침관에 0.01 g 이내로 칭량된 약 50 ml의 샘플을 도입한다. 유출 개구가 샘플에 의해 막히는 것을 방지하기 위해 유출 개구를 작은 폴리에틸렌 플레이트로 덮는다. 함침관에 샘플을 채운 후, 관을 공기가 통하지 않도록 조심스럽게 닫는다. 이어서, 함침관을 물 펌프에 연결하고, 연마 유리 스톱콕을 열고, 물 펌프를 이용해서 함침관 내에 20 mbar의 진공을 설정한다. 병렬로 연결된 진공 게이지로 진공 여부를 검사할 수 있다. 20분 후, 연마 유리 스톱콕을 닫고, 이어서, 배기된 함침관을 정확하게 측정된 부피의 시클로헥산으로 채운 시클로헥산 저장기에 연결하고, 이렇게 함으로써, 연마 유리 스톱콕을 열 때 시클로헥산이 저장기로부터 함침관으로 흡인된다. 샘플 전체에 시클로헥산이 주입되어 범람할 때까지 연마 유리 스톱콕을 열어 둔다. 이어서, 연마유리 스톱콕을 닫는다. 15분 후, 조심스럽게 함침관 안으로의 공기 진입을 허용하고, 흡수되지 않은 시클로헥산을 저장기 안으로 배출시킨다. 함침관 내부에 또는 유출 개구 또는 시클로헥산 저장기 연결부에 부착한 시클로헥산은 고무 벌브로부터의 단일의 조심스러운 압력 펄스를 이용해서 공기 진입 허용 라인을 경유해서 저장기 안으로 운반시킬 수 있다. 저장기 안에 존재하는 시클로헥산의 부피를 기록한다. 기공 부피는 흡수된 시클로헥산의 부피로 주어지는데, 이것은 측정 전에 저장기 안에 있던 시클로헥산의 부피에서 측정 후에 저장기 안에 있던 시클로헥산의 부피를 뺀 것을 검사 샘플의 질량으로 나눔으로써 결정된다.

<64> 촉매의 평균 기공 직경(바람직하게는 DIN 66133에 의거한 방법에 의해 결정됨)은 바람직하게는 5 내지 20 nm, 더 바람직하게는 8 내지 15 nm이다. 촉매의 총 기공 부피(DIN 66133에 따라서 수는 기공측정법에 의해 결정된 기공 직경이 3.5 nm 이상인 기공들의 기공 부피의 합)의 50% 이상, 바람직하게는 70% 초과가 3.5 내지 50 nm의 직경을 갖는 기공(메소 기공)으로 이루어진 것이 특히 바람직하다.

- <65> 본 발명의 방법은 10  $\mu\text{m}$  내지 10 mm, 바람직하게는 0.5 mm 내지 10 mm, 특히 바람직하게는 1 내지 5 mm의 평균 입자 크기(체 분석으로 결정됨)를 갖는 촉매를 이용해서 수행하는 것이 바람직하다. 2 내지 4 mm, 특히 3 내지 4 mm의 평균 입자 크기  $d_{50}$ 를 갖는 고체 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.
- <66> 본 발명의 방법에서 촉매는 형상체로 사용될 수 있다. 형상체는 어떠한 형상이라도 가질 수 있다. 촉매는 바람직하게는 구체, 압출물 또는 펠렛 형태의 형상체로 사용된다. 형상체는 바람직하게는 상기 평균 입자 크기를 갖는다.
- <67> 또한, 촉매는 지지체, 예를 들어 금속, 플라스틱 또는 세라믹 지지체, 바람직하게는 촉매가 사용되는 반응에 대해서 불활성인 지지체에 적용될 수 있다. 특히, 본 발명에 따라 사용되는 촉매는 금속 지지체, 예를 들어 금속 플레이트 또는 금속 메쉬에 적용될 수 있다. 본 발명에 따라 사용되는 촉매가 제공되는 이러한 지지체는 예를 들어 반응기 또는 반응 증류 칼럼의 내장재로 사용될 수 있다. 또한, 지지체는 금속, 유리 또는 세라믹 구체 또는 무기 산화물 구체일 수 있다. 본 발명에 따라 사용되는 촉매가 불활성 지지체에 적용되는 경우, 불활성 지지체의 질량 및 조성은 촉매의 조성을 결정함에 있어서 고려되지 않는다.
- <68> 산화마그네슘, 산화알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 및 이산화규소를 공식적으로 포함하는 특히 바람직한 촉매는 예를 들어 다음 단계를 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다:
- <69> A1) 마그네슘염 산성 수용액으로 알루미늄오실리케이트의 처리, 및
- <70> B1) 마그네슘염 수용액으로 처리된 알루미늄오실리케이트의 하소
- <71> 본 발명의 목적상, 알루미늄오실리케이트는 공식적으로 산화알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 및 이산화규소( $\text{SiO}_2$ )의 비율로 주로 이루어진 화합물이다. 그러나, 알루미늄오실리케이트는 또한 적은 비율의 알칼리 금속 산화물 또는 알칼리 토금속 산화물을 함유할 수 있다. 제올라이트 A, X, Y, USY 또는 ZSM-5 또는 비결정질 제올라이트(MCM 41, 모빌 오일(Mobil Oil)로부터 입수)와 같은 제올라이트도 이 방법에서 알루미늄오실리케이트로 사용될 수 있다. 이 방법에서 사용되는 알루미늄오실리케이트는 비결정질 또는 결정질일 수 있다. 본 발명의 방법에서 출발 물질로 사용될 수 있는 적당한 상업적 알루미늄오실리케이트는 예를 들어 침전, 겔화 또는 열분해에 의해 제조된 알루미늄오실리케이트이다. 이 방법은 바람직하게는 5 내지 40 질량%, 바람직하게는 10 내지 35 질량%의 산화알루미늄 및 60 내지 95 질량%, 바람직하게는 65 내지 90 질량%의 이산화규소를 포함하는 알루미늄오실리케이트를 사용해서 수행한다(건조 질량 기준; 처리 : 850  $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 동안 작열). 사용된 알루미늄오실리케이트 또는 얻은 촉매의 조성은 예를 들어 고전적 분석, 봉사와의 융합 및 XRF(X-선 형광법), 에너지 분산형 X-선 분석, 불꽃 분광법(Al 및 Mg 분석; Si 분석에는 이용되지 않음), 습식 분해(wet digestion) 및 후속 ICP-OES (광학 방출 분광 분석법-유도 결합 고주파 플라즈마) 또는 원자 흡수 분광법에 의해 결정할 수 있다. 이 방법에 사용될 수 있는 특히 바람직한 알루미늄오실리케이트는 13 질량%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  공식적 비율 및 76 질량%의 이산화규소 비율을 갖는다. 이러한 알루미늄오실리케이트는 데이비캣(Davicat) 0 701이라는 상표명으로 그레이스 데이비슨(Grace Davison)에서 판매한다.
- <72> 알루미늄오실리케이트는 이 방법에서 다양한 형태로 사용될 수 있다. 따라서, 알루미늄오실리케이트는 타블렛(tablet), 펠렛, 과립, 막대 또는 압출물과 같은 형상체 형태로 사용될 수 있다. 그러나, 알루미늄오실리케이트는 또한 알루미늄오실리케이트 분말로도 사용될 수 있다. 출발 물질로는 다양한 평균 입자 크기 및 다양한 입자 크기 분포를 갖는 분말을 사용하는 것이 가능하다. 형상체 제조시, 입자의 95%의 평균 입자 크기가 5 내지 100  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 10 내지 30  $\mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는 20 내지 30  $\mu\text{m}$ 인 알루미늄오실리케이트 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 입자 크기는 예를 들어 맬버른(Malvern)으로부터의 입자 분석기, 예를 들어 마스터사izer(Mastersizer) 2000을 사용하여 레이저 광산란에 의해 결정할 수 있다.
- <73> 마그네슘염 수용액은 수용성이거나 또는 산 첨가에 의해 수용성 화합물로 전환되는 마그네슘 화합물을 사용해서 제조한다. 염으로는 질산염을 사용하는 것이 바람직하다. 강무기산의 염, 예를 들어 질산마그네슘 옥수화물 또는 황산마그네슘 칠수화물을 마그네슘염으로 함유하는 마그네슘염 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 사용되는 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속염 산성 수용액은 바람직하게는 6 미만, 더 바람직하게는 < 6 내지 3, 특히 바람직하게는 5.5 내지 3.5의 pH를 갖는다. pH는 예를 들어 유리 전극 또는 지시약 종이를 이용해서 결정할 수 있다. 염 용액이 6 이상의 pH를 갖는 경우에는, 산, 바람직하게는 그 용액에 존재하는 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속염의 산을 첨가해서 조정할 수 있다. 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속염 용액이 질산염을 염으로 함유하는 경우에는, 질산을 산으로 사용하는 것이 바람직하다. 사용되는 마그네슘염 용액의 마그네슘 함

량은 바람직하게는 0.1 내지 3 mol/l, 바람직하게는 0.5 내지 2.5 mol/l이다.

- <74> 단계 A1)의 처리는 알루미늄실리케이트를 마그네슘염 용액과 접촉시키기에 적당한 다양한 방법으로 수행할 수 있다. 가능한 처리 방법은 마그네슘염 용액을 이용한 알루미늄실리케이트의 함침, 침지(steeeping), 분무 또는 관수(irrigation)이다. 알루미늄실리케이트의 처리는 마그네슘염 용액이 0.1 내지 5 시간, 바람직하게는 0.5 내지 2 시간 동안 알루미늄실리케이트에 대해 작용할 수 있도록 수행하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 접촉 시간은 그 처리가 단순 침지에 의해 수행될 때 특히 유리할 수 있다.
- <75> 이 방법의 단계 A1)의 바람직한 한 실시태양에서, 마그네슘염 용액을 이용한 알루미늄실리케이트, 특히 알루미늄실리케이트 형성체의 처리는 예를 들어 이 목적에 적당한 진공 함침 유닛에서 진공 함침에 의해 수행할 수 있다. 이러한 유형의 처리에서는, 먼저 알루미늄실리케이트를 진공 함침 유닛에서 배기시킨다. 이어서, 알루미늄실리케이트가 전부 용액으로 덮이도록 마그네슘염 용액을 지지체 베드의 윗표면 위까지 흡인시킨다. 바람직하게는 0.1 내지 10 시간, 더 바람직하게는 0.5 내지 2 시간의 접촉 시간 후, 지지체에 의해 흡수되지 않은 용액을 배출시킨다.
- <76> 이 방법의 단계 A1)의 추가의 바람직한 실시태양에서, 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속염 용액을 이용한 알루미늄실리케이트, 특히 알루미늄실리케이트 형성체의 처리는 예를 들어 알루미늄실리케이트의 분무 또는 관수에 의해 수행할 수 있다. 마그네슘염 용액을 이용한 알루미늄실리케이트의 분무 또는 관수는 바람직하게는 드림에서 회전하는 알루미늄실리케이트 상에 용액을 분무하거나 또는 부어서 수행한다. 이 처리는 한 번의 행위로 수행할 수 있고, 즉 마그네슘염 용액 전량을 처음에 한 단계로 알루미늄실리케이트에 첨가한다. 그러나, 염 용액은 또한 분무 또는 관수에 의해 조금씩 도입될 수도 있고, 첨가 시간은 바람직하게는 0.1 내지 10 시간, 더 바람직하게는 1 내지 3 시간이다. 염 용액의 양은 모든 용액이 알루미늄실리케이트에 의해 흡수되도록 측정하는 것이 바람직하다. 특히 침지, 하지만 또한 분무 또는 관수도 통상의 산업용 장치, 예를 들어 현상태의 원뿔 혼합기 또는 고강도 혼합기(high intensity mixer), 예를 들어 아이리치(Eirich)에서 판매하는 혼합기로 수행할 수 있다.
- <77> 단계 A1)의 마그네슘염 용액을 이용한 알루미늄실리케이트 처리는 한 단계로 또는 다수의 하위 단계로 수행할 수 있다. 특히, 이 처리를 2 이상의 하위 단계로 수행하는 것이 가능하다. 각각의 개별 하위 단계에서는, 각 경우에서 동일 마그네슘염 용액을 사용하거나 또는 그 밖에 각 하위 단계에서 상이한 농도의 마그네슘염 용액을 사용하는 것이 가능하다. 예를 들어, 처음에는 알루미늄실리케이트에 마그네슘염 용액의 일부만 첨가하고, 필요에 따라, 중간 건조 후, 사용되는 마그네슘염 용액의 나머지를 동일 온도에서 또는 상이한 온도에서 첨가하는 것이 가능하다. 단계 A1)을 2 이상의 하위 단계로 수행하는 것도 가능하다. 마찬가지로, 이 방법은 다수의 단계 A1)을 갖는 것도 가능하다. 이 경우에도 역시 동일 농도 또는 상이한 농도의 마그네슘염 용액을 여러 단계 A1)에서 사용할 수 있다.
- <78> 바람직하게는, 단계 A1)의 처리는 10 내지 120 °C, 더 바람직하게는 10 내지 90 °C, 특히 바람직하게는 15 내지 60 °C, 매우 특히 바람직하게는 20 내지 40 °C의 온도에서 수행한다.
- <79> 단계 A1)의 알루미늄실리케이트 또는 마그네슘염 용액에 1 개 이상의 첨가제를 첨가하거나 또는 혼합하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 첨가제는 예를 들어 결합제, 윤활제 또는 형상화 조제(shaping aid)일 수 있다. 적당한 결합제는 예를 들어 판매되는 보에마이트(boehmite) 또는 슈도보에마이트(pseudoboehmite), 예를 들어 사솔도이칠란트 게엠베하(Sasol Deutschland GmbH)에서 디스퍼랄(Disperal)(약 77 질량%의 공식적 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량을 갖는 보에마이트)이라는 상표명으로 판매되는 것일 수 있다. 보에마이트, 특히 디스퍼랄이 결합제로 첨가되는 경우, 그것은 예를 들어 197 질량부의 디스퍼랄을 803 질량부의 1.28 질량% 수성 질산에 넣고, 60 °C에서 3 시간 동안 격렬하게 교반시키고, 실온으로 냉각시키고, 증발된 물이 있으면 물을 보충함으로써 얻을 수 있는 겔로서 첨가하는 것이 바람직하다. 형상화 조제로는, 예를 들어 실리카, 특히 판매되는 발열성 실리카, 예를 들어 테구사 아게(Degussa AG)에서 에어로실(Aerosil)이라는 상표명으로 판매하는 발열성 실리카, 벤토나이트, 클레이, 카올린, 카올리나이트, 볼 클레이, 및 이 목적으로 당업계 숙련자에게 잘 알려진 다른 물질을 사용하는 것이 가능하다. 개선된 타블렛화(tableting)에 유리하게 사용할 수 있는 윤활제로는, 예를 들어 흑연을 첨가하는 것이 가능하다.
- <80> 단계 A1)에서 1 개 이상의 상기 첨가제의 첨가는 여러 방법으로 수행할 수 있다. 특히, 첨가는 마그네슘염 용액으로 알루미늄실리케이트를 처리하는 동안 수행할 수 있다. 예를 들어, 알루미늄실리케이트, 첨가제 및 마그네슘염 용액을 산업적 장치에 도입한 후 친밀하게 혼합할 수 있다. 다른 한 가능성은 먼저 알루미늄실리케이트를 첨가제와 혼합한 후 마그네슘염 용액을 첨가하는 것이다. 추가의 별법으로는, 첨가제 및 마그네슘염 용액을

동시에 알루미늄실리케이트에 첨가할 수 있다. 이러한 첨가는 각 경우에서 한 번의 첨가 행위로, 조금씩, 또는 분무로 수행할 수 있다. 첨가 시간은 바람직하게는 5 시간 미만, 더 바람직하게는 3 시간 미만이다. 혼합물을 추가로 0.1 내지 10 시간, 바람직하게는 0.5 내지 3 시간 동안 혼합하는 것이 유리할 수 있다.

- <81> 바람직하게 사용되는 촉매의 제조 방법은 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속염 용액으로 처리된 알루미늄실리케이트를 하소하는 공정 단계 B1)을 1 회 이상 갖는다. 하소는 바람직하게는 기체 스트림에서, 예를 들어 공기, 질소, 이산화탄소 및/또는 1 개 이상의 영족 기체를 함유하거나 또는 이들 성분 1개 이상으로 이루어진 기체 스트림에서 수행한다. 하소는 공기를 기체 스트림으로 사용해서 수행하는 것이 바람직하다.
- <82> 공정 단계 B1)의 하소는 바람직하게는 200 내지 1000 °C, 더 바람직하게는 300 내지 800 °C의 온도에서 수행한다. 하소는 바람직하게는 0.1 내지 10 시간 동안, 더 바람직하게는 1 내지 5 시간 동안 수행한다. 하소는 특히 바람직하게는 200 내지 1000 °C, 바람직하게는 300 내지 800 °C에서 0.1 내지 10 시간, 바람직하게는 1 내지 5 시간 동안 수행한다.
- <83> 산업적 하소는 바람직하게는 샤프트 로(shaft furnace)에서 수행할 수 있다. 그러나, 하소는 또한 다른 공지의 산업적 장치, 예를 들어 유동층 하소 장치, 회전 관 퍼네이스 또는 트레이 퍼네이스에서 수행할 수 있다.
- <84> 마그네슘염 용액으로 처리된 알루미늄실리케이트를 건조시키는 단계 C1)을 단계 A1)과 B1) 사이에서 수행하는 것이 유리할 수 있다. 단계 C1)의 건조는 100 내지 140 °C의 온도에서 수행할 수 있다. 건조는 기체 스트림에서 수행하는 것이 바람직하다. 건조는 예를 들어 공기, 질소, 이산화탄소 및/또는 1 개 이상의 영족 기체를 함유하거나 또는 이들 성분 1 개 이상으로 이루어진 기체 스트림에서 수행할 수 있다. 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속염 용액으로 처리한 후 하소 전에 중간 단계인 건조를 수행함으로써 하소 동안 다량의 수증기가 유리되지 않도록 보장할 수 있다. 게다가, 건조는 하소 동안 물이 자발적으로 증발하여 촉매의 형상을 파괴하는 것을 방지할 수 있다.
- <85> 촉매의 원하는 형상에 따라, 추가의 공정 단계를 이용하여 제조 방법을 적절히 개작하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어, 이 방법에 의해 분상(pulverulent) 촉매를 제조하고자 하는 경우에는, 알루미늄실리케이트를 알루미늄실리케이트 분말 형태로 사용할 수 있고, 예를 들어 원뿔 혼합기에서 마그네슘염 용액으로 처리(예: 함침)할 수 있으며, 임의로 건조시키고, 이어서 하소할 수 있다. 그러나, 분상 촉매는 또한 촉매 형상체를 밀링(milling) 및 체질로 가공해서 분상 촉매를 생성함으로써 제조할 수도 있다.
- <86> 촉매 형상체는 예를 들어 압출물, 구체, 펠렛 또는 타블렛 형태일 수 있다. 형상화된 촉매(촉매 형상체)를 얻기 위해, 각 형상화 방법에 의존해서, 처리, 건조 및 하소 공정 단계 이외에 형상화, 밀링 또는 체질과 같은 추가 공정 단계를 수행할 수 있다. 형상화 조제는 그 방법에 여러 시점에서 도입할 수 있다. 촉매 형상체는 여러 방법으로 제조할 수 있다.
- <87> 제 1 방법에서, 촉매 형상체, 특히 본 발명에 따라 사용되는 촉매 형상체는 알루미늄실리케이트 형상체를 마그네슘염 산성 수용액으로 처리하고, 임의로 그것을 건조시키고, 이어서 그것을 하소시킴으로써 얻을 수 있다.
- <88> 제 2 실시태양에서, 촉매 형상체는 먼저 알루미늄실리케이트 분말을 마그네슘염 산성 수용액으로 처리하고, 이어서 원하는 경우 그것을 건조시키고, 이어서 그것을 하소시킨 후, 얻은 촉매 분말을 압밀, 압출, 펠렛화, 타블렛화, 과립화 또는 코팅과 같은 산업적으로 통례적인 방법으로 가공하여 촉매 형상체를 제조함으로써 얻을 수 있다. 형상화에 필요한 첨가제, 예를 들어 결합제 또는 추가의 보조제는 제조 방법의 다양한 시점에서, 예를 들어 공정 단계 A1)에서 첨가할 수 있다. 알루미늄실리케이트 분말을 출발 물질로 하여 형상체를 제조할 때, 다양한 평균 입자 크기 및 다양한 입자 크기 분포를 갖는 분말로부터 시작하는 것이 가능하다. 형상체 제조시, 입자의 95%의 평균 입자 크기(상기한 레이저 광산란으로 결정됨)가 5 내지 100 μm, 바람직하게는 10 내지 30 μm, 특히 바람직하게는 20 내지 30 μm인 알루미늄실리케이트 분말을 사용하는 것이 바람직하다.
- <89> 이 방법의 제 3의 실시태양에서는, 공정 단계 A1)에서 알루미늄실리케이트 분말을 마그네슘염 산성 수용액으로 처리하고, 임의로 그것을 건조시키고(공정 단계 C1), 이어서 그것을 공정 단계 B1)에서 하소한 후, 얻은 촉매 분말을, 예를 들어 아이리치 혼합기에서, 결합제를 첨가하여 펠렛화하고, 얻은 펠렛을 추가 공정 단계 C1)에서 건조시키고, 이어서 그것을 추가 공정 단계 B1)에서 하소함으로써 촉매의 펠렛을 얻을 수 있다.
- <90> 이 제조 방법의 제 4의 실시태양에서는, 공정 단계 A1)에서 알루미늄실리케이트 분말, 결합제 및 마그네슘염 산성 수용액을 혼합하고, 처리된 알루미늄실리케이트 분말을, 예를 들어 아이리치 혼합기에서, 펠렛화하고, 얻은 축축한 펠렛을 공정 단계 C1)에서 건조시키고, 이어서 그것을 공정 단계 B1)에서 기체 스트림에서 하소함으로써

얻을 수 있다.

- <91> 이 제조 방법의 제 5의 실시태양에서는, 공정 단계 A1)에서 알루미늄노실리케이트 분말, 결합제, 임의로 윤활제, 및 마그네슘염 산성 수용액을 혼합하고, 처리된 알루미늄노실리케이트 분말을, 예를 들어 아이리치 혼합기에서, 펠렛화하여 평균 직경(입자 크기 결정은 예를 들어 체 분석에 의해 수행될 수 있음)이 바람직하게는 0.5 내지 10 mm, 더 바람직하게는 1 내지 5 mm, 특히 바람직하게는 1 내지 3 mm인 마이크로펠렛을 형성하고, 얻은 축축한 펠렛을 공정 단계 C1)에서 건조시킨 후, 필요에 따라, 그것을 공정 단계 B1)에서 기체 스트림에서 하소시킴으로써 촉매의 타블렛을 얻을 수 있다. 이어서, 얻은 펠렛을 공정 단계 A1)에서 아직 발생하지 않았다면 흑연과 같은 윤활제와 혼합할 수 있고, 이어서 상업적 타블렛화 프레스, 예를 들어 회전 프레스로 타블렛화할 수 있다. 이어서, 타블렛을 아직 공정 단계 B1)이 수행되지 않았다면 공정 단계 B1)에 따라 하소시킬 수 있거나 또는 임의로 후하소시킬 수 있다.
- <92> 본 발명의 제조 방법의 제 6의 실시태양에서는, 예를 들어 제 3 및 제 4의 실시태양에서 펠렛으로 얻을 수 있는 사전 형상화된 촉매 형상체를 밀링하고, 얻은 과립/분말을 체질하여 타블렛화할 수 있는 과립 촉매 물질을 얻고, 이 과립 물질에 윤활제를 혼합함으로써 촉매의 타블렛을 얻을 수 있다. 이어서, 이러한 방법으로 제조된 과립 물질을 타블렛화할 수 있다. 이어서, 타블렛을 아직 공정 단계 B1)이 수행되지 않았다면, 공정 단계 B1)에서 하소할 수 있다. 윤활제 첨가는 펠렛 제조시 예를 들어 공정 단계 A1)에서 이미 윤활제가 첨가되었다면 생략할 수 있다.
- <93> 본 발명의 방법의 제 7의 실시태양에서, 촉매로 코팅된 물질/지지체를 제조할 수 있다. 이 실시태양에서는, 먼저, 공정 단계 A1)에서 알루미늄노실리케이트 분말을 마그네슘염 산성 수용액으로 처리하고, 임의로 그것을 건조시키고(공정 단계 C1), 임의로 그것을 하소시킴으로써(공정 단계 B1) 촉매 분말을 제조할 것이다. 이어서, 이러한 방법으로 얻은 촉매 분말을 물 또는 알콜과 같은 현탁 매질에 현탁시키고, 필요에 따라 현탁액에 결합제를 첨가한다. 이어서, 이러한 방법으로 제조된 현탁액을 원하는 어떠한 물질에라도 적용할 수 있다. 촉매 현탁액을 적용한 후, 그 물질을 임의로 건조시키고(공정 단계 C1), 이어서 하소시킨다(공정 단계 B1). 이러한 방법으로 바람직한 촉매로 코팅된 물질/지지체를 제공할 수 있다. 이러한 물질/지지체는 예를 들어 반응기 또는 칼럼, 특히 반응 증류 칼럼에서 내장재로 사용될 수 있는 금속 플레이트 또는 메쉬, 또는 그 밖에 금속, 유리 또는 세라믹 구체 또는 무기 산화물로 이루어진 구체일 수 있다.
- <94> 이 제조 방법의 제 8의 실시태양에서는, 알루미늄노실리케이트 분말, 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속염 산성 수용액, 디스퍼달과 같은 결합제 및 압출에 통례적인 추가의 형상화 조제, 예를 들어 벤토나이트 또는 애타필사이트(attapulgit)와 같은 클레이를 공정 단계 A1)에서 혼련기 또는 아이리치 혼합기에서 혼합하고, 이 혼합물을 압출기에서 압출하여 평균 직경이 바람직하게는 0.5 내지 10 mm, 더 바람직하게는 1 내지 5 mm, 특히 바람직하게는 1 내지 3 mm인 압출물을 얻고, 임의로, 얻은 축축한 압출물을 공정 단계 C1)에서 건조시키고, 이어서 그것을 공정 단계 B1)에 따라 기체 스트림에서 하소시킴으로써 촉매의 압출물, 예를 들어 본 발명에 따라 사용될 수 있는 촉매의 압출물을 얻을 수 있다.
- <95> MTBE 해리는 이 바람직한 촉매(Mg/Al/Si 혼합 산화물)를 사용해서 200 내지 400 °C의 온도 범위, 바람직하게는 230 내지 350 °C의 온도 범위에서 수행하는 것이 특히 바람직하다.
- <96> 단계 b)의 반응 압력은 바람직하게는 0.1 내지 10 MPa(절대), 바람직하게는 0.5 내지 0.8 MPa(절대)이다. 해리는 0.1 내지 5 h<sup>-1</sup>, 바람직하게는 1 내지 3 h<sup>-1</sup>의 WHSV(weight hourly space velocity; kg(MTBE 질량)/kg(촉매 질량)/h)로 수행한다. 단일 패스에서 MTBE 전환율은 바람직하게는 50 내지 98%, 더 바람직하게는 80 내지 95%이다. 해리는 통례적인 반응기, 예를 들어 관 반응기, 셀-관 반응기, 샤프트로 또는 유동층 반응기 또는 이들의 조합에서 수행할 수 있다.
- <97> 기상 해리는 가열 자켓이 제공되고 액체 열 전달 매질에 의해 가열되는 반응기에서 수행하는 것이 바람직하고, 해리는 유입 온도에 대한 촉매 대역/반응 대역의 어떠한 원하는 지점에서의 온도 강하가 50 °C 미만, 바람직하게는 40 °C 미만, 특히 바람직하게는 1 내지 30 °C 미만이 되도록, 그리고 반응기의 반응 혼합물 및 자켓의 열 전달 매질이 반응기를 통해 동일 방향으로 흐르도록, 그리고 반응기로의 유입 지점과 반응기로부터의 출구 간의 열 전달 매질의 온도 차가 40 °C 미만이 되도록 수행한다. 최대 온도 강하는 많은 매개 변수에 의해, 예를 들어 가열에 사용된 열 전달 매질의 온도 및 열 전달 매질이 자켓을 통해 흐르는 속도에 의해 설정될 수 있다.
- <98> 기체 출발 물질의 유입 온도, 특히 본 발명에 따르는 공정 단계 b)의 이 바람직한 실시태양에서의 기체 출발 물질의 유입 온도는 바람직하게는 200 °C 초과, 더 바람직하게는 230 °C 초과, 특히 바람직하게는 250 °C 초과이

다. 출발 물질의 유입 온도는 반응기의 상류에 위치한 가열기에서 설정될 수 있다. MTBE 해리에 새 촉매가 사용될 때, 특히 새 산화마그네슘/산화알루미늄/산화규소 촉매가 사용될 때, 유입 온도는 바람직하게는 250 내지 270 °C의 범위이다. 전환률을 일정하게 유지하기 위해서는 촉매가 점증적으로 비활성화되기 때문에 운전시 유입 온도를 400 °C까지 증가시키는 것이 유리할 수 있다. 400 °C에 도달한 후 전환률이 더 이상 일정하게 유지될 수 없을 때, 촉매를 전부 또는 일부 교체하는 것이 유리할 수 있다.

- <99> 반응기는, 특히 본 발명에 따르는 공정 단계 b)의 이 바람직한 실시태양의 경우에, 단일 패스로 0.1 내지 5 h<sup>-1</sup>, 특히 1 내지 3 h<sup>-1</sup>의 공간 속도(WHSV; kg(출발 물질)/kg(촉매)/h)로 운전되는 것이 바람직하다.
- <100> 반응기는, 특히 본 발명에 따르는 공정 단계 b)의 이 바람직한 실시태양에서, 공간에 어느 방향으로도 배열될 수 있다. 반응기가 반응관들을 갖는 경우이면, 이것들도 마찬가지로 공간에 어느 방향으로도 향해 있을 수 있다. 그러나, 반응기는 반응기 또는 반응관들이 수직이 되도록 직립하는 것이 바람직하다. 수직 반응기의 경우, 열 전달 매질은 자켓의 최고 지점에서 또는 자켓의 최고 지점 부근에서 공급하고 반응기의 최저 지점 또는 최저 지점 부근에서 빼내거나 또는 그 역으로 행하는 것이 바람직하다. 반응 대역의 반응 혼합물 및 자켓의 열 전달 매질은 바람직하게는 동일 방향으로 반응기를 통해 흐른다. 열 전달 매질 및 반응 혼합물은 각각 반응기의 자켓 및 반응기의 반응 대역을 통해 위에서 아래로 흐르는 것이 특히 바람직하다.
- <101> 반응 대역의 더 균일한 가열을 달성하기 위해서는, 열 전달 매질을 반응기에 한 지점에서 뿐만 아니라 대략 동일 높이의 다수 지점에서 공급하는 것이 유리할 수 있다. 셸-관 반응기가 사용될 때, 외부를 둘러싸는 관들에 비해서 중앙 관들에 상대적으로 큰 온도 강하가 발생하는 것을 피하기 위해, 열 전달 매질의 유입구 또는 유입 구들에 중앙 관으로의 열 전달 매질 수송을 촉진하는 노즐을 제공하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 방법으로, 관다발의 횡단면에 걸쳐서 일어나는 온도 변동을 피할 수 있다.
- <102> 열 전달 매질은 반응기의 1 개 이상의 지점(들)에서 반응기를 빠져나갈 수 있다. 열 전달 매질이 반응기를 통해 위에서 아래로 흐르는 경우, 구조적 수단에 의해 반응 대역, 예를 들어 반응관들이 흐르는 열 전달 매질에 의해 완전히 둘러싸이는 것이 보장되어야 한다.
- <103> 열 전달 매질은 반응기 밖에서 직접 또는 간접 가열에 의해 원하는 온도에 도달하게 한 후 반응기를 통해 펌핑할 수 있다.
- <104> 열 전달 매질로는, 염 용융물, 물 또는 열 전달 유체를 사용하는 것이 가능하다. 열 전달 유체를 이용하는 가열 회로는 다른 공학 기술적 해결책에 비해 더 낮은 자본 투자를 요하기 때문에 열 전달 유체의 사용은 200 내지 400 °C의 온도 범위에 유리하다. 사용될 수 있는 열 전달 유체는 예를 들어 말로썸(Marlotherm)(예: 말로썸 SH, 사솔 올레핀즈 앤드 서팩탄츠 게엠베하(Sasol Olefins & Surfactants GmbH)로부터 입수), 디필(Diphyl)(바이엘(Bayer)로부터 입수), 다우썸(Dowtherm)(다우(Dow)로부터 입수) 또는 썬미놀(Therminol)(썬미놀(Therminol)로부터 입수)이라는 상표명으로 판매되는 것들이다. 이들 합성 열 전달 유체는 본질적으로 열에 안정한 시클릭 탄화수소에 기반을 둔다.
- <105> 열 전달 매질은 바람직하게는 반응기 안으로 흐르는 출발 물질의 온도보다 10 내지 40 °C, 바람직하게는 10 내지 30 °C 높은 온도에서 반응기의 가열 자켓에 공급된다. 반응기에 대해서 액체 열 전달 매질의 온도 차, 즉 가열 자켓에 들어갈 때 열 전달 매질의 유입 온도와 가열 자켓을 빠져나갈 때 열 전달 매질의 유출 온도 사이의 온도 차는 바람직하게는 40 °C 미만, 더 바람직하게는 30 °C 미만, 특히 바람직하게는 10 내지 25 °C이다. 온도 차는 가열 자켓을 통하는 열 전달 매질의 단위 시간 당 질량 흐름(kg/h)으로 정할 수 있다.
- <106> 본 발명에 따르는 공정 단계 b)의 바람직한 실시태양은 가열 자켓이 제공되고 액체 열 전달 매질에 의해 가열될 수 있는 모든 적당한 반응기에서 수행할 수 있다. 이러한 반응기는 열 전달 매질이 흐르는 가열 자켓으로부터 물리적으로 분리된 촉매가 존재하는 반응 대역(촉매 대역)을 갖는다. 본 발명의 방법은 플레이트 반응기, 관 반응기, 병렬로 연결된 다수의 관 반응기 또는 플레이트 반응기, 또는 셸-관 반응기에서 수행하는 것이 바람직하다. 본 발명의 방법은 셸-관 반응기에서 수행하는 것이 바람직하다.
- <107> 촉매가 존재하는 공동체(hollow body)는 이 단어의 보통의 의미에서의 관일 필요가 없음을 지적할 수 있다. 공동체는 또한 비원형 단면을 가질 수 있다. 그것은 예를 들어 타원형 또는 삼각형일 수 있다.
- <108> 반응기 제작을 위한 물질, 특히 반응 대역을 가열 자켓으로부터 분리하는 물질은 높은 열 전도도 계수(40 W/(m K) 초과)를 갖는 것이 바람직하다. 높은 열 전도도 계수를 갖는 물질로는 철 또는 철 합금, 예를 들어 스틸을 사용하는 것이 바람직하다.

- <109> 본 발명의 방법을 셀-관 반응기에서 수행하는 경우, 개개의 관은 바람직하게는 1 내지 15 m, 더 바람직하게는 3 내지 9 m, 특히 바람직하게는 5 내지 9 m의 길이를 갖는다. 본 발명의 방법에 사용되는 셀-관 반응기의 개개의 관은 바람직하게는 10 내지 60 mm, 더 바람직하게는 20 내지 40 mm, 특히 바람직하게는 24 내지 35 mm의 내경을 갖는다. 본 발명의 방법에 사용되는 셀-관 반응기의 개개의 관은 관 벽 두께가 1 내지 4 mm, 바람직하게는 1.5 내지 3 mm인 것이 유리할 수 있다.
- <110> 본 발명에 따르는 공정 단계 b)의 바람직한 실시태양에 사용되는 셀-관 반응기에서, 관은 바람직하게는 병렬로 배열된다. 관은 바람직하게는 균일하게 배열된다. 관의 배열은 예를 들어 정사각형, 삼각형 또는 다이아몬드 형일 수 있다. 3 개의 서로 인접하는 관의 실질적으로 연결된 중앙 지점들이 정삼각형을 형성하는 배열, 즉 관들이 동일 간격을 갖는 배열이 특히 바람직하다. 본 발명의 방법은 관들이 3 내지 15 mm, 특히 바람직하게는 4 내지 7 mm의 간격을 갖는 셀-관 반응기에서 수행하는 것이 바람직하다.
- <111> 단계 b)의 해리는 MTBE의 전환률이 2-메톡시부탄의 전환률보다 큰 조건 하에서 수행하는 것이 바람직하다. 이처럼 간단한 방식으로, 상부 스트림 (II)가 MTBE를 기준으로 하여 1000 ppm (질량 기준) 초과 2-메톡시부탄 (MSBE) 비율을 가질 때조차도 해리 생성물이 C<sub>4</sub>-올레핀 분획을 기준으로 하여 1000 ppm(질량 기준) 미만의 직쇄 부텐 농도를 갖는 것을 보장할 수 있다. 상부 스트림 (II)에 존재하는 MSBE 비율에 의존해서, MSBE 전환률이 MTBE 전환률보다 유의하게, 즉 예를 들어 50% 이상 낮게 되는 조건을 설정하는 것이 필요할 수 있다. 이들 조건은 간단한 예비 시험에 의해 결정할 수 있다.
- <112> 본 발명의 방법의 공정 단계 b)의 주반응은 MTBE가 이소부텐 및 메탄올로 해리하는 것이다. 설정된 MTBE 전환률에 의존해서, 해리 생성물은 바람직하게는 2 내지 43 질량%, 더 바람직하게는 3 내지 25 질량%, 특히 바람직하게는 5 내지 15 질량%의 잔류 MTBE 함량을 갖는 것이 바람직하다. 해리 생성물 (IV)의 메탄올 함량은 바람직하게는 25 내지 37 질량%, 더 바람직하게는 30 내지 37 질량%이다. 해리 생성물의 이소부텐 함량은 바람직하게는 28 내지 61 질량%, 더 바람직하게는 50 내지 60 질량%이다. 이소부텐으로부터 디이소부텐의 생성 및 메탄올이 디메틸 에테르를 생성하는 반응은 부수 반응으로 일어날 수 있다. 공정 단계 b)에 공급되는 출발 물질 (I)에 존재하는 2-메톡시부탄은 어느 것이든 부분 해리되어 직쇄 부텐을 생성할 수 있고, 존재하는 tert-부탄올 (TBA)은 이소부텐 및 물로 해리될 수 있다. 따라서, 특히 디이소부텐, 디메틸 에테르, 직쇄 부텐 및 물이 반응에 의해 생성된 추가 성분으로서 해리 생성물 (IV)에 존재할 수 있다.
- <113> **공정 단계 c)**
- <114> 해리 생성물 혼합물을 추가로 워크업하기 위해, 해리 생성물 (IV)를 추가 증류 단계 c)에서 분별 증류하여 이소부텐 함유 상부 스트림 (V) 및 미반응 MTBE를 포함하는 저부 스트림 (VI)을 얻는다. 공정 단계 c)에서 증류에 의해 해리 생성물 (IV)를 이소부텐 함유 상부 스트림 (V) 및 미반응 MTBE를 포함하는 저부 스트림 (VI)으로 분리하는 것은 1 개 이상의 칼럼, 바람직하게는 정확히 1 개의 증류 칼럼에서 수행한다.
- <115> 공정 단계 c)에서 바람직하게 사용되는 증류 칼럼은 바람직하게는 20 내지 55 개의 이론단, 더 바람직하게는 25 내지 45 개의 이론단, 특히 바람직하게는 30 내지 40 개의 이론단을 갖는다. 환류비는 실현된 이론단 수, 반응기로부터의 유출물의 조성 및 증류물 및 저부 생성물의 요구되는 순도에 의존해서, 바람직하게는 5 미만, 더 바람직하게는 1 미만이다. 칼럼 K2의 운전 압력은 바람직하게는 0.1 내지 2.0 MPa(절대)로 설정할 수 있다. 콤프레서를 사용하지 않기 위해, 칼럼을 공정 단계 b)의 해리 반응기 R이 운전되는 압력보다 더 낮은 압력에서 운전하는 것이 유리할 수 있다. 냉각수로 이소부텐을 냉각할 수 있기 위해서는, 약 0.5 MPa(절대)의 압력이 필요하다. 공정 단계 b)의 해리가 예를 들어 0.65 MPa(절대)에서 수행되면, 공정 단계 c)의 증류 칼럼이 0.55 내지 0.6 MPa(절대)의 압력으로 운전되는 것이 유리할 수 있다. 기화기의 가열은 예를 들어 0.4 MPa 스팀을 사용해서 수행할 수 있다. 저부 생성물 (VI)은 바람직하게는 미반응 MTBE, 메탄올, 및 아마도 디이소부텐 및 2-메톡시부탄과 같은 부산물을 함유한다. 상부 생성물은 바람직하게는 총 상부 생성물을 기준으로 하여 95 질량% 초과 100 질량%의 순도를 갖는 이소부텐이다.
- <116> 공정 단계 c)는 반응 증류 칼럼으로 구성된 1 개 이상의 칼럼에서 수행할 수 있다. 본 발명의 방법의 이 실시태양은 전체 방법에서 MTBE 전환률이 공정 단계 b)에서 반응하지 않은 MTBE의 일부가 공정 단계 c)의 반응 증류 칼럼의 반응부에서 이소부텐 및 메탄올로 해리됨으로써 증가될 수 있다는 이점을 갖는다.
- <117> 반응 증류 칼럼의 반응부의 촉매로는, MTBE 해리에 적당한 모든 촉매를 사용하는 것이 가능하다. 촉매로 산 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 반응 증류 칼럼의 반응부에 사용하기 위한 산 촉매의 특히 바람직한 군은 고체 산성 이온 교환 수지, 특히 술폰산기를 갖는 것들이다. 적당한 산성 이온 교환 수지는 예를 들어 페놀/알데

히드 축합물 또는 방향족 비닐 화합물의 코올리고머의 술폰화에 의해 제조된 것들이다. 코올리고머를 제조하기 위한 방향족 비닐 화합물의 예는 스티렌, 비닐톨루엔, 비닐나프탈렌, 비닐에틸벤젠, 메틸스티렌, 비닐클로로벤젠, 비닐크실렌 및 디비닐벤젠이다. 특히, 스티렌과 디비닐벤젠의 반응에 의해 생성된 코올리고머는 술폰산기를 갖는 이온 교환 수지를 제조하기 위한 전구체로 사용된다. 이 수지는 겔, 마크로기공성 또는 스폰지 형태로 제조될 수 있다. 이들 수지의 성질, 특히 비표면적, 기공도, 안정성, 팽창성 또는 수축성 및 교환능은 제조 방법에 의해 달라질 수 있다.

<118> 이온 교환 수지는 반응 증류 칼럼의 반응부에서 H 형으로 사용될 수 있다. 특히 스티렌-디비닐벤젠 유형의 강산 수지가 다음과 같은 상표명으로 판매되고 있다: 듀올라이트(Duolite) C20, 듀올라이트 C26, 앰버리스트(Amberlyst) 15, 앰버리스트 35, 앰버리스트 46, 앰버라이트(Amberlite) IR-120, 앰버라이트 200, 다우엑스(Dowex) 50, 레위티트(Lewatit) SPC 118, 레위티트 SPC 108, K2611, K2621, OC1501.

<119> 사용되는 이온 교환 수지의 기공 부피는 바람직하게는 0.3 내지 0.9 ml/g, 특히 0.5 내지 0.9 ml/g이다. 수지의 입자 크기는 바람직하게는 0.3 mm 내지 1.5 mm, 더 바람직하게는 0.5 mm 내지 1.0 mm이다. 입자 크기 분포는 상대적으로 좁거나 또는 상대적으로 넓도록 선택될 수 있다. 따라서, 예를 들어, 매우 균일한 입자 크기를 갖는 이온 교환 수지(단분산 수지)를 사용하는 것이 가능하다. 공급된 형태를 기준으로 이온 교환제의 교환능은 바람직하게는 0.7 내지 2.0 eq/l, 특히 1.1 내지 2.0 eq/l이다.

<120> 공정 단계 c)에서 반응 증류 칼럼으로서 임의로 구성된 칼럼의 반응부에서, 촉매는 팩킹(packings), 예를 들어 카타맥스(등록상표)(KataMax®)(EP 0 428 265에 기재됨) 또는 카타팩(등록상표)(KataPak®)(EP 0 396 650 또는 DE 298 07 007.3 U1에 기재됨) 팩킹에 통합될 수 있거나, 또는 형성체 상에 중합될 수 있다(US 5,244,929에 기재됨).

<121> 반응 증류 칼럼은 바람직하게는 촉매 팩킹 위의 순전히 증류 분리가 일어나는 영역을 갖는다. 촉매 팩킹 위의 대역은 5 내지 25 개, 특히 5 내지 15 개의 이론단을 갖는다. 촉매 아래의 분리 대역은 바람직하게는 5 내지 35 개, 더 바람직하게는 5 내지 25 개의 이론단을 포함한다. 반응 증류 칼럼에 도입되는 공급물은 촉매 대역 위 또는 아래에, 바람직하게는 촉매 대역 위에 도입할 수 있다.

<122> 반응 증류에서 MTBE의 이소부텐 및 메탄올로의 전환은 60 내지 140 °C, 더 바람직하게는 80 내지 130 °C, 특히 바람직하게는 90 내지 110 °C의 온도 범위에서 수행하는 것이 바람직하다(이 온도는 촉매가 존재하는 칼럼 영역의 온도임; 저부 온도는 유의하게 더 높을 수 있음).

<123> 반응 증류 칼럼의 운전 압력에 관해서, 원칙적으로는 순수 증류 칼럼인 상기 실시태양의 운전 조건과 유사한 운전 조건을 선택하는 것이 가능하다. 반응 증류 칼럼의 운전 압력을 0.1 내지 1.2 MPa(절대)로 설정하는 것이 바람직하다. 콤프레서를 사용하지 않기 위해, 칼럼을 공정 단계 b)의 해리 반응기 R이 운전되는 압력보다 더 낮은 압력에서 운전하는 것이 유리할 수 있다. 냉각수로 이소부텐을 냉각할 수 있기 위해서는, 약 0.5 MPa(절대)의 압력이 필요하다. 공정 단계 b)의 해리가 예를 들어 0.65 MPa(절대)의 압력에서 수행되면, 공정 단계 c)의 증류 칼럼이 0.55 내지 0.6 MPa(절대)의 압력에서 운전되는 것이 유리할 수 있다. 기화기는 예를 들어 스팀을 사용해서 가열될 수 있다.

<124> 칼럼의 촉매 팩킹의 수력학적(hydraulic) 로딩은 바람직하게는 그의 범람점(flooding point) 로딩의 10 내지 110 %, 더 바람직하게는 20 내지 70 %이다. 본 발명의 목적상, 증류 칼럼의 수력학적 로딩은 상행 증기 스트림 및 하행 액체 스트림에 의한 칼럼 횡단면의 균일한 수동력학적(hydrodynamic) 로딩이다. 로딩 상한은 상행 증기 스트림에 의한 환류 액체의 연행 또는 역류의 결과로 그보다 크면 분리 작용이 감소하는 증기 및 환류 액체에 의한 최대 로딩이다. 로딩 하한은 칼럼, 예를 들어 트레이의 불규칙적 흐름 또는 공운전(empty running)의 결과로 그보다 작으면 분리 작용이 감소하거나 또는 실패하는 최소 로딩이다(바우크/뮐러(Vauck/Mueller. "Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik", p. 626, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).

<125> 공정 단계 c)의 칼럼이 반응 증류 칼럼으로서 구성될 때, 얻은 저부 생성물 (VI)은 마찬가지로 미반응 MTBE 및 메탄올, 및 아마도 디이소부텐 및 2-메톡시부탄과 같은 부산물을 함유하는 것이 바람직하다. 상부 생성물은 바람직하게는 95 질량% 초과인 순도를 갖는 이소부텐을 포함하는 것이 바람직하다.

<126> 공정 단계 c)에서 얻어지고 바람직하게는 95 질량% 초과인 이소부텐을 포함하는 상부 생성물 (V)는 상업적 생성물로 직접 사용될 수 있거나 또는 더 정제될 수 있다.

<127> 이소부텐은 메탄올과 최소 비점 공비물을 형성하기 때문에, 공정 단계 c)에서 얻은 상부 생성물 (V)는 주생성물

인 이소부텐 뿐만 아니라 특히 메탄올도 함유한다. 상부 생성물 (V)에 존재할 수 있는 추가 성분들은 예를 들어 메탄올의 축합에 의해 생성될 수 있는 디메틸 에테르, 및 예를 들어 2-메톡시부탄의 분해에 의해 생성될 수 있는 직쇄 부텐(1-부텐, 시스-2-부텐, 트랜스-2-부텐), 및 물이다.

<128> 임의로, 증류 칼럼 또는 반응 증류 칼럼 상의 응축기를 부분 응축기로서 운전함으로써 공정 단계 c)에서 상부 생성물로부터 디메틸 에테르의 일부를 분리 제거할 수 있다. 상부 생성물에 존재하는 C<sub>4</sub> 분획은 여기에서 응축될 수 있고, 상부 생성물 (V)에 존재하는 디메틸 에테르는 기체 형태로 빼낼 수 있다.

<129> 직쇄 부텐의 생성은 공정 단계 a)에서 2-메톡시부탄의 완전 제거에 의해 피할 수 있다. 그러나, 공정 단계 a)에서의 증류 비용을 제한하기 위해, 스트림 (II)에 낮은 농도의 2-메톡시부탄을 허용하는 것이 유리할 수 있다. 이것은 특히, 스트림 (V) 중의 직쇄 부텐 대 이소부텐의 비가 스트림 (II) 중의 2-메톡시부탄 대 MTBE의 비보다 작도록 2-메톡시부탄보다 더 빠르게 MTBE를 분해하는 촉매가 공정 단계 b)에서 사용될 때 가능하다. 따라서, 직쇄 부텐에 관해서 요구되는 이소부텐의 품질은 공정 단계 a)의 칼럼에서의 증류 제어 및 MTBE의 전환 정도(단일 패스)에 의해 설정될 수 있다.

<130> 공정 단계 c)에서 얻은 상부 생성물 (V)의 직쇄 부텐의 함량은 C<sub>4</sub>-올레핀 분획을 기준으로 하여 바람직하게는 10000 ppm(질량 기준) 미만, 더 바람직하게는 5000 ppm(질량 기준) 미만, 특히 바람직하게는 1000 ppm(질량 기준) 미만이다. C<sub>4</sub>-올레핀 분획을 기준으로 한 상부 생성물 (V)의 1-부텐 함량은 바람직하게는 5000 ppm(질량 기준) 미만, 더 바람직하게는 1000 ppm(질량 기준) 미만, 특히 바람직하게는 500 ppm(질량 기준) 미만이다. 2-부텐의 함량(2 종류의 2-부텐의 합)은 마찬가지로 C<sub>4</sub>-올레핀 분획을 기준으로 하여 바람직하게는 5000 ppm(질량 기준) 미만, 더 바람직하게는 2000 ppm(질량 기준) 미만, 특히 바람직하게는 500 ppm(질량 기준) 미만이다.

<131> **공정 단계 d) 및 e)**

<132> 공정 단계 c)에서 얻은 저부 생성물 (VI)은 공정 단계 b)에서 반응하지 않은 MTBE 및 MTBE 해리에서 생성된 메탄올의 대부분을 함유한다. 부산물, 예를 들어 디이소부텐 및/또는 2-메톡시부탄도 저부 생성물에 존재할 수 있다.

<133> 공정 단계 c)에서 얻은 저부 스트림 (VI)은 공정 단계 d)에서 증류에 의해 메탄올 함유 저부 스트림 (VII) 및 MTBE 함유 상부 스트림 (VIII)로 분리된다. 증류에 의한 분리는 매우 순수한 메탄올이 저부 생성물 (VII)로 얻어지고 MTBE가 상부 생성물 (VIII)의 99% 초과를 이루게 되는 조건 하에서 수행하는 것이 바람직하다. 상부 생성물 VIII은 공정 단계 a)(도 1 또는 도 2 참조)로 재순환된다.

<134> 하기 표 1은 0.1 MPa(절대)에서의 순수 물질 MTBE, 2-메톡시부탄, 메탄올, tert-부탄올 및 디이소부텐의 비점을 나타낸다. 2 개의 이성질체로서 생성되는 디이소부텐의 경우, 2,4,4-트리메틸펜트-1-엔의 비점을 예로 제공하였다. 비점은 MTBE, 2-메톡시부탄, 메탄올, tert-부탄올 및 디이소부텐의 순으로 높다는 것을 알 수 있다. 그러나, MTBE, 2-메톡시부탄 및 디이소부텐 성분들이 동시에 메탄올과 최소 비점 공비물을 생성한다. 이들 공비물의 비점 및 조성도 마찬가지로 표 1에 나타내었고, 공비물은 정상 상태 시뮬레이션 프로그램 애스펜 플러스(ASPEN Plus)(버전 12.1, 애스펜테크(AspenTech)로부터 입수)를 이용해서 프로퍼티 메서드(Property Method) "UNIFAC-DMD"(J. Gmehling, J. Li, 및 M. Schiller, Ind. Eng. Chem. Res. 32,(1993), pp. 178-193)에 의해 계산된 것이다. 이들 경계 조건 하에서, MTBE-메탄올 공비물이 그 계에서 최저 비점 물질이고, 공정 단계 d)에서 사용되는 칼럼에서 상부 생성물로 얻을 수 있다. 그러나, 거의 순수한 메탄올을 저부 생성물로 얻고자 하는 경우에는, 2-메톡시부탄-메탄올 및 디이소부텐-메탄올 공비물이 추가로 상부에서 증류 제거되어야 한다. 저부 생성물에 남는 유일한 부수 성분은 표 1에 나타내지 않은 물 및 중요한 생성물인 메탄올을 제외한 tert-부탄올이다.

**표 1**

<135>

0.1 MPa(절대)에서 순수 물질 및 메탄올과의 공비물의 비점(공비물은 프로퍼티 메서드(Property Method) "UNIFAC-DMD"로 계산됨)		
	비점 (°C)	조성(질량%)
MTBE + 메탄올 공비물	50.50	MTBE/메탄올 86.22/13.78
2-메톡시부탄 + 메탄올 공비물	54.06	2-메톡시부탄/메탄올 80.40/19.60
순수 MTBE	54.64	-

메탄올 + 디이소부텐 공비물	59.22	메탄올/디이소부텐	47.84/52.16
순수 2-메톡시부탄	60.77	-	
순수 메탄올	64.19	-	
순수 tert-부탄올	82.14	-	
순수 디이소부텐	101.06	-	

- <136> 공정 단계 d)에서 저부 스트림 (VI)의 분별 증류는 1 개의 칼럼, 바람직하게는 정확히 1 개의 증류 칼럼에서 수행한다. 공정 단계 c)에서 바람직하게 사용되는 증류 칼럼은 20 내지 75 개의 이론단, 더 바람직하게는 30 내지 65 개의 이론단, 특히 바람직하게는 35 내지 50 개의 이론단을 갖는다. 공정 단계 d)의 칼럼은 실현된 이론단 수 및 공정 단계 b)에서 달성된 MTBE 전환률에 의존해서, 10 미만, 바람직하게는 0.5 내지 5의 환류비로 운전되는 것이 유리할 수 있다. 본 발명에 따르는 공정 단계 d)에서 칼럼의 운전 압력은 바람직하게는 0.05 내지 1 MPa(절대), 더 바람직하게는 0.1 내지 0.3 MPa(절대)의 범위의 값으로 설정할 수 있다. 칼럼은 예를 들어 0.4 MPa 스팀을 이용하여 가열할 수 있다. 응축은 선택된 운전 압력에 의존해서, 냉각 염수, 냉각수 또는 공기에 의해 수행될 수 있다.
- <137> 공정 단계 d)에서 생성된 저부 생성물은 바람직하게는 99 질량%의 메탄올을 함유한다. 저부 생성물의 TBA 함량은 바람직하게는 500 내지 2000 ppm(질량 기준)이고, 물 함량은 바람직하게는 0.5 내지 0.8 질량 %이다. 따라서, 메탄올은 그것이 상업적 생성물로서 적당하고 통례적인 산업적 합성, 예를 들어 에스테르화 또는 에테르화에 사용될 수 있기에 충분한 높은 순도를 갖는다. 그러나, 필요하다면, 메탄올은 또한 추가 증류 단계에서 훨씬 더 높은 순도로 농축될 수 있다.
- <138> 공정 단계 d)의 증류에서 얻은 상부 생성물 (VIII)은 공정 단계 e)에서 공정 단계 a)로 재순환된다. 상부 생성물은 바람직하게는 공급물 MTBE와 혼합되어 MTBE 스트림 (I)을 생성하고, 이것은 공정 단계 a)에서 출발 스트림으로 사용된다. 상부 생성물 (VIII)은 실질적으로 공급물 스트림 (VI)에 존재하는 MTBE, 2-메톡시부탄 및 디이소부텐을 함유한다. 메탄올 함량은 20 내지 30 질량 % 범위로 다양할 수 있다. 공정 단계 a)에서, 디이소부텐 및 아마도 또한 2-메톡시부탄은 상기한 바와 같이 저부 생성물을 거쳐서 분리 제거되어 공정으로부터 방출될 수 있다.
- <139> **공정 단계 f) 이소부텐 워크업**
- <140> 상업용 이소부텐 등급은 보통은 메탄올이 거의 없다. 메탄올은 공지 방법, 예를 들어 추출에 의해 공정 단계 c)에서 얻은 스트림 (V)로부터 분리 제거될 수 있다. 스트림 (V)로부터 메탄올 추출은 예를 들어 물 또는 수용액을 추출제로 사용해서 예를 들어 추출 칼럼에서 수행할 수 있다. 추출은 바람직하게는 4 내지 16 개의 이론단을 갖는 추출 칼럼에서 물 또는 수용액을 사용해서 수행하는 것이 바람직하다. 추출제는 추출 칼럼을 통해서 추출될 스트림에 대해 반대 방향으로 흐르는 것이 바람직하다. 추출은 바람직하게는 15 내지 50 °C, 더 바람직하게는 25 내지 40 °C의 온도에서 수행한다. 예를 들어, 6 개 초과인 이론단을 갖는 추출 칼럼이 사용되고 0.9 MPa(절대)의 압력 및 40 °C의 온도로 운전할 때, 99 질량 % 초과인 이소부텐 함량을 갖는 물로 포화된 이소부텐을 얻을 수 있다.
- <141> 추출에서 얻은 메탄올 함유 물 추출물은 증류에 의해 물 및 메탄올로 분리될 수 있다. 물은 추출제로서 추출 스테이지로 재순환될 수 있다. 메탄올은 통례적인 산업적 합성, 예를 들어 에스테르화 또는 에테르화에 이용될 수 있다.
- <142> 추출 칼럼으로부터의 축축한 이소부텐 스트림을 추가의 증류 칼럼에서 물 제거 및 임의로 디메틸 에테르 제거에 의해 워크업해서 건조 이소부텐을 얻을 수 있다. 건조 이소부텐은 여기에서 저부 생성물로 얻어진다. 칼럼 꼭대기의 응축 시스템에서, 상 분리 후, 물은 액체 형태로 빼낼 수 있고, 디메틸 에테르는 기체 형태로 빼낼 수 있다. 건조에 바람직하게 사용되는 증류 칼럼은 바람직하게는 30 내지 80 개의 이론단, 바람직하게는 40 내지 65 개의 이론단을 갖는다. 환류비는 실현된 이론단 수 및 이소부텐의 요구되는 순도에 의존해서, 바람직하게는 60 미만, 더 바람직하게는 40 미만이다. 칼럼 K2의 운전 압력은 바람직하게는 0.1 내지 2.0 MPa(절대)으로 설정될 수 있다.
- <143> 추출 및 증류에 의한 이소부텐의 워크업은 예를 들어 DE 102 38 370에 상세히 기재되어 있다. 바람직하게는 공정 단계 c)에서 얻은 이소부텐 함유 상부 스트림 (V)로부터 추출에 의해 메탄올을 분리하고, 디메틸 에테르 및 필요에 따라, 물은 공정 단계 f)에서 추출된 이소부텐으로부터 증류에 의해 분리한다.

<144> 이러한 방법으로 얻은 이소부텐은 예를 들어 하기 표 2에 나타낸 조성을 갖는다.

**표 2**

<145>

산업적 이소부텐의 대표적 조성	
질량 비율 [kg/kg]	
C <sub>3</sub> -탄화수소	<0.000100
부탄	<0.001000
이소부텐	>0.999000
1-부텐/2-부텐	<0.001000
메탄올	<0.000030
C <sub>5</sub> -탄화수소	<0.000500
물	<0.000050

<146> 그러나, 순도 요건에 따라 필요하다면, 더 낮은 농도의 부수 성분들도 고려될 수 있다.

<147> 본 발명의 방법에 의해 제조된 이소부텐은 예를 들어 염화메탈릴, 메탈릴술포네이트, 메타크릴산 또는 메틸 메타크릴레이트의 제조에 이용될 수 있다. 특히, 메탄올 및 이소부텐 둘 모두 해리 생성물로부터 분리 제거되고 메탄올 및 이소부텐 둘 모두 메틸 메타크릴레이트 제조에 이용되는 것이 유리할 수 있다. 이러한 메틸 메타크릴레이트 제조 방법은 예를 들어 EP 1 254 887에 기재되어 있고, 이 문헌은 명확히 본원에 **혼합**한다.

<148> 출발 물질

<149> 상이한 품질의 MTBE가 공정 단계 a)에서 MTBE 함유 스트림 (I)로 사용될 수 있다. 특히, 다양한 품질의 산업적 MTBE, 또는 산업적 MTBE 및 메탄올의 혼합물을 스트림 (I)로 사용하는 것이 가능하다. 산업적 MTBE(연료 등급)가 바람직한 출발 물질이다. 표 3은 예를 들어 옥세노 올레핀케미 게엠베하(OXENO Olefinchemie GmbH)로부터의 산업적 MTBE의 전형적인 조성을 보여준다.

**표 3**

<150>

옥세노로부터의 산업적 MTBE(연료 등급)의 전형적인 조성	
질량비(kg/kg)	
1-부텐/2-부텐	0.001000
펜탄	0.001500
MTBE	0.978000
2-메톡시부탄	0.003000
메탄올	0.008500
tert-부탄올	0.003000
물	0.000050
다이소부텐	0.003300

<151> 산업적 MTBE는 다중 불포화 탄화수소가 대부분 제거된 C<sub>4</sub>-탄화수소 혼합물, 예를 들어 라피네이트 I 또는 선택적으로 수소화된 크래킹 C<sub>4</sub>를 메탄올과 반응시킴으로써 공지 방법에 의해 제조할 수 있다. MTBE 제조 방법은 예를 들어 DE 101 02 062에 기재되어 있다.

<152> 본 발명의 방법에서는, 산업적 MTBE, 및 증류에 의해 분리 제거된 해리 생성물 (IV)의 하위 스트림의 혼합물을 스트림 (I)로 사용한다. 여기서, 하위 스트림은 공정 단계 d)에서 저부 생성물 (VI)의 분별 증류에 의해 얻은 스트림(VIII)이다.

<153> 본 발명의 방법에서는 임의 공정 단계 g)에서 MTBE 함유 스트림 Ia로부터 저비점 물질을 제거함으로써 전부 또는 일부 얻은 MTBE 함유 스트림을 스트림 (I)로 사용하는 것이 유리할 수 있다.

<154> 저비점 물질의 제거는 MTBE 함유 스트림 Ia가 예를 들어 C<sub>4</sub>- 또는 C<sub>5</sub>-탄화수소를 포함할 때 특히 유리할 수

있다. 임의 공정 단계 g)에서 스트림 Ia로부터 저비점 물질의 분리는 바람직하게는 증류 칼럼에서 수행할 수 있다. 증류 칼럼은 저비점 물질이 상부 생성물로서 분리 제거될 수 있도록 운전되는 것이 바람직하다.

- <155> 공정 단계 g)는 30 내지 75 개의 이론단, 바람직하게는 40 내지 65 개의 이론단, 특히 바람직하게는 40 내지 55 개의 이론단을 갖는 증류 칼럼에서 수행하는 것이 바람직하다. 칼럼은 실현된 이론단 수, 사용된 MTBE의 조성 및 C<sub>4</sub>- 및 C<sub>5</sub>-탄화수소의 요구되는 순도에 의존해서, 150 내지 350, 특히 200 내지 300의 환류비로 운전되는 것이 바람직하다. 임의의 공정 단계 g)에서 칼럼은 0.2 내지 0.6 MPa(절대), 더 바람직하게는 0.3 내지 0.4 MPa(절대)의 압력으로 운전되는 것이 바람직하다. 칼럼은 예를 들어 스팀을 사용해서 가열할 수 있다. 응축은 선택된 운전 압력에 의존해서, 냉각 염수, 냉각수 또는 공기에 의해 수행할 수 있다. 칼럼 꼭대기로부터의 증기는 상부 생성물 IX를 액체 또는 증기 형태로 빼낼 수 있도록 완전히 또는 부분적으로만 응축될 수 있다. 상부 생성물 IX는 열로 이용될 수 있거나 또는 합성 기체 플랜트의 출발 물질로 사용될 수 있다.
- <156> 도 1 또는 도 2에서 K1, K2 및 K3으로 표시된 칼럼과 같은 칼럼이 본 발명의 방법에 사용되면, 이들에 트레이, 회전 내장재, 불규칙 베드 및/또는 규칙적 팩킹과 같은 내장재가 제공될 수 있다.
- <157> 칼럼 트레이의 경우, 예를 들어 다음 유형이 이용될 수 있다:
- <158> 트레이 플레이트에 홀 또는 슬릿을 갖는 트레이;
- <159> 버블 캡, 커버 또는 후드로 덮여진 목 부분 또는 굴뚝을 갖는 트레이;
- <160> 이동가능 밸브로 덮여진 홀을 트레이 플레이트에 가지는 트레이;
- <161> 특수 구조를 갖는 트레이.
- <162> 회전 내장재를 갖는 칼럼에서, 환류 액체는 예를 들어 회전 깔대기에 의해 분무될 수 있거나, 또는 로터에 의해 가열된 관 벽에 필름으로서 퍼 바를 수 있다.
- <163> 상기한 바와 같이, 다양한 팩킹 요소의 불규칙적 베드를 갖는 칼럼이 본 발명의 방법에 사용될 수 있다. 팩킹 요소는 거의 모든 물질, 특히 스틸, 스테인리스 스틸, 구리, 탄소, 석기, 자기, 유리 또는 플라스틱을 포함할 수 있고, 폭넓고 다양한 형상, 특히 구체, 매끄러운 또는 윤곽이 있는(profiled) 표면을 갖는 고리, 내부 버팀 목 또는 개구를 벽을 통해 갖는 고리, 와이어 메쉬, 안장 모양 및 나선형을 가질 수 있다.
- <164> 규칙적/질서 있는 기하를 갖는 팩킹은 예를 들어 금속 시트 또는 메쉬를 포함할 수 있다. 이러한 팩킹의 예는 금속 또는 플라스틱으로 제조된 술저(Sulzer) 메쉬 팩킹 BX, 시트 금속으로 제조된 술저 라멜라 팩킹 멜라팩(Mellapak), 멜라-팩플러스(Mella-pakPlus)와 같은 술저로부터의 고성능 팩킹, 술저의 구조화된 팩킹 옵티플로우(Optiflow), 몬츠(Montz)의 구조화된 팩킹(BSH) 및 구에니(Kuehni)의 구조화된 팩킹 롬보팩(Rombopak)이다.
- <165> 본 발명을 이하에서 도 1 및 도 2와 관련해서 예시하고, 본 발명은 예로 나타낸 실시태양에 제한되지 않는다.
- <166> 본 발명의 방법을 수행할 수 있는 플랜트의 한 실시태양의 블록 다이어그램을 도 1에 나타내었다. MTBE 함유 공급물 스트림 (I)이 재순환 스트림 (VIII)과 혼합되고, 공정 단계 a)에서 칼럼 K1에서 공정 단계 a)으로 MTBE의 비점보다 더 높은 비점을 갖는 부수 성분, 예를 들어 디이소부텐 및 2-메톡시부탄을 함유하는 저부 생성물 (III) 및 MTBE 함유 상부 생성물 (II)로 분리된다. 상부 생성물 (II)에 존재하는 MTBE는 공정 단계 b)에서 반응기 R에서 대부분 이소부텐 및 메탄올로 해리된다. 공정 단계 b)에서 반응기 R에서 얻은 해리 생성물 (IV)는 공정 단계 c)에서 칼럼 K2에서 분별 증류되어 메탄올 및 아마도 디메틸 에테르를 함유하는 이소부텐 함유 혼합물 (V) 및 미반응 MTBE, 메탄올 및 부수 성분들을 함유하는 저부 생성물 (VI)을 제공한다. 공정 단계 c)로부터의 저부 생성물 (VI)은 공정 단계 d)에서 칼럼 K4에서 특히 메탄올을 포함하는 저부 생성물 (VII) 및 MTBE 함유 상부 생성물 (VIII)로 분리되고, 공정 단계 e)에서 상부 생성물 (VIII)은 공정 단계 a)로 재순환된다. 칼럼 K2는 임의로 반응 증류 칼럼으로 구성될 수 있다.
- <167> 본 발명의 방법을 수행할 수 있는 플랜트의 추가 실시태양의 블록다이어그램을 도 2에 나타내었다. 도 2의 실시태양은 공급물 MTBE Ia가 예비 칼럼 K3에서 C<sub>4</sub>- 및 C<sub>5</sub>-탄화수소와 같은 저비점 물질을 포함하는 상부 생성물 (IX) 및 저비점 물질이 없고 재순환 스트림 (VIII)과 혼합되어 칼럼 K1으로 공급되는 MTBE 함유 스트림 (I)로 분리된다는 점에서 도 1의 실시태양과 상이하다.
- <168> 다음 실시예는 상세한 설명 및 특허 청구 범위에서 정의된 본 발명의 범위를 제한하지 않고 본 발명을

예시한다.

<169> **실시예**

<170> **실시예 a: 알루미늄오실리케이트 형상체(shaped body)의 제조**

<171> 먼저, 500 g의 알루미늄오실리케이트 분말(제조사: 그레이스 데이비슨(Grace Davison), 등급 : 데이비캣(Davicat) 0 701, 공식적 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량: 13 질량%, 공식적 SiO<sub>2</sub> 함량: 76 질량%, 공식적 Na<sub>2</sub>O 함량: 0.1 질량%, 850 °C 작열 감량 : 약 11%), 363 g의 디스퍼달 겔(공식적 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량: 15.6%)(사술 도이칠란트 케엠베하로부터 입수한 공식적 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량 77 질량%의 보에마이트인 디스퍼달 197g을 1.28 질량% 수성 질산 803g에 넣어 교반한 후, 생성된 겔이 계속적으로 전단되어 유체 상태로 유지되도록 덮인 용기에서 60 °C에서 3 시간 동안 격렬하게 교반하고, 겔을 실온으로 냉각시키고, 물이 증발되었으면 증발된 물을 보충함으로써 연음), 및 370 g의 탈이온수를 아이리치로부터 입수한 고강도 혼합기에서 서로 철저히 혼합하였다. 이어서, 아이리치로부터의 고강도 혼합기에서 펠렛화를 수행하여 30 - 40 분에 걸쳐서 직경 약 1 내지 3 mm의 균일한 둥근 펠렛들을 얻었다. 먼저, 축축한 펠렛을 공기 스트림에서 120 °C에서 건조시키고, 이어서 2 K/분으로 550 °C까지 가열하고, 이 온도에서 10 시간 동안 공기 스트림에서 하소하였다. 이러한 방법으로 제조된 알루미늄오실리케이트 펠렛은 공식적으로 76 질량%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 24 질량%의 SiO<sub>2</sub>를 함유하였다. 게다가, 제조된 촉매는 0.12 질량%의 나트륨 화합물(산화나트륨으로 계산됨)을 함유하였다. 알루미늄오실리케이트 펠렛의 조성은 출발 물질의 양 및 조성으로부터 계산하였다. 알루미늄오실리케이트 펠렛은 상기 시클로헥산 방법으로 결정한 기공 부피가 1.15 ml/g이었다.

<172> **실시예 b : 형상화된 촉매의 제조(본 발명에 따름)**

<173> 4.7 질량%의 마그네슘 함량을 갖는 합침 용액을 탈이온수 및 질산마그네슘 옥수화물로부터 제조하였다. 이 용액의 pH는 5.1이었다. 실시예 1에서 제조한 알루미늄오실리케이트 지지체의 체 분획(직경: 1.0 mm - 2.8 mm)을 진공 함침에 의해 질산마그네슘 산성 용액으로 함침시켰다. 이 목적을 위해, 펠렛을 유리관에 넣고, 유리관을 약 30분 동안 배기하였다(약 25 hPa의 물 펌프 진공). 이어서, 합침 용액을 바닥으로부터 고체 베드의 윗표면 위로 흡인시켰다. 약 15분의 접촉 시간 후, 지지체에 의해 흡수되지 않은 용액을 배출시켰다. 축축한 펠렛을 먼저 공기 스트림에서 140 °C에서 일정 중량이 될 때까지 건조시키고, 이어서 3 K/분으로 450 °C까지 가열하고, 이 온도에서 12 시간 동안 하소하였다. 생성된 촉매는 공식적으로 68 질량%의 이산화규소, 21 질량%의 산화알루미늄 및 11 질량%의 산화마그네슘을 포함하였다. 게다가, 제조된 촉매는 0.11 질량%의 나트륨 화합물(산화나트륨으로 계산됨)을 함유하였다. 촉매의 조성을 출발 물질 및 배출된 합침 용액의 양 및 조성으로부터 계산하였다. 나트륨의 양은 실시예 1에서 사용된 알루미늄오실리케이트의 한 구성요소였다. 상기 시클로헥산 방법에 의해 결정된 기공 부피는 1.1 ml/g이었다.

<174> 이하의 실시예 계산은 정상 상태 시뮬레이션 프로그램 에스펜 플러스(버전 12.1, 에스펜테크로부터 입수)를 이용하여 수행하였다. 투명하고 재현성 있는 데이터를 얻기 위해 일반적으로 입수가 가능한 물질 데이터만 사용하였다. 게다가, 모든 별법에서 반응 증류를 이용할 필요가 없었다. 이러한 단순화 때문에 당업계 숙련자가 계산을 재현하는 것이 쉽게 가능하다. 사용된 방법들은 산업 플랜트 설계를 위한 충분한 정확도를 갖지는 않을지라도, 배열들 사이의 정성적 차이는 정확하게 결정한다. 나타낸 모든 별법에서, MTBE 전환율은 반응 증류 이용에 의해 증가될 수 있다.

<175> 프로퍼티 메서드(Property Method) "UNIFAC-DMD"(제이. 그멜링(J. Gmehling), 제이.리(J.Li) 및 엠.쉴러(M.Schiller), Ind. Eng. Chem. Res. 32,(1993), pp. 178-193)를 실시예에서 이용하였다. 각 경우에서, 모델링은 반응기 R의 반응기 부피 100 l를 기준으로 하고, 공식적으로 산화마그네슘, 산화알루미늄 및 산화규소를 포함하는 실시예 a 및 b에 기재된 바와 같이 제조된 촉매로 채운다고 가정하였다.

<176> 반응기 모델링을 위해, 이 촉매를 사용해서 포괄적 실험으로 측정된 데이터에 기반을 둔 동력학적 반응기 모델을 계산에 이용하였다. 따라서, 반응기 모델링에서 가정한 반응 온도도 실시예에 보고하였다. 반응 스테이지의 유입 및 유출 스트림의 조성도 각 경우마다 보고하였기 때문에, 당업계 숙련자는 규정된 전환율을 갖는 반응기를 재현함으로써, 동력학에 대한 정확한 방정식을 알지 못해도 실시예의 계산을 반복할 수 있다. 반응기 압력은 모든 실시예에서 0.8 MPa(절대)이다. **실시예 1**

<177> 실시예 1은 도 1에 나타낸 별법에 상응한다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 표 4에 나타낸 조성을 갖는 100 kg/h의 MTBE 스트림 (I)(공급물 MTBE)(전형적인 연료 MTBE, 표 1 참조)이 MTBE 해리 플랜트에 도입되는 공급물이라고 가정하였다. 이 실시예에서는 이소부텐 생성물 중의 상대적으로 높은 농도의 직쇄 부텐, 포화 C<sub>4</sub>-탄화수소 및

C<sub>5</sub>-탄화수소가 문제가 되지 않는다고 가정하기 때문에, 도 2에 나타난 칼럼 K3를 생략할 수 있고, 칼럼 K1을 디이소부텐 제거를 위해서만 이용할 수 있었다.

표 4

<178>

실시에 1의 MTBE 해리 플랜트에 도입되는 가정된 MTBE 유입 스트림의 조성	
	공급물 MTBE (I)
질량 흐름[kg/h]	100.00
질량 비율 [kg/kg]	
디메틸 에테르	
이소부텐	
1-부텐/2-부텐	0.001000
C <sub>5</sub> -탄화수소	0.001500
MTBE	0.979650
2-메톡시부탄	0.003000
메탄올	0.008500
tert-부탄올	0.003000
물	0.000050
디이소부텐	0.003300

<179>

공급물 MTBE (I)을 재순환 스트림 (VIII)과 혼합해서 MTBE 스트림을 생성하고, 이것을 칼럼 K1에 공급물로 도입하였다. 재순환 스트림 (VIII)은 칼럼 K4로부터의 증류물 스트림이고, 이 스트림은 반응기 (R)에서 반응하지 않은 MTBE 전부, 부수 성분인 디이소부텐 및 2-메톡시부탄 및 메탄올을 함유하였다. 재순환 스트림 (VIII) 및 혼합에 의해 얻은 칼럼 K1으로 도입되는 공급물 스트림의 가정된 조성을 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

<180>

실시에 1의 재순환 스트림 (VIII) 및 칼럼 K1에 도입되는 공급물 스트림의 조성		
	재순환 스트림 (VIII)	K1에 도입되는 공급물
질량 흐름[kg/h]	15.64	115.64
질량 비율 [kg/kg]		
디메틸 에테르	0.000051	0.000007
이소부텐	0.003168	0.000428
1-부텐/2-부텐	0.000161	0.000887
C <sub>5</sub> -탄화수소	0.010212	0.002678
MTBE	0.695113	0.941171
2-메톡시부탄	0.063845	0.011228
메탄올	0.222966	0.037503
tert-부탄올	0.000007	0.002595
물	0.000086	0.000055
디이소부텐	0.004391	0.003448

<181>

실시에 1에서 칼럼 K1의 분리 임무는 디이소부텐 제거이다. 칼럼은 52 개의 이론단을 가졌고, 1.2의 환류비 및 0.95 MPa(절대)로 운전하였다. 공급물 스트림을 꼭대기로부터 계수하여 30번째 단 위로 도입하였다. 꼭대기의 온도는 140.7 °C이고, 저부의 온도는 181.2 °C이었다. 디이소부텐이 없는 기체 분획(표 6 참조)을 상부 생성물 (II)로서 얻었다. MTBE 함량은 약 94.5 질량%이었다. 상기한 바와 같이, 분리시키고자 하는 것이 특히 디이소부텐이기 때문에, 인식할 수 있는 양, 즉 약 1.1 질량%의 2-메톡시부탄이 여전히 존재하였다. 저부 생성물 (III)의 MTBE 함량은 24 질량%이었다. 저부 생성물의 MTBE 함량은 환류비 및/또는 분리능(separation power)을 증가시킴으로써 감소시킬 수 있었다.

표 6

<182>

실시에 1의 칼럼 K1으로부터의 증류물 스트림 (II) 및 저부 스트림 (III)의 조성		
	K1으로부터의 증류물(II)	K1으로부터의 저부 생성물(III)
질량 흐름[kg/h]	115.09	0.55
질량 비율 [kg/kg]		
디메틸 에테르	0.000007	
이소부텐	0.000430	
1-부텐/2-부텐	0.000891	
C <sub>5</sub> -탄화수소	0.002691	
MTBE	0.944511	0.240000
2-메톡시부탄	0.011125	0.032960
메탄올	0.037682	
tert-부탄올	0.002607	0.000055
물	0.000055	
다이소부텐		0.726985

<183>

칼럼 K1으로부터의 증류물 스트림 (II)를 반응 온도로 추가 가열한 후 반응기 (R)로 공급하였다. 반응기는 285 °C 및 0.85 MPa(절대)으로 운전하였다. 이 반응 조건 하에서, 약 90%의 MTBE 전환률을 얻었고, 2-메톡시부탄의 전환률은 약 22%이었다. 반응기 유출물(IV)의 조성을 하기 표 7에 나타내었다.

표 7

<184>

실시에 1의 반응기 유출물 (IV) 및 칼럼 K2로부터의 증류물 스트림 (V) 및 저부 스트림 (VI)의 조성			
	반응기 유출물 (IV)	K2로부터의 증류물(V)	K2로부터의 저부 생성물(VI)
질량 흐름[kg/h]	115.09	65.55	49.54
질량 비율 [kg/kg]			
디메틸 에테르	0.002811	0.004923	0.000016
이소부텐	0.542440	0.951678	0.001000
1-부텐/2-부텐	0.002449	0.004261	0.000051
C <sub>5</sub> -탄화수소	0.002691	0.002289	0.003223
MTBE	0.094451	0.000001	0.219413
2-메톡시부탄	0.008677		0.020158
메탄올	0.343666	0.036580	0.749953
tert-부탄올	0.000574		0.001333
물	0.001646	0.000269	0.003468
다이소부텐	0.000597		0.001386

<185>

반응기 유출물 (IV)를 부분 응축시키고, 2-상 혼합물로서 칼럼 K2에 공급하였다. 칼럼은 42 개의 이론단을 가졌고, 0.3의 환류비 및 0.65 MPa(절대)의 압력으로 운전하였다. 공급물 스트림을 꼭대기로부터 계수하여 28번째 단 위로 도입하였다. 꼭대기의 온도는 51.5 °C이고, 저부의 온도는 114.9 °C이었다. 상부 생성물 (V)는 95 질량% 초과인 이소부텐 순도를 갖는 이소부텐이었다(표 7 참조). 2-메톡시부탄이 칼럼 K1에서 아주 적은 정도로 제거되기 때문에, 2-메톡시부탄의 헤리에 의해 생성된 직쇄 부텐의 함량은 약 4300 ppm(질량 기준)이었고, 따라서 상대적으로 높지만, 여전히 5000 ppm(질량 기준) 미만이었다. 따라서, 이소부텐 생성물은 이 농도의 직쇄 부텐이 방해가 되지 않는 많은 산업적 합성에 이용할 수 있다. 필요하다면, 메탄올을 물로 추출하여 제거할 수 있고, 잔류 물 및 디메틸 에테르는 후속 증류에 의해 제거할 수 있다.

<186>

칼럼 K2로부터의 저부 생성물 (VI)은 주로 미반응 MTBE (약 22 질량%) 및 메탄올 (약 75 질량%)를 포함하였다. 게다가, 특히 미반응 2-메톡시부탄, tert-부탄올, 물, 및 반응에 의해 생성된 다이소부텐이 존재하였다. 이 스트림을 칼럼 K4로 공급하였다.

표 8

<187>

실시에 1의 칼럼 K4로부터의 저부 스트림 (VII)의 조성	
	K4로부터의 저부 생성물(VII)
질량 흐름[kg/h]	33.90
질량 비율 [kg/kg]	
디메틸 에테르	
이소부텐	
1-부텐/2-부텐	
C <sub>5</sub> -탄화수소	
MTBE	
2-메톡시부탄	
메탄올	0.993028
tert-부탄올	0.001944
물	0.005028
디이소부텐	

<188>

칼럼 K4는 35 개의 이론단을 가졌고, 2.8의 환류비 및 0.15 MPa(절대)의 압력으로 운전하였다. 공급물 스트림은 꼭대기로부터 계수하여 10번째 단 위로 도입하였다. 꼭대기의 온도는 60.8 °C 이고, 저부의 온도는 75.0 °C 이었다. 저부 생성물 (VII)의 조성은 표 8에 나타내었고, 칼럼 K4로부터의 증류물 (VIII)의 조성은 표 5에 나타내었다. 칼럼에서, MTBE, 2-메톡시부탄 및 디이소부텐이 소량의 메탄올과 함께 꼭대기에서 증류되었다. 여기서 이들 성분과 메탄올의 공비물 생성을 이용하였다. 게다가, 또한 저비점 물질(디메틸 에테르, 부텐 및 C<sub>5</sub>-탄화수소)이 모두 분리 제거되어서, 99 질량% 초과인 메탄올을 포함하고 부수 성분으로 물 및 tert-부탄올만 함유하는 매우 순수한 저부 생성물을 얻을 수 있었다. 따라서, 메탄올은 그것이 상업적 생성물을 대표하고 통례적인 산업적 합성, 예를 들어 에스테르화 또는 에테르화에 이용될 수 있을 정도로 충분히 높은 순도를 가졌다. 필요하다면, 메탄올은 또한 추가 증류 단계에서 훨씬 더 높은 순도로 농축시킬 수 있다. 칼럼 K4로부터의 증류물 (VIII)을 칼럼 K1으로 도입되는 공급물에 혼합하였다.

<189>

실시에 2

<190>

실시에 2는 칼럼 K3에서 C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub>-탄화수소 (저비점 물질)를 제거하는 도 2에 나타낸 방법에 상응한다. 실시에 1과 동일한 조성을 갖는 100 kg/h의 MTBE 스트림 (Ia)(표 4 참조)이 MTBE 해리 플랜트에 도입되는 공급물이라고 가정하였다. 실시에 1과 대조적으로, 실시에 2의 칼럼 K1은 디이소부텐 및 2-메톡시부탄을 분리 제거하기 위한 것이다.

표 9

<191>

실시에 2의 칼럼 K3으로부터의 증류물 스트림 (IX) 및 저부 스트림(I)의 조성		
	K3으로부터의 증류물(IX)	K3으로부터의 저부 생성물(I)
질량 흐름[kg/h]	0.30	99.70
질량 비율 [kg/kg]		
디메틸 에테르		
이소부텐		
1-부텐/2-부텐	0.329909	
C <sub>5</sub> -탄화수소	0.470197	0.000075
MTBE	0.100004	0.982324
2-메톡시부탄	0.000010	0.003009
메탄올	0.083474	0.008272
tert-부탄올		0.003009
물	0.016406	
디이소부텐		0.003310

<192> 칼럼 K3에서, 먼저 C<sub>4</sub>- 및 C<sub>5</sub>-탄화수소를 MTBE 스트림 (Ia)로부터 잔류 함량이 75 ppm(질량)으로 낮아질 때까지 분리하였다. 칼럼은 52 개의 이론단을 가지고, 205의 환류비 및 0.45 MPa(절대)의 압력으로 운전하였다. 공급물 스트림을 꼭대기로부터 계수하여 22 번째 단 위로 도입하였다. 꼭대기의 온도는 59.0 °C이고, 저부의 온도는 107.3 °C이었다. 이 칼럼으로부터의 증류물 (IX)는 잔류 MTBE 함량이 10 질량%이었다. 환류비 및/또는 이론단 수를 증가시킴으로써 MTBE 함량을 추가로 감소시킬 수 있다. 표 9에 칼럼 K3으로부터의 증류물 스트림 (IX) 및 저부 스트림의 조성을 나타내었다.

<193> 저비점 물질이 대부분 제거된 칼럼 K3으로부터의 저부 생성물을 재순환 스트림 (VIII)과 혼합해서 MTBE 스트림을 생성하였다. 재순환 스트림 (VIII)은 역시 칼럼 K4로부터의 증류물 스트림이고, 이것은 반응 구역 (R)에서 반응하지 않은 MTBE 모두, 부수 성분인 디소부텐 및 2-메톡시부탄 및 메탄올을 함유하였다. 재순환 스트림 (VIII) 및 혼합에 의해 생성된 칼럼 K1에 공급되는 공급물 스트림의 가정된 조성을 표 10에 나타내었다.

표 10

<194>

실시에 2의 재순환 스트림 (VIII) 및 칼럼 K1에 공급되는 공급물 스트림의 조성		
	재순환 스트림 (VIII)	K1에 도입되는 공급물
질량 흐름 [kg/h]	22.96	122.66
질량 비율 [kg/kg]		
디메틸 에테르	0.000044	0.000008
이소부텐	0.001230	0.000230
1-부텐/2-부텐	0.000006	0.000001
C <sub>5</sub> -탄화수소	0.000176	0.000094
MTBE	0.742844	0.937497
2-메톡시부탄	0.009274	0.004182
메탄올	0.243818	0.052363
tert-부탄올	0.000015	0.002449
물	0.000176	0.000033
디소부텐	0.002417	0.003143

<195> 실시예 2에서 칼럼 K1의 분리 임무는 디소부텐 및 2-메톡시부탄의 제거이다. 칼럼은 95 개의 이론단을 가졌고, 3.7의 환류비 및 0.95 MPa(절대)로 운전하였다. 공급물 스트림을 꼭대기로부터 계수하여 32번째 단 위로 도입하였다. 꼭대기의 온도는 139.1 °C이고, 저부의 온도는 153.9 °C이었다. 얻은 상부 생성물 (II)는 디소부텐이 없고 겨우 2100 ppm(질량 기준)의 2-메톡시부탄을 함유하는(표 11 참조) 기체 분획이었다. MTBE 함량은 약 94.5 질량%이었다. 저부 생성물 (III)의 MTBE 함량은 약 63 질량%이었다. 저부 생성물의 MTBE 함량은 환류비 및/또는 분리능을 증가시킴으로써 추가로 감소시킬 수 있었다.

표 11

<196>

실시에 2의 칼럼 K1으로부터의 증류물 스트림 (II) 및 저부 스트림 (III)의 조성		
	K1으로부터의 증류물(II)	K1으로부터의 저부 생성물(III)
질량 흐름 [kg/h]	120.91	1.75
질량 비율 [kg/kg]		
디메틸 에테르	0.000008	
이소부텐	0.000234	
1-부텐/2-부텐	0.000001	
C <sub>5</sub> -탄화수소	0.000095	
MTBE	0.941924	0.631653
2-메톡시부탄	0.002100	0.148053
메탄올	0.053121	
tert-부탄올	0.002483	0.000012
물	0.000034	
디소부텐		0.220282

<197> 칼럼 K1으로부터의 증류물 스트림 (II)를 반응 온도로 추가 가열한 후 반응기 (R)에 공급하였다. 반응기는 270 °C 및 0.85 MPa(절대)으로 운전하였다. 이 조건 하에서, 약 85%의 MTBE 전환률을 얻었고, 2-메톡시부탄의 전환률은 약 16%이었다. 반응기 유출물(IV)의 조성을 하기 표 12에 나타내었다.

표 12

<198>

실시에 2의 반응기 유출물 (IV) 및 칼럼 K2로부터의 증류물 스트림 (V) 및 저부 스트림 (VI)의 조성			
	반응기 유출물 (IV)	K2로부터의 증류물(V)	K2로부터의 저부 생성물(VI)
질량 흐름[kg/h]	120.91	64.42	56.48
질량 비율 [kg/kg]			
디메틸 에테르	0.002607	0.004877	0.000018
이소부텐	0.510937	0.958489	0.000500
1-부텐/2-부텐	0.000216	0.000404	0.000002
C <sub>5</sub> -탄화수소	0.000095	0.000116	0.000071
MTBE	0.141063		0.301946
2-메톡시부탄	0.001761		0.003770
메탄올	0.340740	0.035862	0.688455
tert-부탄올	0.000619		0.001324
물	0.001503	0.000251	0.002931
디이소부텐	0.000459		0.000982

<199> 반응기 유출물 (IV)를 부분 응축시키고, 2-상 혼합물로서 칼럼 K2에 공급하였다. 칼럼 K2의 이론단 수, 공급물 스트림 도입 지점, 환류비 및 운전 압력은 실시에 1과 동일하였다. 꼭대기의 온도는 51.4 °C이고, 저부의 온도는 114.5 °C이었다. 상부 생성물 (V)는 95 질량% 초과인 이소부텐 순도를 갖는 이소부텐이었다. 전형적인 이소부텐 규격 명세에서 요구되는 직쇄 부텐의 한계(< 1000 ppm(질량 기준)) 및 C<sub>5</sub> -탄화수소의 한계(< 1000 ppm(질량 기준))를 신뢰성 있게 고수하였다(표 2 및 표 12 참조). 필요하다면, 메탄올을 물로 추출하여 제거할 수 있고, 잔류 물 및 디메틸 에테르는 후속 증류에 의해 분리 제거할 수 있고, 이소부텐은 99.9 질량% 초과인 순도로 농축시킬 수 있다. 이러한 방법으로 추가 정제된 이소부텐은 표 2에 나타낸 규격 명세에 부합하였다.

<200> 칼럼 K2로부터의 저부 생성물 (VI)은 주로 미반응 MTBE (약 30 질량%) 및 메탄올 (약 69 질량%)를 포함하였다. 게다가, 특히 미반응 2-메톡시부탄, tert-부탄올, 물, 및 반응에 의해 생성된 디이소부텐이 존재하였다. 이 스트림을칼럼 K4로 공급하였다.

표 13

<201>

실시에 2의 칼럼 K4로부터의 저부 스트림 (VII)의 조성	
	K4로부터의 저부 생성물(VII)
질량 흐름[kg/h]	33.53
질량 비율 [kg/kg]	
디메틸 에테르	
이소부텐	
1-부텐/2-부텐	
C <sub>5</sub> -탄화수소	
MTBE	
2-메톡시부탄	
메탄올	0.992963
tert-부탄올	0.002220
물	0.004817
디이소부텐	

<202> 칼럼 K4의 이론단 수, 공급물 스트림 도입 지점 및 운전 압력은 실시예 1과 동일하였다. 환류비는 1.7이었다. 꼭대기의 온도는 62.0 °C이고, 저부의 온도는 75.0 °C이었다. 저부 생성물 (VII)의 조성은 표 13에 나타내었고, 칼럼 K4로부터의 증류물 (VIII)의 조성은 표 10에 나타내었다. 칼럼에서, MTBE, 2-메톡시부탄 및 디이소부텐이 소량의 메탄올과 함께 꼭대기에서 증류되었다. 여기서 이들 성분과 메탄올의 공비물 생성을 이용하였다. 게다가, 또한 저비점 물질(디메틸 에테르, 부텐 및 C<sub>5</sub>-탄화수소)이 모두 분리 제거되어서, 99 질량% 초과 메탄올을 포함하고 부수 성분으로 물 및 tert-부탄올만 함유하는 매우 순수한 저부 생성물을 얻을 수 있었다. 따라서, 메탄올은 그것이 상업적 생성물을 대표하고 통례적인 산업적 합성, 예를 들어 에스테르화 또는 에테르화에 이용될 수 있을 정도로 충분히 높은 순도를 가졌다. 필요하다면, 메탄올은 또한 추가 증류 단계에서 훨씬 더 높은 순도로 농축시킬 수 있다. 칼럼 K4로부터의 증류물 (VIII)을 또한 칼럼 K1에 도입되는 공급물에 혼합하였다.

**발명의 효과**

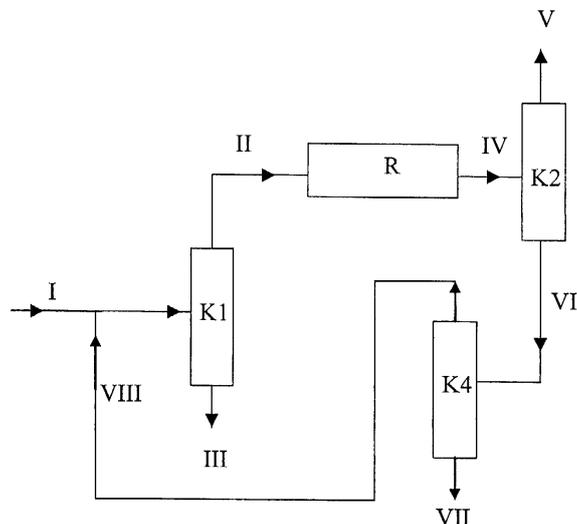
<203> 본 발명에 따라, 해리 생성물의 분별 증류에서 얻은 저부 생성물의 워크업이 개선되거나 단순화된, MTBE로부터 이소부텐을 제조하기 위한 대안적인 방법이 제공된다.

**도면의 간단한 설명**

- <1> 도 1은 본 발명의 방법을 수행하기 위한 플랜트의 한 실시태양의 블록 다이어그램.
- <2> 도 2는 본 발명의 방법을 수행하기 위한 플랜트의 다른 한 실시태양의 블록 다이어그램.
- <3> <도면 부호에 대한 설명>
- <4> K1, K2, K3, K4 : 증류 칼럼
- <5> R : 해리 반응기
- <6> I, Ia : 공급물 MTBE 스트림
- <7> II, V, VIII, IX : 칼럼 상부 생성물
- <8> III, VI, VII : 칼럼 저부 생성물
- <9> IV : 해리 생성물

**도면**

**도면1**



도면2

