



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월20일
(11) 등록번호 10-1851035
(24) 등록일자 2018년04월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 51/44 (2006.01) B01J 23/46 (2006.01)
C07C 51/12 (2006.01) C07C 53/08 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7018309
- (22) 출원일자(국제) 2011년12월01일
심사청구일자 2016년07월21일
- (85) 번역문제출일자 2013년07월12일
- (65) 공개번호 10-2014-0032369
- (43) 공개일자 2014년03월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/077845
- (87) 국제공개번호 WO 2012/081417
국제공개일자 2012년06월21일
- (30) 우선권주장
JP-P-2010-279798 2010년12월15일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020020091252 A*
WO2009134333 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
주식회사 다이셀
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 오후카쵸 3방 1고
- (72) 발명자
시미즈, 마사히코
일본 108-8230 도쿄도 미나토구 고난 2쵸메 18반
1고 가부시끼가이샤 다이셀 내
사이토, 류지
일본 739-0695 히로시마현 오토헌시 히가시사카에
2-1-4 가부시끼가이샤 다이셀 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 13 항

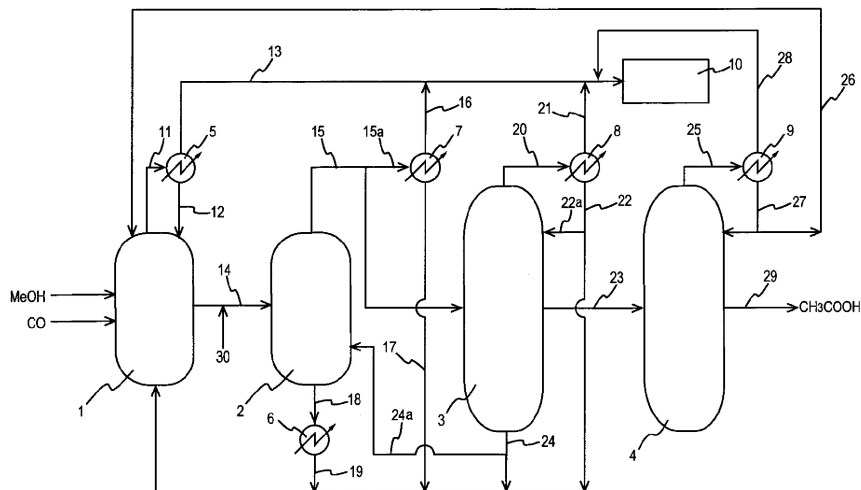
심사관 : 김지은

(54) 발명의 명칭 아세트산의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 플래시 증발조 내에서의 요오드화수소의 농도 상승 또는 생성을 억제하면서 아세트산을 제조한다. 금속 촉매, 이온성 요오드화물 및 요오드화메틸로 구성된 촉매계의 존재하에 메탄올과 일산화탄소를 카르보닐화 반응기에서 연속적으로 반응시키는 반응 공정과; 상기 반응기로부터의 반응 혼합물을 플래시에 연속적으로 공급하고, 플래시 증류에 의해 생성된 아세트산, 아세트산메틸 및 요오드화메틸을 적어도 포함하는 휘발성 성분을 증발시키는 플래시 증류 공정과; 상기 휘발성 성분으로부터 아세트산을 포함하는 유분을 분리하여, 아세트산을 회수하는 아세트산 회수 공정을 포함하는 일련의 아세트산 제조 공정에 있어서, 상기 플래시 증류 공정에서 상기 반응 혼합물로부터 상기 휘발성 성분이 분리되며, 금속 촉매 및 이온성 요오드화물을 적어도 포함하는 촉매액 중의 아세트산메틸 농도가 0.6중량% 이상이 되는 조건하에 플래시 증류한다.

대표도



(72) 발명자

미우라, 히로유키

일본 671-1283 효고켄 히메지시 아보시꾸 신자이께
1239 가부시끼가이샤 다이셀 내

우에노, 다카시

일본 671-1281 효고켄 히메지시 아보시꾸 신자이께
1239 가부시끼가이샤 다이셀 내

나카지마, 히데히코

일본 671-1281 효고켄 히메지시 아보시꾸 신자이께
1239 가부시끼가이샤 다이셀 내

명세서

청구범위

청구항 1

금속 촉매, 이온성 요오드화물 및 요오드화메틸을 포함하는 촉매계의 존재하에 메탄올과 일산화탄소를 카르보닐화 반응기에서 연속적으로 반응시키는 반응 공정과; 상기 반응기로부터의 반응 혼합물을 플래시(flasher)에 연속적으로 공급하고, 플래시 증류에 의해 생성된 아세트산, 아세트산메틸 및 요오드화메틸을 적어도 포함하는 휘발성 성분을 증발시키는 플래시 증류 공정과; 상기 휘발성 성분으로부터 아세트산을 포함하는 유분(流分)을 분리하여, 아세트산을 회수하는 아세트산 회수 공정을 포함하는 아세트산의 제조 방법이며,

상기 금속 촉매가 로듐 촉매이고, 상기 플래시 증류 공정에서 상기 반응 혼합물로부터 상기 휘발성 성분이 분리된 후 남은 액체 성분인, 금속 촉매 및 이온성 요오드화물을 적어도 포함하는 촉매액 중의 이온성 요오드화물 농도가 1 내지 35중량%이고, 요오드화메틸 농도가 0.01 내지 2중량%이고, 아세트산 농도가 45 내지 90중량%이고, 아세트산메틸 농도가 0.6 내지 3중량%이고, 물 농도가 0.8 내지 8중량%(단, 전 성분의 합계는 100중량%임)인 조건하에 플래시 증류하는 아세트산의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 촉매액 중의 아세트산메틸 농도가 1 내지 3중량%인 아세트산의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매액 중의 아세트산메틸 농도가 1.5 내지 3중량%인 아세트산의 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매액 중의 물 농도가 0.8 내지 4중량%인 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 이온성 요오드화물이 요오드화 알칼리 금속이며, 촉매액에서 금속 촉매 농도가 중량 기준으로 300ppm 이상인 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매액에서 아세트산의 농도가 50 내지 90중량%인 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제5항에 있어서, 촉매액에 있어서, 이온성 요오드화물 농도가 2 내지 35중량%이고, 요오드화메틸 농도가 0.05 내지 2중량%이고, 아세트산 농도가 45 내지 90중량%이고, 아세트산메틸 농도가 0.6 내지 3중량%이고, 물 농도가 0.8 내지 8중량%(단, 전 성분의 합계는 100중량%임)인 제조 방법.

청구항 8

제1항 또는 제5항에 있어서, 촉매액에 있어서, 이온성 요오드화물 농도가 3 내지 25중량%이고, 요오드화메틸 농도가 0.1 내지 2중량%이고, 아세트산 농도가 50 내지 85중량%이고, 아세트산메틸 농도가 0.6 내지 2중량%이고, 물 농도가 0.8 내지 4중량%(단, 전 성분의 합계는 100중량%임)인 제조 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 플래시 증류 공정에 있어서, 절대 압력 0.1 내지 0.5MPa로 플래시 증류함과 동시에, 촉매액의 온도가 100 내지 170℃인 제조 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 아세트산메틸, 메탄올 및/또는 디메틸에테르를 반응 혼합물 및/또는 플래시에 첨가

또는 혼합함으로써, 촉매액 중의 아세트산메틸 농도를 조정하는 것인 제조 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 플래셔의 재질이 니켈기 합금인 제조 방법.

청구항 12

금속 촉매, 이온성 요오드화물 및 요오드화메틸을 포함하는 촉매계의 존재하에 메탄올과 일산화탄소를 카르보닐화 반응기에서 연속적으로 반응시키는 반응 공정과; 상기 반응기로부터의 반응 혼합물을 플래셔에 연속적으로 공급하고, 플래시 증류에 의해 생성된 아세트산, 아세트산메틸 및 요오드화메틸을 적어도 포함하는 휘발성 성분을 증발시키는 플래시 증류 공정과; 상기 휘발성 성분으로부터 아세트산을 포함하는 유분을 분리하여, 아세트산을 회수하는 아세트산 회수 공정을 포함하는 아세트산 제조 공정에 있어서, 플래시 내에서의 요오드화수소의 생성 또는 농도 상승을 억제하는 방법이며,

상기 금속 촉매가 로듐 촉매이고, 상기 플래시 증류 공정에서 상기 반응 혼합물로부터 상기 휘발성 성분이 분리된 후 남은 액체 성분인, 금속 촉매 및 이온성 요오드화물을 적어도 포함하는 촉매액 중의 이온성 요오드화물 농도가 1 내지 35중량%이고, 요오드화메틸 농도가 0.01 내지 2중량%이고, 아세트산 농도가 45 내지 90중량%이고, 아세트산메틸 농도가 0.6 내지 3중량%이고, 물 농도가 0.8 내지 8중량%(단, 전 성분의 합계는 100중량%임)인 조건하에 플래시 증류함으로써, 플래시 내에서의 요오드화수소의 생성 또는 농도 상승을 억제하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 플래셔의 재질이 니켈기 합금인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반응기로부터의 반응 혼합물을 증류하는 플래시 증발조(플래셔, flasher) 내에서의 요오드화수소의 농도 상승을 효율적으로 억제하면서 아세트산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아세트산의 공업적인 제조 방법은 다양하게 알려져 있지만, 그 중에서도 물의 존재하에 로듐 촉매 등의 금속 촉매, 이온성 요오드화물(예를 들면, 요오드화리튬 등) 및 요오드화메틸을 이용하여, 메탄올과 일산화탄소를 연속적으로 반응시켜 아세트산을 제조하는 방법이 공업적으로는 우수한 방법이다. 또한, 최근, 반응 조건, 촉매의 개량이 검토되고 있으며, 요오드화물염 등의 촉매 안정화제를 첨가하고, 종래의 조건보다도 저수분 조건하에 반응시킴으로써, 생산성이 높은 공업적인 아세트산의 제조 방법이 개발되어 있다.

[0003] 이 방법에서는, 일반적으로 메탄올과 일산화탄소의 반응에 의해 얻어지며, 아세트산을 포함하는 반응 혼합물을 플래시(플래시 증발조)에 있어서 증류(플래시 증류)하고, 이 증류에 의해 휘발된 성분을 추가의 증류(정류)에 이용하여, 아세트산을 포함하는 성분을 분리(나아가서는 정제)함으로써 아세트산을 제조하고 있다. 여기서, 상기 반응 혼합물에는 생성물로서의 아세트산, 요오드화메틸 등이 포함되어 있지만, 조성 변화, 압력 변화, 온도 변화 등의 증류 조건에 의해 플래시 증발조 내에서 요오드화수소 농도가 상승하면, 플래시 증발조의 부식이 촉진될 가능성이 있다. 즉, 플래시 증류는 연속식의 단증류이기 때문에, 통상 플래시 증발조 내에서는 요오드화수소의 농축은 발생하지 않지만(또는 농축에 의한 영향은 작지만), 반응 혼합물 중에 포함되어 있는 요오드화수소 이외에, 플래시 증발조에 있어서 새롭게 생성되는(예를 들면, 아세트산메틸 농도의 저하 등에 기인하여 요오드화메틸과 아세트산의 반응에 의해 생성되거나, 요오드화리튬의 증가 등에 기인하여 요오드화리튬과 아세트산의 반응에 의해 생성되는) 요오드화수소가 존재한다. 또한, 이러한 요오드화수소를 포함하는 성분을 아세트산 분리를 위한 증류탑(정류탑)에 이용하거나, 휘발된 성분을 분리한 후의 분리액(관출액)을 반응기에서 리사이클링하면, 반응계에 대한 악영향 이외에 주변 기기의 부식을 진행시킬 가능성도 있다. 그 때문에, 플래시 증발조 내에서의 요오드화수소 농도의 상승을 억제하는 것이 바람직하다. 그러나, 종래, 정류에 이용하는 증류탑(봉단탑, plate column, 충전탑 등의 정류탑)에서의 요오드화수소의 농축을 억제하는 기술은 알려져 있지만, 상기 반응 혼합물을 플래시 증류할 때의 요오드화수소에 대하여 착안된 기술은 알려져 있지 않다.

[0004] 예를 들면, 일본 특허 공개 제2006-160645호 공보(특허문헌 1)에는, 요오드화수소와 물을 포함하는 혼합액을 증

류하는 방법이며, 증류계 내의 수분 농도 5중량% 이하로 증류하고, 증류계 내에서의 요오드화수소의 농축을 억제하는 방법이 개시되어 있다. 또한, 이 문헌에는, 이 방법을 적용하는 혼합액에 대하여 반응 혼합물(또는 액체 반응 조성물)에도 적용할 수 있지만, 반응 혼합물 중 제1 증류에 의해 분리되어, 물, 알코올, 요오드화알킬, 카르복실산 또는 그의 산 무수물, 카르복실산에스테르나 요오드화수소 등의 저비점 성분이 많은 경질 성분에 적용된다고 기재되어 있다. 또한, 이 문헌의 실시예에서는, 요오드화리튬과 같은 이온성 요오드화물을 포함하지 않는 공정액(즉, 반응 혼합물의 플래시 증류에 의해 분리된 휘발 성분)을 이용하여, 수분 농도가 요오드화수소의 농축에 미치는 영향을 조사하고 있다. 이와 같이, 특허문헌 1에서는, 증류에서 농축하는 요오드화수소를 상정하고 있으며, 플래시 증발조에서의 요오드화수소를 감소시키는 검토가 이루어져 있지 않다.

[0005] 또한, 일본 특허 공개 (평)6-40998호 공보(특허문헌 2)에는, 로튬 촉매와 요오드화메틸의 존재하에 메탄올과 일산화탄소를 반응시켜 아세트산을 제조하는 방법에 있어서, 반응액 중의 수분 농도 10wt% 이하에서의 연속 반응을 행하고, 그의 반응액을 연속적으로 추출하여 반응 조건보다 압력이 낮은 증발 공정에 도입하고, 증발되는 성분과 로튬을 포함하는 증발되지 않는 성분으로 분리하는 공정에 있어서, (a) 수소를 도입하고, 수소 분압이 적어도 0.1 기압 이상의 조건에서 증발을 행하는 것, 및/또는 (b) 분리된 로튬을 포함하는 증발하지 않는 성분을 적어도 수소 분압 0.1 기압 이상의 수소 및 0.1 기압 이상의 일산화탄소로 처리한 후, 반응기로 되돌려, 순환 사용하는 아세트산의 제조 방법이 개시되어 있다. 또한, 이 문헌의 실시예에서는, 반응액을 관액 온도 120 내지 138℃에서 플래시 증류를 행하여 액량을 2분의 1로 하고, 요오드화메틸 0.5중량%, 아세트산메틸 0.2중량% 등을 포함하는 농축액을 얻은 것이 기재되어 있지만, 플래시 증류에서의 요오드화수소를 전혀 상정하고 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2006-160645호 공보(특허청구범위, 단락 [0027], 실시예)
 (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 (평)6-40998호 공보(특허청구범위, 단락 [0020])

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 플래시 증발조 내에서의 요오드화수소의 농도 상승을 효율적으로 억제하면서 아세트산을 제조하는 방법을 제공하는 것에 있다.
 [0008] 본 발명의 다른 목적은 플래시 증발조의 부식을 억제할 수 있는 아세트산의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 반응액의 조성은, 단열 조건하에서는 기본적으로 반응 온도, 플래시 증류에서의 압력 등에 의해 이론적으로 결정되는 것이기 때문에, 본 발명자들은 이러한 평형론적인 지식에 기초하여, 금속 촉매, 이온성 요오드화물(알칼리 금속 요오드화물 등) 및 요오드화메틸을 포함하는 촉매계를 이용한 메탄올의 카르보닐화 반응에 의해 얻어지는 반응 혼합물의 플래시 증류 공정에 있어서, 플래시 증발조에서의 요오드화수소 농도의 상승을 억제하는 방법에 대하여 검토를 시도하였다. 그러나, 온도, 압력 및 조성은 임의로 설정할 수 있으며, 그의 조합에 따라 다양하게 플래시 증류 조건이 변화될 뿐이거나, 플래시 증발조 내에서 요오드화수소의 생성에 관여하는 반응은 다중에 걸쳐서 복잡화되어 있기 때문에, 단순한 평형 이론으로는 현실적으로 아세트산의 충분한 생산성을 유지하면서, 안정적으로 요오드화수소의 생성 또는 농도 상승을 억제하는 것이 곤란하였다.
 [0010] 따라서, 본 발명자들은 상기 과제를 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 플래시 증류에 의해 휘발성 성분이 분리되어 잔존하는 액상 성분(촉매액) 중의 특정 성분의 조성을 조정하면서 플래시 증류함으로써, 플래시 증발조 내에서의 요오드화수소의 농도 상승을 억제할 수 있다는 것, 이러한 농도 상승을 억제함으로써 플래시 증발조의 부식을 억제할 수 있으며, 나아가서는 플래시 증발조로부터의 휘발성 성분이나 촉매액이 공급되는 공정 전체[예를 들면, 휘발성 성분을 추가의 증류에 이용하기 위한 증류탑(정류탑)이나 그의 부대 설비(예를 들면, 순환 펌프, 콘덴서, 리보일러 등의 열교환기), 촉매액을 반응기에서 리사이클링하기 위한 부대 설비(열교환기, 순환 펌프 등), 나아가서는 이들의 증류탑이나 부대 설비에 공급하기 위한 라인]에서의 요오드화수소의 악영향(부식

등)을 감소시킬 수 있다는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하였다.

- [0011] 즉, 본 발명의 방법은, 금속 촉매(로듐 촉매 등), 이온성 요오드화물(요오드화리튬 등의 요오드화 알칼리 금속 등) 및 요오드화메틸로 구성된 촉매계의 존재하에 메탄올과 일산화탄소를 카르보닐화 반응기에서 연속적으로 반응시키는 반응 공정과; 상기 반응기로부터의 반응 혼합물을 플래셔에 연속적으로 공급하고, 플래시 증류에 의해 생성된 아세트산, 아세트산메틸 및 요오드화메틸을 적어도 포함하는 휘발성 성분을 증발시키는 플래시 증류 공정과; 상기 휘발성 성분으로부터 아세트산을 포함하는 유분(流分)을 분리하여, 아세트산을 회수하는 아세트산 회수 공정을 포함하는 아세트산의 제조 방법이며, 상기 플래시 증류 공정에서 상기 반응 혼합물로부터 상기 휘발성 성분이 분리되며, 금속 촉매 및 이온성 요오드화물을 적어도 포함하는 촉매액 중의 아세트산메틸 농도 0.6 중량% 이상의 조건하에 플래시 증류하는 아세트산의 제조 방법이다.
- [0012] 상기 촉매액 중의 아세트산메틸 농도는 1중량% 이상(특히, 1.5중량% 이상)일 수도 있다. 또한, 상기 촉매액 중의 물의 농도는 15중량% 이하일 수도 있고, 촉매액 중의 금속 촉매 농도가 중량 기준으로 300ppm 이상일 수도 있다. 또한, 상기 촉매액에 있어서, 아세트산의 농도는 40중량% 이상일 수도 있다. 본 발명에서는, 아세트산의 충분한 제조 효율(또는 반응 속도)을 담보하면서, 플래시 내에서의 요오드화수소의 농도 상승을 억제할 수 있다.
- [0013] 대표적으로는, 상기 촉매액에 있어서, 각 성분의 농도는 이온성 요오드화물 농도가 50중량% 이하이고, 요오드화메틸 농도가 5중량% 이하이고, 아세트산 농도가 45 내지 90중량% 정도이고, 물 농도가 10중량% 이하일 수도 있다. 특히, 상기 촉매액에 있어서, 각 성분의 농도는 이온성 요오드화물 농도가 40중량% 이하이고, 요오드화메틸 농도가 0.01 내지 4중량% 정도이고, 아세트산 농도가 50 내지 85중량% 정도이고, 아세트산메틸 농도가 0.7 내지 5중량% 정도이고, 물 농도가 0.8 내지 8중량% 정도일 수도 있다.
- [0014] 상기 플래시 증류 공정에 있어서는, 절대 압력 0.1 내지 0.5MPa로 플래시 증류할 수도 있고, 상기 촉매액의 온도(또는 플래시 증류 온도)는 100 내지 170℃ 정도일 수도 있다.
- [0015] 본 발명의 방법에 있어서, 플래시 증발조 내에서의 각 성분의 농도의 조절은, 각 성분 또는 각 성분을 생성하는 성분을 첨가함으로써 행할 수도 있다. 예를 들면, 아세트산메틸 및/또는 아세트산메틸을 생성하는 성분을 상기 반응 혼합물 및/또는 상기 플래시 증발조에 첨가 또는 혼합함으로써, 상기 촉매액 중의 아세트산메틸 농도를 조정(예를 들면, 0.6중량% 이상으로 조정)할 수도 있다.
- [0016] 본 발명에서는, 아세트산메틸 등의 농도를 조정함으로써, 플래시 증발조에서의 요오드화수소의 농축 또는 생성을 억제할 수 있으며, 나아가 플래시 증발조의 부식을 억제할 수 있다.
- [0017] 그 때문에, 본 발명에는, 금속 촉매, 이온성 요오드화물 및 요오드화메틸로 구성된 촉매계의 존재하에 메탄올과 일산화탄소를 카르보닐화 반응기에서 연속적으로 반응시키는 반응 공정과, 상기 반응기로부터의 반응 혼합물을 플래시(플래시 증발조)에 연속적으로 공급하고, 플래시 증류에 의해 생성된 아세트산, 아세트산메틸 및 요오드화메틸을 적어도 포함하는 휘발성 성분을 증발시키는 플래시 증류 공정과, 상기 휘발성 성분으로부터 아세트산을 포함하는 유분을 분리하여, 아세트산을 회수하는 아세트산 회수 공정을 포함하는 아세트산 제조 공정에 있어서, 플래시 내에서의 [플래시 내의 액상 부분(촉매액 중) 및/또는 플래시 내의 기상 부분에서의] 요오드화수소의 생성 또는 농도 상승을 억제하는 방법이며, 상기 플래시 증류 공정에서 상기 반응 혼합물로부터 상기 휘발성 성분이 분리되며, 금속 촉매 및 이온성 요오드화물을 적어도 포함하는 촉매액 중의 아세트산메틸 농도가 0.6중량% 이상이 되는 조건하에 플래시 증류함으로써, 플래시 내에서의 요오드화수소의 생성 또는 농도 상승을 억제하는(또는 플래시의 부식을 억제하는) 방법도 포함된다.
- [0018] 이 방법에서 촉매액 중의 요오드화수소 농도는, 예를 들면 1중량% 이하로 유지할 수도 있다.
- [0019] 본 발명의 방법에 있어서, 플래시의 재질은 합금(예를 들면, 니켈기 합금)일 수도 있다. 본 발명에서는 부식을 억제할 수 있기 때문에, 이러한 비교적 부식되기 쉬운 재질의 플래시여도 적절하게 사용할 수 있다.
- [0020] 또한, 본 명세서에서 동일한 혼합계(촉매액 등)에 존재하는 임의의 성분의 비율의 합계는 100중량% 이하이고, 전체 성분의 비율을 합계하면 100중량%가 된다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 방법에서는, 플래시 증발조 내에서의 요오드화수소의 농도 상승을 효율적으로 억제하면서 아세트산을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법에서는, 플래시 증발조의 부식을 억제할 수 있다. 그 때문에, 고도로

내부식성인 고품질의 재질로 플래시 증발조를 형성하지 않아도 플래시 증류를 효율적으로 행할 수 있다. 이와 같이 본 발명에서는, 저렴 또는 저등급의 재질로 플래시 증발조[나아가서는, 제1, 제2 증류탑이나 부대 설비(콘덴서 등)]를 형성할 수도 있기 때문에, 아세트산의 제조 공정을 효율적으로 저비용화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 아세트산의 제조 방법(또는 제조 장치)의 일례를 설명하기 위한 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 필요에 따라 첨부 도면을 참조하면서, 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 도 1은 본 발명의 아세트산의 제조 방법(또는 제조 장치)의 일례를 설명하기 위한 흐름도이다.

[0024] 도 1의 예에서는, 금속 촉매로서의 로듐 촉매, 조촉매[이온성 요오드화물(또는 요오드화물염)로서의 요오드화리튬 및 요오드화메틸]로 구성된 촉매계, 및 아세트산, 아세트산메틸, 유한량의 물의 존재하에, 메탄올(MeOH)과 일산화탄소(CO)의 연속적 카르보닐화 반응에 의해 생성된 반응 혼합물로부터 아세트산(CH₃COOH)을 제조하는 연속 공정(또는 제조 장치)이 나타나 있다.

[0025] 이 공정(또는 제조 장치)은, 상기 메탄올의 카르보닐화 반응을 행하기 위한 반응기(반응계) (1)과, 이 반응기 (1)로부터 공급 라인 (14)를 통해 도입되며, 반응에 의해 생성된 아세트산을 포함하는 반응 혼합물(반응액)로부터, 생성된 아세트산, 아세트산메틸 및 요오드화메틸을 적어도 포함하는 휘발성 성분 또는 아세트산류(저비점 유분)와, 주로 로듐 촉매 및 요오드화리튬 등의 촉매 성분(고비점 성분)을 포함하는 촉매액(저휘발성 성분 또는 고비점 유분)을 분리하기 위한 플래시 또는 증발조(플래시 증발조)(2)와, 이 증발조 (2)로부터 공급 라인 (15)를 통해 도입된 휘발성 성분으로부터, 저비점 성분(요오드화메틸, 아세트산메틸, 아세트알데히드 등)을 포함하는 저비점 유분의 적어도 일부를 탭정으로부터 오버 헤드로서 분리 또는 제거하고, 측류로부터 사이드 커팅에 의해 아세트산을 포함하는 유분(아세트산류)을 유출하기 위한 제1 증류탑(스플리터 칼럼, splitter column) (3)과, 이 제1 증류탑 (3)으로부터 공급 라인 (23)을 통해 사이드 커팅된 아세트산류로부터, 저비점 성분을 포함하는 저비점 유분의 적어도 일부를 탭정으로부터 오버 헤드로서 제거하고, 물, 프로피온산 등을 포함하는 고비점 성분(고비점 불순물)의 적어도 일부를 관저로부터 분리하여, 공급 라인 (29)를 통해 측류로부터 사이드 커팅에 의해 아세트산류를 얻기 위한 제2 증류탑 (4)를 구비하고 있다.

[0026] 또한, 이 공정은, 각 라인을 통해 공급된 성분을 응축시키기 위한 콘덴서 또는 열교환기를 구비하고 있다. 구체적으로는, 반응기 (1)에 대하여 배출 라인 (11)을 통해 배출되는 오프 가스(증기) 중의 응축 가능 성분을 응축시키기 위한 콘덴서 (5)와, 이 콘덴서 (5)에서 응축한 액체 성분을 반응기 (1)에서 리사이클링시키기 위한 리사이클 라인 (12)와, 이 콘덴서 (5)의 비응축 성분인 기체 성분을 배출시키기 위한 배출 라인 (13)을 구비하고 있다.

[0027] 또한, 증발조 (2)에 대하여, 증발조 (2)에서 분리되며, 증발조 (2)의 저부로부터 배출 라인 (18)을 통해 배출된 촉매액(또는 관출액)을 냉각시키기 위한 열교환기 (6)과, 열교환기 (6)에서 냉각된 촉매액을 반응기 (1)에서 리사이클링시키기 위한 리사이클 라인 (19)와, 증발조 (2)의 오버 헤드로서 배출된 휘발성 성분(또는 휘발 상)의 일부를 공급 라인 (15a)를 통해 도입하고, 휘발성 성분의 응축 가능 성분을 응축시키기 위한 열교환기 (7)과, 이 열교환기 (7)의 비응축 성분인 기체 성분을 배출시키기 위한 배출 라인 (16)과, 열교환기 (7)에서 응축된 아세트산 등을 포함하는 액체 성분을 반응기 (1)에서 리사이클링시키기 위한 리사이클 라인 (17)을 구비하고 있다.

[0028] 또한, 제1 증류탑 (3)에 대하여, 배출 라인 (20)을 통해 배출되는 저비점 유분 또는 오버 헤드 중의 응축 가능 성분을 응축시키기 위한 콘덴서 (8)과, 이 콘덴서 (8)에서 응축된 액체 성분을 반응기 (1)에서 리사이클링시키기 위한 리사이클 라인 (22)와, 상기 콘덴서 (8)에서 응축된 액체 성분의 일부를 제1 증류탑 (3)에 리사이클링(또는 환류)시키기 위한 리사이클 라인 (22a)와, 상기 콘덴서 (8)의 비응축 성분인 기체 성분을 배출시키기 위한 배출 라인 (21)과, 제1 증류탑 (3)의 고비점 유분을 배출하고, 반응기 (1)에서 리사이클링시키기 위한 라인 (24)를 구비하고 있다. 또한, 제1 증류탑 (3)에 리사이클링되는 액체 성분은 제1 증류탑 (3)에서의 환류에 이용된다.

[0029] 또한, 제2 증류탑 (4)에 대하여, 배출 라인 (25)를 통해 배출되는 저비점 유분 또는 오버 헤드 중의 응축 가능 성분을 응축시키기 위한 콘덴서 (9)와, 이 콘덴서 (9)에서 응축된 액체 성분 또는 저비점 유분을 제2 증류탑 (4)에서 리사이클링(또는 환류)시키기 위한 리사이클 라인 (27)과, 콘덴서 (9)에서 응축된 액체 성분 또는 저비

점 유분의 일부 또는 전부를 라인 (27)로부터 분리하여 반응기 (1)에서 리사이클링시키기 위한 배출 라인(리사이클 라인) (26)과, 콘덴서 (9)에서 분리한 가스를 라인 (13)을 통해 스크러버 (10)에 공급하기 위한 라인 (28)을 구비하고 있다.

[0030] 또한, 도 1의 공정은, 콘덴서 (5), 열교환기 (7) 및 콘덴서 (8)에서 배출된 기체 성분(또는 비응축 성분) 등을 회수하여, 폐기 및/또는 반응계(반응기 (1) 등)에서 리사이클링시키기 위한 스크러버(배기 장치) 또는 스크러버 시스템(배기 시스템) (10)을 구비하고 있다. 또한, 스크러버 시스템 (10)으로부터 반응계(반응기 (1) 등)로 기체 성분 등을 리사이클링시키는 라인은 도 1에서는 생략되어 있다.

[0031] 이하, 또한, 도 1의 공정을 상세히 설명한다.

[0032] 반응기 (1)에는, 액체 성분으로서의 메탄올 및 기체 반응 성분으로서의 일산화탄소가 소정의 속도로 연속적으로 공급됨과 동시에, 카르보닐화 촉매계(로듐 촉매 등의 주된 촉매 성분과, 요오드화리튬 및 요오드화메틸 등의 조촉매를 함유하는 촉매계)를 포함하는 촉매 혼합물(촉매액) 및 물을 연속적으로 공급할 수도 있다. 또한, 후속 공정(증발조 (2), 제1 및 제2 증류탑 (3), (4), 열교환기 (7), 스크러버 시스템 (10) 등)으로부터의 저비점 유분 및/또는 고비점 유분을 포함하는 유분(예를 들면, 액상의 형태로)을 반응기 (1)에 공급할 수도 있다. 또한, 반응기 (1) 내에서는, 반응 성분과 금속 촉매 성분(로듐 촉매 등) 및 이온성 요오드화물(요오드화리튬 등) 등의 고비점 성분을 포함하는 액상 반응계와, 일산화탄소 및 반응에 의해 부생된 수소, 메탄, 이산화탄소 및 기화된 저비점 성분(요오드화메틸, 생성된 아세트산, 아세트산메틸 등) 등으로 구성된 기상계가 평형 상태를 형성하고 있으며, 교반기 등에 의한 교반하여 메탄올의 카르보닐화 반응이 진행된다.

[0033] 반응기 (1) 내의 압력(반응압, 일산화탄소 분압, 수소 분압, 메탄 분압, 질소 분압 등)은, 탑정으로부터 증기를 추출하여 콘덴서 (5)에 도입함으로써, 일정하게 유지되어 있을 수도 있다. 추출한 증기는 콘덴서 (5)에서 냉각되고, 액체 성분(아세트산, 아세트산메틸, 요오드화메틸, 아세트알데히드, 물 등을 포함함)과 기체 성분(일산화탄소, 수소 등을 포함함)을 생성하고, 얻어진 상기 액체 성분이 반응기 (1)에서 리사이클링되어, 상기 기체 성분(배기 가스)은 스크러버 시스템 (10)으로 배출되고, 필요에 따라 반응기 (1)에서 리사이클링된다. 특히, 반응계는 발열을 동반하는 발열 반응계이기 때문에, 반응액으로부터 증기로 이행한 반응열의 일부를 콘덴서 (5)에서 냉각함으로써, 반응기에서 발생하는 열량의 일부를 제열할 수 있다.

[0034] 또한, 반응기 (1)에는, 촉매 활성을 높이기 위해 필요에 따라 수소를 공급할 수도 있다. 또한, 상기 반응계는 발열을 동반하는 발열 반응계이기 때문에, 상기 반응기 (1)은 반응 온도를 제어하기 위한 제열 또는 냉각 장치(재킷 등) 등을 구비하고 있을 수도 있다. 또한, 도 1의 공정에서는, 후술하는 바와 같이 플래시 증발조 (2)로부터 휘발 성분의 일부를 제열하는 열교환기 (7)를 설치하고 있기 때문에, 반응기는 이러한 제열 또는 냉각 장치를 구비하고 있지 않아도 제열이 가능하다.

[0035] 반응기 (1)에서 생성된 반응 혼합물(반응 조액(粗液)) 중에는, 아세트산, 요오드화수소, 아세트산보다도 비점이 낮은 저비점 성분 또는 저비점 불순물(조촉매로서의 요오드화메틸, 아세트산과 메탄올의 반응 생성물인 아세트산메틸, 부반응 생성물인 아세트알데히드, 크로톤알데히드, 2-에틸크로톤알데히드, 요오드화헥실, 요오드화데실 등의 고급 요오드화물 등) 및 아세트산보다도 비점이 높은 고비점 성분 또는 고비점 불순물[금속 촉매 성분(로듐 촉매 및 조촉매로서의 요오드화리튬), 프로피온산, 물 등] 등이 포함된다.

[0036] 상기 반응 혼합물로부터 주로 금속 촉매 성분 등의 고비점 성분을 분리하기 위해, 상기 반응기 (1)로부터 반응 혼합물(또는 반응 혼합물의 일부)을 연속적으로 추출하여 플래시(증발조) (2)에 도입 또는 공급한다. 플래시 (2)에서는, 플래시 증류에 의해 휘발성 성분 또는 저비점 유분(주로 생성물이며 반응 용매로서도 기능하는 아세트산, 아세트산메틸, 요오드화메틸, 물, 요오드화수소 등을 포함함)을 증발시킴으로써, 상기 반응 혼합물로부터 촉매액 또는 고비점 유분(주로, 로듐 촉매 및 요오드화리튬 등의 금속 촉매 성분 등을 포함함)을 분리한다. 또한, 상기 촉매액에는 상기 금속 촉매 성분 이외에, 증발되지 않고 잔존하는 아세트산, 요오드화메틸, 물, 아세트산메틸 등도 포함된다.

[0037] 여기서, 플래시 (2) 내에서는, 상기 촉매액 중의 적어도 아세트산메틸 농도가 소정의 농도(예를 들면, 0.6중량% 이상)를 유지하도록 플래시 증류되어 있다. 이러한 조건하에 플래시 증류함으로써, 플래시 증발조 내에서의 요오드화수소의 농도 상승이 억제되고, 그 때문에 플래시 증발조의 부식이 현저하게 억제되어 있다. 또한, 아세트산메틸 농도는, 예를 들면 반응 혼합물 중의 메탄올 농도를 상승시키고, 메탄올과 아세트산의 반응을 우위하게 진행시킴으로써 조정할 수도 있으며, 필요에 따라 아세트산메틸 및/또는 아세트산메틸을 생성하는 성분(예를 들면, 메탄올, 디메틸에테르 등)을 플래시 증발조 (2)에 공급함으로써 조정할 수도 있다. 도면의 예에서는,

라인 (14)에 합류하는 라인 (30)이 설치되어 있고, 필요에 따라 이 라인 (30)을 통해 아세트산메틸 및/또는 아세트산메틸을 생성하는 성분을 반응기 (1)로부터의 반응 혼합물에 혼합함으로써, 플래시 증발조 내에서의 아세트산메틸 농도를 조정할 수도 있다.

[0038] 또한, 상기 촉매액은, 탑저로부터 연속적으로 관출된다. 관출된 촉매액은 그대로 반응기 (1)에서 리사이클링시킬 수도 있지만, 도면의 예에서는 열교환기 (6)에서 제열(냉각)된 후, 반응기 (1)에서 리사이클링된다.

[0039] 한편, 휘발성 성분 또는 저비점 유분(아세트산류)을 플래시 (2)의 탑정부 또는 상단부로부터 유출시키고, 제1 증류탑 (3)에 공급 또는 도입함과 동시에, 휘발성 성분의 일부를 열교환기 (7)에 도입하여 응축시킨다. 열교환기 (7)에서 냉각된 휘발성 성분은, 액체 성분(아세트산, 메탄올, 요오드화메틸, 아세트산메틸, 물, 프로피온산, 아세트알데히드 등을 포함함)과 기체 성분(일산화탄소, 수소 등을 포함함)을 생성하고, 얻어진 상기 액체 성분이 반응기 (1)에서 리사이클링되어, 상기 기체 성분(배기 가스)은 스크러버 시스템 (10)에 배출되고, 필요에 따라 그대로 또는 PSA(압력 변동 흡착, pressure swing adsorption)법 등으로 일산화탄소를 정제한 후, 반응기 (1)에서 리사이클링된다. 플래시로부터의 저비점 유분을 추출하여 열교환기에 도입함으로써, 반응액으로부터 플래시 증기로 이행한 반응열의 일부를 열교환기에서 냉각하기 때문에, 효율적인 제열이 가능해지고, 그 결과 대형 플랜트에도 후속의 증류탑이나 콘덴서의 크기를 소형화할 수 있어, 자원 절약 에너지 절약형의 설비로 고순도의 아세트산을 높은 수율로 제조할 수 있다. 또한, 반응기에 외부 순환 냉각 설비를 설치하여 제열하지 않아도 제열이 가능해지고, 일산화탄소의 손실이 억제되어, 반응 효율의 향상이나 설비 비용의 저하로 이어진다.

[0040] 또한, 플래시 (2) 내의 온도 및/또는 압력을 반응기 (1) 내의 온도 및/또는 압력보다 낮게 함으로써, 부생성물이 더 생성되는 것을 억제하거나, 촉매 활성이 저하되는 것을 억제할 수도 있다.

[0041] 제1 증류탑 (3)에서는, 통상 저비점 성분(요오드화메틸, 메탄올, 아세트산메틸, 아세트알데히드, 물 등을 포함함)을 포함하는 저비점 유분(또는 오버 헤드)을 탑정 또는 탑의 상단부로부터 분리하여 콘덴서 (8)에 공급함과 동시에, 고비점 성분(물, 프로피온산, 비말 동반된 촉매, 요오드화리튬 등)을 포함하는 고비점 유분을 탑저 또는 탑의 하단부로부터 관출 라인 (24)를 통해 분리되어 반응기 (1)에서 리사이클링된다. 고비점 유분(제1 고비점 유분)은, 고비점 성분과 함께 증발하지 않고 잔존하는 저비점 성분 및 아세트산 등도 포함하고 있고, 라인 (24)에 배출된 고비점 유분의 일부는 필요에 따라 라인 (24a)를 통해 플래시 (2)에서 리사이클링시킬 수도 있다. 또한, 주로 아세트산을 포함하는 측류(아세트산류 또는 미가공 아세트산류)는, 제1 증류탑 (3)으로부터 사이드 커팅에 의해 유출되어, 제2 증류탑 (4)에 공급 또는 도입된다.

[0042] 제1 증류탑 (3)의 탑정 또는 상단부로부터 유출된 저비점 유분(오버 헤드 또는 제1 오버 헤드 또는 제1 저비점 유분)은, 아세트산 등도 포함하고 있으며, 콘덴서 (8)에 공급된다. 제1 증류탑 (3)으로부터 유출된 저비점 유분을 콘덴서 (8)로 응축함으로써, 반응액으로부터 플래시 증기를 통해 저비점 유분으로 이동한 반응열의 일부를 콘덴서 (8)에서 냉각할 수 있으며, 반응열의 일부를 제열할 수 있다. 콘덴서 (8)에서 상기 저비점 유분은 응축되고, 주로 일산화탄소, 수소 등을 포함하는 기체 성분과, 요오드화메틸, 아세트산메틸, 아세트산, 아세트알데히드 등을 포함하는 액체 성분으로 분리된다. 콘덴서 (8)에서 분리된 상기 기체 성분은 스크러버 시스템 (10)에 배출되어, 필요에 따라 반응계(반응기 (1) 등)에서 리사이클링된다(도시하지 않음). 콘덴서 (8)에서 분리된 상기 액체 성분은 라인 (22a)를 통해 제1 증류탑 (3)에서 리사이클링될 수도 있다. 또한, 상기 액체 성분은 균일액일 수도 있고, 분액(예를 들면, 2층 분액)계일 수도 있다. 예를 들면, 소정량의 수분을 함유하는 경우, 상기 액체 성분은 아세트산, 아세트알데히드 등을 포함하는 수성상(수층, 수상)과, 요오드화메틸 등을 포함하는 유성상(유기층, 유기상)의 2층으로 분리할 수도 있다. 또한, 유성상을 반응기 (1) 및/또는 제1 증류탑 (3)에서 리사이클링시키고, 수성상(수상)을 반응기 (1) 및/또는 제1 증류탑 (3)에서 리사이클링시킬 수도 있다.

[0043] 또한, 제1 증류탑 (3)으로부터 사이드 커팅되어, 제2 증류탑 (4)에 공급된 아세트산류는, 제2 증류탑 (4)에서 아세트산류 중에 잔존하는 저비점 성분(물 등)을 더 분리하고, 보다 순도가 높은 아세트산류(정제 아세트산류)를 측류로서 유출시킨다. 제2 증류탑 (4)에서는, 상기 저비점 성분을 포함하는 저비점 유분을 탑정 또는 탑의 상단부로부터 콘덴서 (9)에 공급함과 동시에, 아세트산을 많이 포함하는 측류(아세트산류)를 사이드 커팅하여 유출시킨다. 탑정 또는 탑 상단부로부터 배출된 저비점 유분(오버 헤드 또는 제2 오버 헤드 또는 제2 저비점 유분)은, 필요에 따라 제2 증류탑 (4) 및/또는 반응계 (1)에서 리사이클링될 수도 있다. 물은, 제2 증류탑 (4)에서 저비점 성분으로서 분리할 수도 있고, 제1 증류탑 (3)에서 주로 분리하고, 제2 증류탑 (4)에서는 정제를 더 행할 수도 있다. 또한, 고비점 성분(프로피온산 등) 등의 고비점 유분(제2 고비점 유분)은, 탑저 또는 탑 하단부로부터 관출하여, 필요에 따라 반응기 (1)에서 리사이클링시킬 수도 있고, 계외로 배출할 수도 있다(도시하지 않음).

- [0044] 제2 증류탑 (4)의 탑정 또는 상단부로부터 유출된 저비점 유분은, 요오드화메틸, 아세트산메틸, 물, 아세트알데히드 등을 포함하고 있으며, 콘덴서 (9)에서 응축된다. 또한, 콘덴서 (9)에서 응축된 저비점 유분은, 라인 (26)을 통해 반응기 (1)에서 리사이클링될 수도 있고, 라인 (27)을 통해 제2 증류탑 (4)에서 리사이클링될 수도 있다. 또한, 콘덴서 (9)에서 분리된 가스는, 라인 (13)을 통해 스크러버 (10)에 공급할 수도 있다. 또한, 소정량의 수분을 함유하는 경우, 제1 증류탑과 마찬가지로 수성상과 유성상으로 분리하여 리사이클링시킬 수도 있다. 제2 증류탑 (4)로부터 유출된 저비점 유분을 콘덴서 (9)로 응축시킴으로써, 반응액으로부터 플래시 증기를 통해 저비점 유분으로 이동한 반응열의 일부를 콘덴서 (9)로 냉각시킬 수 있으며, 반응열의 일부가 제열된다.
- [0045] (반응 공정)
- [0046] 반응 공정(카르보닐화 반응 공정)에서는, 촉매계의 존재하에 메탄올을 일산화탄소로 카르보닐화한다. 또한, 메탄올은 신선한 메탄올을 직접 또는 간접적으로 반응계에 공급할 수도 있고, 각종 증류 공정으로부터 유출되는 메탄올 또는 그의 유도체를 리사이클링시킴으로써 반응계에 공급할 수도 있다.
- [0047] 촉매계는, 통상 금속 촉매와, 조촉매와, 촉진제로 구성할 수 있다. 금속 촉매로서는 전이 금속 촉매, 특히 주기율표 제8족 금속을 포함하는 금속 촉매, 예를 들면 코발트 촉매, 로듐 촉매, 이리듐 촉매 등을 예시할 수 있다. 촉매는 금속 단체일 수도 있고, 산화물(복합 산화물을 포함함), 수산화물, 할로겐화물(염화물, 브롬화물, 요오드화물 등), 카르복실산염(아세트산염 등), 무기산염(황산염, 질산염, 인산염 등), 착체 등의 형태로도 사용할 수 있다. 이러한 금속 촉매는, 1종으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 바람직한 금속 촉매는, 로듐 촉매 및 이리듐 촉매(특히, 로듐 촉매)이다.
- [0048] 또한, 금속 촉매는 반응액 중에서 가용인 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 로듐은, 통상 반응액 중에서 착체로서 존재하고 있기 때문에, 로듐 촉매를 사용하는 경우에는, 촉매는 반응액 중에서 착체로 변화 가능한 특별히 제한되지 않고, 다양한 형태로 사용할 수 있다. 이러한 로듐 촉매로서는, 특히 로듐요오드 착체(예를 들면, RhI_3 , $[RhI_2(CO)_4]^-$, $[Rh(CO)_2I_2]^-$ 등), 로듐카르보닐 착체 등이 바람직하다. 또한, 촉매는 할로겐화물염(요오드화물염 등) 및/또는 물을 첨가함으로써 반응액 중에서 안정화시킬 수 있다.
- [0049] 금속 촉매의 농도는, 예를 들면 반응기 내의 액상 전체에 대하여 10 내지 5000ppm(중량 기준, 이하 동일함), 바람직하게는 100 내지 4000ppm, 더욱 바람직하게는 200 내지 3000ppm, 특히 300 내지 2000ppm(예를 들면, 500 내지 1500ppm) 정도이다.
- [0050] 촉매계를 구성하는 조촉매 또는 촉진제로서는, 이온성 요오드화물(요오드화물염)이 사용된다. 요오드화물염은, 특히 저수분하에서의 로듐 촉매의 안정화와 부반응 억제 등을 위해 첨가된다. 요오드화물염으로서, 반응액 중에서 요오드 이온을 발생하는 것이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 금속 할로겐화물[예를 들면, 요오드화알칼리 금속(요오드화리튬, 요오드화나트륨, 요오드화칼륨, 요오드화루비듐, 요오드화세슘 등), 요오드화알칼리 토류 금속(요오드화베릴륨, 요오드화마그네슘, 요오드화칼슘 등), 요오드화물의 주기율표 3B족 원소염(요오드화붕소, 요오드화알루미늄 등) 등의 요오드화 금속염 등], 유기 할로겐화물[예를 들면, 요오드화물의 포스포늄염(예를 들면, 트리부틸포스핀, 트리페닐포스핀 등과의 염), 요오드화물의 암모늄염(3급 아민, 피리딘류, 이미다졸류, 이미드류 등과 요오드화물과의 염 등) 등의 유기 요오드화물, 이들에 대응하는 브롬화물, 염화물 등]을 들 수 있다. 또한, 요오드화 알칼리 금속염(요오드화리튬 등)은, 카르보닐화 촉매(예를 들면, 로듐 촉매 등)의 안정제로서도 기능한다. 이들 요오드화물염은 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 이들 요오드화물염 중, 요오드화리튬 등의 요오드화 알칼리 금속이 바람직하다.
- [0051] 이온성 요오드화물의 반응기(반응액)에서의 농도는 반응기 내의 액상 전체(또는 반응액)에 대하여 예를 들면 1 내지 25중량%, 바람직하게는 2 내지 22중량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 20중량% 정도이다.
- [0052] 상기 촉매계를 구성하는 촉진제로서는, 요오드화알킬(예를 들면, 요오드화메틸, 요오드화에틸, 요오드화프로필 등의 요오드화 C_{1-4} 알킬 등), 특히 요오드화메틸이 이용된다. 그 때문에, 촉진제는 적어도 요오드화메틸을 포함하고 있을 수도 있다. 촉진제의 농도는 높을수록 반응이 촉진되기 때문에, 촉진제의 회수, 회수한 촉진제를 반응기로 순환하는 공정의 설비 규모, 회수나 순환에 필요한 에너지량 등을 고려하여, 경제적으로 유리한 농도를 적절히 선택할 수 있다. 요오드화알킬(특히 요오드화메틸)의 반응계에서의 농도는, 반응기 내의 액상 전체에 대하여 예를 들면 1 내지 25중량%, 바람직하게는 5 내지 20중량%, 더욱 바람직하게는 6 내지 16중량%(예를 들면, 12 내지 15중량%) 정도이다.

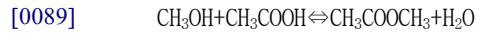
- [0053] 연속 반응이기 때문에, 반응액은 통상 아세트산메틸을 포함하고 있을 수도 있다. 아세트산메틸의 함유 비율은, 예를 들면 반응액 전체의 0.1 내지 30중량%, 바람직하게는 0.3 내지 20중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%(예를 들면, 0.5 내지 6중량%) 정도일 수도 있다.
- [0054] 반응계에 공급하는 일산화탄소는 순수한 가스로 사용할 수도 있고, 불활성 가스(예를 들면, 질소, 헬륨, 이산화탄소 등)로 희석하여 사용할 수도 있다. 또한, 후속 공정으로부터 얻어지는 일산화탄소를 포함하는 배기 가스 성분을 반응계에서 리사이클링시킬 수도 있다. 반응기 중의 일산화탄소 분압은, 예를 들면 2 내지 30 기압, 바람직하게는 4 내지 15 기압 정도일 수도 있다.
- [0055] 상기 카르보닐화 반응에서는, 일산화탄소와 물의 반응에 의해 시프트 반응이 일어나고, 수소가 발생하지만, 반응계에 수소를 공급할 수도 있다. 반응계에 공급하는 수소는, 원료가 되는 일산화탄소와 함께 혼합 가스로 반응계에 공급할 수도 있다. 또한, 후속의 증류 공정(증류탑)에서 배출된 기체 성분(수소, 일산화탄소 등을 포함함)을 필요에 따라 적절히 정제하여 반응계에 리사이클링시킴으로써, 수소를 공급할 수도 있다. 반응계의 수소 분압은 절대 압력으로 예를 들면 0.5 내지 200kPa, 바람직하게는 1 내지 150kPa, 더욱 바람직하게는 5 내지 100kPa(예를 들면, 10 내지 50kPa) 정도일 수도 있다.
- [0056] 또한, 반응계의 일산화탄소 분압이나 수소 분압은, 예를 들면 반응계로의 일산화탄소 및 수소의 공급량 또는 이들 성분의 반응계로의 리사이클링량, 반응계로의 원료 기질(메탄올 등)의 공급량, 반응 온도나 반응 압력 등을 적절히 조정함으로써 조절할 수 있다.
- [0057] 카르보닐화 반응에 있어서, 반응 온도는 예를 들면 150 내지 250℃, 바람직하게는 160 내지 230℃, 더욱 바람직하게는 180 내지 220℃ 정도일 수도 있다. 또한, 반응 압력(전체 반응 기압)은, 예를 들면 15 내지 40 기압 정도일 수도 있다.
- [0058] 반응은 용매의 존재하 또는 비존재하에 행할 수도 있다. 반응 용매로서는, 반응성이나 분리 또는 정제 효율을 저하시키지 않는 한 특별히 제한되지 않고, 다양한 용매를 사용할 수 있지만, 통상 생성물이며 반응 용매이기도 한 아세트산을 이용하는 경우가 많다.
- [0059] 반응계에 포함되는 물 농도는 특별히 제한되지 않지만, 저농도일 수도 있다. 반응계의 물 농도는, 반응계의 액상 전체에 대하여 예를 들면 15중량% 이하(예를 들면, 0.1 내지 12중량%), 바람직하게는 10중량% 이하(예를 들면, 0.1 내지 6중량%), 더욱 바람직하게는 0.1 내지 5중량% 정도이며, 통상 1 내지 15중량%(예를 들면, 2 내지 10중량%) 정도일 수도 있다. 반응계에 있어서, 각 성분, 특히 요오드화물염(요오드화리튬) 및 물 농도를 특정한 농도로 유지하여 반응시킴으로써, 증발조에 공급하는 액 중의 일산화탄소의 용해도를 저하시켜, 일산화탄소의 손실을 감소시킬 수 있다.
- [0060] 상기 카르보닐화 반응에서는 아세트산이 생성됨과 함께, 생성된 아세트산과 메탄올의 에스테르(아세트산메틸), 에스테르화 반응에 따라 물, 나아가 아세트알데히드, 프로피온산 등이 생성된다.
- [0061] 또한, 반응계에서는, 후속 공정(증류탑 등)으로부터의 리사이클류 중의 알데히드를 제거하거나, 반응 조건, 예를 들면 요오드화알킬 등의 조촉매의 비율 및/또는 수소 분압을 감소시키는 등을 행함으로써, 알데히드의 생성을 억제할 수도 있다. 또한, 물 농도를 조정하거나 함으로써, 반응계 내에서의 수소의 발생을 억제할 수도 있다.
- [0062] 반응계에서의 아세트산의 공시 수량(생성 속도)은 예를 들면 5 내지 50mol/Lh, 바람직하게는 8 내지 40mol/Lh, 더욱 바람직하게는 10 내지 30mol/Lh 정도일 수도 있다.
- [0063] 반응기의 압력의 조정 등을 목적으로 하여, 반응기의 탭정으로부터 추출된 증기 성분은, 반응열의 일부를 제열하기 위해 콘덴서나 열 변환기 등에 의해 냉각하는 것이 바람직하다. 냉각된 증기 성분은, 액체 성분(아세트산, 아세트산메틸, 요오드화메틸, 아세트알데히드, 물 등을 포함함)과 기체 성분(일산화탄소, 수소 등을 포함함)으로 분리되어, 액체 성분을 반응기에서 리사이클링시키고, 기체 성분을 스크러버 시스템에 도입하는 것이 바람직하다.
- [0064] 또한, 반응계(또는 반응 혼합물)는, 메탄올(미반응된 메탄올)을 포함하고 있을 수도 있다. 반응계에서의 메탄올의 농도는, 예를 들면 1중량% 이하(예를 들면, 0 내지 0.8중량%), 바람직하게는 0.5중량% 이하(예를 들면, 0 내지 0.3중량%), 더욱 바람직하게는 0.3중량% 이하(예를 들면, 0 내지 0.2중량%) 정도일 수도 있고, 통상 검출 한계 이하(0.1중량% 미만)일 수도 있다. 또한, 아세트산메틸의 농도는, 계에 존재하는 메탄올의 농도에 도 의존한다. 그 때문에, 반응계에 공급하는 메탄올의 양을 후술하는 플래셔에서의 아세트산메틸 농도에 관련

시켜 조정할 수도 있다.

- [0065] (플래시 증류 공정 또는 촉매 분리 공정)
- [0066] 플래시 증류 공정(증발조)에서는, 상기 반응 공정 또는 상기 반응기로부터 플래시(플래시 증발조, 플래시 증류탑)에 공급된 반응 혼합물로부터, 적어도 고비점 촉매 성분(금속 촉매 성분, 예를 들면 로듐 촉매 및 이온성 요오드화물)을 포함하는 저휘발성 성분 또는 촉매액(고비점 유분)을 액체로서 분리함과 동시에, 아세트산을 포함하는 휘발성 성분 또는 휘발상(저비점 유분)을 증기로서 분리한다.
- [0067] 플래시 증류 공정(플래시 증발 공정)에서는, 반응 혼합물을 가열할 수도 있고, 가열하지 않고 증기 성분과 액체 성분을 분리할 수도 있다. 예를 들면, 단일 플래시에서는, 가열하지 않고 감압함으로써 반응 혼합물로부터 증기 성분과 액체 성분으로 분리할 수 있으며, 항온 플래시에서는 반응 혼합물을 가열함으로써(나아가서는 감압함으로써) 반응 혼합물로부터 증기 성분과 액체 성분으로 분리할 수 있고, 이들의 플래시 조건을 조합하여 반응 혼합물을 분리할 수도 있다.
- [0068] 플래시 증류에서 반응 온도는, 예를 들면 100 내지 260℃(예를 들면, 110 내지 250℃), 바람직하게는 120 내지 240℃(예를 들면, 140 내지 230℃), 더욱 바람직하게는 150 내지 220℃(예를 들면, 160 내지 210℃), 특히 170 내지 200℃ 정도일 수도 있다. 또한, 플래시 증류에서 촉매액의 온도(또는 플래시 증류 관출액 온도)는, 예를 들면 80 내지 200℃(예를 들면, 90 내지 180℃), 바람직하게는 100 내지 170℃(예를 들면, 120 내지 160℃), 더욱 바람직하게는 130 내지 160℃ 정도일 수도 있다. 또한, 플래시 증류에서 절대 압력은 0.03 내지 1MPa(예를 들면, 0.05 내지 1MPa), 바람직하게는 0.07 내지 0.7MPa, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.5MPa(예를 들면, 0.15 내지 0.4MPa) 정도일 수도 있다. 이러한 비교적 고온(및 고압) 조건하에서는, 요오드화수소의 생성이 발생하기 쉽지만(또는 요오드화수소의 농도가 상승하기 쉽지만), 본 발명에서는 이러한 조건하에서도 플래시 증발조에서의 요오드화수소의 생성 또는 농도 상승을 효율적으로 억제할 수 있다.
- [0069] 금속 촉매 성분의 분리(플래시 증류)는, 통상 증류탑(플래시 증발조)을 이용하여 행할 수 있다. 또한, 플래시 증류와, 산업적으로 범용되는 미스트나 고체의 포집 방법을 병용하여 금속 촉매 성분을 분리할 수도 있다.
- [0070] 플래시의 재질은 특별히 한정되지 않고, 금속, 세라믹, 유리제 등일 수도 있지만, 통상 금속제인 경우가 많다. 특히, 본 발명에서는, 플래시 증발조 내에서의 요오드화수소 농도의 상승을 현저하게 억제할 수 있기 때문에, 플래시 증발조의 부식도 높은 레벨로 억제할 수 있다. 그 때문에, 본 발명에서는, 플래시 증발조로서 지르코늄 제와 같은 고도로 내부식성이지만 고가인 재질 이외에도, 금속 단체(티타늄, 알루미늄 등), 합금[예를 들면, 철기 합금(또는 철을 주성분으로 하는 합금, 예를 들면 스테인리스강(크롬, 니켈, 몰리브덴 등을 포함하는 스테인리스강을 포함함) 등), 니켈기 합금(또는 니켈을 주성분으로 하는 합금, 예를 들면 하스텔로이(상표명), 인코넬(상표명) 등), 코발트기 합금(또는 코발트를 주성분으로 하는 합금), 티타늄 합금 등의 전이 금속기 합금; 알루미늄 합금 등] 등의 비교적 저렴하며 고도의 내부식성을 갖지 않는 재질의 플래시 증발조를 사용할 수도 있다.
- [0071] 촉매액의 분리 공정은 단일의 공정으로 구성할 수도 있고, 복수의 공정을 조합하여 구성할 수도 있다. 이와 같이 하여 분리된 촉매액 또는 고비점 촉매 성분(금속 촉매 성분)은, 상기 도면의 예와 같이 통상 반응계에서 리사이클링될 수도 있다. 또한, 촉매액은, 상기 도면의 예와 같이 열교환기에 의해 냉각(또는 제열)하여, 반응기에서 리사이클링될 수도 있다. 냉각함으로써, 시스템 전체의 제열 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0072] 분리된 촉매액(또는 저휘발성 성분 또는 고비점 유분)에는, 금속 촉매(로듐 촉매 등), 이온성 요오드화물(예를 들면, 요오드화리튬 등의 알칼리 금속 요오드화물) 등 이외에, 증발하지 않고 잔존하는 아세트산, 요오드화메틸, 물, 아세트산메틸, 요오드화수소 등이 포함된다.
- [0073] 또한, 플래시 증류(또는 플래시 증발조)에서 분리되는 휘발성 성분과 촉매액(또는 저휘발성 성분)의 비율은, 전자/후자(중량비)=10/90 내지 50/50, 바람직하게는 15/85 내지 40/60, 더욱 바람직하게는 20/80 내지 35/65 정도일 수도 있다.
- [0074] 여기서, 본 발명에서는, 이러한 촉매액 중의 성분 중 적어도 아세트산메틸의 농도를 조정한다. 이러한 농도의 조정에 의해, 폭넓은 플래시 증류 조건에 있어서, 플래시 증발조 내에서의 요오드화수소의 생성 또는 농도 상승을 효율적으로 억제할 수 있다. 또한, 아세트산메틸 농도의 조정에 의해 요오드화수소 농도의 상승이 억제되는 이유는 복합적이지만, 이하의 평형 반응에 의해 요오드화수소가 소비되는 것도 그의 한 요인이라고 생각된다.
- [0075] $CH_3I + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOCH_3 + HI$

- [0076] 촉매액 중의 아세트산메틸 농도는 0.6중량% 이상(예를 들면, 0.6 내지 20중량%)의 범위로부터 선택할 수 있으며, 예를 들면 0.7중량% 이상(예를 들면, 0.7 내지 15중량%), 바람직하게는 0.8중량% 이상(예를 들면, 0.8 내지 10중량%), 더욱 바람직하게는 0.9 내지 5중량%, 통상 0.7 내지 5중량%(예를 들면, 0.7 내지 3중량%, 바람직하게는 0.8 내지 2중량%, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 1.5중량%)정도일 수도 있다. 또한, 촉매액 중의 아세트산메틸 농도는 1중량% 이상(예를 들면, 1.2 내지 10중량%), 바람직하게는 1.3중량% 이상(예를 들면, 1.4 내지 8중량%), 더욱 바람직하게는 1.5중량% 이상(예를 들면, 1.7 내지 7중량%), 특히 2중량% 이상(예를 들면, 2.2 내지 5중량%) 정도의 고농도일 수도 있다.
- [0077] 또한, 플래시에서의 아세트산메틸 농도를 과도하게 지나치게 크게 하면, 요오드화수소의 생성이나 농도 상승을 억제하는 것이 가능하여도, 유기상과 수상의 분액성이 저하되는 등에 의해 후속 공정에서 지장을 초래하고, 공정을 안정적으로 행할 수 없게 되는 경우가 있다.
- [0078] 촉매액 중의 물의 농도는 예를 들면 15중량% 이하(예를 들면, 0.1 내지 12중량%)의 범위로부터 선택할 수 있으며, 예를 들면 10중량% 이하(예를 들면, 0.5 내지 10중량%), 바람직하게는 8중량% 이하(예를 들면, 0.8 내지 8중량%), 더욱 바람직하게는 4중량% 이하(예를 들면, 0.8 내지 4중량%), 특히 2중량% 이하(예를 들면, 0.8 내지 2중량%)일 수도 있다.
- [0079] 또한, 촉매액 중의 아세트산의 농도는 예를 들면 30중량% 이상(예를 들면, 35 내지 95중량%), 바람직하게는 40중량% 이상(예를 들면, 45 내지 90중량%), 더욱 바람직하게는 50중량% 이상(예를 들면, 50 내지 85중량%)일 수도 있고, 통상 60 내지 90중량% 정도일 수도 있다.
- [0080] 또한, 촉매액 중의 요오드화메틸 농도는 10중량% 이하(예를 들면, 0.001 내지 8중량%)의 범위로부터 선택할 수 있으며, 예를 들면 7중량% 이하(예를 들면, 0.005 내지 6중량%), 바람직하게는 5중량% 이하(예를 들면, 0.01 내지 4중량%), 더욱 바람직하게는 3중량% 이하(예를 들면, 0.05 내지 2.5중량%), 특히 2중량% 이하(예를 들면, 0.1 내지 1.8중량%)일 수도 있고, 통상 0.1 내지 3중량%(예를 들면, 0.3 내지 2.5중량%, 바람직하게는 0.5 내지 2중량%) 정도일 수도 있다.
- [0081] 또한, 촉매액 중의 이온성 요오드화물 농도는 예를 들면 60중량% 이하(예를 들면, 1 내지 55중량%), 바람직하게는 50중량% 이하(예를 들면, 2 내지 45중량%), 더욱 바람직하게는 40중량% 이하(예를 들면, 3 내지 37중량%), 특히 36중량% 이하(예를 들면, 5 내지 35중량%) 정도일 수도 있고, 통상 5 내지 25중량%(예를 들면, 8 내지 20중량%) 정도일 수도 있다. 또한, 이온성 요오드화물 농도의 조정에 의해 요오드화수소의 농도 상승이 억제되는 이유도 복잡적이지만, 이하의 평형 반응에 의해 요오드화수소가 소비되는 것도 그의 한 요인이라고 생각된다.
- [0082] $MI + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOM + HI$
- [0083] [식 중, M은 이온성 요오드화물의 잔기(또는 양이온성기, 예를 들면 리튬 등의 알칼리 금속)을 나타냄]
- [0084] 또한, 요오드화메틸이나 요오드화리튬 등의 평형에 의해 요오드화수소를 발생시키는 성분의 양은, 부식 억제의 관점으로부터 적은 편이 바람직하다.
- [0085] 또한, 촉매액 중의 금속 촉매의 농도는, 중량 기준으로 예를 들면 100ppm 이상(예를 들면, 150 내지 10000ppm), 바람직하게는 200ppm 이상(예를 들면, 250 내지 5000ppm), 더욱 바람직하게는 300ppm 이상(예를 들면, 350 내지 3000ppm) 정도일 수도 있다.
- [0086] 또한, 촉매액 중의 메탄올 농도는 예를 들면 1중량% 이하(예를 들면, 0 내지 0.8중량%), 바람직하게는 0.5중량% 이하(예를 들면, 0 내지 0.3중량%), 더욱 바람직하게는 0.3중량% 이하(예를 들면, 0 내지 0.2중량%) 정도일 수도 있다. 또한, 후술하는 바와 같이 메탄올 농도를 크게 하면, 촉매액 중의 아세트산메틸의 농도를 효율적으로 상승시키기 쉽다.
- [0087] 촉매액 중의 성분 농도의 조정(농도의 상승 또는 농도의 하강)은 특별히 한정되지 않고, 플래시 증류 조건이나, 후속 반응(공정)으로부터의 공정액의 리사이클량 등에 따라 조정할 수도 있으며, 필요에 따라 각 성분의 농도를 상승 또는 하강시키는 성분[예를 들면, 에스테르(아세트산에스테르 등), 알코올, 에테르 등]을 반응 혼합물 및/또는 플래시 증발조에 첨가함으로써 조정할 수도 있다. 또한, 이러한 성분은 요오드화수소와 반응 가능한 성분(염기성 성분)일 수도 있다.
- [0088] 예를 들면, 촉매액 중의 아세트산메틸 농도는, 반응 혼합물(또는 촉매액) 중의 메탄올 농도를 상승시킴으로써

효율적으로 크게 할 수 있다. 즉, 하기 평형식으로 표시되는 바와 같이, 메탄올은 아세트산과의 반응(평형 반응)에 의해 아세트산메틸을 생성하기 때문에, 메탄올 농도의 상승과 함께 아세트산메틸 생성 반응이 발생하기 쉬워지고, 그 결과 촉매액 중의 아세트산메틸 농도도 높게 할 수 있다.



[0090] 이러한 메탄올 농도는 아세트산의 제조 효율을 충분히 담보할 수 있는 범위에서, 반응에서 투입한 메탄올의 농도를 낮게 하거나 반응 속도를 저하시켜 메탄올의 소비를 억제하는 것 등에 의해 크게 할 수 있다. 반응 속도는 반응 온도, 촉매 농도(요오드화메틸 농도, 금속 촉매 농도 등), 일산화탄소 농도(또는 일산화탄소의 분압) 등을 적절히 선택함으로써 조절할 수 있다. 또한, 메탄올 농도는 후술하는 바와 같이 직접 메탄올을 첨가함으로써 조절할 수도 있다.

[0091] 또한, 반응액 중의 아세트산메틸 농도나 메탄올 농도가 높으면 아세트산의 제조량을 크게 할 수 있으며, 플래시에서의 요오드화수소 농도를 감소시키기 쉬워질 가능성이 있지만, 반응이 불안정해지고, 온도 관리나 압력 관리가 어려워지는 경우가 있다. 그 때문에, 아세트산메틸이나 아세트산메틸원으로서의 메탄올의 농도는, 반응액에서는 낮게 억제하고, 플래시(또는 촉매액)에서 아세트산메틸의 농도를 상기 농도로 조정하는 것이 바람직하다.

[0092] 또한, 촉매액 중의 아세트산메틸 농도는, 아세트산메틸 및/또는 아세트산메틸을 생성하는 성분(예를 들면, 메탄올, 디메틸에테르 등)을 첨가함으로써 조절할 수도 있다. 또한, 메탄올은 상기와 같이 아세트산과의 반응 등에 의해, 디메틸에테르는 요오드화수소 등과의 반응에 의해 생성된 메탄올과 아세트산의 반응 등에 의해 아세트산메틸을 생성한다. 각 성분의 농도를 상승 또는 하강시키는 성분은, 필요에 따라 용매를 포함하는 혼합액의 형태로 첨가 또는 혼합할 수도 있다.

[0093] 또한, 반응 혼합물에 첨가하는 경우, 첨가 위치(또는 첨가 시기)는 반응 혼합물로부터 플래시 증발조에 공급되기 전일 수 있으며, 반응기에 공급할 수도 있고, 공정 효율의 관점에서 반응기로부터 배출된 후이며, 플래시 증발조에 공급되기 전의 반응 혼합물에 공급할 수도 있다(예를 들면, 상기 도면과 같이, 반응기로부터 배출된 반응 혼합물을 플래시 증발조에 공급하기 위한 라인에 공급할 수도 있음).

[0094] 또한, 플래시 증발조에 첨가하는 경우(또는 플래시 증발조 내에서 반응 혼합물과 혼합하는 경우), 그의 첨가 위치는 특별히 한정되지 않고, 플래시 증발조 내의 액상 부분, 기상 부분 중 어느 것일 수도 있으며, 이들의 양쪽에 첨가할 수도 있다. 또한, 후속 공정으로부터 플래시 증발조에서 리사이클되는 공정액 중에 첨가할 수도 있다.

[0095] 플래시에서 분리된 휘발성 성분(아세트산류)은, 생성물인 아세트산 이외에 요오드화메틸, 메탄올과 생성물 아세트산의 에스테르(아세트산메틸), 물, 미량의 부생성물(아세트알데히드나 프로피온산 등) 등을 포함하고 있고, 제1 및 제2 증류탑에서 증류함으로써 정제된 아세트산을 제조할 수 있다.

[0096] 본 발명에서는, 상기와 같이 플래시 내에서의 요오드화수소의 생성 또는 농도 상승을 억제할 수 있다. 그 때문에, 휘발성 성분 중의 요오드화수소의 농도는 예를 들면 1중량% 이하(예를 들면, 0 또는 검출 한계 내지 0.8중량%), 바람직하게는 0.6중량% 이하(예를 들면, 0.001 내지 0.5중량%), 더욱 바람직하게는 0.3중량% 이하(예를 들면, 0.01 내지 0.2중량%), 특히 0.1중량% 이하(예를 들면, 0.02 내지 0.09중량%) 정도로 할 수 있다. 또한, 촉매액 중의 요오드화수소 농도는 예를 들면 1중량% 이하(예를 들면, 0 또는 검출 한계 내지 0.8중량%), 바람직하게는 0.6중량% 이하(예를 들면, 0.001 내지 0.5중량%), 더욱 바람직하게는 0.3중량% 이하(예를 들면, 0.01 내지 0.2중량%), 특히 0.1중량% 이하(예를 들면, 0.02 내지 0.09중량%) 정도로 할 수 있다.

[0097] 또한, 요오드화수소 농도는 직접 측정할 수도 있고, 간접적으로 측정(또는 산출)할 수도 있다. 예를 들면, 요오드화수소 농도는, 전체 요오드 이온(I⁻) 농도로부터 요오드화물염[예를 들면, LiI 등의 조촉매 유래의 요오드화물 이외에, 아세트산의 제조 과정에서 생성되는 부식 금속(Fe, Ni, Cr, Mo, Zn 등)의 요오드화물 등의 금속 요오드화물] 유래의 요오드 이온 농도를 감소시킴으로써 산출할 수도 있다.

[0098] 분리된 휘발성 성분(아세트산류)의 일부는, 상기 도면의 예와 같이 콘덴서 또는 열교환기에 도입하여 냉각 또는 제열할 수도 있다. 이러한 제열에 의해, 반응액으로부터 플래시 증기로 이동한 반응열의 일부를 냉각할 수 있기 때문에, 제열 효율을 향상시킬 수 있으며, 반응기에 대한 외부 순환 냉각 설비를 배치하지 않고 고순도의 아세트산을 제조할 수 있다. 또한, 냉각된 휘발성 성분은, 상기 도면의 예와 같이 반응계에서 리사이클링시킬 수도 있다. 한편, 냉각된 휘발성 성분 중, 기체 성분은 스크러버 시스템에 도입할 수도 있다.

- [0099] (아세트산 회수 공정)
- [0100] 아세트산 회수 공정(증류 공정)에서는, 상기 휘발성 성분으로부터 아세트산을 포함하는 유분을 분리하여, 아세트산을 회수한다. 분리 방법은 특별히 한정되지 않지만, 통상 분리된 휘발성 성분을 증류탑(스플리터 칼럼)에 공급하고, 증류(정류)에 의해 저비점 성분(요오드화메틸, 아세트산, 아세트산메틸, 부생된 아세트알데히드 등)을 포함하는 저비점 유분(오버 헤드)과, 아세트산을 포함하는 유분(아세트산류)으로 분리한다. 아세트산 회수 공정은, 반드시 상기 도면의 예일 필요는 없고, 1개의 증류탑에서 탈저비점 성분 처리 및 탈수 처리를 행하는 공정(예를 들이면, 일본 특허 제3616400호 공보에 기재된 증류탑 등을 이용한 공정), 탈저비점 성분 처리 및 탈수 처리를 행하는 증류탑에 이어서 제2 증류탑에서 정제를 더 행하는 공정 등 중 어느 것일 수도 있지만, 정제 효율 등의 면에서 제1 증류탑에서 주로 탈저비점 성분 처리를 행하고, 제2 증류탑에서 주로 탈수 처리를 행하는 증류 공정을 적절하게 이용할 수 있다.
- [0101] (제1 증류탑)
- [0102] 제1 증류탑에는, 플래셔로부터 공급된 아세트산류(저비점 유분)로부터 일부를 열교환기에 도입한 나머지 아세트산류가 공급된다. 제1 증류탑에서는, 저비점 성분(요오드화메틸, 아세트산메틸, 아세트알데히드 등)의 적어도 일부를 포함하는 저비점 유분(제1 저비점 유분 또는 제1 오버 헤드)과, 고비점 성분(프로피온산, 물 등)의 적어도 일부를 포함하는 고비점 유분(관출)을 분리하고, 적어도 아세트산을 포함하는 유분을 유출시키고 있다. 또한, 아세트산류는, 도 1의 예에서는 측부로부터 측류(사이드 커팅)로서 유출시키고(또는 추출하고) 있지만, 탑저로부터 추출할 수도 있다.
- [0103] 제1 증류탑에 공급되는 아세트산류는, 상기와 같이 반응계로부터의 반응 혼합물로부터 로덤 촉매 성분 등을 제거하여 얻어지는 아세트산류로 한정되지 않으며, 적어도 아세트산, 저비점 성분, 고비점 성분 등을 포함하는 아세트산류일 수 있고, 단순히 이들 성분의 혼합물일 수도 있다.
- [0104] 제1 증류탑으로서는 관용의 증류탑(또는 정류탑), 예를 들면 봉단탑, 충전탑 등의 정류탑을 사용할 수 있다. 제1 증류탑의 재질은, 상기 플래셔에서 예시한 재질과 동일한 재질을 적용할 수 있다. 본 발명에서는, 상기 플래시 증류 공정에서 요오드화수소의 생성 또는 농도 상승이 억제되어 있기 때문에, 제1 증류탑에서도 플래시 증발조와 마찬가지로 합금 등의 비교적 저렴한 재질의 증류탑을 사용할 수 있다.
- [0105] 제1 증류탑에서의 증류 온도 및 압력은, 증류탑의 종류나, 저비점 성분 및 고비점 성분 중 어느 것을 중점적으로 제거할지 등의 조건에 따라 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 봉단탑으로 행하는 경우, 탑내 압력(통상, 탑정 압력)은 게이지 압력으로 0.01 내지 1MPa, 바람직하게는 0.01 내지 0.7MPa, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.5MPa 정도일 수 있다.
- [0106] 또한, 제1 증류탑에서 탑내 온도(통상, 탑정 온도)는 탑내 압력을 조정함으로써 조정할 수 있으며, 예를 들면 20 내지 180℃, 바람직하게는 50 내지 150℃, 더욱 바람직하게는 100 내지 140℃ 정도일 수도 있다.
- [0107] 또한, 봉단탑의 경우, 이론단은 특별히 제한되지 않으며, 분리 성분의 종류에 따라 5 내지 50단, 바람직하게는 7 내지 35단, 더욱 바람직하게는 8 내지 30단 정도이다. 또한, 제1 증류탑에서 아세트알데히드를 고도로(또는 고정밀도로) 분리하기 위해, 이론단을 10 내지 80단, 바람직하게는 12 내지 60단, 더욱 바람직하게는 15 내지 40단 정도로 할 수도 있다.
- [0108] 제1 증류탑에 있어서, 환류비는 상기 이론 단수에 따라 예를 들면 0.5 내지 3000, 바람직하게는 0.8 내지 2000 정도로부터 선택할 수도 있고, 이론 단수를 많게 하여, 환류비를 감소시킬 수도 있다. 또한, 제1 증류탑에서는 환류시키지 않고 증류할 수도 있다.
- [0109] 제1 증류탑으로부터 분리된 저비점 유분은, 요오드화메틸, 아세트산메틸 등의 유용 성분을 함유하기 때문에, 그대로 반응계(또는 반응기) 및/또는 제1 증류탑 등에 리사이클링시킬 수도 있지만, 반응계(예를 들면, 반응기)에서의 반응열의 일부를 콘덴서나 열변환기 등에 의해 제열하여, 액체로 한 후, 리사이클링시킬 수도 있다. 예를 들면, 제1 증류탑으로부터 유출시킨 저비점 유분은, 도 1의 예와 같이 반드시 콘덴서로 응축시킨 후, 제1 증류탑에서 리사이클링시킬 필요는 없으며, 유출시킨 상기 저비점 유분을 그대로 리사이클링시킬 수도 있고, 단순히 냉각함으로써 일산화탄소 및 수소 등의 오프 가스 성분을 제거하여, 남은 액체 성분을 리사이클링시킬 수도 있다. 또한, 저비점 유분 중의 저비점 성분 중, 아세트알데히드는 제품 아세트산의 품질을 저하시키기 위해, 필요에 따라 아세트알데히드를 제거한 후(예를 들면, 저비점 불순물을 포함하는 상기 유분을 후술하는 아세트알데히드 분리 공정(아세트알데히드 분리탑)에 이용하여, 아세트알데히드를 제거한 후), 나머지 성분을 반응계 및/

또는 제1 증류탑에서 리사이클링시킬 수도 있다. 또한, 오프 가스 성분은, 스크러버 시스템에 도입할 수도 있다.

[0110] 제1 증류탑에서 분리된 고비점 유분(관출액 또는 제1 고비점 유분)은, 물, 아세트산, 비말 동반에 의해 혼입된 로듐 촉매, 요오드화리튬 이외에, 증발되지 않고 잔존하는 아세트산 및 상기 저비점 불순물 등을 포함하고 있기 때문에, 필요에 따라 반응계(반응기) 및/또는 증발조에서 리사이클링시킬 수도 있다. 또한, 리사이클에 앞서서, 제품 아세트산의 품질을 저하시키는 프로피온산을 제거할 수도 있다.

[0111] (제2 증류탑)

[0112] 제2 증류탑에서는, 제1 증류탑에서 분리되지 않고 잔존하는 요오드화수소, 저비점 성분, 고비점 성분 등을 더욱 고정밀도로 제거한다. 제2 증류탑으로서는, 관용의 증류탑(또는 정류탑), 예를 들면 봉단탑, 충전탑 등을 사용할 수 있으며, 제2 증류탑의 재질은 제1 증류탑과 동일한 재질을 적용할 수 있다. 또한, 제2 증류탑에서의 탑내 온도, 탑내 압력, 이론 단수 및 환류비는, 증류탑의 종류 등에 따라 선택할 수 있으며, 예를 들면 상기 제1 증류탑과 동일한 범위로부터 선택할 수 있다.

[0113] 제2 증류탑으로부터 분리된 저비점 유분(제2 저비점 유분 또는 제2 오버 헤드)은, 요오드화메틸, 아세트산메틸 등의 유용 성분을 함유하기 때문에, 그대로 반응계(예를 들면, 반응기) 및/또는 제2 증류탑에서 리사이클링시킬 수도 있고, 반응열의 일부를 제열하기 위해, 제1 증류탑으로부터 유출되는 저비점 유분과 마찬가지로 콘덴서나 열변환기 등에 의해 액체로 한 후, 리사이클링시킬 수도 있다. 또한, 상기 저비점 유분은 아세트알데히드를 포함하는 경우가 있으며, 필요에 따라 저비점 유분을, 예를 들면 후술하는 알데히드 분리탑 등에 의해 도입하여 아세트알데히드를 제거한 후, 리사이클링시킬 수도 있다. 또한, 오프 가스 성분은 스크러버 시스템에 도입할 수도 있다.

[0114] 또한, 고비점 유분(제2 고비점 유분)을 탐저 또는 탐 하단부로부터 관출할 수도 있다. 제2 증류탑으로부터 분리된 고비점 유분은 프로피온산 등을 포함하기 때문에, 그대로 폐기할 수도 있다. 또한, 고비점 유분은 아세트산 등을 더 포함하는 경우가 있기 때문에, 필요에 따라 프로피온산 등을 제거 및/또는 회수한 후, 반응계(예를 들면, 반응기)에서 리사이클링시킬 수도 있다.

[0115] 제2 증류탑에서는, 도 1의 예에서는 정제된 아세트산류를 사이드 커팅에 의해 유출시키고 있지만, 측류구의 위치는, 통상 증류탑의 중단부 또는 하단부일 수도 있고, 탐저로부터 유출시킬 수도 있다. 또한, 고비점 유분을 관출시키는 관출구로부터 상측에 위치하는 측류구로부터 아세트산류를 유출시켜, 측류와 고비점 유분을 효율적으로 분리할 수도 있다.

[0116] (요오드화물 제거 공정)

[0117] 회수한 정제 아세트산은 통상 제품 아세트산탑에 도입되어, 제품 아세트산이 되지만, 제품 아세트산탑에 도입하기 전 또는 후에 요오드화물 제거 공정에 더 이용하여, 요오드화물(요오드화헥실, 요오드화데실 등의 요오드화 C1-15 알킬 등)을 제거할 수도 있다.

[0118] 요오드화물 제거 공정은, 요오드화물 제거능 또는 흡착능을 갖는 제거체(예를 들면, 제올라이트, 활성탄, 이온 교환 수지 등)에 아세트산류를 접촉시킬 수 있다. 연속적으로 얻어지는 아세트산류로부터 효율적으로 요오드화물을 제거하기 위해서는, 요오드화물 제거능 또는 흡착능을 갖는 이온 교환 수지, 특히 상기 이온 교환 수지를 내부에 구비한 요오드화물 제거탑 등을 이용하는 것이 유리하다.

[0119] 상기 이온 교환 수지로서는, 통상 적어도 일부의 활성 부위(통상, 술폰기, 카르복실기, 페놀성 수산기, 포스폰기 등의 산성기 등)를 금속으로 치환 또는 교환한 이온 교환 수지(통상, 양이온 교환 수지)를 사용하는 경우가 많다. 상기 금속으로서, 예를 들면 은 Ag, 수은 Hg 및 구리 Cu로부터 선택된 적어도 1종 등을 사용할 수 있다. 베이스가 되는 양이온 교환 수지는, 강산성 양이온 교환 수지 및 약산성 양이온 교환 수지 중 어느 것일 수도 있지만, 강산성 양이온 교환 수지, 예를 들면 거대 망상형 이온 교환 수지 등이 바람직하다.

[0120] 상기 이온 교환 수지에 있어서, 예를 들면 활성 부위의 10 내지 80몰%, 바람직하게는 25 내지 75몰%, 더욱 바람직하게는 30 내지 70몰% 정도가 상기 금속으로 교환되어 있을 수도 있다.

[0121] 제2 증류탑으로부터의 아세트산류를 상기 이온 교환 수지에 적어도 접촉(바람직하게는 통액)시킴으로써, 요오드화물을 제거할 수 있다. 상기 이온 교환 수지와 접촉(또는 통액)에 따라, 필요에 따라 아세트산류를 단계적으로 승온시킬 수도 있다. 단계적으로 승온시킴으로써, 이온 교환 수지의 상기 금속이 유출되는 것을 방지하면

서 요오드화물을 효율적으로 제거할 수 있다.

- [0122] 요오드화물 제거탑으로서, 적어도 상기 금속 교환한 이온 교환 수지를 내부에 충전한 충전탑, 이온 교환 수지의 바닥(예를 들면, 입상 형태의 수지를 갖는 바닥)(가드 베드) 등을 구비한 탑을 예시할 수 있다. 요오드화물 제거탑은, 상기 금속 교환 이온 교환 수지 이외에 다른 이온 교환 수지(양이온 교환 수지, 음이온 교환 수지, 비이온 교환 수지 등) 등을 내부에 구비하고 있을 수도 있다. 금속 교환 이온 교환 수지보다 하류층에 양이온 교환 수지를 배치(예를 들면, 충전에 의해 배치, 수지 바닥을 배치)하면, 금속 교환 이온 교환 수지로부터 금속 이온 유출되어도 양이온 교환 수지에 의해 카르복실산류 중으로부터 제거할 수 있다.
- [0123] 요오드화물 제거탑의 온도는 예를 들면 18 내지 100℃, 바람직하게는 30 내지 70℃, 더욱 바람직하게는 40 내지 60℃ 정도일 수도 있다.
- [0124] 아세트산류의 통액 속도는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 가드 베드를 이용하는 요오드화물 제거탑에서는, 예를 들면 3 내지 15바닥 용적/h, 바람직하게는 5 내지 12바닥 용적/h, 더욱 바람직하게는 6 내지 10바닥 용적/h 정도일 수도 있다.
- [0125] 또한, 요오드화물 제거 공정에서는, 적어도 상기 금속 교환 이온 교환 수지와 아세트산류를 접촉할 수 있는 것이 바람직하고, 예를 들면 금속 교환 이온 교환 수지를 구비한 탑과, 다른 이온 교환 수지를 구비한 탑으로 구성할 수도 있다. 예를 들면, 음이온 교환 수지탑과, 하류층의 금속 교환 이온 교환 수지탑으로 구성할 수도 있고, 금속 교환 이온 교환 수지탑과, 하류층의 양이온 교환 수지의 탑으로 구성할 수도 있다. 전자의 예의 상세는, 예를 들면 국제 공개 WO02/062740호 공보 등을 참조할 수 있다.
- [0126] (아세트알데히드 분리 공정)
- [0127] 반응에 의해 생성된 아세트알데히드를 포함하는 유분을 리사이클에 의해 반응계에 순환시키면, 프로피온산, 불포화알데히드, 요오드화알킬 등의 부생량이 증대된다. 그로 인해, 리사이클액 중의 아세트알데히드를 분리 제거하는 것이 바람직하다. 특히, 아세트알데히드를 제거함으로써, 제2 증류탑에서 아세트산을 제품 규격 외로 하는 프로피온산을 분리 제거할 필요가 없어지기 때문에 적합하다. 아세트알데히드의 분리 방법으로서, 리사이클액을 아세트알데히드 분리탑에 공급하고, 아세트알데히드를 포함하는 저비점 유분과, 요오드화메틸, 아세트산메틸 및 물 등을 포함하는 고비점 유분으로 분리한 후, 알데히드 분리탑의 탑정 또는 탑 상단부로부터는 일산화탄소, 수소 등의 오프 가스 성분과 함께, 아세트알데히드를 분리하는 방법일 수도 있다. 또한, 아세트알데히드의 분리에 앞서서, 콘덴서나 냉각기 등을 이용함으로써 오프 가스 성분을 미리 제거할 수도 있다. 또한, 아세트알데히드를 저비점 유분으로서 제거하여 얻어진 고비점 유분은 요오드화메틸, 물, 아세트산메틸, 아세트산 등을 포함하고 있기 때문에, 반응계에서 리사이클할 수도 있다.
- [0128] 알데히드 분리탑으로서, 예를 들면 관용의 증류탑, 예를 들면 봉단탑, 충전탑, 플래시 증발조 등을 사용할 수 있다.
- [0129] 아세트알데히드 분리탑에서 온도(탑정 온도) 및 압력(탑정 압력)은, 아세트알데히드와 다른 성분(특히 요오드화메틸)의 비점차를 이용하여, 리사이클액(예를 들면, 상기 제1 및/또는 제2 증류탑에서 얻어진 저비점 유분)으로부터 적어도 아세트알데히드 등을 저비점 유분으로서 분리 가능하면 특별히 제한되지 않고, 증류탑의 종류 등에 따라 선택할 수 있다. 예를 들면, 봉단탑의 경우, 압력은 게이지 압력으로 0.01 내지 1MPa, 바람직하게는 0.01 내지 0.7MPa, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.5 MPa 정도일 수도 있다. 탑내 온도는, 예를 들면 10 내지 150℃, 바람직하게는 20 내지 130℃, 더욱 바람직하게는 40 내지 120℃ 정도이다. 이론단은, 예를 들면 5 내지 150단, 바람직하게는 8 내지 120단, 더욱 바람직하게는 10 내지 100단 정도일 수도 있다.
- [0130] 아세트알데히드 분리탑에서 환류비는 상기 이론 단수에 따라 1 내지 1000, 바람직하게는 10 내지 800, 더욱 바람직하게는 50 내지 600(예를 들면, 70 내지 400) 정도로부터 선택할 수 있다.
- [0131] [실시에]
- [0132] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 의해 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0133] 도 1에 기재된 아세트산의 제조 방법을 적용한 경우의 플래시 내의 아세트산메틸의 존재에 의한 부식 상황의 변화에 대하여 관찰하였다. 즉, 반응기 (1)에 요오드화메틸, 물, 아세트산메틸, 아세트산, 요오드화리튬, 로듐 촉매를 투입하여 메탄올과 일산화탄소를 반응시켜 각종 반응액을 얻었다. 얻어진 반응액을 플래시 (2)에서 플래시 증류(압력 0.2MPa, 온도 140℃)시키고, 증기(휘발성 성분)를 제1 증류탑 (3)에 공급하여 증류에 의해 미가

공 아세트산을 얻었다. 또한, 미가공 아세트산 이외의 성분은 반응계에서 리사이클링하였다. 또한, 촉매액(증발조 관출액) 중의 로듐 촉매 농도는 1200ppm이었으며, 증발조 관출액은 반응기 (1)에서 리사이클링하였다.

[0134] 여기서, 플래서 (2)의 촉매액 중에는 각종 재질의 테스트 피스를 넣었으며, 그대로 아세트산의 연속 제조 공정을 100시간 행하였다. 100시간 경과 후의 테스트 피스에 대하여 부식 테스트를 실시하였다.

[0135] 또한, 부식 테스트는 비교예 1, 2 및 실시예 1 내지 3에 대해서는 이하의 기준으로 평가하고, 비교예 3 내지 5 및 실시예 4 내지 8에 대해서는 구체적인 부식량을 측정하였다.

[0136] ◎: 테스트 피스에 전혀 부식이 보이지 않음

[0137] ○: 테스트 피스에 거의 부식이 보이지 않음

[0138] △: 테스트 피스가 약간 부식되어 있음

[0139] ×: 테스트 피스가 현저하게 부식되어 있음

[0140] 촉매액의 조성 및 부식 테스트의 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다. 또한, 표 1 및 표 2에서 「wt%」란 중량%, 「Ac」란 아세트산, 「MA」란 아세트산메틸, 「MeOH」란 메탄올, 「MeI」란 요오드화메틸, 「Zr」이란 지르코늄, 「HB2」란 니켈기 합금(오다 코키(주) 제조의 하스텔로이 B2), 「HC」는 니켈기 합금(오다 코키(주) 제조의 하스텔로이 C)을 나타내고, 단위 「mm/Y」란 일년간의 테스트 피스의 부식 속도(두께의 두께 감소량)를 mm로 환산한 것을 의미한다. 또한, HI 농도는 전체 요오드 이온(I⁻) 농도로부터 요오드화물염 유래의 요오드 이온 농도를 감소시킴으로써 산출하였다.

표 1

	촉매액							부식 테스트		
	Ac	MA	MeOH	HI	MeI	H ₂ O	LiI	Zr	HB2	HC
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%			
비교예 1	76.5	0.1	0.1 미만	0.3	1	7	15	◎	○	×
비교예 2	75.4	0.1	0.1 미만	0.4	2	7	15	◎	○	×
실시예 1	75.7	0.9	0.1 미만	0.1 미만	1	7	15	◎	◎	△
실시예 2	74.8	0.9	0.1 미만	0.1 미만	2	7	15	◎	◎	△
실시예 3	74.7	1.9	0.1 미만	0.1 미만	1	7	15	◎	◎	○

[0141]

표 2

	촉매액							부식 테스트		
	Ac	MA	MeOH	HI	MeI	H ₂ O	LiI	Zr	HB2	HC
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	mm/Y	mm/Y	mm/Y
비교예 3	80.9	0.1	0.1 미만	0.1	0.7	3.1	15.0	0.03 미만	0.1	0.52
비교예 4	76.5	0.1	0.1 미만	0.2	5.0	3.0	15.0	0.03 미만	0.12	0.62
비교예 5	70.5	0.1	0.1 미만	0.2	5.0	9.0	15.0	0.03 미만	0.12	0.62
실시예 4	80.3	0.9	0.1 미만	0.1 미만	0.9	3.0	14.7	0.03 미만	0.04	0.16
실시예 5	79.3	0.9	0.1 미만	0.1 미만	1.6	3.0	15.0	0.03 미만	0.05	0.20
실시예 6	79.3	1.9	0.1 미만	0.1 미만	1.4	2.9	14.3	0.03 미만	0.03 미만	0.04
실시예 7	82.1	0.7	0.1 미만	0.1 미만	1.2	1.0	14.8	0.03 미만	0.05	0.15
실시예 8	80.8	1.8	0.1 미만	0.1 미만	0.9	1.5	14.8	0.03 미만	0.03 미만	0.03 미만

[0142]

[0143] 표로부터 명백해진 바와 같이, 플래시 내의 촉매액 조성을 특정한 성분 및 비율로 함으로써 HI의 생성 또는 농도 상승을 억제하고, 테스트 피스의 부식을 억제할 수 있었다.

산업상 이용가능성

[0144] 본 발명의 제조 방법은 반응기로부터의 반응 혼합물을 증류하는 플래시 증발조 내에서의 요오드화수소의 농도 상승을 효율적으로 억제하면서 아세트산을 제조하는 공정으로서 매우 유용하다.

부호의 설명

- [0145]
- 1...반응기
 - 2...플래시(증발조)
 - 3...제1 증류탑
 - 4...제2 증류탑
 - 5, 6, 7, 8, 9...컨텐서 또는 열교환기
 - 10...스크러버 시스템

도면

도면1

