



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년05월25일  
 (11) 등록번호 10-1740091  
 (24) 등록일자 2017년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C07C 51/12 (2006.01) C07C 51/44 (2006.01)  
 C07C 51/48 (2006.01) C07C 53/12 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-7001319  
 (22) 출원일자(국제) 2011년07월15일  
 심사청구일자 2015년10월15일  
 (85) 번역문제출일자 2013년01월17일  
 (65) 공개번호 10-2013-0041114  
 (43) 공개일자 2013년04월24일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/044164  
 (87) 국제공개번호 WO 2012/012283  
 국제공개일자 2012년01월26일  
 (30) 우선권주장  
 12/804,424 2010년07월21일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020040086299 A\*  
 US20100145097 A1\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**에퀴스타 케미칼즈, 엘피**  
 미국 텍사스주 77010 휴스턴 맥킨니 스트리트  
 1221 원 휴스턴 센터  
 (72) 발명자  
**헬리던 노엘**  
 미국 45140 오하이오주 러브랜드 시메스뷰 코트  
 9074  
**피츠패트릭 마이클 이**  
 미국 77573 텍사스주 리그 시티 페블 베이 드라이브  
 3127  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김지은

(54) 발명의 명칭 **아세트산 제조 공정의 디켄터 상분리 제어**

**(57) 요약**

본 발명은 메탄올 카르보닐화에 의한 아세트산 제조의 디켄터 상분리를 제어하기 위한 방법을 개시하고 있다. 상기 방법은 반응기 혼합물의 아세트산메틸 농도를 측정하는 단계, 측정된 아세트산메틸 농도에 따라 디켄터 중질, 유기상의 밀도를 계산하는 단계, 및 디켄터의 상분리를 보장하기 위해 반응기에서 또는 디켄터에서 조건을 조절하는 단계를 포함한다.

(72) 발명자

**현 존 디**

미국 77523 텍사스주 비치 시티 텀블우드 드라이브  
8727

**파텔 미라지 에스**

미국 77478 텍사스주 슈가 랜드 페킨 포인트 드라  
이브 3323

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

아세트산 제조 공정의 디켄터에서의 상분리를 제어하기 위한 방법으로서,

(a) 아세트산 제조 공정의 반응기 혼합물의 아세트산메틸 농도 X (중량%) 를 측정하는 단계;

(b) 측정된 아세트산메틸 농도에 따라 디켄터 중질, 유기상의 밀도 Z (g/mL) 를 계산하는 단계, 여기서 디켄터 중질, 유기상의 밀도의 계산은 하기 식에 기초함:

$$Z = -0.082X - 0.023Y + 2.036$$

(식 중, Y 는 디켄터에서의 알칸의 농도 (중량%) 임); 및

(c) 디켄터에서의 상분리를 제어하기 위해 계산된 밀도 Z 가 1.3 내지 2.0 g/mL 의 범위에서 제어되도록 반응기에서 또는 디켄터에서 조건을 조절하는 단계를 포함하고,

상기 아세트산 제조 공정이 하기를 포함하고,

( i ) 카르보닐화 촉매, 촉매 안정화제, 요오드화메틸, 물 및 아세트산메틸의 존재 하에 메탄올 및 일산화탄소를 반응시켜 촉매, 촉매 안정화제, 요오드화메틸, 아세트산메틸, 물, 아세트산, 알칸, 및 알데히드를 포함하는 아세트산 스트림을 제조하는 단계;

( ii ) 적어도 일부의 아세트산 스트림을 플래싱하여 아세트산, 물, 아세트산메틸, 요오드화메틸 및 아세트알데히드를 포함하는 증기 스트림, 및 촉매 및 촉매 안정화제를 포함하는 액체 스트림을 제조하는 단계;

( iii ) 증류에 의해 증기 스트림을 아세트산 및 물을 포함하는 아세트산 생성물 스트림, 및 요오드화메틸, 물, 아세트산메틸, 아세트산, 및 알칸을 포함하는 오버헤드 스트림으로 분리하는 단계; 및

( iv ) 디켄터에서 오버헤드 스트림을 응축시켜 물, 아세트산, 및 아세트산메틸을 포함하는 경질, 수상 및 요오드화메틸, 아세트산메틸, 및 알칸을 포함하는 중질, 유기상을 제조하는 단계,

상기 촉매 안정화제가 트리페닐포스핀 산화물인 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 반응기 혼합물의 아세트산메틸 농도가 FTIR 에 의해 측정되는 방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 디켄터 중질, 유기상의 밀도가 1.4 내지 2.0 g/mL 의 범위 내에서 제어되는 방법.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 촉매가 로듐 촉매인 방법.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 아세트산의 제조에 관한 것이다. 보다 상세하게는 본 발명은 아세트산 제조 공정의 디켄터 상분리 제어를 위한 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 메탄올 카르보닐화에 의한 아세트산의 제조 공정은 반응, 플래싱, 경질분 증류, 상분리, 중질분 증류 등을 포함하는 복수개의 단계와 관련된다. 카르보닐화 반응은 카르보닐화 촉매, 촉매 안정화제, 요오드화메틸, 물 및 아세트산메틸의 존재 하에 메탄올 및 일산화탄소를 반응시킴으로써 수행되어 촉매, 촉매 안정화제, 요오드화메틸, 아세트산메틸, 물 및 아세트산을 포함하는 아세트산 스트림을 제조한다. 아세트산 스트림은 플래싱되어 아세트산, 물, 아세트산메틸, 요오드화메틸 및 아세트알데히드를 포함하는 증기 스트림, 및 촉매 및 촉매 안정화제를 포함하는 액체 스트림을 제조한다. 증기 스트림은 경질분 증류되어 아세트산 및 물을 포함하는 미정제 아세트산 생성물 스트림, 및 요오드화메틸, 물, 아세트산메틸, 및 아세트산을 포함하는 오버헤드 스트림을 형성한다. 오버헤드 스트림은 디켄터에서 응축되어 물, 아세트산, 및 아세트산메틸을 포함하는 경질, 수상 및 요오드화메틸 및 아세트산메틸을 포함하는 중질, 유기상을 제조한다. 중질, 유기상은 카르보닐화 반응기로 순환된다. 요오드화메틸은 카르보닐화의 촉매 촉진제이고, 이는 고가이다. 따라서, 디켄터 상분리는 아세트산 제조 공정을 위한 중요한 단계이다.

[0003] 미국특허 제6,677,480호는 디켄터 중질, 유기상의 밀도를 측정하는 단계 및 메탄올의 공급을 조절하고 반응기 조건을 최적화하기 위해 반응 구간에서의 온도를 조정할 수 있도록 밀도를 사용하는 단계를 포함하는 방법을 고시하고 있다. 그러나, 상기 특허에서 개시된 제어 기법은 디켄터 상분리를 효율적으로 제어할 수 없고, 이는 디켄터가 반응기의 세 단계 다운스트림이기 때문이다. 따라서, 디켄터 중질, 유기상의 밀도 측정에 대응되는 반응기 조건에서의 임의의 변화는 지연된 측정 때문에 디켄터에서의 상분리 문제를 효과적으로 해결할 수 없다. 요약하자면, 아세트산 제조 공정의 디켄터 상분리를 조절하기 위해 신규한 방법이 요구된다. 이 상적으로는, 신규한 방법은 반응기 혼합물의 조성을 측정하고, 디켄터 상분리에 대한 이의 효과를 예상하고, 이후 상기 예상과 대응되는 반응기 또는 디켄터 조건을 조절함으로써 디켄터 상분리를 제어할 수 있다.

**발명의 내용**

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0004] 발명의 요약

[0005] 메탄올 카르보닐화에 의한 아세트산의 제조 공정은 반응, 플래싱, 경질분 증류, 상분리, 중질분 증류 등을 포함하는 복수개의 단계와 관련된다. 카르보닐화 반응은 카르보닐화 촉매, 촉매 안정화제, 요오드화메틸, 물 및 아세트산메틸의 존재 하에 메탄올 및 일산화탄소를 반응시킴으로써 수행되어 촉매, 촉매 안정화제, 요오드화메틸, 아세트산메틸, 물, 아세트산 및 아세트알데히드를 포함하는 아세트산 스트림을 제조한다. 아세트산 스트림은 플래싱되어 아세트산, 물, 아세트산메틸, 및 요오드화메틸을 포함하는 증기 스트림 및 촉매 및 촉매 안정화제를 포함하는 액체 스트림을 제조한다. 증기 스트림은 경질분 증류되어 아세트산 및 물을 포함하는 미정제 아세트산 생성물 스트림, 및 요오드화메틸, 물, 아세트산메틸, 및 아세트산을 포함하는 오버헤드 스트림을 형성한다. 오버헤드 스트림은 대개 알데히드 및 알칸과 같은 카르보닐화의 부산물을 함유한다. 오버헤드 스트림은 디켄터에서 응축되어 물, 아세트산, 아세트산메틸, 및 알데히드를 포함하는 경질, 수상, 및 요오드

화메틸, 아세트산메틸 및 알칸을 포함하는 증질, 유기상을 제조한다. 증질, 유기상은 카르보닐화 반응기로 순환된다. 상분리 단계는 요오드화메틸이 효율적으로 순환되는 것을 보장하기 때문에 중요하다. 본 발명은 디켄터의 상분리를 효율적으로 제어하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 반응기 혼합물에서의 아세트산메틸 농도를 측정하는 단계, 측정된 아세트산메틸 농도에 따라 디켄터의 증질, 유기상의 밀도를 계산하는 단계, 및 디켄터의 상분리를 보장하기 위해 상기 측정에 대응하여 반응기에서 또는 디켄터에서 조건을 조절하는 단계를 포함한다. 반응기 혼합물에서의 아세트산메틸 농도는 디켄터의 증질, 유기상에서의 이의 농도와 직접 대응되고, 이는 순차적으로 디켄터의 증질, 유기상의 밀도 및 이에서의 상분리에 영향을 미친다는 것을 밝혀내었다. 본 발명의 방법은 디켄터 상분리 및 반응기 조건 사이에서의 관련성을 제공하고, 따라서 디켄터의 상분리를 지속하기 위해 반응기 조건의 시기적절한 조절이 이루어질 수 있다.

[0006] 발명의 상세한 설명

[0007] 본 발명은 메탄올 카르보닐화에 의한 아세트산 제조의 디켄터에서 상분리를 제어하기 위한 방법에 관한 것이다. 카르보닐화 반응은 통상적으로 카르보닐화 촉매 및 촉매 안정화제의 존재 하에 수행된다. 적절한 카르보닐화 촉매는 아세트산 산업에서 공지된 것을 포함한다. 적절한 카르보닐화 촉매의 예는 로듐 촉매 및 이리듐 촉매를 포함한다. 적절한 로듐 촉매는 예를 들어 미국특허 제5,817,869호에 교시되어 있다. 적절한 로듐 촉매는 로듐 금속 및 로듐 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 로듐 화합물은 로듐염, 로듐 산화물, 로듐 아세테이트, 유기-로듐 화합물, 로듐의 배위 화합물 등 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는  $Rh_2(CO)_4I_2$ ,  $Rh_2(CO)_4Br_2$ ,  $Rh_2(CO)_4Cl_2$ ,  $Rh(CH_3CO_2)_2$ ,  $Rh(CH_3CO_2)_3$ ,  $[H]Rh(CO)_2I_2$  등 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는 로듐 화합물은  $[H]Rh(CO)_2I_2$ ,  $Rh(CH_3CO_2)_3$ , 등 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0008] 적절한 이리듐 촉매는 예를 들어 미국특허 제5,932,764호에 교시되어 있다. 적절한 이리듐 촉매는 이리듐 금속 및 이리듐 화합물을 포함한다. 적절한 이리듐 화합물의 예는  $IrCl_3$ ,  $IrI_3$ ,  $IrBr_3$ ,  $[Ir(CO)_2I]_2$ ,  $[Ir(CO)_2Cl]_2$ ,  $[Ir(CO)_2Br]_2$ ,  $[Ir(CO)_4I_2]^-H^+$ ,  $[Ir(CO)_2Br_2]^-H^+$ ,  $[Ir(CO)_2I_2]^-H^+$ ,  $[Ir(CH_3)_3(CO)_2]^-H^+$ ,  $Ir_4(CO)_{12}$ ,  $IrCl_3 \cdot 4H_2O$ ,  $IrBr_3 \cdot 4H_2O$ ,  $Ir_3(CO)_{12}$ ,  $Ir_2O_3$ ,  $IrO_2$ ,  $Ir(acac)(CO)_2$ ,  $Ir(acac)_3$ ,  $Ir(AC)_3$ ,  $[Ir_3O(OAc)_6(H_2O)_3][OAc]$ , 및  $H_2[IrCl_6]$  를 포함한다. 바람직하게는, 이리듐 화합물은 아세테이트, 옥살레이트, 아세토아세테이트 등 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 이리듐 화합물은 아세테이트이다. 이리듐 촉매는 바람직하게는 공-촉매와 함께 사용된다. 바람직하게는 공-촉매는 오스뮴, 레늄, 루테튬, 카드뮴, 수은, 아연, 갈륨, 인듐, 및 텅스텐, 이들의 화합물 등 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 및 금속 화합물을 포함한다. 보다 바람직한 공-촉매는 루테튬 화합물 및 오스뮴 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 가장 바람직한 공-촉매는 루테튬 화합물이다. 바람직하게는 공-촉매는 아세테이트와 같이 염화물을 함유하지 않는다.

[0009] 바람직하게는, 반응은 촉매 안정화제의 존재 하에 수행된다. 적절한 촉매 안정화제는 산업에서 공지된 것을 포함한다. 일반적으로, 2 개의 유형의 촉매 안정화제가 있다. 제 1 유형의 촉매 안정화제는 요오드화리튬과 같은 알칼리 할라이드이다. 제 2 유형의 촉매 안정화제는 비-염 안정화제이다. 바람직한 비-염 안정화제는 5가의 VA족 산화물이다. 미국특허 제5,817,869호 참조. 포스핀 산화물이 보다 바람직하다. 트리페닐포스핀 산화물이 가장 바람직하다.

[0010] 카르보닐화 반응은 물의 존재 하에 수행된다. 바람직하게는 존재하는 물의 농도는 반응 매질의 총 중량에 기초하여 약 2 중량% 내지 약 14 중량% 이다. 보다 바람직하게는 물 농도는 약 2 중량% 내지 약 10 중량% 이다. 가장 바람직하게는, 물 농도는 약 4 중량% 내지 약 8 중량% 이다.

[0011] 반응은 아세트산메틸의 존재 하에 수행된다. 아세트산메틸은 현장에서 형성될 수 있다. 바람직한 경우, 아세트산메틸은 출발 물질로서 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 아세트산메틸의 농도는 반응 매질의 총 중량에 기초하여 약 2 중량% 내지 약 20 중량% 이다. 보다 바람직하게는 아세트산메틸의 농도는 약 2 중량% 내지 약 16 중량% 이다. 가장 바람직하게는, 아세트산메틸의 농도는 약 2 중량% 내지 약 8 중량% 이다. 대안적으로, 아세트산메틸 또는 폴리비닐 아세테이트의 가수분해/메탄올첨가분해의 부산물 스트림으로부터의 메탄올 및 아세트산메틸의 혼합물이 카르보닐화 반응을 위해 사용될 수 있다.

[0012] 바람직하게는, 반응은 요오드화메틸의 존재 하에 수행된다. 요오드화메틸은 촉매 촉진제이다. 바람직하게는, 요오드화메틸의 농도는 반응 매질의 총 중량에 기초하여 약 0.6 중량% 내지 약 36 중량% 이다. 보다

바람직하게는, 요오드화메틸의 농도는 약 4 중량% 내지 약 24 중량% 이다. 가장 바람직하게는, 요오드화메틸의 농도는 약 6 중량% 내지 약 20 중량% 이다. 대안적으로, 요오드화메틸은 요오드화수소 (HI) 를 첨가함으로써 카르보닐화 반응기에서 생성될 수 있다.

[0013] 수소는 또한 반응기로 공급될 수 있다. 수소의 첨가는 카르보닐화 효율을 향상시킬 수 있다. 바람직하게는 수소의 농도는 반응기에서 일산화탄소의 약 0.1 몰% 내지 약 5 몰% 이다. 보다 바람직하게는, 수소의 농도는 반응기에서 일산화탄소의 약 0.3 몰% 내지 약 3 몰% 이다.

[0014] 메탄올 및 일산화탄소는 카르보닐화 반응기로 공급된다. 카르보닐화 반응에 공급되는 메탄올은 신가스-메탄올 시설 또는 임의의 다른 공급원으로부터 발생될 수 있다. 메탄올은 아세트산을 형성하기 위해 일산화탄소와 직접적으로 반응하지 않는다. 이는 아세트산 반응기에 존재하는 요오드화수소에 의해 요오드화메틸로 전환되고, 이는 이후 일산화탄소 및 물과 반응하여 아세트산을 생성하고 요오드화수소를 재생한다. 일산화탄소는 아세트산 분자의 일부가 될 뿐만 아니라 이는 활성 촉매의 형성 및 안정성에 중요한 역할을 한다.

[0015] 카르보닐화 반응은 바람직하게는 약 150 °C 내지 약 250 °C 범위 내의 온도에서 수행된다. 보다 바람직하게는, 반응은 약 150 °C 내지 약 200 °C 범위 내의 온도에서 수행된다. 카르보닐화 반응은 바람직하게는 약 200 psig 내지 약 2,000 psig 범위 내의 압력 하에 수행된다. 보다 바람직하게는, 반응은 약 300 psig 내지 약 500 psig 범위 내의 압력 하에 수행된다.

[0016] 아세트산 생성물 스트림은 반응기로부터 배출되고, 플래쉬 분리에 의해 촉매 및 촉매 안정화제를 포함하는 액체 분획 및 아세트산 생성물, 반응물, 물, 요오드화메틸 및 아세트알데히드를 포함하는 카르보닐화 반응 동안 발생된 불순물을 포함하는 증기 분획으로 분리된다. 액체 분획은 바람직하게는 카르보닐화 반응기로 순환된다. 증기 분획은 이후 증류 컬럼을 통과한다.

[0017] 증류 컬럼, 소위 "경질분 증류" 는 아세트산, 소량의 물, 및 프로피온산과 같은 중질 불순물을 포함하는 아세트산 스트림으로부터 요오드화메틸, 물, 메탄올, 아세트산메틸, 및 아세트알데히드를 포함하는 오버헤드를 분리한다. 아세트산 스트림은 건조 컬럼을 통과하여 물이 제거되고 이후 소위 "중질분 증류" 되어 중질 불순물이 제거될 수 있다.

[0018] 경질분 증류로부터의 오버헤드는 오버헤드의 전체 중량에 기초하여 요오드화메틸의 약 60 중량% 내지 약 90 중량%, 아세트산메틸의 약 5 중량% 내지 약 15 중량%, 아세트산의 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 물의 1 중량% 이하, 알칸의 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 및 아세트알데히드의 약 2 중량% 이하를 포함한다.

[0019] 오버헤드는 응축되고 디켄터에서 경질, 수상 및 중질, 유기상으로 분리된다. 중질, 유기상은 요오드화메틸 및 아세트알데히드를 포함한다. 경질, 수상은 물, 아세트산, 및 아세트산메틸을 포함한다. 수상은 바람직하게는 반응기로 또는 경질분 증류로 순환된다.

[0020] 본 발명의 방법은 반응기 혼합물의 아세트산메틸 농도를 측정하는 단계, 측정된 아세트산메틸 농도에 따라 디켄터 중질, 유기상의 밀도를 계산하는 단계 및 디켄터의 상분리를 보장하기 위해 반응기에서 또는 디켄터에서 조건을 조절하는 단계를 포함한다. 아세트산메틸 농도를 측정하기 위한 임의의 적합한 방법이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 아세트산메틸 농도는 FTIR 에 의해 측정된다. 바람직하게는, 아세트산메틸 농도는 적절한 크리스탈 물질을 가진 감쇠 전반사 (ATR) 프로브를 사용함으로써 측정된다. 검출기로서의 광 신호의 전달은 광 파이프, 칼코게나이드 섬유 또는 적외선 분광법 분야의 당업자에게 공지된 다른 방법에 의해 달성될 수 있다. 유사한 분석 기술을 사용하는 경우, 상기 프로브는 온라인 분석 가능성을 제공하기 위해 반응기 또는 반응기 슬립스트림으로 임의로 삽입될 수 있다. 대안적으로, 반응기 슬립스트림은 플로우 스루 ATR 셀 또는 플로우 스루 투과 셀을 구비한 적외선 분석기를 통과한다. 바람직하게는, 연속 플로우가 이용되고, 반응기 혼합물은 후속하여 (저압) 플래쉬 탱크를 통해 반응 시스템으로 되돌아온다. 역압력 조절기 또는 용액이 셀을 통과한 후의 배치되는 유사한 장치를 사용함으로써, 본질적으로 어떠한 압력 강하가 셀에 걸쳐 발생되지 않는다. 이는 반응기 압력으로부터 최소의 변화로 분석이 수행되어 셀에서 탈기 또는 기포 형성을 일으키지 않는 것을 보장한다. 슬립스트림의 온도는 주변 및 공정 온도 사이의 부근에서 유지될 수 있다. 바람직하게는, 온도 범위는 20 °C 내지 200 °C 이다. 최적 온도는 여러 변수, 예컨대 고체의 침전, 셀 윈도우 또는 크리스탈 물질의 공정 조건과의 상용성, 및 슬립스트림에서의 공정 반응의 제어에 의해 좌우된다. 보다 바람직하게는, 슬립스트림의 온도 범위는 30 °C 내지 120 °C 이다. 일반적으로 반응기 혼합물이 침전하는 증가된 성향을 나타내는 온도보다 더 낮은 30 °C 이하에서 운행하는 것은 바람직하지 않다. 또한 반응이 주로 이송 라인에서 켄칭되고, 그리하여 측정된 분석 농도가 샘플링 바로 이전에 반응기에서의 농도의 대표



값인 것이 보장되도록 120 °C 이하에서 운행되는 것이 바람직하다.

[0021] 이용되는 온도에 따라, 셀 윈도우 또는 크리스탈 물질은 CaF<sub>2</sub>, ZnS, 사파이어, AMTIR (Se-Ge-As 조성물), Ge, ZnSe, Si, 다이아몬드, KRS-5 (탈륨 브로모아이오다이드), 및 큐빅 지르코니아를 포함하는 물질로부터 선택될 수 있다. 조성물과 관련하여 이러한 물질의 특징, 투과 범위, 및 다른 특성은 분광법의 분야의 당업자에게 익히 공지된 것이고, 분광조사 및 판매회사 문헌에서 용이하게 이용할 수 있다. 본 발명의 바람직한 구현에 있어서, 슬립스트림의 투과 셀 분석과 관련하여, 사파이어 윈도우가 사용된다. 사파이어는 분석이 수행될 수 있도록 적절한 투과 범위를 갖는다. 또한, 이는 양호한 기계적 강도, 화학적 저항성 및 상기에서 기술된 공정에서의 에칭에 대한 저항성을 나타낸다.

[0022] 통상적인 중간 (400 내지 4000 cm<sup>-1</sup>) 및 연장된 중간-(4000 내지 7000 cm<sup>-1</sup>) 적외선 구간의 스펙트럼 범위의 선택과 조합하여 분석함으로써 측정이 실시될 수 있다. 하나의 선택이 이중 투과 셀, 이중 검출기 셋업 (이에서 반응 혼합물이 후속하여 양 셀을 통해 유동됨) 과 관련된다. 이러한 셀은 단지 경로 길이로 구별된다.

하나의 셀은 1800 내지 5600 cm<sup>-1</sup>의 스펙트럼 구간에서 분석하고 통상적인 중간 및 연장된 중간-적외선 구간의 부분을 포함할 수 있도록 0.05 내지 0.15 mm의 경로 길이를 갖는다. 제 2 셀은 단지 연장된 중간-적외선 구간에서 분석할 수 있도록 0.2 내지 3.0 mm의 경로 길이를 갖는다. 상이한 셀 경로 길이는 아세트산의 높은 흡수 특징에 모두 대응되도록 이용되고, 반응물 성분 특성화를 위한 2 개의 상이한 분광 구간의 이점을 갖는다. 임의로, 아세트산메틸 농도의 측정은 단일 투과 셀, 단일 검출기 셋업을 사용하여 실시될 수 있다.

선택되는 셀 경로 길이에 따라, 상이한 스펙트럼 구간이 사용될 수 있다. 상기에서 기술된 바와 같은 경로 길이 0.05 내지 0.15 mm의 셀은 1800-5600 cm<sup>-1</sup>의 스펙트럼 구간에서의 흡수되는 모든 성분의 양자화를 가능하게 한다. 이러한 구간은 공통적으로 비지문 구간으로 지칭되고, 상기에서 공지한 바와 같이 통상적인 중간-적외선 구간 및 연장된 중간-적외선 구간 모두의 부분을 포함한다. 대안적으로, 더 짧은 경로 길이, 0.005 내지 0.015 mm의 셀은 비지문 구간 (1800 내지 5600 cm<sup>-1</sup>) 및 1800 내지 400 cm<sup>-1</sup>인 지문 구간 모두에의 접근을 가능하게 한다. 이러한 더 짧은 경로 길이는 투과 셀 이외 ATR 크리스탈을 사용함으로써 효율적으로 이루어질 수 있다. 당업자에게 공지되어 있는 바와 같이, 아세트산 반응 혼합물의 분석에서의 단일 셀 또는 ATR 크리스탈의 활용은 분석된 적외선 스펙트럼의 범위의 크기 및 혼합물에서의 특정 성분의 농도의 양적 정확성 사이에서의 절충점을 받아들이는 것과 관련된다.

[0023] 본 발명의 방법은 반응기 혼합물의 측정된 아세트산메틸 농도에 기초하여 디켄터 중질, 유기상의 밀도를 계산하는 단계를 포함한다. 바람직하게는, 디켄터 중질, 유기상의 밀도, Z (g/mL)는 하기 식에 기초하여 계산된다:

[0024]  $Z = -0.082X - 0.023Y + 2.036$

[0025] (식 중, X는 반응기 혼합물에서의 아세트산메틸의 농도이고, Y는 디켄터 중질, 유기상에서의 알칸 농도임). X 및 Y는 반응기 혼합물 또는 디켄터 중질, 유기상의 총 중량에 기초하여 중량%로 측정된다. 상기 식은 값 Z, X 및 Y에 대한 아세트산 제조 공정의 샘플을 측정하고, X 값 및 Y 값에 대해 Z 값을 플로팅함으로써 수립될 수 있다. 값 Z는 주위 온도 (25 °C 내지 35 °C)에서 측정된다. 알칸 농도 Y는 임의의 적합한 방법, 예컨대 가스 크로마토그래피 및 FTIR에 의해 측정될 수 있다. 아세트산에 대한 메탄올 카르보닐화의 중간 생성물인 아세트산메틸과 달리, 알칸은 카르보닐화의 부산물이다. 반응기 혼합물에서의 알칸 농도는 통상적으로 매우 낮고, 적은 범위에서 변화된다. 그러나, 알칸은 디켄터 중질, 유기상에 농축될 수 있고, 이의 낮은 밀도 (약 0.75 g/mL) 때문에 상분리에 영향을 줄 수 있다. 따라서, 본 발명은 반응기 혼합물에서의 알칸 농도를 측정하는 단계 및 디켄터 중질, 유기상에서의 이의 농도를 예상하는 단계를 배제하지 않지만, 알칸 농도의 보다 편리하고 정확한 측정방법은 디켄터 중질, 유기상에서 이루어진다.

[0026] 본 발명의 방법은 상분리가 일어나도록 디켄터 중질, 유기상의 계산된 밀도에 대응하여 반응기에서 또는 디켄터에서 조건을 조절하는 단계를 포함한다. 바람직하게는, 디켄터 중질, 유기상은 1.3 내지 2.0 g/mL의 범위, 보다 바람직하게는 1.4 내지 2.0 g/mL의 범위 내의 밀도를 유지한다. 계산된 밀도가 상기 범위 미만인 경우, 아세트산메틸 (0.9 g/mL) 및 알칸 (약 0.75 g/mL)의 밀도는 요오드화메틸의 것 (2.3 g/mL)보다 상당히 낮기 때문에 이는 아세트산메틸 농도 또는 알칸 농도, 또는 이 둘의 조합이 매우 높다는 것을 의미한다. 디켄터 중질, 유기상에서의 아세트산메틸의 고농도는 디켄터에서의 느린 또는 불완전한 상분리를 초래할 것이다. 낮은 디켄터 중질, 유기상 밀도는 또한 특정 밀도 범위에 대해 대개 고안되는 중질, 유기상 펌프의 펌핑 능력에 영향을 줄 것이다. 반응기 혼합물에서의 높은 아세트산메틸 농도는 아세트산메틸의 공급 속도가 매우

높거나, 아세트산메틸의 아세트산으로의 전환율이 매우 낮다는 것을 나타낸다. 이러한 경우에 있어서, 아세트산메틸 공급 속도는 감소될 수 있거나 카르보닐화 반응 온도가 증가되어 아세트산메틸의 아세트산으로의 전환을 상승시킬 수 있다. 디켄터 중질, 유기상의 계산된 밀도가 상기 범위 초과인 경우, 이는 대개 요오드화메틸 농도가 매우 높다는 것을 의미한다. 높은 요오드화메틸 농도는, 디켄터의 상분리가 우수하더라도, 반응기에서의 아세트산메틸이 불충분하다는 것을 나타낸다. 이러한 불충분함은 아세트산메틸 공급이 너무 느리고 증가될 수 있다는 것을 나타낸다. 대안적으로, 디켄터 조건은 디켄터 중질, 유기상의 계산된 밀도에 대응하여 조절될 수 있다. 예를 들면, 디켄터 중질, 유기상의 계산된 밀도가 너무 낮은 경우, 추가 양의 물이 디켄터에 첨가되어 상분리를 촉진할 수 있다. 또한, 추가 양의 요오드화메틸이 디켄터로 주입되어 상분리를 촉진할 수 있다. 디켄터의 상분리를 보장하기 위해 반응기 조건 또는 디켄터 조건을 조절할 수 있는 많은 다른 방법이 있다.

[0027] 하기 예는 단순히 본 발명을 예시한다. 당업자는 본 발명의 사상 및 특허청구범위의 범위 내에서의 많은 변형예를 인식할 수 있을 것이다.

[0028] 실시예 1

[0029] 연속적인 메탄올 카르보닐화 공정을 수행하였다. 반응 혼합물에서의 아세트산메틸 농도는 의도적으로 변화되었고, 디켄터 중질, 유기상 밀도의 변화가 관찰되었다.

[0030] 반응기 혼합물의 아세트산메틸 농도 및 디켄터 중질, 유기상 밀도 데이터를 2.5 시간의 기간 동안 얻었다. FTIR 에 의해 측정되는 바와 같은 디켄터 중질, 유기상의 알칸 농도는 시험 기간 동안 본질적으로 (약 7.5 중량%) 로 불변하는 것으로 밝혀졌다. 중질, 유기상 밀도값은 아세트산메틸 농도값에 대해 플로팅되고,  $R^2 > 0.99$  인 경우 역 선형 상관관계가 주어졌다. 생성된 상관 관계식은 하기와 같다:

[0031] 
$$Z = -0.082X + 1.865 \quad (1)$$

[0032] Z 는 디켄터 중질, 유기상 밀도이고, X 는 반응기 혼합물의 아세트산메틸 농도이다.

[0033] 아세트산메틸에 부가하여 알칸은 또한 디켄터 중질, 유기상 밀도에 상당한 영향을 줄 수 있기 때문에, 식 (1) 은 중질, 유기상 밀도에 대한 알칸의 영향을 양적으로 기재하는 용어를 포함하도록 수정된다. 이러한 수정은 상기 공정에서 전형적으로 관찰되는 알칸 (C<sub>6</sub> 내지 C<sub>14</sub>) 이 약 0.75 g/mL 의 밀도를 갖는다는 사실에 기초한다. 디켄터 중질, 유기상 밀도와 관련하여, 이는 중질, 유기상에서의 알칸의 중량% 당 약 0.023 g/mL 의 중질, 유기상 밀도에 있어서의 저하에 대응된다. 중질, 유기상 알칸 농도에 대한 용어를 함유하는 수정된 식은 하기와 같다:

[0034] 
$$Z = -0.082X - 0.023Y + 2.036 \quad (2)$$

[0035] (식 중, Y 는 중질상에서의 알칸 중량% 임).

[0036] 식 (2) 은 상업적 아세트산 제조 공정에 적용된다. 디켄터에서의 알칸의 농도는 약 10 중량% 이다. 표 1 은 반응기 혼합물의 아세트산메틸 농도, 디켄터 중질, 유기상의 측정된 밀도, 및 디켄터 중질, 유기상의 계산된 밀도를 열거하고 있다. 표 1 에서의 결과는 디켄터 중질, 유기상의 측정된 밀도 및 계산된 밀도가 서로 매우 근접하다는 것을 나타낸다.



**표 1**

실험 결과

| 시간<br>(분) | 반응기 혼합물에<br>서의 아세트산메틸<br>농도, (중량%) | 디켄터 중질,<br>유기상 밀도,<br>계산 (중량%) | 디켄터 중질,<br>유기상 밀도 측정<br>(g/mL) |
|-----------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0         | 3.94                               | 1.483                          | 1.467                          |
| 30        | 3.98                               | 1.480                          | 1.472                          |
| 40        | 4.00                               | 1.478                          | 1.484                          |
| 90        | 3.96                               | 1.481                          | 1.476                          |
| 145       | 4.02                               | 1.476                          | 1.480                          |
| 195       | 4.35                               | 1.449                          | 1.484                          |
| 225       | 4.62                               | 1.427                          | 1.480                          |
| 275       | 4.82                               | 1.411                          | 1.450                          |
| 300       | 4.11                               | 1.469                          | 1.428                          |
| 330       | 3.82                               | 1.493                          | 1.411                          |
| 360       | 3.47                               | 1.521                          | 1.430                          |
| 390       | 3.87                               | 1.489                          | 1.481                          |
| 430       | 3.81                               | 1.494                          | 1.508                          |
| 460       | 3.61                               | 1.510                          | 1.523                          |
| 520       | 3.55                               | 1.515                          | 1.525                          |

[0037]