



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월13일

(11) 등록번호 10-1584387

(24) 등록일자 2016년01월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 8/00 (2006.01) C07B 41/08 (2006.01)

C07C 51/12 (2006.01) C07C 53/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7026801

(22) 출원일자(국제) 2009년04월23일

심사청구일자 2014년04월23일

(85) 번역문제출일자 2010년11월29일

(65) 공개번호 10-2011-0009200

(43) 공개일자 2011년01월27일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/002505

(87) 국제공개번호 WO 2009/134332

국제공개일자 2009년11월05일

(30) 우선권주장

61/125,791 2008년04월29일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US05416237 A*

US04241219 A*

CN1651388 A*

KR100278950 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

셀라니즈 인터내셔널 코퍼레이션

미국 텍사스 75039 어빙 스위트 900엔 웨스트 라스 콜리나스 블러바드 222

(72) 발명자

지노빌 레이몬드 제이

미국 텍사스주 77058 휴스턴 포인트 록아웃 드라이브 18623

도겟 타미 더블유

미국 텍사스주 77573 리그 씨티 시다 플레이어리 드라이브 508

리우 룬-쿠앙

미국 텍사스주 77059 휴스턴 피어 우즈 코트 13702

(74) 대리인

제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 25 항

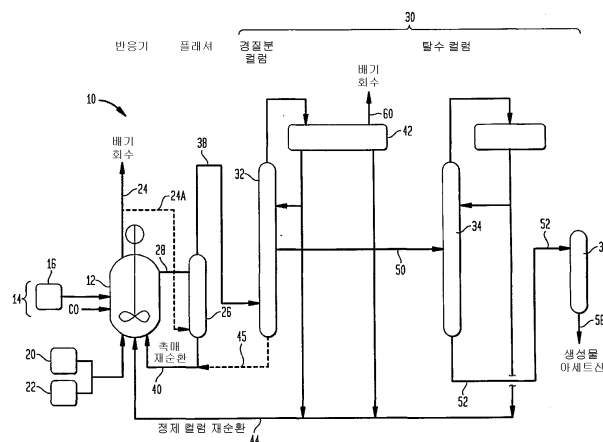
심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 다수의 용매 옵션을 가진 흡수 장치를 갖는 메탄올 카보닐화 시스템

(57) 요약

메탄올 카보닐화 시스템(10)은, 배기 가스 스트림을 수용하고 스크러버 용매에 의해 이로부터 메틸 요오다이드를 제거하도록 개조된 흡수탑(75)을 포함하며, 상기 흡수탑은 제 1 및 제 2 스크러버 용매를 공급할 수 있는 제 1 및 제 2 스크러버 용매 공급원(16, 56)에 연결된다. 밸브(90, 92, 94, 96, 98)를 포함하는 스위칭 시스템은 흡수탑에 상기 제 1 또는 제 2 스크러버 용매를 교호적으로 제공하고, 사용된 용매 및 흡수된 물질을 상기 카보닐화 시스템으로 회송시켜 상이한 작동 모드를 제공한다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 메탄올 또는 그의 반응성 유도체를 카보닐화시키기 위한 반응기로서, 아세트산 반응 혼합물 중에 로듐 촉매, 이리듐 촉매 및 이들의 혼합물로부터 선택된 촉매 및 메틸 요오다이드 촉진제를 포함하는 반응기;
- (b) 일산화탄소 및 메탄올 또는 그의 반응성 유도체를 반응기에 제공하기 위한 공급 시스템;
- (c) 상기 반응 혼합물의 스트림을 수용하고, 이를 (i) 적어도 제 1 액체 재순환 스트림 및 (ii) 아세트산을 함유하는 조절 공정 스트림으로 분리시키도록 구성된 플래시(flash) 시스템;
- (d) 상기 플래시 시스템에 연결되며, 상기 조절 공정 스트림으로부터 메틸 요오다이드를 포함하는 저 비등 성분을 분리시키고 정제된 공정 스트림을 생성하도록 개조된 제 1 증류 컬럼;
- (e) 상이한 제 1 및 제 2 스크러버(scrubber) 용매를 공급할 수 있는 제 1 및 제 2 스크러버 용매 공급원에 연결된 흡수탑; 및
- (f) 상기 제 1 또는 제 2 스크러버 용매를 상기 제 1 스크러버 용매 공급원 또는 제 2 스크러버 용매 공급원으로부터 상기 흡수탑으로 교호적으로(alternatively) 제공하기 위한 스위칭 시스템을 포함하며,

이때, 상기 제 1 증류 컬럼 및 임의적으로 상기 반응기 및 상기 플래시 시스템은 또한, 메틸 요오다이드를 포함하는 휘발성 유기 성분을 포함하는 배기 가스 스트림을 생성하도록 작동하고,

상기 흡수탑은 상기 배기 가스 스트림을 수용하고 스크러버 용매에 의해 그로부터 메틸 요오다이드를 제거하도록 개조된,

아세트산의 제조 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 스크러버 용매가 메탄올을 포함하고, 제 2 스크러버 용매가 아세트산으로 본질적으로 이루어진, 제조 장치.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 제 1 스크러버 용매가 메탄올로 본질적으로 이루어진, 제조 장치.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 흡수탑 및 상기 제 1 및 제 2 스크러버 용매 공급원에 연결되어 상기 스크러버 용매를 냉각시키기 위한 냉각기(chiller)를 추가로 포함하는 제조 장치.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 흡수탑으로부터의 회송 스트림이, 상기 반응기로의 공급 시스템 또는 상기 제 1 증류 컬럼 및/또는 제 2 증류 컬럼에 선택적으로 연결되는(selectively coupled), 제조 장치.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제조 장치가 촉매 저장소 시스템을 추가로 포함하고,

상기 흡수탑으로부터의 회송 스트림이, 상기 반응기로의 공급 시스템, 상기 제 1 및/또는 제 2 증류 컬럼 또는 상기 촉매 저장소 시스템에 선택적으로 연결되는, 제조 장치.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 공급 시스템이, 상기 제 1 스크러버 용매 공급원으로서 상기 흡수탑에 연결된 메탄올 서지(surge) 탱크를 포함하는, 제조 장치.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 증류 컬럼에 연결되어 정제된 생성물 스트림을 수용하고 이 스트림으로부터 물을 제거하도록 개조된 건조 컬럼을 추가로 포함하는 제조 장치.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 반응기가 상기 플래시 시스템으로 배기되는, 제조 장치.

청구항 10

반응기 및 경질분(light end) 컬럼을 포함하는 부류의 아세트산 제조용 카보닐화 유닛에서의 흡수탑의 작동 방법으로서,

(a) 상기 카보닐화 유닛으로부터 상기 흡수탑으로, 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적인 휘발성 성분을 포함하는 배기 가스를 공급하는 단계;

(b) 상기 흡수탑에, 아세트산으로 본질적으로 이루어진 제 1 스크러버 용매를 공급하는 단계;

(c) 상기 배기 가스를 상기 제 1 스크러버 용매와 접촉시킴으로써, 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적인 휘발성 성분을 상기 배기 가스로부터 제거하여 상기 제 1 스크러버 용매 내로 흡수시키는 단계;

(d) 상기 제 1 스크러버 용매 및 흡수된 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적으로 흡수된 휘발성 성분을 포함하는 흡수 장치 회송 스트림을 상기 경질분 컬럼 및/또는 탈수 컬럼에 공급하는 단계;

(e) 상기 흡수탑으로의 상기 제 1 스크러버 용매의 공급을 종결하는 단계;

(f) 상기 흡수탑에, 메탄올, 메틸 아세테이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 제 2 스크러버 용매를 공급하는 단계;

(g) 상기 배기 가스를 상기 제 2 스크러버 용매와 접촉시킴으로써, 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적인 휘발성 성분을 상기 배기 가스로부터 제거하여 상기 제 2 스크러버 용매 내로 흡수시키는 단계; 및

(h) 상기 제 2 스크러버 용매 및 흡수된 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적으로 흡수된 휘발성 성분을 포함하는 흡수 장치 회송 스트림을 상기 반응기로 공급하는 단계

를 포함하는, 작동 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 제 2 스크러버 용매가 메탄올로 본질적으로 이루어진, 작동 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 흡수탑에 상기 제 1 스크러버 용매를 공급하기 전에 상기 제 1 스크러버 용매를 냉각(chilling)시키는 단계를 추가로 포함하는 작동 방법.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 흡수탑에 상기 제 2 스크러버 용매를 공급하기 전에 상기 제 2 스크러버 용매를 냉각시키는 단계를 추가로 포함하는 작동 방법.

청구항 14

제 10 항에 있어서,

사용된 용매를 상기 반응기로 공급하기 전에, 상기 제 2 스크러버 용매, 및 흡수된 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적으로 흡수된 휘발성 성분을 메탄올 또는 그의 반응성 유도체와 혼합하는 것을 추가로 포함하는 작동 방법.

청구항 15

제 10 항에 있어서,

상기 배기 가스가 메틸 아세테이트를 포함하고,

상기 제 1 및 제 2 스크러버 용매가 상기 배기 가스로부터 메틸 아세테이트를 흡수하는 데 효과적인, 작동 방법.

청구항 16

반응기 및 경질분 컬럼을 포함하는 부류의 아세트산 제조용 카보닐화 유닛에서의 흡수탑의 작동 방법으로서,

(a) 상기 카보닐화 유닛으로부터 상기 흡수탑으로, 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적인 휘발성 성분을 포함하는 배기 가스를 공급하는 단계;

(b) 상기 흡수탑에, 아세트산으로 본질적으로 이루어진 제 1 스크러버 용매를 공급하는 단계;

(c) 상기 배기 가스를 상기 제 1 스크러버 용매와 접촉시킴으로써, 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적인 휘발성 성분을 상기 배기 가스로부터 제거하여 상기 제 1 스크러버 용매 내로 흡수시키는 단계;

(d) 상기 제 1 스크러버 용매 및 흡수된 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적으로 흡수된 휘발성 성분을 포함하는 흡수 장치 회송 스트림을 상기 경질분 컬럼 및/또는 탈수 컬럼에 공급하는 단계;

(e) 상기 흡수탑으로의 상기 제 1 스크러버 용매의 공급을 종결하는 단계;

(f) 상기 흡수탑에, 메탄올로 본질적으로 이루어진 제 2 스크러버 용매를 공급하는 단계;

(g) 상기 배기 가스를 상기 제 2 스크러버 용매와 접촉시킴으로써, 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적인 휘발성 성분을 상기 배기 가스로부터 제거하여 상기 제 2 스크러버 용매 내로 흡수시키는 단계; 및

(h) 상기 제 1 스크러버 용매, 상기 제 2 스크러버 용매, 및 흡수된 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적으로 흡수된 휘발성 성분을 포함하는 흡수 장치 회송 스트림을 과도(transition) 기간 동안 상기 흡수탑으로부터 반응기로 공급하는 단계; 및

(i) 상기 과도 기간 후에, 상기 제 2 스크러버 용매 및 흡수된 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적으로 흡수된 휘발성 성분을 포함하는 흡수 장치 회송 스트림을 상기 반응기로 계속 공급하는 단계

를 포함하는, 작동 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 제 2 스크러버 용매가 메탄올로 이루어진, 작동 방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 흡수탑에 상기 제 1 스크러버 용매를 공급하기 전에 상기 제 1 스크러버 용매를 냉각시키는 단계를 추가로 포함하는 작동 방법.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

상기 흡수탑에 상기 제 2 스크러버 용매를 공급하기 전에 상기 제 2 스크러버 용매를 냉각시키는 단계를 추가로 포함하는 작동 방법.

청구항 20

제 16 항에 있어서,

사용된 용매를 상기 반응기로 공급하기 전에, 상기 제 2 스크러버 용매, 및 흡수된 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적으로 흡수된 휘발성 성분을 메탄올 또는 그의 반응성 유도체와 혼합하는 것을 추가로 포함하는 작동 방법.

청구항 21

반응 매질을 포함하는 반응기 및 생성물 정제 트레인을 가지며 흡수탑으로 배기되는 제조 시스템을 포함하는 부류의 아세트산 제조용 장치의 개선된 작동 방법으로서,

(a) 상기 반응기 중 물의 농도를 상기 반응 매질의 1 내지 10 중량%로 유지하고 동시에 상기 반응기 내에 기설정된(predetermined) 일산화탄소의 분압을 유지시키면서, 상기 반응기에서 VIII 금속 촉매 및 메틸 요오다이드 촉진제의 존재 하에 메탄올 또는 그의 반응성 유도체를 카보닐화시키는 단계;

(b) 상기 제조 시스템으로부터 비-응축성 물질(non-condensables)을 배기시켜 5 bar (0.5 MPa) 미만의 압력을 갖는 저압 배기 가스만을 제공하는 단계;

(c) 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적인 휘발성 성분을 포함하는, 상기 제조 시스템으로부터의 상기 저압 배기 가스를 상기 흡수탑에 공급하는 단계;

(d) 상기 흡수탑에, 메탄올, 메틸 아세테이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 스크러버 용매를 공급하는 단계;

(e) 상기 저압 배기 가스를 상기 스크러버 용매와 접촉시킴으로써 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적인 휘발성 성분을 상기 배기 가스로부터 제거하여 상기 스크러버 용매 내로 흡수시키되, 상기 흡수탑이 상이한 제 1 또는 제 2 스크러버 용매를 공급할 수 있는 제 1 및 제 2 스크러버 용매 공급원에 연결되는 단계; 및

(f) 상기 스크러버 용매, 및 흡수된 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적으로 흡수된 휘발성 성분을 포함하는 흡수 장치 회송 스트림을 상기 반응기로 공급하는 단계

를 포함하는, 작동 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 VIII족 금속 촉매가 지지된 촉매인, 작동 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 VIII족 금속 촉매가 지지된 로듐 촉매인, 작동 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 로듐 촉매가 가교결합된 폴리비닐피롤리돈 중합체 상에 지지된 것인, 작동 방법.

청구항 25

제 23 항에 있어서,

상기 로듐 촉매가 가교결합된 폴리비닐피롤리돈 중합체 상에 지지된 것인, 작동 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아세트산 제조, 및 특히 여러 가지 스크러버 용매를 사용하고 사용된 용매를 카보닐화 시스템으로 회송시키도록 개조된 경질분 흡수 장치를 갖는 메탄올 카보닐화 시스템에 관한 것이다.

[0002] 우선권 주장

[0003] 본 출원은 2009년 4월 29일 출원된 동일 명칭의 미국 가특허 출원 제61/125,791호의 출원일의 잇점을 주장한다. 미국 가특허 출원 제61/125,791호를 우선권으로 주장하며, 그의 개시내용을 본원에 참고로 인용한다.

배경 기술

[0004] 메탄올 카보닐화에 의한 아세트산 제조는 당업계에서 공지되어 있다. 일반적으로 말하면, 메탄올 카보닐화 제조 라인은 반응 구역, 정제 구역, 경질분 회수부 및 촉매 저장소 시스템을 포함한다. 반응 구역에서, 메탄올 및 일산화탄소는 반응기에서 균질하게 교반된 액상 반응 매질에서 로듐 또는 이리듐 촉매와 접촉되어 아세트산을 생성한다. 메탄올은 메탄올 서지 탱크로부터 반응기로 펌핑된다. 상기 공정은 매우 효율적이며, 전형적으로 99% 초과와 메탄올의 아세트산으로의 전환율을 가진다. 반응 구역은, 상기 반응 구역으로부터 조질 생성물을 제거하기 위해 회수 스트림(draw stream)을 플래싱(flash)하는, 반응기로 연결된 플래시 용기를 또한 포함한다. 조질 생성물은, 일반적으로 경질분 또는 스트리퍼 컬럼, 건조 컬럼, 보조 정제부 및 임의적으로 피니싱(finishing) 컬럼을 포함하는 정제 구역으로 공급된다. 상기 공정에서, 경질분, 특히 메틸 요오다이드, 일산화탄소 및 메틸 아세테이트를 함유하는 다양한 배기 스트림이 생성되어, 경질분 회수 구역으로 공급된다. 이런 배기 스트림은 용매에 의해 스크러빙되어, 상기 시스템으로 회송되거나 버려지는 경질분을 제거한다.

[0005] 통상적인 몬산토(Monsanto) 메탄올 카보닐화 플랜트에서, 고압 및 저압 흡수 장치가 포함되며, 이때 아세트산은 스크러버 용매로서 사용된다. 아세트산 용매는, 폐기되지 않도록 이어서 통상적으로 다른 정제 컬럼에서 경질분이 스트리핑되어야 한다. 이런 컬럼은 높은 내부식성의 재료, 예컨대 지르코늄 합금 등으로 제조되어야 하기 때문에 고가이다. 더욱이, 상기 산으로부터 경질분을 스트리핑하는 것은 스팀을 필요로 하고 작동 비용을 부가시킨다.

[0006] 그럼에도 불구하고, 일반적으로 카보닐화 기술에서 아세트산이 스크러버 용매로서 널리 사용된다(예컨대, 월러(Waller) 등 미국 특허 제5,502,243호(발명의 명칭: "다이케틸에터의 하이드로카보닐화")를 참조). 이 특허의 도 3에서의 개시내용 및 흡수 장치(321)의 작동에 관한 컬럼 8 및 9의 내용을 참조한다. 찬 아세트산 스트림(323)이 흡수 장치를 통해 하향류로 통과하여, 배기 가스로부터 잔류 공-생성물 및 휘발성 촉매 성분을 흡수한다.

[0007] 또한, 완(Wan)에게 허여된 미국 특허 제4,241,219호(발명의 명칭: "카보닐화 유출물의 처리")에는, 동일한 제조 라인에서 반응 혼합물로부터 회수된 스크러빙 용매와 접촉시킴으로써 휘발성 성분을 회수하는 방법이 개시되어 있다. 이 특허의 컬럼 2, 라인 15-30을 참조하며, 여기서 아세트산 무수물, 에틸리덴 다이아세테이트 아세트산 또는 이들의 혼합물은 배기 가스 스크러버 용매로서 사용될 수 있음을 주지한다.

[0008] 메탄올 카보닐화 공정과 연계되어 스크러버 용매로서 메탄올을 사용하는 것에 대해 제안되어졌다. 이와 관련해서는, 오비진(Aubigne) 등의 미국 특허 제5,416,237호(발명의 명칭: "아세트산의 제조 방법")를 참조한다. 상기 미국 특허 제5,416,237호에서 플래시 탱크 증기 오버헤드로부터의 비-응축성 물질은 냉각된 메탄올과 역류

(countercurrently) 스크러빙될 수 있음을 주지한다. 메탄올 스크러버 용매 잔류 스트림은 순수 메탄올에 첨가되고, 그 후 반응기로의 공급물로서 사용된다(컬럼 9, 라인 30 내지 42 참조). 반응기가 잔류 스트림을 소모하지 않는 경우, 이는 별도로 저장되거나 다시 정제되어야 하고, 이는 자본 지출 및 작동 비용을 증가시킨다.

[0009]

중국 특허 출원 공보 제200410016120.7호는 메탄올 및 아세트산으로 스크러빙함에 의해 아세트산/아세트산 무수물 제조 공정으로부터의 배기 가스 내의 경질 성분을 회수하는 방법을 개시한다. 상기 공보 제200410016120.7호에 개시된 시스템은 2 단계 흡수 배열을 개시하며, 이때 배기 가스는 2 단계 시스템에서 순차적으로 2개의 상이한 흡수제로써 처리된다. 특히 도 2를 주목한다. 다른 시스템은 산업 자료["200ktpa 메탄올 저압 옥소 합성 AA"(SWRDICI 2006)(중국)]에서 확인된다. 이 연구 자료에는, 고압 흡수 장치뿐 아니라 저압 흡수 장치를 포함하는 배기 가스 처리 시스템이 도시되어 있다. 이 시스템의 두 흡수 장치는 스크러빙 유체로서 메탄올을 사용하여 작동된다.

[0010]

본 기술 분야에서 진척이 있었지만, 메탄올 카보닐화 시스템에서 배기 가스를 스크러빙하는 공지의 방법은 전형적으로 제조 및 작동에 있어서 고가인 다수의 흡수탑을 수반한다. 본 발명에 따르면, 여러 가지 용매를 사용할 수 있는 흡수 장치를 갖는 개선된 메탄올 카보닐화 시스템이 제공된다. 본 발명의 시스템은 통상의 시스템과 비교 시에 자본 요건 및 작동 비용 모두를 절감시킨다.

발명의 내용

[0011]

배기 가스를 처리하기 위한 다수의 스크러버 용매 옵션을 가진 흡수탑을 갖는 아세트산 제조용 카보닐화 시스템이 제공된다. 상기 흡수탑은 메틸 요오다이드 및 기타 휘발성 물질 예컨대 상기 배기 가스로부터의 메틸 아세테이트 증기를 스크러버 용매에 의해 회수하며, 이때 상기 탑은 여러가지 스크러버 용매를 공급할 수 있는 제 1 및 제 2 스크러버 용매 공급원에 연결된다. 전형적으로, 정상 상태(steady state) 작동 모드에서 스크러버 용매로서 메탄올이 사용되는 반면, 아세트산은 유닛의 시동 또는 과도(transient) 작동 동안 사용될 수 있다. 스위칭 시스템은 교호적으로 메탄올 또는 아세트산을 상기 탑에 제공하고 용매 및 회수된 휘발성 물질을 추가 반응을 위해 상기 카보닐화 시스템으로 회송시킨다. 스크러버 용매의 교환(changeover) 동안, 회수된 물질은 바람직한 경우 촉매 저장소에 첨가될 수 있다.

[0012]

본 발명에 따른 하나의 컬럼 시스템인 경질분 흡수 장치의 사용은 시스템 배출가스 배기 스트림으로부터 메틸 요오다이드를 회수하기 위한 제공된 경질분 스트리퍼(stripper)에 대한 필요성 없이 작동할 수 있게 한다. 현저한 이익은, 시동, 정상 작동(normal operation), 역(upset) 작동 및 정지를 포함하는 모든 작동 모드를 수용하기 위해 2개 이상의 상이한 스크럽(scrub) 매질 상에 하나의 흡수 장치 시스템을 사용할 수 있게 함으로써 새로운 아세트산 카보닐화 프로젝트에서 자본을 감축시킬 수 있다는 것이다(스트리퍼 컬럼 시스템, 리보일러, 부냉각기(subcooler) 및 관련 장비 및 파이프를 제거함). 다른 이익은, 스크러버 용매용 보조 스트리퍼 컬럼에 대한 필요성을 제거함으로써 실현되는 스팀 절약을 통한 정상 작동 동안의 에너지 절감이다. 또 다른 이익은 정상 작동 모드에서 5 내지 15℃로 서브-냉각(sub-chilling)을 사용함에 의해 경질분 성분인 메틸 요오다이드를 양호하게 스크러빙하는 것이다.

[0013]

추가 상세한 내용 및 장점은 후술되는 논의로부터 자명해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0014]

본 발명은 첨부된 도면을 참고하여 이후 보다 상세히 기재되며, 여기서 유사한 부호는 유사한 부분을 가리킨다.

도 1은 아세트산 제조용 카보닐화 시스템을 예시하는 계략도이다.

도 2는 도 1의 시스템과 연결하여 사용되는 배기 가스 흡수 장치 및 스위칭 시스템을 예시하는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015]

본 발명은 단지 예시 및 설명만을 목적으로 하는 다양한 실시양태를 참고하여 이하에서 상세하게 기재된다. 첨부된 청구범위에 개시된 본 발명의 정신 및 범주 내의 특정 실시양태에 대한 변형은 당업자에 용이하게 자명할 것이다.

- [0016] 이하에서 보다 상세하게 정의되지 않는 한, 본원에서 사용된 용어는 통상의 의미로 주어진다. % 및 유사 용어는 달리 기재되지 않는 한 중량%를 의미한다.
- [0017] "본질적으로 이루어진" 및 유사 용어는 90 중량% 이상의 특정 성분으로 이루어진 조성물을 의미한다. 따라서, 스크러버 용매 스트림은, 90% 이상의 메탄올인 경우 메탄올로 본질적으로 이루어진다.
- [0018] "저압" 및 유사 용어는 본원에 논의된 클래스의 카보닐화 반응기에서 유지되는 압력보다 훨씬 낮은 압력을 의미한다. 따라서, 저압은 일반적으로 10 bar 미만, 적합하게는 5 bar 미만, 전형적으로 약 3 bar 미만, 일부 경우 1 bar 미만의 게이지 압력을 의미한다.
- [0019] "휘발성" 성분은 증기 상이고/이거나 메틸 아세테이트의 비점과 동일하거나 그보다 낮은 비점을 갖는 화합물이며, 메틸 요오다이드를 포함한다.
- [0020] 본원에서 사용된 "정제된 공정 스트림"은 경질분 컬럼, 및 경질분 공정 스트림의 임의의 후속 정제로부터 공급되는 공정 스트림을 포함한다.
- [0021] 본 발명과 관련하여 사용된 VIII족 촉매 금속은 로듐 및/또는 이리듐 촉매일 수 있다. 로듐 금속 촉매는 당업계에 공지된 바와 같이 촉매 용액에서 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 음이온을 비롯한 평형 혼합물로서 존재하도록 하는 임의의 적합한 형태로 첨가될 수 있다. 로듐 용액이 반응기의 일산화탄소 풍부 환경에 존재하는 경우, 로듐/카보닐 요오다이드 음이온 종이 일반적으로 물 및 아세트산에 가용성이기 때문에 로듐의 용해도는 일반적으로 유지된다. 그러나, 전형적으로 플래셔(flasher), 경질분 컬럼 등에 존재하는 일산화탄소 소진된 환경으로 이동된 경우, 보다 적은 일산화탄소가 활용가능하기 때문에 평형 로듐/촉매 조성은 변한다. 로듐은 예컨대 RhI_3 와 같이 침전되며, 반응기의 동반된 로듐 다운스트림의 형태에 대한 상세한 내용은 잘 알려져 있지 않다. 요오다이드 염은 당업자에게 이해되는 바와 같이 소위 "저 수(lower water)" 조건 하에 플래셔에서의 침전을 완화시키는 것을 돕는다.
- [0022] 본원에 기재된 공정의 반응 혼합물에 유지되어 있는 요오다이드 염은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 가용성 염 또는 4급 암모늄 또는 포스포늄 염의 형태일 수 있다. 특정 실시양태에서, 촉매 공-촉진제(co-promoter)는 리튬 요오다이드, 리튬 아세테이트 또는 이들의 혼합물이다. 요오다이드 염은 염들의 혼합물, 예컨대 리튬 요오다이드 및 나트륨 요오다이드 및/또는 칼륨 요오다이드의 혼합물로서 첨가될 수 있다. 다르게는, 요오다이드 염은, 반응 시스템의 작동 조건 하에 넓은 범위의 비-요오다이드 염 전구체, 예컨대 알칼리 금속 아세테이트는 메틸 요오다이드와 반응하여 상응하는 공-촉진제 요오다이드 염 안정화제를 생성할 것이기 때문에 동일 반응계 내에서 생성될 수 있다. 적합한 염은, 필요한 경우, 비-이온성 전구체 예컨대 포스핀 옥사이드 또는 임의의 적합한 유기 리간드(들)로부터 동일 반응계 내에서 생성될 수 있다. 포스핀 옥사이드 및 적합한 유기 리간드는 일반적으로 메틸 요오다이드의 존재 하에 승온에서 4급화(quaternization)하여 요오다이드 음이온 농도를 유지시키는 염을 수득한다. 요오다이드 염 생성에 관한 추가의 상세한 내용에 대해서는 스미스 등의 미국 특허 제 5,001,259호, 제 5,026,908호 및 제 5,144,068호를 참조하고, 이들의 개시내용은 본원에 참고로 인용된다.
- [0023] 상기 액체 카보닐화 반응 조성물 중의 이리듐 촉매는, 상기 액체 반응 조성물에 가용성인 임의의 이리듐-함유 화합물을 포함할 수 있다. 상기 이리듐 촉매는, 상기 액체 반응 조성물에 용해되거나 또는 가용성 형태로 전환 가능한 임의의 적합한 형태로 상기 카보닐화 반응을 위한 액체 반응 조성물에 첨가될 수 있다. 상기 액체 반응 조성물에 첨가될 수 있는 적합한 이리듐-함유 화합물의 예로는 IrCl_3 , IrI_3 , IrBr_3 , $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2] \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2] \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4] \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3\text{I}_3\text{CO}_2] \text{H}^+$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, 이리듐 금속, Ir_2O_3 , $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, 이리듐 아세테이트, $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ 및 헥사클로로이리듐산 $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$ 을 들 수 있다. 이리듐의 무-염화물 착체 예컨대 아세테이트, 옥살레이트 및 아세토아세테이트가 출발 물질로서 통상적으로 사용된다. 상기 액체 반응 조성물 중의 이리듐 촉매 농도는 100 내지 6000 rpm 범위일 수 있다. 이리듐 촉매를 이용한 메탄올의 카보닐화는 주지되어 있고 일반적으로 미국 특허 제 5,942,460 호, 제 5,932,764 호, 제 5,883,295 호, 제 5,877,348 호, 제 5,877,347 호 및 제 5,696,284 호에 기재되어 있으며, 이들 문헌의 개시내용을 그 전체가 개시된 것처럼 본원에 참고로 인용한다.
- [0024] 필요한 경우, 지지된 VIII족 촉매를 사용할 수도 있다. 하나의 바람직한 시스템은 로듐 종들이 지지하는 펜던트 피롤리돈 기를 갖는 불용성 중합체를 포함한다. 하나의 적합한 촉매는, 가교결합된 및 로듐 담지된 폴리비닐피롤리돈이다. 가교결합은 미국 특허 제 2,938,017 호에 개시된 바와 같은 가성 촉매를 사용하거나 또는 독

일 특허 제 2,059,484 호에 개시된 바와 같은 가교결합제를 사용하여 달성될 수 있다. 이들 문헌을 본원에 참고로 인용한다. 이러한 촉매는, 상기 중합체 담지체와 알킬 할라이드 및 로듐 화합물을 반응시켜 제조된다. 두 반응 모두 표준 절차에 의해 그리고 이와 같은 반응에 공지된 성분들을 사용하여 쉽게 달성된다. 예를 들어, 상기 메탄을 카보닐화 반응을 위한 균질한 매질로서 구성된 것에, 단순히 소정량의 상기 불용성 중합체를 예컨대 분말 또는 수지 비드(bead) 형태로 첨가하는 것이 바람직하다. 이와 같은 카보닐화 반응 매질은 압력 용기에 본원에 기재된 바와 같은 로듐 화합물 및 요오다이드 촉진제와 함께 메탄올 및/또는 메틸 아세테이트, 아세트산 및 소량의 물을 포함한다. 추가의 상세한 내용은 미국 특허 제 5,466,874 호에 개시되어 있으며, 이 문헌의 개시내용을 그 전체로 본원에 참고로 인용한다.

[0025] 또 다른 시스템은 불용성 피리딘 고리-함유 중합체 및 그 위에 지지된 VIII족 금속을 포함하며, 이는 그 자체로 공지되어 있다. 본원에서 사용된 "피리딘 고리-함유 중합체"란 용어는 치환된 또는 비-치환된 피리딘 고리, 또는 치환된 또는 비-치환된 피리딘-함유 중합체로 구성된 고리 예컨대 퀴놀린 고리를 함유하는 중합체를 지칭하는 것으로 의도된다. 상기 치환체는 알킬 기 및 알콕시 기와 같은 상기 메탄을 카보닐화에 불활성인 것들을 포함한다. 상기 불용성 피리딘 고리-함유 중합체의 전형적인 예는 비닐피리딘과 다이비닐 단량체의 반응에 의하거나 또는 비닐피리딘과 다이비닐 단량체-함유 비닐 단량체의 반응에 의해 수득되는 것들, 예컨대 4-비닐피리딘과 다이비닐벤젠의 공중합체, 2-비닐피리딘과 다이-비닐벤젠의 공중합체, 스타이렌, 비닐벤젠 및 다이비닐벤젠의 공중합체, 비닐메틸피리딘과 다이비닐벤젠의 공중합체, 및 비닐피리딘, 메틸 아크릴레이트 및 에틸 다이아크릴레이트의 공중합체를 포함한다. 추가의 상세한 내용은 미국 특허 제 5,334,755 호에 개시되어 있으며, 이 문헌의 개시내용을 그 전체로 본원에 참고로 인용한다.

[0026] 상기 촉진제로서는 메틸 요오다이드가 사용된다. 바람직하게는, 상기 액체 반응 생성물 중의 메틸의 농도는 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 2 내지 30 중량% 범위이다.

[0027] 상기 촉진제는 염 안정화제/공-촉진제 화합물로 조합될 수 있으며, 예를 들면 IA족 또는 IIA족 금속의 염 또는 4급 암모늄 또는 포스포늄 염을 들 수 있다. 요오다이드 또는 아세테이트 염, 예컨대 리튬 요오다이드 또는 리튬 아세테이트가 특히 바람직하다.

[0028] 유럽 특허 공개 제 0 849 248 호에 기재된 바와 같이, 다른 촉진제 및 공-촉진제를 본 발명의 촉매 시스템의 일부로서 사용할 수도 있으며, 이 문헌의 개시내용을 본원에 참고로 인용한다. 적합한 촉진제는 루테튬, 오스뮴, 텅스텐, 레늄, 아연, 카드뮴, 인듐, 갈륨, 수은, 니켈, 백금, 바나듐, 티타늄, 구리, 알루미늄, 주석 및 안티몬 중에서 선택되며, 더욱 바람직하게는 루테튬 및 오스뮴 중에서 선택된다. 특정 공-촉진제는 미국 특허 제 6,627,770 호에 기재되어 있으며, 이 문헌의 전체 개시내용을 본원에 참고로 인용한다.

[0029] 촉진제는 상기 액체 반응 조성물 및/또는 아세트산 회수 단계로부터 카보닐화 반응기로 회수되는 임의의 액체 공정 스트림에 그의 용해도 한계까지 효과적인 양으로 존재할 수 있다. 상기 촉진제는, 사용되는 경우 [0.5 내지 15]:1, 바람직하게는 [2 내지 10]:1, 더욱 바람직하게는 [2 내지 7.5]:1의 촉진제 대 금속 촉매의 몰 비로 상기 액체 반응 조성물에 적절히 존재한다. 적합한 촉진제 농도는 400 내지 5000 ppm이다.

[0030] 본 발명의 대상인 카보닐화 장치 또는 방법은 전형적으로 반응성 구역, 정제 구역, 촉매 저장소 시스템 및 경질 분 회수 시스템을 포함한다. 본 발명은, 예를 들어 반응 용매(전형적으로 아세트산), 메탄올 및/또는 이의 반응성 유도체, 가용성 로듐 촉매, 적어도 유한한 농도의 물을 포함하는 균질한 촉매 반응 시스템에서의 메탄올의 일산화탄소에 의한 카보닐화와 관련해서 고려될 수 있다. 상기 카보닐화 반응은, 상기 반응기에 메탄올과 일산화탄소가 계속적으로 공급됨에 따라 진행된다. 상기 일산화탄소 반응물은 본질적으로 순수하거나 또는 불활성 불순물 예컨대 이산화탄소, 메탄, 질소, 회가스, 물 및 C₁ 내지 C₄ 파라핀계 탄화수소를 함유할 수 있다. 일산화탄소 중의 및 수성 가스 전이 반응(water gas shift reaction)에 의해 동일 반응계 내에서 생성된 수소의 존재는, 그의 존재로 말미암아 수소화 생성물이 형성될 수 있기 때문에, 낮게 예컨대 1 bar 미만의 분압으로 유지되는 것이 바람직하다. 상기 반응에서 일산화탄소의 분압은 1 내지 70 bar, 바람직하게는 1 내지 35 bar, 가장 바람직하게는 1 내지 15 bar 범위인 것이 적절하다.

[0031] 상기 카보닐화 반응의 압력은 10 내지 200 bar, 바람직하게는 10 내지 100 bar, 가장 바람직하게는 15 내지 50 bar 범위인 것이 적절하다. 상기 카보닐화 반응의 온도는 100 내지 300°C, 바람직하게는 150 내지 220°C 범위인 것이 적절하다. 아세트산은 전형적으로 약 150 내지 200°C의 온도 및 약 20 내지 약 50 bar의 전체 압력에서 액체 반응에서 제조된다.

[0032] 아세트산은 전형적으로 상기 반응을 위한 용매로서 상기 반응 혼합물에 포함된다.

- [0033] 메탄올의 적합한 반응성 유도체는 메틸 아세테이트, 다이메틸 에터, 메틸 포메이트 및 메틸 요오다이드를 포함한다. 메탄올과 이의 반응성 유도체의 혼합물이 본 발명의 공정에 반응물로서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 메탄올 및/또는 메틸 아세테이트가 반응물로서 사용된다. 상기 메탄올 및/또는 이의 반응성 유도체 중 적어도 일부는 아세트산 생성물 또는 용매와의 반응에 의해 상기 액체 반응 조성물에서 메틸 아세테이트로 전환되고, 따라서 메틸 아세테이트로서 존재할 것이다. 메틸 아세테이트의 상기 액체 반응 조성물에서의 농도는 0.5 내지 70 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 35 중량%, 가장 바람직하게는 1 내지 20 중량% 범위인 것이 적절하다.
- [0034] 물이 상기 액체 반응 조성물에, 예를 들어 메탄올 반응물과 아세트산 생성물 간의 에스터화 반응에 의해 동일 반응계 내에서 형성될 수 있다. 물은 상기 액체 반응 조성물의 다른 성분들과 함께 또는 그와 별개로 상기 카보닐화 반응기에 도입될 수도 있다. 상기 액체 반응 조성물에 필요한 물의 농도를 유지하기 위해, 물을 상기 반응기로부터 회수된 반응 조성물의 다른 성분들로부터 분리하고 조절된 양으로 재순환시킬 수 있다. 바람직하게는, 상기 액체 반응 조성물에 유지되는 물의 농도는 0.1 내지 16 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 14 중량%, 가장 바람직하게는 1 내지 10 중량% 범위이다.
- [0035] 상기 반응 액체는 전형적으로 전환기뿐만 아니라 하기 기술되는 플래시 용기를 사용하여 1 단계 또는 다-단계 공정으로 상기 반응기로부터 회수 및 플래싱된다. 상기 플래셔로부터의 조절 증기 공정 스트림은, 일반적으로 적어도 경질분 컬럼 및 탈수 컬럼을 포함하는 정제 시스템으로 보내진다. 앞서 기재된 바와 같이, 상기 경질분 컬럼 및 그 위에 동반된 임의의 촉매 금속의 형태는 잘 알려져 있지 않지만, 상기 동반된 촉매 물질은 통상의 시스템에서 유실된다.
- [0036] 전형적인 카보닐화 공정 및 장치의 개략도를 예시한 도 1을 참고로 하면 본 발명을 더욱 알 수 있다. 도 1에서는, 메탄올 서지 탱크(16) 및 일산화탄소 공급 라인을 포함하는 공급 시스템(14)이 제공된 반응기(12)를 포함하는 카보닐화 시스템(10)이 도시된다. 촉매 저장소 시스템은 메틸 요오다이드 저장 용기(20) 및 촉매 저장 탱크(22)를 포함한다. 반응기(12)에는 배기 라인(24) 및 임의적인 배기 라인(24a)이 제공된다. 반응기(12)는 도관(28) 및 선택적으로 배기 라인(24a)에 의해 플래시 용기(26)에 연결된다. 상기 플래시는 또한, 경질분 또는 스트리퍼 컬럼(32), 탈수 컬럼(34), 및 상기 생성물로부터 요오다이드를 제거하는 강산의 온-교환된 양이온 이온-교환 수지 층(36)을 포함하는 정제 구역(30)에 연결된다. 온-교환된, 강산 양이온 이온-교환 수지 대신에, 음이온 이온-교환 수지를 사용하여 요오다이드를 제거할 수 있음이 보고되어 있다. 영국 특허 제G 2112394 A호 및 미국 특허 제5,416,237호 컬럼 7, 라인 54 이후 참조, 여기서는 4-비닐피리딘 수지를 요오다이드의 제거를 위해 사용하는 것을 교시하고 있다.
- [0037] 기상 퍼지 스트림을 전형적으로 상기 반응기의 헤드 부분으로부터 배기시켜, 기상 부산물 예컨대 메탄, 이산화탄소 및 수소의 축적을 방지하고 주어진 전체 반응기 압력으로 설정된 일산화탄소 분압을 유지하도록 한다. 가공에 있어서 매우 현저한 개선점은 라인(24)을 통해 반응기(12)로부터 고압 흡수 장치로의 고압 배기를 최소화하거나 또는 제거하는 것, 및 다르게는, 라인(24a)과 같은 배기 라인을 사용하는 것을 포함한다. 본원에 기술된 바와 같은 저 수분 조건에서 작동하는 경우, 부산물 및 배기 요건을 훨씬 감소시켜, 도 1 및 2에 도시된 바와 같이, 경질분이 플래시 및 스트리핑된 후 비-응축성 물질들이 저압에서 배기될 수 있도록 하면서도 상기 반응기에서의 기설정된 일산화탄소 분압이 유지되도록 할 수 있다. 따라서, 고압 흡수 장치의 사용을 제거 및/또는 최소화하여 자본 및 작동 비용을 절감할 수 있다.
- [0038] (중국 특허 제 ZL92108244.4 호에 예시된 바와 같이) 임의적으로, 도 1에 도시된 반응기와 플래시 용기 사이에 위치한 소위 "전환기" 반응기를 사용할 수 있다. 임의적으로, 상기 기상 퍼지 스트림을 상기 플래시 기저 액체 또는 상기 경질분 컬럼의 저부를 통해 배기시켜 로طم 안정성을 증진시키고 및/또는 이를 스크러빙 이전에 다른 기상 공정 배기 가스(예컨대, 정제 컬럼 오버헤드 수용기 배기 가스)와 조합할 수 있다. 필요한 경우, 촉매 용액을 안정화시키고 임의의 미반응 메탄올을 소모시키기 위해 일산화탄소를 전환기 용기에 직접적으로 첨가하거나 또는 필요한 경우 직전(상류) 또는 직후(하류)에 첨가할 수 있다. 이와 같은 구성의 상세한 내용은 유럽 특허 제 0 759 419 호 및 데니스(Denis) 등의 미국 특허 제 5,770,768 호에 개시되어 있으며, 이 문헌의 개시내용을 본원에 참고로 인용한다.
- [0039] 이들 변형에는 첨부된 특허청구범위 및 하기의 설명으로부터 알 수 있는 바와 같이 충분히 본 발명의 범주 안에 든다.
- [0040] 당해 분야 숙련자라면 알 수 있는 바와 같이, 상기 정제 장치에서 접하게 되는 상이한 화학적 환경은 상이한 제련 공정을 필요로 할 수 있다. 예를 들어, 상기 경질분 컬럼의 출구에 위치한 장치는 상기 공정 스트림의 부식

성 때문에 지르코늄 용기를 필요로 할 수 있지만, 훨씬 덜 부식성인 조건의 상기 탈수 컬럼의 하류에 위치한 장치의 경우에는 스테인리스 스틸의 용기가 충분할 수 있다.

[0041] 일산화탄소와 메탄올은 높은 일산화탄소 분압에서 적절히 혼합되면서 반응기(12) 내로 계속적으로 도입된다. 상기 비-응축성 부산물들은 상기 반응기로부터 배기되어 최적의 일산화탄소 분압을 유지한다. 상기 반응기 배출가스를 처리하여 반응기 응축성, 즉 메틸 요오다이드를 연소 전에 회수한다. 메탄올 및 일산화탄소 효율은 각각 약 98% 및 90%를 초과한다. 상기 기재된 스미쓰(Smith) 등의 특허 문헌으로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 공정의 주요 비효율성은 상기 수성 가스 전이 반응에 의한 이산화탄소와 수소의 동시 생산이다.

[0042] 상기 반응기로부터, 상기 반응 혼합물의 스트림은 도관(28)을 통해 플래셔(26)로 계속적으로 공급된다. 상기 플래셔를 통해, 생성물 아세트산 및 대부분의 경질분(메틸 요오다이드, 메틸 아세테이트, 물)이 상기 반응기 촉매 용매로부터 분리되고, 상기 조질 공정 스트림(38)이 용존 가스와 함께 단일 단계 플래시로 상기 증류 또는 정제 구역(30)으로 전달된다. 상기 촉매 용액은 도관(40)을 통해 상기 반응기로 재순환된다.

[0043] 상기 아세트산의 정제는 전형적으로 경질분 컬럼, 탈수 컬럼 및 선택적으로는 중질 최종물 컬럼에서의 증류를 포함한다. 상기 플래셔로부터의 조질 증기 공정 스트림(38)은 상기 경질분 컬럼(32)으로 공급된다. 메틸 요오다이드, 메틸 아세테이트, 및 상기 물의 일부는 상기 경질분 컬럼의 오버헤드 부분에서 응축하여 수용기(42)에서 2상(유기 및 수성)을 형성한다. 모든 오버헤드 액상은 재순환 라인(44)을 통해 상기 반응 구역으로 회송된다. 임의적으로, 상기 경질분 컬럼으로부터의 액체 재순환 스트림(45)이 또한 상기 반응기로 회송될 수 있다.

[0044] 상기 정제된 공정 스트림(50)은 상기 경질분 컬럼(32)의 측면에서 빼내져서 탈수 컬럼(34)으로 공급된다. 이 컬럼으로부터의 물 및 일부 아세트산은 분리되어, 도시된 바와 같은 재순환 라인(44)을 통해 상기 반응 시스템으로 재순환된다. 상기 탈수 컬럼(34)으로부터 정제된 및 건조된 공정 스트림(52)을 수지 층(36)으로 공급하고 이로부터 생성물을 도시된 바와 같은 56에서 취해진다. 카보닐화 시스템(10)은 단지 두 개의 주요 정제 컬럼을 사용하고, 바람직하게는 스케이트스(Scates) 등에게 허여된 미국 특허 제6,657,078호(발명의 명칭: "Low Energy Carbonylation Process")에 더욱 상세히 기재된 바와 같이 작동하며, 이 문헌의 개시내용을 본원에 참고로 인용한다. 필요한 경우, 일반적으로 상기 시스템에 따라 추가적인 컬럼들을 사용한다.

[0045] 수용기(42)는 라인(60)을 통해, 시스템(70)을 스크러버 용매 공급원에 선택적으로 연결하고 사용된 스크러브 용매를 이하에 기재되는 카보닐화 시스템의 원하는 지점으로 회송하기 위해, 복수 개의 밸브 및 펌프를 갖는 스위칭 시스템(72)을 포함하는 도 2에 도시된 경질분 회수 시스템(70)으로 배기된다. 반응기(12)는 또한 필요한 경우 라인(24)을 통해 시스템(70)으로 직접적으로 배기될 수 있음에 유념한다.

[0046] 경질분 회수 시스템(70)은, 라인(80)을 통해 배기 가스가 공급되고 라인(82)을 통해 스크러버 용매가 공급되는 흡수탑(75)을 갖는다. 바람직하게는, 상기 스크러버 용매는 탑(75)에 공급되기 이전에 냉각기(84)에 의해 냉각되는데, 이때 상기 용매가 상기 배기 가스에 대해 역류적으로 흘러, 회송 라인(84)을 통해 상기 탑을 떠나기 전, 메틸 요오다이드 및 추가적인 관련 성분들을 흡수하고 상기 카보닐화 유닛으로 회송된다. 상기 스크러빙된 배기 가스는 86 지점에서 상기 탑을 떠나 추가로 가공된다. 필요한 경우, 예를 들어 제 2 단계 물 스크러브를 사용하여 메틸 아세테이트, 메탄올, 아세트산 등을 연소 전에 제거할 수 있다. 다르게는, 필요한 경우, 제 2 단계 물 스크러브가 탑(75)에서 제공될 수도 있다. 바람직하게는, 상기 메틸 요오다이드의 90% 초과량이 상기 배기 가스로부터 제거된다. 상기 스크러버 유체는 일반적으로 상기 탑에서 사용하기 전 약 5 내지 약 25℃의 온도로 냉각되며, 단 아세트산이 상기 스크러버 용매로 사용되는 경우에는 냉각을 방지하기 위해 상기 용매의 온도를 17℃ 이상으로 유지한다.

[0047] 스위칭 시스템(72)은 복수 개의 밸브 예컨대 밸브(90, 92, 94, 96, 98) 및 하나 이상의 펌프(100, 102)를 포함하여 필요한 경우 상기 회송 라인(104, 106, 108, 110)의 압력을 높인다. 공급물 밸브(96, 98)는, 탑(75)의 작동 모드에 따라 탱크(16)로부터의 메탄올 또는 스트림(56)으로부터의 아세트산일 수 있는 스크러버 용매를 선택하기 위해 사용된다.

[0048] 카보닐화 시스템(10)의 정상 상태 작동에서는, 밸브(98)가 폐쇄되고 메탄올이 탱크(16)로부터 라인(112)을 경유하여 개방된 밸브(96)를 통해 냉각기(84)로 공급되며, 여기서 메탄올이 냉각된다. 상기 냉각기로부터, 메탄올은 탑(75)으로 공급되고, 여기서 메탄올은 배기 가스와 역류적으로 흘러 이로부터 메틸 요오다이드 및 다른 휘발성 성분들을 흡수한 후 라인(84)을 통해 상기 컬럼을 떠난다. 흡수된 메틸 요오다이드를 갖는 사용된 용매는 펌프(100, 102)에 의해 펌핑되고 라인(106)을 통해 반응기(12) 또는 탱크(16)로 회송된다. 이러한 작동 모드에서, 밸브(92, 94)는 폐쇄되고 밸브(90)는 개방된다.

[0049]

상기 시스템의 시동 또는 정지 동안, 아세트산을 상기 스크러버 용매로 사용하여 탑(75)을 작동시키는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 작동 모드에서, 밸브(98)는 개방되고 밸브(96)는 폐쇄된다. 필요한 경우, 산이 생성물 스트림(56) 또는 기동 탱크(TF)로부터 공급될 수도 있다. 상기 산은 라인(112)을 통해 냉각기(84)로 흐르고, 여기서 상기 산이 냉각되고 라인(82)을 통해 탑(75)으로 공급되며 상기 기재된 바와 같이 라인(60, 80)을 통해 공급된 배기 가스를 스크러빙한다. 상기 산은 라인(84)을 통해 탑(75)을 떠나고 펌프(100, 102)에 의해 펌핑되어 라인(104, 108)을 통해 상기 카보닐화 시스템으로 회송된다. 이러한 탑(75) 작동 모드에서, 밸브(90, 94)는 폐쇄되고 밸브(92)는 개방되어, 상기 사용된 아세트산이 경질분 컬럼(32), 탈수 컬럼(34), 또는 스트리핑을 위한 상기 정제 시스템 어느 곳으로 회송된다.

[0050]

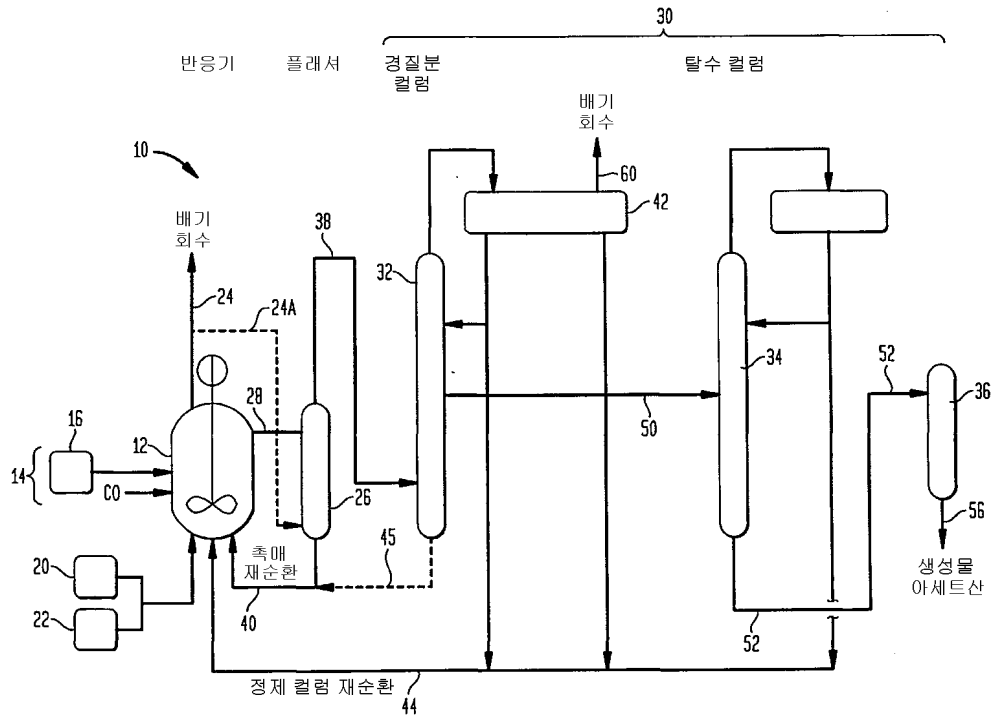
용매를 다른 것으로, 예컨대 메탄올로부터 아세트산으로 교환하는 동안, 비효율성이 발생하기 때문에, 일반적으로 상기 스크러버 유체를 상기 메탄올 공급 시스템 또는 경질분 컬럼으로 회송시키는 것이 바람직하다. 이와 같은 경우, 교환은 약 5 내지 약 20분 안에 달성될 수 있으며, 이 시간 동안 상기 사용된 스크러버 용매는 촉매 저장소(22)로 공급된다. 교환 모드에서, 밸브(90, 92)는 폐쇄되고 밸브(94)는 개방된다. 따라서, 상기 시스템은 일반적으로 (a) 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적인 휘발성 성분들을 포함하는 배기 가스를 상기 카보닐화 유닛으로부터 상기 흡수탑으로 공급하고; (b) 상기 흡수탑으로, 아세트산으로 본질적으로 이루어지는 제 1 스크러버 용매를 공급하고; (c) 상기 배기 가스를 상기 제 1 스크러버 용매와 접촉시켜, 상기 가스로부터 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적인 휘발성 성분을 제거하고 상기 제 1 스크러버 용매 내로 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적인 휘발성 성분들을 흡수하고; (d) 상기 경질분 컬럼, 상기 탈수 컬럼 또는 상기 정제 시스템 어느 곳으로, 제 1 스크러버 용매 및 흡수된 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적으로 흡수된 휘발성 성분들을 포함하는 흡수 장치 회송 스트림을 공급하고; (e) 상기 흡수탑으로의 상기 제 1 스크러버 용매의 공급을 중단하고; (f) 상기 흡수탑으로, 메탄올로 본질적으로 이루어지는 제 2 스크러버 용매를 공급하고; (g) 상기 배기 가스를 상기 제 2 스크러버 용매와 접촉시켜, 상기 가스로부터 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적인 휘발성 성분들을 제거하고 상기 제 2 스크러버 용매 내로 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적인 휘발성 성분들을 흡수하고; (h) 상기 제 1 스크러버 용매, 제 2 스크러버 용매, 및 흡수된 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적으로 흡수된 휘발성 성분들을 포함하는 흡수 장치 회송 스트림을 상기 흡수탑으로부터 상기 반응기로 공급하고; 및 (i) 상기 과도 기간 후, 상기 제 2 스크러버 용매, 및 흡수된 메틸 요오다이드 및 임의적으로 추가적으로 흡수된 휘발성 성분들을 포함하는 흡수 장치 회송 스트림을 상기 반응기에 계속적으로 공급하는 방식에 의해 작동된다. 상기 흡수탑으로의 공급은 밸브(96, 98)의 작동에 의해 선택된다.

[0051]

본 발명을 특정 장치와 관련해서 예시하였지만, 본 발명의 진의 및 범주 안에 있는 이들 실시예에 대한 변형은 당해 분야 숙련자들에게 자명할 것이다. 상기 논의된 내용, 당해 분야의 관련 지식, 및 상기 배경 기술 및 상세한 설명 부분과 관련해서 논의된 문헌들에 비추어 보았을 때, 이들의 개시 내용은 모두 본원에 참고로 인용되며 추가의 설명은 불필요하다고 생각된다.

도면

도면1



도면2

