



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월12일

(11) 등록번호 10-2397805

(24) 등록일자 2022년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07C 51/12 (2006.01) C07C 51/44 (2006.01)
 C07C 53/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 C07C 51/12 (2013.01)
 C07C 51/44 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7000842

(22) 출원일자(국제) 2017년06월08일

심사청구일자 2020년06월03일

(85) 번역문제출일자 2019년01월09일

(65) 공개번호 10-2019-0019135

(43) 공개일자 2019년02월26일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/063925

(87) 국제공개번호 WO 2017/216024

국제공개일자 2017년12월21일

(30) 우선권주장

1610338.4 2016년06월14일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100125249 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

이네오스 아세틸스 유케이 리미티드

영국 에스오43 7에프지 햄프셔 린드허스트 채플
레인 호크슬리스

(72) 발명자

헤니건 셴 앤소니

미국 60563 일리노이주 네이퍼빌 웨스트 워렌빌
로드 150 엠씨 200-1더블유

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

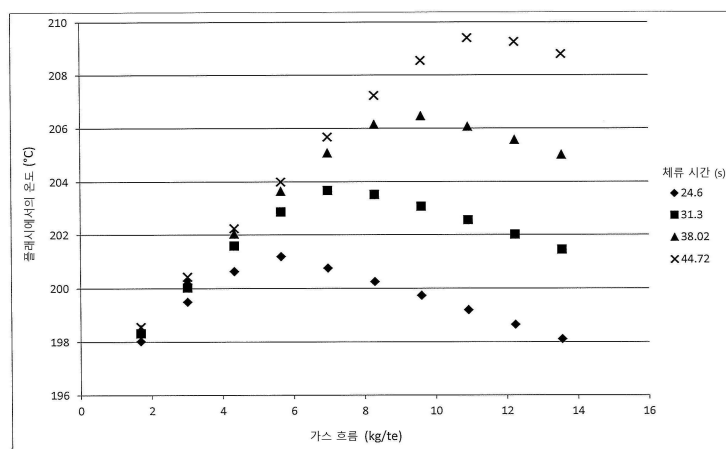
심사관 : 이경철

(54) 발명의 명칭 아세트산 생산 방법

(57) 요약

본 발명의 아세트산 생산 방법은, (a) 메탄올 및/또는 이것의 반응성 유도체, 및 일산화탄소를 카보닐화 촉매, 임의적으로 카보닐화 촉매 촉진제, 메틸 아이오다이드, 메틸 아세테이트, 아세트산 및 물을 포함하는 액체 반응 조성물을 함유하는 제1 반응 구역 내로 도입시키는 단계; (b) 상기 액체 반응 조성물의 적어도 일부를 상기 제1

(뒷면에 계속)

대표도

반응 구역으로부터 배출시키는 단계; (c) 상기 배출된 액체 반응 조성물의 적어도 일부를 제2 반응 구역으로 이동시키는 단계로서, 상기 제2 반응 구역에서는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물이 제2 반응 구역 상류의 하나 이상의 지점, 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점, 또는 제2 반응 구역 상류의 하나 이상의 지점과 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점의 조합에서 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가되는, 단계; 및 (d) 상기 제2 반응 구역으로부터의 액체 반응 조성물의 적어도 일부를 플래시 분리 구역 내로 이동시켜서, 아세트산, 메틸 아이오다이드, 메틸 아세테이트 및 저압 배출 가스를 포함하는 증기 분획, 및 카보닐화 촉매 및 임의적인 카보닐화 촉매 촉진제를 포함하는 액체 분획을 형성시키는 단계를 포함하고, 여기서 플래시 분리 구역으로 이동하는 액체 반응 조성물의 톤 당, 제2 반응 구역에 첨가되는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물 kg (kg/te)으로 표시된 유속은 $0.5F_G$ 내지 $1.2F_G$ 의 범위 내이고, 여기서 F_G 는 하기 방정식 (1)에 따라 정의된다:

(1) $F_G = (0.296086962 \times t_r) + (0.369636 \times R_R) + (0.295878701 \times G_p^{0.8134}) - 23.3448$ (상기 식 (1)에서, t_r 은 하기 방정식 (2)를 사용하여 계산되는, 제2 반응 구역 내 액체 반응 조성물의 체류 시간 (초)이고, R_R 은 액체 반응 조성물이 제1 반응 구역으로부터 배출되는 온도에서 제2 반응 구역으로 이동한 액체 반응 조성물의 반응 속도 (mol/리터/시간)이고, G_p 는 가스 공급물 내 일산화탄소의 몰 분율로 표시된, 제2 반응 구역에 첨가되는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물의 순도이다: (2) $t_r = V_2 / F_f$ (상기 식 (2)에서, V_2 는 제2 반응 구역의 체적 (m^3)이고, F_f 는 플래시 분리 구역으로의 액체 반응 조성물의 체적 유량 (m^3/s)이다)).

(52) CPC특허분류

C07C 53/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 메탄올 및/또는 이것의 반응성 유도체, 및 일산화탄소를 카보닐화 촉매, 메틸 아이오다이드, 메틸 아세테이트, 아세트산 및 물을 포함하는 액체 반응 조성물을 함유하는 제1 반응 구역 내로 도입시키는 단계;

(b) 액체 반응 조성물의 적어도 일부를 제1 반응 구역으로부터 배출시키는 단계;

(c) 배출된 액체 반응 조성물의 적어도 일부를 제2 반응 구역으로 이동시키는 단계로서, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물이 제2 반응 구역 상류의 하나 이상의 지점, 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점, 또는 제2 반응 구역 상류의 하나 이상의 지점과 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점의 조합에서 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가되는 단계; 및

(d) 제2 반응 구역으로부터의 액체 반응 조성물의 적어도 일부를 플래시 분리 구역 내로 이동시켜서, 아세트산, 메틸 아이오다이드, 메틸 아세테이트를 포함하는 증기 분획, 및 카보닐화 촉매를 포함하는 액체 분획을 형성시키는 단계를 포함하고,

여기서 플래시 분리 구역으로 이동하는 액체 반응 조성물의 톤 당, 제2 반응 구역에 첨가되는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물 kg (kg/te)으로 표시된 유속이 $0.5 F_G$ 내지 $1.2 F_G$ 의 범위 내이고, 여기서 F_G 는 하기 방정식 (1)에 따라 정의되는, 아세트산 생산 방법:

$$(1) F_G = (0.296086962 \times t_r) + (0.369636 \times R_R) + (0.295878701 \times G_P^{0.8134}) - 23.3448$$

(식 (1)에서, t_r 은 하기 방정식 (2)를 사용하여 계산되는, 제2 반응 구역 내 액체 반응 조성물의 체류 시간 (초)이고, R_R 은 액체 반응 조성물이 제1 반응 구역으로부터 배출되는 온도에서 제2 반응 구역으로 이동한 액체 반응 조성물의 반응 속도 (mol/리터/시간)이고, G_P 는 가스 공급물 내 일산화탄소의 몰 분율로 표시된, 제2 반응 구역에 첨가되는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물의 순도이다:

$$(2) t_r = V_2 / F_f$$

(식 (2)에서, V_2 는 제2 반응 구역의 체적 (m^3)이고, F_f 는 플래시 분리 구역으로의 액체 반응 조성물의 체적 유량 (m^3/s)이다)).

청구항 2

제1항에 있어서, 제2 반응 구역에 첨가되는, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물의 유속이 $0.7 F_G$ 내지 $1.1 F_G$, 또는 $0.8 F_G$ 내지 $1.05 F_G$, 또는 $0.9 F_G$ 내지 $1.05 F_G$, 또는 $0.95 F_G$ 내지 $1.0 F_G$ 의 범위 내인, 아세트산 생산 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가된, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물이 제1 반응 구역 내로 도입되는 일산화탄소와 동일한 조성으로 되어 있는, 아세트산 생산 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가된, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물이 순수한 일산화탄소인, 아세트산 생산 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가된, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물이 불순물을 포함하는, 아세트산 생산 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가된, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물이 제1 반응 구역으로부터의 고압 배출 가스 (high pressure off-gas) 를 포함하는, 아세트산 생산 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가된, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물이 제1 반응 구역으로부터의 고압 배출 가스로 이루어지는, 아세트산 생산 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, G_p 가 0.5 이상, 또는 0.6 이상, 또는 0.7 이상, 또는 0.8 이상이고, 1 미만이고, 또는 0.95 이하, 또는 0.9 이하인, 아세트산 생산 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, t_r 이 10초 내지 5분의 범위 내, 또는 30초 내지 3분의 범위 내인, 아세트산 생산 방법.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체의 전부가 제2 반응 구역으로 이동되는, 아세트산 생산 방법.

청구항 11

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물 전부가 제2 반응 구역의 상류에서 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가되는, 아세트산 생산 방법.

청구항 12

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물 전부가 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점에서 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가되는, 아세트산 생산 방법.

청구항 13

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 및 제2 반응 구역이 개별 반응 용기에서 유지되는, 아세트산 생산 방법.

청구항 14

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 반응 구역이 제1 반응 구역과 플래시 분리 구역 사이에 파이프 구획을 포함하는, 아세트산 생산 방법.

청구항 15

(a) 메탄올 및/또는 이것의 반응성 유도체, 및 일산화탄소를 카보닐화 촉매, 메틸 아이오다이드, 메틸 아세테이트, 아세트산 및 물을 포함하는 액체 반응 조성물을 함유하는 제1 반응 구역 내로 도입시키는 단계;

(b) 액체 반응 조성물의 적어도 일부를 제1 반응 구역으로부터 배출시키는 단계;

(c) 배출된 액체 반응 조성물의 적어도 일부를 제2 반응 구역으로 이동시키는 단계로서, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물이 제2 반응 구역 상류의 하나 이상의 지점, 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점, 또는 제2 반응 구역 상류의 하나 이상의 지점과 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점의 조합에서 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가되는 단계; 및

(d) 제2 반응 구역으로부터의 액체 반응 조성물의 적어도 일부를 플래시 분리 구역 내로 이동시켜서, 아세트산, 메틸 아이오다이드, 메틸 아세테이트 및 저압 배출 가스를 포함하는 증기 분획; 및 카보닐화 촉매를 포함하는 액체 분획을 형성시키는 단계를 포함하고,

여기서 플래시 분리 구역으로 이동하는 액체 반응 조성물의 톤 당, 제2 반응 구역에 첨가되는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물 kg (kg/te)으로 표시된 유속이 하기 방정식 (1)에 따라 계산되며,

제2 반응 구역에 첨가되는, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물의 유속이 $0.5 F_G$ 내지 $1.2 F_G$ 의 범위 내에 있도록 조정되는, 아세트산 생산 방법을 개선시키는 방법:

$$(1) F_G = (0.296086962 \times t_r) + (0.369636 \times R_R) + (0.295878701 \times G_p^{0.8134}) - 23.3448$$

(식 (1)에서, t_r 은 하기 방정식 (2)를 사용하여 계산되는, 제2 반응 구역 내 액체 반응 조성물의 체류 시간 (초)이고, R_R 은 액체 반응 조성물이 제1 반응 구역으로부터 배출되는 온도에서 제2 반응 구역으로 이동한 액체 반응 조성물의 반응 속도 (mol/리터/시간)이고, G_p 는 가스 공급물 내 일산화탄소의 몰 분율로 표시된, 제2 반응 구역에 첨가되는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물의 순도이다:

$$(2) t_r = V_2 / F_f$$

(식 (2)에서, V_2 는 제2 반응 구역의 체적 (m^3)이고, F_f 는 플래시 분리 구역으로의 액체 반응 조성물의 체적 유량 (m^3/s)이다)).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메탄올 및/또는 이것의 반응성 유도체의 카보닐화에 의해 아세트산을 생산하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 로듐 촉매의 존재 하에서 메탄올 및/또는 이것의 반응성 유도체의 카보닐화에 의한 아세트산 생산은 예를 들어, GB 1,233,121, EP 0384652, 및 EP 0391680에 기재되어 있다. 이리듐 촉매의 존재 하에서의 방법은 예를 들어, GB 1,234,641, US 3,772,380, EP 0616997, EP 0618184, EP 0786447, EP 0643034, EP 0752406에 기재되어 있다.

[0003] 문헌 [Howard et al, Catalysis Today, 18 (1993), 325-354]에는 메탄올의 아세트산으로의 일반적인 로듐 및 이리듐-촉매화된 카보닐화가 기재되어 있다. 연속적인 촉매화된, 균일한 메탄올 카보닐화 방법은 일반적으로 3개의 기본 구역, 즉 반응, 정제 및 배출 가스(off-gas) 처리로 구성된다. 반응 구역은 고온에서 작동된 교반 탱크 반응기, 및 플래시(flash) 용기를 포함한다. 액체 반응 조성물이 상기 반응기로부터 배출되고, 플래싱 벨브를 통하여 플래시 용기로 이동하는데, 상기 플래시 용기에서는 (생성물 아세트산을 포함하는) 응축성 성분 및 저압 배출 가스를 포함하는 증기 분획이 액체 분획으로부터 분리된다. 그 후, 증기 분획은 정제 분획으로 이동하는 한편, 액체 분획은 반응기로 재순환된다. 정제 분획은 일반적으로 일련의 증류 컬럼을 포함하는데, 상기 증류 컬럼에서는 불순물이 아세트산 생성물로부터 제거된다.

[0004] EP 0685446은 로듐 촉매의 존재 하에 제1 반응기에서 메탄올을 일산화탄소를 사용하여 카보닐화시키는 것을 포함하는 아세트산 제조 방법에 관한 것이다. 용해된 일산화탄소를 함유하는 반응 유체가 제1 반응기에서 제2 반응기로 이동하는데, 이 제2 반응기에서는 용해된 일산화탄소가 추가 일산화탄소를 공급하지 않고 추가로 반응된 다음, 상기 반응 유체가 플래시 구역 내로 도입된다.

[0005] EP 0846674에는 이리듐 촉매의 존재 하에 제1 반응 구역에서 알킬 알콜을 일산화탄소를 사용하여 카보닐화시키는 것을 포함하는, 카르복실산 생산을 위한 액체 상 방법으로서, 여기서 용해되고/되거나 비말동반된 (entrained) 일산화탄소와 함께 액체 반응 조성물의 적어도 일부가 제1 반응 구역에서부터 배출되고 제2 반응 구역 내로 이동하고, 여기서 배출된 반응 조성물 내 용해되고/되거나 비말동반된 일산화탄소의 적어도 일부는 상기 반응 조성물이 플래시 구역으로 이동하기 전에 제2 반응 구역에서의 추가 카보닐화에 의해 반응되어 추가 카르복실산 생성물을 생산하는 액체 상 방법이 기재되어 있다.

[0006] WO 2009/103948에는 제1 반응 구역, 제2 반응 구역, 플래시 분리 구역, 및 아세트산 생성물을 회수하는 하나 이상의 증류 구역을 포함하는 반응기 시스템에서 메탄올 및/또는 이것의 반응성 유도체를 일산화탄소를 사용하여 카보닐화시켜서 아세트산을 생산하는 방법으로서, 여기서 제2 반응 구역에서부터 플래시 분리 구역으로 이동한

액체 반응 조성물의 온도가 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물의 온도보다 적어도 8℃ 더 높은, 아세트산 생산 방법이 기재되어 있다. 제1 반응 구역으로부터 배출되고 나서 플래시 분리 구역으로 이동하기 전의 액체 반응 조성물의 온도에서의 증가는 일산화탄소를 제2 반응 구역 내로 도입시킴에 의해 성취될 수 있고/있거나, 상기 온도 증가는 제2 반응 구역에 열을 가함에 의해 성취될 수 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

- [0007] 지금 놀랍게도, 일산화탄소를 제2 반응 구역에 첨가하면 온도에서의 예상된 증가가 성취될 수 없고/없거나 플래시 분리 시스템으로 이동하는 일산화탄소의 예상된 양에서의 증가를 초래할 수 있음이 관찰되었다.
- [0008] 본 발명의 제1 측면에 따르면,
- [0009] (a) 메탄올 및/또는 이것의 반응성 유도체, 및 일산화탄소를 카보닐화 촉매, 임의적으로 카보닐화 촉매 촉진제, 메틸 아이오다이드, 메틸 아세테이트, 아세트산 및 물을 포함하는 액체 반응 조성물을 함유하는 제1 반응 구역 내로 도입시키는 단계;
- [0010] (b) 상기 액체 반응 조성물의 적어도 일부를 제1 반응 구역으로부터 배출시키는 단계;
- [0011] (c) 상기 배출된 액체 반응 조성물의 적어도 일부를 제2 반응 구역으로 이동시키는 단계로서, 상기 제2 반응 구역에서는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물이 제2 반응 구역 상류의 하나 이상의 지점, 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점, 또는 제2 반응 구역 상류의 하나 이상의 지점과 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점의 조합에서 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가되는, 단계; 및
- [0012] (d) 상기 제2 반응 구역으로부터의 액체 반응 조성물의 적어도 일부를 플래시 분리 구역 내로 이동시켜서, 아세트산, 메틸 아이오다이드, 메틸 아세테이트를 포함하는 증기 분획, 및 카보닐화 촉매 및 임의적인 카보닐화 촉매 촉진제를 포함하는 액체 분획을 형성시키는 단계를 포함하고,
- [0013] 여기서 플래시 분리 구역으로 이동하는 액체 반응 조성물의 톤 당, 제2 반응 구역에 첨가되는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물 kg (kg/te)으로 표시된 유속이 $0.5F_G$ 내지 $1.2F_G$ 의 범위 내이고, 여기서 F_G 는 하기 방정식 (1)에 따라 정의되는, 아세트산 생산 방법이 제공된다:
- [0014] (1) $F_G = (0.296086962 \times t_r) + (0.369636 \times R_R) + (0.295878701 \times G_p^{0.8134}) - 23.3448$
- [0015] (상기 식 (1)에서, t_r 은 하기 방정식 (2)를 사용하여 계산되는, 제2 반응 구역 내 액체 반응 조성물의 체류 시간 (초)이고, R_R 은 액체 반응 조성물이 제1 반응 구역으로부터 배출되는 온도에서 제2 반응 구역으로 이동한 액체 반응 조성물의 반응 속도 (mol/리터/시간)이고, G_p 는 가스 공급물 내 일산화탄소의 몰 분율로 표시된, 제2 반응 구역에 첨가되는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물의 순도이다:
- [0016] (2) $t_r = V_2 / F_f$
- [0017] (상기 식 (2)에서, V_2 는 제2 반응 구역의 체적 (m³)이고, F_f 는 플래시 분리 구역으로의 액체 반응 조성물의 체적 유량 (m³/s)이다)).
- [0018] 본 발명의 제2 측면에 따르면,
- [0019] (a) 메탄올 및/또는 이것의 반응성 유도체, 및 일산화탄소를 카보닐화 촉매, 임의적으로 카보닐화 촉매 촉진제, 메틸 아이오다이드, 메틸 아세테이트, 아세트산 및 물을 포함하는 액체 반응 조성물을 함유하는 제1 반응 구역 내로 도입시키는 단계;
- [0020] (b) 상기 액체 반응 조성물의 적어도 일부를 제1 반응 구역으로부터 배출시키는 단계;
- [0021] (c) 상기 배출된 액체 반응 조성물의 적어도 일부를 제2 반응 구역으로 이동시키는 단계로서, 상기 제2 반응 구

역에서는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물이 제2 반응 구역 상류의 하나 이상의 지점, 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점, 또는 제2 반응 구역 상류의 하나 이상의 지점과 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점의 조합에서 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가되는, 단계; 및

[0022] (d) 상기 제2 반응 구역으로부터의 액체 반응 조성물의 적어도 일부를 플래시 분리 구역 내로 이동시켜서, 아세트산, 메틸 아이오다이드, 메틸 아세테이트 및 저압 배출 가스를 포함하는 증기 분획, 및 카보닐화 촉매 및 임의적인 카보닐화 촉매 촉진제를 포함하는 액체 분획을 형성시키는 단계를 포함하고,

[0023] 여기서 제2 반응 구역에 첨가되는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물의 유속이 $0.5F_G$ 내지 $1.2F_G$ 의 범위 내에 있도록 조정되고, 여기서 플래시 분리 구역으로 이동하는 액체 반응 조성물의 톤 당, 제2 반응 구역에 첨가되는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물 kg (kg/te)으로 표시된 유속, F_G 가 하기 방정식 (1)에 따라 계산되는, 아세트산 생산 방법의 개선 방법이 제공된다:

[0024] (1) $F_G = (0.296086962 \times t_r) + (0.369636 \times R_R) + (0.295878701 \times G_P^{0.8134}) - 23.3448$

[0025] (상기 식 (1)에서, t_r 은 하기 방정식 (2)를 사용하여 계산된, 제2 반응 구역 내 액체 반응 조성물의 체류 시간 (초)이고, R_R 은 액체 반응 조성물이 제1 반응 구역으로부터 배출되는 온도에서 제2 반응 구역으로 이동한 액체 반응 조성물의 반응 속도 (mol/리터/시간)이고, G_P 는 가스 공급물 내 일산화탄소의 몰 분율로 표시된, 제2 반응 구역에 첨가되는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물의 순도이다:

[0026] (2) $t_r = V_2 / F_L$

[0027] (상기 식 (2)에서, V_2 는 제2 반응 구역의 체적 (m^3)이고, F_L 는 플래시 분리 구역으로의 액체 반응 조성물의 체적 유량 (m^3/s)이다)).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명에서, 메탄올 및/또는 이것의 반응성 유도체는 액체 반응물로서 제1 반응 구역 내로 도입되는데, 예를 들어, 메탄올은 반응물로서 제1 반응 구역 내로 도입될 수 있고, 하나 이상의 반응성 유도체는 반응물로서 제1 반응 구역 내로 도입될 수 있거나, 메탄올의 하나 이상의 반응성 유도체와 함께 메탄올의 조합물이 반응물로서 제1 반응 구역 내로 도입될 수 있다. 적합한 메탄올의 반응성 유도체는 메틸 아세테이트, 디메틸 에테르 및 메틸 아이오다이드를 포함한다. 바람직하게는, 메탄올 및/또는 메틸 아세테이트가 액체 반응물로서 사용되고; 한 구현예에서는, 메탄올이 반응물로서 사용되고; 또 하나의 구현예에서는, 메틸 아세테이트가 반응물로서 사용되고; 더욱 또 하나의 구현예에서는, 메탄올과 메틸 아세테이트의 혼합물이 반응물로서 사용된다.

[0029] 메틸 아세테이트는 메탄올 및/또는 이것의 반응성 유도체와 아세트산 생성물 또는 용매의 반응에 의해 액체 반응 조성물 내에서 동일 반응계에서(*in situ*) 형성될 수 있다. 바람직하게는 제1 반응 구역 내 액체 반응 조성물에서 메틸 아세테이트의 농도는 2 내지 50중량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 35중량%의 범위 내이다.

[0030] 바람직하게는, 제1 반응 구역 내 액체 반응 조성물에서 메틸 아이오다이드의 농도는 1 내지 20중량%, 바람직하게는 2 내지 16중량%의 범위 내이다.

[0031] 본 발명에서는 VIII족 귀금속 카보닐화 촉매가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 카보닐화 촉매는 로듐, 이리듐 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 본 발명의 하나의 구체적인 구현예에서, 카보닐화 촉매는 이리듐이다. 본 발명의 또 하나의 구체적인 구현예에서, 카보닐화 촉매는 로듐이다. 임의적인 카보닐화 촉매 촉진제는 예를 들어, 알칼리 금속 아이오딘화물, 예를 들어 아이오딘화리튬, 알칼리 토금속 아이오딘화물, 알루미늄 족 금속 아이오딘화물, 유기 아이오딘화물 염, 루테튬, 오스뮴, 레늄, 및 이것의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 촉매가 로듐인 경우에, 임의적인 카보닐화 촉매 촉진제는 바람직하게는 알칼리 금속 아이오딘화물, 예를 들어 아이오딘화리튬, 알칼리 토금속 아이오딘화물, 알루미늄 족 금속 아이오딘화물 및/또는 유기 아이오딘화물 염, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 촉매가 이리듐인 경우에, 임의적인 카보닐화 촉매 촉진제는 바람직하게는 루테튬, 오스뮴, 레늄, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0032] 카보닐화 촉매가 이리듐인 경우에, 이리듐 촉매는 액체 반응 조성물에 가용되는 임의의 이리듐-함유 화합물을 포함할 수 있다. 이리듐 촉매는 액체 반응 조성물에 용해되거나 가용성 형태로 전환될 수 있는 임의의 적합한 형태로 액체 반응 조성물에 첨가될 수 있다. 바람직하게는 이리듐은 하나 이상의 액체 반응 조성물 성분, 예를

들어 물 및/또는 아세트산에 가용되는 염화물 비함유 화합물, 예컨대 아세테이트로 사용될 수 있어서, 이것은 용액으로서 반응에 첨가될 수 있다. 액체 반응 조성물에 첨가될 수 있는 적합한 이리듐 함유 화합물의 예는 IrCl_3 , IrI_3 , IrBr_3 , $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3)\text{I}_3(\text{CO})_2]^- \text{H}^+$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$, 이리듐 금속, Ir_2O_3 , IrO_2 , $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, 이리듐 아세테이트, $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$, 및 헥사클로로이리드산 $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, 바람직하게는, 이리듐의 염화물 비함유 착물, 예컨대 아세테이트, 옥살레이트 및 아세토아세테이트를 포함한다.

[0033] 바람직하게는, 제1 및 제2 반응 구역 내 액체 반응 조성물 중 이리듐 촉매의 농도는 독립적으로, 이리듐의 중량에 의한 100 내지 6000 ppm의 범위 내이다.

[0034] 카보닐화 촉매가 이리듐인 경우에, 카보닐화 촉매 촉진제는 바람직하게는 루테튬이다. 상기 촉진제는 액체 반응 조성물에 가용되는 임의의 루테튬-함유 화합물을 포함할 수 있다. 상기 루테튬 촉진제는 액체 반응 조성물에 용해되거나 가용성 형태로 전환가능한 임의의 적합한 형태로 액체 반응 조성물에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 루테튬 촉진제 화합물은 하나 이상의 액체 반응 조성물 성분, 예를 들어 물 및/또는 아세트산에 가용되는 염화물 비함유 화합물, 예컨대 아세테이트로 사용될 수 있어서, 이것은 용액으로서 반응에 첨가될 수 있다.

[0035] 사용될 수 있는 적합한 루테튬-함유 화합물의 예는 염화루테튬 (III), 염화루테튬 (III) 삼수화물, 염화루테튬 (IV), 브롬화루테튬 (III), 아이오딘화루테튬 (III), 루테튬 금속, 산화루테튬, 포르산루테튬 (III), $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^- \text{H}^+$, 테트라(아세토)클로로루테튬 (II, III), 아세트산루테튬 (III), 프로피온산루테튬 (III), 부티르산루테튬 (III), 루테튬 펜타카보닐, 트리루테튬도데카카보닐 및 혼합된 루테튬 할로카보닐, 예컨대 디클로로트리카보닐루테튬 (II) 이합체, 디브로모트리카보닐루테튬 (II) 이합체, 및 다른 유기루테튬 착물, 예컨대 테트라클로로비스(4-시멘)디루테튬 (II), 테트라클로로비스(벤젠)디루테튬(II), 디클로로(사이클로옥타-1,5-디엔)루테튬 (II) 폴리머 및 트리스(아세틸아세토네이트)루테튬 (III)을 포함한다.

[0036] 바람직하게는, 루테튬-함유 화합물은 반응을 억제할 수 있는 이온성 아이오딘화물을 동일 반응계에서 제공하거나 생성시키는 불순물, 예를 들어, 알칼리 또는 알칼리 토금속, 또는 다른 금속 염을 함유하지 않는다.

[0037] 바람직하게는, 루테튬 촉진제는 액체 반응 조성물, 액체 분획, 및/또는 하나 이상의 증류 구역에서부터 카보닐화 반응 구역으로 재순환된 임의의 액체 공정 스트림에서 이것의 용해도 한계까지 유효량으로 존재한다.

[0038] 루테튬 촉진제는 [0.1 내지 100]:1, 바람직하게는 [0.5 초과]:1, 더욱 바람직하게는 [1 초과]:1 및 바람직하게는 [최대 20]:1, 더욱 바람직하게는 [최대 15]:1 및 훨씬 더욱 바람직하게는 [최대 10]:1의 범위 내 각각의 루테튬 촉진제:이리듐의 몰 비에서 액체 반응 조성물에 적합하게 존재한다.

[0039] 제1 및 제2 반응 구역의 각각에서의 액체 반응 조성물 내 루테튬 촉진제의 농도는 독립적으로 6000 ppm 미만이다. 적합한 촉진제 농도는 400 내지 5000 ppm, 예컨대 2000 내지 4000 ppm이다.

[0040] 적합한 로듐 카보닐화 촉매는 예를 들어, EP-A-0 161 874, US 6,211,405 및 EP-A-0728727에 기재되어 있다.

[0041] 카보닐화 촉매가 로듐인 경우에, 액체 반응 조성물 내 로듐 촉매 농도는 바람직하게는, 로듐의 중량에 의한 50 내지 5000 ppm, 바람직하게는 100 내지 1500 ppm의 범위 내이다.

[0042] 로듐이 촉매로 사용되는 경우에, 예를 들어, EP-A-0 161 874, US 6,211,405 및 EP-A-0728727에 기재된 알칼리 금속 아이오딘화물, 예컨대 아이오딘화리튬이 촉진제로 바람직하게 사용된다.

[0043] 일산화탄소는 1×10^5 내지 $7 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$, 바람직하게는 1×10^5 내지 $3.5 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$ 의 분압에서 제1 반응 구역에 적합하게 존재한다.

[0044] 물은 예를 들어, 메탄올과 아세트산 생성물의 에스테르화 반응에 의해 액체 반응 조성물 내에서 동일 반응계에서 형성될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 물은 액체 반응 조성물의 다른 성분과 함께 또는 이것과는 개별적으로 제1 반응 구역에 독립적으로 도입될 수 있다. 이리듐이 카보닐화 촉매로 사용되는 경우에, 제1 반응 구역 내 액체 반응 조성물에서 물의 양은 적합하게는 0.5중량% 이상 최대 15중량% 이하, 예컨대 10중량% 이하, 바람직하게는 8중량% 이하이다. 로듐이 카보닐화 촉매로 사용되는 경우에, 제1 반응 구역 내 물의 양은 바람직하게는 0.1 내지 15중량%, 바람직하게는 1 내지 15중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 8중량%의 범위 내이다.

- [0045] 제1 반응 구역은 통상의 액체-상 카보닐화 반응 구역을 포함할 수 있다. 제1 반응 구역은 1×10^6 내지 2×10^7 Nm^{-2} , 바람직하게는 1.5×10^6 내지 1×10^7 Nm^{-2} , 더욱 바람직하게는 1.5×10^6 내지 5×10^6 Nm^{-2} 의 범위 내 반응 압력에서 작동될 수 있다.
- [0046] 제1 반응 구역은 150 내지 210°C의 범위 내, 바람직하게는 170 내지 195°C의 범위 내, 더욱 바람직하게는 185 내지 195°C의 범위 내 반응 온도에서 작동될 수 있다.
- [0047] 본 발명의 단계 b)에서 액체 반응 조성물의 적어도 일부는 제1 반응 구역으로부터 배출되고, 단계 c)에서 배출된 액체 반응 조성물의 적어도 일부는 제2 반응 구역으로 이동하여 추가 아세트산을 생산한다. 바람직하게는, 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물의 실질적으로 전부가 제2 반응 구역으로 이동한다.
- [0048] 바람직하게는, 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물의 온도는 150 내지 210°C의 범위 내, 바람직하게는 170 내지 195°C의 범위 내, 더욱 바람직하게는 185 내지 195°C의 범위 내이다. 본 발명의 하나의 구체적인 구현예에서, 제1 반응으로부터 배출된 액체 반응 조성물의 온도는 제1 반응 구역이 작동되는 온도와 대략 동일한 온도이다.
- [0049] 제2 반응 구역은 제1 반응 구역의 반응 압력과 실질적으로 동일한 반응 압력에서 작동될 수 있다.
- [0050] 바람직하게는, 제2 반응 구역은 제1 반응 구역 체적의 5 내지 20%, 더욱 바람직하게는 10 내지 20%의 범위 내 체적을 갖는다.
- [0051] 추가 일산화탄소를 제2 반응 구역 내로 도입시키면 전형적으로 그 내에서 일어나는 카보닐화의 양이 증가한다. 따라서, 액체 반응 조성물 중에 존재하는 미반응 메탄올이 카보닐화되어 더 많은 아세트산이 생산될 수 있다. 또한, 첨가된 추가 일산화탄소는 또한 액체 반응 조성물 중에 존재하는 메틸 아세테이트 및 물과 반응하여 아세트산을 형성시킬 수 있다. 그와 같은 메탄올과 메틸 아세테이트의 카보닐화 반응은 발열이며, 따라서 제2 반응 구역에서 온도 증가를 제공한다.
- [0052] 제2 반응 구역에서 증가된 카보닐화 자체는 온도에서의 증가 이외에도 다수의 이점을 갖는다. 구체적으로, 아세트산이 생산되기 때문에, 플래시 분리 구역에서의 증기 분획에는 아세트산이 훨씬 더 풍부해질 것이다. 더욱이, 메틸 아세테이트 및 물이 또한 소모될 수 있기 때문에, (메틸 아세테이트 및 물을 포함하는) 가벼운 성분으로부터 생성물인 아세트산의 분리는 그렇지 않은 경우에 필요할 수 있는 것보다 더 적은 에너지를 필요로 할 것이다.
- [0053] 대안적으로, 메틸 아세테이트 및 물이 제2 반응 구역에서 소모될 수 있기 때문에, 제1 반응 구역은 플래시 분리 구역 내로 이동한 액체 반응 조성물의 조성에 불리하게 영향을 미치지 않으면서 더욱 높은 농도의 메틸 아세테이트 및 물에서 작동될 수 있고; 메탄올 카보닐화 방법에서 부산물 형성은 메틸 아세테이트 및 물의 농도가 증가함에 따라 감소되는 경향이 있기 때문에, 제1 반응 구역을 더욱 높은 농도의 메틸 아세테이트 및 물에서 작동시키면 부산물에서의 전반적인 감소가 얻어질 수 있다.
- [0054] 본 발명에서, 제2 반응 구역에서부터 플래시 분리 구역으로 이동한 액체 반응 조성물의 온도는 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물의 온도보다 높다. 이러한 온도에서의 증가는, 플래시 분리 구역 내 카보닐화 촉매 및 임의적인 카보닐화 촉매 촉진제로부터 아세트산 및 다른 응축성 성분의 분리를 개선시킨다. 따라서, 플래시 분리 구역으로부터의 증기 분획에는 아세트산이 더욱 풍부해져서, 더욱 높은 수율의 아세트산이 획득될 수 있을 것이다. 또한, 액체 분획의 체적 및 유속은 감소될 것이다.
- [0055] 본 발명에서, 제1 반응 구역으로부터 배출되고 나서 그리고 플래시 분리 구역 내로 이동하기 전 액체 반응 조성물의 온도에서의 증가의 적어도 일부, 바람직하게는 온도에서의 증가의 전부는, 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 용해되고/되거나 비발동반될 수 있는 임의의 일산화탄소 이외에, 제2 반응 구역 내로 도입된 일산화탄소의 반응에 의해 성취된다.
- [0056] 열이 임의적으로 제2 반응 구역에 가해져서 액체 반응 조성물의 온도 상승을 추가로 증가시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 한 구현예에서, 열이 제2 반응 구역에 가해진다.
- [0057] 본 발명의 또 하나의 구현예에서, 제2 반응 구역에는 열이 가해지지 않고, 온도에서의 증가 전부는, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물의 첨가를 통하여 얻어지는 제2 반응 구역에서의 증가된 반응을 통하여 얻어진다.
- [0058] 지금 놀랍게도, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물의 제2 반응 구역으로의 첨가를 통하여 성취된 온도에서의

증가는 제2 반응 구역에 첨가된 일산화탄소의 양에 상응하지 않을 수 있음이 관찰되었다. 구체적으로, 제2 반응 구역에 첨가된 일산화탄소의 양에 기반하여 예측되었을 것보다 적은 온도 증가가 성취될 수 있고/있거나, 제2 반응 구역에 첨가된 일산화탄소의 양에 기반하여 예측되었을 수 있는 것보다 플래시 분리 시스템으로 이동한 일산화탄소의 양에서 증가가 있을 수 있음이 관찰되었다.

[0059] 이론에 구속시키고자 하는 것은 아니지만, 일산화탄소가 제2 반응 구역에서 소모되는 속도보다 높은 속도에서 일산화탄소를 제2 반응 구역에 첨가하면 제2 반응 구역을 통과하는 일산화탄소는 소모되지 않을 것이고, 따라서 상기 소모되지 않은 일산화탄소는 온도에서의 임의 증가를 제공할 수 없는 것으로 생각된다. 또한, 가스 공급물의 성분을 액체 내에 가용시키기 위해 제2 반응 구역을 통해 유동하는 액체 반응 조성물의 능력을 초과하는, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물 양을 제2 반응 구역에 첨가하면, 가용되지 않은 과량의 가스 공급물이 가스의 버블 또는 슬러그(slug)로 남아있게 하여, 제2 반응 구역 중에 존재하는 액체 반응 조성물의 체적을 효과적으로 감소시킬 것이다. 가용되지 않은 가스는 또한 용해되지 않은 가스로 지칭될 수 있고, 상기 2개 용어는 번갈아 사용될 수 있다. 이론에 구속시키고자 하는 것은 아니지만, 촉매가 비-휘발성이기 때문에 카보닐화 반응은 단지 액체 상 내에서만 일어나므로, 제2 반응 구역 내 액체 체적에서의 감소가 액체 반응 조성물이 제2 반응 구역 내에 있는 유효 시간을 감소시켜서, 제2 반응 구역에서 소모되는 일산화탄소의 양을 추가로 감소시킬 것이기 때문에, 이러한 2개의 효과 (소모되지 않은 일산화탄소 및 가용되지 않은 가스)는 서로 조합될 수 있는 것으로 생각된다.

[0060] 액체 반응 조성물에 대한 반응 속도의 사용은, 비교적 높은 체류 시간을 가지며 액체 반응 조성물 체적의 임의 감소가 경미한 통상의 큰 체적 반응기에서의 온도 증가 및 일산화탄소 소모량을 계산하는데 적합하다. 비교적 작은 반응기, 즉, 높은 가스 흐름 및 짧은 체류 시간을 갖는 반응기에 대해서는, 반응 속도가 존재하는 가용되지 않은 가스로 인한 액체 체적에서의 손실을 고려하지 않기 때문에 그와 같은 반응 속도를 사용하는 것은 반응기 내에서의 반응 정도를 예측하기에는 더 이상 적합하지 않아서, 높은 가스 흐름, 낮은 반응성 및 높은 수준의 미반응성 성분의 사용으로부터 비롯되는, 반응기 중에 존재하는 실제적인 액체 체적에서의 변화를 고려하도록 수정 인자가 적용될 필요가 있을 수 있음이 예상치 않게 발견되었다.

[0061] 따라서, 제2 반응 구역에 첨가되는 일산화탄소의 양으로부터 최대 이득을 뽑아내기 위해서, 제2 반응 구역에 첨가된 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물의 양은 신중하게 제어되어, 일산화탄소의 첨가에 의해 성취된 이익, 예컨대 플래시 분리 구역으로 이동되는 액체 반응 조성물 내 아세트산의 증가된 농도 및 플래시 분리 구역으로 이동되는 액체 반응 조성물의 온도에서의 증가가, 일산화탄소를 포함하는 과량의 가스 공급물이 제2 반응 구역에 첨가되는 경우에 관찰된 이익에서의 감소에 의해 상쇄되지 않아야 한다. 놀랍게도, 이러한 체적 감소 효과가 온도 상승 이익에 유해하게 되기 전에, 첨가될 수 있는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물의 최적량이 있다.

[0062] 따라서, 플래시 분리 구역으로 이동하는 액체 반응 조성물의 톤 당, 제2 반응 구역에 첨가되는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물의 kg으로 표시된 (kg/te) 유속은 $0.5F_G$ 내지 $1.2F_G$ 의 범위 내에 있도록 제어되어야 함이 발견되었는데, 여기서 F_G 는 하기 방정식 (1)에 따라 정의되고:

[0063]
$$(1) F_G = (0.296086962 \times t_r) + (0.369636 \times R_R) + (0.295878701 \times G_P^{0.8134}) - 23.3448$$

[0064] (상기 식 (1)에서,

[0065] - t_r 은 하기 방정식 (2)를 사용하여 계산되는, 제2 반응 구역 내 액체 반응 조성물의 체류 시간 (초)이고,

[0066] - R_R 은 액체 반응 조성물이 제1 반응 구역으로부터 배출되는 온도에서 제2 반응 구역으로 이동한 액체 반응 조성물의 반응 속도 (mol/리터/시간)이고,

[0067] - G_P 는 가스 공급물 내 일산화탄소의 몰 분율로 표시된, 제2 반응 구역에 첨가되는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물의 순도이다:

[0068]
$$(2) t_r = V_2 / F_f$$

[0069] (상기 식 (2)에서, V_2 는 제2 반응 구역의 체적 (m^3)이고, F_f 는 플래시 분리 구역으로의 액체 반응 조성물의 체적 유량 (m^3/s)이다)).

[0070] 본 발명의 바람직한 구현예에서, 제2 반응 구역에 첨가되는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물의 유속은 $0.7F_G$

내지 $1.1F_G$ 의 범위 내, 더욱 바람직하게는 $0.8F_G$ 내지 $1.05F_G$ 의 범위 내, 훨씬 더욱 바람직하게는 $0.9F_G$ 내지 $1.05F_G$ 의 범위 내, 그리고 가장 바람직하게는 $0.95F_G$ 내지 $1.0F_G$ 의 범위 내이다.

[0071] 본 발명의 하나의 구체적인 구현예에서, 방정식 (2)를 사용하여 계산된, 제2 반응 구역 내 액체 반응 조성물의 체류 시간 (t_r)은 10초 내지 5분의 범위 내, 바람직하게는 30초 내지 3분의 범위 내이다.

[0072] 제2 반응 구역으로 이동한 액체 반응 조성물의 반응 속도는, 액체 반응 조성물이 제1 반응 구역으로부터 배출된 온도에 기반하여 결정된다. 당해 분야에서의 숙련가는 일반적인 실험을 통하여 반응 온도, 촉매 조성물 및 일반적인 반응기 조성물을 mol/l/hr 반응 속도에 관련시키는 동적 관련성을 결정함으로써 제시된 온도에서 액체 반응 조성물에 대한 반응 속도를 결정할 수 있을 것인데, 여기서 그와 같은 일반적인 실험은, 가용되지 않은 가스로 인한 액체 반응 조성물 체적의 임의 감소가 경미하고 상기 임의 감소가 예를 들어, 과일렛 플랜트 또는 동일한 규모에서와 같은 반응 속도를 결정하기 위해 무시될 수 있게 하는 규모에서 수행될 것이다.

[0073] 제2 반응 구역에 첨가되는, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물은 순수하거나 비교적 순수할 수 있거나, 카보닐화 반응에 대하여 불활성인 가변되는 양의 불순물, 예를 들어 H_2 , N_2 , CO_2 및 CH_4 를 함유할 수 있다.

[0074] 본 발명의 하나의 구체적인 구현예에서, 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가된, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물은 제1 반응 구역 내로 도입되는 일산화탄소 공급물과 동일한 조성으로 되어 있다.

[0075] 본 발명의 또 하나의 구체적인 구현예에서, 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가된 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물은 필수적으로 일산화탄소로 구성되는 가스 공급물이다. 이 구현예의 한 측면에서, 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가된, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물은 순수한 일산화탄소 가스 공급물이다. 이 구현예의 또 하나의 측면에서, 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가된, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물은 적어도 95체적%의 일산화탄소 순도를 갖는 일산화탄소 가스 공급물이다.

[0076] 본 발명의 또 하나의 구체적인 구현예에서, 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가된, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물은 불순물을 포함한다. 이 구현예의 하나의 구체적인 측면에서, 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가된, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물은 고압 배출 가스로도 알려진 제1 반응 구역으로부터 배출된 배출 가스를 포함한다. 이 구현예의 또 하나의 구체적인 측면에서, 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가된, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물은 제1 반응 구역으로부터 배출된 고압 배출 가스로 구성된다.

[0077] 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가되는, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물로서 제1 반응 구역으로부터의 고압 배출 가스를 사용하면, 수득한 일산화탄소-풍부 고압 배출 가스가 제2 반응 구역으로 공급되게 하면서 제1 반응 구역이 더욱 높은 일산화탄소 분압에서 유리하게 작동되는 것을 허용할 수 있다. 또한, 그와 같은 배치(configuration)는, 고압 배출 가스로부터 귀중한 반응 성분을 회수하도록 상기 고압 배출 가스를 적합한 용매를 사용하여 스크리빙하는 것과 같은 고압 배출 가스 처리 공정을 필요로 하지 않게 할 수 있다.

[0078] 본 발명의 어떤 구현예에서, 가스 공급물 내 일산화탄소의 몰 분율로 표현된, 제2 반응 구역에 첨가되는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물의 순도 (G_p)는 0.5 이상 (즉, 가스 공급물의 50 질량% 이상이 일산화탄소임), 더욱 바람직하게는 0.6 이상, 훨씬 더욱 바람직하게는 0.7 이상, 가장 바람직하게는 0.8 이상이고, 1 미만, 바람직하게는 0.95 이하, 더욱 바람직하게는 0.9 이하이다.

[0079] 본 발명의 한 구현예에서, 제1 및 제2 반응 구역은 개별 반응 용기에 위치한다. 제2 반응 구역에 대한 적합한 개별 반응 용기는 플러그-흐름 반응기로 작용할 수 있는 용기를 포함할 수 있다. 제2 반응 구역은 예를 들어, 제1 반응 구역과 플래시 분리 구역 사이의 파이프일 수 있다.

[0080] 본 발명의 대안적인 구현예에서, 제2 반응 구역은 제1 반응 구역을 포함하는 반응 용기와 일체화된 부분, 예를 들어, 씨일 팬(seal pan)을 포함할 수 있다. 추가 구현예에서, 제2 반응 구역은 제1 반응 용기와 일체화된 부분, 및 개별의 제2 반응 용기 둘 모두를 포함할 수 있다. 적합하게는, 제2 반응 구역은 제2 반응 구역 내 역 혼합(back-mixing)을 최소화하거나 실질적으로 제거하도록 설계된다.

[0081] 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가된, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물은 제1 반응 구역 하류의 하나 이상의 지점에서 (즉, 그와 같은 반응 조성물이 제1 반응 구역으로부터 배출된 후의 하나 이상

의 지점에서) 그와 같은 배출된 액체 반응 조성물로 도입된다.

- [0082] 예를 들어, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물은 제2 반응 구역 상류의 하나 이상의 지점, 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점, 또는 제2 반응 구역 상류의 하나 이상의 지점과 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점의 조합에서 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가된다; 즉, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물은 (a) 제2 반응 구역 상류의 하나 이상의 지점, (b) 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점, 또는 (c) 제2 반응 구역 상류의 하나 이상의 지점과 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점의 조합에서 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0083] 본 발명의 한 구현예에서, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물은 제2 반응 구역 상류의 하나 이상의 지점에서 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가된다. 본 발명의 또 하나의 구현예에서, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물은 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점에서 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가된다. 본 발명의 더욱 또 하나의 구현예에서, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물은 제2 반응 구역 상류의 하나 이상의 지점 및 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점에서 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가된다. 제1 반응 구역에 대한 제2 반응 구역의 배치가, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물이 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가되는 지점(들)을 결정할 수 있음이 당해 기술 분야에서의 숙련가에 의해 이해될 것인데, 예를 들어, 액체 반응 조성물이 제1 반응 구역에서부터 제2 반응 구역 내로 바로 배출되는 경우에, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물은 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점에서 제2 반응 구역에 공급될 것이다.
- [0084] 이리듐 촉매화되고 루테튬 촉진된 카보닐화 공정에서, 제1 반응 구역 내로 도입된 일산화탄소 및 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물의 총량이 이리듐 촉매 및/또는 루테튬 촉진제의 침전을 최소화시키기에 충분한 것이 바람직하다. EP 1506151에 따르면, 하나 이상의 증류 구역 내 플래시 분리 구역에서 형성된 증기 분획으로부터 분리될 수 있는, 저압 배출 가스 내 일산화탄소의 농도를 식: $Y > mX + C$ (상기 식에서, Y는 저압 배출 가스 내 일산화탄소의 몰 농도이고, X는 액체 반응 조성물 내 루테튬의 중량에 의한 ppm으로 표시된 농도이고, m은 약 0.012이고 C는 약 -8.7이다)에 따라 유지하는 것은, (이리듐 촉매 및 루테튬 촉진제인) 촉매계의 침전을 최소화시킨다. 본 발명에서, 저압 배출 가스 내 일산화탄소의 농도가, 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물의 온도와 비교하여, 플래시 분리 구역 내로 이동된 액체 반응 조성물 온도에서의 매 10°C 상승에 대하여 $mX + C$ 의 값보다 약 15몰% 더 큰 것이 바람직하다.
- [0085] 본 발명의 한 구현예에서, 메틸 아세테이트는 전체 액체 반응기 함량을 기준으로 50중량% 이하의 농도에서 제2 반응 구역 내 액체 반응 조성물에 존재하며, 바람직한 구현예에서, 제2 반응 구역 내 액체 반응 조성물에서 메틸 아세테이트의 농도는 2 내지 50중량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 35중량%의 범위 내이다.
- [0086] 본 발명의 한 측면에서, 플래시 분리 구역으로 이동된 액체 반응 조성물에서 메틸 아세테이트의 농도는 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에서 메틸 아세테이트의 농도보다 적어도 1.5중량% 더 낮다.
- [0087] 제2 반응 구역 내 액체 반응 조성물에서 물의 양은 전체 액체 반응기 함량을 기준으로 전형적으로 약 15중량% 이하이다. 이리듐이 카보닐화 촉매로 사용되는 경우에, 제2 반응 구역 내 액체 반응 조성물에서 물의 양은 바람직하게는 0.5중량% 이상 15중량% 이하, 더욱 바람직하게는 10중량% 이하, 예를 들어 8중량% 이하이다. 로듐이 카보닐화 촉매로 사용되는 경우에, 제2 반응 구역 내 물의 양은 바람직하게는 0.1 내지 15중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 15중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 8중량%의 범위 내이다.
- [0088] 본 발명의 한 측면에서, 플래시 분리 구역으로 이동한 액체 반응 조성물에서 물의 농도는 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에서 물의 농도보다 적어도 0.4중량% 더 작다.
- [0089] 바람직하게는, 제2 반응 구역 내 액체 반응 조성물에서 메틸 아이오다이드의 농도는 1 내지 20중량%, 바람직하게는 2 내지 16중량%의 범위 내이다.
- [0090] 본 발명의 단계 d)에서, 단계 c)로부터의 액체 반응 조성물의 적어도 일부가 플래시 분리 구역으로 이동한다. 적합하게는, 단계 c)로부터의 액체 반응 조성물의 실질적으로 전부가 플래시 분리 구역으로 이동한다. 또한, 단계 c)로부터의 액체 반응 조성물의 하나 이상의 부분이 제2 반응 구역으로부터 배출될 수 있고, 이는 예를 들어, 펄열 보일러 루프 또는 반응기 냉각 루프로 이동될 수 있다.
- [0091] 본 발명에서 플래시 분리 구역으로 이동한 액체 반응 조성물의 온도는 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물의 온도보다 높다.

- [0092] 본 발명의 하나의 구체적인 구현예에서, 플래시 분리 구역으로 이동한 액체 반응 조성물의 온도는 215℃ 이하, 바람직하게는 195℃ 내지 215℃의 범위 내, 더욱 바람직하게는 200℃ 내지 215℃의 범위 내이다. 플래시 분리 구역으로 이동한 액체 반응 조성물의 온도를 215℃ 이하에서 유지하는 것은 카보닐화 촉매 및/또는 카보닐화 촉매 촉진제의 분해와 같은 어떤 단점들을 회피할 수 있다. 당해 분야에서의 숙련가는, 예를 들어, 일산화탄소를 포함하는 하나 이상의 가스 공급물의 유속, 또는 플래시 분리 구역으로의 액체 반응 조성물의 체적 유량, 또는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물의 순도를 제어함으로써, 플래시 분리 구역으로 이동한 액체 반응 조성물의 온도가 본 발명의 이 구현예의 원하는 범위 내에 있도록 본 발명의 파라미터를 조정할 수 있을 것이다.
- [0093] 액체 반응 조성물은 플래싱 밸브에 의해 플래시 분리 구역 내로 이동될 수 있다.
- [0094] 플래시 분리 구역은 단일 플래시 용기를 포함할 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 플래시 분리 구역은 가열 수단에 의해 가열될 수 있다.
- [0095] 플래시 분리 구역은 전형적으로 0 내지 10 barg, 바람직하게는 0 내지 3 barg의 범위 내 압력에서 작동될 수 있다.
- [0096] 바람직하게는, 플래시 분리 구역으로부터의 액체 분획의 적어도 일부는 제1 반응 구역 및 제2 반응 구역 중 하나 또는 이 둘 모두로 재순환된다.
- [0097] 상술된 대로, 플래시 분리 구역에서의 개선된 분리는 액체 분획의 체적 및 유속을 감소시킨다. 따라서, 액체 분획의 적어도 일부가 제1 반응 구역으로 재순환되는 경우에, 액체 분획의 감소된 유속은 제1 반응 구역에서의 감소된 냉각을 초래할 것이다. 제1 반응 구역에서의 감소된 냉각은 그렇지 않은 경우에 폐기되었을지 모르는 열이 유용하게 활용될 수 있게 하여, 공정의 에너지 요구량을 감소시킬 수 있다. 또한, 액체 분획의 유속이 감소되기 때문에, 제1 반응 구역에서부터 제2 반응 구역으로 이동하는 액체 반응 조성물 및 제2 반응 구역에서부터 플래시 분리 구역으로 이동하는 액체 반응 조성물의 유속이 또한 감소될 것이다. 결과적으로, 시간 단위 당 플래시 분리 구역으로 이동한 카보닐화 촉매 및 임의적인 카보닐화 촉매 촉진제의 양은 감소될 것이고; 증기 분획에 아세트산이 풍부하기 때문에, 생산된 아세트산 단위 당 플래시 분리 구역으로 이동한 촉매 및 임의적인 촉진제의 양 또한 감소될 것이다.
- [0098] 임의적으로, 본 발명은 추가 단계, 단계 e)를 추가로 포함할 수 있는데, 상기 단계 e)에서는 아세트산 생성물이 증류 구역에서의 1회 이상의 증류에 의해 플래시 분리 구역으로부터의 증기 분획으로부터 회수된다. 상기 증류 구역은 아세트산의 생산에 사용된 임의의 통상의 증류 장치를 포함할 수 있다. 예를 들어, 증류 구역은, 아세트산 생성물이 가벼운 성분, 예컨대 메틸 아이오다이드 및 메틸 아세테이트로부터 분리되는 제1 증류 컬럼을 포함할 수 있다. 상기 가벼운 성분은 오버헤드(overhead)에서 제거되고 제1 또는 제2 반응 구역으로 재순환될 수 있다. 또한, 제거된 오버헤드는 비-응축성 가스, 예컨대 질소, 일산화탄소, 수소 및 이산화탄소를 포함하는 저압 배출 가스일 수 있다. 그와 같은 저압 배출 가스 스트림은 예를 들어, 플레어(flare)를 통하여 대기로 배출되기 전에 임의의 응축성 물질, 예컨대 메틸 아이오다이드를 제거하기 위해 배출 가스 처리 구역으로 통과될 수 있다. 증류 구역은 생성물 아세트산으로부터 추가 불순물, 예컨대 물 및 더욱 높게 비등하는 부산물을 제거하기 위해 추가 증류 컬럼, 예컨대 하나 또는 두 개의 추가 증류 컬럼을 포함할 수 있다.
- [0099] 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물의 온도는, 액체 반응 조성물이 배출되는 제1 반응 구역의 출구에서 측정될 수 있다.
- [0100] 제2 반응 구역에서부터 플래시 분리 구역으로 이동한 액체 반응 조성물의 온도는, 액체 반응 조성물이 통과되는 플래시 분리 구역의 입구에서 측정될 수 있다. 액체 반응 조성물이 플래싱 밸브에 의해 플래시 분리 구역으로 이동하는 경우에, 제2 반응 구역에서부터 이동한 액체 반응 조성물의 온도는 플래싱 밸브에서 측정될 수 있다.
- [0101] 본 발명은 회분식 또는 연속식 공정으로, 바람직하게는 연속식 공정으로 수행될 수 있다.
- [0102] 본 발명의 제2 측면에서는, 2개의 반응 구역 및 플래시 분리 구역을 포함하는 메탄올 카보닐화 반응 시스템에서 아세트산 생산 방법을 개선시키는 방법으로서, 상기 생산 방법이
- [0103] (a) 메탄올 및/또는 이것의 반응성 유도체, 및 일산화탄소를, 카보닐화 촉매, 임의적으로 카보닐화 촉매 촉진제, 메틸 아이오다이드, 메틸 아세테이트, 아세트산 및 물을 포함하는 액체 반응 조성물을 함유하는 제1 반응 구역 내로 도입시키는 단계;
- [0104] (b) 상기 제1 반응 구역으로부터 상기 액체 반응 조성물의 적어도 일부를 배출시키는 단계;

- [0105] (c) 상기 배출된 액체 반응 조성물의 적어도 일부를 제2 반응 구역으로 이동시키는 단계로서, 상기 제2 반응 구역에서는 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물이 제2 반응 구역 상류의 하나 이상의 지점, 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점, 또는 제2 반응 구역 상류의 하나 이상의 지점과 제2 반응 구역 내 하나 이상의 지점의 조합에서 제1 반응 구역으로부터 배출된 액체 반응 조성물에 첨가되는, 단계; 및
- [0106] (d) 상기 제2 반응 구역으로부터의 액체 반응 조성물의 적어도 일부가 플래시 분리 구역으로 이동하여, 아세트산, 메틸 아이오다이드, 메틸 아세테이트 및 저압 배출 가스를 포함하는 증기 분획, 및 카보닐화 촉매 및 임의적인 카보닐화 촉매 촉진제를 포함하는 액체 분획을 형성시키는 단계를 포함하고,
- [0107] 여기서 제2 반응 구역에 첨가되는, 일산화탄소를 포함하는 가스 공급물의 유속이 $0.5F_G$ 내지 $1.2F_G$ 의 범위 내에 있도록 조정되는, 아세트산 생산 방법의 개선 방법이 제공된다.
- [0108] 본 발명의 이 제2 측면에서, 본 발명의 제1 측면과 관련하여 설명된 다양한 구현예가 본 발명의 제2 측면의 방법에 동일하게 적용가능하다.
- [0109] 본 발명은 지금부터 하기 비제한적인 실시예에 의해 그리고 도 1을 참고로 설명될 것이다. 도 1은 본 발명을 수행하기에 적합한 장치를 개략적인 형태로 나타낸다.
- [0110] 상기 장치는 제1 반응 구역 (1), 제2 반응 구역 (2), 플래시 분리 구역 (3), 및 조합된 가벼운 단부 및 건조용 증류 컬럼 (도시되지 않음)을 포함한다. 사용시에, 메탄올 및 일산화탄소가 각각 라인 (4) 및 (5)를 통하여 제1 반응 구역 (1)으로 공급된다. 제1 반응 구역 (1)에서, 일산화탄소가 카보닐화 촉매, 임의적인 카보닐화 촉매 촉진제, 메탄올, 메틸 아세테이트, 물, 메틸 아이오다이드 및 아세트산을 포함하는 액체 반응 조성물과 접촉된다. 액체 반응 조성물은 라인 (6)을 통하여 제1 반응 구역 (1)으로부터 배출되고 제2 반응 구역 (2)으로 이동하는데, 상기 제2 반응 구역 (2) 내로 추가 공급량의 일산화탄소가 라인 (7)을 통하여 공급된다. 제2 반응 구역 (2)으로부터의 액체 반응 조성물은 플래싱 밸브 (8)를 통하여 플래시 분리 구역 (3)으로 이동하는데, 상기 플래시 분리 구역 (3)에서 상기 액체 반응 조성물이 2개의 상, 즉 증기 분획 및 액체 분획으로 분리된다. 아세트산, 메틸 아이오다이드, 물, 메탄올 및 메틸 아세테이트를 포함하는 증기 분획은, 라인 (9)를 통하여, 조합된 가벼운 단부 및 건조용 컬럼 (도시되지 않음)을 포함하는 증류 구역으로 공급되는데, 정제된 아세트산을 회수하기 위해 상기 증류 구역으로부터 저압 배출 가스가 제거된다. 촉매 중 및 아세트산을 포함하는 액체 분획은 라인 (10)을 통하여 제1 반응 구역 (1)으로 반환된다.
- [0111] 하기 실시예에서는, 도 1의 장치를 사용하여, 이리듐 촉매 및 루테튬 촉진제의 존재 하에 일산화탄소를 사용하여 메탄올을 카보닐화시켜서 아세트산을 생산하는 것을, ASPEN PLUS (상표™) (버전 7.3) 컴퓨터 모델을 사용하여 모의실험하였다. 모의실험에서, 제1 반응 구역 (1)은 제1 카보닐화 교반 탱크 반응기를 포함하였고, 제2 반응 구역 (2)은 제1 카보닐화 교반 탱크 반응기와 비교하여 감소된 체적을 가지며 상기 체적은 (제2 구역으로의 단지 액체 공급물에 기반한) 제2 반응 구역의 체류 시간이 소정 체류 시간에서 유지되게 하는, 제2 플러그-흐름 반응기를 포함하였고, 플래시 분리 구역 (3)은 단일 플래시 용기를 포함하였다. 상기 제1 반응기 내 액체 반응 조성물은 0.45중량% 촉매 및 촉진제, 5중량% 물, 7중량% 메틸 아이오다이드 및 11중량% 메틸 아세테이트였다. 상기 제1 반응기의 작동 압력은 $2.85 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$ 였고, 제1 반응기의 온도는 대략 193°C 에서 유지되었다. 제1 반응기에는 액체와 가스상 반응물의 친밀한 혼합을 보장하기 위해 배플 케이지(baffle cage) 및 교반기/프로펠러가 설치되어 있었다. 일산화탄소가 교반기 바로 아래에 설치된 살포기를 통하여 제1 반응기로 공급되었다. 단일 플래시 용기는 $2.38 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ 의 압력에서 작동되었다. 고압 배출 가스가 제1 반응기의 헤드로부터 퍼지되었다. 액체 반응 조성물이 제1 반응 구역으로부터 배출되는 온도에서 제2 반응 구역으로 이동한 액체 반응 조성물의 반응 속도는, 고정된 밸브에서 21.15-25.85 mol/리터/시간의 범위 내로 설정되었다.
- [0112] 상술된 파라미터를 사용하여, 제2 반응 구역으로의 가스 유속의 효과를 확인하기 위해 일련의 모의실험을 수행하였다.
- [0113] 일산화탄소를 제2 반응 구역에 첨가하면 추가 발열 반응이 제2 반응 구역 내에서 일어나서, 결과적으로 가스 유속이 최대 온도 증가까지 증가함에 따라 플래시 분리 구역에서의 온도가 증가하였고, 그 후 더욱 높은 가스 유속을 사용하면 최대 온도 증가보다는 낮았던 플래시 분리 구역에서의 온도 증가가 얻어졌다.
- [0114] 도 2는 순수 일산화탄소의 가스 공급물 및 23.5 mol/l/hr의 반응 속도를 갖는 상술된 시스템에서 (제2 반응 구역으로의 단지 액체 공급물에 기반한) 4개의 상이한 체류 시간에 대한 플래시 분리 구역에서의 온도에 대한 가스 유속의 효과를 나타낸다. 도 2에서 명확하게 확인될 수 있듯이, 각각의 체류 시간에 대하여, 플래시 분리 구

역에서의 온도는 처음에는 가스 유속이 반응 시스템에 대하여 성취가능한 최대 온도까지 증가함에 따라 증가하며, 그 지점 후에 플래시 분리 구역에서의 온도는 가스 유속이 증가함에 따라 감소한다.

[0115] 하기 표 1에는, 플래시 분리 구역에서의 최대 온도 증가가 성취되는 가스 유속, '피크 가스 유속'이 고유 반응 속도, CO 순도 및 체류 시간의 함수로 제공되어 있다.

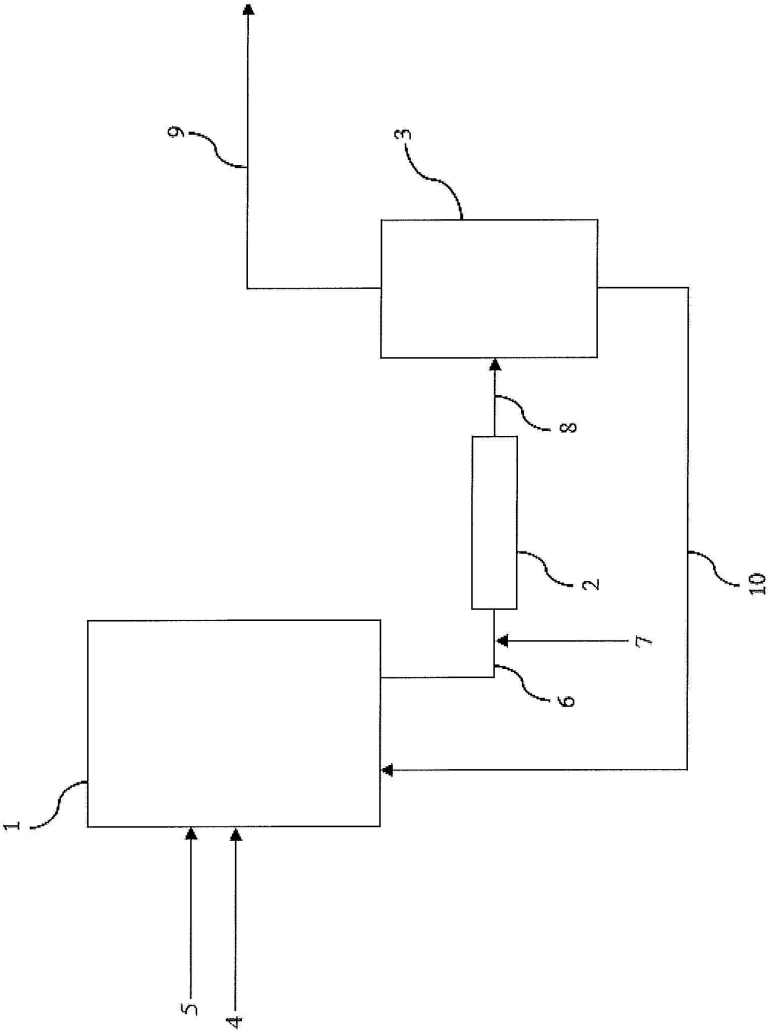
[0116] 표 1.

반응 속도 (mol/l/hr)	CO 순도 (질량%)	체류 시간 (s)	피크 가스 흐름 (kg/te)
23.5	100	24.6	5.762711864
23.5	100	31.3	7.288135593
23.5	100	38.02	9.491525424
23.5	100	44.7	10.84745763
23.5	80	24.6	3.38
23.5	80	31.3	5.423728814
23.5	80	38.02	7.457627119
23.5	80	44.7	9.491525424
23.5	50	31.3	1.694915254
23.5	50	38.02	3.389830508
23.5	50	44.7	4.406779661
25.85	100	24.6	6.101694915
25.85	100	31.3	8.305084746
25.85	100	38.02	10.50847458
25.85	100	44.7	12.20338983
25.85	80	31.3	6.440677966
25.85	80	38.02	8.474576271
25.85	80	44.7	11.18644068
25.85	50	31.3	3.050847458
25.85	50	38.02	4.406779661
25.85	50	44.7	5.627118644
21.15	100	24.6	5.050847458
21.15	100	31.3	6.779661017
21.15	100	38.02	8.13559322
21.15	100	44.7	9.491525424
21.15	80	24.6	3.01695
21.15	80	31.3	4.06779661
21.15	80	38.02	6.440677966
21.15	80	44.7	8.13559322
21.15	50	31.3	1.694915254
21.15	50	38.02	2.983050847
21.15	50	44.7	4.06779661

[0117]

도면

도면1



도면2

