

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5438758号  
(P5438758)

(45) 発行日 平成26年3月12日(2014.3.12)

(24) 登録日 平成25年12月20日(2013.12.20)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 51/12

C07C 53/08 (2006.01)

C07C 53/08

C07B 61/00 (2006.01)

C07B 61/00 300

請求項の数 25 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2011-507416 (P2011-507416)  
 (86) (22) 出願日 平成21年4月23日 (2009.4.23)  
 (65) 公表番号 特表2011-518879 (P2011-518879A)  
 (43) 公表日 平成23年6月30日 (2011.6.30)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/002505  
 (87) 国際公開番号 WO2009/134332  
 (87) 国際公開日 平成21年11月5日 (2009.11.5)  
 審査請求日 平成24年1月12日 (2012.1.12)  
 (31) 優先権主張番号 61/125,791  
 (32) 優先日 平成20年4月29日 (2008.4.29)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 500175107  
 セラニーズ・インターナショナル・コーポレーション  
 アメリカ合衆国テキサス州75234, ダラス, ウエスト・エルビージェイ・フリー  
 ウェイ 1601  
 (74) 代理人 100140109  
 弁理士 小野 新次郎  
 (74) 代理人 100089705  
 弁理士 社本 一夫  
 (74) 代理人 100075270  
 弁理士 小林 泰  
 (74) 代理人 100080137  
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】複数の溶媒のオプションを有する吸収器を有するメタノールカルボニル化システム

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 酢酸反応混合物中の、ロジウム触媒、イリジウム触媒、及びこれらの混合物から選択される触媒、並びにヨウ化メチル促進剤を含む、メタノール又はその反応性誘導体をカルボニル化するための反応器；

(b) 一酸化炭素、及びメタノール又はその反応性誘導体を反応器に供給するための供給システム；

(c) 反応混合物の流れを受容し、それを(i)少なくとも第1の液体再循環流、及び(ii)酢酸を含む粗プロセス流に分離するように構成されているフラッシュシステム；

(d) フラッシュシステムに接続され、ヨウ化メチルを含む低沸点成分を粗プロセス流から分離し、精製プロセス流を生成するように構成されている第1の蒸留カラム；

ここで、第1の蒸留カラム、並びに場合によっては反応器及びフラッシュシステムは、ヨウ化メチルを含む揮発性有機成分を含む排気ガス流を生成させるようにも機能し；

(e) 排気ガス流を受容し、スクラバー溶媒によってそれからヨウ化メチルを除去するように構成されており、また、異なる第1及び第2のスクラバー溶媒を供給することができる第1及び第2のスクラバー溶媒源に接続されている吸収塔；及び

(f) 第1又は第2のスクラバー溶媒を、第1のスクラバー溶媒源又は第2のスクラバーモード源のいずれかから二者択一的に吸収塔に供給するための切替システム；を含む酢酸を製造するための装置。

## 【請求項 2】

10

20

第 1 のスクラバー溶媒がメタノールを含み、第 2 のスクラバー溶媒が実質的に酢酸から構成される、請求項 1 に記載の装置。

**【請求項 3】**

第 1 のスクラバー溶媒が実質的にメタノールから構成される、請求項 2 に記載の装置。

**【請求項 4】**

吸收塔、並びに第 1 及び第 2 のスクラバー溶媒源に接続されている、スクラバー溶媒を冷却するための冷却器を更に含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の装置。

**【請求項 5】**

供給システムが、第 1 のスクラバー溶媒源として吸收塔に接続されているメタノールサージタンクを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の装置。 10

**【請求項 6】**

第 1 の蒸留カラムに接続されており、精製した生成物流を受容し、それから水を除去するように構成されている脱水カラムを更に含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の装置。

**【請求項 7】**

吸收塔からの戻り流が、反応器への供給システム、或いは第 1 の蒸留カラム及び / 又は脱水カラムに選択的に接続される、請求項 6 に記載の装置。

**【請求項 8】**

触媒貯留システムを更に含み、吸收塔からの戻り流が、反応器への供給システム、第 1 の蒸留カラム、脱水カラム、又は触媒貯留システムに選択的に接続される、請求項 6 に記載の装置。 20

**【請求項 9】**

反応器がフラッシュシステムへ排気されている、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の装置。

**【請求項 10】**

( a ) ヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分を含む排気ガスを、カルボニル化ユニットから吸收塔へ供給し；

( b ) 実質的に酢酸から構成される第 1 のスクラバー溶媒を吸收塔に供給し；

( c ) 排気ガスを第 1 のスクラバー溶媒と接触させ、それによってヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分をガスから除去し、ヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分を第 1 のスクラバー溶媒中に吸収させ； 30

( d ) 第 1 のスクラバー溶媒、及び吸収されたヨウ化メチル、及び場合によっては更なる吸収された揮発性成分を含む吸収器戻り流を、軽質留分カラム及び / 又は脱水カラムに供給し；

( e ) 吸收塔への第 1 のスクラバー溶媒の供給を停止し；

( f ) メタノール、酢酸メチル、又はこれらの混合物を含む第 2 のスクラバー溶媒を吸收塔に供給し；

( g ) 排気ガスを第 2 のスクラバー溶媒と接触させ、それによってヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分をガスから除去し、ヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分を第 2 のスクラバー溶媒中に吸収させ；そして 40

( h ) 第 2 のスクラバー溶媒、及び吸収されたヨウ化メチル、及び場合によっては更なる吸収された揮発性成分を含む吸収器戻り流を反応器に供給する；

ことを含む、反応器及び軽質留分カラムを含む種類の酢酸製造用のカルボニル化ユニットにおける吸收塔の運転方法。

**【請求項 11】**

第 2 のスクラバー溶媒が実質的にメタノールから構成される、請求項 10 に記載の方法。  
。

**【請求項 12】**

第 1 のスクラバー溶媒を、吸收塔に供給する前に冷却する工程を更に含む、請求項 10 又は 11 に記載の方法。 50

**【請求項 13】**

第2のスクラバー溶媒を、吸收塔に供給する前に冷却する工程を更に含む、請求項10～12のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 14】**

第2のスクラバー溶媒、及び吸収されたヨウ化メチル、及び場合によっては更なる吸収された揮発性成分と、メタノール又はその反応性誘導体とを、使用した溶媒を反応器に供給する前に混合することを更に含む、請求項10～13のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 15】**

排気ガスが酢酸メチルを含み、第1及び第2のスクラバー溶媒が酢酸メチルを排気ガスから吸収するのに有効である、請求項10～14のいずれか1項に記載の方法。 10

**【請求項 16】**

第2のスクラバー溶媒が実質的にメタノールで構成され、方法が、過渡期中には、第1のスクラバー溶媒、第2のスクラバー溶媒、吸収されたヨウ化メチル、及び場合によっては更なる吸収された揮発性成分を含む吸収器廻り流を、吸收塔から反応器に供給する工程；そして、過渡期の後に、第2のスクラバー溶媒、及び吸収されたヨウ化メチル、及び場合によっては更なる吸収された揮発性成分を含む吸収器廻り流の反応器への供給を継続する工程；を含む、請求項10～15のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 17】**

第2のスクラバー溶媒がメタノールから構成される、請求項16に記載の方法。

**【請求項 18】**

第1のスクラバー溶媒を、吸收塔に供給する前に冷却する工程を更に含む、請求項16又は17に記載の方法。 20

**【請求項 19】**

第2のスクラバー溶媒を、吸收塔に供給する前に冷却する工程を更に含む、請求項16～18のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 20】**

第2のスクラバー溶媒、及び吸収されたヨウ化メチル、及び場合によっては更なる吸収された揮発性成分と、メタノール又はその反応性誘導体とを、使用した溶媒を反応器に供給する前に混合することを更に含む、請求項16～19のいずれか1項に記載の方法。

**【請求項 21】**

(a) 反応器内で、第VII族金属触媒及びヨウ化メチル促進剤の存在下において、反応媒体の1～10重量%の反応器内の水の濃度を保持し、同時に反応器内において一酸化炭素の所定の分圧を保持しながら、メタノール又はその反応性誘導体をカルボニル化し；

(b) 製造システムから非凝縮性物質を排気して、5 bar (0.5 MPa) 未満の圧力である低圧の排気ガスのみを与えるようにし；

(c) ヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分を含む低圧の排気ガスを、製造システムから吸収塔に供給し；

(d) メタノール、酢酸メチル、又はこれらの混合物を含むスクラバー溶媒を吸収塔に供給し； 40

(e) 低圧の排気ガスをスクラバー溶媒と接触させ、それによってヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分をガスから除去し、ヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分をスクラバー溶媒中に吸収させ、ここで、吸収塔が、異なる第1及び第2のスクラバー溶媒を供給することができる第1及び第2のスクラバー溶媒源に接続されている；そして

(f) スクラバー溶媒、及び吸収されたヨウ化メチル、及び場合によっては更なる吸収された揮発性成分を含む吸収器廻り流を反応器に供給する；

ことを含む、反応媒体を含む反応器及び生成物精製装置を有する製造システムを含み、製造システムが吸収塔へ排気されている種類の酢酸製造装置の改良された運転方法。

**【請求項 22】**

10

20

30

40

50

第VII族金属触媒が担持触媒である、請求項21に記載の方法。

**【請求項23】**

第VII族金属触媒が担持ロジウム触媒である、請求項22に記載の方法。

**【請求項24】**

ロジウム触媒が架橋ポリビニルピロリドンポリマー上に担持されている、請求項23に記載の方法。

**【請求項25】**

ロジウム触媒が架橋ポリビニルピリジンポリマー上に担持されている、請求項23に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】**

10

**【技術分野】**

**【0001】**

この通常出願は、2009年4月29日出願の同じ表題の米国仮特許出願61/125,791の出願日の利益を主張する。これにより、米国仮特許出願61/125,791の優先権を主張し、その開示事項は参照として本出願中に包含する。

**【0002】**

本発明は酢酸の製造に関し、特に、異なるスクラバー溶媒を用い、使用した溶媒をカルボニル化システムに戻すように構成されている軽質留分吸収器を有するメタノールカルボニル化システムに関する。

**【背景技術】**

20

**【0003】**

メタノールのカルボニル化による酢酸の製造は、当該技術において公知である。一般的に、メタノールカルボニル化製造ラインは、反応セクション、精製セクション、軽質留分回収、及び触媒貯蔵システムを含む。反応セクションにおいては、反応器内の均一な攪拌液相反応媒体中において、メタノール及び一酸化炭素をロジウム又はイリジウム触媒と接触させて酢酸を製造する。メタノールを、メタノールサージタンクから反応器へポンプ移送する。このプロセスは高効率であり、典型的には99%より大きいメタノールの酢酸への転化率を有する。反応セクションから粗生成物を取り出すために、反応セクションは、ドロー流をフラッシングする反応器に接続したフラッシュ容器も含む。粗生成物は、一般に軽質留分又はストリッパーカラム、乾燥カラム、補助精製及び場合によっては仕上げカラムを含む精製セクションに供給する。このプロセスにおいては、軽質留分、特にヨウ化メチル、一酸化炭素、及び酢酸メチルを含む種々の排出流が生成され、これを軽質留分回収セクションに供給する。これらの排出流は、溶媒でスクラビングして軽質留分を取り出し、これはシステムに戻すか又は廃棄する。

30

**【0004】**

伝統的なMonsantoメタノールカルボニル化プラントには、スクラバー溶媒として酢酸を用いる高压及び低压吸収器が含まれる。酢酸溶媒は、その後、通常は他の精製カラムにおいて軽質留分をストリッピングして、酸を廃棄しないようにしなければならない。かかるカラムはジルコニア合金などのような高耐腐食性の材料で構成しなければならないので、かかるカラムは高価である。更に、酸から軽質留分をストリッピングするためには蒸気が必要であり、これは運転費用の一因となる。

40

**【0005】**

それにもかかわらず、スクラバー溶媒として酸を用いることは、一般的にカルボニル化技術において広く普及している。例えば、「ジメチルエーテルのヒドロカルボニル化」と題されたWallerらの米国特許5,502,243を参照。図3における開示、並びに吸収器321の運転に関する8欄及び9欄における議論に注目されたい。冷酢酸流323がこの吸収器を通って下向きに通過し、全ての残留共生成物及び揮発性触媒成分が排気ガスから吸収される。

**【0006】**

また、「カルボニル化流出流の処理」と題されたWanの米国特許4,241,219に

50

おいては、同じ製造ラインにおいて反応混合物から回収されるスクラビング溶媒と接触させることによって揮発性成分を回収する方法が開示されている。2欄15～30行を参照。ここでは、無水酢酸、エチリデンジアセテート、酢酸、又はこれらの混合物を排気ガススクラバー溶媒として用いることができる事が注目される。

#### 【0007】

メタノールは、メタノールカルボニル化プロセスに関連してスクラバー溶媒として用いることが示唆されている。この点に関しては、「酢酸の製造方法」と題されたAubigneらの米国特許5,416,237を参照。<sup>10</sup> 237特許においては、フラッシュタンクの蒸気塔頂流からの非凝集性物質を、冷却メタノールで向流的にスクラビングすることができる事が注目される。メタノールスクラバー溶媒残留流を純粋なメタノールに加えた後、反応器への供給流として用いる。9欄30～42行を参照。反応器で残留流が消費されない場合には、これは別に貯留するか又は精製しなければならず、これも資本支出及び運転コストの一因となる。

#### 【0008】

中国特許出願公開200410016120.7においては、メタノール及び酢酸でスクラビングすることによって、酢酸／無水酢酸の製造からの排気ガス中の軽質成分を回収する方法が開示されている。公開200410016120.7に開示されているシステムにおいては2段階吸収の配置が開示されており、ここでは排気ガスを2段階システムにおいて2種類の異なる吸収剤で連続して処理する。特に図2に注意されたい。他のシステムは、「200ktpaメタノール低圧オキソ合成AAのプロセス」と題された産業出版物(SWRDICI 2006)(中国)において見られる。この研究出版物においては、高圧吸収器及び低圧吸収器を含む排気ガス処理システムが示されている。このシステムのいずれも吸収器も、スクラビング流体としてメタノールを用いて運転する。<sup>20</sup>

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0009】

【特許文献1】米国特許5,502,243

【特許文献2】米国特許4,241,219

【特許文献3】米国特許5,416,237

【特許文献4】中国特許出願公開200410016120.7 <sup>30</sup>

#### 【非特許文献】

#### 【0010】

【非特許文献1】「200ktpaメタノール低圧オキソ合成AAのプロセス」、SWRDICI 2006(中国)

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0011】

当該技術において進歩があるが、メタノールカルボニル化システムにおける排気ガスをスクラビングする公知の方法は、典型的には、製造及び運転するのが高価な複数の吸収塔を必要とする。本発明によれば、異なる溶媒を用いることができる吸収器を有する改良されたメタノールカルボニル化システムが提供される。本発明のシステムにおいては、従来のシステムと比較して資本要求及び運転コストの両方が減少する。<sup>40</sup>

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

排気ガスを処理するための複数のスクラバー溶媒のオプションを有する吸収塔を有する酢酸製造用のカルボニル化システムが提供される。吸収器においては、スクラバー溶媒を用いて排気ガスからヨウ化メチル及び酢酸メチル蒸気のような他の揮発分が回収され、塔は異なるスクラバー溶媒を供給することができる第1及び第2のスクラバー溶媒源に接続されている。典型的には、定常状態の運転モードにおいてはスクラバー溶媒としてメタノールを用い、一方、ユニットの始動又は過渡運転中は酢酸を用いることができる。或いは

10

20

30

40

50

、切替システムによって、塔にメタノール又は酢酸のいずれかを二者択一的に供給し、溶媒及び回収された揮発分を更なる反応のためにカルボニル化システムに戻す。スクラバー溶媒の切替中においては、所望の場合には回収された物質を触媒貯留システムに加えることができる。

【0013】

本発明にしたがって1カラムシステムの軽質留分吸収器を用いることによって、システムオフガス排気流からヨウ化メチルを回収するために専用の軽質留分ストリッパーを用いる必要なしに運転を行うことができる。顕著な利益は、2つの異なるスクラビング媒体について1つの吸収器システムを用いて、始動、通常運転、異常運転、及び運転停止などの全ての運転モードに適合させることができることによって、新しい酢酸カルボニル化プロジェクトのための資本が減少する（ストリッパーカラムシステム、リボイラー、サブクーラー、並びに関連する器具及び配管が排除される）ことである。他の利益は、スクラバー溶媒のための補助ストリッパーカラムの必要性を排除することによって実現される蒸気の節約による通常運転に関するエネルギーの減少である。更に他の利益は、通常運転モードのために亜冷却（sub-chilled）された5～15のメタノールを用いることによって、軽質留分成分であるヨウ化メチルがより良好にスクラビングされることである。

【0014】

これに限定されるものではないが、本発明は以下の態様の発明を包含する。

[1] (a) 酢酸反応混合物中の、ロジウム触媒、イリジウム触媒、及びこれらの混合物から選択される触媒、並びにヨウ化メチル促進剤を含む、メタノール又はその反応性誘導体をカルボニル化するための反応器；

(b) 一酸化炭素、及びメタノール又はその反応性誘導体を反応器に供給するための供給システム；

(c) 反応混合物の流れを受容し、それを(i)少なくとも第1の液体再循環流、及び(ii)酢酸を含む粗プロセス流に分離するように構成されているフラッシュシステム；

(d) フラッシュシステムに接続され、ヨウ化メチルを含む低沸点成分を粗プロセス流から分離し、精製プロセス流を生成させるように構成されている第1の蒸留カラム；

ここで、第1の蒸留カラム、並びに場合によっては反応器及びフラッシュシステムは、ヨウ化メチルを含む揮発性有機成分を含む排気ガス流を生成させるようにも機能し；

(e) 排気ガス流を受容し、スクラバー溶媒によってそれからヨウ化メチルを除去するように構成されており、また、異なる第1及び第2のスクラバー溶媒を供給することができる第1及び第2のスクラバー溶媒源に接続されている吸収塔；及び

(f) 第1又は第2のスクラバー溶媒を、第1のスクラバー溶媒源又は第2のスクラバー溶媒源のいずれかから二者択一的に吸収塔に供給するための切替システム；  
を含む酢酸を製造するための装置。

[2] 第1のスクラバー溶媒がメタノールを含み、第2のスクラバー溶媒が実質的に酢酸から構成される、[1]に記載の装置。

[3] 第1のスクラバー溶媒が実質的にメタノールから構成される、[2]に記載の装置。

[4] 吸收塔、並びに第1及び第2のスクラバー溶媒源に接続されている、スクラバー溶媒を冷却するための冷却器を更に含む、[1]に記載の装置。

[5] 吸收塔からの戻り流が、反応器への供給システム、或いは第1及び/又は第2の蒸留カラムに選択的に接続される、[1]に記載の装置。

[6] 触媒貯留システムを更に含み、吸收塔からの戻り流が、反応器への供給システム、第1及び/又は第2の蒸留カラム、又は触媒貯留システムに選択的に接続される、[1]に記載の装置。

[7] 供給システムが、第1のスクラバー溶媒源として吸收塔に接続されているメタノールサージタンクを含む、[1]に記載の装置。

[8] 第1の蒸留カラムに接続されており、精製した生成物流を受容し、それから水を除去するように構成されている乾燥カラムを更に含む、[1]に記載の装置。

10

20

30

40

50

[ 9 ] 反応器がフラッシュシステムへ排気されている、[ 1 ] に記載の装置。

[ 10 ] ( a ) ヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分を含む排気ガスを、カルボニル化ユニットから吸収塔へ供給し；

( b ) 実質的に酢酸から構成される第1のスクラバー溶媒を吸収塔に供給し；

( c ) 排気ガスを第1のスクラバー溶媒と接触させ、それによってヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分をガスから除去し、ヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分を第1のスクラバー溶媒中に吸収させ；

( d ) 第1のスクラバー溶媒、及び吸収されたヨウ化メチル、及び場合によっては更なる吸収された揮発性成分を含む吸収器戻り流を、軽質留分カラム及び／又は脱水カラムに供給し；

( e ) 吸收塔への第1のスクラバー溶媒の供給を停止し；

( f ) メタノール、酢酸メチル、又はこれらの混合物を含む第2のスクラバー溶媒を吸収塔に供給し；

( g ) 排気ガスを第2のスクラバー溶媒と接触させ、それによってヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分をガスから除去し、ヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分を第2のスクラバー溶媒中に吸収させ；そして

( h ) 第2のスクラバー溶媒、及び吸収されたヨウ化メチル、及び場合によっては更なる吸収された揮発性成分を含む吸収器戻り流を反応器に供給する；

ことを含む、反応器及び軽質留分カラムを含む種類の酢酸製造用のカルボニル化ユニットにおける吸収塔の運転方法。

[ 11 ] 第2のスクラバー溶媒が実質的にメタノールから構成される、[ 10 ] に記載の方法。

[ 12 ] 第1のスクラバー溶媒を、吸収塔に供給する前に冷却する工程を更に含む、[ 10 ] に記載の方法。

[ 13 ] 第2のスクラバー溶媒を、吸収塔に供給する前に冷却する工程を更に含む、[ 10 ] に記載の方法。

[ 14 ] 第2のスクラバー溶媒、及び吸収されたヨウ化メチル、及び場合によっては更なる吸収された揮発性成分と、メタノール又はその反応性誘導体とを、使用した溶媒を反応器に供給する前に混合することを更に含む、[ 10 ] に記載の方法。

[ 15 ] 排気ガスが酢酸メチルを含み、第1及び第2のスクラバー溶媒が酢酸メチルを排気ガスから吸収するのに有效である、[ 10 ] に記載の方法。

[ 16 ] ( a ) ヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分を含む排気ガスを、カルボニル化ユニットから吸収塔へ供給し；

( b ) 実質的に酢酸から構成される第1のスクラバー溶媒を吸収塔に供給し；

( c ) 排気ガスを第1のスクラバー溶媒と接触させ、それによってヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分をガスから除去し、ヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分を第1のスクラバー溶媒中に吸収させ；

( d ) 第1のスクラバー溶媒、及び吸収されたヨウ化メチル、及び場合によっては更なる吸収された揮発性成分を含む吸収器戻り流を、軽質留分カラム及び／又は脱水カラムに供給し；

( e ) 吸收塔への第1のスクラバー溶媒の供給を停止し；

( f ) 実質的にメタノールから構成される第2のスクラバー溶媒を吸収塔に供給し；

( g ) 排気ガスを第2のスクラバー溶媒と接触させ、それによってヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分をガスから除去し、ヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分を第2のスクラバー溶媒中に吸収させ；

( h ) 過渡期中には、第1のスクラバー溶媒、第2のスクラバー溶媒、吸収されたヨウ化メチル、及び場合によっては更なる吸収された揮発性成分を含む吸収器戻り流を、吸収塔から反応器に供給し；そして

( i ) 過渡期の後に、第2のスクラバー溶媒、及び吸収されたヨウ化メチル、及び場合によっては更なる吸収された揮発性成分を含む吸収器戻り流の反応器への供給を継続する；

10

20

30

40

50

ことを含む、反応器及び軽質留分カラムを含む種類の酢酸製造用のカルボニル化ユニットにおける吸収塔の運転方法。

[ 17 ] 第 2 のスクラバー溶媒がメタノールから構成される、[ 16 ] に記載の方法。

[ 18 ] 第 1 のスクラバー溶媒を、吸収塔に供給する前に冷却する工程を更に含む、[ 16 ] に記載の方法。

[ 19 ] 第 2 のスクラバー溶媒を、吸収塔に供給する前に冷却する工程を更に含む、[ 16 ] に記載の方法。

[ 20 ] 第 2 のスクラバー溶媒、及び吸収されたヨウ化メチル、及び場合によっては更なる吸収された揮発性成分と、メタノール又はその反応性誘導体とを、使用した溶媒を反応器に供給する前に混合することを更に含む、[ 16 ] に記載の方法。 10

[ 21 ] ( a ) 反応器内で、第 V I I I 族金属触媒及びヨウ化メチル促進剤の存在下において、反応媒体の 1 ~ 10 重量 % の反応器内の水の濃度を保持し、同時に反応器内において一酸化炭素の所定の分圧を保持しながら、メタノール又はその反応性誘導体をカルボニル化し；

( b ) 製造システムから非凝縮性物質を排気して、低圧の排気ガスのみを与えるようにし；

( c ) ヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分を含む低圧の排気ガスを、製造システムから吸収塔に供給し；

( d ) メタノール、酢酸メチル、又はこれらの混合物を含むスクラバー溶媒を吸収塔に供給し； 20

( e ) 低圧の排気ガスをスクラバー溶媒と接触させ、それによってヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分をガスから除去し、ヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分をスクラバー溶媒中に吸収させ；そして

( f ) スクラバー溶媒、及び吸収されたヨウ化メチル、及び場合によっては更なる吸収された揮発性成分を含む吸収器戻り流を反応器に供給する；

ことを含む、反応媒体を含む反応器及び生成物精製装置を有する製造システムを含み、製造システムが吸収塔へ排気されている種類の酢酸製造装置の改良された運転方法。

[ 22 ] 第 V I I I 族金属触媒が担持触媒である、[ 21 ] に記載の方法。

[ 23 ] 第 V I I I 族金属触媒が担持ロジウム触媒である、[ 22 ] に記載の方法。

[ 24 ] ロジウム触媒が架橋ポリビニルピロドンポリマー上に担持されている、[ 23 ] に記載の方法。 30

[ 25 ] ロジウム触媒が架橋ポリビニルピリジンポリマー上に担持されている、[ 23 ] に記載の方法。

更なる詳細及び有利性は、以下の議論から明らかとなろう。

以下において、添付の図面を参照して本発明を詳細に説明する。図において、同じ番号は同様の部品を示す。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0015】

【図 1】図 1 は、酢酸製造用のカルボニル化システムを示す概要図である。

【図 2】図 2 は、図 1 のシステムに関連して用いる排気ガス吸収器及び切替システムを示す概要図である。 40

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0016】

以下において、例示及び説明のみの目的のための多数の態様を参照して本発明を詳細に説明する。特許請求の範囲において示す本発明の精神及び範囲内における特定の態様に対する修正は、当業者に容易に明らかとなろう。

##### 【0017】

以下により具体的に定義しない限りにおいて、ここで用いる用語はその通常の意味で与えられる。%などの用語は、他に示さない限りにおいて重量 % を指す。

「実質的に構成」などの用語は、90 重量 % 以上の示されている成分から構成される組 50

成物を指す。而して、スクラバー溶媒は、少なくとも 90 % のメタノールである場合には実質的にメタノールから構成される。

#### 【0018】

「低圧」などの用語は、ここで議論する種類のカルボニル化反応器内で保持される圧力よりも非常に低い圧力を指す。而して、低圧は、一般に 10 bar 未満、好適には 5 bar 未満、典型的には約 3 bar 未満、幾つかの場合においては 1 bar 未満のゲージ圧を指す。

#### 【0019】

「揮発性」成分とは、蒸気相、及び / 又は、ヨウ化メチルなどの、酢酸メチルのもの以下の沸点を有する化合物である。

ここで用いる「精製されたプロセス流」は、軽質留分カラム、及び軽質留分プロセス流の全てのその後の精製から供給されるプロセス流を包含する。

#### 【0020】

本発明に関連して用いる第 V I I I 族触媒金属は、ロジウム及び / 又はイリジウム触媒であってよい。ロジウム金属触媒は、当該技術において周知なように、ロジウムが [ Rh ( CO )<sub>2</sub>I<sub>2</sub> ]<sup>-</sup> アニオンを含む平衡混合物として触媒溶液中に存在するような任意の好適な形態で加えることができる。ロジウム溶液を反応器の一酸化炭素に富む雰囲気中に存在させると、ロジウム / ヨウ化カルボニルアニオン種は水及び酢酸中に概して可溶であるので、ロジウムの可溶性が概して保持される。しかしながら、フラッシャー、軽質留分カラムなどの中に典型的に存在するような一酸化炭素に乏しい雰囲気に移すと、より少ない一酸化炭素しか利用できないので、ロジウム / 触媒の平衡組成が変化する。ロジウムは、例えば RhI<sub>3</sub> として沈殿する。反応器の下流における同伴ロジウムの形態に関する詳細は良く理解されていない。ヨウ化物塩は、当業者によって認められるように、所謂「低水分」条件下におけるフラッシャー内での沈殿の軽減を促進する。

#### 【0021】

ここで記載するプロセスの反応混合物中に保持されるヨウ化物塩は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の可溶性塩、或いは第 4 級アンモニウム又はホスホニウム塩の形態であってよい。特定の態様においては、触媒共促進剤は、ヨウ化リチウム、酢酸リチウム、又はこれらの混合物である。ヨウ化物塩は、ヨウ化リチウム及びヨウ化ナトリウム及び / 又はヨウ化カリウムの混合物のような塩の混合物として加えることができる。或いは、反応系の運転条件下においては、アルカリ金属酢酸塩のような広範囲の非ヨウ化物塩前駆体がヨウ化メチルと反応して対応する共促進剤であるヨウ化物塩安定剤を生成するので、ヨウ化物塩をその場で生成させることができる。好適な塩は、所望の場合にはホスフィン酸化物又は任意の好適な 1 種類又は複数の有機リガンドのような非イオン性前駆体からその場で生成させることができる。ホスフィン酸化物及び好適な有機リガンドは、一般にヨウ化メチルの存在下において昇温下で 4 級化を受けて塩を生成し、これによってヨウ化物アニオンの濃度が保持される。ヨウ化物塩の生成に関する更なる詳細に関しては、Smithらの米国特許 5,001,259 ; Smithらの 5,026,908 ; 及びこれも Smithらの 5,144,068 (これらの開示事項は参照として本明細書中に包含する) を参照。

#### 【0022】

液体カルボニル化反応組成物中のイリジウム触媒は、液体反応組成物中に可溶の任意のイリジウム含有化合物を含んでいてよい。イリジウム触媒は、液体反応組成物中に溶解するか、又は可溶性形態に転化させることができる任意の好適な形態で、カルボニル化反応のための液体反応組成物に加えることができる。液体反応組成物に加えることができる好適なイリジウム含有化合物の例としては、IrCl<sub>3</sub>、IrI<sub>3</sub>、IrBr<sub>3</sub>、[ Ir ( CO )<sub>2</sub>I ]<sub>2</sub>、[ Ir ( CO )<sub>2</sub>Cl ]<sub>2</sub>、[ Ir ( CO )<sub>2</sub>Br ]<sub>2</sub>、[ Ir ( CO )<sub>2</sub>I<sub>2</sub> ]<sup>-</sup>H<sup>+</sup>、[ Ir ( CO )<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> ]<sup>-</sup>H<sup>+</sup>、[ Ir ( CO )<sub>2</sub>I<sub>4</sub> ]<sup>-</sup>H<sup>+</sup>、[ Ir ( CH<sub>3</sub> ) I<sub>3</sub> ( CO<sub>2</sub> ) ]<sup>-</sup>H<sup>+</sup>、Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>、IrCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O、IrBr<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O、Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>、イリジウム金属、Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ir(acac)<sub>3</sub> ( CO )<sub>2</sub>、Ir(acac)<sub>3</sub>、酢酸イリジウム、[ Ir<sub>3</sub>O(OAc)<sub>6</sub> ( H<sub>2</sub>O )<sub>2</sub> ]<sup>-</sup>H<sup>+</sup> を含む。

10

20

30

40

50

$\text{O}_2$ )<sub>3</sub>] [OAc]、及びヘキサクロロイリジウム酸[H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>]が挙げられる。通常は、酢酸塩、シュウ酸塩、及びアセト酢酸塩のような塩化物を含まないイリジウムのコンプレックスを出発物質として用いる。液体反応組成物中のイリジウム触媒の濃度は、100～6000 ppmの範囲であってよい。イリジウム触媒を用いるメタノールのカルボニル化は周知であり、以下の米国特許：5,942,460；5,932,764；5,883,295；5,877,348；5,877,347；及び5,696,284（これらの開示事項は参照としてそれらの全てを示されているように本出願中に包含する）に一般的に記載されている。

#### 【0023】

所望の場合には、担持された第VIII族触媒を用いることができる。1つの好ましい系は、ロジウム種を担持する懸垂ピロリドン基を有する不溶のポリマーを含む。1つの好適な触媒は、架橋され、ロジウムが装填されたポリビニルピロリドンである。架橋は、米国特許2,938,017において開示されているような苛性触媒を用いるか、或いはドイツ特許2,059,484において開示されているような架橋剤を用いることによって行うことができる。これらの参考文献は参照として本明細書中に包含する。この触媒は、ポリマー担体をアルカリハロゲン化物及びロジウム化合物と反応させることによって製造する。いずれの反応も、かかる反応のための公知の成分を用いて、標準的な手順によって容易に行われる。例えば、そうでなければメタノールカルボニル化反応のための均一な媒体として構成されるものに粉末又は樹脂ビーズなどの形態の一定量の不溶のポリマーを単純に加えることが好ましい。かかるカルボニル化反応媒体は、圧力容器内に、メタノール及び／又は酢酸メチル、酢酸、及び少量の水を、ここで記載するロジウム化合物及びヨウ化物促進剤と共に含む。更なる詳細は米国特許5,466,874（その開示事項はその全てを参照として本明細書中に包含する）において見られる。

#### 【0024】

他の系は、不溶のピリジン環含有ポリマー、及びその上に担持されている第VIII族金属を含み、それ自体公知である。ここで用いる「ピリジン環含有ポリマー」という用語は、置換又は非置換ピリジン環、或いはキノリン環のような置換又は非置換ピリジン含有重縮合環を指すように意図される。置換基としては、アルキル基及びアルコキシ基のようなメタノールカルボニル化に対して不活性のものが挙げられる。不溶のピリジン環含有ポリマーの典型的な例としては、ビニルピリジンとジビニルモノマーとの反応、或いはビニルピリジンとジビニルモノマーを含むビニルモノマーとの反応によって得られるもの、例えば4-ビニルピリジンとジビニルベンゼンとのコポリマー、2-ビニルピリジンとジビニルベンゼンとのコポリマー、スチレン、ビニルベンゼン、及びジビニルベンゼンのコポリマー、ビニルメチルピリジンとジビニルベンゼンとのコポリマー、並びにビニルピリジン、メチルアクリレート、及びエチルジアクリレートのコポリマーが挙げられる。更なる詳細は米国特許5,334,755（その開示事項はその全てを参照として本明細書中に包含する）において見られる。

#### 【0025】

ヨウ化メチルは促進剤として用いる。好ましくは、液体反応組成物中のメチルの濃度は、1～50重量%、好ましくは2～30重量%の範囲である。

促進剤は、塩安定剤／共促進剤化合物と組み合わせることができ、これとしては第IA族又はIIB族の金属の塩、或いは第4級アンモニウム又はホスホニウム塩を挙げることができる。ヨウ化物又は酢酸塩、例えばヨウ化リチウム又は酢酸リチウムが特に好ましい。

#### 【0026】

ヨーロッパ特許公開EP-0849248（その開示事項は参照として本明細書中に包含する）に記載されているような他の促進剤及び共促進剤を、本発明の触媒系の一部として用いることができる。好適な促進剤は、ルテニウム、オスミウム、タンゲステン、レニウム、亜鉛、カドミウム、インジウム、ガリウム、水銀、ニッケル、白金、バナジウム、チタン、銅、アルミニウム、スズ、アンチモンから選択され、より好ましくはルテニウム

10

20

30

40

50

及びオスミウムから選択される。米国特許 6,627,770（その全てを参照として本明細書中に包含する）に特定の共促進剤が記載されている。

### 【0027】

促進剤は、液体反応組成物中及び／又は酢酸回収段階からカルボニル化反応器へ再循環される全ての液体プロセス流中におけるその溶解度の限界値以下の有効量で存在させることができる。用いる場合には、促進剤は、好適には、[0.5～1.5]：1、好ましくは[2～1.0]：1、より好ましくは[2～7.5]：1の促進剤と金属触媒とのモル比で液体反応組成物中に存在させる。好適な促進剤の濃度は400～5000 ppmである。

### 【0028】

本発明の対象であるカルボニル化装置又は方法は、典型的には、反応セクション、精製セクション、触媒貯留システム、及び軽質留分回収システムを含む。本発明は、例えば、反応溶媒（典型的には酢酸）、メタノール及び／又はその反応性誘導体、可溶性ロジウム触媒、少なくとも有限濃度の水を含む均一な触媒反応系中での一酸化炭素によるメタノールのカルボニル化と関連して理解することができる。カルボニル化反応は、メタノール及び一酸化炭素を反応器に連続的に供給すると進行する。一酸化炭素反応物質は、実質的に純粋であってよく、或いは二酸化炭素、メタン、窒素、希ガス、水、及びC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>パラフィン系炭化水素のような不活性不純物を含んでいてもよい。一酸化炭素中に存在し、及び水性ガスシフト反応によってその場で生成する水素の存在は、水素化生成物の形成を引き起こす可能性があるので、好ましくは例えば1bar未満の低い分圧に保持する。反応中の一酸化炭素の分圧は、好適には、1～70bar、好ましくは1～35bar、最も好ましくは1～15barの範囲である。

### 【0029】

カルボニル化反応の圧力は、好適には、10～200bar、好ましくは10～100bar、最も好ましくは15～50barの範囲である。カルボニル化反応の温度は、好適には、100～300の範囲、好ましくは150～220の範囲である。酢酸は、典型的には、液相反応で、約150～200の温度及び約20～約50barの全圧において製造する。

### 【0030】

酢酸は、典型的には反応のための溶媒として反応混合物中に含まれる。

好適なメタノールの反応性誘導体としては、酢酸メチル、ジメチルエーテル、ギ酸メチル、及びヨウ化メチルが挙げられる。メタノール及びその反応性誘導体の混合物を、本発明方法において反応物質として用いることができる。好ましくは、反応物質としてメタノール及び／又は酢酸メチルを用いる。メタノール及び／又はその反応性誘導体の少なくとも一部は、液体反応組成物中において、酢酸生成物又は溶媒との反応によって酢酸メチルに転化し、したがって酢酸メチルとして存在する。液体反応組成物中の酢酸メチルの濃度は、好適には、0.5～70重量%、好ましくは0.5～50重量%、より好ましくは1～35重量%、最も好ましくは1～20重量%の範囲である。

### 【0031】

水は、例えばメタノール反応物質と酢酸生成物との間のエステル化反応によって、液体反応組成物中においてその場で形成することができる。水は、液体反応組成物の他の成分と一緒に又は別々にカルボニル化反応器に導入することができる。水を反応器から排出される反応組成物の他の成分から分離して、液体反応組成物中における水の求められる濃度を保持するように制御された量で再循環することができる。好ましくは、液体反応組成物中に保持する水の濃度は、0.1～1.6重量%、より好ましくは1～1.4重量%、最も好ましくは1～1.0重量%の範囲である。

### 【0032】

反応液体は、典型的には反応器から抜き出して、以下に記載するように、コンバーター及びフラッシュ容器を用いて1段階又は多段階プロセスでフラッシングする。フラッシャーからの粗蒸気プロセス流は、一般に少なくとも軽質留分カラム及び脱水カラムを含む精製システムに送る。上記したように、軽質留分カラム及びそれを超えて同伴される触媒金

10

20

30

40

50

属の形態は良く理解されていない。しかしながら、同伴された触媒金属は従来のシステムにおいては失われる。

#### 【0033】

本発明は更に、典型的なカルボニル化方法及び装置を示す概要図である図1を参照することによって理解することができる。図1においては、メタノールサージタンク16及び一酸化炭素供給ラインを含む供給システム14を備える反応器12を含むカルボニル化システム10が示されている。触媒貯留器システムは、ヨウ化メチル貯留容器20及び触媒貯留タンク22を含む。反応器12には、排気管24及び場合によっては排気管24aが備えられている。反応器12は、導管28によって、及び場合によっては排気管24aによってフラッシュ容器26に接続されている。フラッシャーは、軽質留分又はストリッパーカラム32、脱水カラム34、及び生成物からヨウ化物を除去する強酸銀交換カチオン性イオン交換樹脂床36を含む精製セクション30に接続されている。銀交換強酸カチオン性イオン交換樹脂に代えて、アニオン性イオン交換樹脂を用いてヨウ化物を除去することができることが報告されている。英國特許G 2 1 1 2 3 9 4 A、及び米国特許5,416,237、7欄54行以下（ヨウ化物除去のために4-ビニルピリジン樹脂を使用することを教示する）を参照。

#### 【0034】

典型的には、反応器の頭部から気体状バージ流を排気して、メタン、二酸化炭素、及び水素のような気体状副生成物の蓄積を抑止し、与えられた全反応器圧において所定の一酸化炭素分圧を保持する。プロセスにおける非常に大きな改良には、反応器12からライン24を通して高圧吸収器への高圧の排気を最小にするか又は排除し、その代わりにライン24aのような排気ラインを用いることが含まれる。ここで記載するように低水分条件で運転すると、副生成物及び排気の要求が大きく減少して、反応器内の所定の一酸化炭素分圧を保持しながら、図1及び2において示すように軽質留分をフラッシング及びストリッピングした後に非凝縮性物質を低圧で排気することができるようになる。而して、高圧吸収器の使用を排除及び／又は最小にすることができる、これにより資本及び運転コストが節約される。

#### 【0035】

場合によっては（中国特許ZL92108244.4に示されているように）、所謂「コンバーター」反応器を、図1に示す反応器とフラッシャー容器との間に配置して用いることができる。場合によっては、フラッシャーのベース液又は軽質留分カラムの下部を通して気体状バージ流を排気してロジウムの安定性を向上させることができ、及び／又はこれらをスクラビングする前に他の気体状プロセス排気流（例えば精製カラム塔頂流受容器排気流）と混合することができる。一酸化炭素は、所望の場合にはコンバーター容器に直接加えることができ、或いは所望の場合には触媒溶液を安定化させ、全ての未反応のメタノールを消費するために僅かに前（上流）又は後（下流）で加えることができる。かかる配列の詳細は、ヨーロッパ特許EP-0759419、及びDenisらの米国特許5,770,768（これらの開示事項は参照として本明細書中に包含する）において見られる。

#### 【0036】

これらの変更は、特許請求の範囲及び下記の記載から認められるように十分に本発明の範囲内である。

当業者に認められるように、精製装置において遭遇する異なる化学的雰囲気によって異なる金属が必要な可能性がある。例えば、軽質留分カラムの出口における装置は、プロセス流の腐食性のためにおそらくはジルコニア容器が必要であり、一方、条件がさほど腐食性でない脱水カラムの下流に配置される装置に関してはステンレススチールの容器で十分である可能性がある。

#### 【0037】

一酸化炭素及びメタノールは、高い一酸化炭素分圧で、適當な混合を行いながら反応器12中に連続的に導入する。反応器から非凝縮性の副生成物を排気して、最適の一酸化炭素分圧を保持する。反応器オフガスは、燃焼処理の前に処理して反応器凝縮性物質、則ち

10

20

30

40

50

ヨウ化メチルを回収する。メタノール及び一酸化炭素の効率は、一般にそれぞれ約98及び90%よりも高い。上記のSmithらの特許から認められるように、プロセスの主たる非効率性は、水性ガスシフト反応によって二酸化炭素及び水素が同時に生成することである。

#### 【0038】

反応器から、反応混合物の流れを、導管28を通してフラッシャー26へ連続的に供給する。フラッシャーを通して、生成物酢酸及び軽質留分(ヨウ化メチル、酢酸メチル、水)の大部分を反応器触媒溶液から分離し、粗プロセス流38を溶解ガスと共に單一段階フラッシュの蒸留又は精製区域30に送る。触媒溶液は、導管40を通して反応器に再循環する。

10

#### 【0039】

酢酸の精製は、典型的には、軽質留分カラム、脱水カラム、及び場合によっては重質留分カラム内での蒸留を含む。フラッシャーからの粗蒸気プロセス流38を軽質留分カラム32中に供給する。ヨウ化メチル、酢酸メチル、及び水の一部が軽質留分カラム内で塔頂流中に凝縮されて、受容器42内で2つの相(有機及び水性)が形成される。両方の塔頂液相を、再循環ライン44を通して反応区域に戻す。場合によっては、軽質留分カラムからの液体再循環流45も反応器に戻すことができる。

#### 【0040】

精製されたプロセス流50を軽質留分カラム32の側部から抜き出し、脱水カラム34中に供給する。このカラムから水及び若干の酢酸が分離され、これは、示すように再循環ライン44を通して反応システムに再循環する。精製し乾燥した脱水カラム34からのプロセス流52は樹脂床36に供給し、示されるように56においてそこから生成物を回収する。カルボニル化システム10は、2つのみの主精製カラムを用い、好ましくは「低エネルギー・カルボニル化プロセス」と題されたScatesらの米国特許6,657,078(その開示事項は参照として本明細書中に包含する)により詳細に記載されているように運転する。システムによって、一般に更なるカラムを所望のように用いる。

20

#### 【0041】

受容器42は、ライン60を通して図2に示す軽質留分回収システム70に排気する。これは、以下に説明するように、システム70を選択的にスクラバー溶媒源に接続し、使用したスクラバー溶媒をカルボニル化システムにおける所望の位置に戻すための複数のバルブ及びポンプを有する切替システム72を含む。反応器12は、必要な場合にはライン24を通してシステム70に直接排気することができることも注意されたい。

30

#### 【0042】

軽質留分回収システム70は、ライン80を通して排気ガス、及びライン82を通してスクラバー溶媒が供給される吸收塔75を有する。好ましくは、スクラバー溶媒は、塔75に供給する前に冷却器84で冷却し、塔75では、溶媒を、排気ガスに対して対向流で流し、戻りライン84を通して塔から排出する前にヨウ化メチル及び更なる関係する成分を吸収して、カルボニル化ユニットに戻す。スクラビングされた排気ガスが86において塔から排出され、更に処理される。例えば、所望の場合には燃焼処理の前に、第2段階の水スクラビングを用いて、酢酸メチル、メタノール、酢酸などを除去することができる。或いは、所望の場合には、塔75内において第2段階の水スクラビングを与えることができる。好ましくは、ヨウ化メチルの90%超を排気ガスから除去する。スクラバー流体は、一般に塔内で使用する前に約5~約25の温度に冷却するが、但しスクラバー溶媒として酢酸を用いる場合には、溶媒の温度を17以上に保持して凍結を防ぐ。

40

#### 【0043】

切替システム72は、バルブ90、92、94、96、98のような複数のバルブ、及び必要な場合には戻りライン104、106、108、110内の圧力を上昇させるための1以上のポンプ100、102を含む。供給バルブ96、98を用いて、塔75の運転モードに応じてタンク16からのメタノール又は流れ56からの酢酸であってよいスクラバー溶媒を選択する。

50

## 【0044】

カルボニル化システム10の定常状態運転においては、バルブ98を閉止し、開放バルブ96を通してライン112を介してメタノールをタンク16から冷却器84に供給し、ここでメタノールを冷却する。冷却器からメタノールを塔75に供給し、ここで排気ガスと対向流で流して、ライン84を通してカラムから排出する前にそれからヨウ化メチル及び他の揮発性成分を吸収する。吸収されたヨウ化メチルを含む使用した溶媒は、ポンプ100、102によってライン106を通して反応器12又はタンク16へポンプで戻す。この運転モードにおいては、バルブ92、94を閉止し、バルブ90を開放する。

## 【0045】

システムの始動又は停止中においては、スクラバー溶媒として酢酸を用いて塔75を運転することが望ましい可能性がある。この運転モードにおいては、バルブ98を開放し、バルブ96を閉止する。所望の場合には、酸を生成物流56又は(TF)からのタンクから得ることができる。酸は、ライン112を通して冷却器84に流し、ここで冷却して、ライン82を通して塔75に供給し、上記したようにライン60、80を通して供給される排気ガスをスクラビングする。酸は、ライン84を通して塔75から排出され、ポンプ100、102によって、ライン104、108を通してカルボニル化システムにポンプで戻される。塔75のこの運転モードにおいては、バルブ90、94を閉止し、バルブ92を開放して、使用した酢酸を、軽質留分カラム32、脱水カラム34、或いは精製システム内の他の箇所にストリッピングのために戻す。

## 【0046】

メタノールから酢酸のように1つの溶媒から他の溶媒への切替中においては、スクラバー流体をメタノール供給システム又は軽質留分カラムに戻すこととは、非効率性を引き起こすので一般に望ましくない。かかる場合に関しては、切替は約5～約20分で行うことができ、この時間の間には使用したスクラバー溶媒は触媒貯留器22に供給する。切替モードにおいては、バルブ90、92を閉止し、バルブ94を開放する。而して、システムは一般に、(a)ヨウ化メチル及び場合によっては更なる揮発性成分を含むカルボニル化ユニットからの排気ガスを吸収塔に供給し；(b)実質的に酢酸から構成される第1のスクラバー溶媒を吸収塔に供給し；(c)排気ガスを第1のスクラバー溶媒と接触させ、それによってガスからヨウ化メチル及び場合によっては更なる揮発性成分を除去し、ヨウ化メチル及び場合によっては更なる揮発性成分を第1のスクラバー溶媒中に吸収させ；(d)第1のスクラバー溶媒、及び吸収されたヨウ化メチル、及び場合によっては更なる吸収された揮発性成分を含む吸収器戻り流を、軽質留分カラム、脱水カラム、或いは精製システム内の他の箇所に供給し；(e)吸収塔への第1のスクラバー溶媒の供給を停止し；(f)実質的にメタノールから構成される第2のスクラバー溶媒を吸収塔に供給し；(g)排気ガスを第2のスクラバー溶媒と接触させて、それによってヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分をガスから除去し、ヨウ化メチル、及び場合によっては更なる揮発性成分を第2のスクラバー溶媒中に吸収させ；(h)第1のスクラバー溶媒、第2のスクラバー溶媒、吸収されたヨウ化メチル、及び場合によっては更なる吸収された揮発性成分を含む吸収器戻り流を、吸収塔から反応器に供給し；そして(i)過渡期の後に、第2のスクラバー溶媒、及び吸収されたヨウ化メチル、及び場合によっては更なる吸収された揮発性成分を含む吸収器戻り流の反応器への供給を継続する；ことによって運転する。吸収塔への供給は、バルブ96、98の操作によって選択する。

## 【0047】

特定の装置に関して本発明を説明したが、本発明の精神及び範囲内でのこれらの例に対する修正は、当業者には容易に明らかとなろう。背景技術及び詳細な説明に関して上記で議論した上述の議論、当該技術における関連する知識、及び参考文献（その開示事項は全て参照として本明細書中に包含する）を考慮すると、更なる説明は不要であると考えられる。

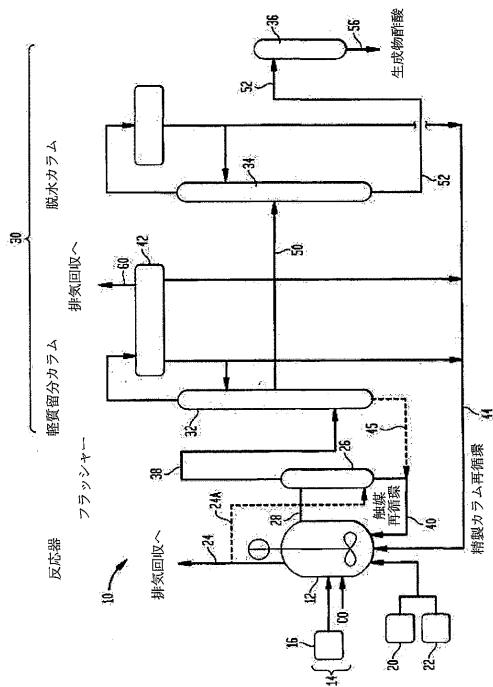
10

20

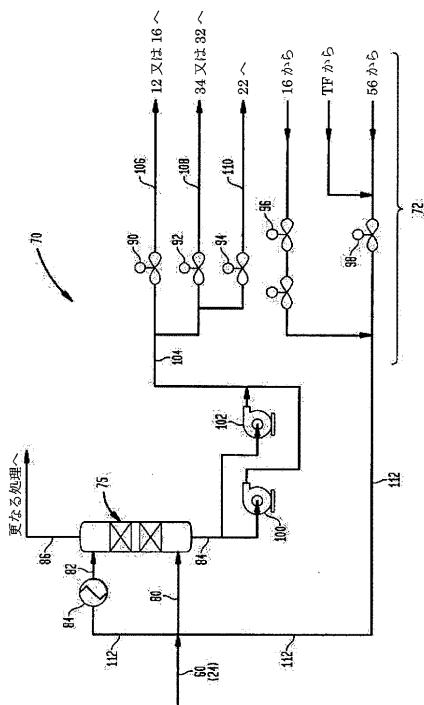
30

40

【 四 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100114904

弁理士 小磯 貴子

(72)発明者 ズィノビル, レイモンド・ジェイ

アメリカ合衆国テキサス州 77058, ヒューストン, ポイント・ルックアウト・ドライブ 18  
623

(72)発明者 ドッゲット, トミー・ダブリュー

アメリカ合衆国テキサス州 77573, リーグ・シティ, シダー・ブレイリー・ドライブ 508

(72)発明者 リウ, ルン - クワーン

アメリカ合衆国テキサス州 77059, ヒューストン, ペア・ウッズ・コート 13702

審査官 土橋 敬介

(56)参考文献 特開2004-277297(JP, A)

特表平08-501017(JP, A)

特開2004-300072(JP, A)

中国特許出願公開第1651388(CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 51/12

C07C 53/08

C07B 61/00