

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：スクラバーシステムにおいて、効率よくヨウ化メチルと吸収溶剤とを分離取得すること、蒸留塔内部の腐食が起こりにくいこと、ヨウ化水素とヨウ化メチルを効率よく分離回収すること、又はヨウ化水素を十分に回収することが可能である酢酸の製造方法を提供する。本発明の酢酸の製造方法は、オフガスを炭素数2以上のアルコール、炭素数3以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、水、又はアルカリ性水溶液を含む第1吸収剤と接触させオフガス中のヨウ素化合物を第1吸収剤に吸収させて第1ガス分を得る第1吸収工程と、第1ガス分を炭素数2以上のアルコール、炭素数3以上のカルボン酸のエステル、エーテル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、ケトン、水、アルカリ性水溶液、又は酢酸を含み第1吸収剤と異なる第2吸収剤と接触させ第1ガス分中のヨウ素化合物を第2吸収剤に吸収させる第2吸収工程とを備える。

明 細 書

発明の名称：酢酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酢酸を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 酢酸の工業的製造法としてメタノール法カルボニル化プロセス（メタノール法酢酸プロセス）が知られている。このプロセスでは、例えば、反応槽でメタノールと一酸化炭素とを触媒の存在下で反応させて酢酸を生成させ、反応混合物を蒸発槽で蒸発させ、その蒸気相を脱低沸塔、続いて脱水塔で精製して酢酸が製品化されるか、あるいは脱水塔に引き続いて脱高沸塔やさらには製品塔を経由して酢酸が製品化される。

[0003] このような酢酸製造プロセスでは、反応系あるいは精製系などのプロセスからのオフガスが有用成分（例えば、ヨウ化メチル、水、酢酸メチル、酢酸など）を含む。このため、上記オフガスは、スクラバーシステムにおいて例えば吸収溶媒で吸収処理してこれらの有用成分を回収した後に廃棄される。しかし、上記オフガスにはヨウ化水素も含まれる。ヨウ化水素は、酢酸製造プロセスにおける装置や設備内部を腐食させたり、外気に放出された際には環境問題を引き起こすことが考えられる。このため、オフガスからヨウ化水素も除去することが求められる。

[0004] 特許文献1は、特定のプロセス流を酢酸、メタノール、及び酢酸メチルからなる群から選択される第1の吸収剤と接触させること、又はさらにメタノール及び／若しくは酢酸メチルを含む第2の吸収剤と接触させることによりプロセス流からヨウ化水素を除去する酢酸の製造方法を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2016-121126号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 有用成分を吸収した溶液は、その後蒸留塔に供給して蒸留により有用成分と吸収溶媒とに分離される。この蒸留により、ヨウ化メチル等の有用成分は通常蒸留塔塔頂流に濃縮され、濃縮されたヨウ化メチルは反応槽にリサイクルして反応工程で再利用することができる。
- [0007] しかしながら、特許文献1に開示の方法において、吸収溶剤としてメタノール又は酢酸メチルを用いる場合、吸収溶剤とヨウ化メチルの沸点差が比較的小さく、有用成分吸収後の溶液を蒸留に付して分離しようとした際の分離の効率性について改良の余地があった。また、特許文献1に開示の方法において、吸収溶剤として酢酸を用いる場合、吸収後の溶液を蒸留に付してヨウ化メチルを分離する際、蒸留塔内部が酢酸により腐食しやすい傾向があった。さらに、特許文献1に開示の方法では、ヨウ化水素の回収が不充分であるという問題や、有用成分であるヨウ化メチルと除去対象成分であるヨウ化水素が同時に回収されるため分離回収が困難であるという問題があった。
- [0008] したがって、本発明の目的は、スクラバーシステムにおいて、ヨウ化メチルを含む溶液から効率よくヨウ化メチルを分離回収できること、上記溶液を蒸留に付した際に蒸留塔内部の腐食が起こりにくいこと、酢酸製造プロセスのオフガスからヨウ化水素とヨウ化メチルを効率よく分離回収すること、及びヨウ化水素を十分に回収すること、のうちの少なくとも1つが可能である酢酸の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は、上記目的を達成するため、ヨウ化水素とヨウ化メチルの溶解性、ヨウ化メチルと吸収溶剤の沸点差、及びヨウ化水素とヨウ化メチルを吸収する順序に着目して鋭意検討した。その結果、吸収溶剤としてヨウ化メチルと沸点差の大きい溶剤を用いることにより、蒸留によってヨウ化メチルを効率よく分離できることの知見を得た。また、腐食性の低い吸収溶剤を用いることにより、蒸留塔内部の腐食を抑制できることの知見を得た。また、ヨウ化水素を吸収する吸収溶剤及びヨウ化メチルを吸収する吸収溶剤として異

なる組成の二種の吸収溶剤を使用することにより、酢酸製造プロセスのオフガスからヨウ化水素とヨウ化メチルを効率よく分離回収できることの知見を得た。また、特定の吸収溶剤を用いることにより、ヨウ化水素を十分に吸収できることの知見を得た。本発明は、これらの知見に基づき、さらに検討を重ねて完成されたものである。

[0010] すなわち、本発明は、酢酸の製造プロセスにおいて、プロセス内で発生するオフガスの少なくとも一部を吸収塔に供給し、炭素数2以上のアルコール、炭素数3以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、水、及びアルカリ性水溶液からなる群より選択される1以上の液体を含む第1吸収剤と接触させて上記オフガス中のヨウ素化合物を上記第1吸収剤に吸収させ、上記オフガスよりもヨウ素化合物濃度が低減された第1ガス分と上記第1吸収剤及びヨウ素化合物を含む第1溶液とに分離する第1吸収工程と、

上記第1ガス分を、吸収塔において、炭素数2以上のアルコール、炭素数3以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、水、アルカリ性水溶液、及び酢酸からなる群より選択される1以上の液体を含み且つ上記第1吸収剤とは組成の異なる第2吸収剤と接触させて上記第1ガス分中のヨウ素化合物を上記第2吸収剤に吸収させ、上記第1ガス分よりもヨウ素化合物濃度が低減された第2ガス分と上記第2吸収剤及びヨウ素化合物を含む第2溶液とに分離する第2吸収工程と、

を備えた酢酸の製造方法を提供する。

[0011] また、本発明は、金属触媒及びヨウ化メチルを含む触媒系、並びに、酢酸、酢酸メチル、水の存在下、メタノールと一酸化炭素とを反応槽で反応させて酢酸を生成させるカルボニル化反応工程と、

上記カルボニル化反応工程で得られた反応混合物を、1以上の蒸発槽及び／又は蒸留塔を用いて、金属触媒を含む流れと、酢酸に富む酢酸流と、上記酢酸流よりも低沸成分に富む流れとに分離する分離工程と、

を備えた酢酸の製造方法であって、

さらに、上記低沸成分に富む流れを凝縮して得られる凝縮液の少なくとも一部から、1以上の蒸留塔を用いてアセトアルデヒドを分離するアセトアルデヒド分離除去システムを備えていてもよく、

上記反応槽からの排出ガス、上記蒸発槽からの排出ガス、上記分離工程における蒸留塔からの排出ガス、及び上記アセトアルデヒド分離除去システムにおける蒸留塔からの排出ガスからなる群より選択される1以上のオフガスを吸収塔に供給し、炭素数2以上のアルコール、炭素数3以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、水、及びアルカリ性水溶液からなる群より選択される1以上の液体を含む第1吸収剤と接触させて上記オフガス中のヨウ素化合物を上記第1吸収剤に吸収させ、上記オフガスよりもヨウ素化合物濃度が低減された第1ガス分と上記第1吸収剤及びヨウ素化合物を含む第1溶液とに分離する第1吸収工程と、

上記第1ガス分を、吸収塔において、炭素数2以上のアルコール、炭素数3以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、水、アルカリ性水溶液、及び酢酸からなる群より選択される1以上の液体を含み且つ上記第1吸収剤とは組成の異なる第2吸収剤と接触させて上記第1ガス分中のヨウ素化合物を上記第2吸収剤に吸収させ、上記第1ガス分よりもヨウ素化合物濃度が低減された第2ガス分と上記第2吸収剤及びヨウ素化合物を含む第2溶液とに分離する第2吸収工程と、

を備えた酢酸の製造方法を提供する。

[0012] 上記第1吸収剤は水を含むことが好ましい。

[0013] 上記第2吸収剤は酢酸を含むことが好ましい。

[0014] 上記第1若しくは第2吸収剤中の水濃度が10質量ppm以上であることが好ましい。

[0015] 上記第1吸収剤及び第2吸収剤中の、一方における水濃度が10質量ppm

m以上であり、他方における酢酸濃度が10質量ppm以上であることが好ましい。

[0016] 上記酢酸の製造方法は、上記第2溶液を蒸留に付して、ヨウ化メチルに富むオーバーヘッド流と、酢酸に富む缶出流とに分離する放散工程を有していてもよい。上記ヨウ化メチルに富むオーバーヘッド流を反応工程にリサイクルしてもよい。

[0017] 上記放散工程を行う蒸留塔の仕込液中のヨウ化メチル濃度は100質量ppm以上であることが好ましい。

[0018] 上記放散工程を行う蒸留塔の仕込液中のヨウ化水素濃度は100質量ppm未満であることが好ましい。

[0019] また、本発明は、金属触媒及びヨウ化メチルを含む触媒系、並びに、酢酸、酢酸メチル、水の存在下、メタノールと一酸化炭素とを反応槽で反応させて酢酸を生成させるカルボニル化反応工程と、

上記カルボニル化反応工程で得られた反応混合物を蒸発槽において蒸気流と残液流とに分離する蒸発工程と、

上記蒸気流を蒸留に付して、低沸成分に富むオーバーヘッド流と、酢酸に富む第1酢酸流とに分離する脱低沸工程と、

上記第1酢酸流を蒸留に付して、水に富むオーバーヘッド流と第1酢酸流よりも酢酸に富む第2酢酸流とに分離する脱水工程と、

を備えた酢酸の製造方法であって、

さらに、上記第2酢酸流を蒸留して、高沸成分に富む缶出流と、蒸留に付す前の酢酸流よりも酢酸が富化された第3酢酸流とに分離する脱高沸工程、及び／又は、

上記低沸成分に富む流れを凝縮して得られる凝縮液の少なくとも一部から、1以上の蒸留塔を用いてアセトアルデヒドを分離するアセトアルデヒド分離除去システム

を備えていてもよく、

上記反応槽からの排出ガス、上記蒸発槽からの排出ガス、上記脱低沸工程

における蒸留塔からの排出ガス、上記脱水工程における蒸留塔からの排出ガス、上記脱高沸工程における蒸留塔からの排出ガス、及び上記アセトアルデヒド分離除去システムにおける蒸留塔からの排出ガスからなる群より選択される１以上のオフガスを吸収塔に供給し、炭素数２以上のアルコール、炭素数３以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数２以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、水、及びアルカリ性水溶液からなる群より選択される１以上の液体を含む第１吸収剤と接触させて上記オフガス中のヨウ素化合物を上記第１吸収剤に吸収させ、上記オフガスよりもヨウ素化合物濃度が低減された第１ガス分と上記第１吸収剤及びヨウ素化合物を含む第１溶液とに分離する第１吸収工程と、

上記第１ガス分を、吸収塔において、炭素数２以上のアルコール、炭素数３以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数２以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、水、アルカリ性水溶液、及び酢酸からなる群より選択される１以上の液体を含み且つ上記第１吸収剤とは組成の異なる第２吸収剤と接触させて上記第１ガス分中のヨウ素化合物を上記第２吸収剤に吸収させ、上記第１ガス分よりもヨウ素化合物濃度が低減された第２ガス分と上記第２吸収剤及びヨウ素化合物を含む第２溶液とに分離する第２吸収工程と、

を備えた酢酸の製造方法を提供する。

[0020] 上記第１若しくは第２吸収剤中の水濃度が１０質量ｐｐｍ以上であることが好ましい。

[0021] 上記第１吸収剤及び第２吸収剤中の、一方における水濃度が１０質量ｐｐｍ以上であり、他方における酢酸濃度が１０質量ｐｐｍ以上であることが好ましい。

[0022] 上記第１溶液を、上記反応槽、上記凝縮液を貯留するためのデカンタ、上記脱水工程における蒸留塔、及び上記脱高沸工程における蒸留塔からなる群より選択される１以上の装置にリサイクルしてもよい。

[0023] 上記酢酸の製造方法は、上記第２溶液を蒸留に付して、ヨウ化メチルに富

むオーバーヘッド流と、酢酸に富む缶出流とに分離する放散工程を有していてもよい。

[0024] 上記放散工程を行う蒸留塔の仕込液中のヨウ化メチル濃度は100質量ppm以上であることが好ましい。

[0025] 上記放散工程を行う蒸留塔の仕込液中のヨウ化水素濃度は100質量ppm未満であることが好ましい。

[0026] 上記ヨウ化メチルに富むオーバーヘッド流を上記反応工程、蒸発工程、及び蒸留工程からなる群より選択される1以上の工程にリサイクルしてもよい。

[0027] 上記酢酸に富む缶出流を、上記反応工程、上記蒸発工程、上記脱低沸工程、上記脱水工程、及び上記脱高沸工程からなる群より選択される1以上の工程にリサイクルしてもよい。

[0028] 上記第1吸収工程と上記第2吸収工程とを異なる吸収塔を用いて行ってもよい。

発明の効果

[0029] 本発明によれば、吸収剤として、炭素数2以上のアルコール、炭素数3以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、水、又はアルカリ性水溶液を含む溶剤を用いた場合、メタノールや酢酸メチルを用いた場合に対してヨウ化メチルとの沸点差が大きいため、蒸留によってヨウ化メチルを効率よく分離でき、及び／又は、酢酸を用いる場合に対して蒸留塔内部の腐食を抑制できる。また、吸収剤として水又はアルカリ性水溶液を含む溶剤を用いた場合、ヨウ化水素を十分に吸収できる。さらに、組成の異なる二種の吸収剤を用いて二段階で吸収工程を行うことにより、二種の吸収剤に対するヨウ化水素及びヨウ化メチルの溶解性が異なるため、一方の吸収剤を用いた吸収工程ではヨウ化水素及びヨウ化メチルのうちの一方が富化された溶液が、他方の吸収剤を用いた吸収工程ではヨウ化水素及びヨウ化メチルのうち他方が上記溶液よりも富化された溶液がそれぞれ形成され、ヨウ化水素とヨウ化メチルを効率よく分離回

収できる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]スクラバーシステムの一例を示す概略フロー図である。

[図2]スクラバーシステムの他の例を示す概略フロー図である。

[図3]スクラバーシステムのさらに他の例を示す概略フロー図である。

[図4]酢酸製造システムの一実施形態を示す製造フロー図である。

[図5]アセトアルデヒド分離除去システムの一例を示す概略フロー図である。

[図6]アセトアルデヒド分離除去システムの他の例を示す概略フロー図である。

[図7]アセトアルデヒド分離除去システムのさらに他の例を示す概略フロー図である。

[図8]アセトアルデヒド分離除去システムのさらに他の例を示す概略フロー図である。

[図9]実施例及び比較例で使用したスクラバーシステムの構造を示す概略フロー図である。

発明を実施するための形態

[0031] 本発明の酢酸の製造方法は、酢酸の製造プロセスにおいて、プロセス内で発生するオフガスの少なくとも一部を吸収塔に供給し、炭素数2以上のアルコール、炭素数3以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、水、及びアルカリ性水溶液からなる群より選択される1以上の液体を含む第1吸収剤と接触させて上記オフガス中のヨウ素化合物を上記第1吸収剤に吸収させ、上記オフガスよりもヨウ素化合物濃度が低減された第1ガス分と上記第1吸収剤及びヨウ素化合物を含む第1溶液とに分離する第1吸収工程と、上記第1ガス分を、吸収塔において、炭素数2以上のアルコール、炭素数3以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、水、アルカリ性水溶液、及び酢酸からなる群より選択される1以上の液体を含み且つ上記第1吸収剤とは組成の異なる第2吸収剤と接触させて上

記第 1 ガス分中のヨウ素化合物を上記第 2 吸収剤に吸収させ、上記第 1 ガス分よりもヨウ素化合物濃度が低減された第 2 ガス分と上記第 2 吸収剤及びヨウ素化合物を含む第 2 溶液とに分離する第 2 吸収工程と、を備える。第 1 吸収剤及び第 2 吸収剤は、それぞれ、上記溶剤を一種のみ含んでいてもよいし、二種以上を含んでいてもよい。また、上記炭素数 2 以上のアルコール、炭素数 3 以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数 2 以上のアルコールとのエステル、エーテル、及びケトンは、それぞれ互いに重複し得る。

[0032] 本発明の酢酸の製造方法では、酢酸の製造プロセス内で発生する全てのオフガスのうちの少なくとも一部を吸収塔に供給し、第 1 及び第 2 吸収工程に付す。第 1 及び第 2 吸収工程に付すオフガスとしては、例えば、後述の反応工程における反応槽からの排出ガス、蒸発工程における蒸発槽からの排出ガス、分離工程における蒸留塔からの排出ガス、アセトアルデヒド分離除去システムにおける蒸留塔からの排出ガスなどが挙げられる。

[0033] 第 1 及び第 2 吸収工程は、それぞれ、1 つの吸収塔で行ってもよいし、2 以上の吸収塔で行ってもよい。例えば 2 以上のプロセスからのオフガスを第 1 吸収工程に付す場合、オフガス中の成分組成や圧力などが異なるため、2 以上の吸収塔（例えば高圧吸収塔と低圧吸収塔）を用いて吸着法で第 1 吸収工程を行ってもよい。また、第 1 及び第 2 吸収工程を単一の吸収塔で行ってもよい。

[0034] 第 1 及び第 2 吸収剤における上記炭素数 2 以上のアルコールとしては、例えば、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどの 1 価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールなどの多価アルコールなどが挙げられる。

[0035] 上記炭素数 3 以上のカルボン酸のエステルとしては、例えば、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等のプロピオン酸エステル；乳酸メチル、乳

酸エチル等の乳酸エステル；酪酸メチル、酪酸エチル等の酪酸エステルなどのモノカルボン酸エステルや、アジピン酸エステルなどのジカルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0036] 上記カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステルとしては、例えば、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、乳酸エチル、酪酸エチル等のカルボン酸エチルエステル；酢酸プロピル等のカルボン酸プロピルエステル；エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のアルキレングリコールアセテートなどが挙げられる。

[0037] 上記エーテルとしては、例えば、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等の脂肪族エーテル；ジフェニルエーテル等の芳香族エーテル；テトラヒドロフラン等の環状エーテル；エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のアルキレングリコールエーテルアセテートなどが挙げられる。

[0038] 上記ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルケトン、エチルメチルケトン、ジエチルケトン等の脂肪族ケトン；ジフェニルケトン等の芳香族ケトン；シクロヘキサノン等の脂環式ケトンなどが挙げられる。

[0039] 上記アルカリ性水溶液としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酢酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属塩水溶液；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属塩水溶液；酢酸ナトリウム等のカルボン酸塩水溶液などが挙げられる。

[0040] 第2吸収剤は第1吸収剤と組成が異なる吸収剤である。例えば、一方の吸収剤に含まれない成分が他方の吸収剤に含まれる場合、両吸収剤で構成成分が同一であるものの少なくとも1つの成分の含有割合が異なる場合などが挙げられる。

[0041] 第1若しくは第2吸収剤として、炭素数2以上のアルコール、炭素数3以

上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、水、又はアルカリ性水溶液を用いた場合、吸収剤としてメタノールや酢酸メチルを用いた場合に対して、吸収剤とヨウ化メチルの沸点差が大きいため、第1吸収工程を経て得られる第1溶液（ヨウ化メチル及び第1吸収剤を含む溶液）又は第2吸収工程を経て得られる第2溶液（ヨウ化メチル及び第2吸収剤を含む溶液）を蒸留に付してヨウ化メチルを分離する際（後述の放散工程）、ヨウ化メチルを効率よく分離することができ、及び／又は、酢酸に対して金属腐食性が低いため吸収剤として酢酸を用いる場合に対して蒸留塔内部の腐食を抑制することができる。一般に、酢酸とヨウ化メチルの混合液を蒸留する場合、塔底に酢酸が濃縮されるため、加熱により塔底が昇温し酢酸による塔底の腐食が進行することがある。また、第1若しくは第2吸収剤として水を用いた場合、ヨウ化水素の水への溶解性が高く、またアルカリ性水溶液を用いた場合は水への溶解性に加えヨウ化水素が中和されることで、ヨウ化水素を十分に吸収することができる。さらに、組成の異なる第1及び第2吸収剤の二種の吸収剤を用いて二段階で吸収工程を行うことにより、二種の吸収剤でヨウ化水素及びヨウ化メチルの溶解性が異なるため、一方の吸収剤を用いた吸収工程ではヨウ化水素及びヨウ化メチルのうちの一方が富化された溶液が、他方の吸収剤を用いた吸収工程ではヨウ化水素及びヨウ化メチルのうちの他方が上記溶液よりも富化された溶液がそれぞれ形成され、ヨウ化水素とヨウ化メチルを効率よく分離回収することができる。

[0042] 第1吸収工程は、プロセス内で発生するオフガスを第1吸収剤と接触（特に向流接触）させてオフガス中のヨウ素化合物を第1吸収剤に吸収させ、上記オフガスよりもヨウ素化合物濃度が低減された第1ガス分と第1吸収剤及びヨウ素化合物を含む第1溶液とに分離する工程である。具体的には、オフガスを第1吸収工程を行う吸収塔に連続的に導入し、一方オフガス供給位置よりも吸収塔内上部に位置するラインを通じて第1吸収剤を吸収塔に連続的に導入し、塔内を上昇するオフガスと下降する第1吸収剤とを向流接触させ

、オフガス内のヨウ素化合物を第1吸収剤に吸収させる。そして、上記オフガスよりもヨウ素化合物濃度が低減された第1ガス分と、ヨウ素化合物及び第1吸収剤を含む第1溶液とに分離される。なお、第1吸収工程は1の吸収塔で行ってもよく、2以上の吸収塔を用いて行ってもよい。

[0043] 第2吸収工程は、第1吸収工程でヨウ素化合物濃度が低減された第1ガス分を第2吸収剤とを接触（特に向流接触）させ、第1ガス分よりもヨウ素化合物濃度が低減された第2ガス分と第2吸収剤及びヨウ素化合物を含む第2溶液とに分離する工程である。具体的には、第2吸収工程を行う吸収塔において、第1ガス分供給位置よりも吸収塔内上部に位置するラインを通じて第2吸収剤を吸収塔に連続的に導入し、塔内を上昇する第1ガス分と下降する第2吸収剤とを向流接触させ、第1ガス分内のヨウ素化合物を第2吸収剤に吸収させる。そして、第1ガス分よりもヨウ素化合物濃度が低減された第2ガス分と、ヨウ素化合物及び第2吸収剤を含む第2溶液とに分離される。なお、第2吸収工程は1の吸収塔で行ってもよく、2以上の吸収塔を用いて行ってもよい。第1吸収工程を2以上の吸収塔を用いて行う場合、上記2以上の吸収塔からの第1ガス分を合流させて第2吸収工程に付してもよく、上記2以上の吸収塔からの第1ガス分を1又は2以上の吸収塔にそれぞれ供給して第2吸収工程に付してもよい。また、第1及び第2吸収工程は単一の吸収塔で行ってもよく、2以上の異なる吸収塔を用いて行ってもよい。

[0044] 第1及び第2吸収工程で吸収剤に吸収させる上記ヨウ素化合物としては、プロセス内に存在するヨウ素化合物、例えば、ヨウ化水素；ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ヨウ化ヘキシル等のヨウ化アルキルなどが挙げられる。中でも、吸収剤により吸収させるヨウ素化合物としては、蒸留塔内部を腐食させることがあるヨウ化水素、反応工程で使用する事ができる有用成分であるヨウ化メチルが好ましい。特に、第1吸収工程で吸収させるヨウ素化合物がヨウ化水素であり、第2吸収工程で吸収させるヨウ素化合物がヨウ化メチルであることが好ましい。異なる吸収塔を用いて第1及び第2吸収工程を行う場合は、第1吸収工程でヨウ化水素を十分に吸収できると第1ガス分中のヨ

ウ化水素濃度は極めて低くなり、第2吸収工程を行う吸収塔内部の腐食が起こりにくく、当該吸収塔に耐腐食性が低い材質（低級材質）を用いることができる。さらに、第2吸収工程に供給される第1ガス分中のヨウ化水素濃度が極めて低減されていると、第2吸収工程では第2吸収剤にヨウ化水素が吸収されることがほぼないため、得られる第2溶液中のヨウ化水素濃度も低くなり、後述の放散工程で第2溶液を蒸留する際に蒸留塔内部の腐食が起こりにくく、当該蒸留塔に低級材質を用いることができる。なお、第1及び第2吸収工程でそれぞれ吸収させるヨウ素化合物は、一種のみであってもよいし、二種以上であってもよい。

[0045] したがって、第1吸収剤は、ヨウ化水素の吸収性が高い観点から、水又はアルカリ性水溶液を含むことが好ましい。そして、第2吸収剤は、ヨウ化メチルの吸収性が高い観点から、第2吸収剤は、炭素数2以上のアルコール、炭素数3以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、及び酢酸からなる群より選択される1以上の溶剤を含むことが好ましい。この場合、第1吸収工程においては第1吸収剤によりオフガスからヨウ化水素を十分に回収でき、且つ第1吸収剤ではヨウ化メチルがほとんど吸収されず第2吸収工程で第2吸収剤によりヨウ化メチルを十分に回収できるため、ヨウ化水素とヨウ化メチルを効率よく分離回収することができる。第2吸収剤としては、中でも、ヨウ化メチルを反応系又は精製系にリサイクルする際に系への不要な成分の混入を防ぐ観点から、酢酸を含むことが好ましい。このような第1及び第2吸収剤を用いた場合、第1吸収工程でヨウ化水素を、第2吸収工程でヨウ化メチルをそれぞれ選択的に回収・除去できるので、不要なヨウ化水素をほぼ含まないヨウ化メチルを回収でき、反応槽での再利用が容易である。また、第2吸収工程において吸収剤として使用した酢酸を蒸留に付して精製する際、当該蒸留を行う蒸留塔の腐食を抑制することができる。

[0046] 第1及び第2吸収剤は、それぞれ、上記液体以外の成分を含んでいてもよい。例えば、メタノールや酢酸メチル等の炭素数1若しくは2のカルボン酸

のエステル、炭素数3以上のカルボン酸のメチルエステル、酢酸（第1吸収剤の場合）やギ酸等のカルボン酸などの上記液体以外の溶剤；その他酢酸の製造プロセスで使用若しくは形成される不純物などが挙げられる。

[0047] 第1吸収剤中の、炭素数2以上のアルコール、炭素数3以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、及び水（アルカリ性水溶液を用いる場合も含む）からなる群より選択される1以上の溶剤の濃度は、例えば10質量ppm以上、好ましくは20質量ppm以上、より好ましくは50質量ppm以上、さらに好ましくは100質量ppm以上、特に好ましくは200質量ppm以上であり、300質量ppm以上、400質量ppm以上、500質量ppm以上、1000質量ppm以上、1質量%以上、5質量%以上、10質量%以上、20質量%以上、30質量%以上、40質量%以上、50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上であってもよい。また、上記濃度の上限は、100質量%であるが、99.999質量%、99.99質量%、99.9質量%、99.5質量%、99質量%、98質量%であってもよい。また、第1吸収剤中の水濃度が上記範囲内であってもよい。

[0048] 第2吸収剤中の、炭素数2以上のアルコール、炭素数3以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、水（アルカリ性水溶液を用いる場合も含む）、及び酢酸からなる群より選択される1以上の溶剤の濃度は、例えば10質量ppm以上、好ましくは20質量ppm以上、より好ましくは50質量ppm以上、さらに好ましくは100質量ppm以上、特に好ましくは200質量ppm以上であり、300質量ppm以上、400質量ppm以上、500質量ppm以上、1000質量ppm以上、1質量%以上、5質量%以上、10質量%以上、20質量%以上、30質量%以上、40質量%以上、50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上であってもよい。また、上記濃度の上限は、100質量%であるが、99.999

質量%、99.99質量%、99.9質量%、99.5質量%、99質量%、98質量%であってもよい。特に、第2吸収剤中の炭素数2以上のアルコール、炭素数3以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、及び酢酸からなる群より選択される1以上の溶剤の濃度（特に酢酸濃度）が上記範囲内であることが好ましい。また、第2吸収剤中の酢酸濃度が上記範囲内であってもよい。

[0049] 第1吸収剤及び第2吸収剤のうち、一方における水濃度は、例えば10質量ppm以上、好ましくは20質量ppm以上、より好ましくは50質量ppm以上、さらに好ましくは100質量ppm以上、特に好ましくは200質量ppm以上であり、300質量ppm以上、400質量ppm以上、500質量ppm以上、1000質量ppm以上、1質量%以上、1000質量ppm以上、1質量%以上、5質量%以上、10質量%以上、20質量%以上、30質量%以上、40質量%以上、50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上であってもよい。また、上記水濃度の上限は、100質量%であるが、99.999質量%、99.99質量%、99.9質量%、99.5質量%、99質量%、98質量%であってもよい。

[0050] ヨウ化水素は、分子状ヨウ化水素、及び少なくとも一部が極性媒体（通常少なくとも水を含む媒体）中でイオン化されている場合は解離ヨウ化水素酸の両方を含み、この2つは互換性がある。本明細書において、ヨウ化水素濃度は、電位差滴定法により求めてもよいし、全イオン性ヨウ化物から減じることによって求められる減算法により求めてもよい。

[0051] 電位差滴定法では、酸-塩基滴定によって電位差滴定終点を用いて求められる。特に、ヨウ化水素濃度は、標準的な酢酸リチウム溶液などを用いて電位差滴定終点まで滴定することによって求められる。減算法は、腐食金属又は他の非水素カチオンの測定に関係すると推定されるヨウ化物の濃度を、試料中に存在する全イオン性ヨウ化物から減じることによって求める方法である。

[0052] 減算法により求められる第1溶液中のヨウ化水素濃度は、例えば0.01質量ppm以上であり、0.1質量ppm以上、1質量ppm以上、10質量ppm以上、50質量ppm以上、100質量ppm以上、200質量ppm以上、300質量ppm以上、400質量ppm以上、500質量ppm以上、600質量ppm以上、700質量ppm以上、800質量ppm以上、900質量ppm以上、1000質量ppm以上、2000質量ppm以上、3000質量ppm以上、4000質量ppm以上、5000質量ppm以上、6000質量ppm以上、7000質量ppm以上、8000質量ppm以上、9000質量ppm以上、1質量%以上であってもよい。上記ヨウ化水素濃度は、例えば10質量%以下であり、5質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、1質量%以下、5000質量ppm以下、3000質量ppm以下であってもよい。

[0053] 電位差滴定法により求められる第1溶液中のヨウ化水素濃度は、例えば0.01質量ppm以上であり、0.1質量ppm以上、1質量ppm以上、10質量ppm以上、50質量ppm以上、100質量ppm以上、200質量ppm以上、300質量ppm以上、400質量ppm以上、500質量ppm以上、600質量ppm以上、700質量ppm以上、800質量ppm以上、900質量ppm以上、1000質量ppm以上、2000質量ppm以上、3000質量ppm以上、4000質量ppm以上、5000質量ppm以上、6000質量ppm以上、7000質量ppm以上、8000質量ppm以上、9000質量ppm以上、1質量%以上であってもよい。上記ヨウ化水素濃度は、例えば5質量%以下であり、好ましくは2質量%以下である。上記ヨウ化水素濃度は、例えば10質量%以下であり、5質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、1質量%以下、5000質量ppm以下、3000質量ppm以下であってもよい。

[0054] 第1溶液中のヨウ化メチル濃度は、例えば30質量%以下であり、25質量%以下、20質量%以下、15質量%以下、10質量%以下、7質量%以下、5質量%以下、4質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、1質量%

以下、5000質量ppm以下、2000質量ppm以下、1000質量ppm以下であってもよい。上記ヨウ化メチル濃度は、例えば10質量ppm以上（例えば50質量ppm以上）、好ましくは100質量ppm以上（例えば500質量ppm以上）、より好ましくは1000質量ppm以上（例えば2000質量ppm以上）である。

[0055] なお、複数の第1吸収工程を有する場合、第1溶液中の上記の各成分の濃度は、上記複数の第1吸収工程で分離取得される全ての第1溶液中の上記各成分の濃度である。

[0056] 減算法により求められる第2溶液中のヨウ化水素濃度は、第1溶液中のヨウ化水素濃度よりも低いことが好ましく、例えば5質量%以下であり、4質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、1質量%以下、5000質量ppm以下、3000質量ppm以下、2000質量ppm以下、1000質量ppm以下、700質量ppm以下、500質量ppm以下、300質量ppm以下、200質量ppm以下、100質量ppm以下、100質量ppm未満、50質量ppm以下、30質量ppm以下、20質量ppm以下、10質量ppm以下、5質量ppm以下、3質量ppm以下、2質量ppm以下、1質量ppm以下であってもよい。上記ヨウ化水素濃度は、例えば0.0001質量ppm以上であり、0.001質量ppm以上、0.01質量ppm以上、0.1質量ppm以上、0.5質量ppm以上であってもよい。

[0057] 電位差滴定法により求められる第2溶液中のヨウ化水素濃度は、第1溶液中のヨウ化水素濃度よりも低いことが好ましく、例えば5質量%以下であり、4質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、1質量%以下、5000質量ppm以下、3000質量ppm以下、2000質量ppm以下、1000質量ppm以下、700質量ppm以下、500質量ppm以下、300質量ppm以下、200質量ppm以下、100質量ppm以下、100質量ppm未満、50質量ppm以下、30質量ppm以下、20質量ppm以下、10質量ppm以下、5質量ppm以下、3質量ppm以下、2質量

p p m以下、1 質量 p p m以下であってもよい。上記ヨウ化水素濃度は、例えば0.0001 質量 p p m以上であり、0.001 質量 p p m以上、0.01 質量 p p m以上、0.1 質量 p p m以上、0.5 質量 p p m以上であってもよい。

[0058] 第2溶液中のヨウ化メチル濃度は、第1溶液中のヨウ化メチル濃度よりも高いことが好ましく、例えば1 質量 p p m以上であり、10 質量 p p m以上、100 質量 p p m以上、1000 質量 p p m以上、5000 質量 p p m以上、1 質量%以上であってもよい。上記ヨウ化メチル濃度は、例えば20 質量%以下（例えば15 質量%以下）であり、好ましくは10 質量%以下（例えば8 質量%以下）である。

[0059] なお、複数の第2吸収工程を有する場合、第2溶液中の上記の各成分の濃度は、上記複数の第2吸収工程で分離取得される全ての第2溶液中の上記各成分の濃度である。

[0060] 本発明の酢酸の製造方法は、第1吸収工程で得られた第1溶液及び／又は第2吸収工程で得られた第2溶液を蒸留に付す蒸留工程（放散工程）を有していてもよい。放散工程では、第1及び／又は第2溶液を蒸留に付して、第1及び／又は第2吸収剤よりも低沸成分に富むオーバーヘッド流と第1及び／又は第2吸収剤に富む缶出流とに分離する。放散工程を有する場合、有用成分と第1及び／又は第2吸収剤に富む缶出流とに分離できるため、有用成分は反応槽、蒸発槽、蒸留塔などへリサイクルし、分離された吸収剤は第1及び／又は第2吸収工程の吸収剤として再利用することができ、経済性に優れる。

[0061] 放散工程を行う蒸留塔の仕込液中のヨウ化メチル濃度は、例えば1 質量 p p m以上であり、10 質量 p p m以上、100 質量 p p m以上、1000 質量 p p m以上、5000 質量 p p m以上、1 質量%以上であってもよい。上記ヨウ化メチル濃度は、例えば20 質量%以下（例えば15 質量%以下）であり、好ましくは10 質量%以下（例えば8 質量%以下）である。

[0062] 減算法により求められる、放散工程を行う蒸留塔の仕込液中のヨウ化水素

濃度は、例えば5質量%以下であり、4質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、1質量%以下、5000質量ppm以下、3000質量ppm以下、2000質量ppm以下、1000質量ppm以下、700質量ppm以下、500質量ppm以下、300質量ppm以下、200質量ppm以下、100質量ppm以下、100質量ppm未満、50質量ppm以下、30質量ppm以下、20質量ppm以下、10質量ppm以下、5質量ppm以下、3質量ppm以下、2質量ppm以下、1質量ppm以下であってもよい。上記ヨウ化水素濃度は、例えば0.0001質量ppm以上であり、0.001質量ppm以上、0.01質量ppm以上、0.1質量ppm以上、0.5質量ppm以上、1質量ppm以上であってもよい。

[0063] 電位差滴定法により求められる、放散工程を行う蒸留塔の仕込液中のヨウ化水素濃度は、例えば5質量%以下であり、4質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、1質量%以下、5000質量ppm以下、3000質量ppm以下、2000質量ppm以下、1000質量ppm以下、700質量ppm以下、500質量ppm以下、300質量ppm以下、200質量ppm以下、100質量ppm以下、100質量ppm未満、50質量ppm以下、30質量ppm以下、20質量ppm以下、10質量ppm以下、5質量ppm以下、3質量ppm以下、2質量ppm以下、1質量ppm以下であってもよい。上記ヨウ化水素濃度は、例えば0.0001質量ppm以上であり、0.001質量ppm以上、0.01質量ppm以上、0.1質量ppm以上、0.5質量ppm以上、1質量ppm以上であってもよい。

[0064] 放散工程で分離取得されるオーバーヘッド流に濃縮される低沸成分としては、ヨウ素化合物（ヨウ化メチル、ヨウ化水素等）、水、酢酸メチル、ジメチルエーテル、メタノール、アセトアルデヒド、及びギ酸などが挙げられる。上記オーバーヘッド流がヨウ化メチル等の有用成分を含む場合、少なくとも一部を反応槽（反応工程）にリサイクルしてもよい。反応槽にリサイクルすることで、反応工程で有用成分を再利用することができ経済性に優れる。

[0065] なお、第1吸収工程に付されるオフガスが、後述の脱低沸工程からのオー

バーヘッド流を凝縮させた凝縮液を貯留するためのデカンタからの排ガスである場合、放散工程からのオーバーヘッド流にはアセトアルデヒドを多く含むことがある。従って、放散工程からの上記オーバーヘッド流は、アセトアルデヒド分離除去システムに供給してもよく、アセトアルデヒド分離除去システムでアセトアルデヒド除去を行ってからデカンタを通じて反応槽にリサイクルしてもよい。また、上記オーバーヘッド流を蒸発工程よりも下流の蒸留工程（脱低沸工程、脱水工程、脱高沸工程等）にリサイクルしてもよい。

[0066] 放散工程からの上記オーバーヘッド流中のヨウ化メチル濃度は、例えば5質量%以上であり、10質量%以上、20質量%以上、30質量%以上、40質量%以上、50質量%以上、60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上であってもよい。上記ヨウ化メチル濃度の上限は、例えば99.9質量%（例えば99質量%）、好ましくは98質量%（例えば95質量%）、より好ましくは93質量%（90質量%）であり、80質量%、70質量%、60質量%、50質量%、45質量%であってもよい。

[0067] 放散工程で分離取得される蒸留塔塔底からの缶出流は、少なくとも一部を系外に連続的に排出してもよく、少なくとも一部を第1及び／又は第2吸収塔に循環してもよい。また、上記缶出流の少なくとも一部を、反応工程、蒸発工程、蒸発工程よりも下流の精製工程（蒸留工程）などにリサイクルしてもよい。

[0068] 以下、本発明の第1及び第2吸収工程を備えたスクラバーシステムの一実施形態について説明する。図1は、本発明におけるスクラバーシステムの一実施形態を示す概略フロー図の一例である。このスクラバーシステム8は、吸収塔81と、吸収塔82と、吸収塔83と、蒸留塔84とを備える。本実施形態の酢酸の製造方法では、吸収塔81、82それぞれにおいて第1吸収工程が、吸収塔83において第2吸収工程が、蒸留塔84において放散工程がそれぞれ行われる。

[0069] 吸収塔81は、オフガスのうちの高圧ガスからヨウ素化合物を吸収し回収する第1吸収工程を行うためのユニット（高圧吸収塔）である。この第1吸

収工程は、高圧ガスを第1吸収剤と接触させて高圧ガス中のヨウ素化合物を第1吸収剤に吸収させ、上記高圧ガスよりもヨウ素化合物濃度が低減された第1ガス分と第1吸収剤及びヨウ素化合物を含む第1溶液とに分離する工程である。

[0070] 具体的には、ライン58（高圧ガス供給ライン）を通じて高圧ガスが吸収塔81に連続的に導入され、一方高圧ガスの導入位置よりも上部に位置するライン59（第1吸収剤供給ライン）を通じて第1吸収剤を吸収塔81に連続的に導入され、塔内を上昇する高圧ガスと下降する第1吸収剤とを向流接触させ、高圧ガス内のヨウ素化合物を第1吸収剤に吸収させる。そして、上記高圧ガスよりもヨウ素化合物濃度が低減された第1ガス分と、ヨウ素化合物及び第1吸収剤を含む第1溶液とに分離され、吸収塔81塔頂からはライン60を通じて第1ガス分が、吸収塔81塔底からはライン61を通じて第1溶液がそれぞれ得られる。

[0071] 上記高圧ガスとしては、例えば、反応槽（又は反応工程）からの排出ガスであり、反応槽から排出された排出ガスを、直接ライン58を通じて吸収塔81に供給してもよいし、反応槽から排出された排出ガスをコンデンサにより凝縮分が分離された非凝縮ガスをライン58を通じて吸収塔81に供給してもよい。吸収塔81に供給する前の第1吸収剤の温度は例えば1～120℃であり、第1吸収剤が凍結せず、沸騰しない範囲内の温度である。

[0072] 吸収塔81は、棚段塔及び充填塔などの精留塔よりなる。充填塔における充填物は、規則充填物、不規則充填物のいずれであってもよい。棚段塔を採用する場合、その理論段は例えば1～100段である。塔内圧力は例えば大気圧～5MPaG（ゲージ圧）であり、通常反応槽内の圧力以下である。塔内温度は例えば1～120℃程度である。

[0073] 吸収塔82は、オフガスのうちの低圧ガスからヨウ素化合物を吸収し回収する第1吸収工程を行うためのユニット（低圧吸収塔）である。この第1吸収工程は、低圧ガスを第1吸収剤と接触させて低圧ガス中のヨウ素化合物を第1吸収剤に吸収させ、上記低圧ガスよりもヨウ素化合物濃度が低減された

第1ガス分と第1吸収剤及びヨウ素化合物を含む第1溶液とに分離する工程である。

[0074] 具体的には、ライン62（低圧ガス供給ライン）を通じて低圧ガスが吸収塔82に連続的に導入され、一方低圧ガスの導入位置よりも上部に位置するライン63（第1吸収剤供給ライン）を通じて第1吸収剤を吸収塔82に連続的に導入され、塔内を上昇する低圧ガスと下降する第1吸収剤とを向流接触させ、低圧ガス内のヨウ素化合物を第1吸収剤に吸収させる。そして、上記低圧ガスよりもヨウ素化合物濃度が低減された第1ガス分と、ヨウ素化合物及び第1吸収剤を含む第1溶液とに分離され、吸収塔82塔頂からはライン64を通じて第1ガス分が、吸収塔82塔底からはライン65を通じて第1溶液がそれぞれ得られる。

[0075] 上記低圧ガスとしては、蒸発槽（又は蒸発工程）からの排出ガス、脱低沸塔（又は脱低沸工程）からの排出ガス、脱低沸塔からの低沸成分に富むオーバーヘッド流を凝縮して得られる凝縮液を貯留するためのデカンタからの排出ガス、脱水塔（又は脱水工程）からの排出ガス、脱高沸塔（又は脱高沸工程）からの排出ガスが挙げられる。これらの排出ガスは、直接ライン62を通じて吸収塔82に供給してもよいし、コンデンサにより凝縮分が分離された非凝縮ガスとしてライン62を通じて吸収塔82に供給してもよい。吸収塔82に供給する前の第1吸収剤の温度は、吸収塔81に供給する前の第1吸収剤の温度と同様である。

[0076] 吸収塔82は、棚段塔及び充填塔などの精留塔よりなる。充填塔における充填物は、規則充填物、不規則充填物のいずれであってもよい。棚段塔を採用する場合、その理論段は例えば1～100段である。塔内圧力は例えば大気圧～5MPaGであり、通常反応槽内の圧力以下である。塔内温度は例えば1～120℃程度である。

[0077] 吸収塔81塔頂からの第1ガス分（ライン60）及び吸収塔82塔頂からの第1ガス分（ライン64）は、合流してライン69を通じて第2吸収工程を行う吸収塔83に供給される。一方、吸収塔81塔底からの第1溶液（ラ

イン 6 1) 及び吸収塔 8 2 塔底からの第 1 溶液 (ライン 6 5) は、合流してその一部がライン 6 6 を通じて系外に連続的若しくはバッチ的に排出され、またライン 6 7 を通じて新たな第 1 吸収剤が連続的若しくはバッチ的に供給され、ライン 6 8 を通じその後ライン 5 9, 6 3 に分割して吸収塔 8 1, 8 2 にそれぞれ循環され、第 1 吸収工程における第 1 吸収剤として再利用される。なお、第 1 溶液は、循環せずに全てを系外排出し、新たな第 1 吸収剤を吸収塔 8 1, 8 2 に供給してもよい。また、第 1 溶液の少なくとも一部 (例えばライン 6 6 を通じて系外排出された第 1 溶液) は、反応槽、蒸発槽、蒸留工程を行う蒸留塔にリサイクルしてもよい。例えば、第 1 吸収剤が水を含む場合、第 1 吸収剤によりヨウ化水素が効率的に吸収されるため、第 1 溶液のほとんどを第 1 吸収塔に循環して第 1 吸収剤として再利用し、ヨウ化水素が濃縮された場合はその一部を反応槽にリサイクルする。反応槽では水が一酸化炭素とのシフト反応 ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) により消費されるためである。なお、第 1 溶液が水を多量に含む場合は反応槽で十分に消費されないことがあるため、反応槽へのリサイクルに代えて又は併せて、上記デカンタ内の水相、脱水塔、脱高沸塔にリサイクルしてもよい。この場合、例えばデカンタ内の水相、脱水塔塔頂、脱高沸塔塔頂に濃縮され、一部を反応槽にリサイクルし、他の一部を系外に排出する。また、図 1 では吸収塔 8 1, 8 2 で同じ第 1 吸収剤を用いる例を説明したが、異なる第 1 吸収剤を用い、それぞれの第 1 吸収剤を循環、系外排出、リサイクルなどを行ってもよい。

[0078] 吸収塔 8 3 は、第 1 吸収工程から排出された第 1 ガス分からヨウ素化合物を吸収し回収する第 2 吸収工程を行うためのユニット (通常は低圧吸収塔) である。この第 2 吸収工程は、第 1 ガス分を第 2 吸収剤と接触させて第 1 ガス分中のヨウ素化合物を第 2 吸収剤に吸収させ、上記第 1 ガス分よりもヨウ素化合物濃度が低減された第 2 ガス分と第 2 吸収剤及びヨウ素化合物を含む第 2 溶液とに分離する工程である。

[0079] 具体的には、ライン 6 9 を通じて第 1 ガス分が吸収塔 8 3 に連続的に導入され、一方第 1 ガス分の導入位置よりも上部に位置するライン 7 0 (第 2 吸

収剤供給ライン)を通じて第2吸収剤を吸収塔83に連続的に導入され、塔内を上昇する第1ガス分と下降する第2吸収剤とを向流接触させ、第1ガス分内のヨウ素化合物を第2吸収剤に吸収させる。そして、上記第1ガス分よりもヨウ素化合物濃度が低減された第2ガス分と、ヨウ素化合物及び第2吸収剤を含む第2溶液とに分離され、吸収塔83塔頂からはライン71を通じて第2ガス分が、吸収塔83塔底からはライン72を通じて第2溶液がそれぞれ得られる。吸収塔83に供給する前の第2吸収剤の温度は例えば1～120℃であり、第2吸収剤が凍結せず、沸騰しない範囲内の温度である。

[0080] 吸収塔83塔頂からの第2ガス分(ライン71)は、有用成分が捕集及び除去されたガスであり廃棄される。なお、ライン71から排出されるガスは、後述する蒸発槽2の底部あるいは残液流リサイクルライン18, 19へ導入するCO源として利用することができる。一方、吸収塔83塔底からの第2溶液(ライン72)は蒸留塔84に供給される。

[0081] 吸収塔83は、棚段塔及び充填塔などの精留塔よりなる。充填塔における充填物は、規則充填物、不規則充填物のいずれであってもよい。棚段塔を採用する場合、その理論段は例えば1～100段である。塔内圧力は例えば大気圧～5MPaGであり、通常反応槽内の圧力以下である。塔内温度は例えば1～120℃程度である。

[0082] 蒸留塔84は、放散工程を行うためのユニットである。本実施形態における放散工程は、第2溶液を蒸留に付して、有用成分(特にヨウ化メチル)に富むオーバーヘッド流と、第2吸収剤に富む缶出流とに分離する工程である。蒸留塔84の塔頂部からは、オーバーヘッド流としての蒸気がライン73に連続的に抜き取られる。蒸留塔84の塔底部からは、缶出液がライン74に連続的に抜き取られる。84bはリボイラーである。

[0083] より具体的には、蒸留塔84に連続的に導入される第2溶液を蒸留処理して有用成分(特にヨウ化メチル)に富むオーバーヘッド流と第2吸収剤に富む缶出液とに分離する。蒸留塔84は、例えば、棚段塔及び充填塔などの精留塔よりなる。蒸留塔84のオーバーヘッド流は、ライン73を通じてコン

デンサ 84 a へと導入される。コンデンサ 84 a は、蒸留塔 84 からのオーバーヘッド流を冷却して部分的に凝縮させることによって凝縮分とガス分とに分ける。凝縮分の一部を蒸留塔 84 に還流し、他の部分をライン 73 b から留出させる。なお、図 1 では凝縮分を蒸留塔 84 に還流する例を示したが、還流せずに全てをライン 73 b から留出してもよい。コンデンサ 84 a により凝縮しなかった非凝縮のガスはライン 73 a を通じて、ライン 62 に合流して吸収塔 82 に循環されてもよく、廃棄されてもよく、若しくは、脱低沸塔、脱水塔、脱高沸塔などの蒸留塔の塔頂からのオーバーヘッド流を凝縮させるためのコンデンサ直前にリサイクルされてもよい。リサイクルされた非凝縮ガスは、その後、コンデンサにより凝縮分を除去された後、再びライン 62 から吸収塔 82 に循環されてもよい。

[0084] 蒸留塔 84 塔頂からの有用成分（特にヨウ化メチル）に富むオーバーヘッド流（ライン 73）は、反応槽、蒸発槽、蒸発槽よりも下流に位置する蒸留塔にリサイクルしてもよい。反応槽にリサイクルすることで、反応工程で有用成分（特にヨウ化メチル）を再利用することができ経済性に優れる。第 1 吸収工程に付されるオフガスがデカンタからの排ガスである場合、上記有用成分に富むオーバーヘッド流は第 2 吸収剤よりも低沸成分が濃縮されるためアセトアルデヒドを多く含むことがある。従って、上記有用成分に富むオーバーヘッド流は、アセトアルデヒド分離除去システムに供給してもよく、アセトアルデヒド分離除去システムでアセトアルデヒド除去を行ってからデカンタを通じて反応槽にリサイクルしてもよい。一方、蒸留塔 84 塔底からの缶出流（ライン 74）は、その一部がライン 75 を通じて系外に連続的若しくはバッチ的に排出され、またライン 76 を通じて新たな第 2 吸収剤が連続的若しくはバッチ的に供給され、ライン 70 を通じ吸収塔 83 に循環され、第 2 吸収工程における第 2 吸収剤として再利用される。なお、第 2 溶液は、循環せずに全てを系外排出し、新たな第 2 吸収剤を吸収塔 83 に供給してもよい。また、第 2 溶液の少なくとも一部（例えばライン 75 を通じて系外排出された第 2 溶液）は、反応槽、蒸発槽、蒸発槽よりも下流の蒸留塔（蒸発

槽、脱低沸塔、脱水塔、脱高沸塔等）などにリサイクルしてもよい。

[0085] 蒸留塔 84 として棚段塔を採用する場合、蒸留に付す第 2 溶液の組成に依存するが、酢酸である場合その理論段は例えば 1～50 段であり、還流比は理論段数に応じて例えば 0～3000 である。蒸留塔 84 の内部において、塔頂圧力は例えば 1～500 kPaG に設定され、塔底圧力は、塔頂圧力より高く、例えば 10～700 kPaG に設定される。蒸留塔 84 の内部において、塔頂温度は、例えば、設定塔頂圧力での第 2 吸収剤の沸点より低い温度であって例えば 40～130℃ に設定され、塔底温度は、例えば、設定塔底圧力での酢酸の沸点以上の温度であって 118～165℃（好ましくは 120～160℃）に設定される。

[0086] 図 2 は第 1 及び第 2 吸収工程を有するスクラバーシステムの他の一実施形態を示す概略フロー図の一例である。この例では、第 1 吸収工程を吸収塔 81 のみで行い、吸収塔 81 塔頂からの第 1 ガス分をライン 60 を通じて第 2 吸収工程を行う吸収塔 83 に供給し、塔底から第 1 溶液をライン 61 を通じて抜き取り、その一部を系外に排出し（ライン 66）、第 1 溶液に新たな第 1 吸収剤を供給し（ライン 67）、ライン 59 を通じて第 1 吸収剤として再び吸収塔 81 に環流して再利用される。これ以外は図 1 の例と同様である。

[0087] 図 3 は第 1 及び第 2 吸収工程を有するスクラバーシステムのさらに他の一実施形態を示す概略フロー図の一例である。この例では、第 1 及び第 2 吸収工程を単一の吸収塔 85 で行う。具体的には、第 1 吸収工程では、プロセス内のオフガスがライン 77（オフガス供給ライン）を通じて吸収塔 85 に連続的に導入され、一方オフガスの導入位置よりも上部に位置するライン 78（第 1 吸収剤供給ライン）を通じて第 1 吸収剤を吸収塔 85 に連続的に導入され、塔内を上昇するオフガスと下降する第 1 吸収剤とを向流接触させ、オフガス内のヨウ素化合物を第 1 吸収剤に吸収させる。そして、上記オフガスよりもヨウ素化合物濃度が低減された第 1 ガス分と、ヨウ素化合物及び第 1 吸収剤を含む第 1 溶液とに分離され、第 1 ガス分は吸収塔 85 内をさらに上昇し、第 1 溶液は吸収塔 85 塔底からライン 79 を通じて排出される。第 2

吸収工程では、第1ガス分は吸収塔85内で第1吸収剤の導入位置よりもさらに上昇し、一方吸収塔85塔頂付近のライン86を通じて第2吸収剤が連続的に導入され、塔内を上昇する第1ガス分と下降する第2吸収剤と向流接触させ、第1ガス分中のヨウ素化合物を第2吸収剤に吸収させる。そして、第1ガス分よりもヨウ素化合物濃度が低減された第2ガス分と、ヨウ素化合物及び第2吸収剤を含む第2溶液とに分離され、第2ガス分は吸収塔85塔頂からライン89を通じて抜き取られ、第2溶液は第2吸収剤の導入位置から降下する液を受けることのできるユニット（チムニートレイなど）87にて捕集されライン88から抜き取られる。吸収塔85からの第2溶液をライン88を通じて放散工程を行う蒸留塔84に供給し、塔底から第1溶液をライン79を通じて抜き取り、その一部を系外に排出し（ライン90）、第1溶液に新たな第1吸収剤を供給し（ライン90'）、ライン78を通じて第1吸収剤として吸収塔85に循環して再利用される。また、蒸留塔84塔底からの缶出流（ライン74）は、その一部がライン75を通じて系外に連続的若しくはバッチ的に排出され、またライン76を通じて新たな第2吸収剤が連続的若しくはバッチ的に供給され、ライン86を通じ吸収塔85に循環され、第2吸収工程における第2吸収剤として再利用される。これ以外は図1の例と同様である。すなわち、吸収塔85からの第2溶液は放散工程に供給されるが、第1及び／又は第2溶液をプロセス内の各所にリサイクルしてもよい。

[0088] 本発明の酢酸の製造方法においては、酢酸の製造プロセスが、メタノールと一酸化炭素とを反応させて酢酸を生成させるカルボニル化反応工程と、上記カルボニル化反応工程で得られた反応混合物を、1以上の蒸発槽及び／又は蒸留塔を用いて、金属触媒を含む流れと、酢酸に富む酢酸流と、上記酢酸流よりも低沸成分に富む流れとに分離する分離工程と、を有していてもよい。上記分離工程は、例えば、上記カルボニル化反応工程で得られた反応混合物を蒸発槽において蒸気流と残液流とに分離する蒸発工程と、上記蒸気流を蒸留に付して、低沸成分に富むオーバーヘッド流と、酢酸に富む第1酢酸流

とに分離する脱低沸工程と、を有することが好ましい。また、上記分離工程は、上記第1酢酸流を蒸留して、水に富むオーバーヘッド流と、第1酢酸流よりも酢酸が富化された第2酢酸流とに分離する脱水工程を有していてもよい。

[0089] なお、上記分離工程は、上記蒸発工程及び脱低沸工程に代えて、上記カルボニル化反応工程で得られた反応混合物を、上記触媒を含む流れと、上記低沸成分に富むオーバーヘッド流と、酢酸に富む第1酢酸流とに分離する工程（蒸発脱低沸工程）を備えていてもよい。また、上記分離工程は、上記脱低沸工程及び脱水工程に代えて、上記脱水工程の機能も備えた脱低沸工程（いわゆる脱低沸脱水工程）、すなわち、上記蒸気流を蒸留に付して、低沸成分に富むオーバーヘッド流と、上記第2酢酸流と同等の水濃度まで脱水された酢酸流とに分離する工程を備えていてもよい。よって、上記蒸発脱低沸工程は、上記脱水工程の機能も備えた工程（蒸発脱低沸脱水工程）であってもよい。脱低沸脱水工程及び蒸発脱低沸脱水工程から得られる酢酸に富む酢酸流は、上記第2酢酸流に相当する。

[0090] また、本発明の酢酸の製造方法は、さらに下記（a）～（c）の少なくとも1つの工程を有していてもよい。

（a）上記第1若しくは第2酢酸流を蒸留して、高沸成分に富む缶出流と、蒸留に付す前の酢酸流よりも酢酸が富化された第3酢酸流とに分離する脱高沸工程

（b）上記第1若しくは第2若しくは第3酢酸流をイオン交換樹脂で処理して第4酢酸流を得る吸着除去工程

（c）上記第1若しくは第2若しくは第3若しくは第4酢酸流を蒸留して、蒸留に付す前の酢酸流よりも酢酸が富化された第5酢酸流を得る製品工程

[0091] また、本発明の酢酸の製造方法は、上記低沸成分に富む流れを凝縮して得られる凝縮液の少なくとも一部から、1以上の蒸留塔を用いてアセトアルデヒドを分離するアセトアルデヒド分離除去システムを有していてもよい。

[0092] このような本発明の酢酸の製造方法においては、反応槽からの排出ガス、

蒸発槽からの排出ガス、上記分離工程における蒸留塔からの排出ガス、及び上記アセトアルデヒド分離除去システムにおける蒸留塔からの排出ガスからなる群より選択される1以上のオフガスを吸収塔に供給して第1吸収工程に付すことが好ましい。

[0093] また、このような本発明の酢酸の製造方法においては、放散工程で分離取得されるヨウ化メチルに富むオーバーヘッド流を反応工程、蒸発工程、及び／又は蒸留工程にリサイクルしてもよい。ヨウ化メチルは反応槽における反応工程において有用に再利用することができるためである。

[0094] また、このような本発明の酢酸の製造方法においては、酢酸を含む第2吸収剤を用いた場合に放散工程で分離取得される酢酸に富む缶出流を、上記反応工程、蒸発工程、脱低沸工程、脱水工程、及び脱高沸工程からなる群より選択される1以上の工程にリサイクルすることが好ましい。酢酸は廃棄せずに最終製品に含ませることが有効活用となり、上記缶出流に含まれることがある酢酸以外の高沸成分は脱高沸工程において分離除去することができるためである。なお、酢酸よりも沸点の高い成分（オフガス中に微量に含まれるヨウ化リチウムやロジウム触媒などの触媒、高沸点炭化水素、高沸点カルボン酸等）の濃度が過剰に上昇した場合、放散工程における蒸留塔の温度が上昇して蒸留塔内の腐食が進み、腐食により蒸留塔の材質が混入することで缶出液の組成が変化して吸収工程での吸収効率の低下に繋がるため、必要に応じて缶出液を系外にリサイクルすることが望ましい。

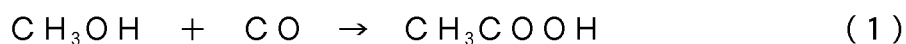
[0095] また、このような本発明の酢酸の製造方法においては、水を含む第1吸収剤を用いた場合に第1吸収工程で得られる水を含む第1溶液を、上記反応槽、上記凝縮液を貯留するためのデカンタ、上記脱水塔、及び上記脱高沸塔からなる群より選択される1以上の装置にリサイクルすることが好ましい。反応槽では水が一酸化炭素のシフト反応（ $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ）により消費されるためである。また、上記デカンタ内の水相にリサイクルした場合は当該水相とともに処理される。また、脱水塔にリサイクルした場合は脱水塔塔頂に水が濃縮され、脱高沸塔にリサイクルした場合は脱高沸塔塔頂に水が濃

縮され、その後リサイクル若しくは廃棄処理される。

[0096] 以下、本発明の酢酸の製造方法の一実施形態について説明する。図4は、酢酸製造システムの一実施形態を示す製造フロー図（メタノール法カルボニル化プロセス）の一例である。この酢酸製造フローに係る酢酸製造装置は、反応槽1と、蒸発槽2と、蒸留塔3と、デカンタ4と、蒸留塔5と、蒸留塔6と、イオン交換樹脂塔7と、スクラバーシステム8と、アセトアルデヒド分離除去システム9と、コンデンサ1a, 2a, 3a, 5a, 6aと、熱交換器2bと、リボイラー3b, 5b, 6bと、ライン11～56、ポンプ57とを備え、酢酸を連続的に製造可能に構成されている。

[0097] 本実施形態の酢酸の製造方法では、反応槽1、蒸発槽2、蒸留塔3、蒸留塔5、蒸留塔6、及びイオン交換樹脂塔7において、それぞれ、反応工程、蒸発工程（フラッシュ工程）、第1蒸留工程、第2蒸留工程、第3蒸留工程、及び吸着除去工程が行われる。第1蒸留工程は脱低沸工程、第2蒸留工程は脱水工程、第3蒸留工程は脱高沸工程ともいう。なお、本実施形態において、工程は上記に限らず、特に、蒸留塔5、蒸留塔（脱高沸塔）6、イオン交換樹脂塔7、アセトアルデヒド分離除去システム9（脱アセトアルデヒド塔など）の設備は付帯しない場合がある。また、後述するように、イオン交換樹脂塔7の下流に製品塔を設けてもよい。

[0098] 反応槽1は、反応工程を行うためのユニットである。この反応工程は、下記の化学式（1）で示される反応（メタノールのカルボニル化反応）によって酢酸を連続的に生成させるための工程である。酢酸製造装置の定常稼働状態において、反応槽1内には、例えば攪拌機によって攪拌されている反応混合物が存在する。反応混合物は、原料であるメタノール及び一酸化炭素と、金属触媒と、助触媒と、水と、製造目的である酢酸と、各種の副生成物とを含み、液相と気相とが平衡状態にある。



[0099] 反応混合物中の原料は、液体状のメタノール及び気体状の一酸化炭素である。メタノールは、メタノール貯留部（図示略）からライン11を通じて反

応槽 1 に所定の流量で連続的に供給される。一酸化炭素は、一酸化炭素貯留部（図示略）からライン 12 を通じて反応槽 1 に所定の流量で連続的に供給される。一酸化炭素は必ずしも純粋な一酸化炭素でなくともよく、例えば窒素、水素、二酸化炭素、酸素等の他のガスが少量（例えば 5 質量%以下、好ましくは 1 質量%以下）含まれていてもよい。

[0100] 反応混合物中の金属触媒は、メタノールのカルボニル化反応を促進するためのものであり、例えばロジウム触媒やイリジウム触媒を使用することができる。ロジウム触媒としては、例えば、化学式 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ で表されるロジウム錯体を使用することができる。イリジウム触媒としては、例えば化学式 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ で表されるイリジウム錯体を使用することができる。金属触媒としては金属錯体触媒が好ましい。反応混合物中の触媒の濃度（金属換算）は、反応混合物の液相（反応混合液）全体に対して、例えば 200～10000 質量 ppm であり、好ましくは 300～5000 質量 ppm、さらに好ましくは 400～2500 質量 ppm である。

[0101] 助触媒は、上述の触媒の作用を補助するためのヨウ化物であり、例えば、ヨウ化メチルやイオン性ヨウ化物が使用される。ヨウ化メチルは、上述の触媒の触媒作用を促進する作用を示し得る。ヨウ化メチルの濃度は、反応混合物の液相全体に対して例えば 1～20 質量%であり、好ましくは 5～15 質量%である。イオン性ヨウ化物は、反応液中でヨウ化物イオンを生じさせるヨウ化物（特に、イオン性金属ヨウ化物）であり、上述の触媒を安定化させる作用や、副反応を抑制する作用を示し得る。イオン性ヨウ化物としては、例えば、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウムなどのアルカリ金属ヨウ化物などが挙げられる。反応混合物中のイオン性ヨウ化物の濃度は、反応混合物の液相全体に対して、例えば 1～25 質量%であり、好ましくは 5～20 質量%である。また、例えばイリジウム触媒などを用いる場合は、助触媒として、ルテニウム化合物やオスミウム化合物を用いることもできる。これらの化合物の使用量は総和で、例えばイリジウム 1 モル（金属換算）に対して、0.1～30 モル（金属換算）、好ましくは 0.5～15 モル

ル（金属換算）である。

[0102] 反応混合物中の水は、メタノールのカルボニル化反応の反応機構上、酢酸を生じさせるのに必要な成分であり、また、反応系の水溶性成分の可溶化のためにも必要な成分である。反応混合物中の水の濃度は、反応混合物の液相全体に対して、例えば0.1～15質量%であり、好ましくは0.5～10質量%、より好ましくは1～6質量%、さらに好ましくは1.5～4質量%である。水濃度は、酢酸の精製過程での水の除去に要するエネルギーを抑制して酢酸製造の効率化を進めるうえでは15質量%以下が好ましい。水濃度を制御するために、反応槽1に対して所定流量の水を連続的に供給してもよい。

[0103] 反応混合物中の酢酸は、酢酸製造装置の稼働前に反応槽1内に予め仕込まれた酢酸、及び、メタノールのカルボニル化反応の主生成物として生じる酢酸を含む。このような酢酸は、反応系では溶媒として機能し得る。反応混合物中の酢酸の濃度は、反応混合物の液相全体に対して、例えば50～90質量%であり、好ましくは60～80質量%である。

[0104] 反応混合物に含まれる主な副生成物としては、例えば酢酸メチルが挙げられる。この酢酸メチルは、酢酸とメタノールとの反応によって生じ得る。反応混合物中の酢酸メチルの濃度は、反応混合物の液相全体に対して、例えば0.1～30質量%であり、好ましくは1～10質量%である。

[0105] 反応混合物に含まれる副生成物としては、ヨウ化水素も挙げられる。このヨウ化水素は、上述のような触媒や助触媒が使用される場合、メタノールのカルボニル化反応の反応機構上、不可避免的に生じることとなる。反応混合物中のヨウ化水素の濃度は、反応混合物の液相全体に対して、例えば0.01～2質量%である。

[0106] また、副生成物としては、例えば、水素、メタン、二酸化炭素、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒド、ジメチルエーテル、アルカン類、ギ酸、及びプロピオン酸、並びに、ヨウ化ヘキシル及びヨウ化デシルなどのヨウ化アルキル等が挙げられる。また、反応混合物

には、装置の腐食により生じる鉄、ニッケル、クロム、マンガン、モリブデンなどの金属（以下、「腐食性金属」と称する場合がある）、及びその他の金属としてコバルトや亜鉛、銅などが含まれ得る。上記腐食性金属とその他の金属とを併せて「腐食金属等」と称する場合がある。

[0107] 以上のような反応混合物が存在する反応槽 1 内において、反応温度は例えば 150～250℃に設定され、全体圧力としての反応圧力は例えば 1.5～3.5 MPa（絶対圧）に設定され、一酸化炭素分圧は、例えば 0.4～1.8 MPa（絶対圧）、好ましくは 0.6～1.6 MPa（絶対圧）、さらに好ましくは 0.9～1.4 MPa（絶対圧）に設定される。

[0108] 装置稼働時の反応槽 1 内の気相部の蒸気には、例えば、一酸化炭素、水素、メタン、二酸化炭素、窒素、酸素、ヨウ化メチル、ヨウ化水素、水、酢酸メチル、酢酸、ジメチルエーテル、メタノール、アセトアルデヒド、ギ酸、及びプロピオン酸などが含まれる。この蒸気は、反応槽 1 内からライン 13 を通じて抜き取ることが可能である。蒸気の抜き取り量の調節によって、反応槽 1 内の圧力を制御することが可能であり、例えば、反応槽 1 内の圧力は一定に維持される。反応槽 1 内から抜き取られた蒸気は、コンデンサ 1 a へと導入される。

[0109] コンデンサ 1 a は、反応槽 1 からの蒸気を、冷却して部分的に凝縮させることによって凝縮分とガス分とに分ける。凝縮分は、例えば、ヨウ化メチル、ヨウ化水素、水、酢酸メチル、酢酸、ジメチルエーテル、メタノール、アセトアルデヒド、ギ酸、及びプロピオン酸などを含み、コンデンサ 1 a からライン 14 を通じて反応槽 1 へと導入され、リサイクルされる。ガス分は、例えば、一酸化炭素、水素、メタン、二酸化炭素、窒素、酸素、ヨウ化メチル、ヨウ化水素、水、酢酸メチル、酢酸、ジメチルエーテル、メタノール、アセトアルデヒド、及びギ酸などを含み、コンデンサ 1 a からライン 15 を通じてスクラバーシステム 8 へと供給される。

[0110] なお、図 4 では、コンデンサ 2 a からのガス分（ライン 20）、コンデンサ 3 a からのガス分（ライン 32）、コンデンサ 5 a からのガス分（ライン

37)、及びコンデンサ6 aからのガス分(ライン45)が全てライン15に合流してスクラバーシステム8へ供給されているが(パターンA)、コンデンサ1 aからのガス分のみをライン15を通じてスクラバーシステム8に供給されてもよく、そしてコンデンサ3 a, 5 a, 6 aからのガス分(ライン32, 37, 45)は全てライン20に合流してスクラバーシステム8に供給されてもよい(パターンB)。パターンAの場合、例えばコンデンサ1 aからのガス分はライン15及び図2若しくは図3に示すスクラバーシステム8におけるライン58若しくはライン77を通じて吸収塔81若しくは吸収塔85に供給される。パターンBの場合、例えばコンデンサ1 aからのガス分はライン15及び図1に示すスクラバーシステム8におけるライン58を通じて吸収塔81に供給され、ライン20を通じるガス分は図1に示すスクラバーシステム8におけるライン62を通じて吸収塔82に供給される。

[0111] スクラバーシステム8では、上述のように第1及び第2吸収工程、さらに必要に応じて放散工程を経ることにより、コンデンサ1 aからのガス分(ライン15)から有用成分(例えば、ヨウ化メチル、メタノール、ジメチルエーテル、水、酢酸メチル、酢酸など)が分離回収される。この分離回収には、本実施形態では、ガス分中の有用成分を捕集するための吸収液を使用して行う湿式法が利用される。例えば、吸収液として後述の蒸留塔6からの蒸気の凝縮分を使用できる。分離回収された有用成分(例えば、ヨウ化メチルなど)は、スクラバーシステム8(特に、放散工程における蒸留塔84塔頂からのライン73)からリサイクルライン48を通じて反応槽1へと導入され、リサイクルされる。なお、図示しないが、ライン48は、コンデンサ1 a、2 a、3 a、5 aの各コンデンサの仕込ラインに導入し、有用成分を冷却凝縮し回収することもできる。有用成分を捕集した後のガス(例えば、図1及び図2におけるライン71)はライン49を通じて廃棄される。また、有用成分を捕集した後のガス(例えば、図3におけるライン73 a, 89)は、コンデンサで凝縮成分を分離され、及び／又は、吸収塔に再循環されてもよい。なお、ライン49から排出されるガスは、後述する蒸発槽2の底部あ

るいは残液流リサイクルライン 18, 19へ導入するCO源として利用することができる。スクラバーシステム8での処理及びその後のリサイクル及び廃棄については、他のコンデンサからスクラバーシステム8へと供給される後述のガス分（ライン20, 32, 37, 45）についても同様である。

[0112] 装置稼働時の反応槽1内では、上述のように、酢酸が連続的に生成する。そのような酢酸を含む反応混合物が、連続的に、反応槽1内から所定の流量で抜き取られてライン16を通じて次の蒸発槽2へと導入される。

[0113] 蒸発槽2は、蒸発工程（フラッシュ工程）を行うためのユニットである。この蒸発工程は、ライン16（反応混合物供給ライン）を通じて蒸発槽2に連続的に導入される反応混合物を、部分的に蒸発させることによって蒸気流（揮発相）と残液流（低揮発相）とに分けるための工程である。

[0114] 反応混合物を加熱することなく圧力を減じることによって蒸発を生じさせてもよいし、反応混合物を加熱しつつ圧力を減じることによって蒸発を生じさせてもよい。蒸発工程において、蒸気流の温度は例えば100～260℃、好ましくは120～200℃であり、残液流の温度は例えば80～200℃、好ましくは100～180℃であり、槽内圧力は例えば50～1000 kPa（絶対圧）である。

[0115] また、蒸発工程にて分離される蒸気流及び残液流の割合に関しては、質量比で、例えば10/90～50/50（蒸気流/残液流）である。本工程で生じる蒸気は、例えば、ヨウ化メチル、ヨウ化水素、水、酢酸メチル、酢酸、ジメチルエーテル、メタノール、アセトアルデヒド、ギ酸、及びプロピオン酸、並びに、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピル、ヨウ化ブチル、ヨウ化ヘキシル及びヨウ化デシルなどのヨウ化アルキルなどを含み、蒸発槽2内からライン17（蒸気流排出ライン）に連続的に抜き取られる。

[0116] 蒸発槽2内から抜き取られた蒸気流の一部はコンデンサ2aへと連続的に導入され、当該蒸気流の他の一部はライン21を通じて次の蒸留塔3へと連続的に導入される。上記蒸気流の酢酸濃度は、例えば40～85質量%（好ましくは50～85質量%）、より好ましくは50～75質量%（例えば5

5～75質量%)であり、ヨウ化メチル濃度は、例えば2～50質量%（好ましくは5～30質量%）、水濃度は、例えば0.2～20質量%（好ましくは1～15質量%）、酢酸メチル濃度は、例えば0.2～50質量%（好ましくは2～30質量%）である。なお、上記蒸気流のヨウ化ヘキシル濃度は、例えば0.1～10000質量ppb、通常0.5～1000質量ppbであり、1～100質量ppb（例えば2～50質量ppb）であることが多い。

[0117] 本工程で生じる残液流は、反応混合物に含まれていた触媒及び助触媒（ヨウ化メチル、ヨウ化リチウムなど）や、本工程では揮発せずに残存する水、酢酸メチル、酢酸、ギ酸、及びプロピオン酸などを含み、ポンプ57を用い、連続的に蒸発槽2からライン18を通じて熱交換器2bへと導入される。熱交換器2bは、蒸発槽2からの残液流を冷却する。降温した残液流は、連続的に熱交換器2bからライン19を通じて反応槽1へと導入され、リサイクルされる。なお、ライン18とライン19とを併せて残液流リサイクルラインと称する。上記残液流の酢酸濃度は、例えば55～90質量%、好ましくは60～85質量%である。

[0118] コンデンサ2aは、蒸発槽2からの蒸気流を、冷却して部分的に凝縮させることによって凝縮分とガス分とに分ける。凝縮分は、例えば、ヨウ化メチル、ヨウ化水素、水、酢酸メチル、酢酸、ジメチルエーテル、メタノール、アセトアルデヒド、ギ酸、及びプロピオン酸などを含み、コンデンサ2aからライン22, 23を通じて反応槽1へと導入され、リサイクルされる。ガス分は、例えば、一酸化炭素、水素、メタン、二酸化炭素、窒素、酸素、ヨウ化メチル、ヨウ化水素、水、酢酸メチル、酢酸、ジメチルエーテル、メタノール、アセトアルデヒド、及びギ酸などを含み、コンデンサ2aからライン20, 15を通じてスクラバーシステム8へと供給される。上述の反応工程での酢酸の生成反応は発熱反応であるところ、反応混合物に蓄積する熱の一部は、蒸発工程（フラッシュ工程）において、反応混合物から生じた蒸気に移行する。この蒸気のコンデンサ2aでの冷却によって生じた凝縮分が反

応槽 1 へとリサイクルされる。すなわち、この酢酸製造装置においては、メタノールのカルボニル化反応で生じる熱がコンデンサ 2 a にて効率よく除去されることとなる。

[0119] 蒸留塔 3 は、第 1 蒸留工程を行うためのユニットであり、本実施形態ではいわゆる脱低沸塔に位置付けられる。第 1 蒸留工程は、蒸留塔 3 に連続的に導入される蒸気流を蒸留処理して低沸成分を分離除去する工程である。より具体的には、第 1 蒸留工程では、上記蒸気流を蒸留して、ヨウ化メチル及びアセトアルデヒドから選択された少なくとも一種の低沸成分に富むオーバーヘッド流と、酢酸に富む酢酸流とに分離する。

[0120] 蒸留塔 3 は、例えば、棚段塔及び充填塔などの精留塔よりなる。蒸留塔 3 として棚段塔を採用する場合、その理論段は例えば 5 ～ 50 段であり、還流比は理論段数に応じて例えば 0.5 ～ 3000 である。蒸留塔 3 の内部において、塔頂圧力は例えば 80 ～ 160 kPa G に設定され、塔底圧力は、塔頂圧力より高く、例えば 85 ～ 180 kPa G に設定される。蒸留塔 3 の内部において、塔頂温度は、例えば、設定塔頂圧力での酢酸の沸点より低い温度であって 90 ～ 130℃ に設定され、塔底温度は、例えば、設定塔底圧力での酢酸の沸点以上の温度であって 120 ～ 165℃（好ましくは 125 ～ 160℃）に設定される。

[0121] 蒸留塔 3 に対しては、蒸発槽 2 からの蒸気流がライン 21 を通じて連続的に導入され、蒸留塔 3 の塔頂部からは、オーバーヘッド流としての蒸気がライン 24 に連続的に抜き取られる。蒸留塔 3 の塔底部からは、缶出液がライン 25 に連続的に抜き取られる。3b はリボイラーである。蒸留塔 3 における塔頂部と塔底部との間の高さ位置からは、側流としての酢酸流（第 1 酢酸流；液体）がライン 27 より連続的に抜き取られる。

[0122] 蒸留塔 3 の塔頂部から抜き取られる蒸気は、酢酸よりも沸点の低い成分（低沸点成分）を蒸留塔 3 からの上記缶出液及び側流と比較して多く含み、例えば、ヨウ化メチル、ヨウ化水素、水、酢酸メチル、ジメチルエーテル、メタノール、アセトアルデヒド、及びギ酸などを含む。この蒸気には酢酸も含

まれる。このような蒸気は、ライン 24 を通じてコンデンサ 3 a へと連続的に導入される。

[0123] コンデンサ 3 a は、蒸留塔 3 からの蒸気を、冷却して部分的に凝縮させることによって凝縮分とガス分に分ける。凝縮分は、例えば、ヨウ化メチル、ヨウ化水素、水、酢酸メチル、酢酸、ジメチルエーテル、メタノール、アセトアルデヒド、及びギ酸などを含み、コンデンサ 3 a からライン 28 を通じてデカンタ 4 へと連続的に導入される。デカンタ 4 に導入された凝縮分は水相（上相）と有機相（ヨウ化メチル相；下相）とに分液される。

[0124] 水相には、水と、例えば、ヨウ化メチル、ヨウ化水素、酢酸メチル、酢酸、ジメチルエーテル、メタノール、アセトアルデヒド、及びギ酸などが含まれる。有機相には、例えば、ヨウ化メチルと、例えば、ヨウ化水素、水、酢酸メチル、酢酸、ジメチルエーテル、メタノール、アセトアルデヒド、及びギ酸などが含まれる。

[0125] 本実施形態では、水相の一部はライン 29 を通じて蒸留塔 3 に還流され、水相の他の一部は、ライン 29, 30, 23 を通じて反応槽 1 に導入されてリサイクルされる。有機相の一部はライン 31, 23 を通じて反応槽 1 に導入されてリサイクルされる。有機相の他の一部、及び／又は、水相の他の一部は、ライン 31, 50、及び／又は、ライン 30, 51 を通じてアセトアルデヒド分離除去システム 9 に導入される。なお、デカンタ 4 における水相には、水を含む第 1 又は第 2 溶液をリサイクルしてもよい。第 1 又は第 2 溶液における水は、上記水相に合流して水相とともに処理される。

[0126] アセトアルデヒド分離除去システム 9 を用いたアセトアルデヒド分離除去工程では、有機相及び／又は水相に含まれるアセトアルデヒドを公知の方法、例えば、蒸留、抽出、又はこれらの組み合わせにより分離除去する。分離されたアセトアルデヒドはライン 53 を通じて装置外へ排出される。また、有機相及び／又は水相に含まれる有用成分（例えば、ヨウ化メチルなど）は、ライン 52, 23 を通じて反応槽 1 へとリサイクルされて再利用される。

[0127] 図 5 はアセトアルデヒド分離除去システムの一例を示す概略フロー図であ

る。このフローによれば、例えば上記有機相をアセトアルデヒド分離除去工程にて処理する場合は、有機相をライン１０１を通じて蒸留塔（第１脱アセトアルデヒド塔）９１に供給して蒸留し、アセトアルデヒドに富むオーバーヘッド流（ライン１０２）と、ヨウ化メチルに富む残液流（ライン１０３）とに分離する。上記オーバーヘッド流をコンデンサ９１aにて凝縮させ、凝縮液の一部を蒸留塔９１の塔頂部に還流させ（ライン１０４）、凝縮液の他の部分を抽出塔９２に供給する（ライン１０５）。

[0128] 上記抽出塔９２に供給された凝縮液はライン１０９から導入された水によって抽出処理される。抽出処理により得られた抽出液はライン１０７を通じて蒸留塔（第２脱アセトアルデヒド塔）９３に供給して蒸留し、アセトアルデヒドに富むオーバーヘッド流（ライン１１２）と水に富む残液流（ライン１１３）とに分離する。そして、アセトアルデヒドに富むオーバーヘッド流をコンデンサ９３aにて凝縮させ、凝縮液の一部を蒸留塔９３の塔頂部に還流させ（ライン１１４）、凝縮液の他の部分は系外に排出する（ライン１１５）。

[0129] また、第１脱アセトアルデヒド塔９１の缶出液であるヨウ化メチルに富む残液流、抽出塔９２で得られたヨウ化メチルに富むラフィネート（ライン１０８）、及び第２脱アセトアルデヒド塔９３の缶出液である水に富む残液流は、それぞれ、ライン１０３，１１１，１１３を通じて反応槽１へリサイクルされるか、あるいはプロセスの適宜な箇所にリサイクルされ、再利用される。例えば、抽出塔９２で得られたヨウ化メチルに富むラフィネートはライン１１０を通じて蒸留塔９１にリサイクルすることができる。１１３の液は、通常、排水として外部に排出される。コンデンサ９１a、９３aで凝縮しなかったガス（ライン１０６，１１６）はスクラバーシステム８で吸収処理されるか、あるいは廃棄処分される。

[0130] また、図５のフローにより上記水相をアセトアルデヒド分離除去工程にて処理する場合は、例えば、水相をライン１０１を通じて蒸留塔（第１脱アセトアルデヒド塔）９１に供給して蒸留し、アセトアルデヒドに富むオーバー

ヘッド流（ライン１０２）と、水に富む残液流（ライン１０３）とに分離する。上記オーバーヘッド流をコンデンサ９１aにて凝縮させ、凝縮液の一部を蒸留塔９１の塔頂部に還流させ（ライン１０４）、凝縮液の他の部分を抽出塔９２に供給する（ライン１０５）。

[0131] 上記抽出塔９２に供給された凝縮液はライン１０９から導入された水によって抽出処理される。抽出処理により得られた抽出液はライン１０７を通じて蒸留塔（第２脱アセトアルデヒド塔）９３に供給して蒸留し、アセトアルデヒドに富むオーバーヘッド流（ライン１１２）と水に富む残液流（ライン１１３）とに分離する。そして、アセトアルデヒドに富むオーバーヘッド流をコンデンサ９３aにて凝縮させ、凝縮液の一部を蒸留塔９３の塔頂部に還流させ（ライン１１４）、凝縮液の他の部分は系外に排出する（ライン１１５）。

[0132] また、第１脱アセトアルデヒド塔９１の缶出液である水に富む残液流、抽出塔９２で得られたヨウ化メチルに富むラフィネート（ライン１０８）、及び第２脱アセトアルデヒド塔９３の缶出液である水に富む残液流は、それぞれ、ライン１０３，１１１，１１３を通じて反応槽１へリサイクルされるか、あるいはプロセスの適宜な箇所にリサイクルされ、再利用される。例えば、抽出塔９２で得られたヨウ化メチルに富むラフィネートはライン１１０を通じて蒸留塔９１にリサイクルすることができる。１１３の液は、通常、排水として外部に排出される。コンデンサ９１a、９３aで凝縮しなかったガス（ライン１０６，１１６）はスクラバーシステム８で吸収処理されるか、あるいは廃棄処分される。

[0133] 上記の水、酢酸（AC）、ヨウ化メチル（MeI）、及びアセトアルデヒド（AD）を少なくとも含むプロセス流に由来するアセトアルデヒドは、上記方法のほか、抽出蒸留を利用して分離除去することもできる。例えば、上記プロセス流を分液させて得られた有機相及び／又は水相（仕込液）を蒸留塔（抽出蒸留塔）に供給するとともに、蒸留塔内のヨウ化メチル及びアセトアルデヒドが濃縮される濃縮域（例えば、塔頂から仕込液供給位置までの空

間)に抽出溶媒(通常、水)を導入し、上記濃縮域から降下する液(抽出液)を側流(サイドカット流)として抜き取り、この側流を水相と有機相とに分液させ、上記水相を蒸留することによりアセトアルデヒドを系外に排出することができる。

[0134] なお、蒸留塔内に比較的多くの水が存在する場合は、上記抽出溶媒を蒸留塔に導入することなく、上記濃縮域から降下する液を側流として抜き取ってもよい。例えば、この蒸留塔に上記濃縮域から降下する液(抽出液)を受けられることのできるユニット(チムニートレイなど)を配設し、このユニットで受けた液(抽出液)を側流として抜き取ることができる。

[0135] 抽出溶媒の導入位置は上記仕込液の供給位置よりも上方が好ましく、より好ましくは塔頂付近である。側流の抜き取り位置は、塔の高さ方向において、抽出溶媒の導入位置よりも下方であって、上記仕込液の供給位置よりも上方が好ましい。この方法によれば、抽出溶媒(通常、水)によって、ヨウ化メチルとアセトアルデヒドの濃縮物からアセトアルデヒドを高濃度に抽出できるとともに、抽出溶媒の導入部位とサイドカット部位との間を抽出域として利用するので、少量の抽出溶媒によりアセトアルデヒドを効率よく抽出できる。そのため、例えば、抽出蒸留による抽出液を蒸留塔(抽出蒸留塔)の塔底部から抜き取る方法と比較して蒸留塔の段数を大幅に低減できるとともに、蒸気負荷も低減できる。また、少量の抽出溶媒を用いて、上記図5の脱アルデヒド蒸留と水抽出とを組み合わせる方法よりも、水抽出液中のアセトアルデヒドに対するヨウ化メチルの割合(MeI/AD比)を小さくできるので、ヨウ化メチルの系外へのロスを抑制できる条件でアセトアルデヒドを除去可能である。

[0136] 上記側流中のアセトアルデヒド濃度は、上記仕込液及び缶出液(塔底液)中のアセトアルデヒド濃度よりも格段に高い。また、上記側流中のヨウ化メチルに対するアセトアルデヒドの割合は、仕込液及び缶出液中のヨウ化メチルに対するアセトアルデヒドの割合よりも大きい。

[0137] なお、上記側流を分液させて得られる有機相(ヨウ化メチル相)をこの蒸

留塔にリサイクルしてもよい。この場合、上記側流を分液させて得られる有機相のリサイクル位置は、塔の高さ方向において上記側流抜き取り位置よりも下方が好ましく、上記仕込液の供給位置よりも上方が好ましい。

[0138] また、上記プロセス流を分液させて得られた有機相を構成する成分（例えば、酢酸メチルなど）に対する混和性溶媒をこの蒸留塔（抽出蒸留塔）に導入してもよい。上記混和性溶媒として、例えば、酢酸、酢酸エチルなどが挙げられる。上記混和性溶媒の導入位置は、塔の高さ方向において、上記側流抜き取り位置よりも下方が好ましく、上記仕込液の供給位置よりも上方が好ましい。また、上記混和性溶媒の導入位置は、上記側流を分液させて得られる有機相をこの蒸留塔にリサイクルする場合はそのリサイクル位置よりも下方が好ましい。

[0139] 上記側流を分液させて得られる有機相を蒸留塔へリサイクルしたり、上記混和性溶媒を蒸留塔へ導入することにより、側流として抜き取られる抽出液中の酢酸メチル濃度を低下させることができ、上記抽出液を分液させて得られる水相中の酢酸メチル濃度を低減でき、もって水相へのヨウ化メチルの混入を抑制できる。

[0140] 上記蒸留塔（抽出蒸留塔）の理論段は、例えば1～100段、好ましくは2～50段、より好ましくは3～30段、さらに好ましくは5～20段であり、従来の脱アセトアルデヒドに用いる蒸留塔や抽出蒸留塔の80～100段と比較して、少ない段数で効率よくアセトアルデヒドを分離除去できる。

[0141] 抽出溶媒の流量と仕込液（プロセス流を分液させて得られた有機相及び／又は水相）の流量との質量割合（前者／後者）は、 $0.0001/100 \sim 100/100$ の範囲から選択してもよいが、通常、 $0.0001/100 \sim 20/100$ 、好ましくは $0.001/100 \sim 10/100$ 、より好ましくは $0.01/100 \sim 8/100$ 、さらに好ましくは $0.1/100 \sim 5/100$ である。

[0142] 上記蒸留塔（抽出蒸留塔）の塔頂温度は、例えば、15～120℃、好ましくは20～90℃、より好ましくは20～80℃、さらに好ましくは25

～70℃である。塔頂圧力は、絶対圧力で、例えば0.1～0.5 MPa程度である。上記蒸留塔（抽出蒸留塔）の他の条件は、従来の脱アセトアルデヒドに用いる蒸留塔や抽出蒸留塔と同様であってもよい。

[0143] 図6は上記の抽出蒸留を利用したアセトアルデヒド分離除去システムの一例を示す概略フロー図である。この例では、上記プロセス流を分液させて得られた有機相及び／又は水相（仕込液）を供給ライン201を通じて蒸留塔94の中段（塔頂と塔底との間の位置）に供給するとともに、塔頂付近より水をライン202を通じて導入し、蒸留塔94（抽出蒸留塔）内で抽出蒸留を行う。

[0144] 蒸留塔94の上記仕込液の供給位置より上方には、塔内のヨウ化メチル及びアセトアルデヒドが濃縮される濃縮域から降下する液（抽出液）を受けるためのチムニートレイ200が配設されている。この抽出蒸留においては、チムニートレイ200上の液を好ましくは全量抜き取り、ライン208を通じてデカンタ95に導入して分液させる。

[0145] デカンタ95における水相（アセトアルデヒドを含む）をライン212を通じて冷却クーラー95aに導入して冷却し、水相に溶解していたヨウ化メチルを2相分離させ、デカンタ96にて分液させる。デカンタ96における水相をライン216を通じて蒸留塔97（脱アセトアルデヒド塔）に供給して蒸留し、塔頂の蒸気をライン217を通じてコンデンサ97aに導いて凝縮させ、凝縮液（主にアセトアルデヒド及びヨウ化メチル）の一部は蒸留塔97の塔頂に還流させ、残りは廃棄するか、あるいはライン220を通じて蒸留塔98（抽出蒸留塔）に供給する。

[0146] 蒸留塔98の塔頂付近から水をライン222を通じて導入し、抽出蒸留する。塔頂の蒸気はライン223を通じてコンデンサ98aに導いて凝縮させ、凝縮液（主にヨウ化メチル）の一部は塔頂部に還流させ、残りはライン226を通じて反応系にリサイクルするが、系外除去する場合もある。デカンタ95における有機相（ヨウ化メチル相）は、好ましくは全量をライン209、210を通じて蒸留塔94のチムニートレイ200の位置より下方にリ

サイクルする。デカンタ 95 の水相の一部、及びデカンタ 96 の有機相は、それぞれ、ライン 213, 210、ライン 214, 210 を通じて蒸留塔 94 にリサイクルするが、リサイクルしない場合もある。デカンタ 95 の水相の一部は蒸留塔 94 における抽出溶媒（水）として利用してもよい。デカンタ 96 の水相の一部はライン 210 を通じて蒸留塔 94 にリサイクルしてもよい。

[0147] 場合により（例えば、上記仕込液中に酢酸メチルが含まれている場合など）、上記プロセス流を分液させて得られた有機相を構成する成分（例えば、酢酸メチルなど）に対する混和性溶媒（酢酸、酢酸エチル等）をライン 215 を通じて蒸留塔 94 に仕込み、蒸留効率を向上させることもできる。混和性溶媒の蒸留塔 94 への供給位置は上記仕込液供給部（ライン 201 の接続部）よりも上方で且つリサイクルライン 210 の接続部よりも下方である。蒸留塔 94 の缶出液は反応系にリサイクルする。

[0148] 蒸留塔 94 の塔頂の蒸気はライン 203 を通じてコンデンサ 94 a に導いて凝縮させ、凝縮液をデカンタ 99 で分液させ、有機相はライン 206 を通じて蒸留塔 94 の塔頂部に還流させ、水相はライン 207 を通じてデカンタ 95 に導く。

[0149] 蒸留塔 97 の缶出液（水が主成分）や蒸留塔 98（抽出蒸留塔）の缶出液（少量のアセトアルデヒドを含む水）は、それぞれライン 218, 224 を通じて系外除去するか、反応系にリサイクルする。コンデンサ 94 a、97 a、98 a で凝縮しなかったガス（ライン 211, 221, 227）はスクラバーシステム 8 で吸収処理されるか、あるいは廃棄処分される。

[0150] 図 7 は上記の抽出蒸留を利用したアセトアルデヒド分離除去システムの他の例を示す概略フロー図である。この例では、蒸留塔 94 の塔頂の蒸気の凝縮液をホールドタンク 100 に導き、その全量をライン 206 を通じて蒸留塔 94 の塔頂部に還流する。これ以外は図 6 の例と同様である。

[0151] 図 8 は上記の抽出蒸留を利用したアセトアルデヒド分離除去システムのさらに他の例を示す概略フロー図である。この例では、チムニートレイ 200

上の液を全量抜き取り、ライン208を通じて、デカンタ95を経ることなく、直接冷却クーラー95aに導入して冷却し、デカンタ96に供給する。これ以外は図7の例と同様である。

[0152] 上記図4において、コンデンサ3aで生じるガス分は、例えば、一酸化炭素、水素、メタン、二酸化炭素、窒素、酸素、ヨウ化メチル、ヨウ化水素、水、酢酸メチル、酢酸、ジメチルエーテル、メタノール、アセトアルデヒド、及びギ酸などを含み、コンデンサ3aからライン32, 15を通じてスクラバーシステム8へと供給される。スクラバーシステム8に至ったガス分中のヨウ化メチル、ヨウ化水素、水、酢酸メチル、酢酸、ジメチルエーテル、メタノール、アセトアルデヒド、及びギ酸などは、スクラバーシステム8にて吸収液に吸収される。第1又は第2吸収工程における吸収液としてメタノール又は酢酸メチルを含む吸収液を用いた場合、ヨウ化水素は吸収液中のメタノール又は酢酸メチルとの反応によってヨウ化メチルが生じる。そして、当該ヨウ化メチル等の有用成分を含有する液分（蒸留塔84塔頂からのオーバーヘッド流）がスクラバーシステム8からリサイクルライン48, 23を通じて反応槽1へとリサイクルされて再利用することができる。

[0153] 蒸留塔3の塔底部から抜き取られる缶出液は、酢酸よりも沸点の高い成分（高沸点成分）を蒸留塔3からのオーバーヘッド流及び側流と比較して多く含み、例えば、プロピオン酸、並びに、飛沫同伴の上述の触媒や助触媒を含む。この缶出液には、酢酸、ヨウ化メチル、酢酸メチル、及び水なども含まれる。本実施形態では、このような缶出液の一部は、ライン25, 26を通じて蒸発槽2へと連続的に導入されてリサイクルされ、缶出液の他の一部は、ライン25, 23を通じて反応槽1へと連続的に導入されてリサイクルされる。

[0154] 蒸留塔3から側流として連続的に抜き取られる第1酢酸流は、蒸留塔3に連続的に導入される蒸気流よりも酢酸が富化されている。すなわち、第1酢酸流の酢酸濃度は上記蒸気流の酢酸濃度よりも高い。第1酢酸流の酢酸濃度は、例えば90～99.9質量%、好ましくは93～99質量%である。ま

た、第1酢酸流は、酢酸に加えて、例えば、ヨウ化メチル、ヨウ化水素、水、酢酸メチル、ジメチルエーテル、メタノール、アセトアルデヒド、ギ酸、及びプロピオン酸、並びに、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピル、ヨウ化ブチル、ヨウ化ヘキシル、及びヨウ化デシルなどのヨウ化アルキルなどを含む。

[0155] なお、蒸留塔3に対するライン27の連結位置は、蒸留塔3の高さ方向において、図示されているように、蒸留塔3に対するライン21の連結位置より上方であってもよいが、蒸留塔3に対するライン21の連結位置より下方であってもよいし、蒸留塔3に対するライン21の連結位置と同じであってもよい。蒸留塔3からの第1酢酸流は、所定の流量で連続的に、ライン27を通じて次の蒸留塔5へと導入される。なお、蒸留塔3の側流として抜き取られる第1酢酸流や、蒸留塔3の塔底液あるいは蒸留塔3の塔底部の蒸気の凝縮液は、蒸留塔5（脱水工程）を経ずにそのまま後述する蒸留塔6に連続的に導入することもできる。

[0156] ライン27を通流する第1酢酸流に、ライン55（水酸化カリウム導入ライン）を通じて、水酸化カリウムを供給ないし添加することができる。水酸化カリウムは、例えば水溶液等の溶液として供給ないし添加できる。第1酢酸流に対する水酸化カリウムの供給ないし添加によって第1酢酸流中のヨウ化水素を減少できる。具体的には、ヨウ化水素は水酸化カリウムと反応してヨウ化カリウムと水が生じる。そのことによって、ヨウ化水素に起因する蒸留塔等の装置の腐食を低減できる。なお、水酸化カリウムは本プロセスにおいてヨウ化水素が存在する適宜な場所に供給ないし添加することができる。なお、プロセス中に添加された水酸化カリウムは酢酸とも反応して酢酸カリウムを生じさせる。

[0157] 蒸留塔5は、第2蒸留工程を行うためのユニットであり、本実施形態ではいわゆる脱水塔に位置付けられる。第2蒸留工程は、蒸留塔5に連続的に導入される第1酢酸流を蒸留処理して酢酸を更に精製するための工程である。

[0158] 蒸留塔5は、例えば、棚段塔及び充填塔などの精留塔よりなる。蒸留塔5として棚段塔を採用する場合、その理論段は例えば5～50段であり、還流

比は理論段数に応じて例えば0.2～3000である。第2蒸留工程にある蒸留塔5の内部において、塔頂圧力は例えば150～250kPaGに設定され、塔底圧力は、塔頂圧力より高く、例えば160～290kPaGに設定される。第2蒸留工程にある蒸留塔5の内部において、塔頂温度は、例えば、設定塔頂圧力での水の沸点より高く且つ酢酸の沸点より低い温度であって130～160℃に設定され、塔底温度は、例えば、設定塔底圧力での酢酸の沸点以上の温度であって150～175℃に設定される。

[0159] 蒸留塔5の塔頂部からは、オーバーヘッド流としての蒸気がライン33に連続的に抜き取られる。蒸留塔5の塔底部からは、缶出液がライン34に連続的に抜き取られる。5bはリボイラーである。蒸留塔5における塔頂部と塔底部との間の高さ位置から、側流（液体又は気体）がライン34に連続的に抜き取られてもよい。

[0160] 蒸留塔5の塔頂部から抜き取られる蒸気は、酢酸よりも沸点の低い成分（低沸点成分）を蒸留塔5からの上記の缶出液と比較して多く含み、例えば、ヨウ化メチル、ヨウ化水素、水、酢酸メチル、酢酸、ジメチルエーテル、メタノール、アセトアルデヒド、及びギ酸などを含む。このような蒸気は、ライン33を通じてコンデンサ5aへと連続的に導入される。

[0161] コンデンサ5aは、蒸留塔5からの蒸気を、冷却して部分的に凝縮させることによって凝縮分とガス分とに分ける。凝縮分は、例えば水及び酢酸などを含む。凝縮分の一部は、コンデンサ5aからライン35を通じて蒸留塔5へと連続的に還流される。凝縮分の他の一部は、コンデンサ5aからライン35, 36, 23を通じて反応槽1へと連続的に導入され、リサイクルされる。また、コンデンサ5aで生じるガス分は、例えば一酸化炭素、水素、メタン、二酸化炭素、窒素、酸素、ヨウ化メチル、ヨウ化水素、水、酢酸メチル、酢酸、ジメチルエーテル、メタノール、アセトアルデヒド、及びギ酸などを含み、コンデンサ5aからライン37, 15を通じてスクラバーシステム8へと供給される。なお、上述したように、コンデンサ5aからのガス分はライン15に合流せずにスクラバーシステム8に供給されてもよい。スク

ラバーシステム 8 に至ったガス分中のヨウ化水素は、スクラバーシステム 8 にて吸収液に吸収され、吸収液中のヨウ化水素とメタノール又は酢酸メチルとの反応によってヨウ化メチルが生じ、そして、当該ヨウ化メチル等の有用成分を含有する液分（蒸留塔 8 4 塔頂からのオーバーヘッド流）がスクラバーシステム 8 からリサイクルライン 4 8, 2 3 を通じて反応槽 1 へとリサイクルされて再利用される。

[0162] 蒸留塔 5 の塔底部から抜き取られる缶出液（あるいは側流）は、酢酸よりも沸点の高い成分（高沸点成分）を蒸留塔 5 からの上記のオーバーヘッド流と比較して多く含み、例えば、無水酢酸、プロピオン酸、酢酸塩、及びヨウ化カリウムや腐食金属等由来のヨウ化金属塩等のヨウ化物塩、並びに、飛沫同伴の上述の触媒や助触媒などを含む。上記酢酸塩は、例えば、ライン 2 7 等に水酸化カリウム等のアルカリを供給した場合に形成される酢酸カリウムなどの酢酸金属塩が挙げられる。また、この酢酸製造装置の構成部材の内壁で生じて遊離した金属などの腐食金属等と酢酸とで形成される酢酸金属塩も挙げられる。上記ヨウ化物塩は、例えば、ライン 2 7 等に水酸化カリウム等のアルカリを供給した場合に形成されるヨウ化カリウムが挙げられる。この缶出液には酢酸も含まれる。このような缶出液は、ライン 3 4 を通じて、第 2 酢酸流をなして次の蒸留塔 6 に連続的に導入されることとなる。また、蒸留塔 5 の塔底部から抜き取られる缶出液（あるいは側流）は、上記腐食金属等、及び腐食性ヨウ素に由来するヨウ素と当該腐食金属等との化合物（ヨウ化物塩）も含む。このような缶出液は、本実施形態では酢酸製造装置外に排出される。

[0163] 第 2 酢酸流は、蒸留塔 5 に連続的に導入される第 1 酢酸流よりも酢酸が富化されている。すなわち、第 2 酢酸流の酢酸濃度は第 1 酢酸流の酢酸濃度よりも高い。第 2 酢酸流の酢酸濃度は、第 1 酢酸流の酢酸濃度より高い限りにおいて、例えば 99.1 ~ 99.99 質量%である。また、第 2 酢酸流は、上記のように、酢酸に加えて、例えば、プロピオン酸、ヨウ化水素などを含みうる。本実施形態では、側流を抜き取る場合、蒸留塔 5 からの側流の抜き

取り位置は、蒸留塔 5 の高さ方向において、蒸留塔 5 への第 1 酢酸流の導入位置よりも低い。

[0164] ライン 3 4 を通流する第 2 酢酸流に、ライン 5 6（水酸化カリウム導入ライン）を通じて、水酸化カリウムを供給ないし添加することができる。水酸化カリウムは、例えば水溶液等の溶液として供給ないし添加できる。第 2 酢酸流に対する水酸化カリウムの供給ないし添加によって第 2 酢酸流中のヨウ化水素を減少できる。具体的には、ヨウ化水素は水酸化カリウムと反応してヨウ化カリウムと水が生じる。そのことによって、ヨウ化水素に起因する蒸留塔等の装置の腐食を低減できる。

[0165] 蒸留塔 6 は、第 3 蒸留工程を行うためのユニットであり、本実施形態ではいわゆる脱高沸塔に位置付けられる。第 3 蒸留工程は、蒸留塔 6 に連続的に導入される第 2 酢酸流を精製処理して酢酸を更に精製するための工程である。

[0166] 蒸留塔 6 は、例えば、棚段塔及び充填塔などの精留塔よりなる。蒸留塔 6 として棚段塔を採用する場合、その理論段は例えば 5 ～ 5 0 段であり、還流比は理論段数に応じて例えば 0. 2 ～ 3 0 0 0 である。第 3 蒸留工程にある蒸留塔 6 の内部において、塔頂圧力は例えば $-100 \sim 150 \text{ kPaG}$ に設定され、塔底圧力は、塔頂圧力より高く、例えば $-90 \sim 180 \text{ kPaG}$ に設定される。第 3 蒸留工程にある蒸留塔 6 の内部において、塔頂温度は、例えば、設定塔頂圧力での水の沸点より高く且つ酢酸の沸点より低い温度であって $50 \sim 150^\circ\text{C}$ に設定され、塔底温度は、例えば、設定塔底圧力での酢酸の沸点より高い温度であって $70 \sim 160^\circ\text{C}$ に設定される。

[0167] 蒸留塔 6 の塔頂部からは、オーバーヘッド流としての蒸気がライン 3 8 に連続的に抜き取られる。蒸留塔 6 の塔底部からは、缶出液がライン 3 9 に連続的に抜き取られる。6 b はリボイラーである。蒸留塔 6 における塔頂部と塔底部との間の高さ位置からは、側流（液体又は気体）がライン 4 6 に連続的に抜き取られる。蒸留塔 6 の高さ方向において、蒸留塔 6 に対するライン 4 6 の連結位置は、図示されているように、蒸留塔 6 に対するライン 3 4 の

連結位置より上方であってもよいが、蒸留塔 6 に対するライン 3 4 の連結位置より下方であってもよいし、蒸留塔 6 に対するライン 3 4 の連結位置と同じであってもよい。

[0168] 蒸留塔 6 の塔頂部から抜き取られる蒸気は、酢酸よりも沸点の低い成分（低沸点成分）を蒸留塔 6 からの上記の缶出液と比較して多く含み、酢酸のほか、例えば、ヨウ化メチル、ヨウ化水素、水、酢酸メチル、ジメチルエーテル、メタノール、及びギ酸などを含む。このような蒸気は、ライン 3 8 を通じてコンデンサ 6 a へと連続的に導入される。

[0169] コンデンサ 6 a は、蒸留塔 6 からの蒸気を、冷却して部分的に凝縮させることによって凝縮分とガス分とに分ける。凝縮分は、酢酸のほか、例えば、ヨウ化メチル、ヨウ化水素、水、酢酸メチル、ジメチルエーテル、メタノール、及びギ酸などを含む。凝縮分の少なくとも一部については、コンデンサ 6 a からライン 4 0 を通じて蒸留塔 6 へと連続的に還流される。凝縮分の一部（留出分）については、コンデンサ 6 a からライン 4 0, 4 1, 4 2 を通じて、蒸留塔 5 へと導入される前のライン 2 7 中の第 1 酢酸流へとリサイクルすることが可能である。これと共に或はこれに代えて、凝縮分の一部（留出分）については、コンデンサ 6 a からライン 4 0, 4 1, 4 3 を通じて、蒸留塔 3 へと導入される前のライン 2 1 中の蒸気流へとリサイクルすることが可能である。

[0170] また、凝縮分の一部（留出分）については、コンデンサ 6 a からライン 4 0, 4 4, 2 3 を通じて、反応槽 1 へリサイクルしてもよい。さらに、コンデンサ 6 a からの留出分の一部については、上述したように、スクラバーシステム 8 へと供給して当該システム内で吸収液として使用することが可能である。スクラバーシステム 8 では、有用分を吸収した後のガス分は装置外に排出され、そして、有用成分を含む液分（蒸留塔 8 4 塔頂からのオーバーヘッド流）がスクラバーシステム 8 からリサイクルライン 4 8, 2 3 を通じて反応槽 1 へと導入ないしリサイクルされて再利用される。加えて、コンデンサ 6 a からの留出分の一部については、装置内で稼働する各種ポンプ（図示

略)へと図外のラインを通じて導いて当該ポンプのシール液として使用してもよい。更に加えて、コンデンサ6 aからの留出分の一部については、ライン40に付設される抜き取りラインを通じて、定常的に装置外へ抜き取ってもよいし、非定常的に必要時において装置外へ抜き取ってもよい。

[0171] 凝縮分の一部(留出分)が蒸留塔6での蒸留処理系から除かれる場合、その留出分量(留出量)は、コンデンサ6 aで生じる凝縮液の例えば0.01~30質量%であり、好ましくは0.1~10質量%、より好ましくは0.3~5質量%、より好ましくは0.5~3質量%である。一方、コンデンサ6 aで生じるガス分は、例えば、一酸化炭素、水素、メタン、二酸化炭素、窒素、酸素、ヨウ化メチル、ヨウ化水素、水、酢酸メチル、酢酸、ジメチルエーテル、メタノール、アセトアルデヒド、及びギ酸などを含み、コンデンサ6 aからライン45, 15を通じてスクラバーシステム8へと供給される。なお、上述したように、コンデンサ6 aからのガス分はライン15に合流せずにスクラバーシステム8に供給されてもよい。

[0172] 蒸留塔6の塔底部からライン39を通じて抜き取られる缶出液は、酢酸よりも沸点の高い成分(高沸点成分)を蒸留塔6からのオーバーヘッド流と比較して多く含み、例えば酢酸塩、無水酢酸、プロピオン酸などを含む。上記酢酸塩は、例えば、ライン34等に水酸化カリウム等のアルカリを供給した場合に形成される酢酸カリウムが挙げられる。また、この酢酸製造装置の構成部材の内壁で生じて遊離した金属などの腐食金属等と酢酸とで形成される酢酸金属塩も挙げられる。蒸留塔6の塔底部からライン39を通じて抜き取られる缶出液は、さらに、上記腐食金属等、及び腐食性ヨウ素に由来するヨウ素と当該腐食金属等との化合物も含む。このような缶出液は、本実施形態では酢酸製造装置外に排出される。

[0173] 蒸留塔6からライン46に連続的に抜き取られる側流は、第3酢酸流として、次のイオン交換樹脂塔7に連続的に導入されることとなる。この第3酢酸流は、蒸留塔6に連続的に導入される第2酢酸流よりも酢酸が富化されている。すなわち、第3酢酸流の酢酸濃度は第2酢酸流の酢酸濃度よりも高い

。第3酢酸流の酢酸濃度は、第2酢酸流の酢酸濃度より高い限りにおいて、例えば99.8～99.999質量%である。本実施形態では、蒸留塔6からの側流の抜き取り位置は、蒸留塔6の高さ方向において、蒸留塔6への第2酢酸流の導入位置よりも高い。他の実施形態では、蒸留塔6からの側流の抜き取り位置は、蒸留塔6の高さ方向において、蒸留塔6への第2酢酸流の導入位置と同じかそれよりも低い。なお、蒸留塔6は、単蒸留器（蒸発器）でも代用可能であり、また、蒸留塔5で不純物除去を充分に行えば、蒸留塔6は省略できる。

[0174] イオン交換樹脂塔7は、吸着除去工程を行うための精製ユニットである。この吸着除去工程は、イオン交換樹脂塔7に連続的に導入される第3酢酸流に微量含まれる主にヨウ化アルキル（例えば、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピル、ヨウ化ブチル、ヨウ化ヘキシル、ヨウ化デシルなど）を吸着除去して酢酸を更に精製するための工程である。

[0175] イオン交換樹脂塔7においては、ヨウ化アルキルに対する吸着能を有するイオン交換樹脂が塔内に充填されてイオン交換樹脂床をなす。そのようなイオン交換樹脂としては、例えば、交換基であるスルホン酸基、カルボキシル基、ホスホン酸基等における脱離性のプロトンの一部が銀や銅などの金属で置換された陽イオン交換樹脂が挙げられる。吸着除去工程では、例えばこのようなイオン交換樹脂が充填されたイオン交換樹脂塔7の内部を第3酢酸流（液体）が通流し、その通流過程において、第3酢酸流中のヨウ化アルキル等の不純物がイオン交換樹脂に吸着されて第3酢酸流から除去される。吸着除去工程にあるイオン交換樹脂塔7において、内部温度は例えば18～100℃であり、酢酸流の通液速度〔樹脂容積1 m³当たりの酢酸処理量（m³/h）〕は、例えば3～15 m³/h・m³（樹脂容積）である。

[0176] イオン交換樹脂塔7の下端部からライン47へと第4酢酸流が連続的に導出される。第4酢酸流の酢酸濃度は第3酢酸流の酢酸濃度よりも高い。すなわち、第4酢酸流は、イオン交換樹脂塔7に連続的に導入される第3酢酸流よりも酢酸が富化されている。第4酢酸流の酢酸濃度は、第3酢酸流の酢酸

濃度より高い限りにおいて例えば99.9～99.999質量%又はそれ以上である。本製造方法においては、この第4酢酸流を図外の製品タンクに貯留することができる。

[0177] この酢酸製造装置においては、イオン交換樹脂塔7からの上記の第4酢酸流を更に精製するための精製ユニットとして、蒸留塔であるいわゆる製品塔ないし仕上塔が設けられてもよい。そのような製品塔が設けられる場合、当該製品塔は、例えば、棚段塔及び充填塔などの精留塔よりなる。製品塔として棚段塔を採用する場合、その理論段は例えば5～50段であり、還流比は理論段数に応じて例えば0.5～3000である。精製工程にある製品塔の内部において、塔頂圧力は例えば-195～-150kPaGに設定され、塔底圧力は、塔頂圧力より高く、例えば-190～-180kPaGに設定される。製品塔の内部において、塔頂温度は、例えば、設定塔頂圧力での水の沸点より高く且つ酢酸の沸点より低い温度であって50～150℃に設定され、塔底温度は、例えば、設定塔底圧力での酢酸の沸点より高い温度であって70～160℃に設定される。なお、製品塔ないし仕上塔は、単蒸留器（蒸発器）でも代用可能である。

[0178] 製品塔を設ける場合、イオン交換樹脂塔7からの第4酢酸流（液体）の全部または一部が、製品塔に対して連続的に導入される。そのような製品塔の塔頂部からは、微量の低沸点成分（例えば、ヨウ化メチル、水、酢酸メチル、ジメチルエーテル、クロトンアルデヒド、アセトアルデヒド、及びギ酸など）を含むオーバーヘッド流としての蒸気が連続的に抜き取られる。この蒸気は、所定のコンデンサにて凝縮分とガス分とに分けられる。

[0179] 凝縮分の一部は製品塔へと連続的に還流され、凝縮分の一部は反応槽1へとリサイクルされるか、系外に廃棄されるか、あるいはその両方であってもよく、ガス分はスクラバーシステム8へと供給される。製品塔の塔底部からは、微量の高沸点成分を含む缶出液が連続的に抜き取られ、この缶出液は、例えば蒸留塔6へ導入される前のライン34中の第2酢酸流へとリサイクルされる。製品塔における塔頂部と塔底部との間の高さ位置からは、側流

(液体) が第5酢酸流として連続的に抜き取られる。製品塔からの側流の抜き取り位置は、製品塔の高さ方向において、例えば、製品塔への第4酢酸流の導入位置よりも低い。

[0180] 第5酢酸流は、製品塔に連続的に導入される第4酢酸流よりも酢酸が富化されている。すなわち、第5酢酸流の酢酸濃度は第4酢酸流の酢酸濃度よりも高い。第5酢酸流の酢酸濃度は、第4酢酸流の酢酸濃度より高い限りにおいて例えば99.9～99.999質量%又はそれ以上である。この第5酢酸流は、例えば、図外の製品タンクに貯留される。なお、イオン交換樹脂塔7は、蒸留塔6の下流に設置する代わりに（又はそれに加えて）、製品塔の下流に設置し、製品塔出の酢酸流を処理してもよい。

実施例

[0181] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、%、ppm、ppbはすべて質量基準である。また、ヨウ化水素濃度は、減算法により求めた値である。

[0182] 比較例1

図9(a)に示すスクラバーシステムを用いて実験を行った。高圧仕込ガス(1)及び低圧仕込ガス(5)を、それぞれ、高圧吸収塔A(段数;理論段5段)及び低圧吸収塔B(段数;理論段5段)に仕込み、両吸収塔の塔頂から循環酢酸を導入して、分散板で吸収塔上部から酢酸を散布させ、ヨウ素化合物を含む凝縮性ガスを吸収させ、吸収工程を行い、吸収塔缶出から吸収液を抜き取った。高圧吸収塔A塔頂からの高圧オフガス(3)及び低圧吸収塔B塔頂からの低圧オフガス(7)は合流して系外排出させた。高圧吸収塔A缶出液(4)と低圧吸収塔B缶出液(8)を合流させて得た仕込液(9)を、放散工程を行う蒸留塔C(段数;理論段5段)の中央部(上理論段2.5段、下理論段2.5段)に仕込み、蒸留塔Cで蒸気加熱して、酢酸以外の低沸成分を塔頂に濃縮してオーバーヘッド流(10)を得、これを還流比(還流量/留出量)1で留出させ反応槽にリサイクルした。この際の蒸気使用

量を100とする。蒸留塔C缶出から放散後の酢酸(11)を抜き取り、冷却し、新しい酢酸(12)を補給後、循環して高圧吸収塔及び低圧吸収塔の吸収液(2)、(6)として使用した。なお、2本の吸収塔及び蒸留塔には、それぞれ、スルーザーケムテック社製の規則充填物「メラパック250X」を使用した。本実験では蒸留塔缶出液の系外への抜き取りは行わなかった。蒸留塔缶出液中のヨウ化水素濃度は15質量ppmであった。また、上記(1)～(11)における流量及び各種成分の濃度を表1に示す。

[0183] なお、表に示す「AD」はアセトアルデヒド、「MeI」はヨウ化メチル、「MA」は酢酸メチル、「AC」は酢酸、「PA」はプロピオン酸をそれぞれ示す。また、表中の「-」は、各表に示す濃度測定を行わなかった成分や、その成分について濃度測定を行わなかったことを示す。なお、「その他」には、各表に示す濃度測定を行わなかった成分や、メタノール、ジメチルエーテル、アルカン、クロトンアルデヒド等の過マンガン酸カリウム試験値(過マンガン酸タイム)を悪化させる物質、有機ヨウ素化合物などが含まれる場合がある。

[0184] 蒸留塔C塔底液中に金属製テストピースを入れ、147℃で上記実験を連続して500時間実施し、実験終了後、テストピースを取り出して質量変化により厚みの年間減速速度として腐食性を評価した。テストピースは、ジルコニウム(Zr)、ニッケル基合金であるハステロイB2(小田鋼機株式会社製「HB2」)、ニッケル基合金であるハステロイC(小田鋼機株式会社製「HC276」)、及びステンレス鋼であるSUS316(ウメトク株式会社製「SUS316」)の各種材質テストピース(サイズ:36mm×25mm×2.5mm)を使用した。表5に示すように、完全耐食を示す0.05mm/Y未満はジルコニウムのみであり、ハステロイ以下の低級材質は使用できないことが分かる。なお、実験中、低温領域の高圧吸収塔A及び低圧吸収塔Bの塔底にも、上記テストピースに加え、同サイズのSUS304(ウメトク株式会社製)を使用して評価したが、いずれも完全耐食を示す0.05mm/Y未満であり、問題なかった。

[0185] [表1]

表 1

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	
高圧 仕込ガス	高圧 塔吸収液	高圧 オフガス	高圧 塔仕込液	低圧 仕込ガス	低圧 塔吸収液	低圧 オフガス	低圧 塔仕込液	低圧 塔仕込液	蒸留塔 仕込液	蒸留塔 留出	蒸留塔 缶出液	
流量	質量部	1.2	18.6	0.9	18.9	16.0	74.6	9.5	81.1	100.0	11.1	88.9
H ₂	質量%	0.3	-	0.4	-	0.5	-	0.8	0.0	0.0	0.0	-
CO	質量%	67.1	-	86.2	-	42.2	-	71.2	0.0	0.0	0.0	-
CO ₂	質量%	0.9	-	1.2	-	4.7	-	8.0	0.0	0.0	0.0	-
CH ₄	質量%	3.0	-	3.9	-	5.3	-	9.0	0.0	0.0	0.0	-
N ₂	質量%	4.8	-	6.1	-	5.7	-	9.6	0.0	0.0	0.0	-
AD	質量%	0.3	-	-	0.0	0.1	-	-	0.0	0.0	0.2	-
MeI	質量%	21.4	0.0	-	1.4	37.3	0.0	-	7.3	6.2	56.1	-
MMA	質量%	-	-	-	-	1.9	-	-	0.4	0.3	2.8	-
H ₂ O	質量%	0.1	0.3	-	0.3	0.1	0.3	-	0.3	0.3	0.2	0.3
AC	質量%	0.1	99.0	0.1	97.6	0.0	99.0	0.0	91.0	92.3	38.4	99.0
PA	質量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HI	質量%	0.0111	0.0014	0.0029	0.0020	0.0084	0.0014	0.0028	0.0026	0.0025	0.0106	0.0015
その他	質量%	2.0	0.8	2.1	0.8	2.1	0.8	1.4	1.0	0.9	2.3	0.8
合計	質量%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
温度	℃	26.0	28.8	35.9	33.2	14.8	23.5	24.0	32.4	24.0	24.0	146.6
圧力	kPaG	2760	2800	2750	2750	128	122	122	123	122	119	133

[0186] 比較例 2

高圧吸収塔 A での吸収工程を行わなかったこと以外は比較例 1 と同様にして実験を行った。放散工程における蒸留塔での蒸気量は 90 であった。なお、上記 (5) ~ (11) における流量及び各種成分の濃度を表 2 に示す。また、腐食性試験の結果を表 5 に示す。

[0187]

[表2]

表2

	(5) 低圧 仕込ガス	(6) 低圧吸収 塔吸収液	(7) 低圧 オフガス	(8) 低圧吸収 塔缶出液	(9) 蒸留塔 仕込液	(10) 蒸留塔 留出	(11) 蒸留塔 缶出液
流量 質量部	19.5	92.0	11.6	100.0	100.0	13.2	86.8
H ₂ 質量%	0.5	—	0.8	0.0	0.0	0.0	—
CO 質量%	42.2	—	71.2	0.0	0.0	0.0	—
CO ₂ 質量%	4.7	—	8.0	0.0	0.0	0.0	—
CH ₄ 質量%	5.3	—	9.0	0.0	0.0	0.0	—
N ₂ 質量%	5.7	—	9.6	0.0	0.0	0.0	—
AD 質量%	0.1	—	—	0.0	0.0	0.2	—
MeI 質量%	37.3	0.0	—	7.3	7.3	55.1	—
MA 質量%	1.9	—	—	0.4	0.4	2.9	—
H ₂ O 質量%	0.1	0.3	—	0.2	0.2	0.2	0.1
AC 質量%	0.0	99.0	0.0	91.0	91.0	39.3	98.9
PA 質量%	—	—	—	—	—	—	—
HI 質量%	0.0084	0.0014	0.0028	0.0029	0.0029	0.0099	0.0019
その他 質量%	2.1	0.8	1.4	1.1	1.1	2.3	0.9
合計 質量%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
温度 °C	14.8	23.5	24.0	32.4	24.0	24.0	146.8
圧力 kPaG	128	122	122	123	122	119	133

[0188] 実施例 1

図9 (b) に示すスクラバーシステムを用いて実験を行った。高圧仕込ガス (1) 及び低圧仕込ガス (5) を、それぞれ、高圧吸収塔 A (段数; 理論段 5 段) 及び低圧吸収塔 B (段数; 理論段 5 段) に仕込み、両吸収塔の塔頂から循環水を導入して、分散板で吸収塔上部から水を散布させ、ヨウ素化合物を含む凝縮性ガスを吸収させ、第 1 吸収工程を行い、吸収塔缶出から吸収液 (4), (8) を抜き取った。抜き取られた両吸収塔缶出からの吸収液 (4), (8) を合流させた後に当該吸収液から一部を抜き取り (9)、冷却し、新しい水 (10) を補給して得た吸収液 (11) を循環して高圧吸収塔 A 及び低圧吸収塔 B の吸収液 (2)、(6) として使用した。なお、抜き取った一部の吸収液は、脱低沸塔からのオーバーヘッド流凝縮液を貯留するためのデカンタを経由して反応槽にリサイクルした。高圧吸収塔 A 塔頂からの高圧オフガス (3) 及び低圧吸収塔 B 塔頂からの低圧オフガス (7) を合流させて低圧吸収塔 D (段数; 理論段 5 段) 底部に仕込み (12)、低圧吸収塔 D の塔頂から循環酢酸を導入して、分散板で吸収塔上部から散布させ、ヨウ素化合物を含む凝縮性ガスを吸収させ、第 2 吸収工程を行い、吸収塔缶出

から吸収液（１５）を抜き取った。低圧吸収塔Ｄ塔頂からのオフガス（１４）は系外排出させた。低圧吸収塔Ｄ缶出液（１５）を、放散工程を行う蒸留塔Ｃ（段数；理論段５段）の中央部（上理論段２．５段、下理論段２．５段）に仕込み、蒸留塔で蒸気加熱して、酢酸以外の低沸成分を塔頂に濃縮してオーバーヘッド流（１６）を得、これを還流比（還流量／留出量）１で留出させ反応槽にリサイクルした。この際の蒸気使用量は１００であった。蒸留塔缶出から放散後の主に酢酸を含む溶液（１７）を抜き取り、冷却し、新しい酢酸（１８）を補給後、循環して低圧吸収塔Ｄの吸収液（１３）として使用した。なお、３本の吸収塔及び蒸留塔には、それぞれ、スルーザーケムテック社製の規則充填物「メラパック２５０Ｘ」を使用した。本実験では蒸留塔Ｃ缶出液の系外への抜き取りは行わなかった。蒸留塔缶出液中のヨウ化水素濃度は検出限界未満であった。また、上記（１）～（９）及び（１１）～（１７）における流量及び各種成分の濃度を表３に示す。

[0189]

[表3]

表3

	(1) 高圧 仕込ガス	(2) 高圧吸収 塔吸収液	(3) 高圧 オフガス	(4) 高圧吸収 塔仕込液	(5) 低圧 仕込ガス	(6) 低圧吸収 塔吸収液	(7) 低圧 オフガス	(8) 低圧吸収 塔仕込液	(4)と(8)の 合流液	(9) 第1吸収 塔仕込液	(11) 第1吸収 塔循環液	(12) 第2吸収 塔仕込液	(13) 第2吸収 塔剤	(14) 第2吸収 塔オフガス	(15) 第2吸収 塔仕込液	(16) 第2吸収 塔仕込液	(17) 第2吸収 塔仕込液
流量	1.2	35.8	1.5	35.5	16.0	143.1	15.7	143.4	178.9	1.0	178.9	17.2	94.7	10.5	101.3	15.1	86.2
H ₂	0.3	-	0.2	-	0.5	-	0.5	-	-	-	-	0.5	-	0.8	0.0	0.0	-
CO	67.1	-	53.4	-	42.2	-	43.1	-	-	-	-	44.0	-	72.0	0.0	0.0	-
CO ₂	0.9	-	0.7	-	4.7	-	4.8	-	-	-	-	4.5	-	7.3	0.0	0.0	-
CH ₄	3.0	-	2.4	-	5.3	-	5.4	-	-	-	-	5.2	-	8.4	0.0	0.0	-
N ₂	4.8	-	3.8	-	5.7	-	5.8	-	-	-	-	5.6	-	9.2	0.0	0.0	-
AD	0.3	-	0.2	-	0.1	-	0.1	-	-	-	-	0.2	-	0.0	0.0	0.2	-
MeI	21.4	0.6	16.9	0.6	37.3	0.6	38.0	0.6	0.6	0.6	0.6	36.2	0.0	0.0	6.1	41.2	-
MA	-	0.3	1.3	0.3	1.9	0.3	1.8	0.3	0.3	0.3	0.3	1.8	-	0.0	0.3	2.0	-
H ₂ O	0.1	97.9	1.0	98.7	0.1	97.9	0.0	97.9	97.9	97.9	97.9	0.1	0.2	0.0	0.2	0.2	0.2
AC	0.1	0.2	0.0	0.2	0.0	0.2	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	99.1	0.0	92.6	55.7	99.0
PA	-	-	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0	-	0.0	-	-	-
HI	0.0111	0.1423	0.0001	0.1440	0.0084	0.1423	0.0001	0.1429	0.1431	0.1431	0.1423	0.0001	-	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000
その他	2.0	0.8	20.0	0.1	2.1	0.8	0.3	1.0	0.9	0.9	0.8	2.0	0.7	2.2	0.8	0.8	0.7
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
温度	25.8	28.6	35.5	33.0	14.2	23.2	23.9	32.2	25.1	23.7	32.1	25.0	33.2	31.8	32.9	32.9	146.5
圧力	2750	2990	2740	2740	127	121	121	122	121	121	121	121	121	119	123	119	133

[0190] 蒸留塔C塔底液中に金属製テストピースを入れ、比較例1と同様にして腐食性試験を行った。表5に示すように、完全耐食を示す0.05mm/Y未満はジルコニウムの他にHC276が加わり、本発明によりジルコニウム以外のハステロイ以下の低級材質を使用できることを確認した。なお、実験中、低温領域の高圧吸収塔A及び低圧吸収塔Bの塔底にも、上記テストピースに加え、同サイズのSUS304（ウメトク株式会社製）を使用して評価したが、いずれも完全耐食を示す0.05mm/Y未満であり、問題なかった。

[0191] 実施例2

高圧吸収塔Aでの吸収工程を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして実験を行った。放散工程における蒸留塔での蒸気量は90であった。なお、上記(5)～(9)及び(11)～(17)における流量及び各種成分の濃度を表4に示す。また、腐食性試験の結果を表5に示す。

[0192]

[表4]

表4

	(5) 低圧 仕込ガス	(6) 低圧吸収 塔	(7) 低圧 オフガス	(8) 低圧吸収 塔仕込液	(4)と(8)の 合流液	(9) 第1吸収 塔仕込液	(11) 第1吸収 塔循環液	(12) 第2吸収 塔仕込液	(13) 第2吸収 塔	(14) 第2吸収 塔	(15) 第2吸収 塔	(16) 蒸留塔 仕込液	(17) 蒸留塔 仕込液
流量	質量%	16.0	143.4	16.0	143.4	1.0	143.4	16.0	94.7	9.5	101.1	14.8	86.2
H ₂	質量%	0.5	-	0.5	-	-	-	0.5	-	0.8	0.0	0.0	-
CO	質量%	42.2	-	42.3	-	-	-	42.3	-	70.7	0.0	0.0	-
CO ₂	質量%	4.7	-	4.7	-	-	-	4.7	-	7.9	0.0	0.0	-
CH ₄	質量%	5.3	-	5.3	-	-	-	5.3	-	8.9	0.0	0.0	-
N ₂	質量%	5.7	-	5.7	-	-	-	5.7	-	9.5	0.0	0.0	-
AD	質量%	0.1	-	0.1	-	-	-	0.1	-	0.0	0.0	0.2	-
MeI	質量%	37.3	0.6	37.3	0.6	0.6	0.6	37.3	0.0	0.0	5.9	40.1	-
MA	質量%	1.9	0.3	1.9	0.3	0.3	0.3	1.9	-	0.0	0.3	2.1	-
H ₂ O	質量%	0.1	97.7	0.1	97.7	97.8	97.7	0.1	0.2	0.0	0.2	0.2	0.2
AC	質量%	0.0	0.2	0.0	0.2	0.1	0.2	0.0	99.1	0.0	92.8	56.7	99.0
PA	質量%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HI	質量%	0.0084	0.1281	0.0001	0.1290	0.1291	0.1281	0.0001	-	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000
その他	質量%	2.1	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	2.0	0.7	2.1	0.8	0.8	0.7
合計	質量%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
温度	°C	14.2	23.2	23.9	32.2	23.7	32.0	24.8	33.0	31.5	32.7	32.7	146.5
圧力	kPaG	127	121	121	122	121	121	121	135	119	123	119	133

[0193]

[表5]

表5

	腐食性評価結果							
	Zr		HB2		HC276		SUS316	
	mm/y	部分腐食	mm/y	部分腐食	mm/y	部分腐食	mm/y	部分腐食
比較例1	0.00	無し	0.06	有り	0.10	有り	0.35	有り
比較例2	0.00	無し	0.06	有り	0.11	有り	0.37	有り
実施例1	0.00	無し	0.02	無し	0.04	無し	0.11	無し
実施例2	0.00	無し	0.02	無し	0.04	無し	0.12	無し

※部分腐食は、ビード腐食、孔食、点食を含む

[0194] なお、一般的には、 $Zr > HB2 > HC > SUS$ の順で価格が低下する。

このことを考慮すると、材質の肉厚、更新頻度等により影響されるものの、腐食速度に基づいて、以下のような目安で、材質を選定することができる。

[0195] 腐食速度 0.05 mm/Y 以下：使用に適している

腐食速度 0.05 mm/Y 超 0.1 mm/Y 以下：使用可能なレベル

腐食速度 0.1 mm/Y 超 0.2 mm/Y 以下：条件によっては使用可能

腐食速度 0.2 mm/Y 超：使用には適さない

[0196] [結果の考察]

実施例1では、第1及び第2吸収工程において特定の成分を含み且つ異なる組成である吸収剤を用いることにより、高圧吸収塔及び低圧吸収塔における第1吸収工程ではヨウ化メチルを仕込ガスからほぼ吸収せずヨウ化水素のみを効率よく選択的に吸収し、一方で低圧吸収塔における第2吸収工程では仕込ガスからヨウ化メチルを効率よく吸収し、そして蒸留塔における放散工程では蒸留塔塔頂にヨウ化メチルが十分に濃縮され、缶出液からはヨウ化メチルは検出されなかった。その結果、実施例1では、ヨウ化水素を十分に回収でき、効率よくヨウ化メチルに富む溶液を分離取得でき、ヨウ化水素とヨウ化メチルを効率よく分離回収できた。さらに、第1吸収工程においてヨウ化水素を十分に回収することができたため、第2吸収工程を行う吸収塔及び放散工程を行う蒸留塔へのヨウ化水素の流入を抑制することができ、テストピースの腐食は起こりにくかった。実施例2のように第1吸収工程を行う吸収塔を1つとした場合であっても実施例1と同様の結果が得られた。

[0197] 一方、比較例1では、ヨウ化水素及びヨウ化メチルを含むオフガスを1段

階の吸収工程でしか処理していないため、ヨウ化水素及びヨウ化メチルのいずれか一方を選択的に回収することはできず、また蒸留塔における放散工程でも蒸留塔塔頂にはヨウ化水素とヨウ化メチルの両方が実施例 1 よりも多く含まれており、ヨウ化水素とヨウ化メチルを効率よく分離回収することはできなかった。さらに、第 1 吸収工程においてヨウ化水素を十分に回収することができなかったため、放散工程を行う蒸留塔へのヨウ化水素の流入を抑制できず、テストピースの腐食が起こりやすかった。

産業上の利用可能性

[0198] 本発明の酢酸の製造方法によれば、メタノール法カルボニル化プロセス（メタノール法酢酸プロセス）により酢酸を工業的に製造することができる。

符号の説明

- [0199]
- 1 反応槽
 - 2 蒸発槽
 - 3, 5, 6 蒸留塔
 - 4 デカンタ
 - 7 イオン交換樹脂塔
 - 8 スクラバーシステム
 - 9 アセトアルデヒド分離除去システム
 - 16 反応混合物供給ライン
 - 17 蒸気流排出ライン
 - 18, 19 残液流リサイクルライン
 - 54 一酸化炭素含有ガス導入ライン
 - 55, 56 水酸化カリウム導入ライン
 - 57 触媒循環ポンプ
 - 81, 82, 83 吸収塔
 - 84 蒸留塔（放散塔）
 - 91 蒸留塔（第 1 脱アセトアルデヒド塔）
 - 92 抽出塔

- 9 3 蒸留塔（第2脱アセトアルデヒド塔）
- 9 4 蒸留塔（抽出蒸留塔）
- 9 5 デカンタ
- 9 6 デカンタ
- 9 7 蒸留塔（脱アセトアルデヒド塔）
- 9 8 蒸留塔（抽出蒸留塔）
- 9 9 デカンタ
- 2 0 0 チムニートレイ

請求の範囲

[請求項1]

酢酸の製造プロセスにおいて、プロセス内で発生するオフガスの少なくとも一部を吸収塔に供給し、炭素数2以上のアルコール、炭素数3以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、水、及びアルカリ性水溶液からなる群より選択される1以上の液体を含む第1吸収剤と接触させて前記オフガス中のヨウ素化合物を前記第1吸収剤に吸収させ、前記オフガスよりもヨウ素化合物濃度が低減された第1ガス分と前記第1吸収剤及びヨウ素化合物を含む第1溶液とに分離する第1吸収工程と、

前記第1ガス分を、吸収塔において、炭素数2以上のアルコール、炭素数3以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、水、アルカリ性水溶液、及び酢酸からなる群より選択される1以上の液体を含み且つ前記第1吸収剤とは組成の異なる第2吸収剤と接触させて前記第1ガス分中のヨウ素化合物を前記第2吸収剤に吸収させ、前記第1ガス分よりもヨウ素化合物濃度が低減された第2ガス分と前記第2吸収剤及びヨウ素化合物を含む第2溶液とに分離する第2吸収工程と、

を備えた酢酸の製造方法。

[請求項2]

金属触媒及びヨウ化メチルを含む触媒系、並びに、酢酸、酢酸メチル、水の存在下、メタノールと一酸化炭素とを反応槽で反応させて酢酸を生成させるカルボニル化反応工程と、

前記カルボニル化反応工程で得られた反応混合物を、1以上の蒸発槽及び／又は蒸留塔を用いて、金属触媒を含む流れと、酢酸に富む酢酸流と、前記酢酸流よりも低沸成分に富む流れとに分離する分離工程と、

を備えた酢酸の製造方法であって、

さらに、前記低沸成分に富む流れを凝縮して得られる凝縮液の少なくとも一部から、1以上の蒸留塔を用いてアセトアルデヒドを分離す

るアセトアルデヒド分離除去システムを備えていてもよく、

前記反応槽からの排出ガス、前記蒸発槽からの排出ガス、前記分離工程における蒸留塔からの排出ガス、及び前記アセトアルデヒド分離除去システムにおける蒸留塔からの排出ガスからなる群より選択される1以上のオフガスを吸収塔に供給し、炭素数2以上のアルコール、炭素数3以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、水、及びアルカリ性水溶液からなる群より選択される1以上の液体を含む第1吸収剤と接触させて前記オフガス中のヨウ素化合物を前記第1吸収剤に吸収させ、前記オフガスよりもヨウ素化合物濃度が低減された第1ガス分と前記第1吸収剤及びヨウ素化合物を含む第1溶液とに分離する第1吸収工程と、

前記第1ガス分を、吸収塔において、炭素数2以上のアルコール、炭素数3以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、水、アルカリ性水溶液、及び酢酸からなる群より選択される1以上の液体を含み且つ前記第1吸収剤とは組成の異なる第2吸収剤と接触させて前記第1ガス分中のヨウ素化合物を前記第2吸収剤に吸収させ、前記第1ガス分よりもヨウ素化合物濃度が低減された第2ガス分と前記第2吸収剤及びヨウ素化合物を含む第2溶液とに分離する第2吸収工程と、

を備えた酢酸の製造方法。

[請求項3] 前記第1吸収剤が水を含む請求項1又は2に記載の酢酸の製造方法。

[請求項4] 前記第2吸収剤が酢酸を含む請求項1～3のいずれか1項に記載の酢酸の製造方法。

[請求項5] 前記第1若しくは第2吸収剤中の水濃度が10質量ppm以上である請求項1～4のいずれか1項に記載の酢酸の製造方法。

[請求項6] 前記第1吸収剤及び第2吸収剤中の、一方における水濃度が10質

量 ppm 以上であり、他方における酢酸濃度が 10 質量 ppm 以上である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の酢酸の製造方法。

[請求項7] 前記第 2 溶液を蒸留に付して、ヨウ化メチルに富むオーバーヘッド流と、酢酸に富む缶出流とに分離する放散工程を有する、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の酢酸の製造方法。

[請求項8] 前記ヨウ化メチルに富むオーバーヘッド流を反応工程にリサイクルする請求項 7 に記載の酢酸の製造方法。

[請求項9] 前記放散工程を行う蒸留塔の仕込液中のヨウ化メチル濃度が 100 質量 ppm 以上である請求項 7 又は 8 に記載の酢酸の製造方法。

[請求項10] 前記放散工程を行う蒸留塔の仕込液中のヨウ化水素濃度が 100 質量 ppm 未満である請求項 7 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の酢酸の製造方法。

[請求項11] 金属触媒及びヨウ化メチルを含む触媒系、並びに、酢酸、酢酸メチル、水の存在下、メタノールと一酸化炭素とを反応槽で反応させて酢酸を生成させるカルボニル化反応工程と、

前記カルボニル化反応工程で得られた反応混合物を蒸発槽において蒸気流と残液流とに分離する蒸発工程と、

前記蒸気流を蒸留に付して、低沸成分に富むオーバーヘッド流と、酢酸に富む第 1 酢酸流とに分離する脱低沸工程と、

前記第 1 酢酸流を蒸留に付して、水に富むオーバーヘッド流と第 1 酢酸流よりも酢酸に富む第 2 酢酸流とに分離する脱水工程と、

を備えた酢酸の製造方法であって、

さらに、前記第 2 酢酸流を蒸留して、高沸成分に富む缶出流と、蒸留に付す前の酢酸流よりも酢酸が富化された第 3 酢酸流とに分離する脱高沸工程、及び／又は、

前記低沸成分に富む流れを凝縮して得られる凝縮液の少なくとも一部から、1 以上の蒸留塔を用いてアセトアルデヒドを分離するアセトアルデヒド分離除去システム

を備えていてもよく、

前記反応槽からの排出ガス、前記蒸発槽からの排出ガス、前記脱低沸工程における蒸留塔からの排出ガス、前記脱水工程における蒸留塔からの排出ガス、前記脱高沸工程における蒸留塔からの排出ガス、及び前記アセトアルデヒド分離除去システムにおける蒸留塔からの排出ガスからなる群より選択される1以上のオフガスを吸収塔に供給し、炭素数2以上のアルコール、炭素数3以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、水、及びアルカリ性水溶液からなる群より選択される1以上の液体を含む第1吸収剤と接触させて前記オフガス中のヨウ素化合物を前記第1吸収剤に吸収させ、前記オフガスよりもヨウ素化合物濃度が低減された第1ガス分と前記第1吸収剤及びヨウ素化合物を含む第1溶液とに分離する第1吸収工程と、

前記第1ガス分を、吸収塔において、炭素数2以上のアルコール、炭素数3以上のカルボン酸のエステル、カルボン酸と炭素数2以上のアルコールとのエステル、エーテル、ケトン、水、アルカリ性水溶液、及び酢酸からなる群より選択される1以上の液体を含み且つ前記第1吸収剤とは組成の異なる第2吸収剤と接触させて前記第1ガス分中のヨウ素化合物を前記第2吸収剤に吸収させ、前記第1ガス分よりもヨウ素化合物濃度が低減された第2ガス分と前記第2吸収剤及びヨウ素化合物を含む第2溶液とに分離する第2吸収工程と、

を備えた酢酸の製造方法。

[請求項12] 前記第1若しくは第2吸収剤中の水濃度が10質量ppm以上である請求項11に記載の酢酸の製造方法。

[請求項13] 前記第1吸収剤及び第2吸収剤中の、一方における水濃度が10質量ppm以上であり、他方における酢酸濃度が10質量ppm以上である請求項11又は12に記載の酢酸の製造方法。

[請求項14] 前記第1溶液を、前記反応槽、前記凝縮液を貯留するためのデカン

タ、前記脱水工程における蒸留塔、及び前記脱高沸工程における蒸留塔からなる群より選択される1以上の装置にリサイクルする請求項11～13のいずれか1項に記載の酢酸の製造方法。

[請求項15] 前記第2溶液を蒸留に付して、ヨウ化メチルに富むオーバーヘッド流と、酢酸に富む缶出流とに分離する放散工程を有する、請求項11～14のいずれか1項に記載の酢酸の製造方法。

[請求項16] 前記放散工程を行う蒸留塔の仕込液中のヨウ化メチル濃度が100質量ppm以上である請求項15に記載の酢酸の製造方法。

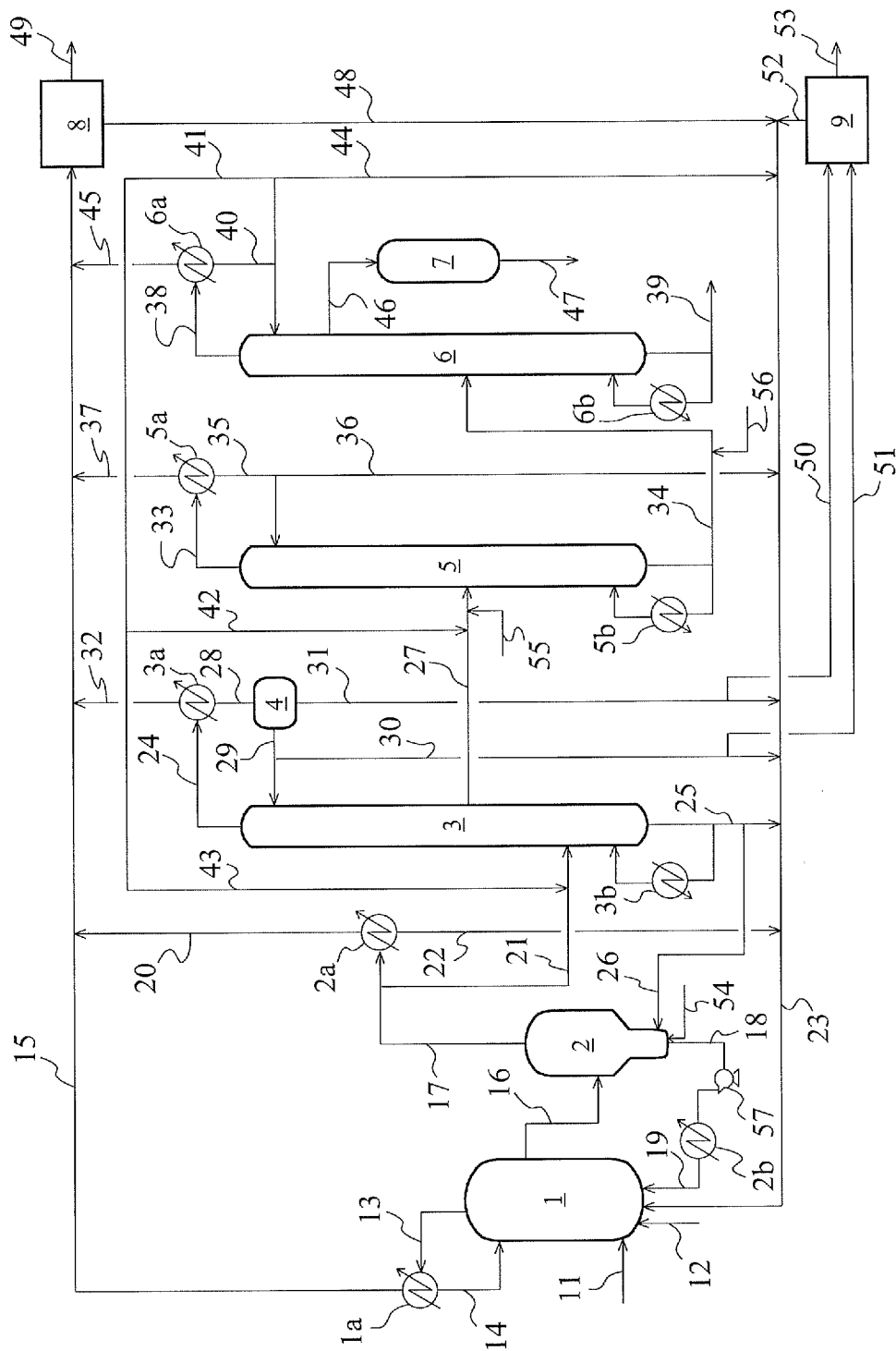
[請求項17] 前記放散工程を行う蒸留塔の仕込液中のヨウ化水素濃度が100質量ppm未満である請求項15又は16に記載の酢酸の製造方法。

[請求項18] 前記ヨウ化メチルに富むオーバーヘッド流を前記反応工程、蒸発工程、及び蒸留工程からなる群より選択される1以上の工程にリサイクルする請求項15～17のいずれか1項に記載の酢酸の製造方法。

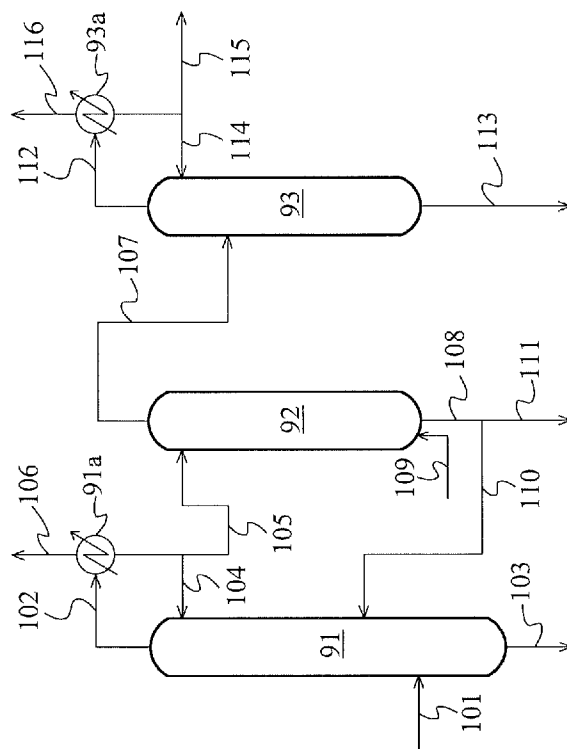
[請求項19] 前記酢酸に富む缶出流を、前記反応工程、前記蒸発工程、前記脱低沸工程、前記脱水工程、及び前記脱高沸工程からなる群より選択される1以上の工程にリサイクルする請求項15～18のいずれか1項に記載の酢酸の製造方法。

[請求項20] 前記第1吸収工程と前記第2吸収工程とを異なる吸収塔を用いて行う請求項1～19のいずれか1項に記載の酢酸の製造方法。

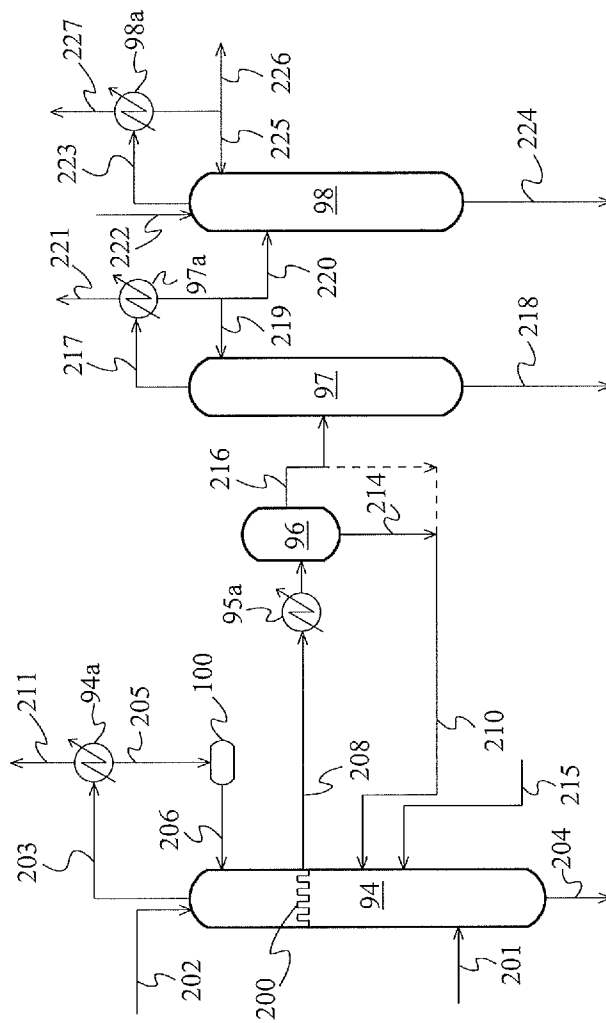
[図4]



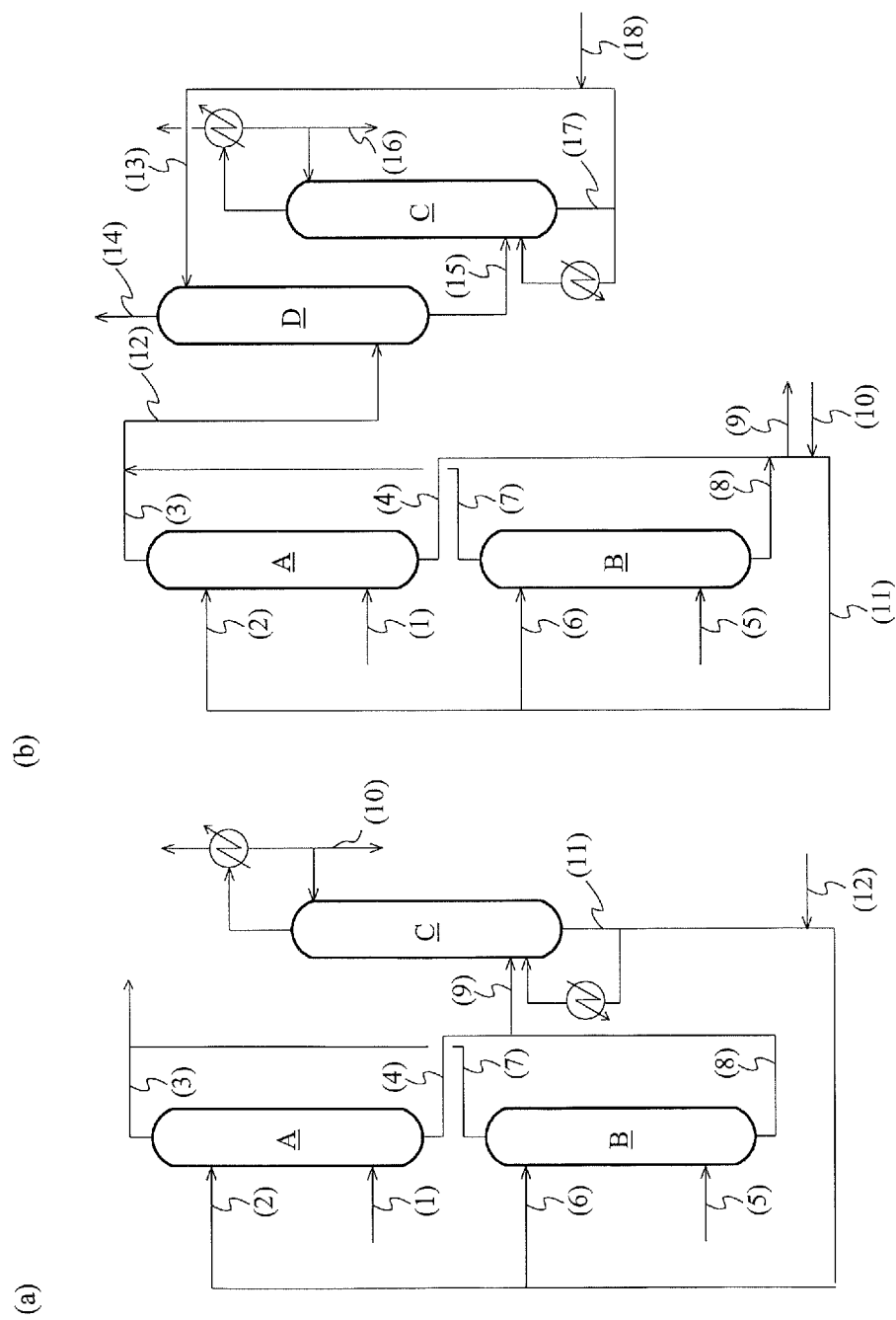
[図5]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/025075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07C51/50 (2006.01) i, C07C51/44 (2006.01) i, C07C53/08 (2006.01) i, C07B61/00 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C07C51/50, C07C51/44, C07C53/08, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/078924 A1 (DAICEL CORPORATION) 03 May 2018, examples, claims (Family: none)	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25.07.2018

Date of mailing of the international search report

07.08.2018

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/025075

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/115826 A1 (DAICEL CORPORATION) 31 July 2014 & US 2015/0368176 A1, claims & EP 2949640 A1 & KR 10-2015-0108904 A & CN 105189436 A & MX 2015009634 A & BR 112015017053 A & TW 201434809 A & AR 94541 A	1-20
A	JP 2016-121126 A (CELANESE INTERNATL CORP.) 07 July 2016, claims & US 9233907 B1, claims & WO 2016/076968 A1 & EP 3218348 A1 & KR 10-2017-0083619 A & CN 107108440 A	1-20
A	JP 2016-94382 A (CELANESE INTERNATL CORP.) 26 May 2016, claims & US 9233907 B1, claims & WO 2016/076968 A1 & EP 3218348 A1 & KR 10-2017-0083619 A & CN 107108440 A	1-20
A	JP 9-235250 A (CHIYODA CHEM ENG CONSTRUCT CO.) 09 September 1997, claims, examples (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C51/50(2006.01)i, C07C51/44(2006.01)i, C07C53/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C51/50, C07C51/44, C07C53/08, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Japio-GPG/FX

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2018/078924 A1 (株式会社ダイセル) 2018.05.03, 実施例、請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.07.2018

国際調査報告の発送日

07.08.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

西澤 龍彦

4 H

5376

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2014/115826 A1 (株式会社ダイセル) 2014. 07. 31, & US 2015/0368176 A1 (Claims) & EP 2949640 A1 & KR 10-2015-0108904 A & CN 105189436 A & MX 2015009634 A & BR 112015017053 A & TW 201434809 A & AR 94541 A	1-20
A	JP 2016-121126 A (セラニーズ・インターナショナル・コーポレーション) 2016. 07. 07, 特許請求の範囲 & US 9233907 B1 (Claims) & WO 2016/076968 A1 & EP 3218348 A1 & KR 10-2017-0083619 A & CN 107108440 A	1-20
A	JP 2016-94382 A (セラニーズ・インターナショナル・コーポレーション) 2016. 05. 26, 特許請求の範囲 & US 9233907 B1 (Claims) & WO 2016/076968 A1 & EP 3218348 A1 & KR 10-2017-0083619 A & CN 107108440 A	1-20
A	JP 9-235250 A (千代田化工建設株式会社) 1997. 09. 09, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-20