

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C07C 53/08	(45) 공고일자 1999년06월 15일	(11) 등록번호 10-0192733
(21) 출원번호 10-1992-0001132	(24) 등록일자 1999년01월29일	(65) 공개번호 특1992-0014754
(22) 출원일자 1992년01월27일	(43) 공개일자 1992년08월25일	
(30) 우선권주장 7/646,916 1991년01월28일 미국(US)		
(73) 특허권자 미합중국 뉴저지주 서머빌시 루우트 202-206 노오스 조오지 에이 블레이		
(72) 발명자 미합중국 텍사스주 코어퍼스 크리스티시 던갈 4733 매던 싱 미합중국 텍사스주 코어퍼스 크리스티시 크레스트우드 드라이브 5726 마마크 오우 스케츠 미합중국 텍사스주 페어랜드시 크루키드 크릭 1801 웨이인 디이 피커드 미합중국 텍사스주 휴스턴시 헤이븐 허스트 16018 김영, 김창세, 장성구		
(74) 대리인 김영, 김창세, 장성구		

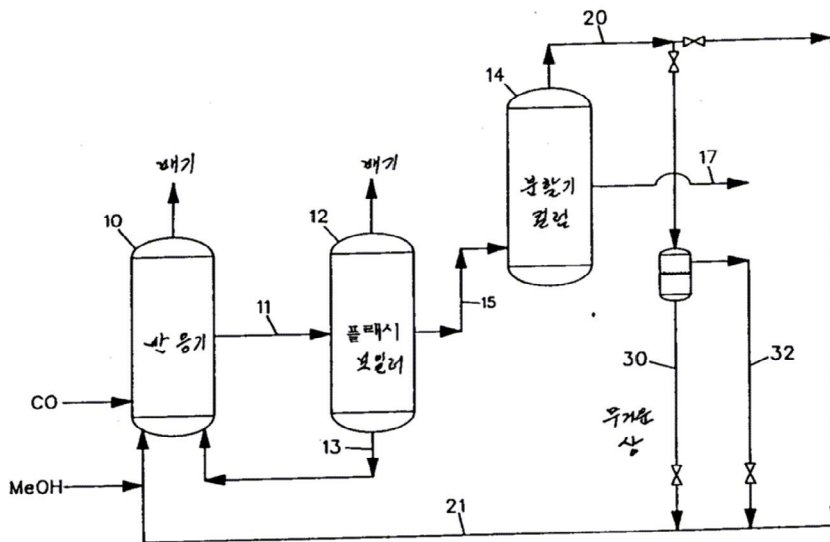
심사관 : 박길채

(54) 카보닐화 스트림으로부터 카보닐 불순물을 제거하는 방법

요약

본 발명은 메탄올의 카보닐화에 의한 아세트산 제조동안 재순환물로 부터 알칸, 알칸-유사 물질 및 카보닐-함유 불순물의 분리를 변형시켜 특정한 잔류물의 재순환 품질을 개선하는 방법에 관한 것이다. 개선점은 환류방식으로 종래 기술의 스트리퍼 컬럼을 작동시키고 물을 첨가하여 그로부터의 잔류물을 분배시키는 것을 포함한다. 또한, 본 방법은 매우 가치있는 재순환가능한 반응물의 폐기량을 감소시킨다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

카보닐화 스트림으로부터 카보닐 불순물을 제거하는 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 요오드화물-촉진된 로둠으로 촉매되는, 메탄올의 아세트산으로의 카보닐화에 사용될 수 있는 대표적인 반응 및 아세트산 회수 시스템이다.

제2도는 본 발명의 방법을 나타낸다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

10 : 반응기 11, 17 : 라인
 12 : 플래쉬 보일러 13 : 기저 스트림
 14 : 분할기 컬럼 15, 20, 21 : 오버헤드
 30 : 무거운 상 32 : 가벼운 상
 40 : 환류 컬럼 42, 43, 44, 46, 47, 48, 60, 62 : 스트림
 45 : 경사 분리기 61 : 칼럼

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 VIII족 금속 카보닐화 촉매의 존재하에서 메탄올 또는 아세트산메틸의 카보닐화에 의해 형성된 아세트산의 정제를 위한 신규 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 VIII족 금속으로 촉매되는 카보닐화 방법에 의해서 형성된 아세트산으로부터 알칸 불순물을 제거하기 위한 신규 방법에 관한 것이다.

아세트산 합성을 위해 현재 사용되는 방법중에서 상업적으로 가장 유용한 것은 1973년 10월 30일자로 폴릭(Paulik)등에게 허여된 미합중국 특허 제3,769,329호에 교시되어 있는 바와 같이 일산화탄소를 사용한 메탄올의 촉매적 카보닐화이다. 카보닐화 촉매는 요오드화 메틸에 의해 예시되는 할로겐-함유 촉매 촉진제와 함께, 액체 반응 매질에 용해되거나 그렇지 않으면 분산되거나 또는 불활성 고체 상에 지지된 로둠을 포함한다. 로둠은 임의의 여러 형태로 반응 시스템에 도입될 수 있고, 활성 촉매 복합체 내에서 로둠 성분의 정확한 성질을 확인하는 것이, 실제로 가능하다 해도, 의미가 없다. 또한, 할라이드 촉진제의 성질은 중요하지 않다. 상기 특허권자들은 매우 많은 수의 적당한 촉진제를 공개하며, 이들중 대부분은 유기 요오드화물이다. 가장 대표적이고 유용하게는, 일산화탄소 기체가 계속적으로 폭기되는 액체 반응 매질에 촉매를 용해시켜 반응을 수행한다.

로둠 촉매의 존재하에서 알코올보다 한 개 많은 탄소 원자를 갖는 카복실산을 생성시키는 알코올의 카보닐화에 관한 종래 기술의 방법에서의 개선이, 동시 계류중이고 통상적으로 양도된, 1986년 6월 3일자로 출원된 미합중국 특허출원 제870,267호 및 1985년 11월 21일자로 공개된 유럽특허 출원 제161,874호에 개시되어 있다. 상기 특허원에서 개시된 바, 아세트산은 아세트산 메틸, 할로겐화 메틸, 특히 요오드화 메틸, 및 촉매적 유효 농도로 존재하는 로둠을 포함하는 반응 매질중의 메탄올로부터 생성된다. 상기의 발명은 주로 촉매 안정성 및 카보닐화 반응기의 생산성이 촉매적 유효량의 로둠, 적어도 한정농도의 물, 아세트산 메틸, 및 요오드화 메틸과 함께 요오드화 메틸 또는 다른 유기 요오드화물로서 존재하는 요오드화물 함량에 대하여 특정한 농도의 요오드화 이온을 반응매질에 유지시킴으로써 반응매질 내에서 매우 낮은 물 농도, 즉 10중량% 이하에서도 (약 14중량% 또는 15중량% 물을 유지하는 일반적인 공업적 실행에도 불구하고) 의외로 높은 수준으로 유지될 수 있다는 발견에 근거한 것이다. 요오드화 이온은 단순염으로서 존재하고, 요오드화 리튬이 적절하다. 상기 출원은 아세트산 메틸과 요오드화염의 농도가 특히 반응기의 낮은 물농도에서 아세트산을 생성하는 메탄올의 카보닐화 속도에 영향을 미치는 중요한 매개변수임을 교시한다. 비교적 높은 농도의 아세트산 메틸과 요오드화염을 사용함으로써, 액체 반응 매질이 약 0.1중량% 만큼 낮은, 대체로 물의 한정 농도로 간단히 정의될 수 있도록 낮은 농도로 물을 함유할 때에도 놀라운 정도의 촉매 안정성 및 반응기 생산성을 얻는다. 더욱이, 사용되는 반응매질은, 특히 아세트산 생성물을 회수하기 위한 종류로 인해, 반응용기내에 유지되는 환경에서 로둠에 대해 안정화 효과를 갖는 리간드인 일산화탄소가 촉매로부터 제거되기 쉬운 방법의 생성물 회수단계동안에, 로둠 촉매의 안정성, 즉 촉매 침전에 대한 저항성을 개선시킨다. 미합중국 특허출원 제870,267호는 본원에 참고로 인용되어 있다.

메탄올의 카보닐화에 의해 형성된 아세트산은 일련의 증류에 의한 것과 같은 통상의 방법에 의해서 고순도 생성물로 전환된다.

전술한 방법에 의한 아세트산의 제조동안 조(粗) 생성물에서 발견된 일군의 불순물은 카보닐화 방법에서 제조된 알칸이다. 이 알칸의 형성은 프라이스(Price)에 의해 인지되었다. 미합중국 특허 제4,102,922호에 기재되고 특허 청구된 그의 발명은 촉매 제거 후에 알칸으로부터 반응의 산성 생성물을 스트리핑하여 알칸을 제거함을 포함한다. 반응 혼합물은 생성물이 증발되어 촉매 잔류물로부터 제거되는, 플래쉬 보일러(flasher)로서 명명되는 압력 강하 용기로 옮겨진다. 촉매를 반응기로 재순환시킨다. 요오드화 메틸, 물, 아세트산 및 알칸을 함유하는 플래쉬 처리된 생성물을 분할기로 공급하고 적어도 두 개의 액상, 즉 반응기로 복귀되는 아세트산과 물을 함유하는 첫번째 상 및 여기에서 무거운 상으로 명명되는 두번째 상으로 분리되도록 한다. 알칸을 제거하기 위해서, 분할기 컬럼으로부터의 무거운 상의 슬립스트림(slipstream)을 스트리핑 기체로서 일산화탄소를 사용하여 스트리핑하여, 이후의 증류에 의해 저부 스트림으로서 알칸을 제거한다.

본 발명자들은 종래 기술의 실행에 의해서 보통 폐기되어지는 무거운 상으로부터 아세트산을 회수하는 의외의 이익을 갖는, 프라이스의 방법에 따라 알칸을 제거할 수 있는 방법을 발견하였다.

본 발명의 바람직한 실시태양에서, 반응 시스템에서 물균형이 유지되는, 소량의 물 조건에서 알칸을 제거하는 방법을 발견하였다.

본 발명의 방법은 아세트산 반응물로 부터 알칸을 제거하여, VIII족 금속 카보닐화 촉매의 존재하에 메

탄올, 디메틸에테르, 아세트산 메틸, 또는 이의 혼합물의 카보닐화에 의해 형성된 아세트산을 더욱 용이하게 정제하고 아세트산을 회수하는 신규의 방법에 관한 것이다. 상기 카보닐화 반응은 미합중국 특허 제3,769,329호에 개시된 바와 같은 유기 할라이드 등의 할라이드 촉진제의 존재하, 또는 촉매 용액이 VIII족 금속 촉매 및 유기 할라이드 촉진제 뿐 아니라 부가의 요오드화염을 함유하는 전술한 미합중국 특허출원 제870,267호에서 개시된 바와 같은 소량의 물 조건하에서의 일산화탄소와의 촉매 반응을 포함한다. 상기 방법들에서, 메탄올, 디메틸에테르, 아세트산 메틸, 또는 이의 혼합물의 공급물은 액상 카보닐화 반응기에서 카보닐화된다. 생성물의 분리는, 촉매 용액이 기저스트림으로서 회수되어 반응기로 재순환되는 플래쉬 보일러로 반응기의 내용물을 직송시키는 한편, 요오드화 메틸, 아세트산 메틸, 및 물과 함께 주로 생성물 아세트산을 포함하는 오버헤드를 요오드화 메틸-아세트산 분할기 컬럼으로 직송시킴으로써 달성된다. 분할기 컬럼으로부터의 오버헤드는 주로 유기 요오드화물 및 아세트산 메틸을 포함하는 반면, 분할기 컬럼의 기저 또는 측면 스트림으로부터는 보통 증류를 종결시킴으로써 부가적인 정제로 직송되는 아세트산 생성물이 배출된다. 본 발명의 방법에 의해서 제거되는 대부분의 알칸을 함유하는 것은 이 오버헤드 부분인, 무거운 상이다. 본 발명의 방법에 따라서, 분할기 컬럼 오버헤드로부터의 무거운 상은 약 0.5 내지 약 5의 환류비로 환류컬럼에서 증류된다. 요오드화 메틸, 아세트산 메틸 및 카보닐 불순물을 함유하는, 이 환류컬럼으로부터의 오버헤드는 제거되어 반응기로 복귀될 수 있거나, 부가적으로 처리되어 카르보닐 불순물이 제거될 수 있다. 이 컬럼으로부터의 잔류물은 상들이 물의 첨가에 의해 분리되도록 하는 경사분리기로 보낸다. 실질적으로 물과 아세트산인 기부상은 반응기로 복귀된다. 실질적으로 전부 알칸인 상부상은 폐기하고 폐기를 위해 소각로 등에 공급물로서 사용될 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시태양에서 부가적으로 정제 트레인내에서 보다 후반인 아세트산 건조 컬럼으로부터의 오버헤드의 슬립스트림을 첨가함으로써 상을 분리시킨다. 이 재순환되는 건조 컬럼의 수성 오버헤드의 사용에 의해서 반응물내 물균형이 유지된다. 이것은 높은 물함량, 즉, 14 내지 15중량%에서의 반응에서 극히 유익하나 낮은 물농도에서는 훨씬 더 중요하다.

본 발명의 정제방법은 로동같은 VIII족 금속 촉매 및 요오드화물 촉진제의 존재하에서 메탄올, 디메틸 에테르, 아세트산 메틸 및 이의 혼합물을 아세트산으로 카보닐화시키는데 사용되는 임의의 방법에서 유용하다. 특히 유용한 방법은 전술한 미합중국 특허출원 제870,267호에서 예시된 바와 같이 메탄올의 아세트산으로의 소량의 물의 로동 촉매 카보닐화이다. 일반적으로, 촉매 시스템의 로동성분은 배위화합물의 리간드중 적어도 하나를 제공하는 할로겐 성분과 로동의 배위 화합물 형태로 존재하는 것으로 생각된다. 로동과 할로겐의 배위뿐 아니라, 일산화탄소 리간드도 로동과의 배위 화합물 또는 착체를 형성하는 것으로 생각된다. 촉매 시스템의 로동성분은, 로동이 로동 금속, 로동염 및 산화물, 유기 로동 화합물, 로동의 배위 화합물 등의 형태인 반응대역으로 로동을 도입함으로써 제공될 수 있다.

촉매시스템의 할로겐 촉진 성분은 유기 할라이드를 포함하는 할로겐 화합물로 구성된다. 따라서, 알킬, 아릴, 및 치환된 알킬 또는 아릴 할라이드가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 할라이드 촉진제가, 알킬 라디칼이 카보닐화되는 공급 알코올의 알킬 라디칼에 해당하는 알킬 할라이드의 형태로 존재한다. 따라서, 메탄올의 아세트산으로의 카보닐화에서, 할라이드 촉진제는 할로겐화 메틸, 보다 바람직하게는 요오드화 메틸을 포함할 것이다.

사용되는 액체 반응매질은 촉매 시스템과 상용성인 임의의 용매를 포함할 수 있고 순수한 알코올, 또는 알코올 공급원료의 혼합물 및/또는 목적하는 카복실산 및/또는 이들 두 화합물의 에스테르를 포함할 수 있다. 소량의 물 카보닐화 방법에 바람직한 용매 및 액체 반응매질은 카복실산 생성물을 포함한다. 따라서, 메탄올의 아세트산으로의 카보닐화에서, 적절한 용매는 아세트산이다.

본 발명에 상술된 유형의 로동-촉매되는 카보닐화 반응에서, 물의 첨가는 반응속도에 유리한 영향을 미친다(미합중국 특허 제3,769,329호). 그러므로, 상업적 작업은 14 중량% 이상의 물농도에서 실행한다(EP 055618). 따라서, 상기의 높은 수준의 물농도로 얻은 반응속도와 실질적으로 동일하거나 그 이상인 반응 속도가 14 중량% 미만 및 0.1중량% 만큼 낮은 물농도로 달성될 수 있음은 상당히 의외이다.

아세트산 제조에 가장 유용한 카보닐화 방법에 따라서, 아세트산 메틸 및, 요오드화 메틸 또는 다른 유기 요오드화물 같은 촉진제로서 존재하는 요오드화물에 더하여 부가의 요오드화물을 반응매질에 포함시킴으로써 낮은 물농도에서도 목적하는 반응속도가 얻어진다. 부가의 요오드화물 촉진제는 요오드화염이고, 요오드화리튬이 적절하다. 낮은 물 농도하에서, 아세트산 메틸 및 요오드화 리튬은, 이들 각 성분이 비교적 높은 농도로 존재할 때에만 속도 촉진제로서 작용하고, 이들 두 성분이 동시에 존재할 때 촉진이 더 큰 것으로 밝혀졌다. 이것은 통상적으로 양도된 미합중국 특허출원 제870,267호의 개시내용 이전의 종래 기술에서는 알려지지 않았다. 바람직한 카보닐화 반응 시스템의 반응 매질에서 사용되는 요오드화리튬의 농도는 이 종류의 반응 시스템에서 할라이드염의 사용을 거의 다루고 있지 않은 종래 기술과 비교할 때 상당히 높으리라고 생각된다.

메탄올의 아세트산 생성물로의 카보닐화 반응은 카보닐화 생성물을 제조하기에 적당한 온도 및 압력 조건에서 로동 촉매, 요오드화메틸 촉진 성분, 아세트산메틸, 및 부가의 가용성 요오드화염 촉진제를 함유하는 액체 반응매질을 통해 폭기되는 기상의 일산화탄소와 액상으로 존재하는 메탄올 공급물을 긴밀히 접촉시켜 수행할 수 있다. 중요한 것은 촉매 시스템중 요오드화 이온의 농도이지 요오드화물과 결합되는 양이온이 아니며, 요오드화물의 주어진 물농도에서 양이온의 성질은 요오드화물 농도의 영향만큼 중요하지 않음을 일반적으로 알 것이다. 임의의 요오드화 금속염 또는 임의의 유기 양이온의 임의의 요오드화염이 반응 매질에서 충분히 가용성이어서 요오드화물의 원하는 수준을 제공하는 경우, 이들 염을 사용할 수 있다. 요오드화염은 유기 양이온의 사차염 또는 무기 양이온의 요오드화염일 수 있다. 바람직하게는, CRC Press 에 의해 출판된 화학 및 물리학 핸드북(Cleveland, Ohio, 1975-76, 56판)에 기재되어 있는 주기율표의 Ia족 및 IIa족 금속으로 구성되는 군의 일원의 요오드화물이다. 특히, 알칼리 금속 요오드화물이 유용하고, 요오드화리튬이 바람직하다. 본 발명에서 가장 유용한 소량의 물 카보닐화에서, 유기 요오드화물 촉진제에 더하여 부가되는 요오드화물은 약 2 내지 약 20중량%, 바람직하게는 5 내지 15중량%의 양으로 촉매용액에 존재하고, 아세트산 메틸은 약 0.5 내지 약 30중량%, 바람직하게는 2 내지

5중량%의 양으로 존재하고, 요오드화 메틸은 약 5 내지 약 20중량%, 바람직하게는 10 내지 16중량%, 가장 바람직하게는 12 내지 15중량%의 양으로 존재한다. 로동 촉매는 200 내지 1000, 바람직하게는 300 내지 600ppm의 양으로 존재한다.

카보닐화에 대표적인 반응온도는 약 150 내지 250°C이고, 약 180 내지 220°C의 온도범위가 바람직한 범위이다. 반응기에서 일산화탄소의 분압은 광범위하게 달라질 수 있으나, 대표적으로 약 2 내지 30기압, 바람직하게는 약 3 내지 10 기압이다. 부산물의 분압 및 함유된 액체의 증기압 때문에, 전체의 반응기 압력은 약 15 내지 40기압 범위일 것이다.

요오드화물-촉진된 로동으로 촉매되는 메탄올의 아세트산으로의 카보닐화에 사용될 수 있는 대표적인 반응 및 아세트산 회수 시스템은 제1도에 도시되어 있으며, 액상 카보닐화 반응기(10), 플래쉬 보일러(12), 및 요오드화 메틸-아세트산 분할기 컬럼(14)으로 구성된다. 카보닐화 반응기(10)는 전형적으로 반응 액체 함량이 일정한 수준으로 자동 유지되는 교반되는 오토클레이브이다. 이 반응기에 신선한 메탄올, 반응매질에서 적어도 한정 농도의 물을 유지하는데 필요한 총분량의 물, 플래쉬 보일러 기저로부터의 재순환되는 촉매용액, 재순환되는 요오드화 메틸 및 아세트산 메틸상, 및 요오드화 메틸-아세트산 분할기 컬럼(14)의 오버헤드로부터의 수성 아세트산상이 연속적으로 도입된다. 조아세트산을 회수하고 촉매 용액, 요오드화메틸 및 아세트산 메틸을 반응기로 재순환시키기 위한 수단을 제공한다면 다른 종류 시스템도 사용될 수 있다. 바람직한 방법에서, 일산화탄소는 내용물을 교반하기 위해 사용되는 교반기 바로 아래의 카보닐화 반응기(10)내로 연속적으로 도입된다. 기체 공급물은, 물론, 이 수단에 의해서 반응 액체를 통해 완전히 분산된다. 기상 퍼지 스트림을 반응기로부터 배기시켜 기상 부산물 축적을 방지하고 주어진 전체의 반응기 압력에서 고정된 일산화탄소 분압을 유지한다. 반응기의 온도는 자동적으로 조절되고, 일산화탄소 공급물은 원하는 전체 반응기 압력을 유지하기에 충분한 속도로 도입된다.

액체 생성물은 카보닐화 반응기(10)내에서 일정한 수준을 유지하기에 충분한 속도로 배출되어 라인(11)을 경유하여 플래쉬보일러(12)로 도입된다. 플래쉬보일러(12)에서 촉매용액은 기저스트림(13)(보다 적은 양의 아세트산메틸, 요오드화메틸 및 물과 함께 로동 및 요오드화물을 함유하는 과반량의 아세트산)으로서 배출되는 한편, 플래쉬보일러의 오버헤드(15)는 요오드화메틸, 아세트산 메틸, 및 물과 함께 생성물 아세트산을 주로 포함한다. 메탄, 수소, 및 이산화탄소 같은 기상 부산물과 함께 일산화탄소의 일부가 플래쉬 보일러의 상부를 빠져나간다.

기저부에 가까운 요오드화 메틸-아세트산 분할기 컬럼(14)의 측면으로부터 배출된 생성물 아세트산(이것은 또한 기저스트림으로서 배출될 수도 있다)은 가장 바람직하게는, 증류를 포함하는 당분야의 당업자에게 명백한 방법에 의해서 원하는 대로 물을 제거하는 것과 같은 최종정제를 위해 라인(17)을 경유하여 직송된다. 주로 요오드화메틸 및 아세트산 메틸과 약간의 물 및 아세트산을 포함하는 요오드화 메틸-아세트산 분할기로부터의 오버헤드(20)는 라인(21)을 경유하여 카보닐화 반응기(10)로 재순환된다. 오버헤드(20)가 응축될 때, 충분한 물이 존재하면 그것은 전형적으로 두 개의 액상으로 분할된다. 무거운 상(30)은 알칸 및 카보닐 불순물뿐 아니라 주로 요오드화 메틸과 약간의 아세트산 메틸 및 아세트산으로 구성된다. 가벼운 상(32)은 주로 물 및 아세트산과 약간의 아세트산 메틸로 구성된다. 요오드화메틸-아세트산 분할기로부터 오버헤드의 무거운 상(30)은 본 발명에 따라 처리되거나 또는 이들 스트림은 요오드화 메틸, 아세트산 메틸, 물, 및 다른 불순물들을 함유하는 부가적인 정제공정으로부터의 재순환 생성물과 합쳐져서 본 발명에 따라 처리될 수 있는 재순환물(21)이 될 수 있다.

상기 인용문헌중 프라이스의 카보닐화 방법에 따라서, 오버헤드(21)에 축적되는 알칸 불순물들은 이 스트림으로부터 제거되어 반응기에서 알칸의 실질적인 축적을 방지하여, 아세트산 생성물의 품질을 개선시키는 것으로 밝혀졌다. 프라이스에 따르면, 알칸 제거는 일산화탄소 스트림을 사용하여 스트림(21)으로부터 상기 물질을 스트리핑함으로써 달성된다. 이 방법으로부터의 잔류물은 하기에 나타난 비교실시예에서 보는 바와 같이 냉각시 두 상으로 분리된다. 최하층은 아세트산, 프로피온산 및 물을 과반량으로 함유하는 한편, 최상층은 알칸 및 요오드화 알킬을 함유한다. 환류비가 약 0.5 내지 약 5, 바람직하게는 약 1 내지 약 3인 환류컬럼에서 간단한 증류로서 분리시키고 컬럼으로부터의 기부물질이 경사분리기를 통과하는 경우, 잔류물은 두 상으로 분리되지 않는다. 부가의 물을 첨가하면 두 상으로의 분리가 일어나고, 프라이스 방법과 비교하여 나타난 것보다 상층으로 분배되는 보다 많은 알칸 및 수성의 하층으로 분배되는 보다 많은 산으로 분리가 진행된다. 이 증진된 분리는 부가의 회수가능한 아세트산을 함유하는 최하 수성상을 제공한다. 이 아세트산은 프라이스 방법에 따라서 시스템내로 손실되는 대신 반응기로 가장 유리하게 재순환될 수 있다.

바람직한 실시태양에서, 분리를 위한 물은 정제 트레인에서 아세트산 건조 컬럼인, 후속 증결 컬럼으로부터 유래된다. 바람직한 실시태양에 따라서 과반량의 물, 및 약간의 아세트산, 요오드화메틸 및 아세트산 메틸을 함유하는 건조컬럼의 오버헤드로부터의 슬립스트림을 증류시킴으로써 반응기로 재순환되는, 요오드화 메틸 및 아세트산 메틸 같은 가벼운 유기성분을 제거하여, 환류탑으로부터의 기부 물질 분리를 증진시키기 위해 사용되는 약간의 아세트산 및 물을 남긴다.

제2도에서 나타난 본 방법의 첫 번째 단계에서, 알칸 및 카보닐 불순물을 함유하는 무거운 상 스트림(30)은 스트림(42, 43)을 통해 약 1 내지 약 3의 환류비가 유지되는 환류컬럼(40)으로 들어간다. 오버헤드 스트림은 반응기(10)로 재순환되거나 또는 카보닐 불순물을 제거하기 위해 예컨대 동시계류중인 미합중국 특허출원 제07/615,666호의 방법에 따라서 부가적으로 처리된 후 반응기(10)로 재순환된다.

컬럼(40)으로부터의 잔류물은 스트림(44)으로서 경사분리기(45)로 들어간다. 수성 스트림(46) 또한 스트림(44)을 통해 경사분리기로 첨가되어 잔류물을 두 개의 상으로 분리시킨다. 스트림(47)으로서 상부의 유기상은 환경적으로 건전한 방법으로 폐기되는 알칸을 함유하고, 스트림(48)으로서 하부의 수성상은 반응기(10)로 재순환되는 물 및 아세트산을 함유한다.

바람직한 실시태양에서, 부가적인 정제 트레인의 건조컬럼으로부터의 수성 슬립스트림인 스트림(60)은 컬럼(61)에서 증류된다. 요오드화메틸 및 아세트산메틸을 함유하는 컬럼(61)으로부터의 오버헤드는 스

트림(62)을 통해 반응기(10)로 재순환된다. 부가적인 물을 외부에서 첨가하는 대신 환류 컬럼(40)으로부터 잔류물인 스트림(44)과 스트림(46)을 합함으로써 수성 잔류물이 스트림(46)을 통해 경사분리기(45)로 공급된다. 다르게는, 경사분리기에서 상의 효과적인 분리를 일으키기에 가장 유리한 경사분리기 측면 지점에서 스트림(46)을 경사분리기(45)로 직접 보낼 수 있다. 외부에서 가해지는 물 대신에 건조 컬럼으로부터의 물을 경사분리기로 첨가하는 방법의 잇점은 최종적으로 반응 시스템으로부터 제거되어야 하는 물의 양을 최소화하는 것이다.

[비교 실시예 1]

미합중국 특허출원 제870,267호의 방법에 따라 작동하는 아세트산 제조 공장의 프라이스 방법으로 작동되는 알칸 스트리핑 컬럼으로부터의 잔류물을 두 개의 상으로 분리시켰다. 상들을 다른 언급이 없으면 중량%로 표시된 조성으로 분석하였다.

[표 1]

성분	상부	하부	합쳐진 조성
알칸	90.8	11.0	43.0
아세트산	9.0	88.4	56.6
프로피온산	0.05	0.1	0.1
물	0.05	0.3	0.2
기타	0.1	0.2	0.2
전체의 요소드화물(ppm)	1480	430	850

[실시예 1]

상기와 동일한 물질의 시료를 동부피의 물과 잘 혼합하고 층으로 분리시켰다. 지적된 것을 제외하고는 중량%로 나타낸 조성으로 층들을 분석하였다.

[표 2]

성분	상부	하부	합쳐진 조성
알칸	98.5	0.1	45.4
아세트산	0.4	46.5	53.6
프로피온산	0.02	0.2	0.4
물	0.5 미만	53.0	0.3
기타	0.2	0.2	0.3
전체의 요소드화물(ppm)	2020	10 미만	930

[비교 실시예 2]

[종래 기술에 따른 작동]

미합중국 특허 제4,102,922호에서 프라이스에 의해 기재된 방법으로 작동하는 상업적인 아세트산 공장으로부터 시료를 얻었고, 스트리핑 작동으로부터의 공급스트림 및 잔류물을 분석하였다. 결과는 하기와 같았다: (ppm으로 언급되지 않으면 모든 숫자는 중량%이다)

[표 3]

성분	공급물	잔류물
요오드화 메틸	82.4	0.61(MeI + MeOAc)
아세트산 메틸	9.7	
아세트알데히드	0.210	5.6ppm.
메탄올	0.170	54ppm.
부티르알데히드	0.038	62ppm.
요오드화 에틸	0.250	143ppm.
2-에틸 크로톤알데히드	10ppm 미만	7.1ppm.

[실시에 2]

[컬럼(40)의 환류 작동]

컬럼(40)의 모의 실험은 비교 실시예 2에서와 동일한 공급물질을 사용하여 하기 방식으로 작동하였다:

[표 4]

환류비 : 2

오버헤드 대 공급물 비: 0.93

압력 : 1 기압

온도 : 기부에서 102.3℃

상부에서 41.4℃

공급물, 오버헤드, 및 잔류물을 분석하였으며, 결과는 하기와 같았다: (모든 성분은 다른 언급이 없으면 중량%였다)

[표 5]

성분	공급물	오버헤드	잔류물
요오드화 메틸	82.4	90.4	200ppm 미만 (MeI + MeOAc)
아세트산 메틸	9.7	8.9	-
아세트알데히드	0.210	0.195	-
메탄올	0.170	0.190	-
부티르알데히드	0.038	측정안됨	-
요오드화 에틸	0.250	100ppm 미만	3.7
크로톤알데히드	7ppm	측정안됨	-
알칸	2.0	100ppm 미만	21.2
물	0.4	0.08	0.12
2-에틸 크로톤알데히드	10ppm 미만	측정안됨	-

(57) 청구의 범위

청구항 1

메탄올, 디메틸 에테르, 또는 아세트산 메틸로 구성되는 군중 하나 이상의 화합물을 카보닐화하여 아세트산을 만드는 방법으로서, 이때, (1) VIII족 금속 카보닐화 촉매 및 요오드화 메틸을 함유하는 반응매질에서 상기 메탄올, 디메틸 에테르, 또는 아세트산 메틸을 카보닐화시키고, (2) 상기 카보닐화 생성물을 상기 아세트산, 미반응된 디메틸 에테르 또는 아세트산 메틸, 요오드화 메틸, 알칸 및 카보닐 불순물을 함유하는 휘발성 상 및 상기 VIII족 금속 촉매를 포함하는 덜 휘발성인 상으로 분리시키고, (3) 상기 휘발성 상을 증류시켜 아세트산, 및 미반응 메탄올, 디메틸 에테르 또는 아세트산 메틸, 요오드화 메틸, 알칸 및 카보닐 불순물을 함유하는 오버헤드를 얻고, (4) 나아가 상기 오버헤드를 보다 휘발성인 성분과 덜 휘발성인 성분으로 분리하는 방법에 있어서, (a) 휘발성 성분을 환류컬럼에서 환류시킴으로써 상기 분리를 수행하고, (b) 상기 환류컬럼에서 환류비 약 0.5 내지 약 5를 제공하고, (c) 추가적인 처리를 위해 휘발성 부분을 제거하고, (d) 물의 첨가에 의해서 잔류물을 두 층으로 분리하고, (e) 수성층을 반응기로 재순환시킴을 개선점으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 첨가되는 물을, 아세트산 정제의 건조컬럼으로부터 제거된 물로서 얻는 방법.

청구항 3

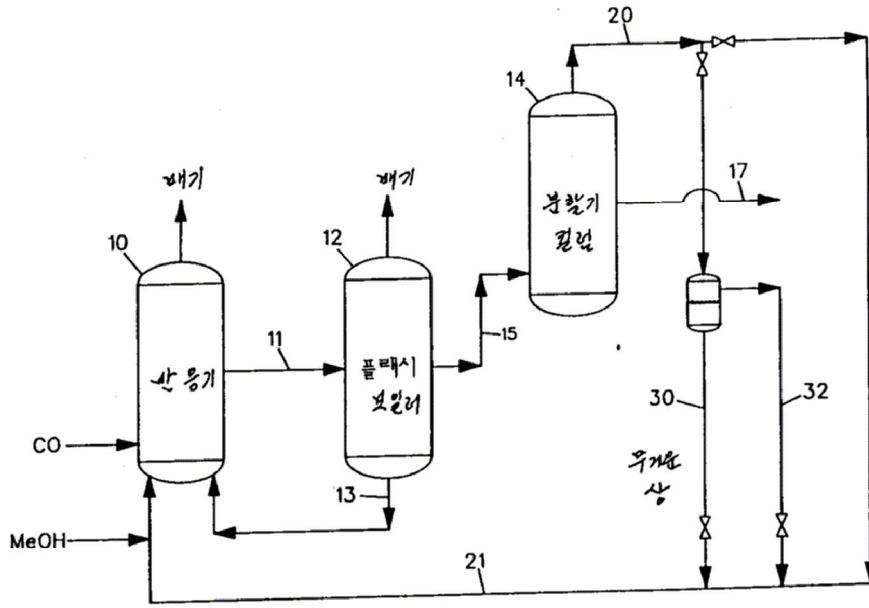
제2항에 있어서, 건조컬럼으로부터 오는 첨가되는 물로서 사용하기 전에 그로부터 유기성분을 스트리핑하여 추가로 정제하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 환류비가 약 1 내지 약 3인 방법.

도면

도면1



도면2

