

특허청구의 범위

청구항 1

아세트산 제조를 위한 카보닐화 방법으로서,

- (a) VIII족 금속 촉매 및 메틸 요오다이드 촉진제의 존재하에서 메탄올 또는 그의 반응성 유도체를 카보닐화시켜, 아세트산, 물, 메틸 아세테이트 및 메틸 요오다이드를 포함하는 액체 반응 혼합물을 제조하는 단계;
- (b) 상기 액체 반응 혼합물을, 감소된 압력으로 유지된 플래쉬 용기에 공급하는 단계;
- (c) 상기 반응 혼합물을 플래쉬하면서 동시에 상기 플래쉬 용기를 가열하여, 조질 생성물 증기 스트림을 제조하는 단계

를 포함하되, 상기 조질 생성물 증기 스트림의 온도가 300°F 초과와 온도로 유지되고 상기 조질 생성물 증기 스트림내 아세트산의 농도가 상기 스트림의 70중량% 초과이도록, 상기 반응 혼합물을 선택하고 상기 플래쉬 용기로 공급되는 반응 혼합물의 유속 및 상기 플래쉬 용기로 공급되는 열의 양을 제어하는, 카보닐화 방법

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 조질 생성물 증기 스트림의 온도가 300°F 초과 400°F 미만의 온도로 유지되는, 카보닐화 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 조질 생성물 증기 스트림의 온도가 300°F 초과 350°F 미만의 온도로 유지되는, 카보닐화 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 반응 혼합물내 물의 양이 상기 반응 혼합물의 1중량% 내지 10중량%의 수준으로 유지되고, 반응 혼합물이 추가로 요오다이드 염 보조-촉진제를 포함하는, 카보닐화 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 요오다이드 염 보조-촉진제가, 상기 반응 혼합물의 약 4중량% 내지 약 20중량%의 요오다이드 음이온 농도를 발생시키는 양으로 존재하는, 카보닐화 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 요오다이드 염 보조-촉진제가 요오다이드 염들의 혼합물인, 카보닐화 방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 요오다이드 염 보조-촉진제가 요오다이드 리간드 전구체의 형태로 상기 반응 혼합물에 제공되는, 카보닐화 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 반응 혼합물내 물의 양이 상기 반응 혼합물의 1중량% 내지 5중량%의 수준으로 유지되는, 카보닐화 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 VIII족 금속 촉매가 로듐 촉매 및 이리듐 촉매 중에서 선택되는, 카보닐화 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 VIII족 금속 촉매가 로듐 촉매이고, 상기 반응 혼합물의 약 300중량ppm 내지 약 5,000중량ppm의 농도로 반응 혼합물에 존재하는, 카보닐화 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 카보닐화가 10 내지 100바의 게이지 압력에서 수행되는, 카보닐화 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 플래쉬 용기가 약 0.25 내지 약 3바의 게이지 압력으로 유지되는, 카보닐화 방법.

청구항 13

아세트산 제조를 위한 카보닐화 방법으로서,

(a) VIII족 금속 촉매 및 메틸 요오다이드 촉진제의 존재하에서 메탄올 또는 그의 반응성 유도체를 카보닐화시켜, 아세트산, 물, 메틸 아세테이트 및 메틸 요오다이드를 포함하는 액체 반응 혼합물을 제조하는 단계;

(b) 상기 액체 반응 혼합물을 공급 온도에서, 감소된 압력으로 유지된 플래쉬 용기에 공급하는 단계;

(c) 상기 반응 혼합물을 플래쉬하면서 동시에 상기 플래쉬 용기를 가열하여, 조질 생성물 증기 스트림을 제조하는 단계

를 포함하되, 상기 조질 생성물 증기 스트림의 온도가 상기 플래쉬에 공급된 상기 액체 반응 혼합물의 공급 온도보다 90°F 미만 더 낮은 온도로 유지되고 상기 조질 생성물 증기 스트림내 아세트산의 농도가 상기 조질 생성물 증기 스트림의 70중량% 초과이도록, 상기 반응 혼합물을 선택하고 상기 플래쉬 용기로 공급되는 반응 혼합물의 유속 및 상기 플래쉬 용기로 공급되는 열의 양을 제어하는, 방법

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 조질 생성물 스트림이 상기 스트림의 75중량% 이상의 아세트산 농도를 갖도록, 상기 반응 혼합물을 선택하고, 그의 유속을, 상기 플래쉬에 공급되는 열에 따라 제어하는, 카보닐화 방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 조질 생성물 스트림이 상기 스트림의 80중량% 이상의 아세트산 농도를 갖도록, 상기 반응 혼합물을 선택하고, 그의 유속을, 상기 플래쉬에 공급되는 열에 따라 제어하는, 카보닐화 방법.

청구항 16

제 13 항에 있어서,

상기 조질 생성물 스트림이 상기 스트림의 80중량% 내지 85중량%의 아세트산 농도를 갖도록, 상기 반응 혼합물을 선택하고, 그의 유속을, 상기 플래쉬에 공급되는 열에 따라 제어하는, 카보닐화 방법.

청구항 17

제 13 항에 있어서,

상기 조질 생성물 증기 스트림이, 상기 플래서에 공급되는 상기 액체 반응 혼합물 스트림의 온도보다 85°F 미만 더 낮은 온도를 갖는, 카보닐화 방법.

청구항 18

제 13 항에 있어서,

상기 조질 생성물 증기 스트림이, 상기 플래서에 공급되는 상기 액체 반응 혼합물 스트림의 온도보다 80°F 미만 더 낮은 온도를 갖는, 카보닐화 방법.

청구항 19

제 13 항에 있어서,

상기 조질 생성물 증기 스트림이, 상기 플래서에 공급되는 상기 액체 반응 혼합물 스트림의 온도보다 75°F 미만 더 낮은 온도를 갖는, 카보닐화 방법.

청구항 20

제 13 항에 있어서,

상기 조질 생성물 증기 스트림이, 상기 플래서에 공급되는 상기 액체 반응 혼합물 스트림의 온도보다 65°F 미만 더 낮은 온도를 갖는, 카보닐화 방법.

청구항 21

제 13 항에 있어서,

상기 조질 생성물 증기 스트림이, 상기 플래서에 공급되는 상기 액체 반응 혼합물 스트림의 온도보다 60°F 미만 더 낮은 온도를 갖는, 카보닐화 방법.

청구항 22

(a) VIII족 금속 촉매 및 메틸 요오다이드 촉진제의 존재하에 메탄올 또는 그의 반응성 유도체를 카보닐화하여 아세트산, 물, 메틸 아세테이트 및 메틸 요오다이드를 포함하는 액체 반응 혼합물을 제조하기 위한 반응기;

(b) 상기 반응 혼합물 스트림을 수용하고 상기 반응 혼합물을 감압하에서 플래싱하여 조질 생성물 증기 스트림을 제조하도록 개조된 플래쉬 용기; 및

(c) 단열 플래싱을 겪는 유사 스트림의 온도에 비해, 상기 조질 생성물 증기 스트림의 온도가 증가되도록, 상기 반응기로부터 상기 플래쉬 용기로 열을 전달하도록 작동하는, 상기 반응기와 상기 플래쉬 용기에 연결되어 있는 열 전달 시스템

을 포함하는, 아세트산 제조장치.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 반응기와 상기 플래서에 연결된 전환기 용기를 추가로 포함하는, 아세트산 제조장치.

청구항 24

제 22 항에 있어서,

상기 조질 생성물 스트림을 수용하고 이로부터 메틸 아세테이트 및 메틸 요오다이드를 제거하여 정제된 생성물 스트림을 생산하도록 개조된 스플리터 컬럼을 추가로 포함하는, 아세트산 제조장치.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 스플리터 컬럼으로부터 정제된 생성물 스트림을 수용하고 이로부터 물을 제거하도록 개조된 건조 컬럼을 추가로 포함하는, 아세트산 제조장치.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은, 일반적으로 300°F 초과인 승온된 플래쉬 증기 온도를 유지하기 위해 플래쉬 용기를 가열함으로써 제공되는, 개선된 효율의 아세트산 제조에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 조질 생성물 스트림 중 아세트산의 상대적 함량이 증가한다. 즉 디보틀네킹(debottlenecking) 정제법이다.

배경 기술

[0002] 본 정규 출원(non-provisional applicaion)은 동일한 제목으로 2008년 4월 29일자로 출원된 미국 특허원 제 12/150,481 호의 출원일의 이점을 주장한다. 미국 특허원 제 12/150,481 호를 우선권으로 주장하며, 이의 개시 내용을 본원에서 참고로 인용한다.

[0003] 메탄올 카보닐화에 의한 아세트산의 제조는 당업계에 공지되어 있다. 일반적으로, 메탄올 카보닐화 제조 라인 은 반응기, 플래셔(flasher), 정제장치 및 재순환장치를 포함한다. 반응 영역에서, 메탄올 및 일산화탄소는, 반응기 내 균일하게 교반되는 액상 반응기 매질에서 로둠 또는 이리둠 촉매와 접촉하여, 아세트산을 제조한다. 메탄올은 메탄올 서지 탱크(surge tank)로부터 반응기로 펌핑된다. 이 공정은 메탄올의 아세트산으로의 전환율이 99%를 초과하는 매우 효과적인 공정이다. 반응기에 연결된 플래쉬 용기는, 반응 혼합물로부터 조질 생성물을 제거하기 위해, 드로우 스트림(draw stream)을 플래싱한다. 상기 조질 생성물은, 일반적으로 경질분 또는 스트립퍼 컬럼, 건조 컬럼, 보조 정제 컬럼 및 선택적인 마무리 컬럼을 포함하는 정제 영역에 공급된다. 이러한 공정에서, 경질분, 특히 메틸 요오다이드, 일산화탄소 및 메틸 아세테이트를 함유하는 다양한 배기 스트림이 발생하며 경질분 회수 영역으로 공급된다. 이러한 배기 스트림을 용매에 의해 스크러빙(scrubbing)하여, 경질분을 제거하며, 상기 경질분은 시스템으로 되돌아가거나 폐기된다.

[0004] 다양한 참고문헌에서, 카보닐화 제조 공정에서 사용되는 플래쉬 용기가 가열될 수 있거나 가열되지 않을 수 있다고 언급하고 있다(클로드(Clode) 등의 미국특허 제 5,874,610 호의 제2컬럼 제20행 내지 제54행; 클로드 등의 미국특허 제 5,750,007 호의 제2컬럼 제40항 내지 제51항; 및 클로드 등의 미국특허 제 5,990,347 호의 제2컬럼 제50항 내지 제57항 참조. 또한, 80°C 내지 180°C인 플래쉬 온도를 개시하고 있는 미국특허 제 6,066,762 호의 제16컬럼 제40항 내지 제44항 참조). 그러나, 비교적 좁은 윈도우(window)를 갖는 온도 제어에 의해 아세트산 공정내 조질 생성물 스트림 중 아세트산 함량을 크게 증가시킬 수 있음을 인식하고 있지는 않다. 통상적인 시스템에서, 플래싱은 전형적으로 단열적으로 수행되며, 조질 생성물의 증발열 때문에 공급물 스트림에 비해 온도가 크게 감소한다.

발명의 내용

[0005] 본 발명에 따르면, 플래셔 용기로 적당한 열을 투입하면 조질 생성물 스트림내 아세트산의 농도가 크게 증가하여 정제 및 재순환 필요성을 감소시킬 수 있음이 예상치 못하게 발견되었다. 이러한 발견은 당업계의 숙련자들에게 직관적으로 명백한 것은 아니다. 이론적으로 구축하고자 하는 것은 아니지만, 높은 플래쉬 온도는 보다 많은 아세트산을 증발시켜, 조질 생성물 증기 스트림으로 플래싱되는 경질분(메틸 요오다이드, 메틸 아세테이트)의 양에 대해 거의 영향을 미치지 않기 때문인 것으로 여겨진다.

[0006] 따라서, 본 발명의 하나의 양태에서는, 아세트산 제조를 위한 카보닐화 방법으로서, (a) VIII족 금속 촉매 및 메틸 요오다이드 촉진제의 존재하에서 메탄올 또는 그의 반응성 유도체를 카보닐화시켜, 아세트산, 물, 메틸 아세테이트 및 메틸 요오다이드를 포함하는 액체 반응 혼합물을 제조하는 단계; (b) 상기 액체 반응 혼합물을, 감소된 압력으로 유지된 플래쉬 용기에 공급하는 단계; (c) 상기 반응 혼합물을 플래싱하면서 동시에 상기 플래쉬 용기를 가열하여, 조질 생성물 증기 스트림을 제조하는 단계를 포함하되, 상기 조질 생성물 증기 스트림의 온도가 300°F 초과인 온도로 유지되고 상기 조질 생성물 증기 스트림내 아세트산의 농도가 상기 스트림의 70중량%

초과이도록, 반응 혼합물을 선택하고 상기 플래쉬 용기로 공급되는 반응 혼합물의 유속 및 상기 플래쉬 용기로 공급되는 열의 양을 제어하는, 카보닐화 방법을 제공한다.

[0007] 부가적인 세부사항 및 장점은, 후술되는 논의에 의해 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0008] 본 발명은 하기 도면을 참고로 보다 상세하게 설명될 것이며, 상기 도면에서 유사한 번호는 유사한 부분을 나타낸다.

도 1은 정제장치를 갖는 메탄올 카보닐화 장치를 도시한 개략도이다.

도 2는 반응기와 플래쉬 용기의 교대하는 레이아웃을 도시하는 개략도로서, 여기에는 반응기로부터의 열을 플래쉬에 제공하기 위한 열 교환기 및 반응기와 플래쉬 사이의 전환기 용기가 제공되어 있다.

도 3은, 도 1 및 2의 장치의 작동을 개략적으로 설명하는 흐름도이다.

도 4는 플래쉬 온도의 함수로서 조절 생성물 증기 농도를 도시하는 그래프이다.

도 5는 플래쉬 액체의 조성 대 플래쉬 온도를 도시한 플롯이다.

도 6은 플래쉬 증기내 다양한 성분들의 정규화된 질량 유속(normalized mass flow rate) 대 플래쉬 온도의 플롯이다.

도 7은 다양한 스트림의 질량 유속 대 플래쉬 온도의 플롯이다.

도 8은 가열된 플래쉬의 에너지 소비와 비용 대 온도를 도시한 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 발명은 단지 예시하고 설명하기 위해 다양한 실시양태를 참조하여 하기에서 상세하게 기술된다. 첨부된 청구의 범위에 기술된 본 발명의 진의 및 범주 내에서의 특정 실시양태의 변경은 본 발명의 숙련자들에게 명백할 것이다.

[0010] 하기에서 보다 구체적으로 한정하고 있지 않다면, 본원에서 사용되는 전문 용어들은, 이들의 일반적인 의미를 따른다. %, ppm과 같은 용어들은, 다른 언급이 없는 한, 중량% 및 백만부당 중량부를 지칭한다.

[0011] "감소된 압력"이란 반응기 용기의 압력 미만의 압력을 지칭한다.

[0012] 플래싱을 겪는 "유사" 스트림(like stream)은, 플래쉬 증기에서 동일한 유속의 아세트산을 갖는 생성물 스트림을 생산하는 동일 조성의 공급물 스트림으로 지칭된다(표 1 내지 7 참조).

[0013] 플래쉬로의 반응 혼합물의 공급 온도는, 고압 측부에서 플래쉬의 주입구에 가능한 인접하여 측정한다. 임의의 적합한 장비가 사용될 수 있다.

[0014] 조절 생성물 증기 스트림의 온도는 플래쉬 용기의 증기 배출구에 가능한 인접하여 측정된다.

[0015] 본 발명과 관련하여 사용된 VIII족 촉매 금속은 로듐 및/또는 이리듐 촉매일 수 있다. 로듐 금속 촉매는, 당업계에 공지된 바와 같이, 로듐이 $[Rh(CO_2)_2I_2]^-$ 를 비롯한 평형 혼합물로서 촉매 용액내에 존재하도록 하는 임의의 적합한 형태로 첨가될 수 있다. 로듐 용액이 반응기의 일산화탄소-풍부 환경에 존재하는 경우, 로듐/카보닐 요오다이드 음이온성 종이 일반적으로 물 및 아세트산에 가용성이기 때문에, 로듐의 용해도가 일반적으로 유지된다. 그러나, 전형적으로 플래쉬, 경질분 컬럼 등 내부에 존재하는 바와 같이, 일산화탄소-결핍 환경으로 이동하는 경우, 일산화탄소가 적은 것이 유용하기 때문에, 평형 로듐/촉매 조성이 바뀐다. RhI_3 로의 로듐 침전물, 예를 들어 반응기의 동반된(entrained) 로듐 다운스트림의 형태에 대한 세부사항은 잘 알려져 있지 않다. 요오다이드 염은, 당분야의 숙련자들에게 알려져 있는 바와 같이, 소위 "저-수분" 조건에서 플래쉬 내 침전을 용이하게 하는 것을 보조한다.

[0016] 진술한 공정의 반응 혼합물 내에 유지되는 요오다이드 염은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수용성 염 또는 4차 암모늄 또는 포스포늄 염의 형태일 수 있다. 특정 실시양태에서, 촉매-보조-촉진제는 리튬 요오다이드, 리

톱 아세테이트 또는 이들의 혼합물이다. 염 보조-촉진제는 요오다이드 염을 발생시킬 비-요오다이드 염 또는 리간드로서 첨가될 수 있다. 요오다이드 촉매 안정화제는 반응 시스템에 직접적으로 도입될 수 있다. 다르게는, 반응 시스템의 공정 조건하에서 넓은 범위의 비-요오다이드 염 전구체가 메틸 요오다이드와 반응하여 상응하는 보조-촉진제인 요오다이드 염 안정화제를 발생시킬 수 있기 때문에, 요오다이드 염은 동일반응계에서 발생할 수 있다. 요오다이드 염 발생에 관한 추가 세부사항은, 본원에서 참고로 인용하는, 스미쓰(Smith) 등의 미국특허 제 5,001,259 호, 스미쓰 등의 미국특허 제 5,026,908 호, 스미쓰 등의 미국특허 제 5,144,068 호를 참조한다. 요오다이드 염은, 요구되는 경우, 인 옥사이드 또는 임의의 유기 리간드로서 첨가될 수 있다. 이러한 화합물 및 기타 리간드들은 일반적으로 승온된 온도에서 메틸 요오다이드의 존재하에서 4급화되어(quaternization), 적합한 염으로 수득되며, 이러한 염들은 요오다이드 이온 농도를 유지한다.

[0017] 액체 카보닐화 반응 조성물내 이리듐 촉매는 액체 반응 조성물에서 가용성인 임의의 이리듐-함유 화합물을 포함할 수 있다. 상기 이리듐 촉매는, 액체 반응 조성물에 용해하거나 가용성 형태로 전환가능한 임의의 적합한 형태로, 카보닐화 반응을 위한 액체 반응 조성물에 첨가될 수 있다. 액체 반응 조성물에 첨가될 수 있는 적합한 이리듐-함유 화합물의 예는, IrCl_3 , IrI_3 , IrBr_3 , $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3\text{I}_3(\text{CO}_2)]^- \text{H}^+$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, 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 헥사클로로이리드산 $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$ 을 들 수 있다. 아세테이트, 옥살레이트 및 아세트아세테이트와 같은 이리듐의 클로라이드-부제 착체가 일반적으로 출발 물질로서 사용된다. 액체 반응 조성물내 이리듐 촉매 농도는 100 내지 6000ppm의 범위일 수 있다. 이리듐 촉매를 사용하는 메탄올의 카보닐화는 공지되어 있고, 일반적으로 미국특허 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 기술되어 있으며, 이들의 개시내용은 그 전체를 본원에서 참고로 인용한다.

[0018] 메틸 요오다이드는 촉진제로서 사용된다. 바람직하게는, 액체 반응 조성물 중 메틸의 농도는 1 내지 50중량%, 바람직하게는 2 내지 30중량%의 범위이다.

[0019] 상기 촉진제는, IA족 또는 IIA족의 금속의 염 또는 4급 암모늄 또는 포스포늄 염을 포함할 수 있는 염 안정화제/보조-촉진제 화합물과 조합될 수 있다. 요오다이드 또는 아세테이트 염, 예를 들어 리튬 요오다이드 또는 리튬 아세테이트가 특히 바람직하다.

[0020] 다른 촉진제 및 보조-촉진제는, 본원에서 그 전체를 참고로 인용하는 유럽특허 공개공보 제 0 849 248 호에서 기술하는 바와 같이 본 발명의 촉매 시스템의 일부로서 사용될 수 있다. 적합한 촉진제는 루테튬, 오스뮴, 텅스텐, 레늄, 아연, 카드뮴, 인듐, 갈륨, 수은, 니켈, 백금, 바라듐, 티탄, 구리, 알루미늄, 주석, 안티몬 중에서 선택되며, 보다 바람직하게는 루테튬 및 오스뮴 중에서 선택된다. 구체적인 보조-촉진제는, 본원에서 그 전체를 참고로 인용하는 미국특허 제 6,627,770 호에 기재되어 있다.

[0021] 촉진제는, 아세트산 회수 단계로부터 카보닐화 반응기로 재순환되는 액체 반응 조성물 및/또는 임의의 액체 공정 스트림에서 그의 용해도 한계치 이하인 효과량으로 존재할 수 있다. 사용되는 경우, 상기 촉진제는 [0.5 내지 15]:1, 바람직하게는 [2 내지 10]:1, 보다 바람직하게는 [2 내지 7.5]:1의 촉진제 대 금속 촉매의 몰비로 액체 반응 조성물에 적합하게 존재한다. 적합한 촉진제 농도는 400 내지 5000 ppm이다

[0022] 본 발명은, 예를 들어 반응 용매(전형적으로 아세트산), 메탄올 및/또는 이들의 반응 유도체, 가용성 로듐 촉매, 적어도 한정된 농도의 물을 포함하는 균일한 촉매작용 반응 시스템에서의 일산화탄소에 의한 메탄올의 카보닐화와 관련된 것으로 평가될 수 있다. 카보닐화 반응은 메탄올 및 일산화탄소가 연속적으로 반응기에 공급됨에 따라 수행된다. 일산화탄소는 본질적으로 순수하거나 일산화탄소, 메탄, 질소, 회가스, 물 및 탄소수 1 내지 4의 파라핀계 탄화수소와 같은 불활성 불순물을 함유할 수 있다. 수성 가스 전환 반응(water gas shift reaction)에 의해 동일반응계에서 발생하는 일산화탄소 중 수소의 존재는 바람직하게는 낮게, 예를 들어 1바의 분압 미만으로 유지되며, 그의 존재는 수소화 생성물을 형성하기 때문이다. 반응 중 일산화탄소의 분압은 적합하게는 1 내지 70바, 바람직하게는 1 내지 35바, 가장 바람직하게는 1 내지 15바의 범위이다.

[0023] 카보닐화 반응의 압력은 10 내지 200바, 바람직하게는 10 내지 100바, 가장 바람직하게는 15 내지 50바이다. 카보닐화 반응의 온도는 적합하게는 100 내지 300℃의 범위, 바람직하게는 150 내지 220℃의 범위이다. 아세트산은 전형적으로 약 150 내지 200℃의 온도 및 약 20 내지 약 50바의 총 압력에서의 액상 반응에서 제조된다.

- [0024] 아세트산은 전형적으로 반응을 위한 용매로서 반응 혼합물에 포함된다.
- [0025] 메탄올의 적합한 반응성 유도체는 메틸 아세테이트, 다이메틸 에터, 메틸 폼에이트, 및 메틸 요오다이드를 포함한다. 메탄올 및 그의 반응성 유도체의 혼합물은 본 발명의 공정에서 반응물로서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 메탄올 및/또는 메틸 아세테이트가 반응물로서 사용된다. 적어도 일부의 메탄올 및/또는 그의 반응성 유도체는, 아세트산 생성물 또는 용매와의 반응에 의해, 액체 반응 조성물내 메틸 아세테이트로 전환될 수 있고, 따라서 이로서 존재할 것이다. 메틸 아세테이트의 액체 반응 조성물의 농도는 적합하게는 0.5 내지 70중량%, 바람직하게는 0.5 내지 50중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 35중량%, 가장 바람직하게는 1 내지 20중량%의 범위이다.
- [0026] 물은, 예를 들어 메탄올 반응물과 아세트산 생성물 사이의 에스터화 반응에 의해 액체 반응 조성물에서 동일반응계에서 형성될 수 있다. 물은 액체 반응 조성물의 다른 성분들과 함께 또는 이들과는 별도로 상기 카보닐화 반응기에 도입될 수 있다. 물은 반응기로부터 배출된 반응 조성물의 다른 성분들로부터 분리되어, 제어된 양으로 재순환되어, 액체 반응 조성물내 물의 요구 농도를 유지할 수 있다. 바람직하게는, 액체 반응 조성물에서 유지되는 물의 농도는 0.1 내지 16중량%의 범위, 보다 바람직하게는 1 내지 14중량%의 범위, 가장 바람직하게는 1 내지 10중량%의 범위이다.
- [0027] 반응 액체는 전형적으로 반응기로부터 배출되어 후술하는 바와 같은 전환기 뿐만 아니라 플래쉬 용기를 사용하는 1단계 또는 다단계 공정에서 플래싱된다. 상기 플래셔로부터의 조절 증기 공정 스트림은 적어도 경질분 컬럼 및 탈수 컬럼을 일반적으로 포함하는 정제 시스템으로 수송된다.
- [0028] 본 발명은 추가로 전형적인 카보닐화 공정 및 장치를 설명하는 개략도인 도 1을 참고하여 추가로 설명한다. 도 1에서, 공급 시스템(14)이 제공되어 있는 반응기(12)를 포함하는 카보닐화 시스템(10)이 도시되어 있으며, 단상기 공급 시스템(14)은 메탄올 서지 탱크(16) 및 일산화탄소 공급 라인(18)을 포함한다. 촉매 저장기 시스템은 메틸 요오다이드 저장 용기(20) 뿐만 아니라 촉매 저장 탱크(22)를 포함한다. 반응기(12)에는 배기구(24) 및 선택적인 배기구(24a)가 제공되어 있다. 반응기(12)는, 도관(28) 및 선택적인 배기구(24a)에 의해 플래셔 용기(26)에 연결되어 있다. 다시, 상기 플래셔는, 경질분 또는 스트립퍼 컬럼(32), 탈수 컬럼(34) 및 은 교환된 강산 양이온 교환 수지 층(36; 이는 생성물로부터 요오다이드를 제거함)을 포함하는 정제 영역(30)에 연결되어 있다. 은-교환된 강산 양이온 교환 수지 대신에, 요오다이드를 제거하기 위해서 음이온-교환 수지도 사용될 수 있음이 보고된 바 있다. 요오다이드 제거를 위한 4-비닐피리딘 수지의 사용을 교시하고 있는 영국 특허 제 G 2112394A 호, 뿐만 아니라 미국특허 제 5,416,237 호의 제7컬럼 제54행 이후를 참조한다.
- [0029] 기상 퍼지 스트림은, 전형적으로 메탄, 이산화탄소 및 수소와 같은 기상 부산물의 축적을 예방하고 소정의 총 반응기 압력에서 설정된 일산화탄소 분압을 유지하기 위해서, 반응기 헤드로부터 전형적으로 배기된다. 선택적으로 (중국특허 제 ZL92108244.4 호에서 설명한 바와 같이), 도 1에서 도시한 플래셔 용기와 반응기 사이에 위치하고 도 2와 관련하여 추가로 논의되는 소위 "전환기" 반응기가 사용될 수 있다. 선택적으로, 상기 기상 퍼지 스트림은, 로둠 안정성을 개선하기 위해서 경질분 컬럼의 하부(lower part) 또는 플래셔 베이스 액체를 통해 배기될 수 있고/있거나 이는 스크러빙 이전에 다른 기상 공정 배기구(예를 들어, 정제 컬럼 오버헤드 수용기 배기구)와 조합될 수 있다. 이러한 변경은, 후술하는 설명 및 첨부된 청구의 범위로부터 명백해지는 바와 같이 본 발명의 범주에 포함된다.
- [0030] 당업계의 숙련자들에게 명백한 바와 같이, 일련의 정제장치에서 직면하는 상이한 화학적 환경은 상이한 제련기술(metallurgy)을 요구할 수 있다. 예를 들어, 경질분 컬럼의 배출구에서의 설비는 공정 스트림의 부식 특성으로 인해 지르코늄 용기를 요구하기 쉬운 반면, 스테인레스 강의 용기는 조건이 다소 덜 부식적인 탈수 컬럼의 다운스트림에 배치된 설비를 위해 충분할 수 있다.
- [0031] 높은 일산화탄소 분압에서 적합하게 혼합하면서 일산화탄소 및 메탄올이 연속적으로 반응기(12)에 도입된다. 비-응축성 부산물(bi-product)은 반응기로부터 배기되어 최적의 일산화탄소 분압을 유지한다. 반응기 오프 가스(off gas)는, 플래어링(flaring) 이전에, 반응기 응축성 물질, 즉 메틸 요오다이드를 회수하도록 처리된다. 메탄올 및 일산화탄소 효율은 일반적으로 각각 약 98% 및 90% 초과였다. 전술한 스미쓰 등의 특허로부터 명백해지는 바와 같이, 공정의 주요 비효율 원인(inefficiency)은 수성 가스 전환 반응에 의한 이산화탄소 및 수소의 동시 제조이다.
- [0032] 반응기로부터의 반응 혼합물 스트림은 도관(28)을 통해 연속적으로 플래셔(26)에 공급된다. 상기 플래셔를 통해, 생성물인 아세트산 및 대부분의 경질분(메틸 요오다이드, 메틸 아세테이트 및 물)이 반응기 촉매 용액으로

부터 분리되고, 조질 공정 스트림(38)은 용해된 가스와 함께 단일 단계 플래쉬에서 증류 또는 정제 영역(30)을 향한다. 촉매 용액은 도관(40)을 통해 반응기로 재순환된다. 본 발명에 따르면, 상기 플래시는, 예를 들어 스트림(38)의 온도를 올리기 위해서 자켓화되거나 코일을 사용하여 스팀으로 가열된다. 선택적인 가열 수단, 예를 들어 전기적 가열 또는 방사선(마이크로웨이브) 가열도, 보다 편리한 경우, 사용될 수 있다.

[0033] 아세트산의 정제는 전형적으로 경질분 컬럼, 탈수 컬럼 및 선택적으로 중질분 컬럼에서의 증류를 포함한다. 플래시로부터의 조질 증기 공정 스트림(38)은 경질분 컬럼(32)에 공급된다. 메틸 요오다이드, 메틸 아세테이트, 및 물의 일부는 경질분 컬럼의 오버헤드에서 응축되어 수용기(42)에서 2개의 상(유기상 및 수상)을 형성한다. 오버헤드 액상 둘다는 재순환 라인(44)을 통해 반응 영역으로 되돌아간다. 선택적으로, 경질분 컬럼으로부터의 액체 재순환 스트림(45)도 반응기로 되돌아갈 수 있다.

[0034] 정제된 공정 스트림(50)은 경질분 컬럼(32)의 측부에서 송출되어 탈수 컬럼(34)에 공급된다. 이러한 컬럼으로부터 물과 일부 아세트산이 분리되어, 도시한 바와 같은 재순환 라인(44)을 통해 반응 시스템으로 재순환된다. 탈수 컬럼(34)으로부터 정제되고 건조된 공정 스트림(52)은 수지 층(36)에 공급되고 생성물은 도시한 바와 같이 (56)으로부터 수득된다. 카보닐화 시스템(10)은 단지 2개의 주된 정제 컬럼만을 사용하고, 바람직하게는 본원에서 그 전체를 참고로 인용하는 것으로, "낮은 에너지 카보닐화 공정"을 제목으로 하는 스케이스(Scates) 등의 미국특허 제 6,657,078 호에 보다 상세하게 기술된 바와 같이 작동한다. 부가적인 컬럼은, 시스템에 따라, 요구되는 경우, 일반적으로 사용된다.

[0035] 도 2에서는 반응기/플래시의 또다른 레이아웃을 도시하며, 여기서는 상기 반응기와 플래시 사이의 전환기 용기(12a) 뿐만 아니라 열 교환기(60)와 저압 스팀 플래쉬 용기(62)를 도시한다. 반응기(12) 및 플래시(26)는 전술한 바와 같이 작동한다. 메탄올 및 일산화탄소는 (18a) 및 (18)에서 반응기(12)에 제공되고, 액체 반응 혼합물은 (28a)에서 배출되어 전환기 용기(12a)에 제공되며, 여기서 경질분을 포함하는 가스를 스크러버(도시하지 않음)로 배기한다. 배기 가스는 메탄올과 함께 스크러빙되어 반응기로 되돌아간다. 전환기(12a)는 압력이 감소된 플래시(26)를 채우고, 조질 생성물 스트림(38)으로 플래시된다. 반응기로의 재순환은 도 1과 관련하여 앞서 논의한 바와 같이 라인(40 및 44)에 의해 제공된다.

[0036] 플래시(26)는, 저압 스팀 공급(64)에 의해 가열되는데, 상기 저압 스팀 공급(64)은 열 교환기(60)에 의해 공급되는 스팀 플래쉬 용기(62)로부터 제공된다. 열 교환기(60)는 적합한 제련기술에 의해 제조되어 반응기(12)로부터 라인(66)을 통해 공급되는 고온 촉매작용 혼합물 뿐만 아니라 라인(68)을 통한 스팀 응축물을 수용한다. 상기 응축물은, 고온 촉매에 의해 가열되는데, 이는 다시 카보닐화 반응의 발열 특성으로 인해 냉각이 요구된다. 가열된 응축물은 라인(70)을 통해 용기(62)에 공급되고, 여기서 이는 (저압) 스팀으로 플래시되고 전술한 바와 같이 플래시(26)를 가열하기 위해 사용된다.

[0037] 따라서, 도 2에서 도시한 바와 같은 열 교환기(60)는 반응기에 대한 냉각 및 플래시로의 열을 제공하는데, 이는 당업계의 숙련자들에게 공지된 바와 같이 전체 에너지 비용을 낮출 것이다.

[0038] 촉매 용액을 안정화하고 임의의 미반응 메탄올을 소모시키기 위해서, 일산화탄소가, 요구되는 경우 전환기(12a)에 직접 첨가될 수 있거나, 또는 요구되는 경우 이전(업스트림) 또는 이후(다운스트림)에 약간 첨가될 수 있다. 이러한 배열의 세부사항은, 그 전체를 본원에서 참고로 인용하는 유럽특허 제 0 759 419 호 및 데니스 등의 미국특허 제 5,770,768 호에 개시되어 있다.

[0039] 반응기로부터 플래시로의 열 전달을 사용하거나 사용하지 않거나, 후술하는 논의로부터 명백한 바와 같이, 본 발명은 조질 생성물 증기 스트림에 높은 농도의 아세트산을 제공함으로써 상기 시스템의 효율을 실질적으로 증가시킨다.

[0040] 도 1에서 도시하고 도 2에서 설명한 카보닐화 장치는 본 목적을 위해 도 3에 도시한 바와 같이 개략적으로 나타낼 수 있다. 도 3에서, 반응기로의 공급물은 스트림(1)로 나타내고, 플래시로의 액체 스트림은 스트림(2)로 나타내고, 스플리터 컬럼에 제공되는 조질 생성물 증기 스트림은 스트림(3)으로 나타내고, 정제된 생성물 스트림은 스트림(4)로 표시하였다. 스트림(5)는 플래시로부터의 촉매 재순환 스트림을 나타내고, 스트림(6)은 정제장치로부터 반응기로의 재순환을 도시한다.

[0041] 도 3은 일반적으로 메탄올 카보닐화 공정의 2개의 주요 비효율 원인, 즉 촉매 재순환(5) 및 정제 재순환(6)을 도시한다. 이러한 내부 "플라이 휠(flywheel)" 둘다는 에너지 및 자본-집중적이며, 정제장치(3)에 수송되는 증기 스트림이 비례적으로 보다 과량인 HAc 및 보다 소량인 "비-생성물" 성분(H_2O , MeAc, MeI)을 갖는 것을 보장함으로써 플래시의 성능을 개선시킴으로써 최소화될 수 있다. 이는, 플래시의 조작 온도를 상승시키기 위해서

열 주입을 제공함으로써 달성될 수 있다. 이러한 개념의 장점은 하기 실시예에서 설명된다.

[0042] 증기 스트림(3)내 HAc의 질량 유속을 일정하게 유지하면서 플래쉬 온도의 영향을 연구하기 위해서, 반실험적(semi empirical) 시뮬레이터를 사용하였다. 스트림 조성은 플래셔에서 배출되는 증기(3) 및 액체(5)에 대해 앞서 도시하였다. 플래셔 주입물은, 8.1중량% MeI, 2.9중량% MeAc, 75.7중량% HAc, 2.8중량% H₂O, 및 10.6중량% LiI를 함유하는, 387°F 및 400psig의 스트림이다. 플래쉬 온도(증기 스트림의 온도)는 단열(297°F)로부터 등온(387°F)으로 변하며, 모든 경우에 25psig였다.

[0043] 결과는 하기 표 1 내지 7 및 도 4 내지 7에 나타냈다.

표 1

비교예 A
플래셔의 단열 작동

	주입구	증기	액체
T (F)	387	297	297
유동			
총	1554.42	260.37	1294.05
총 - HAc		89.48	
MeI	125.17	58.31	66.86
MeAc	45.18	20.42	24.76
HAc	1175.98	170.89	1005.09
H ₂ O	43.81	10.76	33.05
LiI	164.29	0.00	164.29
중량%			
MeI	8.1	22.4	5.2
MeAc	2.9	7.8	1.9
HAc	75.7	65.6	77.7
H ₂ O	2.8	4.1	2.6
LiI	10.6	0.0	12.7

[0044]

표 2

실시예 1
증기를 300°F로 유지하는 플래셔의 작동

	주입구	증기	액체
T (F)	387	300	300
유동			
총	878.28	241.52	636.76
총 - HAc		70.63	
MeI	70.72	44.96	25.76
MeAc	25.53	15.82	9.70
HAc	664.45	170.89	493.56
H ₂ O	24.75	9.84	14.91
LiI	92.82	0.00	92.82
중량%			
MeI	8.1	18.6	4.0
MeAc	2.9	6.6	1.5
HAc	75.7	70.8	77.5
H ₂ O	2.8	4.1	2.3
LiI	10.6	0.0	14.6

[0045]

표 3

실시에 2
증기를 305°F로 유지하는 플래셔의 작동

	주입구	증기	액체
T(F)	387	305	305
유동			
총	480.70	222.04	258.66
총 - HAc		51.15	
MeI	38.71	31.48	7.23
MeAc	13.97	11.17	2.80
HAc	363.67	170.89	192.78
H ₂ O	13.55	8.50	5.04
LiI	50.80	0.00	50.80
중량%			
MeI	8.1	14.2	2.8
MeAc	2.9	5.0	1.1
HAc	75.7	77.0	74.5
H ₂ O	2.8	3.8	1.9
LiI	10.6	0.0	19.6

[0046]

표 4

실시에 3
증기를 310°F로 유지하는 플래셔의 작동

	주입구	증기	액체
T (F)	387	310	310
유동			
총	351.38	212.96	138.42
총 - HAc		42.07	
MeI	28.29	25.35	2.94
MeAc	10.21	9.05	1.16
HAc	265.83	170.89	94.94
H ₂ O	9.90	7.67	2.24
LiI	37.14	0.00	37.14
중량%			
MeI	8.1	11.9	2.1
MeAc	2.9	4.2	0.8
HAc	75.7	80.2	68.6
H ₂ O	2.8	3.6	1.6
LiI	10.6	0.0	26.8

[0047]

표 5

실시에 4
증기를 325°F로 유지하는 플래셔의 작동

	주입구	증기	액체
T (F)	387	325	325
유동			
총	265.59	205.71	59.88
총 - HAc		34.82	
MeI	21.39	20.58	0.81
MeAc	7.72	7.39	0.33
HAc	200.93	170.89	30.04
H ₂ O	7.49	6.86	0.63
LiI	28.07	0.00	28.07
중량%			
MeI	8.1	10.0	1.4
MeAc	2.9	3.6	0.6
HAc	75.7	83.1	50.2
H ₂ O	2.8	3.3	1.0
LiI	10.6	0.0	46.9

[0048]

표 6

실시에 5
증기를 350°F로 유지하는 플래서의 작동

	주입구	증기	액체
T (F)	387	350	350
유동			
총	241.97	203.50	38.47
총 - HAc		32.61	
MeI	19.48	19.14	0.34
MeAc	7.03	6.89	0.14
HAc	183.06	170.89	12.17
H ₂ O	6.82	6.58	0.24
LiI	25.57	0.00	25.57
중량%			
MeI	8.1	9.4	0.9
MeAc	2.9	3.4	0.4
HAc	75.7	84.0	31.6
H ₂ O	2.8	3.2	0.6
LiI	10.6	0.0	66.5

[0049]

표 7

실시에 6
등온 작동성 플래서

	주입구	증기	액체
T (F)	387	387	387
유동			
총	233.35	202.68	30.67
총 - HAc		31.79	
MeI	18.79	18.61	0.18
MeAc	6.78	6.71	0.08
HAc	176.54	170.89	5.64
H ₂ O	6.58	6.47	0.11
LiI	24.66	0.00	24.66
중량%			
MeI	8.1	9.2	0.6
MeAc	2.9	3.3	0.2
HAc	75.7	84.3	18.4
H ₂ O	2.8	3.2	0.3
LiI	10.6	0.0	80.4

[0050]

[0051] 상기 데이터 및 도 4에서 나타난 바와 같이, 플래서 온도가 증가하면 증기 스트림(3) 중 HAc 중량%는 증가하면서 모든 다른 성분들의 농도는 감소한다. 도 5는, 촉매 재순환 스트림(5) 내 LiI의 부(proportion)가 플래서 온도의 증가에 따라 증가함을 나타낸다. 이러한 높은 LiI는 플래서에서 촉매 안정성을 개선시키기 위해 작용한다(가능하게는 높은 작동 온도의 임의의 부정적인 영향을 상쇄시키기 위한 것임).

[0052] 도 6은 정제장치(3)에 공급되는 증기 스트림내 각각의 성분의 질량 유속에 대한 플래서 온도의 영향을 도시한다. 설정된 양의 HAc 처리량의 경우, 보다 높은 플래시 온도를 사용하는 경우 보다 적은 양의 "비-생성물" 성분이 정제장치로 수송됨을 나타낸다. 예를 들어, 플래시 온도를 297°F로부터 310°F로 올리면, 정제장치로 수송되는 물의 질량 유동이 30%로, MeAc는 55%로, MeI는 55%로 감소된다.

[0053] 도 7에서는, 상기 플래서가 고온에서 작동하는 경우, 스트림의 유속 요구사항이 상당히 낮아짐을 나타낸다. 이것은, 플래서(3)로부터 배출되는 증기 스트림내 비례적으로 보다 다량인 HAc 및 보다 소량인 "비-생성물" 성분들의 결과이다. 정제장치(3)로의 HAc의 동일한 질량 처리량을 획득하기 위해서, 보다 느린 유속의 플래서 공급물(2)이 요구된다. 예를 들어, 플래쉬 온도를 297로부터 310°F까지 증가시킴으로써, 요구되는 촉매 재순환 속도는 90%까지 떨어지고, 플래서로의 액체 공급물은 80%까지, 정제 재순환은 50%까지, 정제장치로의 증기 공급물은 20%까지 떨어진다. 장점은, (1) 기존의 유닛에서는, 조절 생성물 스트림에서 HAc를 증가시켜, 궁극적으로 디보틀넥킹 정제를 실현시키고 낮은 조작 비용 및/또는 용량의 증가를 가능하게 하며; (2) 높은 MeAc에서 반응

기를 구동시켜(현재 이 수준은 전형적으로 정제능에 의해 한정됨), 보다 높은 함량의 MeAc가 상기 반응기가 보다 낮은 온도에서도 작동하게 하고 프로피온산의 생성 속도도 늦추며; (3) 새로운 유닛의 경우, HAc의 소정의 생산 속도를 위해, 보다 낮은 촉매 재순환 및 정제 처리량을 요구하기 때문에, 자본 및 에너지 요구량이 감소되며; (4) 정제장치로의 증기 공급속도의 감소는 동반에 의한 촉매 손실을 줄이며; (5) 플래셔로의 액체 공급 속도의 감소는 가용성 CO(현재 총 CO 폐기물의 80%로 고려됨)의 캐리오버 손실을 상당히 감소시킴으로써 CO 효율을 개선시킨다.

[0054] 예를 들어, 플래셔 조작 온도를 297°F로부터 310°F까지 증가시키면, 플래셔까지의 요구 유동 속도를 80%까지 줄인다. 이러한 변형은 총 CO 비효율을 -60%까지 감소시킨다(이는 플래셔 캐리오버로부터 CO 손실량의 80%의 80% 감소와 동일함).

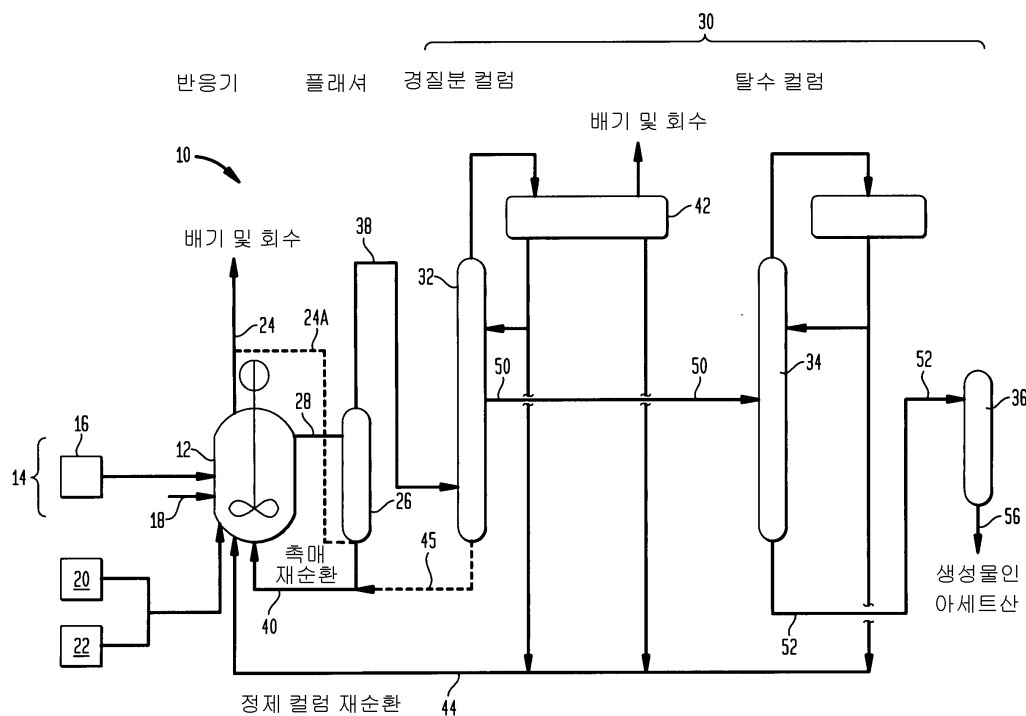
[0055] 스팀에 의한 플래셔 가열의 에너지 비용은 도 8에 도시되어 있다. 이러한 비용은, 도 2에서 도시하는 바와 같이, 반응기와 플래셔 사이의 열을 통합함으로써 상당히 감소된다. 예를 들어, 310°F까지 가열하기 위해, 플래셔를 가열하기 위한 반응기 냉각 루프를 사용하는 것이 가능하다.

[0056] 본 발명은 구체적인 실시 및 조작 조건과 관련하여 설명하고 있지만, 본 발명의 진의 및 범주 내에서 이러한 실시예의 변경도 당 분야의 숙련자들에게 명백할 것이다.

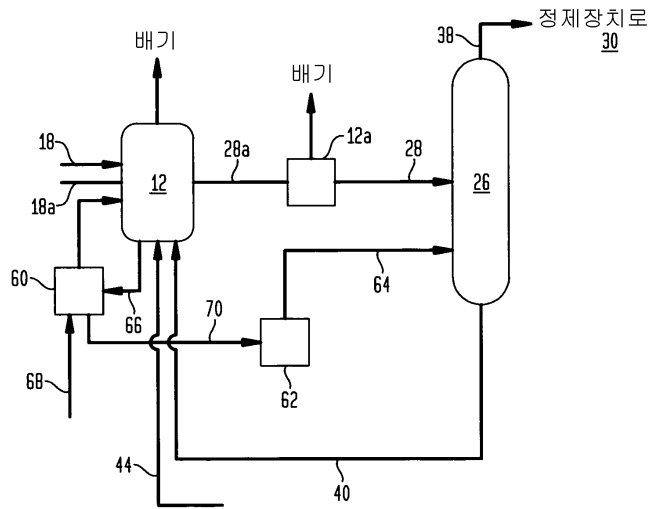
[0057] 전술한 논의, 당 분야의 관련 지식 및 배경 기술 및 발명의 상세한 설명과 관련하여 전술한 문헌들(이들은 본원에서 참고로 인용되는 개시물임)의 측면에서, 추가의 설명은 불필요할 것으로 보인다.

도면

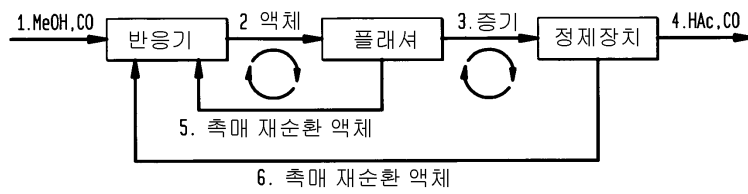
도면1



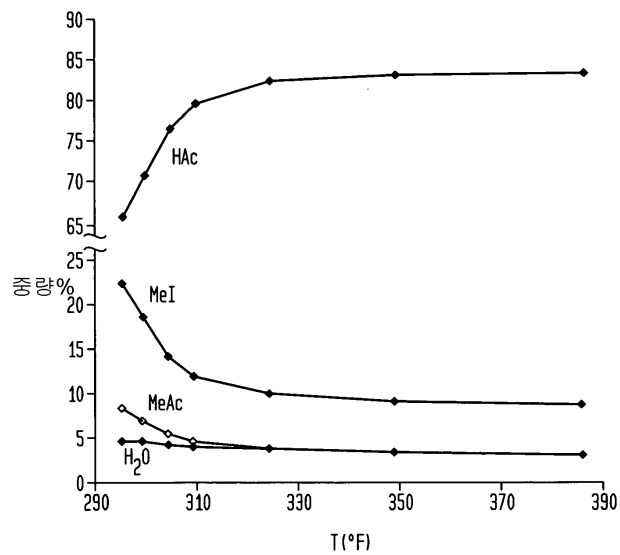
도면2



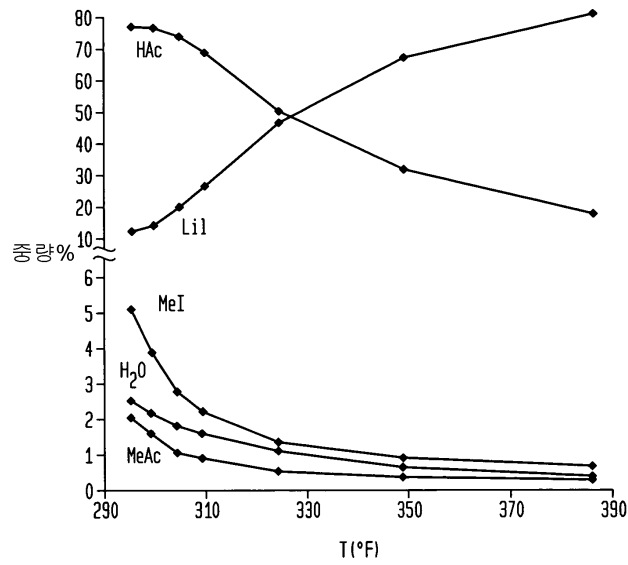
도면3



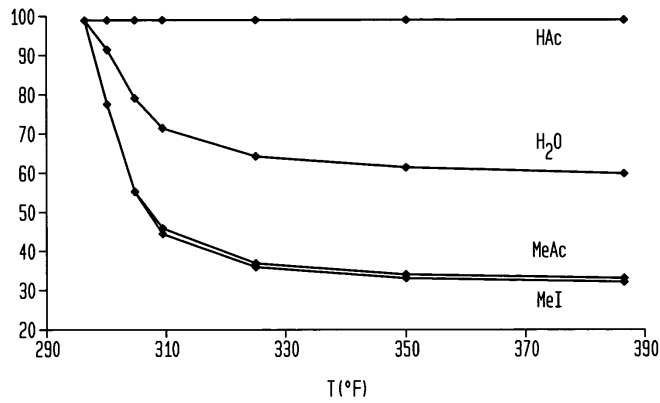
도면4



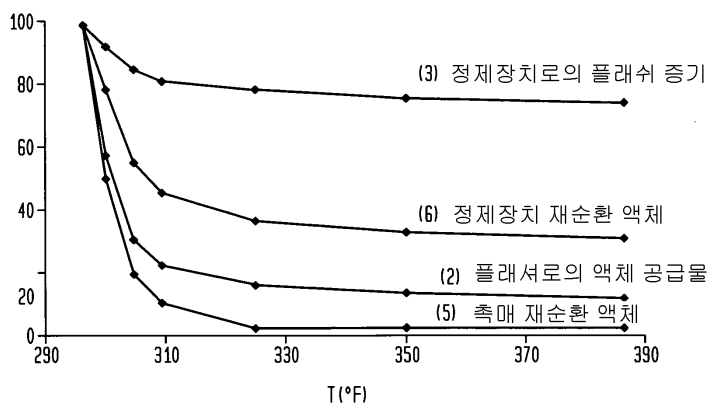
도면5



도면6



도면7



도면8

