



하니카지리  
체코공화국16500프라하6브이우돌리5/36

모라베크파벨  
체코공화국43542릿비노프-자노프루크니308

스메즈칼퀴도  
체코공화국27711네라토비스나비슬루니1381

마케크블라디미르  
체코공화국43606릿비노프6케이로이캅1683

레버링빌렘비케르트  
스위스연방공화국체하-8405빈터투르빌락커벡5

바일러올리버  
스위스연방공화국체하-8405빈터투르키르카커슈트라세53

(74) 대리인                      유미특허법인  
   김재만

심사관 : 오세주

## (54) 부틸아세테이트 및 이소부틸아세테이트의 제조방법 및제조장치

### 요약

본 발명은 고체 산성 촉매의 존재하에서 초산과 부탄올의 에스테르화 반응에 의해 부틸아세테이트를 제조하는 방법에 관한 것이다. 성분을 증류 분리하는 에스테르화 반응과 동시에 일어난다. 즉, 초산과 부탄올은 1:1 내지 1:10의 한정된 몰비로 시스템에 도입되어서 반응과 증류분리가 3개의 영역에서 일어난다. 에스테르화 반응은 반응영역에서 서로 다른 끓는점을 가진 성분의 증류분리와 함께 일어나지만 하부 및 상부 분리영역에서는 증류만이 일어난다. 휘발성 혼합물은 상부 분리영역에서 분리된 후, 5 내지 80℃로 냉각되어, 물과 유기상이 분리되고, 유기상은 시스템으로 환류된다. 유기상의 공급함량 대 환류함량의 비는 1:1 내지 1:20이고, 환류함량은 전체 유기상의 60 내지 100%이다. 부틸아세테이트는 높은 끓는점을 가진 저부 산물로 분리된다. 본 발명은 또한 고체 산성 촉매의 존재하에 초산과 이소부틸 알콜의 에스테르화 반응에 의해 이소부틸아세테이트를 제조하는 방법에 관한 것이다. 성분의 증류 분리는 에스테르화 반응과 동시에 일어난다.

### 대표도

도 1

### 색인어

에스테르화 반응, 증류, 컬럼 크레마토그래피, 이소부틸아세테이트, 부틸아세테이트, 초산, 부탄올

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 컬럼을 이용하는 화학반응과 수반하는 증류에 의해 초산을 부탄올로 에스테르화하여 부틸아세테이트를 합성하는 방법에 관한 것이다. 상기 컬럼에서는 촉매활성 분리장치에서 에스테르화 반응과 동시에 반응 산물이 분리된다. 본 발

명은 또한 컬럼을 사용하는 증류증류법(catalytic distillation method)을 통한 이소부틸알콜과 초산의 에스테르화에 의해 이소부틸아세테이트를 합성하는 방법에 관한 것이다. 상기 컬럼에서는 촉매활성 분리장치에서 에스테르화와 동시에 반응 산물이 분리된다. 본 발명은 또한 상기 공정이 실행되는 장치에 관한 것이다.

**배경기술**

부틸아세테이트는 부탄올과 초산의 반응에 의해 물과 함께 제조된다. 반응은 가역적이고 이 반응을 가속화하기 위해 산성 촉매를 사용할 수 있다. 이 경우, 무기산, 특히 황산, 특히 최근에는 이온교환수지(EP 066059, DE 3636754) 또는 제올라이트 및 소위 고체 초강산(superacid)이 사용된다.

종래의 공정(Petrochemia 1985, 25, 99)에 따르면, 대략 평형 상태의 조성물이 반응관에서 생성되고, 이어서 결과의 혼합물이 증류 컬럼에 의해 증류되어 혼합물을 분리하고, 부탄올-부틸아세테이트-물의 3개의 공비 혼합물의 조성물이 제공된다. 반응수의 양은 언급한 형태의 부틸아세테이트를 모두 증류시키기에 충분하지 않기 때문에 추가의 물이 첨가되어야만 한다. 후속 처리되어야 하는 폐수의 용량이 증가하므로, 종래에 알려진 공정의 주요한 단점 중의 하나가 된다. 상기 단계는 종종 매우 복잡적이다. 즉 합성은 증류컬럼 리보일러(reboiler)에서 직접 일어난다. 이종의 공비 혼합물의 수상에서 유기상을 분리하여 다른 증류컬럼에 있는 유기상을 증류하여 부탄올로부터 부틸아세테이트를 분리하는 상태를 만들어준다. 상기 다른 증류컬럼에서는 부탄올, 회석수의 잔량, 및 소량의 부틸아세테이트를 포함하는 혼합물을 증류물로부터 회수한다. 이 증류된 산물은 재순환되지만 98% 순도 이상의 부틸아세테이트는 저부의 산물로 회수된다. 미반응 부탄올을 부틸아세테이트로부터 분리하는 것은 혼합물이 이상적이지 않기 때문에 매우 어렵다. 부탄올, 부틸아세테이트, 및 물은 최저의 끓는점을 가진 3종의 공비 혼합물을 만들 뿐 아니라 부탄올과 부틸아세테이트 및 부탄올과 물과의 2종의 공비 혼합물을 만든다. 제1 컬럼 증류물에서 분리된 수상은 다른 증류 컬럼을 사용하여 더욱 증류되고, 증류물로 분리된 부탄올과 부틸아세테이트를 용해시키고, 혼합물을 공정으로 재순환시킨다. 에스테르화 반응 혼합물 성분의 복잡한 분리공정은 종래 공정의 주요한 단점이다. 또한 부식문제도 촉매로 무기산을 사용하는 공정에서 심각한 단점이 된다. 다른 다양한 부틸아세테이트 합성이 2개의 영역으로 배열된 이온교환 촉매로 패키징된 컬럼 반응관에서 실행될 수 있다(CN 1107136A). 컬럼 헤드에는 부분 응축기가 장착된다. 증기는 응축기에서 부분적으로 응축되고 증류물은 물과 유기상으로 나뉘어 지지않고 상부 반응 영역으로 환류된다. 이것은 반응 평형에 나쁜 영향을 주는 것으로 상기 시스템의 상당한 단점이 된다. 부분 응축기에서 응축되지 않은 증기는 컬럼 헤드에서 형성되어 외부 응축기에서 응축되고 응축물은 물과 유기상으로 분리된 후 컬럼 공급물로 환류된다. 따라서 낮은 끓는점을 가진 불순물이 컬럼 상부에 축적된다고 하는 문제는 여전히 해결되지 않고 남아 있다. 산물은 반응관의 저부로부터 회수된다. 상기 특허에 따르면 최고 순도는 겨우 95~98 질량%이다(CN 1107136A).

이소부틸아세테이트는 이소부틸알콜과 초산의 반응에 의해 물과 함께 제조된다. 반응은 가역적이고 산성 촉매가 반응의 가속화를 위해 사용된다. 무기산, 특히 황산, 특히 최근에는 고체 산성 촉매가 예를 들면 CZ 191357 및 CZ 279562에서 알 수 있는 바와 같이 사용된다. 이 촉매는 이온교환수지, 제올라이트, 소위 고체 초강산 등이 될 수 있다.

이소부틸아세테이트 제조에 관한 종래의 공정에 따르면, 대략 평형 상태의 조성이 반응관에서 생성되고, 상기 조성은 반응 성분의 출발 몰비에 따른다. 얻어진 혼합물은 증류 컬럼에 의해 증류되어 혼합물을 분리하고, 이소부틸 알콜-이소부틸아세테이트-물의 3종의 공비 혼합물의 조성물이 제공된다. 반응수의 함량은 언급한 형태의 이소부틸아세테이트를 모두 증류시키기에 충분하지 않기 때문에 추가의 물이 혼합물에 첨가되어야만 한다. 후속 처리되어야 하는 폐수의 용량이 증가하므로, 종래에 알려진 공정의 주요한 단점 중에 하나가 된다. 상기 단계는 종종 매우 복잡적이다. 즉 합성은 증류컬럼 리보일러에서 직접 발생한다. 이종의 공비 혼합물의 수상에서 유기상을 분리한 후에 다른 증류컬럼에 있는 유기상을 후속 증류하여 이소부틸 알콜에서 이소부틸아세테이트를 분리할 수 있다. 이종의 공비 혼합물로부터 분리된 유기상은 이소부틸 알콜, 이소부틸아세테이트, 및 일정량의 물을 포함한다. 이소부틸 알콜, 잔량의 물, 및 소량의 이소부틸아세테이트는 상기 유기상에서 증류에 의해 분리된다. 이 방법으로 회수된 상부 산물은 에스테르화 반응으로 재순환되지만 순수 이소부틸아세테이트는 저부 산물로 회수된다. 미반응 이소부틸 알콜을 이소부틸아세테이트로부터 분리하는 것은 혼합물이 매우 이상적이지 않기 때문에 매우 어렵다. 이소부틸 알콜 및 이소부틸아세테이트는 물과 함께 최저의 끓는점을 가진 3종의 공비 혼합물을 만든다. 제1 컬럼의 증류물에서 분리된 수상은 다른 증류컬럼에 의해 더욱 증류되고, 용해된 이소부틸 알콜 및 이소부틸아세테이트는 상부에서 분리되고 이들 혼합물은 이 공정으로 재순환된다. 에스테르화 반응 혼합물 성분의 복잡한 분리공정은 종래 공정의 주요한 단점이다. 또한 심한 부식 문제도 촉매로 무기산을 사용하는 공정에서 추가적인 단점이 된다.

**발명의 상세한 설명**

부틸아세테이트의 제조방법

본 발명에 따르는 고체 산성 촉매의 존재하에서 초산과 부탄올의 에스테르 반응에 의해 부틸아세테이트를 제조하는 방법은 초산과 부탄올을 1:1 내지 1:10의 몰비로 도입하고 단위 용량당 촉매의 공급 함량을 0.1 내지 10 h<sup>-1</sup>으로 하여 반응 및 증류가 일어나는 3개 영역의 시스템에 공급한다. 에스테르화 반응은 반응영역에서 서로 다른 끓는점을 가진 화합물의 증류 분리와 동시에 실행되지만 증류에 의한 성분의 분리만은 상부와 하부 분리영역에서 일어난다. 즉, 상부 분리영역에서는 최소의 끓는점을 가진 3종의 혼합물을 형성하는 성분인 이들 화합물의 휘발성 화합물은 5 내지 80°C로 냉각한 후, 물과 유기상으로 분리된다. 유기상은 상부 분리영역으로 환류되며, 환류된 유기상에 대한 공급비율은 1:1 내지 1:20으로 환류량은 전체 분리된 유기상의 60 내지 100%가 되고 부틸아세테이트는 높은 끓는점을 가진 저부 산물로 회수된다.

이 방법에 따르면 초산과 부탄올은 반응영역에 도입되거나 상부 분리영역에 도입될 수 있다. 또한, 초산과 부탄올은 개별적으로 이 시스템에 공급되어, 초산은 반응영역에 도입되거나 상부 분리영역에 도입되고, 부탄올은 반응영역 또는 하부 분리영역으로 도입될 수 있다. 결과적으로 본 발명에 따르면, 부탄올 전량의 1 내지 99%가 초산과의 혼합물의 형태로 반응관 또는 상부 분리영역에 도입되지만 부탄올의 나머지 99 내지 1%는 별도로 반응관 또는 하부 분리영역에 동시에 도입된다.

바람직한 실시예에서, 공정은 초산 대 부탄올의 몰비가 1:1 내지 1:1.3의 범위에서 수행되고, 촉매의 단위 용량에 대한 공급속도는 0.5 내지 5 h<sup>-1</sup>이고 공급 속도대 유기상 환류속도는 1:2 내지 1:7이고 분리된 전체 유기상의 90 내지 99%가 환류된다. 시스템에 공급된 초산 또는 초산과 부탄올의 혼합물은 부틸아세테이트 및/또는 물을 포함할 수 있다. 따라서 예를 들면 부틸아세테이트와 물 이외에 미반응 부탄올 및 초산의 최대 평형량을 포함하는 부탄올-초산 혼합물의 부분 전환 산물을 공급할 수도 있다.

본 발명에 따르는 방법은 3개의 영역으로 이루어진 컬럼을 포함하는 장치에서 바람직하게 이루어질 수 있다. 반응영역은 상기 컬럼의 중간 부분에 위치하여 증류 트레이의 반응영역에 고정화된 고체 산성 촉매를 포함하거나 또는 액상과 촉매입자 사이뿐만 아니라 액상과 기상 사이에 자체로 우수한 접촉을 보장하는 것으로 알려진 다른 시스템에 의해 실시된다. 예를 들면 촉매는 구조용 패키징을 형성하는 불활성 다공질의 2개 층 사이를 고정하여 내부 채널 구조로 구조용 패키징에 매립될 수 있다. 하부와 상부의 분리영역은 불활성 구조용 패키징인 공통의 타워 패키징 또는 증류 트레이를 포함하고, 부탄올 공급파이프가 잠금 밸브를 통해 초산 공급파이프에 연결된다. 연합 공급은 반응영역 또는 반응영역의 위에 도입되고 2차 부탄올 공급파이프 지류는 잠금 밸브가 장착되어 있고 반응영역 또는 반응영역의 아래에 연결된다. 리보일러는 컬럼의 저부에 연결되고 부틸아세테이트 회수선은 리보일러 또는 저부에서 유도된다. 컬럼의 상부 말단인 컬럼 헤드는 증기 공급선에 의해 분리장치와 응축기에 연결되고 응축물 공급선은 응축기에서 분리장치, 다시 상부까지 연결된다. 환류되지 않은 유기상의 환류관과 회수관은 연결되고 수상 파이프는 분리장치의 하부와 연결된다.

한가지 가능한 배열은 부탄올 공급선의 잠금 및 제어 밸브가 잠금 밸브되고 파이프 연결부의 잠금 및 제어 밸브가 개방되는 것이고, 다른 배열에서는 부탄올 공급선의 잠금 및 제어 밸브가 개방되고 파이프 연결부의 잠금 및 제어 밸브가 폐쇄되는 것이다. 마지막으로 2가지의 잠금 및 제어 밸브가 모두 개방된 것이 있다.

부탄올 및 초산을 장치의 서로 다른 지점으로 각각 공급하는 외에 상기에서 설명한 바와 같은 공급 파이프 배열로 부탄올 또는 이의 적어도 일부를 초산과의 혼합상으로 반응영역의 한 지점 또는 상부 분리영역으로 공급하는 것이 가능하도록 한다. 추가의 부탄올은 독립적인 공급선에 의해 반응영역의 상기 지점 또는 부탄올-초산 혼합물의 공급선 아래에 위치한 하부 분리영역의 지점으로 독립적인 공급선에 의해 공급하는 것이 가능하다. 공지의 혼합 장치에 의해 부탄올-초산 혼합물을 별도로 제조하여 반응영역 또는 상부 분리영역으로 혼합물을 공급하고, 추가의 부탄올을 반응영역 또는 하부 분리영역으로 공급해도 양쪽의 공급선을 연결하지 않고도 동일한 효과가 달성될 수 있다.

상기 설명에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명은 우수한 품질의 부틸아세테이트를 증류 컬럼을 이용하는 접촉증류법에 의해 유리하게 제조할 수 있다는 발견에 기초한 것이다. 상기 증류 컬럼에는 통상적인 증류의 고체 산성 촉매를 포함한 반응영역을 포함하고 있고, 또한, 반응영역의 상부와 하부에 모두 불활성 분리영역이 위치하고 있다. 이들 분리영역들은 증류 컬럼에 따라 출발 화합물 및 산물의 적정 농도 프로파일을 설정하는데 기여한다. 결과적으로 반응영역의 반응 화합물의 최대 농도가 달성되고, 따라서 장치의 높은 생산성과 촉매의 최적 이용률 및 높은 생산품질이 달성된다. 본 발명에 따르는 최적의 조건하에서, 리보일러에서 회수된 건조 부틸아세테이트의 순도는 99 질량% 이상이다.

이소부틸아세테이트의 제조공정

상기 공지된 방법의 단점은 본 발명에 따르는 이소부틸아세테이트의 제조방법에 의해 극복된다. 본 발명의 제조방법은 1:1 내지 1:10의 몰비로 초산 및 이소부틸 알콜을 고체 산성 촉매의 존재하에서 촉매의 용량 단위에 따른 공급 속도를 대략 0.1 내지 10 h<sup>-1</sup>로 하여 시스템에 따로따로 도입하는 동시에 성분의 증류에 의해 회수하는 단계를 포함한다. 이 시스템에서 반응과 증류에 의한 분리가 3개의 영역에서 발생되는데, 반응영역에서는 반응이 일어나는 동시에 서로 다른 끓는점을 가진 성분의 증류에 의해 분리가 일어나고, 2개의 분리영역에서는 증류에 의해 성분의 분리만이 일어난다. 반응의 부산물로 형성된 물은 시스템에서 낮은 끓는점을 가진 공비 혼합물의 형태로 증류되어 나간다. 이후, 증류물은 5~80℃로 냉각되고, 상기 물은 증류물의 유기 분획과 분리되어서 시스템으로부터 회수되지만, 증류물의 유기 성분은 재순환된다. 초산 및 이소부틸 알콜의 공급은 초산의 반응영역의 내부 또는 이 영역의 상부, 즉, 이소부틸알콜의 공급점 보다 높은 지점으로 공급되고 이소부틸알콜은 반응영역 또는 이의 하부 분리영역에 공급되는 방식으로 시스템 내에 도입된다. 이 경우 반응물로 공급되는 함량과 환류된 유기성분의 함량비는 1:1 내지 1:20이고, 환류물은 분리된 유기상의 전체 분량의 50 내지 100%이다. 이소부틸아세테이트는 높은 끓는점을 가진 저부 산물로서 분리된다. 이온교환수지, 예를 들면 황화 스티렌-디비닐벤젠 코폴리머(디비닐벤젠이 1 내지 25%)의 산도는 1 내지 100 meq H<sup>+</sup>/g이고, 이것은 촉매로 사용할 수 있다, 다른 종류의 이온 교환수지인 제올라이트 또는 다른 공지된 산성 촉매도 사용할 수 있다.

바람직한 실시예에서 상기 공정은 초산 대 이소부틸 알콜의 몰비가 1:1 내지 1:1.5의 범위이고, 촉매 용량단위당 공급 속도가 0.5 내지 5 h<sup>-1</sup>이고, 환류된 유기상에 대한 공급 속도의 비는 1:2 내지 1:7이고 전체 분리된 유기성분의 80~99%가 환류된다. 부분적으로 전환된 초산과 이소부틸알콜의 혼합물은 순수한 초산 대신 공급할 수도 있다. 이 경우 공급 스트림을 포함한 초산은 이소부틸아세테이트 및/또는 물 및/또는 특정 함량의 미반응 이소부틸알콜을 포함할 수도 있다.

본 발명에 따르는 방법은 반응영역, 및 하부 및 상부 분리영역의 3개의 영역으로 이루어진 컬럼을 포함한 장치에서 실행되는 것이 바람직하다. 상기 반응영역은 컬럼의 중간부분에 위치하며 고체 산성 촉매를 포함하고, 바람직한 실시예에서는 공지된 형태의 내부 채널 구조용 패키징에 촉매를 고정한다. 여기서 패키징되는 구조체는 2층의 불활성 다공성 물질로 이루어진다. 또한 하부 및 상부 분리영역은 불활성 구조용 패키징인 공통의 타워 패키징 또는 증류 트레이를 포함한다. 초산 공급파이프는 반응영역의 상부 또는 반응영역의 위에 연결되고, 이소부틸 알콜의 공급파이프는 반응영역의 상부 또는 반응영역의 아래에 연결되고 컬럼 저부에는 리보일러가 장착되고, 이소부틸아세테이트 회수선은 리보일러 또는 컬럼 저부 중 하나와 연결되어 있다. 컬럼의 상부의 헤드에는 증류물의 증기를 응축기에 유도하는 증기 공급선이 있고, 응축물 공급선이 다시 분리장치-분리장치의 하부에는 수상 회수선이 있고, 분리장치의 상부에는 환류물 공급선이 연결됨-에 연결된다. 환류되지 않은 증류물의 유기상의 회수선과 환류물 공급선은 연결된다.

본 발명에 따르면 출발물질이 이소부틸아세테이트로 전환되는 비율이 평형보다 높고, 실질적으로 100%까지 도달할 수 있다는 것을 상기에 기재된 본 발명의 기본적인 특징에서 알 수 있다. 분리영역의 주요한 기능은 반응 산물, 즉 이소부틸아세테이트와 물을 출발성분 즉, 초산과 이소부틸알콜로부터 분리하고, 출발 물질을 반응영역에 돌려보내는 것이다. 이소부틸아세테이트는 높은 끓는점을 가진 저부 산물로서 연속적으로 분리되고 물은 휘발성 3종의 혼성 공비 혼합물의 형태의 증류물에서 이소부틸알콜과 이소부틸아세테이트를 주로 포함하는 증류물의 유기상과 분리된 후 시스템에서 회수된다. 유기상은 전량 또는 부분적으로 환류된다. 공급되는 출발성분과 환류되는 유기상의 함량비는 1:1 내지 1:20이고, 분리된 유기상 전량의 50 내지 100%가 환류된다.

출발성분, 즉, 초산 및 이소부틸 알콜은 동일 몰비로 공급될 수 있지만, 과량의 이소부틸알콜이 모두 초산으로 전환되도록 공급될 수도 있다. 본 발명에 따르는 방법은 대기압 하에서 실행된다면, 수행되는 온도의 프로파일은 리보일러에서는 110 내지 120℃로, 컬럼의 헤드에서는 87 내지 104℃로 설정될 것이다. 본 발명에 따르는 방법은 감압하에서 수행될 수도 있다. 이소부틸 알콜은 초산 입구 아래에 도입된다. 통상적으로는 이소부틸 알콜은 반응영역 아래 또는 반응영역의 하부에 도입되나 초산은 반응영역의 상부 또는 이의 위에 도입된다.

컬럼 헤드에서 나온 증기는 80 내지 5℃로 냉각된 후 물과 유기상으로 분리되는 혼합물을 생산한다. 유기상의 대부분은 컬럼의 헤드로 환류된다. 분리된 이소부틸알콜과 이소부틸아세테이트를 포함한 수상은 제거된다. 해리된 알콜과 에스테르는 수상으로부터 스트립되어 공정으로 돌아올 수 있다. 바람직한 반응 산물인 건조 이소부틸아세테이트는 110 내지 120℃의 온도에서 리보일러로부터 회수된다. 산물의 순도는 시스템에 도입되는 출발물질의 몰비와 함량, 출발성분의 함량 비에 대한 촉매량 및 촉매의 활성에 따라 변한다. 얻어진 산물은 상용성이 있는 것이거나 후속 증류를 필요로 하지 않는 수준의 품질까지 개선하기가 용이한 것이다.

## 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따르는 부틸아세테이트의 제조를 위한 장치를 나타내는 도면.

이 장치는 3개의 영역을 포함하는 컬럼(1)으로 이루어진다. 고체 촉매를 포함하는 반응영역(2)은 컬럼(1)의 중간부분에 위치하고, 하부 분리영역(3) 및 상부 분리영역(4)은 구조용 패키징, 즉 공통 타워 패키징 또는 증류 트레이로 패키징되어 있고, 초산 공급파이프(5)는 잠금 및 제어 밸브(21)가 설치된 라인(9)에 의해 부탄올 공급파이프(6)와 연결된다. 공급선(7)은 반응영역(2) 또는 반응영역의 위에 공급되고 부탄올 공급파이프(6)는 잠금 및 제어 밸브(22)가 설치된 별도의 부탄올 입구(8)와 연결되어 반응영역(2) 또는 반응영역의 아래에 공급된다. 리보일러(11)는 컬럼(1)의 저부(10)에 연결되고, 부틸아세테이트 회수선(12)은 리보일러(11) 또는 저부(10)와 연결되고, 컬럼 헤드(13)는 증기 공급선(14)에 의해 응축기(15)와 연결되고, 응축기(15)는 응축물 공급선(16)에 의해 상 분리장치(17)에 연결된다. 수상 회수선(18)은 분리장치(17)의 하부에 연결되고, 환류물 공급선(19)과 유기상 회수선(20)은 분리장치(17)의 상부에 연결된다.

본 발명에 따르는 방법은 상기에 기재된 장치에 의해 다음과 같이 수행된다: 초산 공급파이프(5)와 부탄올 공급파이프(6)는 연결공급선(7)에 의해 반응영역(2)에 도입되도록 혼합되거나, 개별적으로 컬럼(1)에 도입될 수 있다. 따라서 부탄올 공급파이프(6)는 초산 공급파이프(5)로 유도되거나, 또는 바로 공급지점(8)을 통해 반응영역(2) 또는 반응영역의 아래로 도입될 수 있다. 이 경우에서 2가지 경로는 모두 밸브(21)에 의해 분리된다. 부틸아세테이트는 회수선에 의해 리보일러(11), 또는 컬럼 저부(10)로부터 회수된다. 물, 일부의 부틸아세테이트, 및 미반응 부탄올을 포함한 증류물의 증기는 컬럼 헤드(13)를 통해 응축기(15)로 이동하고 최종적으로 분리장치(17)로 이동한다. 수상은 수상 회수선(18)에 의해 회수되고, 유기상은 환류물 공급선(19)에 의해 컬럼(1)의 상부 분리영역(4) 위로 전량 또는 일부가 환류된다. 유기 성분의 일부가 회수될 수 있다.

도 2는 본 발명에 따르는 이소부틸아세테이트의 제조를 위한 장치를 나타내는 도면.

이 장치는 3개의 영역을 포함하는 컬럼(1)으로 이루어진다. 고체 촉매를 포함하는 반응영역(2)은 컬럼(1)의 중간부분에 위치하고, 하부 분리영역(3) 및 상부 분리영역(4)은 구조용 패키징, 즉, 공통 타워 패키징 또는 증류 트레이로 패키징되어 있다. 초산 공급파이프(5)는 반응영역(2)의 상부에 연결되고, 이소부틸 알콜 공급파이프(26)는 반응영역(2)의 하부에 연결된다. 컬럼(1)의 하단부인 컬럼 저부(27)는 이소부틸아세테이트 회수선(29)이 연결된 리보일러(11)에 연결된다. 컬럼의 상단부인 컬럼 헤드(210)는 증기 공급선(211)에 의해 응축기(212)와 연결되고, 응축기(212)는 응축물 공급선(213)에 의해 상 분리장치(214)와 연결된다. 수상 회수선(215)은 분리장치의 하부와 연결되지만 환류물 공급선(216) 및 환류되지 않는 유기상 회수선(217)은 상 분리장치(214)의 상부에 연결된다.

본 발명에 따르는 방법은 상기에 기재된 장치에 의해 다음과 같이 수행된다: 초산 공급파이프(5)는 상부 분리영역(4)의 하부 또는 반응영역(2)의 상부에 도입되고, 이소부틸 알콜 공급 파이프(26)는 하부 분리영역(3)의 상부 또는 반응영역(2)의 하부에 도입되고, 반응에 의해 형성되는 이소부틸아세테이트는 회수선(29)에 의해 리보일러(28)에서 회수되거나 또는 컬럼 저부(27)에서 회수된다. 물, 일부의 이소부틸아세테이트 및 미반응 이소부틸 알콜을 포함하는 증류물의 증기는 컬럼 헤드(210)에서 응축기(212)로 이동하여 최종적으로 물이 유기 화합물로부터 분리되는 상 분리장치(214)로 이동한다. 유기상은 전체 또는 부분이 컬럼(1)으로 환류한다. 유기상의 특정 부분은 회수될 수도 있다.

## 실시예

본 발명을 실시하기 위한 방법

### 실시예 1

본 발명에 따르는 방법을 실시하는데 이용되는 장치는 도 1에 도식적으로 나타나 있다. 대기압 하에서 작동하는 증류 컬럼(1)은 3개의 영역으로 이루어진다. 컬럼(1)의 중간 부분에는 반응영역(2)이 있고, 하부 분리영역(3)은 반응영역(2)의 하부에 상부 분리영역은 반응영역(2)의 상부에 위치하였다. 리보일러(11)는 저부(10)에 연결되고, 응축기(15)는 컬럼 헤드(13)와 분리장치(17)에 연결되었다.

반응영역(2)은 33g의 산성 이온교환 수지를 포함한 활성 패키징로 패키징하였다. 하부 분리영역(3)과 상부 분리영역(4) 모두에 공통의 타워 패키징- 4mm의 크기를 가진 버얼체들(Berl saddles)로 패키징하였다. 분리영역(3)(4)의 길이는 0.5 m였다.

공정은 다음과 같이 수행되었다:

초산 공급선(7)은 반응영역(2)의 상부에 도입되고 부탄올 공급선(8)은 반응영역(2)의 하부에 도입되었다. 이들 출발 성분은 모두 0.3 몰/hour의 속도로 공급되었다. 증기(14)는 컬럼 헤드(13)로부터 응축기(15)로 이동하였다. 응축된 액체는 응축물 공급선(16)을 통해 응축기(15)에서 상 분리장치(17)로 이동하였다. 반응수는 수상(18)으로 상 분리장치(17)로부터 5g/h의 속도로 회수하였고, 증류된 공비 혼합물 중 유기상은 환류물 공급선(19)을 통해 컬럼(1)으로 환류하였다. 크루드 부틸아세테이트는 회수선(12)을 통해 리보일러의 일정한 보유량(holdup)을 확보하는 속도로 리보일러(11)로부터 회수된다. 전환율은 92%이고 회수선(12)을 통해 회수된 산물은 90.9 질량%의 부틸아세테이트를 포함하였다.

#### 실시예 2

초산과 부탄올의 동일 몰을 포함한 혼합물을 40.3 g/h의 속도로 실시예 1에서 기재된 장치에 주입하였다. 2.2 g/h의 속도로 부탄올을 공급선(8)에 의해 반응영역(2)의 아래로 주입하였고, 유기 증류물을 회수선(20)에 의해 5.5 g/h의 속도로 회수하였다. 부틸아세테이트 94.5 질량%를 포함하는 산물을 32 g/h의 속도로 리보일러(11)로부터 회수하였다.

#### 실시예 3

부탄올을 초산으로 에스테르화하는 공정은 50dm<sup>3</sup>의 용량을 가지는 리보일러(11), 및 증류 컬럼(1)을 포함하는 응축기(15)와 상 분리장치(17)가 장착된 장치에서 실행되었다. 증류 컬럼(1)은 710 g의 산성 이온 교환수지를 H<sup>+</sup> 형태로 포함하는 KATAPAK<sup>TM</sup> 구조용 패킹로 패킹된 반응영역(2) 및 상부 분리영역(3) 및 하부 분리영역(4)을 포함한다. 상기 분리영역은 CY<sup>TM</sup> 구조용 패킹로 패킹되어 있고, 각 영역 효율은 20 이론적 단계에 상당한다. 43.3 질량%의 초산 및 56.6 질량%의 부탄올을 포함한 혼합물을 공급선(7)을 통해 1.21 kg/h의 속도로 반응영역(2)과 상부 분리영역(4) 사이의 경계에 주입하였다. 증기(14)는 응축기(15)에서 응축되고, 35℃의 온도에서 응축물(16)은 분리장치(17)에서 물과 유기상으로 분리된다. 수상은 수상 공급선(18)을 통해 회수되었고, 유기상의 전량은 환류물 공급선(19) 경유하여 컬럼 헤드(13)로 환류되었다. 96.01 질량%의 순도를 가진 부틸아세테이트가 1.05 kg/h의 속도로 리보일러(11)로부터 회수선(12)을 경유, 회수되었다.

#### 실시예 4

장치 및 방법은 실시예 3에 기재된 바와 동일하였다. 공급 스트림(7)은 초산 14.16 질량%, 부탄올 20.74 질량%, 부틸아세테이트 57.32 질량%, 및 물 7.8 질량%으로 이루어졌다. 공급속도는 시간당 2.20kg이었다. 이 조성물의 혼합물은 산성 이온 교환수지로 패킹된 통상적인 형태의 반응관에서 초산-부탄올 혼합물의 예비 부분 전환에 의해 얻어졌다. 0.06 질량%의 초산 및 0.25 질량%의 부탄올을 포함하는 99.4 질량%의 순도를 가진 부틸아세테이트를 리보일러(11)로부터 회수선(2)을 통해 1.91 kg/h의 속도로 회수하였다.

#### 실시예 5

초산 15.1 질량%, 부탄올 19.2 질량%, 부틸아세테이트 55.84 질량% 및 물 9.9 질량%을 포함하는 혼합물을 1.92 kg/h의 속도로 공급선(7)에 의해 실시예 3에 기재된 컬럼에 공급하였다. 증류물로부터 유기상을 0.0418 kg/h의 속도로 유기상 회수선(20)에 의해 회수하였다. 99.5 질량% 순도를 가진 부틸아세테이트를 시간당 1.62 kg의 속도로 리보일러(11)로부터 회수하였다. 가스 크로마토그래피법에 의해 산물 중에 초산은 검출되지 않았다.

#### 실시예 6

장치는 실시예 3-5에 기재된 것과 동일하였다. 2.80kg/h의 속도로 초산 13.16 질량%, 부탄올 21.58 질량%, 부틸아세테이트 56.52 질량%, 및 물 8.72 질량%을 포함한 혼합물을 공급선(7)에 의해 공급하였다. 증류물로부터 유기상을 0.0642 kg/h의 속도로 유기상 회수선(20)에 의해 회수하였다. 99.2 질량% 순도를 가진 부틸아세테이트를 시간당 2.39 kg의 속도로 리보일러(11)로부터 회수하였다. 가스 크로마토그래피법에 의해 산물 중에 초산은 검출되지 않았다.

#### 실시예 7

1.85 kg/h의 속도로 부탄올 17.9 질량%, 초산 14.5 질량%, 부틸아세테이트 58.4 질량%, 및 물 9.4 질량%을 포함한 혼합물을 공급선(7)에 의해 실시예 3~6에 기재된 동일한 방식의 장치에 공급하였다. 동시에 29.6 g/h의 속도로 부탄올을 라

인(8)에 의해 반응영역(2)과 하부 분리영역(3) 사이에 공급하였다. 컬럼 헤드압력은 600 mbar였다. 0.02 kg/h의 속도로 증류물로부터 유기상을 유기상 회수선(20)에 의해 회수하였다. 부틸아세테이트 99.3 질량%, 초산 0.5 질량%, 및 부틸아세테이트 0.2 질량%를 포함하는 산물을 1.56 kg/h의 속도로 리보일러(11)로부터 회수하였다.

실시예 8

본 발명에 따르는 이소부틸아세테이트의 제조 방법을 실시하는 데 사용된 장치는 도 2에 도식적으로 도시되어 있다. 대기압 하에서 작동하는 촉매의 증류 컬럼(1)은 3개의 영역으로 이루어진다. 컬럼(1)의 중간 부분에는 반응영역(2)이 있고, 하부 분리영역(3)은 반응영역(2)의 하부에 상부 분리영역은 반응영역(2)의 상부에 위치하였다. 리보일러(28)는 저부(27)에 연결되고, 응축기(212)는 컬럼 헤드(210)와 분리장치(214)에 연결되었다.

반응영역(2)은 33g의 산성 이온교환수지를 포함한 활성 패킹로 패킹하였다. 하부 분리영역(3)과 상부 분리영역(4) 모두에 공통의 타워 패킹-4mm의 크기를 가진 버얼새들로 패킹하였다. 분리영역(3)(4)의 길이는 0.5 mm이었다.

공정은 다음과 같이 수행되었다:

초산은 초산 공급파이프(5)를 통해 상부 분리영역(4)에 공급하고 이소부틸 알콜은 이소부틸 알콜 공급파이프(26)를 통해 하부 분리영역(3)으로 공급하였다. 이들 출발 성분은 모두 0.3 몰/hour의 속도로 공급하였다. 증기는 증기 공급선(211)에 의해 컬럼 헤드(210)로부터 응축기(212)로 이동하였다. 응축물은 응축물 공급선(213)을 통해 응축기(212)에서 상 분리장치(214)로 이동하였다. 반응에 의해서 형성된 물은 수상(215)으로 상 분리장치(214)로부터 4.9 g/h의 속도로 회수되고, 공비 혼합물에서 분리된 유기상의 전량은 환류물 공급선(216)을 통해 컬럼으로 환류되었다. 크루드 이소부틸아세테이트는 이소부틸아세테이트 회수선(12)을 통해 리보일러(28)로부터 회수되었다. 전환율은 본 실시예에서 92%이었다.

실시예 9

이소부틸 알콜을 초산으로 에스테르화하는 공정은 50 dm<sup>3</sup>의 용량을 가지는 리보일러(28) 및 증류 컬럼(1)을 포함하는, 응축기(212)와 상 분리장치(214)가 장착된 장치에서 실행되었다. 증류 컬럼(1)은 710 g의 산성 이온 교환수지를 H<sup>+</sup> 형태로 포함하는 KATAPAK™ S 구조용 패킹로 패킹된 반응영역(2) 및 하부 분리영역(3) 및 상부 분리영역(4)을 포함한다. 상부 분리영역은 구조용 패킹로 패킹되어 있고, 각 영역의 효율은 10 이론적 단계에 반응한다. 초산은 0.55 kg/h의 속도로 초산 공급파이프(5)를 통해 반응영역(2)에 공급하고, 이소부틸 알콜은 0.75 kg/h의 속도로 이소부틸 알콜 공급파이프(26)를 통해 하부 분리영역(3)의 상단부에 공급된다. 반응에 의해 형성된 물은 수상 회수선(215)을 통해 분리장치(214)로부터 회수되고, 유기상은 환류물 공급선(216)을 통해 컬럼(1)으로 환류되었다. 유기상의 일부(37 g/h)는 증류물(217)로 회수되었다. 이소부틸아세테이트 회수선(29)을 통해 크루드 이소부틸아세테이트를 회수하여 일정한 보유량이 리보일러(28)에서 유지되었다. 이 산물에는 0.1 질량%의 초산, 및 4.8 질량%의 이소부틸 알콜이 포함되었다.

실시예 10

장치 및 방법은 실시예 2에 기재된 것과 동일하였다. 하부 분리영역(3) 및 상부 분리영역(4)은 구조용 패킹로 패킹되었고, 효율은 20 이론적인 단계에 상당하였다.

초산은 0.65 kg/h의 속도로 시스템에 공급하고, 이소부틸 알콜은 1.02 kg/h의 속도로 공급하였다. 수상은 분리장치(214)로부터 0.172 kg/h의 속도로 회수되고, 분리장치(214)에서 분리된 유기상은 9.0 kg/h의 속도로 컬럼으로 환류되고 유기상 일부는 0.43 kg/h의 속도로 유기상 회수선(217)을 통해 회수되었다. 99 질량%의 순도를 가진 이소부틸아세테이트를 1.07 kg/h의 속도로 리보일러(28)로부터 회수하였다.

실시예 11

설정된 컬럼은 실시예 9 및 10에서 기재된 바와 동일한 것이다. 다른 점은 하부 분리영역의 효율이 15 이론적 단계에 해당하였고, 상부 분리영역(4)은 25 이론적 단계에 해당하였다는 것이다. 2가지의 출발성분은 모두 실시예 10에서와 동일한 속도로 시스템에 공급하였다. 98.9 질량%의 순도를 가진 이소부틸아세테이트를 리보일러(28)에서 1.072 kg/h의 속도로 회수하였다.

**산업상 이용 가능성**

본 발명은 화학산업에서 활용될 수 있다. 산물은 페인트 및 코팅제의 용매, 및 제약 산업, 생명공학 및 기타 파생 분야에 추출 용매로 주로 사용될 것이다.

(57) 청구의 범위

**청구항 1.**

포함된 성분의 증류분리와 함께 고체 산성 촉매의 존재하에 초산과 부탄올의 에스테르화 반응에 의한 부틸아세테이트의 제조방법에 있어서,

초산 및 부탄올을 1:1 내지 1:10의 몰비로 촉매의 용량단위당 0.1 내지  $10\text{ h}^{-1}$ 의 공급속도로 시스템에 도입하는 단계를 포함하며,

상기 시스템은 반응과 증류에 의한 분리가 반응영역, 상부 분리영역, 및 하부 분리영역의 3개의 영역에서 일어나고, 상기 반응영역에서는 반응과 함께 서로 다른 끓는점을 가진 화합물들의 증류에 의한 분리가 동시에 발생하나, 상기 분리영역에서는 증류에 의한 성분들의 분리만이 발생하고,

상기 상부 분리영역에서 분리된 휘발성 성분은 5 내지  $80^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각되어 물과 유기상으로 분리되고, 분리된 유기상은 반응에 환류되고,

공급물과 환류된 유기상의 비가 1:1 내지 1:20이고,

환류물은 분리된 유기상 전량의 60 내지 100%이고,

부틸아세테이트는 높은 끓는점을 가진 저부 산물로 회수되는

부틸아세테이트의 제조방법.

**청구항 2.**

제1항에 있어서,

초산 및 부탄올을 혼합물로서 시스템에 도입하는 부틸아세테이트의 제조방법.

**청구항 3.**

제1항에 있어서,

초산은 시스템의 반응영역 또는 상부 분리영역으로 도입되고, 부탄올은 시스템의 반응영역 또는 하부 분리영역으로 도입하는 방식으로 초산 및 부탄올을 개별적으로 시스템에 도입하는 부틸아세테이트의 제조방법.

**청구항 4.**

제1항에 있어서,

부탄올 1 내지 99%를 초산과의 혼합물로 반응영역 또는 상부 분리영역에 도입하고, 동시에 출발 부탄올 99 내지 1%를 반응영역 또는 하부 분리영역에 별도로 도입하는 부틸아세테이트의 제조방법.

**청구항 5.**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

시스템에 도입되는 초산 및 부탄올의 몰비가 1:1 내지 1:1.3인 부틸아세테이트의 제조방법.

**청구항 6.**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

촉매 용량 단위당 출발 화합물들의 전체 공급속도가 0.5 내지 5 h<sup>-1</sup>인 부틸아세테이트의 제조방법.

**청구항 7.**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

공급물 함량 대 유기상의 환류함량의 비가 1:2 내지 1:7인 부틸아세테이트의 제조방법.

**청구항 8.**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 환류함량이 증류물에서 분리된 유기상의 전체 함량의 90 내지 99%인 부틸아세테이트의 제조방법.

**청구항 9.**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

시스템에 도입된 초산 또는 초산과 부탄올의 혼합물이 부틸아세테이트 및/또는 물도 포함하는 부틸아세테이트의 제조방법.

**청구항 10.**

삭제

**청구항 11.**

삭제

**청구항 12.**

삭제

**청구항 13.**

삭제

**청구항 14.**

삭제

**청구항 15.**

삭제

**청구항 16.**

성분의 증류분리와 동시에 고체 산성 촉매의 존재하에 초산과 이소부틸 알콜의 에스테르화 반응에 의한 이소부틸아세테이트의 제조방법에 있어서,

초산 및 이소부틸 알콜을 1:1 내지 1:10의 몰비로 촉매의 용량단위당 0.1 내지 10 h<sup>-1</sup>의 공급속도로 시스템에 개별적으로 도입하는 단계를 포함하며,

상기 시스템은 반응과 증류에 의한 분리가 반응영역 및 2개의 분리영역의 3개의 영역에서 일어나고, 상기 반응영역에서는 반응과 함께 서로 다른 끓는점을 가진 화합물들의 증류분리가 동시에 발생하나, 상기 분리영역에서는 증류에 의한 성분들의 분리만이 발생하고,

반응의 부산물로서 형성된 물은 이소부틸 알콜 및 이소부틸아세테이트와 함께 낮은 끓는점을 가진 공비 혼합물을 형성하여 시스템에서 증류되어 나가고, 이어서 증류물은 5 내지 80℃까지 냉각되어서 상기 물은 증류물의 유기상에서 분리되어 시스템에서 회수되나, 환류물의 유기상은 시스템으로 환류되어 돌아가고,

초산은 반응영역 내 또는 반응영역의 위, 즉, 이소부틸 알콜의 입구보다 높은 지점으로 도입되고, 이소부틸 알콜은 반응영역 내 또는 반응영역의 아래로 도입되는 방식으로 초산과 이소부틸 알콜이 시스템에 도입되고,

반응물의 공급함량과 환류 유기상의 환류함량의 비가 1:1 내지 1:20이고, 환류물은 분리된 유기상의 전량의 50 내지 100%이고 이소부틸아세테이트는 높은 끓는점을 가진 저부 산물로 분리되는

이소부틸아세테이트의 제조방법.

**청구항 17.**

제16항에 있어서,

도입되는 초산 및 이소부틸 알콜의 몰비가 1:1 내지 1:1.5인 이소부틸아세테이트의 제조방법.

**청구항 18.**

제16항 또는 제17항에 있어서,

촉매 용량단위 당 출발 화합물들의 전체 공급속도가 0.5 내지 5 h<sup>-1</sup>인 이소부틸아세테이트의 제조방법.

**청구항 19.**

제16항 또는 제17항에 있어서,

반응물의 공급함량 대 환류 유기상의 환류함량의 비가 1:2 내지 1:7인 이소부틸아세테이트의 제조방법.

**청구항 20.**

제16항 또는 제17항에 있어서,

상기 환류함량이 증류물로부터 분리된 유기상의 전체 함량의 80 내지 99%인 이소부틸아세테이트의 제조방법.

**청구항 21.**

제16항 또는 제17항에 있어서,

시스템에 도입된 초산이 이소부틸아세테이트 및/또는 물 및/또는 이소부틸 알콜을 또한 포함하는 이소부틸아세테이트의 제조방법.

**청구항 22.**

삭제

**청구항 23.**

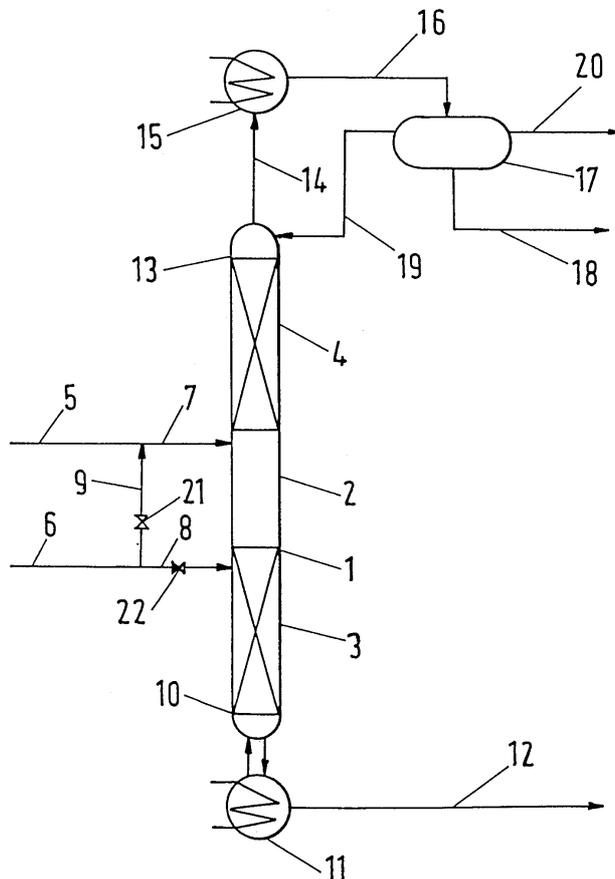
삭제

**청구항 24.**

삭제

**도면**

도면1



도면2

