

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. (45) 공고일자 2006년06월09일
C07C 51/12 (2006.01) (11) 등록번호 10-0588278
(24) 등록일자 2006년06월02일

(21) 출원번호	10-1999-7004359	(65) 공개번호	10-2000-0053339
(22) 출원일자	1999년05월17일	(43) 공개일자	2000년08월25일
번역문 제출일자	1999년05월17일		
(86) 국제출원번호	PCT/GB1997/003078	(87) 국제공개번호	WO 1998/22420
국제출원일자	1997년11월07일	국제공개일자	1998년05월28일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 가나, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 가나, 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 08/752,330 1996년11월19일 미국(US)

(73) 특허권자 비피 케미칼즈 리미티드
영국 미들섹스 티더블유16 7비피 선베리 언 테임즈 처치 로드

(72) 발명자 왓슨데릭존
영국에이치유181유이이스트요크셔혼씨에 덴필드에스테이트글렌필드

윌리엄스브루스레오
영국에이치유151에이치엔이스트요크셔엘로우톤스톡브리지로드36페어
헤이븐

머스켓마이클제임스
영국에이치유170피엑스이스트요크셔베벌리텐튼스트리트23

스미스스테판제임스
영국에이치유165알디이스트요크셔커팅햄파크레인6

뉴엔추크투
미국텍사스주77958웹스터원덤드라이브15915

메이커레이어빈
미국텍사스주77590텍사스시티6쓰에비뉴노쓰122

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 김용

(54) 아세트산의 제조 방법

요약

(i) 라이트 엔드 증류 칼럼의 오버헤드 공정 스트림중 일부 이상으로부터 물을 회수 처분하고, (ii) 메탄올 공급물 중 일부분 이상을, 메틸 아세테이트, 디메틸 에테르, 아세트산 무수물 및 그것들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 한 성분으로 대체하는 단계들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 공정 단계에 의해, 액체 반응 조성물 중 물의 농도가 정치-상태의 농도로 유지되는, 메탄올 및/또는 그것의 반응성 유도체의 카르보닐화에 의한 아세트산의 제조 방법.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 아세트산의 제조 방법 및, 이 방법 및 다른 방법들로부터의 카르복실산-오염된 수성 유출물의 정제 방법에 관한 것이다.

배경기술

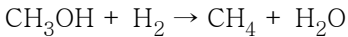
VIII 족 귀금속 촉매의 존재 하, 메탄올 및/또는 그것의 반응성 유도체의 카르보닐화에 의한 아세트산의 연속적 액상 제조 방법이 알려져 있다. 그러한 방법에서, 아세트산 생성물을 액체 반응 조성물로부터 회수하여 건조시키고; 반응 조성물의 나머지 성분들을 반응기로 재순환시켜 그것들의 농도를 유지시키도록 한다.

Howard 등 [Catalysis Today, 18(1993) 325 - 354] 에는 메탄올의 아세트산으로의 로뎀 및 이리듐 촉매 작용의 카르보닐화를 기재하고 있다. 연속적 로뎀-촉매 작용 하의 균일 메탄올 카르보닐화 공정은 3 개의 기본 섹션, 즉 반응, 정제 및 탈기 처리로 이루어진다고 보고되어 있다. 반응 섹션은 승온된 온도 및 압력에서 작동하는 교반되는 탱크 반응기, 및 플래쉬 용기를 포함한다. 액체 반응 조성물을 반응기로부터 회수하여, 플래싱 밸브를 통해 플래쉬 탱크로 보내어, 액체 조성물 중 대부분의 경질(lighter) 성분들 (메틸 요오다이드, 메틸 아세테이트 및 물) 을 생성물 아세트산과 함께 증기화시킨다. 이어서, 증기 분획을 정제 섹션으로 보내며, 액체 분획 (아세트산 중 로뎀 촉매 함유) 을 반응기로 재순환시킨다 ([Howard 등] 의 도 2 참조). 정제 섹션은 1차 증류 칼럼 (라이트 엔드 칼럼), 2 차 증류 칼럼 (건조 칼럼) 및 3 차 증류 칼럼 (중 말단 칼럼) 을 포함한다 (Howard 등의 도 3 참조). 라이트 엔드 칼럼에서는, 메틸 요오다이드 및 메틸 아세테이트를 약간의 물 및 아세트산과 함께 오버헤드에서 제거한다. 증기를 응축시켜, 데칸터에서 2 가지 상으로 분리시키며, 그 두 상을 반응기로 되보낸다. 습윤 아세트산을 라이트 엔드 칼럼에서 사이드 드로우(side draw)로서 제거하여, 건조 칼럼에 공급하며, 여기에서 물이 오버헤드에서 제거되고, 본질적으로 건조된 아세트산 스트림을 증류 대역 베이스에서 제거한다. [Howard 등] 의 도 3 으로부터, 건조 칼럼으로부터의 오버헤드의 물 스트림이 반응 섹션으로 재순환됨을 알 수 있다. 중질(heavy) 액체 부산물을 중 말단 칼럼 최하단에서 제거하고, 생성물 아세트산을 부-스트림으로서 취한다.

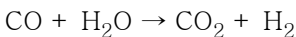
VIII 족 귀금속 촉매, 할로젠 함유 조촉매 및 한정 농도의 물의 존재 하에, 반응기에서 메탄올 및/또는 반응성 유도체가 액체 반응 조성물에서 카르보닐화되고, 거기에서 액체 반응 조성물을 반응기로부터 회수하며, 카르보닐화 생성물을 거기에서 분리시키며, 물을 포함하는 잔존 생성물을 반응시켜 재순환시켜, 물이 재순환 스트림 내에 허용가능하지 않은 정도로 축적될 수 있는 반응기, 그에 이어 카르보닐화 반응기로 재순환된다.

물이 형성되어 소비되는, 반응기에서 일어나는 주요 반응은 하기 나타낸 메탄화 반응 (I) 및 물 기체 이동 반응 (II) 이다 :

(I) 메탄화 반응



(II) 물 기체 이동 반응



또한, 예를 들어, 펌프 시일(seal) 및/또는 콘텐서 또는 냉각제로 물을 사용하는 냉각기로부터 리이크를 통해 반응기에 물을 직접적 및/또는 간접적으로 공급함으로써, 물을 연속적 카르보닐화 공정에서 축적될 수도 있다.

메탄올 및/또는 그것의 반응성 유도체의 균일 카르보닐화를 위한 VIII 족 귀금속 촉매로서 로듐을 사용할 경우, 메탄화 반응이 비교적 느리고, 물이 물 기체 이동 반응에 의해 더욱 급속히 소비되기 때문에, 전형적으로 시스템으로 물을 공급하여, 반응기 내 액체 반응 조성물 중의 물의 정치-상태 농도를 유지하도록 할 필요가 있다.

이와 대조적으로, 물의 축적은 메탄올 및/또는 그것의 반응성 유도체의 로듐-촉매 작용 하의 카르보닐화에 의한 아세트산 생성에 있어 문제가 될 수 있다. 이는 카르보닐화 반응기 내 메탄화 반응 (I) 에 의한 물 발생 속도가 비교적 크고, 카르보닐화 반응기 내 물 기체 이동 반응 (II) 에 의한 물 소비 속도 보다 더 클 수 있기 때문에, 물이 그 시스템에서 제거되어 폐기되어야 할 필요가 생기기 때문이다.

또한 허용할 수 없을 만큼 높은 수준의 물과 함께 아세트산이 생성될 수 있을 경우, 연속적 액상 메탄올 카르보닐화 공정의 개시 및 전도(upset) 중에도 문제가 있을 수 있다. 그러한 의도하지 않은 물-오염된 아세트산을 물-오염된 아세트산의 공정 스트림을 예컨대, 물이 카르보닐화 반응기로 재순환되도록 하는 건조 칼럼과 같은 공정으로 공급함으로써, 정제시킬 수 있다. 이리듬이 촉매로 사용될 경우, 카르보닐화 반응기 내 액체 반응 조성물 중 물의 축적이 발생하게 된다. 로듐이 촉매로 사용될 경우, 물-오염된, 의도하지 않은 아세트산이 공정에 공급될 수 있는 속도를, 물이 카르보닐화 반응기 내 물 기체 이동 반응에 의해 소비되는 속도로 제한한다. 그렇지 않을 경우, 물이 카르보닐화 반응기 내 액체 반응 조성물 중에 축적될 수 있다.

아세트산 제조를 위한 카르보닐화 반응에서 재순환 스트림에 축적되는 경향이 있는 과량의 물의 제거가 미국 특허 제 4,008,131 호에 기재되어 있다. 그러한 공정에서 제조된 아세트산은 연속적 증류를 이용해 물 및 잔류량의 요오드 오염물로부터 정제되어진다고 보고되어 있다. 물은 예를 들어 미국 특허 제 3,769,177 호 및 미국 특허 제 3,791,935 호에 기재된 기술들에 의해 제거가능하다고 보고되어 있다. 그러나, 메틸 요오다이드와 같은 알킬 요오다이드의 동시 제거 없이 그러한 기술에 의해 물이 제거될 수 없으며, 이는 메틸 요오다이드가 물과 함께 오버헤드에서 취해지기 때문이라고 보고되어 있다. 미국 특허 제 4,008,131 호에는, 경제적 면에서, 메틸 요오다이드의 재사용이 요구되어지기 때문에, 물-메틸 요오다이드 스트림이 일반적으로 반응기에 재순환된다고 보고되어 있다. 또한, 이 스트림이 재순환되어 산가를 회복해야 한다고 보고되어 있다. 미국 특허 제 4,008,131 호에 따르면, 이 작업은 리이크 뿐만 아니라 반응 부족으로 물이 시스템 내에 축적되며, 이로 인해 과량의 물이 건조 칼럼에 공급되도록 하여, 건조 작업에서 병목 현상을 일으키고, 이로 인한 속도 감축으로 순수 산의 제조를 상당히 느려지기까지만 이 작업이 만족스럽다. 공급되는 물의 양을 감축시키기 위한 한가지 명백한 올바른 작업으로서, 미국 특허 제 4,008,131 호에, 오버헤드 스트림으로부터 물을 제거하는 것으로 기재되어 있다. 그러나, 물을 폐기하는 것 또한 메틸 요오다이드를 제거하는 것을 의미하며, 메틸 요오다이드가 재순환되지 않을 때 발생하는 경제적 역효과에 부가하여 처분 문제를 발생시킨다. 미국 특허 제 4,008,131 호에 의해 제시된 이 문제를 해결하기 위한 방안은, 소량의 물, 약간의 아세트산을 함유하나 메틸 요오다이드는 함유하지 않는 액체 부-스트림을 아세트산 생성물을 정제하는 증류 칼럼에서 제거하는 것이다. 즉, 부-스트림을 원하는 바대로 적은 비용으로 처분하거나 정류시킬 수 있는 것이다. 이에, 미국 특허 제 4,008,131 호는 아세트산 생성물이 회수되는 증류 칼럼에서 액체 부-스트림으로서의 물을 제거하여 폐기한다.

아세트산 생성물을 정제하는데 사용되는 증류 칼럼에서 부-스트림으로서의 물을 제거하는 것이 독일 특허 제 1,505,336 호에도 기재되어 있다.

아세트산 카르보닐화 생성물을 정제하는데 사용되는 증류 칼럼에서 부-스트림으로서의 물을 제거하는 것의 결점은, 그것이 회수되고 있는 공정 스트림의 조성물 상의 규제를 가한다는 것으로, 이는 아세트산 정제 칼럼의 필요 요건에 의존한다.

국제 출원 공보 WO96/31456 (1996. 10. 10) 은 메탄올, 디메틸 에테르 또는 메틸 아세테이트로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물의 아세트산으로의 카르보닐화 방법으로서, 상기 메탄올, 디메틸 에테르 또는 메틸 아세테이트를 VIII 족 금속 카르보닐화 촉매, 메틸 요오다이드 및 물을 부가 함유하는 반응 매질 중, 카르보닐화시켜, 아세트산 및 물을 함유하는 반응 생성물을 생성시키고, 이 반응 생성물을 정제하여, 실질적으로 건조된 아세트산 생성물 및 50 중량 % 에 달하는 아세트산을 함유하는 하나 이상의 수성 스트림을 형성시키며, 하나 이상의 수성 스트림을 2차 촉매의 존재 하에 메탄올과 반응시켜, 메틸 아세테이트 및 물을 형성시키며, 이 메틸 아세테이트를 그 물에서 분리해내는 것으로 이루어지는 방법을 개시하고 있다. 이 방법은 VIII 족 금속 카르보닐화 촉매로서 로듐을 기재하고 있고, 이리듐과 그 사용과 관련된 물 억제 문제에 대해서는 구체적으로 언급하고 있지 않다. 게다가, 정제된 수성 스트림의 주된 용도는 카르보닐화 공정 중 물 함량을 억제함으로써, VIII 족 금속 촉매 작용 하의 카르보닐화 공정에 의해 형성되는, 아세트산 생성물로부터의 알칸 불순물을 제거하기 위한 것으로 언급되어 있다.

그러므로, 카르보닐화 반응기 중 액체 반응 조성물에서의 물 축적의 문제를 해결하기 위한 액상 카르보닐화 방법으로서, 상기 결점 없이 카르보닐화 반응기에서 액체 반응 조성물 중 정치-상태의 물 농도를 유지시키도록 하는 방법의 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명에 따라, 하기 단계들로 이루어지는, 메탄올 및/또는 그것의 반응성 유도체의 카르보닐화에 의한 아세트산의 제조 방법이 제공된다:

(a) 메탄올 공급물 및 공정 재순환 스트림을 카르보닐화 반응기에 도입하여, 그 카르보닐화 반응기 내에서 메탄올 및/또는 그것의 반응성 유도체를, VIII 족 금속 카르보닐화 촉매, 메틸 요오다이드 조촉매, 임의적으로는 하나 이상의 촉진제, 적어도 한정 농도의 물, 메틸 아세테이트 및 아세트산 생성물을 함유하는 액체 반응 조성물 중 일산화탄소와 반응시켜, 아세트산을 제조하고;

(b) 카르보닐화 반응기에서 액체 반응 조성물을 회수하여, 이 회수된 액체 반응 조성물을 열을 가하거나 가하지 않으면서 하나 이상의 플래쉬 분리 대역으로 도입하여, 물, 아세트산 생성물, 메틸 아세테이트 및 메틸 요오다이드를 함유하는 증기 분획, 및 VIII 족 금속 카르보닐화 촉매 및 임의적으로는 하나 이상의 촉매제를 함유하는 액체 분획을 수득하며;

(c) 액체 분획은 (b) 단계에서 카르보닐화 반응기로 재순환시키고;

(d) 증기 분획은 (b) 단계에서 라이트 엔드 증류 칼럼으로 도입하며;

(e) 아세트산 생성물을 함유하는 공정 스트림을 상기 라이트 엔드 증류 칼럼에서 제거하고;

(f) 메틸 아세테이트, 메틸 요오다이드, 물 및 아세트산을 함유하는 증기 공정 스트림을 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드에서 제거하며;

(g) 증기 공정 스트림을 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드에서 응축시키고;

(h) 응축된 헤드 증기 공정 스트림 중 일부분 이상을 환류시켜 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드에서 라이트 엔드 증류 칼럼으로 재순환시키고, 응축된 증기 공정 스트림 중 일부분 이상의 카르보닐화 반응기로 보낸다.

상기 공정에서,

(i) 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터의 응축된 증기 공정 스트림 중 일부 이상에서 물을 회수 처분하여, 거기에서 남은 성분을 카르보닐화 반응기 및/또는 라이트 엔드 칼럼에 재순환시키는 단계, 및

(ii) 메탄올 공급물 중 일부분 이상을, 메틸 아세테이트, 디메틸 에테르, 아세트산 무수물 및 그것들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 한 성분으로 대체하는 단계로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 공정 단계;

에 의해, 액체 반응 조성물 중 물의 농도가 정치-상태의 농도로 유지된다.

본 발명의 방법은,

(1) 라이트 엔드 증류 칼럼으로부터의 응축된 증기 공정 스트림 중 일부 이상에서 물을 회수 처분하고, 거기에서 남는 성분을 카르보닐화 반응기 및/또는 라이트 엔드 칼럼으로 재순환시키는 단계 [여기에서, 재순환 스트림으로부터의 물을 분리해 내는데 필요한 기준은 회수된 액체 반응 조성물로부터의 아세트산 카르보닐화 생성물을 회수하는데 필요한 기준과 무관함], 및/또는

(2) 메탄올 공급물 중 일부분 이상을 메틸 아세테이트, 디메틸 에테르, 아세트산 무수물 및 그것들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 한 성분으로 대체하는 단계;

에 의해 메틸 아세테이트 및 디메틸 에테르를 카르보닐화하여, 액체 반응 조성물로부터 물의 네트 소모와 함께 아세트산을 제조하고, 아세트산 무수물이 반응 조성물로부터 반응으로써 물을 제거하여 아세트산을 제조함으로써, 상기 기술적 문제를 해결한다.

본 발명의 또다른 구현예로서, 헤드 증기 공정 스트림이 응축 시, 2 가지 상, 즉 물과 그 보다 적은 양의 메틸 요오다이드, 아세트산 및 메틸 아세테이트를 함유하는 물-풍부 상, 및 메틸 요오다이드 및 메틸 아세테이트와 그 보다 적은 양의 물 및 아세트산을 함유하는 메틸 요오다이드-풍부 상을 형성한다.

따라서, 본 발명의 이 구현예에 따라, 하기 단계들로 이루어지는, 메탄올 및/또는 그것의 반응성 유도체의 카르보닐화에 의한 아세트산의 제조 방법이 제공된다:

(a') 메탄올 공급물 및 공정 재순환 스트림을 카르보닐화 반응기에 도입하여, 그 카르보닐화 반응기 내에서 메탄올 및/또는 그것의 반응성 유도체를, VIII 족 금속 카르보닐화 촉매, 메틸 요오다이드 조촉매, 임의적으로는 하나 이상의 촉진제, 적어도 한정 농도의 물, 메틸 아세테이트 및 아세트산 생성물을 함유하는 액체 반응 조성물 중 일산화탄소와 반응시켜, 아세트산을 제조하고;

(b') 카르보닐화 반응기에서 액체 반응 조성물을 회수하여, 이 회수된 액체 반응 조성물을 열을 가하거나 가하지 않으면서 하나 이상의 플래쉬 분리 대역으로 도입하여, 물, 아세트산 생성물, 메틸 아세테이트 및 메틸 요오다이드를 함유하는 증기 분획, 및 VIII 족 금속 카르보닐화 촉매 및 임의적으로는 하나 이상의 촉매제를 함유하는 액체 분획을 수득하며;

(c') 액체 분획은 (b') 단계에서 카르보닐화 반응기로 재순환시키고;

(d') 증기 분획은 (b') 단계에서 라이트 엔드 증류 칼럼으로 도입하며;

(e') 아세트산 생성물을 함유하는 공정 스트림을 라이트 엔드 증류 칼럼에서 제거하고;

(f') 메틸 아세테이트, 메틸 요오다이드, 물 및 아세트산을 함유하는 증기 공정 스트림을 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드에서 제거하며;

(g') 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터의 증기 공정 스트림을 응축시켜, 물과 그 보다 적은 양의 메틸 요오다이드, 아세트산 및 메틸 아세테이트를 함유하는 물-풍부 상, 및 메틸 요오다이드 및 메틸 아세테이트와 그 보다 적은 양의 물 및 아세트산을 함유하는 메틸 요오다이드-풍부 상을 형성시키고, 이 2 상을 분리하며;

(h') 메틸 요오다이드-풍부 상은 카르보닐화 반응기에 재순환시키고, 물-풍부 상 중 일부 이상은 라이트 엔드 증류 칼럼으로 환류시켜 보낸다.

상기 공정에서,

(i') 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터의 물-풍부 상 중 일부 이상에서 물을 회수 처분하여, 거기에서 남는 성분을 카르보닐화 반응기 및/또는 라이트 엔드 칼럼에 재순환시키는 단계, 및

(ii') 메탄올 공급물 중 일부분 이상을 메틸 아세테이트, 디메틸 에테르, 아세트산 무수물 및 그것들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 한 성분으로 대체하는 단계로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 공정 단계;

에 의해, 액체 반응 조성물 중 물의 농도가 정치-상태의 농도로 유지된다.

이러한 구현에는 분리된 라이트 엔드 수성 상 중 물 농도가 예를 들어 60 내지 90 중량 %의 범위, 전형적으로는 70 내지 85 중량 %의 범위로 비교적 높고, 또한 아세트산 농도가 예를 들어 0 내지 10 중량 %의 범위, 전형적으로는 1 내지 6 중량 %의 범위로 비교적 낮다는 이점을 가지며, 이로써, 그것들로부터 물의 회수 처분이 용이해진다. 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터의 증기 공정 스트림을 응축시켜 형성되는 물-풍부 및 메틸 요오다이드-풍부 상을 데칸터에서 분리해낼 수 있다.

적합하게는, 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터의 증기 공정 스트림의 제거 속도의 약 0.1 내지 약 0.7 배의 속도로 물-풍부 상의 1 차 분획을 환류시켜 라이트 엔드 증류 칼럼으로 보낸다. 임의적으로는, 물-풍부 상의 일부를 카르보닐화 반응기로 직접 되돌릴 수 있다. 물 제거 칼럼에서의 물-풍부 상의 2 차 분획으로부터의 물 제거 속도는 정치-상태 농도에서 카르보닐화 반응기내 액체 반응 조성물중의 농도를 유지하게 된다.

또한, 본 발명의 또다른 구현에서, 정제 공정, 예를 들어, 라이트 엔드 증류 칼럼으로부터 제거된 초산 생성물의 건조중 다운스트림에서 더 생성된 물로 이루어진 재순환 스트림으로부터 물을 회수하여 폐기할 수 있다. 따라서, 본 발명의 이러한 구현에 따라, 라이트 엔드 증류 칼럼으로부터 제거된 초산 조생성물 스트림을 건조 증류 칼럼으로 도입시키며, 여기서 감소된 물 농도를 가지는 건조된 초산 조생성물 스트림을 물 함유의 재순환 공정 스트림으로부터 분리시키며, 이중 일부분 이상을 직접 또는 간접적으로 카르보닐화 반응기로 재순환시키며, 여기서 액체 반응 조성물중 물 농도를 하기로 이루어진 단계에 의해 정치-상태 농도로 유지시킨다:

건조 증류 칼럼으로부터 제거된 물 함유의 상기의 재순환 공정 스트림의 적어도 일부분중의 물의 회수 및 폐기 단계 및

잔존 성분을 카르보닐화 반응기, 라이트 엔드 증류 칼럼 및/또는 건조 칼럼으로 재순환시키는 단계. 물-함유 공정 스트림을 건조 칼럼의 헤드 및/또는 사이드로부터 제거할 수 있다.

라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터의 공정 스트림중 물의 회수 및 건조 칼럼으로부터의 재순환 공정 스트림중 임의적 물의 회수를 위해서는 바람직하게 증류를 사용하나, 반투과막과 같은 다른 회수 방법 및 흡수 방법을 사용할 수 있다. 적합하게는 물을 증류 칼럼에서 베이스 스트림으로써 회수시킨다. 물이 회수되는 공정 스트림의 잔존 성분을 카르보닐화 반응기 및/또는 하나 이상의 라이트 엔드 칼럼과 같은 공정 증류 칼럼 및/또는 건조 칼럼으로 재순환시킬 수 있다. 그럼으로써, 액체 반응 조성물내 성분들의 농도는 정치-상태 농도로 유지시킬 수 있다. 적합하게는 라이트 엔드 칼럼의 헤드로부터의 공정 스트림에서 회수된 잔존 성분을 라이트 엔드 칼럼의 오버헤드로 재순환시킨다.

라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터의 공정 스트림중 물의 회수를 위한 적합한 증류 칼럼은 헤드로 공급되는 충전된 스트리핑 칼럼이다. 적합하게는, 이러한 스트리핑 칼럼은 최대 20 개의 이론단수, 바람직하게는 최대 15 개의 이론단수를 가진다. 또한 트레이 칼럼을 사용할 수 있다.

건조 칼럼으로부터의 재순환 스트림중 임의적 물의 회수를 위한 적합한 증류 칼럼은 정류 및 스트리핑 단계를 가질 수 있는데, 이들은 공정의 필수요건에 적합하게 숙련된 당업자에 의해서 결정된다.

적합하게는, 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터의 공정 스트림중 물의 회수 및 건조 칼럼으로부터의 재순환 스트림중 임의적 물의 회수를 위한 증류 칼럼을 약 1.2 barg의 헤드 압력 및 약 1.3 barg 및 이보다 더 높거나 더 낮은 베이스 압력에서 작동할 수 있다. 물 제거 증류 칼럼의 작동 온도는 공급물, 헤드 및 베이스 스트림의 조성물 및 작동 압력에 따른다. 전형적인 베이스 온도는 120 내지 140°C 이고 전형적인 헤드 온도는 105 내지 115 °C 이다.

라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터의 공정 스트림중 물의 회수를 연속적 또는 반-연속적인 소성주기 (campaign) 기준으로 실행할 수 있다.

본 발명의 카르보닐화 반응기에서 VIII 족 금속 카르보닐화 촉매는 바람직하게는 로듐 또는 이리듐, 더욱 바람직하게는 이리듐 카르보닐화 촉매이다.

로듐 카르보닐화 촉매를 본 발명의 공정에서 사용할 때, 임의적 촉진제는 바람직하게는 알칼리 및 알칼리 토금속의 요오다이드 염, 4 급 암모늄 요오다이드 및 4 급 포스포늄 요오다이드로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 적합하게는 임의적 촉진제는 그것의 한계 용해점까지 존재할 수 있다.

이리듐 카르보닐화 촉매를 본 발명의 공정에서 사용할 때, 임의적 촉진제는 바람직하게는 루테튬, 오스뮴, 카드뮴, 레늄, 아연, 수은, 갈륨, 인듐, 텅스텐 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 금속이다. 바람직하게는, 촉진제:이리듐의 몰비는 [0.5 내지 15]:1 이다.

로듐-촉매 작용 하의 메탄올의 카르보닐화를 위한 바람직한 액체 반응 조성물은 50 내지 5,000 ppm, 바람직하게는 100 내지 1,500 ppm 의 로듐으로 이루어진다; 중량당 1 내지 30%, 바람직하게는 1 내지 20%, 더욱 바람직하게는 2 내지 16%의 메틸 요오다이드; 중량당 0.1 내지 15%, 바람직하게는 1 내지 15%, 더욱 바람직하게는 14% 미만, 더욱 더 바람직하게는 11% 미만 그리고 가장 바람직하게는 8% 미만의 물; 중량당 0.1 내지 70%, 바람직하게는 0.5 내지 35%, 전형적으로 5% 까지의 메틸 아세테이트 및 나머지 아세트산.

이리듐-촉매 작용 하의 메탄올의 카르보닐화를 위한 적합한 액체 반응 조성물은 100 내지 6,000 ppm 의 이리듐으로 이루어진다; 중량당 1 내지 20%, 바람직하게는 2 내지 16%의 메틸 요오다이드; 중량당 1 내지 15%, 바람직하게는 1 내지 10%의 물; 중량당 1 내지 70%, 바람직하게는 2 내지 50%, 더욱 더 바람직하게는 3 내지 35%의 메틸 아세테이트 및 나머지 아세트산.

로듐- 및 이리듐-촉매 작용 하의 카르보닐화 반응의 압력은 적합하게는 10 내지 200 barg, 바람직하게는 10 내지 100 barg, 더욱 바람직하게는 15 내지 50 barg 범위이다. 로듐- 및 이리듐-촉매 작용 하의 카르보닐화 반응의 온도는 적합하게는 100 내지 300°C, 바람직하게는 150 내지 220°C 범위이다.

상기에 기술한 본 발명의 어떠한 구현에서도, 잔존 조성물을, VIII 족 금속 카르보닐화 촉매 및 카르보닐화 반응기로의 재순환을 위한 하나 이상의 임의적 촉진제 및 라이트 엔드 칼럼에서의 정제를 위한 아세트산 생성물을 함유하는 증기 분획으로 이루어진 액체 분획이 분리되는 마지막 플래쉬 분리 대역으로 보내기 전에, 액체 반응 조성물을 반응기로부터 회수할 수 있으며, 카르보닐화 반응기로 재순환되는 하나 이상의 전-플래쉬 증기 분획을 생성하기 위해서 열을 가하거나 또는 가하지 않으면서 하나 이상의 전-플래쉬 분리 단계에 적용시킬 수 있다.

일단계 플래쉬를 사용할 경우, 100 내지 150°C 범위의 온도와 함께 압력은 0 내지 3 barg 범위일 수 있다. 이단계 플래쉬를 사용할 경우, 1차 플래쉬에서의 압력은 1 내지 10 barg 범위일 수 있고, 2차 플래쉬에서의 압력은 0 내지 5 barg 범위일 수 있다.

적합하게는, 라이트 엔드 증류 칼럼은 40 개 까지의 이론단수를 가질 수 있다. 라이트 엔드 증류 칼럼을 어떠한 적합한 압력, 예를 들어 약 1.2 barg 의 헤드 압력 및 약 1.5 barg 의 베이스 압력에서 작동시킬 수 있다. 라이트 엔드 증류 칼럼의 작동 온도는 공급물, 헤드 및 베이스 스트림의 조성물 및 작동 압력에 따른다. 전형적인 베이스 온도는 125-140°C 범위이고 전형적인 헤드 온도는 105-115°C 범위이다.

아세트산 생성물을 함유하는 공정 스트림을 라이트 엔드 증류 칼럼으로부터 어떠한 적합한 위치에서, 예를 들어 공급구의 위 또는 아래, 또는 라이트 엔드 증류 칼럼의 베이스로부터 액체 또는 증기로써 제거할 수 있다. 라이트 엔드 증류 칼럼으로부터 제거된 아세트산 생성물을 함유하는 공정 스트림은 예를 들어 건조 증류 칼럼에서 건조시킬 수 있으며, 분리된 물을 카르보닐화 반응기로 재순환시키거나 공정으로부터 제거시킨다. 건조된 아세트산을 그다음 중 말단 증류 칼럼으로 보낼 수 있고, 여기서 프로피온산 부산물을 건조 아세트산으로부터 분리시킨다.

반응 조성물중 물의 농도를 정치-상태 농도로 유지시키기 위해, 메틸 아세테이트, 디메틸 에테르 및/또는 아세트산 무수물로 대체되는 메탄올 공급물의 비율은 약 5 몰%, 예를 들어 약 1 몰% 까지 사용할 수 있다.

라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터의 공정 및 임의적으로 건조 컬럼으로부터 회수된 물을 공정으로부터 폐기시킨다. 그러나, 이러한 물은, 폐기전에 제거되어야하는 아세트산을 함유할 수 있다. 카르복실산-오염된 수성 유출물을 폐기전에 카르복실산을 제거함, 예를 들어 증류에 의해 정제함으로써 공정 및 다른 용도로 사용할 수 있다. 대안적으로는 아세트산을 중화시키거나 그렇지 않을 경우 물의 폐기전에 반응으로 제거한다.

본 발명의 바람직한 구현에서, 라이트 엔드 칼럼의 헤드로부터 공정 스트림 및 임의적으로 건조 칼럼으로부터의 아세트산-오염된 수성 유출물을, 이중에서 아세트산이 하나 이상의 C_1 내지 C_3 알콜과 반응하게되는 반응성 증류로 아세트산이 제거되도록, 정제할 수 있다.

따라서, 본 발명의 또다른 측면에 따르면, 카르복실산-오염된 수성 유출물 스트림의 정제를 위한 공정이 제공되며, 이러한 공정은 유출물 스트림을 중간 대역, 고정층 에스테르화 촉매가 있는 반응성 증류 칼럼으로서 (i) 촉매 대역의 최상단에는 수성 유출물 스트림의 공급점, (ii) 촉매 대역의 최하단 아래에는 알콜의 공급점, (iii) 오버헤드에는 증기 배출점, 또한 (iv) 베이스에는 액체 배출점이 있는 칼럼에 공급하고; 상기 물-풍부 상 중 일부 이상을 유출물 스트림 공급점에서 반응성 증류 컬럼으로 보내고, 하나 이상의 C_1 내지 C_3 알콜을 알콜 공급점에서 반응성 증류 컬럼으로 보내며, 카르복실산 및 알콜은 촉매 대역에서 합쳐지고 반응하게 되어 알콜의 카르복실레이트 에스테르가 형성되며, 오버헤드 배출점에서 상기의 알콜의 카르복실레이트 에스테르를 함유하는 증기 분획이 제거되며, 베이스 액체 배출점에서 카르복실산-오염된 수성 유출물에서보다 상당히 적은 양의 카르복실산을 함유하는 물 함유의 폐기용 액체 스트림을 제거한다.

본 발명의 이러한 측면에 따르면, 카르복실산-오염된 수성 유출물 스트림을, 카르복실산의 생성을 위한 어떠한 공정, 예를 들어 탄화수소의 산화 및 카르보닐화 반응으로부터 배출시킬 수 있다. 카르복실산-오염된 수성 유출물 스트림은 적합하게는 부탄 산화, 나프타 산화 및 메탄올, 메틸 아세테이트, 디메틸 에테르 및/또는 이들의 반응성 유도체들의 카르보닐화에 의한 아세트산의 제조를 위한 공정들에서 유래한다. 또한 카르복실산-오염된 수성 유출물 스트림은 카르복실산이 예를 들어 반응물 또는 용매로써 사용되는 공정 및 아세트산으로부터 비닐 아세테이트의 제조를 위한 공정으로부터 배출될 수 있다. 바람직한 구현에서, 메탄올 및/또는 이의 반응성 유도체의 카르보닐화에 의한 아세트산의 제조를 위해, 수성 유출물 스트림은 라이트 엔드 칼럼의 헤드, 특히 카르보닐화 공정중 분리된 수성 상으로부터의 응축된 증기 공정 스트림에서 유래한다.

카르복실산-오염된 수성 유출물 스트림은 적합하게는 1 내지 10 탄소원자, 바람직하게는 1 내지 6 탄소 원자를 가지는 하나 이상의 카르복실산 및 가장 바람직하게는 포름산, 아세트산 및/또는 프로피온산으로 이루어질 수 있다. 카르복실산-오염된 수성 유출물 스트림은 50 중량%까지의 카르복실산, 바람직하게는 10 중량%까지의 카르복실산을 함유할 수 있다. 카르복실산-오염된 수성 유출물 스트림은 부가적으로 (i) 카르복실산의 에스테르, 예를 들면 20 중량%까지의 농도의 예를 들어 메틸 아세테이트 (ii) 알콜, 예를 들어 10 중량%까지의 농도의 예를 들어 메탄올 및 (iii) 알킬 할라이드, 예를 들어 5 중량%까지의 농도의 예를 들어 메틸 요오다이드를 함유할 수 있다.

본 발명의 이러한 측면에 따르면, 카르복실산-오염된 수성 유출물의 정제를 반응성 증류 칼럼에서 실행시킨다. 이러한 칼럼은 생성물이 동시에 생성 및 증류되는 것으로써 간략히 기술될 수 있다. 반응성 증류 칼럼은 공지되어 있다. 따라서, 반응성 증류 칼럼에서 빙초산을 메탄올과 반응시킴으로써 메틸 아세테이트를 생성시키는 것은 예를 들어 EP-0473688-B1 및 EP-0105885-B1 에 기재되어 있다.

본 발명의 방법에 있어서, 중간 대역, 고정층 에스테르화 촉매를 갖는 반응성 증류 칼럼이 사용되며, 이 칼럼에서는, (i) 촉매 대역 최상단 위에는 수성 유출물 스트림 공급점, (ii) 촉매 대역 최하단 아래에는 알콜 공급점, (iii) 오버헤드에는 증기 배출점, 또한 (iv) 베이스에는 액체 배출점이 있다. 고정층 에스테르화 촉매는 산촉매이며, 이것은 적절한 지지체에 지지된 광물산, 예를 들면 황산 또는 인산의 형태를 취할 수도 있다. 또다른게는, 촉매는 클레이, 결정질 알루미늄실리케이트, 예를 들면 ZSM-5, 또는 이온 교환 수지, 예를 들면 암버리스트 15 (Amberlyst 15)의 산성 형태일 수 있다. 적절한 촉매 또는 촉매 지지체는 Sulzer Chemtech 사에서 상표명 KATAPAK으로 시판되는 것들이며, 이들은 개방형 크로스플로우 (crossflow) 구조내의 이온 교환 수지 촉매를 갖는다. 고정층 에스테르화 촉매는 증류 칼럼에서 제거의 용이성을 위해 칼럼 섹션으로 장착될 수도 있다. 바람직하게는, 반응성 증류 대역은 고정층 에스테르화 촉매의 위아래에 상부 및 하부 분획화 대역을 가지고 있다.

하나 이상의 C_1 내지 C_3 알콜을 사용하며, 바람직하게는 메탄올, 에탄올 및/또는 이소프로판올이며 더욱 바람직하게는 메탄올이다. 시판되는 메탄올을 적절하게 사용할 수 있다. C_1 내지 C_3 알콜은 유출물 스트림 내의 카르복실산과 완전히 반응하기에 충분한 양으로 적절히 공급된다. 바람직하게는 화학양론적인 양이상의 과량의 알콜을 공급한다.

카르복실산-오염된 수성 유출물을 반응성 증류 칼럼에 유출물 스트림 공급점에서 공급한다. 이와 동시에, 적어도 일종의 C_1 내지 C_3 알콜을 알콜 공급점에서 공급한다. 카르복실산 및 알콜은 축매 대역에서 연합하고 반응하여 알콜의 카르복실레이트 에스테르를 형성한다. 반응성 증류 칼럼을, 오버헤드 증기 배출점으로부터 알콜의 카르복실레이트 에스테르로 된 증기 분획을 제거하고 베이스 액체 배출점으로부터 수성 배출 공급물에서보다 상당히 적은 카르복실산을 함유하는 물로 된 액체 스트림을 제거할 수 있는 온도 및 압력의 조건 하에 유지시킨다. 증기 분획은 알콜의 카르복실레이트 에스테르 이외에도, 다소 물, 비소모 알콜, 카르복실산, 및 다른 오염물, 예를들면 알킬 할라이드를 포함할 수도 있다. 증기 분획을 응축하여 이의 모두 또는 일부를 공정으로 재순환시켜, 거기에서 유출 스트림을 제거할 수도 있다. 오버헤드 증기 배출점에서 나온 응축 증기의 일부는, 원한다면 반응성 증류 칼럼으로 환류시켜 되돌아갈 수 있다. 베이스 액체 배출점에서 제거된 액체 스트림은 물로 되어 있고 적절하게는 5 중량 % 미만, 전형적으로는 1 중량 % 미만, 바람직하게는 0.5 중량 % 미만, 더욱 바람직하게는 0.1 중량 % 미만의 카르복실산을 함유한다. 유리하게는, 액체 스트림은 실질적으로 어떠한 알콜이나 알콜의 카르복실레이트 에스테르도 함유하지 않는다. 액체 스트림은 이전보다는 더 적은 환경오염 위험으로 방출 폐기될 수도 있다. 유리하게로는, 카르복실레이트 에스테르의 형태로 회수되는 카르복실산은 또한 공급원료로서 양립가능한 공정으로, 예를들면 수성 유출물 스트림이 제거된 카르복실산 생산 공정으로, 폐기되지 않고 재순환될 수도 있다. 즉, 메틸 아세테이트는 아세트산 제조를 위한 카르보닐화 공정으로 재순환될 수도 있다.

반응성 증류 칼럼은 적절하게는 환류 없이, 1.5 바까지의 압력 및 베이스에서는 약 140°C 까지 그리고 칼럼 헤드에서는 약 100°C 까지의 온도에서 작동시킨다. 더 높은 압력을 유리하게 사용할 수도 있다.

본 발명은 도 1 및 도 2를 단지 예로서만 참조하여 이제 설명될 것이다. 도 1은 본 발명에 따른 이리듬-축매 카라보닐화 공정의 흐름도를 도해형식으로 표현한다. 도 2는 경질의 최종 오버헤드 물-풍부 상으로부터 물의 회수를 위한 반응성 증류 칼럼을 표현한다.

도 1에서, 카르보닐화 반응기 (1)에는 일산화탄소를 반응기에 도입하는 수단 (2) 및 메탄올 공급물을 반응기에 도입하는 수단 (3)이 설치되어 있다. 사용 시에, 카르보닐화 반응기 (1)은 이리듬 카르보닐화 축매, 메틸 요오다이드 공축매, 루테튬, 오스뮴, 카드뮴, 레늄, 아연, 수은, 갈륨, 인듐 및 텅스텐으로 구성된 군에서 선택되는 일종 이상의 임의의 촉진제, 0.1 중량 % 이하의 한정 농도의 물, 메틸 아세테이트 및 아세트산으로 구성된 액체 반응 조성물 (22)을 함한다. 사용 시, 반응기를 10 내지 100 바의 압력, 및 100 내지 300°C 의 온도로 유지시킨다. 사용할 때에, 메탄올은 액체 반응 조성물에서 주로 메틸 아세테이트로서 존재하며 일산화탄소와 반응하여 아세트산을 생산한다. 사용할 때에, 액체 카르보닐화 반응 조성물은 카르보닐화 반응기 (1)으로부터 회수되고 카르보닐화 반응기 (1)의 압력 (예를들면 0 내지 20 바)보다 아래의 압력에서 운전되는 플래시 분리 대역 (4)로 도입되어, 물, 아세트산 및 주요성분인 메틸 아세테이트 및 메틸 요오다이드로 된 증기 분획 및 이리듬 카르보닐화 축매 및 일종 이상의 임의의 촉진제로 된 액체 분획을 생산한다. 액체 분획은 카르보닐화 반응기 (1)으로 라인 (5)를 거쳐 재순환되고, 이동안 증기 분획은 플래시 대역 (4)로부터 라이트 엔드 증류 칼럼 (7)로 라인 (6)을 따라 이동한다. 메틸 아세테이트, 메틸 요오다이드 물 및 아세트산으로 된 증기 공정 스트림은 라이트 엔드 증류 칼럼 (7)의 헤드로부터 취해진다. 경질 공정 스트림은 라인 (9)를 거쳐 콘텐서 (18)로 이동하며, 여기서 증기 공정 스트림은 데칸터 (10)으로 이동되기 전에 응축되며, 물로 구성되고 메틸 요오다이드 및 메틸 아세테이트의 양이 더 적은 물-풍부 상 (20) 및 메틸 요오다이드 및 메틸 아세테이트로 구성되고 물의 양이 더 적은 메틸 요오다이드-풍부 상 (21)이 형성된다. 메틸 요오다이드-풍부 상은 카르보닐화 반응기 (1)로 라인 (12)를 거쳐 카르보닐화 반응기 (1)로 재순환된다. 물-풍부 상의 첫 번째 부분은 라이트 엔드 증류 칼럼 (7)로 환류시켜 라인 (11)을 거쳐 되돌려지며, 반면 두 번째 부분은 카르복실산으로 라인 (17)을 거쳐 재순환된다. 물-풍부 상의 세 번째 부분은 물 제거 증류 칼럼 (14)로 라인 (13)을 거쳐 도입된다. 물과 소량의 아세트산으로 된 스트림은 물 제거 증류 칼럼의 베이스로부터 라인 (15)를 거쳐 제거되며 공정에서 폐기된다. 물-풍부 상의 나머지로 된 스트림은 물 제거 증류 칼럼 (14)의 헤드로부터 제거되고 라이트 엔드 증류 칼럼 오버헤드로 라인 (16)을 거쳐 재순환되고 라이트 엔드 증기 공정 스트림과 합류하게 된다.

도 2에 기재된 바처럼 또다르게는, 물 제거 칼럼 (14)는 반응성 증류 칼럼일 수도 있는데, 상부 (32) 및 하부 (33) 분획화 대역, 그 중간 대역의 고정상 에스테르화 축매 (30), 또한 중간 칼럼의 베이스 지점 및 축매 대역 베이스에의 메탄올 공급점 (31), 또한 물-풍부 상 공급 라인 (13)을 추가로 갖는 반응성 증류 칼럼일 수 있다. 칼럼 (14)로 도입되는 물 풍부 상 내의

아세트산 및 메탄올 공급점 (31)을 통해 도입되는 메탄올은 촉매 대역 (30)에서 합류 및 반응하여 메틸 아세테이트를 형성한다. 칼럼 (14)는, 오버헤드 배출점으로부터 메틸 아세테이트로 된 증기상 및 베이스 액체 배출점으로부터 아세트산을 1 중량 % 미만으로 함유하는 물로 된 액체 스트림을 제거할 수 있는 그러한 온도 및 압력의 조건 하에 유지된다.

조질 아세트산 생성물 스트림은 라이트 엔드 증류 칼럼의 베이스로부터 라인 (8)을 거쳐 배출되며 통상적인 수단 (기재되지 않음)에 의해 예를들면 물, 요오다이드, 산화가능한 불순물 및 프로피온산을 제거하기 위하여 더욱 정제될 수도 있다. 이와 같은 정제는 물로 된 재순환 공정 스트림이 회수되는 건조 칼럼의 사용을 포함할 수도 있는데, 이의 적어도 일부는 카르보닐화 반응기로 직접 또는 간접적으로 재순환된다. 물은 물로 된 재순환 공정 스트림의 적어도 일부로부터 건조 증류 칼럼으로부터 회수 및 폐기될수도 있으며 이의 나머지 성분들은 카르보닐화 반응기, 라이트 엔드 증류 칼럼 및/또는 건조 칼럼으로 재순환될 수 있다. 건조 칼럼으로부터 제거된 물은 또한 본 발명의 방법에 따라 반응성 증류에 의해 정제될 수도 있다.

물 함유의, 의도하지 않은(off-specification) 아세트산은 공정내로, 예를들면 건조 칼럼으로 도입하는 것을 생각해볼 수 있다. 또한, 펌프 시일(seal)로부터와 같은 누설을 통해 반응기내로 및/또는 물을 냉매로 사용하는 콘덴서 또는 냉각기 내로 물의 직접 및/또는 간접 침투가 가능하다.

라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드에서 나오는 증기 공정 스트림으로부터 응축된 물-풍부 상으로부터 물을 회수 및 폐기하고 나머지 성분들을 이로부터 라이트 엔드 증류 칼럼 및 반응기로 재순환시키거나, 및/또는 카르보닐화 반응기로 가는 메탄올 공급물의 적어도 일부를 메틸 아세테이트, 디메틸 에테르, 아세트산 무수물 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 성분으로 대체함으로써, 액체 반응 조성물 내의 물의 농도가 정적 상태 농도로 유지된다.

실시에

본 발명의 반응성 증류 구현예를 설명하기 위하여, 하기의 실험을 수행하였다.

실시예들에서는, 이리듐 카르보닐화 촉매의 존재하에 메탄올의 카르보닐에 의한 아세트산의 제조 공정으로부터 나오는 수성 유출물 (메틸 요오다이드의 부재는 별도의 문제로 함)을 모사하도록 설계된 합성 수성 배출 혼합물을 사용하였다. 합성 수성 유출물의 조성은 다음과 같다:

물 (H_2O) - 81 중량 %

메탄올 ($MeOH$) - 1 중량 %

메틸 아세테이트 ($MeOAc$) - 13 중량 %

아세트산 ($AcOH$) - 5 중량 %

이것을 반응성 증류 칼럼의 최상단에 공급하고, 여기에 메탄올을 또한 촉매 대역 아래로 공급한다. 칼럼은 대기압에서 환류없이 운전된다. 칼럼의 반응 대역은 약 245 g Amberlyst A 15를 혼입시킨 Sulzer 팩킹으로 구성되며, 베드 부피는 약 1.17 리터이다. 반응성 증류 칼럼은 세 개의 섹션, 5개의 유리제 Oldershaw 트레이를 함유하는 1 인치 직경의 상부 분획화 대역; 2인치 직경의 중간 반응 대역 및 8개의 PTFE 트레이를 함유하는 2인치 직경의 하부 증류 대역으로 구성된다.

실시예 1

수성 유출물은 약 1.5 l/h 의 비율로 공급하였으며, $MeOH:AcOH$ 몰비는 대략 8:1이고 촉매 대역의 온도는 81 °C이었다. 헤드 배출분 (HTO) 및 베이스 배출분 (BTO)의 조성은 다음과 같았다:

분획	H_2O (중량%)	$MeOH$ (중량%)	$MeOAc$ (중량%)	$AcOH$ (중량%)	흐름 속도 (g/h)
HTO	25	18	57	<0.1	450
BTO	85	15	0	<0.1	1180

본질적으로 모든 아세트산은 유출물 스트림에서 제거된 것이 명확하다. 그러나 베이스의 온도는 존재하는 메탄올로 인해 88℃이었다. 충분한 비등이 칼럼에서 달성되지 않았지만, 이것이 재비등 한계이었다. 따라서, 본 실시예를 1/2의 공급 속도에서 반복하였다 (실시예 2).

실시예 2

수성 유출물은 약 700 ml/h 의 비율로 공급하였으며, MeOH:AcOH 몰비는 대략 11:1이고 촉매 대역의 온도는 81 ℃이었다. 유출물 스트림의 조성은 다음과 같았다:

분획	H ₂ O (중량%)	MeOH (중량%)	MeOAc (중량%)	AcOH (중량%)	흐름 속도 (g/h)
HTO	31	31	38	<0.1	350
BTO	99.98	0	0	<0.1	450

실질적으로 모든 아세트산은 유출물 스트림에서 제거된 것이 명확하다. 베이스 온도는 98.7℃이었으며, 베이스 스트림은 필수적으로 물이었다. 그러나, 이것은 많은 과량의 메탄올의 소모시에 달성되었으며 상당량의 물이 HTO에 있었다. 추가의 실시예 (실시예 3)을 수행하여 메탄올 공급 감소 효과를 상기 수성 공급 속도에서 검사하였다.

실시예 3

수성 유출물은 약 780 ml/h 의 비율로 공급하였으며, MeOH:AcOH 몰비는 대략 3:1이고 촉매 대역의 온도는 82.5 ℃이었다. 유출물 스트림의 조성은 다음과 같았다:

분획	H ₂ O (중량%)	MeOH (중량%)	MeOAc (중량%)	AcOH (중량%)	흐름 속도 (g/h)
HTO	25	22	52	<0.1	270
BTO	99.99	0	0	<0.1	550

실질적으로 모든 아세트산은 유출물 스트림에서 제거된 것이 명확하다. 베이스 온도는 98℃이었으며, 베이스 스트림은 본질적으로 물이었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.
삭제

청구항 8.
삭제

청구항 9.
삭제

청구항 10.
삭제

청구항 11.
삭제

청구항 12.
삭제

청구항 13.
삭제

청구항 14.
삭제

청구항 15.
삭제

청구항 16.
삭제

청구항 17.
삭제

청구항 18.
삭제

청구항 19.
삭제

청구항 20.
삭제

청구항 21.
삭제

청구항 22.
삭제

청구항 23.
삭제

청구항 24.

(a) 메탄올 공급물 및 공정 재순환 스트림을 카르보닐화 반응기에 도입하여, 그 카르보닐화 반응기 내에서 메탄올 및/또는 그것의 반응성 유도체를, 이리듐 카르보닐화 촉매, 메틸 요오다이드 조촉매, 및 루테튬, 오스뮴, 카드뮴, 레늄, 아연, 수은, 갈륨, 인듐, 텅스텐 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 촉진제, 적어도 한정 농도의 물, 메틸 아세테이트 및 아세트산 생성물을 함유하는 액체 반응 조성물 내의 일산화탄소와 반응시켜, 아세트산을 제조함;

(b) 카르보닐화 반응기에서 액체 반응 조성물을 회수하여, 이 회수된 액체 반응 조성물을 열을 가하거나 가하지 않으면서 하나 이상의 플래쉬 분리 대역(zone)으로 도입하여, 물, 아세트산 생성물, 메틸 아세테이트 및 메틸 요오다이드를 함유하는 증기 분획, 및 이리듐 카르보닐화 촉매 및 하나 이상의 촉진제를 함유하는 액체 분획을 수득함;

(c) (b) 단계로부터의 액체 분획을 카르보닐화 반응기로 재순환시킴;

(d) (b) 단계로부터의 증기 분획을 라이트 엔드 증류 칼럼으로 도입함;

(e) 아세트산 생성물을 함유하는 공정 스트림을 상기 라이트 엔드 증류 칼럼에서 제거함;

(f) 메틸 아세테이트, 메틸 요오다이드, 물 및 아세트산을 함유하는 증기 공정 스트림을 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드에서 제거함;

(g) 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터의 증기 공정 스트림을 응축시킴;

(h) 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터의 응축된 헤드 증기 공정 스트림의 적어도 일부를 라이트 엔드 증류 칼럼으로 환류시켜 재순환시키고, 상기 응축된 증기 공정 스트림의 적어도 일부를 카르보닐화 반응기로 재순환시킴;

의 단계들을 포함하고,

(i) 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터의 응축된 증기 공정 스트림 중 일부 이상으로부터 물을 회수 처분하고, 이로부터의 잔류 성분은 카르보닐화 반응기 및/또는 라이트 엔드 칼럼에 재순환시킴, 및

(ii) 카르보닐화 반응기로의 메탄올 공급물 중 일부분 이상을, 메틸 아세테이트, 디메틸 에테르, 아세트산 무수물 및 그것들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 성분으로 대체함;

의 단계로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 공정 단계에 의해, 액체 반응 조성물 중 물의 농도가 정치-상태의 농도로 유지되는, 메탄올 및/또는 그것의 반응성 유도체의 카르보닐화에 의한 아세트산의 제조 방법.

청구항 25.

제 24 항에 있어서,

(a') 메탄올 공급물 및 공정 재순환 스트림을 카르보닐화 반응기에 도입하여, 그 카르보닐화 반응기 내에서 메탄올 및/또는 그것의 반응성 유도체를, 이리듐 카르보닐화 촉매, 메틸 요오다이드 조촉매, 및 루테튬, 오스뮴, 카드뮴, 레늄, 아연, 수은, 갈륨, 인듐, 텅스텐 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 촉진제, 적어도 한정 농도의 물, 메틸 아세테이트 및 아세트산 생성물을 함유하는 액체 반응 조성물 내의 일산화탄소와 반응시켜, 아세트산을 제조함;

(b') 카르보닐화 반응기에서 액체 반응 조성물을 회수하여, 이 회수된 액체 반응 조성물을 열을 가하거나 가하지 않으면서 하나 이상의 플래쉬 분리 대역으로 도입하여, 물, 아세트산 생성물, 메틸 아세테이트 및 메틸 요오다이드를 함유하는 증기 분획, 및 이리듐 카르보닐화 촉매 및 하나 이상의 촉진제를 함유하는 액체 분획을 수득함;

(c') (b') 단계로부터의 액체 분획을 카르보닐화 반응기로 재순환시킴;

(d') (b') 단계로부터의 증기 분획을 라이트 엔드 증류 칼럼으로 도입함;

(e') 아세트산 생성물을 함유하는 공정 스트림을 라이트 엔드 증류 칼럼에서 제거함;

(f') 메틸 아세테이트, 메틸 요오다이드, 물 및 아세트산을 함유하는 증기 공정 스트림을 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터 제거함;

(g') 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터의 증기 공정 스트림을 응축시켜, 물과 그 보다 적은 양의 메틸 요오다이드, 아세트산 및 메틸 아세테이트를 함유하는 물-풍부 상, 및 메틸 요오다이드 및 메틸 아세테이트와 그 보다 적은 양의 물 및 아세트산을 함유하는 메틸 요오다이드-풍부 상을 형성시키고, 이 2개의 상을 분리함;

(h') 메틸 요오다이드-풍부 상은 카르보닐화 반응기에 재순환시키고, 물-풍부 상 중 일부 이상은 라이트 엔드 증류 칼럼으로 환류시켜 되돌려 보냄;

의 단계들을 포함하고,

(i') 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터의 물-풍부 상 중 일부 이상에서 물을 회수 처분하여, 거기에서 남는 성분을 카르보닐화 반응기 및/또는 라이트 엔드 칼럼에 재순환시킴 및,

(ii') 메탄올 공급물 중 일부분 이상을 메틸 아세테이트, 디메틸 에테르, 아세트산 무수물 및 그것들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 한 성분으로 대체함;

의 단계로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 공정 단계에 의해, 액체 반응 조성물 중 물의 농도가 정치-상태의 농도로 유지되는 방법.

청구항 26.

제 25 항에 있어서, 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터의 공정 스트림에서 증류로써 물을 회수하는 방법.

청구항 27.

제 26 항에 있어서, 120 내지 140 °C 의 베이스 온도 및 105 내지 115 °C 의 헤드 온도에서 작동되는 증류 칼럼에서 물을 제거하는 방법.

청구항 28.

제 26 항에 있어서, 1.2 barg 의 헤드 압력 및 1.3 barg 의 베이스 압력에서 작동되는 증류 칼럼에서 물을 제거하는 방법.

청구항 29.

제 27 항에 있어서, 1.2 barg 의 헤드 압력 및 1.3 barg 의 베이스 압력에서 작동되는 증류 칼럼에서 물을 제거하는 방법.

청구항 30.

제 26 항에 있어서, 물을 베이스 스트림으로서 회수하고, 헤드 스트림으로서의 잔존 성분들을 라이트 엔드 증류 칼럼의 오버헤드로 재순환시키는 방법.

청구항 31.

제 30 항에 있어서, 헤드 공급의 팩킹된 스트리핑 칼럼에서 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터의 공정 스트림에서 물을 제거하는 방법.

청구항 32.

제 25 항에 있어서, 물-풍부 상이 아세트산을 함유하고, 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터의 물-풍부 상 중 일부 이상으로부터 물을 회수하여, 라이트 엔드 증류 칼럼의 헤드로부터의 물-풍부 상 중 일부 이상을 중간 대역, 고정층 에스테르화 촉매를 가지면서 (i) 촉매 대역의 최상단에는 수성 유출물 스트림의 공급점이, (ii) 촉매 대역의 최하단 아래에는 알콜의 공급점이, (iii) 오버헤드에는 증기 배출점이, 또한 (iv) 베이스에는 액체 배출점이 있는 반응성 증류 칼럼에 공급함에 의한 처분 전에 정제시키며, 상기 물-풍부 상 중 일부 이상을 유출물 스트림 공급점에서 반응성 증류 칼럼으로 보내고, 하나 이상의 C_1 내지 C_3 알콜을 알콜 공급점에서 반응성 증류 칼럼으로 보내며, 아세트산 및 알콜은 촉매 대역에서 합치어, 반응시켜 알콜의 아세테이트 에스테르를 형성시키며, 오버헤드 배출점에서 아세테이트 에스테르를 함유하는 증기 분획을 제거하며, 베이스 액체 배출점에서 물-풍부 상에서보다 상당히 적은 양의 아세트산을 함유하는 물 함유의 폐기용 액체 스트림을 제거하는 방법.

청구항 33.

제 32 항에 있어서, 베이스 액체 배출 스트림이 1 중량 % 미만의 아세트산을 함유하는 방법.

청구항 34.

제 32 항에 있어서, 하나 이상의 C_1 내지 C_3 알콜이 메탄올인 방법.

청구항 35.

제 24 항 내지 제 34 항 중 어느 한 항에 있어서, 라이트 엔드 증류 칼럼에서 제거된 아세트산 생성물을 함유하는 공정 스트림으로부터 물이 회수 처분되는 방법.

청구항 36.

제 35 항에 있어서, 라이트 엔드 증류 칼럼에서 제거된 아세트산 생성물을 함유하는 공정 스트림을 건조 증류 칼럼에 도입하고, 거기에서 물 농도가 감소된 조(crude) 건조된 아세트산 생성물 스트림을, 일부 이상이 카르보닐화 반응기로 직접적으로 또는 간접적으로 재순환되는 물 함유의 재순환 공정 스트림으로부터 분리시키며, 건조 증류 칼럼에서 제거된 물을 함유하는 상기 재순환 공정 스트림 중 일부 이상으로부터 물을 회수 처분하고, 거기에서의 잔존 성분을 카르보닐화 반응기, 라이트 엔드 증류 칼럼 및/또는 건조 칼럼으로 재순환시키는 단계들에 의해 액체 반응 조성물 중 물의 농도가 정치-상태 농도로 유지되는 방법.

청구항 37.

제 36 항에 있어서, 건조 증류 칼럼에서 제거된 물을 함유하는 재순환 공정 스트림 중 일부 이상으로부터의 물이 아세트산을 함유하고, 상기 재순환 공정 스트림 중 일부 이상을, 중간 대역, 고정층 에스테르화 촉매를 가지면서 (i) 촉매 대역의 최상단에는 수성 유출물 스트림의 공급점이, (ii) 촉매 대역의 최하단 아래에는 알콜의 공급점이, (iii) 오버헤드에는 증기 배

출점이, 또한 (iv) 베이스에는 액체 배출점이 있는 반응성 증류 칼럼에 공급함으로써 정제되며, 건조 증류 칼럼에서 제거된 물을 함유하는 공정 스트림을 유출물 스트림 공급점에서 반응성 증류 칼럼으로 보내며, 하나 이상의 C_1 내지 C_3 알콜을 알콜 공급점에서 반응성 증류 칼럼으로 보내며, 아세트산 및 알콜은 촉매 대역에서 합치어, 반응시켜 알콜의 아세테이트 에스테르를 형성시키며, 오버헤드 배출점에서 아세테이트 에스테르를 함유하는 증기 분획을 제거하며, 베이스 액체 배출점에서 재순환 공정 스트림 공급물에서보다 상당히 적은 양의 아세트산을 함유하는 물 함유의 폐기용 액체 스트림을 제거하는 방법.

청구항 38.

제 37 항에 있어서, 베이스 액체 배출 스트림이 1 중량 % 미만의 아세트산을 함유하는 방법.

청구항 39.

제 37 항에 있어서, 하나 이상의 C_1 내지 C_3 알콜이 메탄올인 방법.

청구항 40.

제 24 항에 있어서, 카르보닐화 반응기로의 약 5 % 물 이하의 메탄올 공급물을 메틸 아세테이트, 디메틸 에테르, 아세트산 무수물 및 그것들의 혼합물들로 구성된 군으로부터 선택되는 성분으로 대체하여, 반응 조성물 중 물의 농도를 정치-상태의 농도로 유지시키는 방법.

청구항 41.

제 33 항에 있어서, 0.5 중량 % 미만의 카르복실산을 포함하는 물 함유의 폐기용 액체 스트림을 베이스 액체 배출점으로부터 제거하는 방법.

청구항 42.

제 41 항에 있어서, 폐기용 액체 스트림이 0.1 중량% 미만의 카르복실산을 포함하는 물을 함유하는 방법.

청구항 43.

제 24 항 내지 제 34 항 중 어느 한 항에 있어서, 촉진제 : 이리듐의 몰비가 (0.5 내지 15) : 1 인 방법.

청구항 44.

제 36 항에 있어서, 건조 칼럼으로부터의 재순환 스트림의 일부 이상에서 증류에 의해 물을 제거하는 방법.

청구항 45.

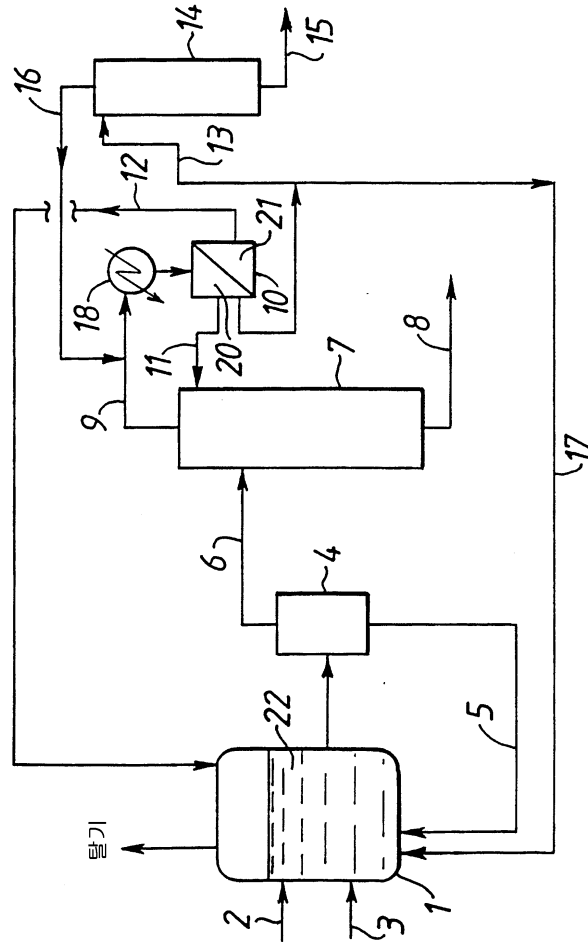
제 44 항에 있어서, 120 내지 140 °C 의 베이스 온도 및 105 내지 115 °C 의 헤드 온도에서 작동되는 증류 칼럼에서 물을 제거하는 방법.

청구항 46.

제 44 항에 있어서, 1.2 barg 의 헤드 압력 및 1.3 barg 의 베이스 압력에서 작동되는 증류 칼럼에서 물을 제거하는 방법.

도면

도면1



도면2

