



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

(45) 공고일자 2012년11월12일  
 (11) 등록번호 10-1200634  
 (24) 등록일자 2012년11월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C07C 51/42* (2006.01) *C07C 51/44* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2006-7017659  
 (22) 출원일자(국제) 2005년02월24일  
 심사청구일자 2009년08월21일  
 (85) 번역문제출일자 2006년08월31일  
 (65) 공개번호 10-2006-0129426  
 (43) 공개일자 2006년12월15일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2005/005787  
 (87) 국제공개번호 WO 2005/087698  
 국제공개일자 2005년09월22일  
 (30) 우선권주장  
 10/708,422 2004년03월02일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP평성08067650 A  
 EP0687662 A  
 EP0665210 A  
 전체 청구항 수 : 총 16 항

(73) 특허권자  
**셀라니즈 인터내셔널 코퍼레이션**  
 미국 텍사스 75039 어빙 스위트 900엔 웨스트 라스 콜리나스 블러바드 222  
 (72) 발명자  
**트루바 데이빗 에이**  
 미국 텍사스주 77062 휴스톤 탈로우 포인트 코트 14134  
**쿨카르니 쉬리칸트 유**  
 미국 텍사스주 77062 휴스톤 다이아몬드 브룩 드라이브 2110  
 (74) 대리인  
**제일특허법인**

심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 **메탄올 카보닐화 공정으로부터 피망가네이트 환원 화합물의 제거 공정에 대한 조절 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 아세트산을 제조하기 위한 메탄올 카보닐화 공정에서 공정 스트림으로부터 피망가네이트 환원 화합물을 제거하기 위한 분리 공정의 조절 방법을 개시하며, 이때 상기 방법은 아세트알데하이드 및 메틸 요오다이드를 함유하는 스트림의 밀도를 측정하고, 임의로 상기 스트림 중의 아세트알데하이드 및 메틸 요오다이드의 상대적인 농도를 계산하고, 상기 측정된 밀도 또는 이로부터 계산된 하나 이상의 상대적인 농도를 기준으로 증류 또는 추출 공정 매개변수들을 조절하는 단계들을 포함한다.

[대표도]

도 5

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

증류에 의해 메틸 요오다이드로부터 아세트알데하이드를 분리시키는 방법으로서,

증류 장치에서 메틸 요오다이드 및 아세트알데하이드를 포함하는 혼합물을 증류시켜 오버헤드 및 잔류물을 생성시키는 단계;

상기 오버헤드의 밀도를 측정하는 단계; 및

가열 속도, 컬럼 압력, 공급물 조성, 환류물 조성 및 환류 비로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 증류 장치와 관련된 하나 이상의 공정 변수를 상기 측정된 밀도 또는 이로부터 계산된 상대적인 농도에 응답하여 조절하는 단계

를 포함하는 방법.

**청구항 2**

메틸 요오다이드로부터 아세트알데하이드를 분리시키는 방법으로서,

증류 장치에서 메틸 요오다이드 및 아세트알데하이드를 포함하는 혼합물을 증류시켜 오버헤드 및 잔류물을 생성시키는 단계;

상기 오버헤드를 물에 의해 추출하여 수성 추출물 및 라피네이트를 제공하는 단계;

상기 오버헤드, 상기 추출물 및 상기 라피네이트 중 하나 이상의 밀도를 측정하는 단계; 및

상기 증류 장치의 가열 속도, 상기 증류 장치에서의 컬럼 압력, 상기 증류 장치로의 공급물 또는 환류물의 조성, 상기 증류 장치에서의 환류 비, 상기 추출 단계로의 물 공급 속도 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 상기 증류 장치 또는 상기 추출 단계와 관련된 하나 이상의 공정 변수를 상기 측정된 밀도 또는 이로부터 계산된 상대적인 농도에 응답하여 조절하는 단계

를 포함하는 방법.

**청구항 3**

제 2 항에 있어서,

상기 오버헤드의 밀도를 측정하고, 상기 가열 속도 또는 환류 비를 상기 밀도 또는 이로부터 계산된 농도에 응답하여 조절하는 방법.

**청구항 4**

제 2 항에 있어서,

상기 오버헤드의 밀도를 측정하고, 상기 가열 속도를 상기 밀도 또는 이로부터 계산된 농도에 응답하여 조절하는 방법.

**청구항 5**

제 2 항에 있어서,

상기 추출물의 밀도를 측정하고, 상기 추출 단계로의 물 공급 속도를 상기 밀도 또는 이로부터 계산된 농도에 응답하여 조절하는 방법.

**청구항 6**

제 2 항에 있어서,

상기 라피네이트의 밀도를 측정하고, 상기 추출 단계로의 물 공급 속도를 상기 밀도 또는 이로부터 계산된 농도에 응답하여 조절하는 방법.

**청구항 7**

아세트산의 제조 방법으로서,

축매의 존재 하에 물, 메틸 요오다이드 및 메틸 아세테이트를 포함하는 반응 매질 중에서 메탄올을 일산화 탄소와 반응시키는 단계;

상기 반응의 생성물을 아세트산을 포함하는 휘발성 생성물 상 및 덜 휘발성인 상으로 분리시키는 단계;

증류 장치에서 상기 휘발성 상을 증류시켜 정제된 아세트산 생성물, 및 메틸 요오다이드 및 아세트알데하이드를 포함하는 제 1 오버헤드를 생성시키는 단계;

상기 제 1 오버헤드의 적어도 일부를 응축시키는 단계;

상기 응축된 제 1 오버헤드의 밀도를 측정하는 단계; 및

상기 휘발성 상의 증류와 관련된 하나 이상의 공정 조절 매개변수를 상기 측정된 밀도 또는 이로부터 계산된 농도에 응답하여 조절하는 단계

를 포함하며,

상기 하나 이상의 공정 조절 매개변수가 상기 증류 장치의 가열 속도, 상기 증류 장치에서 컬럼으로의 공급물 또는 환류물의 조성, 상기 증류 장치에서의 환류 비, 상기 증류 장치에서의 컬럼 압력 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 방법.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서,

상기 정제된 아세트산 생성물이 중량 기준으로 400 ppm 미만의 프로피온산을 함유하는 방법.

**청구항 9**

제 8 항에 있어서,

상기 정제된 아세트산 생성물이 중량 기준으로 250 ppm 미만의 프로피온산을 함유하는 방법.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

제 7 항에 있어서,

상기 증류 단계가 2 단계 이상의 연속적인 증류를 포함하고, 상기 증류들 중 하나로부터의 잔류물의 적어도 일부를 상기 증류들 중 또 다른 증류에서 환류 스트림으로서 공급하는 단계를 추가로 포함하며, 상기 환류물로서 공급된 상기 잔류물의 비율을 상기 측정된 밀도 또는 이로부터 계산된 농도에 응답하여 조절하는 방법.

**청구항 12**

제 7 항에 있어서,

상기 응축된 제 1 오버헤드를 물에 의해 추출하여 메틸 요오다이드를 포함하는 라피네이트를 생성시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,

상기 추출 단계와 관련된 물의 유속을 상기 측정된 밀도 또는 이로부터 계산된 농도에 응답하여 조절하는 방법.

**청구항 14**

제 12 항에 있어서,

상기 라피네이트의 적어도 일부를 상기 증류 장치와 관련된 공급물 또는 오버헤드 스트립과 혼합함을 추가로 포함하고, 상기 공급물 또는 오버헤드 스트립과 혼합된 상기 라피네이트의 분획을 상기 측정된 밀도 또는 이로부터 계산된 농도에 응답하여 조절하는 방법.

**청구항 15**

아세트산의 제조 방법으로서,

촉매의 존재 하에 물 및 메틸 요오다이드를 포함하는 반응 매질 중에서 메탄올을 일산화 탄소와 반응시키는 단계;

상기 반응 매질의 액체-증기 분리를 수행하여 아세트산, 메틸 요오다이드, 아세트알데하이드 및 물을 포함하는 증기 상 및 액체 상을 제공하는 단계;

증류 장치에서 상기 증기 상을 증류시켜 정제된 아세트산 생성물, 및 아세트알데하이드 및 메틸 요오다이드를 포함하는 적어도 제 1 오버헤드를 생성시키는 단계;

상기 제 1 오버헤드를 응축시키는 단계;

상기 제 1 오버헤드를 물에 의해 추출하여 메틸 요오다이드를 포함하는 라피네이트 및 수성 추출물을 생성시키는 단계;

상기 제 1 오버헤드, 상기 라피네이트 및 상기 수성 추출물로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나 이상의 스트립의 밀도를 측정하는 단계; 및

상기 증기 상의 증류 또는 상기 제 1 오버헤드의 추출과 관련된 하나 이상의 공정 조절 매개변수를 상기 측정된 밀도 또는 이로부터 계산된 농도에 응답하여 조절하는 단계

를 포함하며,

상기 하나 이상의 공정 조절 매개변수가 상기 증류 장치의 가열 속도, 상기 증류 장치에서 컬럼과 관련된 공급물 또는 환류 스트립의 조성, 상기 증류 장치에서의 환류 비, 상기 증류 장치에서의 압력, 상기 추출 단계로의 물 공급 속도 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택되는 방법.

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

제 15 항에 있어서,

상기 아세트산 생성물 중의 프로피온산의 농도를 중량 기준으로 400 ppm 미만으로 유지시킴을 추가로 포함하는 방법.

**청구항 18**

제 17 항에 있어서,

상기 아세트산 생성물 중의 프로피온산의 농도를 중량 기준으로 250 ppm 미만으로 유지시킴을 추가로 포함하는 방법.

**명세서**

**기술분야**

본 발명은 VIII 족 금속 카보닐화 촉매의 존재 하에서 메탄올의 카보닐화에 의해 형성된 퍼망가네이트 환원 화합물 및 알킬 요오다이드의 개선된 제거 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 상기 카보닐화 방법에 의해 아세트산이 형성되는 동안 중간 스트립으로부터 퍼망가네이트 환원 화합물 및 알킬 요오다이드의 전구

[0001]

체를 감소 및/또는 제거하기 위한 개선된 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0002] 현재 사용되는 아세트산의 합성 방법 중에서, 상업적으로 가장 유용한 것 중 하나는 1973년 10월 30일 자로 폴 리크(Paulik) 등에게 허여된 미국 특허 제 3,769,329 호에 교시된 바와 같은 일산화 탄소에 의한 메탄올의 촉매화된 카보닐화이다. 상기 카보닐화 촉매는, 액체 반응 매질 중에 용해되거나 또는 달리 분산되거나 또는 불활성 고체상에 지지된 로듐을, 메틸 요오다이드로 예시되는 할로겐 함유 촉매 촉진제와 함께 포함한다. 상기 로듐을 임의의 다수의 형태로 상기 반응 시스템에 도입시킬 수 있으며 활성 촉매 복합체 내에서 상기 로듐 잔기의 정확한 성질은 불명확하다. 마찬가지로, 상기 할라이드 촉진제의 성질은 중요하지 않다. 특허권자들은 매우 많은 수의 적합한 촉진제들을 개시하며, 이들 중 대부분은 유기 요오다이드이다. 가장 전형적이고 유용하게는, 상기 반응을 촉매가 용해된 액체 반응 매질을 통해 일산화 탄소 기체를 연속적으로 발포시킴으로써 수행한다.
- [0003] 로듐 촉매의 존재 하에서 알콜보다 하나 더 많은 탄소 원자를 갖는 카복실산을 생성시키기 위한 알콜의 카보닐화에 대한 종래 기술의 개선이 1991년 3월 19일자로 통상적으로 양도된 미국 특허 제 5,001,259 호; 1991년 6월 25일자 제 5,026,908 호; 및 1992년 9월 1일자 제 5,144,068 호; 및 1992년 7월 1일자로 공개된 유럽 특허 제 EP 0 161 874 B2 호에 개시되어 있다. 상기 중에 개시된 바와 같이, 아세트산은 메틸 아세테이트, 메틸 할라이드, 특히 메틸 요오다이드, 및 촉매 유효 농도로 존재하는 로듐을 함유하는 반응 매질 중의 메탄올로부터 생성된다. 이들 특허는 촉매 안정성 및 카보닐화 반응기의 생산성이, 반응 매질 중에서 촉매 유효량의 로듐 및 적어도 제한된 농도의 물과 함께, 메틸 요오다이드 또는 다른 유기 요오다이드로서 존재하는 요오다이드 함량보다 높은 특정 농도의 요오다이드 이온을 유지시킴으로써 상기 반응 매질 중의 매우 낮은 물 농도, 즉 4 중량% 이하의 물 농도에서도(일반적인 산업적 실시가 대략 14 내지 15 중량%의 물을 유지시킴에도 불구하고) 놀랍게도 높은 수준으로 유지될 수 있음을 개시한다. 상기 요오다이드 이온은 간단한 염으로서 존재하며, 리튬 요오다이드가 바람직하다. 상기 특허들은 메틸 아세테이트 및 요오다이드 염의 농도가 특히 낮은 반응기 물 농도에서 아세트산을 생성시키는 메탄올의 카보닐화 속도에 영향을 미치는 중요한 매개변수임을 교시한다. 상대적으로 높은 농도의 메틸 아세테이트 및 요오다이드 염을 사용함으로써, 액체 반응 매질이 약 0.1 중량% 정도로 낮은 농도(이는 넓게 물의 "제한된 농도"로서 간단히 한정할 수 있을 정도로 낮음)의 물을 함유하는 경우에도 놀라운 정도의 촉매 안정성과 반응기 생산성을 획득한다. 더욱 또한, 사용되는 반응 매질은 로듐 촉매의 안정성, 즉 특히 상기 방법의 생성물 회수 단계 중에 촉매 침전에 대한 내성을 개선시킨다. 이러한 단계에서, 아세트산 생성물을 회수하기 위한 증류는 상기 촉매로부터, 반응 용기 중에 유지된 환경에서 로듐에 대해 안정화 효과를 갖는 리간드인 일산화 탄소를 제거하는 경향이 있다. 미국 특허 제 5,001,259, 5,026,908 및 5,144,068 호는 본 발명에 참고로 인용되어 있다.
- [0004] 아세트산의 저 수분(low water) 카보닐화 제조 방법은 일산화 탄소, 수소 및 프로피온산과 같은 부산물을 감소시키지만, 일반적으로 미량으로 존재하는 다른 불순물들의 양이 또한 증가하며, 촉매를 개선시키거나 반응 조건을 변경시킴으로써 생산율을 증가시키고자 시도하는 경우 때때로 아세트산의 품질이 문제가 되는 것으로 밝혀졌다.
- [0005] 상기 미량 불순물들은 특히 이들이 반응 공정을 통해 재순환되는 경우 아세트산의 품질에 영향을 미친다. 아세트산의 퍼망가네이트 시간을 감소시키는 불순물은 카보닐 화합물 및 불포화된 카보닐 화합물을 포함한다. 본 발명에 사용된 바와 같은 "카보닐"이란 용어는 알데하이드 또는 케톤 작용기(불포화될 수도 되지 않을 수도 있다)를 함유하는 화합물을 의미한다. 카보닐화 방법에서 불순물에 대한 추가의 논의에 대해 문헌[Catalysis of Organic Reaction, 75, 369-380(1998)]을 참조하시오.
- [0006] 본 발명은 퍼망가네이트 환원 화합물(PRC), 예를 들어 아세트알데하이드, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 부티르알데하이드, 크로톤알데하이드, 2-에틸 크로톤알데하이드, 및 2-에틸 부티르알데하이드 등, 및 그의 알돌 축합 생성물의 감소 및/또는 제거에 관한 것이다. 본 발명은 또한 프로피온산의 감소를 유도한다.
- [0007] 상술한 카보닐 불순물, 예를 들어 아세트알데하이드를 요오다이드 촉매 촉진제와 반응시켜 다-탄소 알킬 요오다이드, 예를 들어 에틸 요오다이드, 부틸 요오다이드, 헥실 요오다이드 등을 형성시킬 수 있다. 아세트산 생성물 중의 상기 불순물은 소량조차도, 아세트산으로부터 가장 흔히 생성되는 생성물인 비닐 아세테이트의 생산에 사용되는 촉매의 작용을 억제시키는 경향이 있으므로, 상기 반응 생성물로부터 알킬 요오다이드를 제거하는 것이 바람직하다. 따라서 본 발명은 또한 알킬 요오다이드, 특히 C<sub>2-12</sub> 알킬 요오다이드 화합물의 제거에 관한 것

이다. 따라서, 많은 불순물들이 아세트알데하이드로부터 기원하기 때문에, 상기 방법에서 아세트알데하이드 및 알킬 요오다이드를 제거 또는 감소시키는 것이 1차적인 목적이다.

[0008] 불순물을 제거하는 통상적인 기법은 상기 아세트산 생성물을 산화제, 오존, 물, 메탄올, 황성탄, 아민 등에 의해 처리함을 포함하며, 상기 처리를 아세트산의 증류와 병행하거나 병행하지 않을 수도 있다. 가장 전형적인 정제 처리는 최종 생성물의 일련의 증류를 포함한다. 예를 들어 미국 특허 제 5,783,731 호에는 유기 스트림을 아민 화합물, 예를 들어 하이드록실아민(카보닐 화합물과 반응하여 옥심을 형성한다)으로 처리한 다음, 증류시켜 상기 옥심 반응 생성물로부터 정제된 유기 생성물을 분리시킴으로써 상기 유기 스트림으로부터 카보닐 불순물을 제거하는 것이 공지되어 있다. 그러나, 상기 최종 생성물의 추가적인 처리는 상기 공정에 비용을 가중시키며 상기 처리된 아세트산 생성물의 증류는 추가적인 불순물을 형성시킬 수 있다.

[0009] 비교적 고 순도의 아세트산을 수득하는 것은 가능하지만, 상술한 저 수분 카보닐화 방법 및 정제 처리에 의해 형성된 아세트산 생성물은 흔히 소량의 잔류 불순물의 존재에 기인하여 피망가네이트 시간이 다소 불충분한 채로 남아있다. 충분한 피망가네이트 시간은 중요한 상업적인 검사(상기 산 생성물은 다수의 용도에 적합하도록 충족되어야 한다)이기 때문에, 피망가네이트 시간을 감소시키는 불순물의 존재는 부적합하다. 더욱이, 상기 불순물들 중 일부는 아세트산 생성물의 비등점에 가까운 비등점을 갖기 때문에 증류에 의해 상기 아세트산으로부터 상기 미소한 양의 불순물을 제거한다는 것은 경제적으로나 상업적으로 적합하지가 않다.

[0010] 따라서 최종 생성물을 오염시키거나 불필요한 비용을 가중시키지 않으면서 상기 카보닐화 방법에서 불순물을 제거하는 경제적으로 실용적인 방법을 밝혀내는 것이 중요해지고 있다. 본 발명에 참고로 인용된 미국 특허 제 5,756,836 호에는 반응 용액의 아세트알데하이드 농도를 1500 ppm 미만으로 조절함으로써 고 순도 아세트산을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 상기 아세트알데하이드 농도를 상기 임계값 미만으로 유지시킴으로써, 불순물의 형성을 억제하여 고 순도 아세트산을 수득하기 위해서는 단지 조절 아세트산 생성물을 증류시키는 것만이 필요하도록 할 수 있음을 기술한다.

[0011] 1995년 4월 12일자로 공개된 유럽 특허 제 0 487 284 B1 호에는 아세트산 생성물 중에 존재하는 카보닐 불순물이 일반적으로는 경질 단부 컬럼으로부터의 오버헤드(overhead) 중에 농축되어 있음을 개시한다. 따라서, 상기 경질 단부 컬럼 오버헤드를 아민 화합물(예를 들어 하이드록실아민)에 의해 처리하며, 상기 화합물은 카보닐 화합물과 반응하여, 증류에 의해 나머지 오버헤드로부터 분리시킬 수 있는 옥심 유도체를 형성함으로써 개선된 피망가네이트 시간을 갖는 아세트산 생성물을 생성시킨다.

[0012] 유럽 특허 출원 제 EP 0 687 662 A2 호 및 미국 특허 제 5,625,095 호에는 400 ppm 이하의 아세트알데하이드 농도를 단일 또는 다단계 증류 공정을 사용하여 반응기 중에 유지시켜 아세트알데하이드를 제거하는 고 순도 아세트산의 제조 방법이 개시되어 있다. 아세트알데하이드를 제거하는 공정에 제시되는 스트림은 주로 물, 아세트산 및 메틸 아세테이트를 함유하는 경질 상; 주로 메틸 요오다이드, 메틸 아세테이트 및 아세트산을 함유하는 중질 상; 주로 메틸 요오다이드 및 메틸 아세테이트를 함유하는 오버헤드 스트림; 또는 상기 경질 상과 중질 상을 합하여 형성되는 재순환 스트림을 포함한다. 상기 참고문헌들은 상기 스트림들 중에서 최대 농도의 아세트알데하이드를 함유하는 것을 식별하지 못한다.

[0013] EP 0 687 662 A2 및 미국 특허 제 5,625,095 호에는 또한 반응기 중의 아세트알데하이드의 형성을 조절하기 위한 반응 조건의 관리가 개시되어 있다. 크로톤알데하이드, 2-에틸크로톤알데하이드 및 알킬 요오다이드와 같은 부산물의 형성이 아세트알데하이드의 형성을 조절함으로써 감소된다고 기술하고 있지만, 제안된 반응 조건들의 관리가 바람직하지 못한 부산물인 프로피온산의 형성을 증가시킴을 또한 지적하고 있다.

[0014] 보다 최근에, 통상적으로 허여된 미국 특허 제 6,143,930 호 및 6,339,171 호에는 경질 단부 컬럼 오버헤드에 대해 다단계 정제를 수행함으로써 아세트산 생성물 중의 바람직하지 못한 불순물을 현저하게 감소시킬 수 있음이 개시되었다. 이들 특허들은 상기 경질 단부 오버헤드를 2 회 증류시키고, 매 경우 아세트알데하이드 오버헤드를 취하고 메틸 요오다이드 풍부 잔류물은 반응기로 반송시키는 정제 방법을 개시하고 있다. 상기 아세트알데하이드 풍부 증류물을 물에 의해 추출하여 상기 아세트알데하이드의 대부분을 제거하여 폐기함으로써, 라피네이트 중에 현저하게 더 낮은 아세트알데하이드 농도를 생성시키고 이를 반응기로 재순환시킨다. 미국 특허 제 6,143,930 호 및 6,339,171 호는 그 전체가 본 발명에 참고로 인용된다.

[0015] 상술한 방법들이 카보닐화 시스템으로부터 카보닐 불순물을 제거하고 대체로 최종 아세트산 생성물 중의 아세트알데하이드 수준 및 피망가네이트 시간 문제를 조절하는데 성공적이었지만, 여전히 추가의 개선이 가능하다. 따라서, 아세트알데하이드 제거 효율 및 비용 유효성을 개선시키기 위한 상기 문제의 또 다른 해법이 여전히 필



요하다. 본 발명은 하나의 상기와 같은 또 다른 해법을 제공한다.

[0016] 발명의 개요

[0017] 하나의 태양에서, 본 발명은 증류에 의해 메틸 요오다이드로부터 아세트알데하이드를 분리시키는 방법을 제공한다. 상기 방법은 증류 장치에서 메틸 요오다이드 및 아세트알데하이드를 함유하는 혼합물을 증류시켜 오버헤드 및 잔류물을 생성시키는 단계; 상기 오버헤드의 밀도를 측정하는 단계; 및 상기 증류 장치와 관련된 하나 이상의 공정 변수(상기 공정 변수는 가열 속도, 컬럼 압력, 공급물 조성, 환류물 조성 및 환류 비 중에서 선택됨)를 상기 측정된 밀도 또는 이로부터 계산된 상대적인 농도에 응답하여 조절하는 단계를 포함한다.

[0018] 다른 태양에서, 본 발명은 메틸 요오다이드로부터 아세트알데하이드를 분리시키는 방법을 제공한다. 상기 방법은 증류 장치에서 메틸 요오다이드 및 아세트알데하이드를 함유하는 혼합물을 증류시켜 오버헤드 및 잔류물을 생성시키는 단계; 상기 오버헤드를 물에 의해 추출하여 수성 추출물 및 라피네이트를 제공하는 단계; 상기 오버헤드, 추출물 및 라피네이트 중 하나 이상의 밀도를 측정하는 단계; 및 상기 증류 장치 또는 추출 단계와 관련된 하나 이상의 공정 변수를 상기 측정된 밀도 또는 이로부터 계산된 상대적인 농도에 응답하여 조절하는 단계를 포함한다. 상기 조절된 공정 변수는 컬럼 가열 속도, 컬럼 압력, 공급물 조성, 환류물 조성, 및 증류 장치에서의 환류 비, 및 추출기로의 물 공급 속도로 이루어진 군 중에서 선택된다.

[0019] 또 다른 태양에서, 본 발명은 아세트산의 제조 방법을 제공한다. 상기 방법은 하기의 단계들을 포함한다: 촉매의 존재 하에 물 및 메틸 요오다이드를 함유하는 반응 매질 중에서 메탄올을 일산화 탄소와 반응시키는 단계; 상기 반응 매질을 아세트산, 메틸 요오다이드, 아세트알데하이드 및 물을 함유하는 증기 상과 액체 상으로 분리시키는 단계; 상기 증기 상을 증류시켜 정제된 아세트산 생성물, 및 메틸 요오다이드 및 아세트알데하이드를 함유하는 제 1 오버헤드를 생성시키는 단계; 상기 제 1 오버헤드를 응축시키고 이를 물에 의해 추출하여 메틸 요오다이드를 함유하는 라피네이트 및 수성 추출물을 생성시키는 단계; 상기 제 1 오버헤드, 수성 추출물 및 라피네이트 중 하나 이상의 밀도를 측정하는 단계; 상기 측정된 밀도 또는 이로부터 계산된 아세트알데하이드 또는 메틸 요오다이드의 상대적인 농도를 기준으로 제 2 오버헤드의 증류 또는 추출과 관련된 하나 이상의 공정 조절 매개변수를 조절하는 단계.

**발명의 상세한 설명**

[0024] 본 발명의 예시적인 실시태양들을 하기에 예시한다. 명확성을 위해서, 실제 실행의 모든 특징들을 본 명세서에 개시하지는 않는다. 임의의 상기와 같은 실제 실시태양의 개발에서, 개발자의 특정한 목적, 예를 들어 시스템 관련 및 사업 관련된 속박에 대한 융통성(실행에 따라 다를 것이다)을 성취하기 위해서 다수의 실행-특이적인 결정을 해야함을 물론 인식할 것이다. 더욱이, 상기와 같은 개발 노력은 복잡하고 시간 소모적일 수도 있지만, 그럼에도 불구하고 이러한 노력을 본 내용의 이점을 갖는 분야의 통상적인 숙련자들이 통상적으로 맡을 수 있음을 인식할 것이다.

[0025] 본 발명의 정제 방법은 VIII 족 금속 촉매, 예를 들어 로듐 및 요오다이드 촉진제의 존재 하에서 메탄올을 아세트산으로 카보닐화하는데 사용되는 임의의 방법에 유용하다. 특히 유용한 방법은 미국 특허 제 5,001,259 호에 예시된 바와 같은 메탄올의 아세트산으로의 저 수분 로듐 촉매화된 카보닐화이다. 일반적으로는 상기 촉매 시스템의 로듐 성분은 배위 화합물의 리간드들 중 하나 이상을 제공하는 할로젠 성분과 로듐의 배위 화합물의 형태로 존재하는 것으로 여겨진다. 로듐과 할로젠의 배위결합 이외에, 일산화 탄소가 로듐과 배위결합하는 것으로 또한 여겨진다. 상기 촉매 시스템의 로듐 성분은 반응 대역 내로 로듐 금속, 로듐 염, 예를 들어 산화물, 아세테이트, 요오다이드 등, 또는 로듐의 다른 배위 화합물 등의 형태로 로듐을 도입시킴으로써 제공될 수 있다.

[0026] 상기 촉매 시스템의 할로젠 촉진 성분은 유기 할라이드를 포함하는 할로젠 화합물로 이루어진다. 따라서, 알킬, 아릴 및 치환된 알킬 또는 아릴 할라이드를 사용할 수 있다. 바람직하게는, 상기 할라이드 촉진제는 알킬 라디칼이 공급 알콜(카보닐화된다)의 알킬 라디칼에 상응하는 알킬 할라이드의 형태로 존재한다. 따라서, 메탄올의 아세트산으로의 카보닐화에서, 상기 할라이드 촉진제는 메틸 할라이드, 보다 바람직하게는 메틸 요오다이드를 포함할 것이다.

[0027] 사용되는 액체 반응 매질은 상기 촉매 시스템과 상용성인 임의의 용매를 포함할 수 있으며, 순수한 알콜, 또는

알콜 공급원료 및/또는 목적하는 카복실산의 혼합물 및/또는 이들 두 화합물의 에스테르를 포함할 수 있다. 상기 저 수분 카보닐화 방법에 바람직한 용매 및 액체 반응 매질은 카복실산 생성물을 포함한다. 따라서, 메탄올의 아세트산으로의 카보닐화에서 바람직한 용매는 아세트산이다.

[0028] 물이 상기 반응 매질 중에 함유되지만, 충분한 반응 속도를 성취하기 위해 지금까지 실용적인 것으로 생각되었던 농도보다 매우 낮은 농도로 함유된다. 본 발명에 열거된 유형의 로듐 촉매화된 카보닐화 반응에서, 이전에는 물의 첨가가 반응 속도에 이로운 효과를 발휘하는 것으로 교시되었다(미국 특허 제 3,769,329 호). 따라서 대부분의 상업적인 공정들은 약 14 중량% 이상의 물 농도로 실행된다. 따라서, 실질적으로 상기와 같은 높은 수준의 물 농도에 의해 획득된 반응 속도 이상의 반응 속도가 14 중량% 미만 및 약 0.1 중량% 정도로 낮은 물 농도로 성취될 수 있음은 매우 뜻밖이다.

[0029] 본 발명에 따른 아세트산의 제조에 가장 유용한 카보닐화 방법에 따라, 낮은 물 농도에서도 반응 매질에 메틸 아세테이트 및 추가적인 요오다이드 이온(메틸 요오다이드 또는 다른 유기 요오다이드와 같은 촉매 촉진제로서 존재하는 요오다이드 이외의 것)을 포함시킴으로써 목적하는 반응 속도가 획득된다. 상기 추가적인 요오다이드 촉진제는 요오다이드 염이며, 리튬 요오다이드가 바람직하다. 저 수분 농도 하에서, 메틸 아세테이트 및 리튬 요오다이드는 오직 상기 각 성분들이 비교적 높은 농도로 존재할 때 속도 촉진제로서 작용하며, 상기 촉진은 상기 성분들이 모두 동시에 존재할 때 더 큰 것으로 밝혀졌다(미국 특허 제 5,001,259 호). 바람직한 카보닐화 반응 시스템의 반응 매질에 사용되는 리튬 요오다이드의 농도는 상기 종류의 반응 시스템에서 할라이드 염의 사용을 다루는 종래 기술의 적은 농도에 비해 매우 높은 것으로 여겨진다. 요오다이드 이온 함량의 절대 농도는 본 발명의 유용성을 제한하지 않는다.

[0030] 메탄올의 아세트산 생성물로의 카보닐화 반응은, 액체 상인 메탄올 공급물을 로듐 촉매, 메틸 요오다이드 촉진제, 메틸 아세테이트, 및 추가의 용해성 요오다이드 염을 함유하는 액체 아세트산 용매 반응 매질을 통해 발포되는 기상 일산화 탄소와, 카보닐화 생성물을 형성시키기 적합한 온도 및 압력 조건 하에서 접촉시킴으로써 수행할 수 있다. 일반적으로는, 촉매 시스템 중의 요오다이드 이온의 농도는 중요하고 상기 요오다이드와 회합된 양이온은 아니며, 주어진 요오다이드의 물 농도에서 상기 양이온의 성질은 상기 요오다이드 농도의 영향만큼 중요하지는 않은 것으로 인식될 것이다. 임의의 금속 요오다이드 염, 또는 임의의 유기 양이온 또는 4급 양이온, 예를 들어 4급 아민 또는 포스핀 또는 무기 양이온의 임의의 요오다이드 염을 사용할 수 있으나, 단 상기 염은 상기 요오다이드의 목적하는 수준을 제공할 정도로 충분히 상기 반응 매질에 용해성이어야 한다. 상기 요오다이드를 금속염으로서 가하는 경우, 바람직하게는 상기는 문헌["Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Cleveland, Ohio, 1975-76(56th edition)]에 개시한 바와 같은 주기율표 IA 족 및 IIA 족의 금속으로 이루어진 군의 일원의 요오다이드 염이다. 특히, 알칼리 금속 요오다이드가 유용하며, 리튬 요오다이드가 바람직하다. 본 발명에 가장 유용한 저 수분 카보닐화 방법에서, 상기 유기 요오다이드 촉진제 이외의 추가적인 요오다이드는 상기 촉매 용액 중에 약 2 내지 약 20 중량%의 양으로 존재하고, 메틸 아세테이트는 약 0.5 내지 약 30 중량%의 양으로 존재하며, 리튬 요오다이드는 약 5 내지 약 20 중량%의 양으로 존재한다. 로듐 촉매는 약 200 내지 약 2000 ppm의 양으로 존재한다.

[0031] 전형적인 카보닐화 반응 온도는 대략 150 내지 약 250 °C이며, 약 180 내지 약 220 °C의 온도 범위가 바람직한 범위이다. 반응기 중의 일산화 탄소 분압은 광범위하게 변할 수 있지만, 전형적으로는 약 2 내지 약 30 기압, 바람직하게는 약 3 내지 약 10 기압이다. 부산물의 분압 및 상기 함유된 액체의 증기압으로 인해, 전체 반응기 압력은 약 15 내지 약 40 기압의 범위이다.

[0032] 메탄올의 아세트산으로의 요오다이드 촉진된 로듐 촉매화된 카보닐화에 사용되는 전형적인 반응 및 아세트산 회수 시스템을 도 1에 나타내며, 상기 시스템은 카보닐화 반응기, 자동 점멸 장치, 및 메틸 요오다이드 아세트산 경질 단부 컬럼(14)(추가 정제로 진행하는 아세트산 부 스트림(17)을 갖는다)을 포함한다. 상기 반응기와 자동 점멸 장치는 도 1에 도시되지 않는다. 이는 현재 카보닐화 공정 분야에 널리 공지된 표준 장비인 것으로 간주된다. 카보닐화 반응기는 전형적으로는 교반식 용기 또는 발포 컬럼 유형의 것이며, 내부의 반응 액체 또는 슬러리 함량은 일정한 수준으로 자동적으로 유지된다. 상기 반응기에 새로운 메탄올, 일산화 탄소, 반응 매질 중에 적어도 제한된 물 농도를 유지시키기 위해 필요한 충분한 물, 자동 점멸 장치 기부로부터 재생된 촉매 용매, 재생된 메틸 요오다이드 및 메틸 아세테이트 상, 및 상기 메틸 요오다이드 아세트산 경질 단부 또는 분할 컬럼(14)의 오버헤드 수용기 디칸터(decanter)로부터 재생된 수성 아세트산 상을 연속적으로 도입시킨다. 조절 아세트산을 회수하고 촉매 용액, 메틸 요오다이드 및 메틸 아세테이트를 반응기로 재순환시키는 수단을 제공하는 증류 시스템이 사용된다. 바람직한 방법에서, 일산화 탄소를 내용물의 교반에 사용되는 교반기 바로 아래의 카보닐화 반응기 내로 연속 도입시킨다. 기상 공급물을 상기 교반 수단에 의해 반응 액체를 통해 철저히 분산시



킨다. 기상 퍼지 스트림을 상기 반응기로부터 배출시켜 기상 부산물이 형성되는 것을 방지하고 주어진 전체 반응기 압력에서 고정된 일산화 탄소 분압을 유지시킨다. 상기 반응기의 온도를 조절하고 일산화 탄소 공급물을 목적하는 전체 반응기 압력을 유지시키기에 충분한 속도로 도입시킨다.

- [0033] 액체 생성물을 카보닐화 반응기 중에서 일정한 수준으로 유지시키기에 충분한 속도로 상기 반응기로부터 빼내고 자동 점멸 장치에 도입시킨다. 상기 자동 점멸 장치에서 촉매 용액을 기부 스트림(보다 적은 양의 메틸 아세테이트, 메틸 요오다이드 및 물과 함께, 우세하게는 로듐 및 요오다이드 염을 함유하는 아세트산)으로서 회수하는 반면, 상기 자동 점멸 장치의 증기 오버헤드 스트림은 메틸 요오다이드, 메틸 아세테이트 및 물과 함께 주로 아세트산 생성물을 포함한다. 상기 반응기를 나와 자동 점멸 장치로 들어가는 용해된 기체는 메탄, 수소 및 이산화 탄소와 같은 기상 부산물과 함께 일산화 탄소의 일부로 이루어지며, 오버헤드 스트림의 일부로서 상기 자동 점멸 장치를 나간다. 상기 오버헤드 스트림은 스트림(26)으로서 경질 단부 또는 분할 컬럼(14)을 향한다.
- [0034] 미국 특허 제 6,143,930 호 및 제 6,339,171 호는 컬럼(14)을 나오는 중질 상 스트림에서보다 경질 상 스트림 중에 보다 고 농도인 약 3 배의 PRC 및 특히 아세트알데하이드 함량이 존재함을 개시하였다. 따라서, 본 발명에 따라, PRC를 함유하는 스트림(28)은 오버헤드 수용기 디켄터(16)를 향하며, 여기에서 경질 단부 상인 스트림(30)은 증류 컬럼(18)을 향한다.
- [0035] 본 발명은 대체적으로 증기 상 아세트산 스트림으로부터 PRC, 주로 알데하이드 및 알킬 요오다이드를 제거하는 방법으로서 간주할 수 있다. 상기 증기 상 스트림을 증류 및 추출시켜 PRC를 제거한다. 제 1 증기 상 아세트산 스트림으로부터 알데하이드 및 알킬 요오다이드를 제거하고 프로피온산의 수준을 감소시키는 전형적인 방법은 하기의 단계들을 포함한다:
- [0036] a) 제 1 응축기에서 제 1 증기 상 아세트산 스트림을 응축시키고 이를 2상으로 분리시켜 제 1 중질 액체 상 생성물과 제 1 경질 액체 상 생성물을 형성시키는 단계;
- [0037] b) 제 1 증류 컬럼에서 상기 경질 액체 상 생성물을 증류시켜 상기 제 1 증기 상 아세트산 스트림에 대해 알데하이드 및 알킬 요오다이드가 풍부한 제 2 증기 상 아세트산 생성물 스트림을 형성시키는 단계;
- [0038] c) 제 2 응축기에서 상기 제 2 증기 상 스트림을 응축시켜 제 2 액체 상 생성물을 형성시키는 단계;
- [0039] d) 제 2 증류 컬럼에서 상기 제 2 액체 상 생성물을 증류시켜 오버헤드 알데하이드 및 알킬 요오다이드 스트림으로의 상기 제 1 증기 상 아세트산 스트림 중의 알킬 요오다이드, 알데하이드, 및 프로피온산 불순물을 감소 및/또는 제거하는 단계; 및
- [0040] e) 상기 오버헤드 스트림의 밀도를 측정하고, 임의로 상기로부터 아세트알데하이드 및 메틸 요오다이드의 상대적인 농도를 계산하고, 상기 측정된 밀도 또는 이로부터 계산된 농도를 기준으로 상기 제 2 증류 컬럼의 작동을 조절하는 단계.
- [0041] 미국 특허 제 6,339,171 호에 개시된 바와 같은 종래 기술의 실시태양을 도 1에 나타낸다. 도 1에 있어서, 제 1 증기 상 아세트산 스트림(28)은 메틸 요오다이드, 메틸 아세테이트, 아세트알데하이드 및 다른 카보닐 성분을 함유한다. 이어서 상기 스트림은 응축되고 분리되어(용기(16)에서) 보다 많은 비율의 촉매 성분(반응기(도 1에 도시 안됨)로 재순환된다)을 함유하는 중질 상 생성물과 아세트알데하이드, 물 및 아세트산을 함유하는 경질 상(30)을 분리시킨다.
- [0042] 상기 경질 단부 오버헤드의 어느 한 상을 후속적으로 증류시켜 상기 스트림의 PRC 및 주로 아세트알데하이드 성분을 제거할 수 있지만, 상기 경질 상(30)으로부터 PRC를 제거하는 것이 바람직한데, 그 이유는 아세트알데하이드의 농도가 상기 상 중에서 다소 더 큰 것으로 밝혀졌기 때문이다. 여기에 도시되고 개시된 실시태양에서, 상기 증류를 2 단계로 수행하지만; 상기 증류를 또한 단일 컬럼에서 수행할 수 있음을 인식할 것이다. 상기 경질 상(30)은 컬럼(18)을 향하며, 상기 컬럼은 스트림(28)에 대해 알데하이드 및 알킬 요오다이드가 풍부한 제 2 증기 상(36)을 형성시키는 작용을 한다. 스트림(36)은 응축되어(용기(20)) 제 2 액체 상 생성물을 형성한다. 아세트알데하이드, 메틸 요오다이드, 메탄올 및 메틸 아세테이트를 함유하는 제 2 액체 상(40)은 제 2 증류 컬럼(22)을 향하고, 여기에서 아세트알데하이드가 다른 성분들로부터 분리된다. 상기 공정은 아세트산 스트림 중에서 발견되는 알킬 요오다이드 불순물의 50% 이상을 감소 및/또는 제거하는 것으로 밝혀졌다. 또한, 아세트알데하이드 및 그의 유도체는 50% 이상까지, 가장 종종 60%를 초과하여 감소 및/또는 제거되는 것으로 나타났다. 그 결과, 상기 아세트산 생성물 중의 프로피온산의 농도를 중량 기준으로 약 400 ppm 미만, 바람직하게는 약 250 ppm 미만으로 유지시킬 수 있다.

[0043] 상기 경질 단부 또는 분할 컬럼(14)의 상부로부터, 증기는 스트림(28)을 통해 제거되고, 응축되어, 용기(16)를 향한다. 상기 증기는 응축 가능한 메틸 요오다이드, 메틸 아세테이트, 아세트알데하이드 및 다른 카보닐 성분, 및 물을 응축시키고 2 개의 상으로 분리시키기에 충분한 온도로 냉각된다. 스트림(28)의 일부는 응축 가능하지 않은 기체, 예를 들어 이산화 탄소, 수소 등을 포함하며 도 1에서 스트림(29)으로 나타낸 바와 같이 배출될 수 있다. 도 1에 예시되지는 않았지만, 스트림(28)의 중질 상이 또한 오버헤드 수용기 디켄터(16)를 떠난다. 통상적으로 상기 중질 상은 반응기로 재순환되지만, 일반적으로는 소량, 예를 들어 상기 중질 상의 25 부피%, 바람직하게는 약 20 부피% 미만의 슬립 스트림은 또한 카보닐 처리 공정을 향하고 나머지는 반응기 또는 반응 시스템으로 재순환될 수 있다. 상기 중질 상의 슬립 스트림을 추가의 증류 및 카보닐 불순물의 추출을 위해 개별적으로 처리하거나 또는 경질 상(스트림 (30))과 합할 수 있다.

[0044] 상기 경질 상(스트림 (30))은 증류 컬럼(18)을 향한다. 스트림(30)의 일부는 환류 스트림(34)으로서 다시 경질 단부 컬럼(14)을 향한다. 스트림(30)의 나머지는 스트림(32)으로서 컬럼(18)에 대략 상기 컬럼의 중간으로 들어간다. 컬럼(18)은 보다 경질 성분으로부터 물과 아세트산을 분리시킴으로써 스트림(32)의 알데하이드 성분을 오버헤드 스트림(36)으로 농축시키는 작용을 한다. 스트림(32)은 제 1 증류 컬럼(18)에서 증류되며, 상기 컬럼은 바람직하게는 대략 40 개의 트레이를 함유하고 상기 중의 온도 범위는 컬럼 기부에서 약 283 °F(139.4 °C) 내지 상부에서 약 191 °F(88.3 °C)이다. 대략 70%의 물과 30%의 아세트산을 함유하는 스트림(38)이 (18)의 기부에서 나온다. 스트림(38)은 진행하여, 일반적으로는 열 교환기에 의해 냉각되고, 스트림(46), (48)을 통해 경질 단부 컬럼 오버헤드 디켄터(16)로 재순환되어 결국에는 반응기 또는 반응 시스템으로 재순환된다. 스트림(46)으로서 나타낸 스트림(38)의 일부가 디켄터(16)를 통해 다시 재순환되는 것은 본 발명 방법의 효율을 증가시키고 경질 상인 스트림(32)에 보다 많은 아세트알데하이드를 존재할 수 있게 하는 것으로 밝혀졌다. 스트림(36)은 스트림(38)이 상기 방식으로 디켄터(16)를 통해 재순환될 때 대략 7 배 더 많은 알데하이드 함량을 갖는 것으로 밝혀졌다. PRC 및 특히 아세트알데하이드, 메틸 요오다이드, 메틸 아세테이트 및 메탄올, 및 알킬 요오다이드를 함유하는 스트림(36)이 컬럼(18)의 상부를 나간다. 이어서 스트림(36)은 냉각되어, 존재하는 임의의 응축 가능한 기체가 응축된 후에 오버헤드 수용기(20)를 향한다.

[0045] 아세트알데하이드, 메틸 요오다이드, 메틸 아세테이트 및 메탄올을 함유하는 스트림(40)이 오버헤드 수용기(20)를 나간다. 스트림(40)의 일부는 환류 스트림(42)으로서 컬럼(18)으로 반송된다. 스트림(40)의 나머지는 상기 컬럼의 기부에 가까운 제 2 증류 컬럼(22)으로 들어간다. 컬럼(22)은 스트림(40) 중의 아세트알데하이드의 대부분을 메틸 요오다이드, 메틸 아세테이트 및 메탄올로부터 분리시키는 작용을 한다. 하나의 실시태양에서, 컬럼(22)은 약 100 개의 트레이를 함유하며, 기부에서 약 224 °F(106.6 °C) 내지 상부에서 약 175 °F(79.4 °C) 범위의 온도에서 작동한다. 또 다른 바람직한 실시태양에서, 컬럼(22)은 트레이 대신에 구조화된 패키징을 함유한다. 바람직한 패키징은 바람직하게는 2205와 같은 금속 합금 또는 다른 유사 패키징 물질로부터 제조된, 약 65 ft<sup>2</sup>/ft<sup>3</sup>의 계면 면적을 갖는 구조화된 패키징이지만, 단 상기 컬럼에서 정제되는 조성물과 상용성이어야 한다. 실험 과정 동안 양호한 분리에 필요한 균일한 컬럼 로딩이 트레이에 의해서 보다는 구조화된 패키징에 의해서 더 우수한 것으로 관찰되었다. 한편으로, 세라믹 패키징을 사용할 수도 있다. 컬럼(22)의 잔사인 스트림(44)은 상기 컬럼의 기부에서 나가 카보닐화 공정으로 재순환된다. 증류 컬럼(18) 및 (22)에서 수행된 분리를 또한 단일 증류 컬럼을 사용하여 수행할 수 있음은 통상적인 숙련자들에게 자명할 것이다.

[0046] 아세트알데하이드는 메틸 요오다이드의 존재 하에서 중합하여 메트알데하이드와 파르알데하이드를 형성한다. 이들 중합체는 일반적으로는 약 200 미만의 저 분자량을 갖는다. 파르알데하이드는 반응 액체, 주로 아세트산에 비교적 용해성인 것으로 밝혀졌다. 메트알데하이드는 침전 시 반응 액체에 약 3 중량%의 농도를 초과하여 용해되지 않는 모래 형 과립 중합체이다.

[0047] 그러나, 미국 특허 제 6,339,171 호에 개시된 바와 같이, 상기 반응 도중 컬럼(22)의 가열에 의해 보다 고 분자량의 아세트알데하이드 중합체가 형성되는 것으로 밝혀졌다. 이들 보다 고 분자량의 중합체(약 1000 초과 분자량)는 상기 경질 상의 처리 중에 형성되며 점성이고 요변성인 것으로 여겨진다. 상기 시스템에 열이 적용됨에 따라, 이들은 경화되어 탑의 벽에 들러붙는 경향이 있으며 이는 제거하기가 성가시다. 중합 시, 이들은 유기 또는 수성 용매에 단지 약간 용해되며 오직 기계적 수단에 의해서 상기 시스템으로부터 제거될 수 있다. 따라서 바람직하게는 컬럼(22) 중에 상기 불순물, 즉 메트알데하이드 및 파르알데하이드 및 보다 고 분자량의 아세트알데하이드(AcH) 중합체의 형성을 감소시키기 위한 억제제가 필요하다. 억제제는 일반적으로는 개별적으로 사용되거나 또는 서로 또는 하나 이상의 다른 억제제와 함께 사용되는 C<sub>1-10</sub> 알칸올, 바람직하게는 메탄올; 물; 아세트산 등으로 이루어진다. 컬럼(18) 잔사의 일부이고 스트림(38)의 슬립 스트림인 스트림(46)은 물과 아세

트산을 함유하며, 따라서 억제제로서 작용할 수 있다. 도 1에 나타난 바와 같이, 스트림(46)은 분할되어 스트림(48)과 (50)을 형성한다. 스트림(50)은 컬럼(22)에 부가되어 메트알데하이드 및 과르알데하이드 불순물 및 보다 고 분자량 중합체의 형성을 억제한다. 제 2 컬럼(22)의 잔사는 반응기로 재순환되기 때문에, 첨가되는 임의의 억제제들은 반응 화학에 상용성이어야 한다. 소량의 물, 메탄올, 아세트산 또는 이들의 조합은 반응 화학을 방해하지 않으며 실제적으로는 아세트알데하이드의 중합체의 형성을 배제하는 것으로 밝혀졌다. 스트림(50)은 또한, 상기 물질이 반응기 물 균형을 변화시키지 않으므로 억제제로서 바람직하게 사용된다. 물이 억제제로서 특별히 바람직하지는 않지만, 물을 컬럼(22)에 첨가함으로써 다른 중요한 이점들이 획득된다.

[0048] PRC를 함유하는 스트림(52)이 컬럼(22)의 상부를 나간다. 스트림(52)은 응축기를 향하며 이어서 오버헤드 수용기(24)를 향한다. 응축 후에, 임의의 응축 가능하지 않은 물질은 수용기(24)로부터 배출되며; 응축된 물질은 스트림(54)으로서 수용기(24)를 나간다. 스트림(54)의 슬립 스트림인 스트림(56)은 컬럼(22)에 대한 환류물로서 사용된다. 메틸 요오다이드, 메탄올, 메틸 아세테이트, 메탄올 및 물을 함유하는 스트림(44)이 컬럼(22)의 기부를 나간다. 상기 스트림은 스트림(66)과 합쳐져서(하기에 개시할 것이다) 반응기를 향한다.

[0049] 추출 기전에 있어서 컬럼(22)의 오버헤드 스트림이 저온, 일반적으로는 약 13 °C의 온도로 남아있는 것이 중요하다. 상기 스트림은 당해 분야의 숙련가들에게 공지된 통상적인 기법에 의해, 또는 산업상 일반적으로 허용되는 임의의 기전에 의해 약 13 °C로 수득되거나 상기 온도에서 유지될 수 있다.

[0050] 수용기(24)를 나갈 때 스트림(58)은 바람직하게는 응축기/냉각기를 통해 발송되고(이제는 스트림(62)) 이어서 수성 PRC 스트림으로부터 소량의 메틸 요오다이드를 제거 및 재순환시키기 위해 추출기(27)로 보내진다. 추출기(27)에서, PRC 및 알킬 요오다이드는 물, 바람직하게는 내부 스트림으로부터의 물에 의해 추출되어 반응 시스템 내의 물 균형을 유지시킨다. 이러한 추출 결과, 메틸 요오다이드가 수성 PRC 및 알킬 요오다이드 상으로부터 분리된다. 바람직한 실시태양에서, 약 2의 물 대 공급물 비를 갖는 혼합기-침전기가 사용된다.

[0051] 수성 추출물 스트림(64)은 추출기의 상부로부터 상기 추출기를 떠난다. 이러한 PRC 풍부 및 특히 아세트알데하이드 풍부 수성 상은 폐 처리를 향한다. 통상적으로 반응 시스템 및 결국에는 반응기로 재순환되는 메틸 요오다이드를 함유하는 라피네이트 스트림(66)이 또한 상기 추출기를 나간다.

[0052] 본 출원인은 본 발명에 이르러 제 2 컬럼(22)으로부터의 응축된 오버헤드(54)의 조성을 분석하고 상기 분석을 사용하여 증류 공정의 피드백 조절을 제공하는 것이 이로움을 발견하였다. 아세트산 공정으로부터 가능한 한 많은 아세트알데하이드 및 다른 PRC를 제거하는 것이 대단히 바람직하지만, 비용-유효성의 희생 없이 그렇게 하는 것이 중요하다. 본 발명에 개시된 방법의 주요 태양은 메틸 요오다이드가 특히 값비싼 물질이고, 안전한 처리 문제의 결과로서 폐기에도 또한 비용이 많이 들기 때문에, 알킬 요오다이드 및 PRC의 형성을 방지하지만 동시에 메틸 요오다이드를 가능한 최대한의 정도로 보존하기 위해 아세트알데하이드를 제거할 수 있는 공정 개선을 실행하는 것이 특히 바람직하다는 것이다. 이러한 목적들을 동시에 만족시키고자 하는 도전은 메틸 요오다이드와 아세트알데하이드가 유사한 비등점을 가져서 최적으로 분리시키기보다 어렵기 때문에 비현실적이지 않음을 인식할 것이다. 당해 분야의 숙련가가 인식하는 바와 같이, 아세트알데하이드로부터 메틸 요오다이드를 분리시키는 증류 공정은 온도, 환류 비 등의 비교적 보다 사소한 변동에 매우 민감하다. 결과적으로 메틸 요오다이드/아세트알데하이드 분리의 품질에 관해 입수할 수 있는 가장 정확한 공정 정보를 갖는 것이 바람직하다.

[0053] 본 출원인들은 상술한 증류 공정을, 스트림(54), (56), (58) 또는 (62)에서 응축된 증류물 중의 메틸 요오다이드 및 아세트알데하이드의 상대적인 농도를 측정함으로써 보다 정확하게 조절할 수 있음을 발견하였다. 놀랍게도, 이는 단순히 상기 증류물의 밀도를 측정함으로써 성취될 수 있다. 실온에서 약 0.78 g/cm<sup>3</sup>의 밀도(많은 통상적인 유기 화합물들과 유사함)를 갖는 아세트알데하이드와 달리, 메틸 요오다이드는 거의 3 배 더 큰, 약 2.3 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 갖는다. 이러한 밀도 차이는 메틸 요오다이드와 아세트알데하이드의 혼합물 중의 상기 두 화합물의 상대적인 농도를 상기 밀도로부터 직접 계산할 수 있을 만큼 충분히 크다. 상기 밀도를 통상적인 공정 조건에서 또는 샘플을 실온으로 냉각시킨 후에 측정할 수 있다. 상기 밀도를 상기 조절 고리에서 예비 냉각 기간에 의해 도입될 수도 있는 불필요한 시간 지체를 제거하기 위해 실제 공정 조건 하에서 측정하는 것이 바람직하다.

[0054] 상기 밀도를 도 2 내지 4에서 (70)으로서 나타난 통상적인 온라인 밀도계를 사용하여 스트림(54), (56), (58) 또는 (62)(모두 동일한 조성을 갖는다) 중 임의의 스트림에서 측정할 수 있다. 예를 들어, 본 출원인들은 오버헤드 스트림(54)의 측정된 밀도와 메틸 요오다이드(MeI), 아세트알데하이드(AcH) 및 다이메틸 에테르(DME)의 측정된 농도를 상관시키기 위해서 일련의 실험을 수행하였다. 하기의 데이터가 수득되었다:

샘플 번호	1	2	3	4	5	6
DME (wt %)	8.3	6.6	3.4	4.6	3.6	3.8
AcH (wt %)	59.2	49.8	27.9	35.3	32.5	2.2
MeI (wt %)	32.5	43.6	68.8	60.1	63.9	93.8
온라인 밀도 (g/mL)	0.9793	1.0524	1.4082	1.3031	1.3166	1.6337
20°C에서의 밀도 (g/mL)	0.9925	1.0832	1.4464	1.3334	1.3577	1.688

[0055]

[0056]

[0057]

[0058]

[0059]

[0060]

[0061]

[0020]

도 5는 온라인 밀도 측정에 의한 메틸 요오다이드와 아세트알데하이드 농도의 상관관계를 도시한다. 메틸 요오다이드와 아세트알데하이드 농도 모두에 대해 상당히 선형인 경향이 관찰되었으며, 이는 전형적인 공정 조건 하에서 상기 두 농도를 모두 단일 밀도 측정으로부터 계산할 수 있음을 가리킨다.

이러한 밀도 측정, 또는 이를 기본으로 계산된 상대 농도는 메틸 요오다이드와 아세트알데하이드의 분리를 최적화하기 위한 컬럼(22)에서의 증류 공정의 조절 토대로서 작용할 수 있다. 이를 예를 들어 메틸 요오다이드 대 아세트알데하이드 비의 변화에 응답하여 상기 증류 컬럼의 열 유량을 증가 또는 감소시킴으로써 수행할 수 있다. 대안으로서, 상기 컬럼 내의 환류 속도를 상기 농도 비에 응답하여 조절할 수 있다(예를 들어 스트림(58)과 (56) 간의 분할을 변화시킴으로써). 추가의 대안으로서, 상기 컬럼 환류물의 농도를 스트림(50)의 유속을 증가 또는 감소시킴으로써 아세트알데하이드 및 메틸 요오다이드의 측정 농도에 응답하여 조절할 수 있다. 이는 예를 들어 스트림(48)과 (50)간의 슬립 스트림(46)의 분할을 조절함으로써 수행될 수 있다. 컬럼 압력을 또한 상기 계산된 농도에 응답하여 조절할 수 있다.

상기 컬럼 공급물의 조성을 또한 조절할 수 있다. 특정 상황 하에서 스트림(66)의 일부를 분리시켜 컬럼(22)의 컬럼 공급물(40)로 재순환시키는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 상기 스트림의 유속을 메틸 요오다이드 및 아세트알데하이드의 측정된 상대 농도의 변화에 응답하여 변화시키면 상기 컬럼 공급물의 조성이 변경될 것이다.

상기 증류물의 측정된 조성 변화에 응답하여 상기 증류 컬럼과 관련된 공정 매개변수들 중 하나보다 많은 변경을 허용하는 조절 안이 또한 본 발명의 범위 내에 있다. 예를 들어, 공급물과 환류물 조성을 모두 동시에 조절하여 공급물 조성의 변화에 기여하는 컬럼 열 소비율(heat rate)을 조절하거나 또는 환류물 조성의 변화를 상쇄하는 환류 속도를 조절하는 것이 적합할 수 있다. 많은 다른 유사한 변경이 가능하다.

증류 컬럼의 조절을 위해서 상기 언급한 스트림들 중 하나 이상의 밀도를 측정하는 것 이외에, 밀도 측정을 사용하여 추출기(27)의 작동을 모니터하거나 조절하는 것이 또한 바람직할 수 있다. 추출기(27)는 중질 메틸 요오다이드 상과 덜 치밀한, 아세트알데하이드를 함유하는 수성 상 간의 상 분리를 촉진시킴으로써 작용하는 것으로 이해될 것이다. 결과적으로, 수성 추출물 스트림(64)이나 메틸 요오다이드 풍부 라피네이트 스트림(66) 중 어느 하나의 측정된 밀도의 현저한 변화는 추출기에서의 상 분리 손실을 가리킬 것이며, 이는 메틸 요오다이드가 추출물 스트림 중에서 제거되고 있음을 가리킬 것이다. 여기서 및 그 밖의 곳에서 설명한 바와 같이, 메틸 요오다이드를 보존하고 이를 상기 공정 내에서 최대한으로 실용적으로 재사용하는 것이 바람직하며; 또한, 수성 추출물 중의 메틸 요오다이드의 존재는 추출물에 통상적으로 가해지는 폐수 처리 공정에 불리하게 영향을 미칠 수 있다. 유사하게, 스트림(66)의 밀도를 측정하는 것은 상기 스트림 중의 잔류 아세트알데하이드 농도를 모니터할 수 있게 하며, 이는 허용 가능하지 않게 높은 아세트알데하이드 농도에 응답하여 빠르게 작용할 수 있게 한다(예를 들어 추출기(27)로의 물 흐름을 증가시킴). 본 발명의 추가의 개선에 있어서, 단일 밀도계를 장착하여 상기 공정 내의 다수의 스트림들 중 임의의 하나의 밀도를 선택적으로 측정할 수 있다.

본 발명을 바람직한 실시태양을 참고로 개시하였지만, 명백한 변경 및 변화들이 관련 분야의 통상적인 숙련가들에 의해 가능하다. 특히, 본 발명을 일반적으로는 컬럼(14)의 경질 단부 상을 사용하여 상술하였지만, 고 농도의 PRC 및 알킬 요오다이드를 갖는 카보닐화 공정에서 임의의 스트림을 본 발명에 따라 처리할 수 있다. 유사하게는, 상기 방법을 특정한 형태의 아세트알데하이드 제거 시스템에 관하여 상술하였지만, 개시된 형태의 약간의 변화, 예를 들어 증류 컬럼(18) 및 (22)의 단일 컬럼으로의 교체가 또한 고려된다. 따라서, 본 발명은 모든 상기와 같은 변화 및 변경을 하기 청구의 범위 또는 그의 등가물의 범위 내에 있는 충분한 정도로 수행함을 포함한다.

**도면의 간단한 설명**

도 1은 카보닐화 반응에 의한 아세트산의 제조를 위한 카보닐화 공정의 중간 스트림으로부터 카보닐 불순물을



제거하기 위한, 미국 특허 제 6,339,171 호에 개시된 바와 같은 증래 기술의 방법을 예시한다.

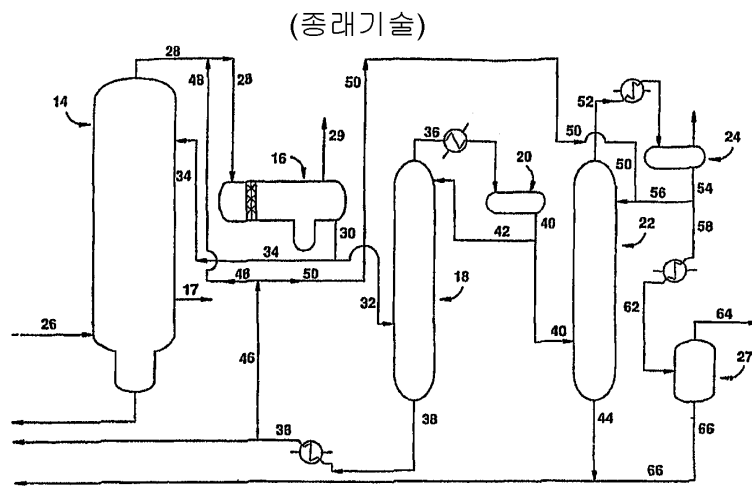
[0021] 도 2 내지 4는 제 2 증류 컬럼으로부터의 오버헤드와 동일한 조성을 갖는 스트림 상에 밀도계가 배치된 본 발명의 바람직한 실시태양을 예시한다.

[0022] 도 5는 오버헤드 스트림(54)에 대해 측정된 밀도와 상기 스트림 중의 아세트알데하이드 및 메틸 요오다이드의 각각의 농도 간의 상관관계를 예시한다.

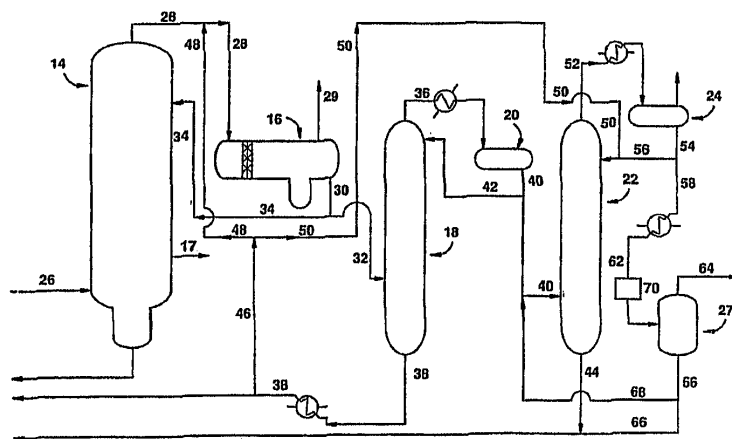
[0023] 본 발명을 다양한 변경 및 또 다른 형태로 수행할 수 있지만, 특정한 실시태양을 도면에 예로서 도시하였으며 본원에서 상세히 개시할 것이다. 그러나, 본 발명을 개시된 특정한 형태로 제한하고자 하는 것이 아님은 물론이다. 오히려, 본 발명은 첨부된 청구의 범위에 의해 정의된 바와 같은 본 발명의 범위 내에 있는 모든 변경, 등가물 및 대체물을 포함하고자 한다.

**도면**

**도면1**

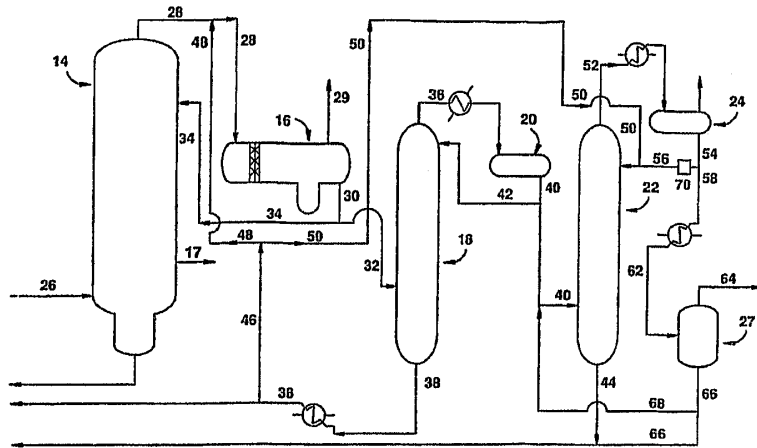


**도면2**

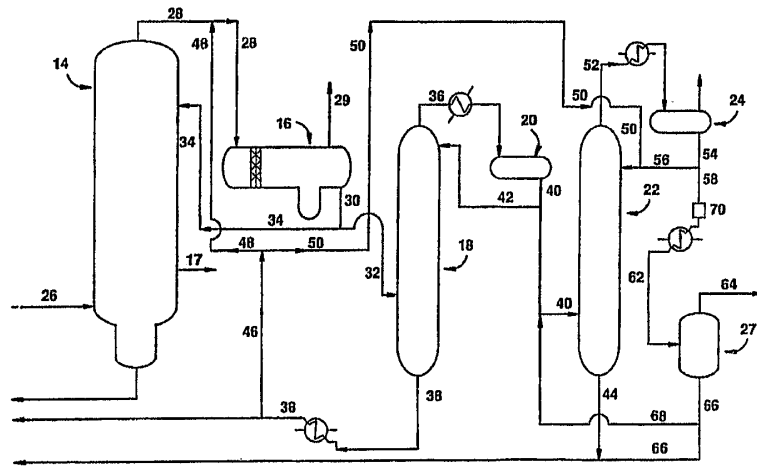




도면3



도면4



도면5

