

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5281000号
(P5281000)

(45) 発行日 平成25年9月4日(2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年5月31日(2013.5.31)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C	51/083	(2006.01)	C O 7 C	51/083
C O 7 C	51/56	(2006.01)	C O 7 C	51/56
C O 7 C	53/08	(2006.01)	C O 7 C	53/08
C O 7 C	53/12	(2006.01)	C O 7 C	53/12
C O 7 B	61/00	(2006.01)	C O 7 B	61/00 3 0 0

請求項の数 12 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-514302 (P2009-514302)
(86) (22) 出願日	平成19年5月25日 (2007.5.25)
(65) 公表番号	特表2009-539835 (P2009-539835A)
(43) 公表日	平成21年11月19日 (2009.11.19)
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/012457
(87) 国際公開番号	W02007/145795
(87) 国際公開日	平成19年12月21日 (2007.12.21)
審査請求日	平成22年4月7日 (2010.4.7)
(31) 優先権主張番号	11/423, 383
(32) 優先日	平成18年6月9日 (2006.6.9)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	594055158
	イーストマン ケミカル カンパニー
	アメリカ合衆国 3 7 6 6 0 テネシー州
	キングスポート ウイルコックス ドラ
	イブ サウス 2 0 0
(74) 代理人	100099759
	弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517
	弁理士 石田 敬
(74) 代理人	100087413
	弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100128495
	弁理士 出野 知
(74) 代理人	100093665
	弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酢酸および酢酸と無水酢酸との混合物の製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酢酸または酢酸と無水酢酸との混合物を液相中で製造する方法であって、

(1) (i) 酢酸メチル、ジメチルエーテルまたはこれらの混合物から選択される原料化合物、(i i) ヨウ化メチル、(i i i) 溶存触媒成分、(i v) 酢酸、および(v) 一酸化炭素を、反応ゾーンに連続的に供給し、該原料化合物を温度 1 0 0 から 3 0 0 および総圧 2 1 から 2 7 6 b a r g a u g e で無水酢酸に変換して(i) 酢酸メチル、ジメチルエーテルまたはこれらの混合物から選択される原料化合物、(i i) ヨウ化メチル、(i i i) 溶存触媒成分、(i v) 酢酸、(v) 溶存一酸化炭素、および(v i) 無水酢酸生成物、を含む液体カルボニル化生成物流出物を生成すること；

(2) 液体カルボニル化生成物流出物を、反応ゾーンから、総圧 1 から 1 0 b a r g の少なくとも 1 つの蒸発容器を含む蒸発ゾーンに供給すること；

(3) 蒸発ゾーンに供給された液体カルボニル化生成物流出物の 3 0 から 9 0 質量パーセントを構成し、かつ原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸、および任意に無水酢酸を含む蒸気生成物流出物を蒸発ゾーンから取出すこと；ならびに

(4) 蒸発ゾーンに供給された液体カルボニル化生成物流出物の 1 0 から 7 0 質量パーセントを構成し、かつ酢酸、任意に無水酢酸、および溶存触媒成分を含む液体生成物流出物を蒸発ゾーンから取出すこと；

を含み、メタノール、水、またはこれらの混合物が、(i) 蒸発ゾーンに供給される、および/または(i i) 蒸発ゾーン内の、液体カルボニル化生成物流出物と組合され、無水

酢酸と発熱的に反応して酢酸または酢酸と酢酸メチルとの混合物を生成し、そしてメタノール／無水酢酸および／または水／無水酢酸の反応熱が蒸発ゾーンから取出される蒸気生成物の質量パーセントを増大させる、方法。

【請求項 2】

蒸発ゾーンに供給される液体カルボニル化生成物流出物と組合されるメタノールおよび／または水の総量が、生成物流中に存在する無水酢酸モル当たりメタノール 0.1 から 1 モルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

蒸発ゾーンに供給される液体カルボニル化生成物流出物と組合されるメタノールおよび／または水の総量が、生成物流中に存在する無水酢酸モル当たりメタノール 0.3 から 0.6 モルである、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 4】

メタノールを、蒸発ゾーンに供給される液体カルボニル化生成物流出物と組合せ、得られる混合物を蒸発容器に供給し；蒸発容器に供給された液体カルボニル化生成物流出物の 30 から 80 質量パーセントを構成し、かつ原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸および無水酢酸を含む蒸気生成物流出物を蒸発容器から取出し；低沸点物を回収して酢酸および無水酢酸を分離および回収する精製系に蒸気生成物を供給し、そして；酢酸、無水酢酸および溶存触媒成分を含む液体生成物流出物を反応ゾーンに再循環させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

20

液体カルボニル化生成物流出物を第 1 の蒸発容器に供給して、原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸および無水酢酸を含む蒸気生成物流出物、ならびに酢酸、無水酢酸および溶存触媒成分を含む液体生成物流出物を生成し；

メタノールを、第 1 の蒸発容器からの液体生成物流出物と組合せ、得られる混合物を第 2 の蒸発容器に供給して、原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸および無水酢酸を含む蒸気生成物流出物、ならびに酢酸、無水酢酸および溶存触媒成分を含む液体生成物流出物を生成し；

蒸発ゾーンに供給された液体カルボニル化生成物流出物の 30 から 80 質量パーセントを構成し、かつ第 2 の蒸発容器から取出した原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸および無水酢酸を含む、第 1 および第 2 の蒸発容器からの蒸気生成物流出物を、低沸点物を回収して酢酸および無水酢酸を分離および回収する精製系に供給し、そして；

30

第 2 の蒸発容器からの、酢酸、無水酢酸および溶存触媒成分を含む液体生成物流出物を、反応ゾーンに再循環させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

液体カルボニル化生成物流出物を第 1 の蒸発容器に供給して、原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸および無水酢酸を含む蒸気生成物流出物、ならびに酢酸、無水酢酸および溶存触媒成分を含む液体生成物流出物を生成し；

メタノールを、第 1 の蒸発容器からの液体生成物流出物と組合せ、得られる混合物を第 2 の蒸発容器に供給して、原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸および無水酢酸を含む蒸気生成物流出物、ならびに酢酸、無水酢酸および溶存触媒成分を含む液体生成物流出物を生成し；

40

第 2 の蒸発容器からの液体生成物流出物を加熱し、第 3 の蒸発容器に供給して、原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸および無水酢酸を含む蒸気生成物流出物、ならびに酢酸、無水酢酸および溶存触媒成分を含む液体生成物流出物を生成し；

蒸発ゾーンに供給された液体カルボニル化生成物流出物の 30 から 90 質量パーセントを構成し、かつ第 3 の蒸発容器から取出した原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸および無水酢酸を含む、第 1、第 2 および第 3 の蒸発容器からの蒸気生成物流出物を、低沸点物を回収して酢酸および無水酢酸を分離および回収する精製系に供給し、そして；

第 2 の蒸発容器からの、酢酸、無水酢酸および溶存触媒成分を含む液体生成物流出物を、反応ゾーンに再循環させる、請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項 7】

水を、蒸発ゾーンに供給される液体カルボニル化生成物流出物と組合せ、得られる混合物を蒸発容器に供給し；

蒸発容器に供給された液体カルボニル化生成物流出物の 30 から 80 質量パーセントを構成し、かつ原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸および任意に無水酢酸を含む蒸気生成物流出物を蒸発容器から取出し；

低沸点物を回収して酢酸および任意に無水酢酸を分離および回収する精製系に蒸気生成物流出物を供給し、そして；

酢酸、任意に無水酢酸、および溶存触媒成分を含む液体生成物流出物を反応ゾーンに再循環させる、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 8】

液体カルボニル化生成物流出物を第 1 の蒸発容器に供給して、原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸および無水酢酸を含む蒸気生成物流出物、ならびに酢酸、任意に無水酢酸、および溶存触媒成分を含む液体生成物流出物を生成し；

水を、第 1 の蒸発容器からの液体生成物流出物と組合せ、得られる混合物を第 2 の蒸発容器に供給して、原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸および任意に無水酢酸を含む蒸気生成物流出物、ならびに酢酸、任意に無水酢酸、および溶存触媒成分を含む液体生成物流出物を生成し；

蒸発ゾーンに供給された液体カルボニル化生成物流出物の 30 から 80 質量パーセントを構成し、かつ第 2 の蒸発容器から取出した原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸および任意に無水酢酸を含む、第 1 および第 2 の蒸発容器からの蒸気生成物流出物を、低沸点物を回収して酢酸および任意に無水酢酸を分離および回収する精製系に供給し、そして；

20

第 2 の蒸発容器からの、酢酸、任意に無水酢酸、および溶存触媒成分を含む液体生成物流出物を、反応ゾーンに再循環させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

液体カルボニル化生成物流出物を第 1 の蒸発容器に供給して、原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸および無水酢酸を含む蒸気生成物流出物、ならびに酢酸、無水酢酸および溶存触媒成分を含む液体生成物流出物を生成し；

水を、第 1 の蒸発容器からの液体生成物流出物と組合せ、得られる混合物を第 2 の蒸発容器に供給して、原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸および任意に無水酢酸を含む蒸気生成物流出物、ならびに酢酸、任意に無水酢酸、および溶存触媒成分を含む液体生成物流出物を生成し；

30

第 2 の蒸発容器からの液体生成物流出物を加熱し、第 3 の蒸発容器に供給して、原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸および任意に無水酢酸を含む蒸気生成物流出物、ならびに酢酸、任意に無水酢酸、および溶存触媒成分を含む液体生成物流出物を生成し；

蒸発ゾーンに供給された液体カルボニル化生成物流出物の 30 から 90 質量パーセントを構成し、かつ第 3 の蒸発容器から取出した原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸および任意に無水酢酸を含む、第 1、第 2 および第 3 の蒸発容器からの蒸気生成物流出物を、低沸点物を回収して酢酸および無水酢酸を分離および回収する精製系に供給し、そして；

第 2 の蒸発容器からの、酢酸、任意に無水酢酸、および溶存触媒成分を含む液体生成物流出物を、反応ゾーンに再循環させる、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 10】

ステップ (1) の溶存触媒成分 (iii) が、ロジウム、イリジウムおよびこれらの化合物から選択され、そしてステップ (1) の原料化合物を温度 175 から 220 および総圧 3.7 から 10.6 bar gauge で無水酢酸に変換し；

ステップ (3) の蒸気流出物が、蒸発ゾーンに供給された液体カルボニル化生成物流出物の 30 から 90 質量パーセントを構成し、かつ原料化合物、ヨウ化メチルおよび無水酢酸を含み；

ステップ (4) の液体生成物流出物が、蒸発ゾーンに供給された液体カルボニル化生成物流出物の 10 から 70 質量パーセントを構成し、かつ酢酸、無水酢酸および溶存触媒成

50

分を含み；そして、

メタノールが、(i) 蒸発ゾーンに供給される、および/または(i i) 蒸発ゾーン内の、液体カルボニル化生成物流出物と組合され、無水酢酸と発熱的に反応して酢酸と酢酸メチルとを生成し、そしてメタノール/無水酢酸の反応熱が蒸発ゾーンから取出される蒸気生成物の質量パーセントを増大させ、そして、蒸発ゾーンに供給される液体カルボニル化生成物流出物と組合されるメタノールの総量が、生成物流中に存在する無水酢酸モル当たりメタノール 0.3 から 0.6 モルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 1】

ステップ(1) の溶存触媒成分(i i i) が、ロジウム、イリジウムおよびこれらの化合物から選択され、そしてステップ(1) の原料化合物を温度 175 から 220 および総圧 37 から 106 bar で無水酢酸に変換し；そして、

10

水を、(i) 蒸発ゾーンに供給される、および/または(i i) 蒸発ゾーン内の、液体カルボニル化生成物流出物と組合せて、無水酢酸と発熱的に反応させて酢酸を生成し、そして水/無水酢酸の反応熱が蒸発ゾーンから取出される蒸気生成物の質量パーセントを増大させ、そして、蒸発ゾーンに供給される液体カルボニル化生成物流出物と組合される水の総量が、生成物流中に存在する無水酢酸モル当たり水 0.1 から 1.0 モルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 2】

蒸発ゾーンに供給される液体カルボニル化生成物流出物が、15 から 50 質量パーセントの無水酢酸を含む、請求項 1、10 または 11 に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

発明の背景

液相中で、酢酸メチルおよび/またはジメチルエーテルとヨウ化メチルを含む混合物を、カルボニル化触媒の存在下、高温高压で一酸化炭素と接触させることによる無水酢酸の製造が、特許文献において広く報告されている。例えば米国特許第 3,927,078；4,046,807；4,115,444；4,252,741；4,374,070；4,430,273；4,559,183；5,003,104；5,292,948 および 5,922,911 号ならびに欧州特許第 8396；87,869；および 87,870 号を参照のこと。これらの特許は、触媒系が特定のアミンおよび 4 級アンモニウム化合物等の促進剤、ホスフィンおよびホスホニウム化合物ならびに例えばヨウ化リチウム等のアルカリ金属塩等の無機化合物を含む場合には反応速度を増大できることを開示する。通常、反応(プロセス)混合物および粗生成物の両者は、反応物質および触媒成分の、酢酸等の不活性溶媒中の溶液を含む実質的に無水の均一な液体である。よって、このような無水酢酸プロセスから得られる粗液体生成物は、典型的には、酢酸をプロセス溶媒として使用する結果として無水酢酸と酢酸との混合物を含む。

30

【0002】

酢酸は、メタノールおよび/または水を製造システムに供給することによって、例えばメタノールおよび/または水を、無水酢酸を含むプロセス再循環流および/またはカルボニル化反応器に供給することによって、プロセス中で共生成できる。例えば US 5,380,929 号、US 6,130,355 号、EP-00087869-B1 号および EP-00087870-B1 号を参照のこと。US 4,374,070 号は、メタノールを無水酢酸含有再循環流に添加する可能性を開示する。

40

【0003】

無水酢酸の製造のための上記のプロセスは、(i) 酢酸メチル、ジメチルエーテルまたはこれらの混合物から選択される原料化合物、(i i) ヨウ化メチル、および(i i i) V I I I 族の金属または金属化合物等のカルボニル化触媒、ならびに任意に 1 種以上の促進剤の液体混合物を収容する反応ゾーンに一酸化炭素を供給することによって実施される。一酸化炭素は、典型的には、例えばガス散布装置等の手段で微細化された形で液体混合

50

物面下に供給され、反応混合物中の一酸化炭素の濃度を最大化する。通常、プロセスは、1種または複数種の原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸等の不活性溶媒、ならびに無水酢酸および/または酢酸の中に溶存する触媒または触媒成分ならびに一酸化炭素を高温高压に維持された反応ゾーンに連続的に供給し、無水酢酸および酢酸を含む粗生成物混合物を反応ゾーンから連続的に取出すことによって操作する。粗生成物混合物はまた、1種または複数種の原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸溶媒、エチリデンジアセテート、アセトン、粗生成物中に溶存する触媒成分および一酸化炭素を含む。

【0004】

粗生成物は、典型的には、第1の分離ゾーンに連続的に供給され、ここで圧力が低減され、そして粗生成物フラッシュは蒸留されて(i)原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸の溶媒または生成物、無水酢酸生成物、少量の副生成物のエチリデンジアセテートおよびアセトンおよび一酸化炭素を含む蒸気流出物、ならびに(ii)無水酢酸、酢酸および少量の低沸点物(例えば原料化合物、ヨウ化メチルおよびアセトン)の混合物中に溶存する触媒または触媒成分を含む液体流出物、を生成する。蒸気流出物は、典型的には第1の分離ゾーンに供給される粗生成物の約20から60質量パーセントを含む。液体流出物は反応ゾーンに再循環され、蒸気流出物は、無水酢酸(および任意の共生成する酢酸)が分離され、および製造システムから取出される生成物回収ゾーンに供給される。他の濃縮可能な成分(酢酸メチル、ヨウ化メチルおよび酢酸溶媒)は、典型的には回収および反応ゾーンへ再循環される。共生成物酢酸はプロセスから回収および取出しすることができる。

【0005】

例えば、US5,380,929号およびUS6,130,355号に記載されるような酢酸および無水酢酸の共生成において、メタノールおよび酢酸メチルは、第1のカルボニル化反応器に供給され、そして生成物は、COの存在下1ステップ反応で生成する。このようなプロセスにおいては、反応熱の全てが単一反応ステップにおいて放出され、反応熱を後続のフラッシュ蒸発または蒸留のステップ等の製造システムにおいて直接利用する機会はない。メタノールカルボニル化についての反応熱はかなり高い(例えば、酢酸メチルのカルボニル化の反応熱の約2倍)。よって、高压かつ腐食環境の厳しい条件下で第1のカルボニル化反応器から大量の熱を取出さなければならない。更に、反応平衡の有利な移動を得るような手法で反応を順序付ける機会はない。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

発明の簡単な要約

我々は、フラッシュ蒸発ゾーン内(ここで無水酢酸の幾らかまたは全てが酢酸または酢酸および酢酸メチルに変換され、そして無水酢酸/メタノールおよび/または無水酢酸/水の反応熱が酢酸/無水酢酸生成物または酢酸生成物の蒸発において利用される)でメタノール、水、またはこれらの混合物を無水酢酸含有流に添加することによる、酢酸または酢酸と無水酢酸との混合物の製造のためのプロセスを開発した。したがって本発明は、液相中、実質的に無水条件下での無水酢酸および/または酢酸の共生成のための方法を提供し、該方法は、

(1)(i)酢酸メチル、ジメチルエーテルまたはこれらの混合物から選択される原料化合物、(ii)ヨウ化メチル、(iii)溶存触媒成分、(iv)酢酸、および(v)一酸化炭素を、反応ゾーンに連続的に供給し、該原料化合物を温度約100から300および(総)圧力約21から276 bar gauge(bar g)で無水酢酸に変換して(i)酢酸メチル、ジメチルエーテルまたはこれらの混合物から選択される原料化合物、(ii)ヨウ化メチル、(iii)溶存触媒成分、(iv)酢酸、(v)溶存一酸化炭素、および(vi)無水酢酸生成物、を含む液体反応混合物を生成すること;

(2)液体カルボニル化生成物流出物を、反応ゾーンから、(総)圧力約1から10 bar gの少なくとも1つの蒸発容器を含む蒸発ゾーンに供給すること;

(3)蒸発ゾーンに供給された液体反応混合物の約30から90質量パーセントを構成

10

20

30

40

50

し、かつ原料化合物、ヨウ化メチル、酢酸および任意に無水酢酸を含む蒸気生成物流出物を蒸発ゾーンから取出すこと；ならびに

(4) 蒸発ゾーンに供給された液体反応混合物の約10から70質量パーセントを構成し、かつ酢酸、溶存触媒成分および任意に無水酢酸を含む液体生成物流出物を蒸発ゾーンから取出すこと；

を含み、メタノール、水、またはこれらの混合物が、(i) 蒸発ゾーンに供給される、および/または(ii) 蒸発ゾーン内の、液体カルボニル化生成物流出物と組合され、無水酢酸と発熱的に反応して酢酸または酢酸と酢酸メチルとの混合物を生成し、そしてメタノール/無水酢酸および/または水/無水酢酸の反応熱が蒸発ゾーンから取出される蒸気生成物の質量パーセントを増大させる。

10

【0007】

図面の簡単な説明

添付の図面は、本発明の原理を採用するシステムを示すプロセスフロー略図である。本発明は種々の形態の態様を許容できるが、添付の図面および以下に記載する本発明の詳細な好ましい態様に示すものがある。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の原理を採用するシステムを示すプロセスフロー略図である。

【図2】本発明の原理を採用するシステムを示すプロセスフロー略図である。

【図3】本発明の原理を採用するシステムを示すプロセスフロー略図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0009】

詳細な説明

本発明は、酢酸または無水酢酸と酢酸との混合物の製造、精製および回収のための製造システムとともに採用される。製造システムの合成またはカルボニル化の区分は、(i) 酢酸メチル、ジメチルエーテルまたはこれらの混合物から選択される原料化合物、(ii) ヨウ化メチル、(iii) 溶存する触媒または触媒成分、(iv) 酢酸、および(v) 一酸化炭素を反応ゾーンに供給することを含む。原料化合物は、温度約100から300

および(総)圧力約21から276 bar gauge (bar g)で無水酢酸に変換されて、(i) 酢酸メチル、ジメチルエーテルまたはこれらの混合物から選択される原料化合物、(ii) ヨウ化メチル、(iii) 溶存触媒成分、(iv) 酢酸、(v) 溶存一酸化炭素、および(vi) 無水酢酸生成物を含む液体反応混合物を生成する。液体反応混合物は通常、低濃度のアセトン、エチリデンジアセテート、ヨウ化アセチルおよび他の副生成物または共生成物も含む。本発明のプロセスのカルボニル化区分の幾らかまたは全ては、実質的に無水条件下、すなわち、定常状態操作条件下で水が検出できないかまたは微量のみ検出できるかのいずれかの条件下で操作される。プロセスのカルボニル化区分に通常供給される任意の水は、存在する無水酢酸によって消費される。反応ゾーンへの供給物は、典型的には、約30から80質量パーセントの原料化合物、約5から20質量パーセントのヨウ化メチル、および約5から30質量パーセントの酢酸を含む。供給物は、約10質量パーセント以下の無水酢酸を再循環触媒流の成分として含むこともできる。原料化合物の、ヨウ化メチルに対するモル比は、典型的には、約4:1から10:1の範囲である。

30

40

【0010】

反応ゾーンは、攪拌手段を備えてもよい1つ以上の圧力容器を含んでもよい。該容器の構造は、パイプ反応器、カラム(塔)、タンク、攪拌されたタンクまたは他の構造であることができる。反応ゾーンは、1つ以上の内部バッフル(これは、一酸化炭素ガス散布供給装置との組合せで高度に攪拌された循環反応混合物を生じさせる)を備えた少なくとも1つの概略円柱状の容器を含むことが好ましい。第1の反応ゾーン内での反応物質の滞留時間は、通常少なくとも20分間であり、そして好ましくは、約30から50分間の範囲である。

50

【0011】

1種または複数種の原料化合物、ヨウ化メチルおよび一酸化炭素は、反応ゾーン内で反応して無水酢酸を形成して、(i)酢酸メチル、ジメチルエーテルまたはこれらの混合物から選択される反応物質化合物、(ii)ヨウ化メチル、(iii)溶存する触媒または触媒成分、典型的にはV I I I族の金属または金属化合物および1種以上の促進剤、(iv)酢酸、(v)溶存一酸化炭素、ならびに(vi)無水酢酸生成物、を含む液体反応混合物を生成する。反応ゾーンは、好ましくは、温度および(総)圧力が、約175から220 および37から106 b a r gに維持される。カルボニル化ゾーンに供給されるガスは、実質的に、一酸化炭素または一酸化炭素と水素との混合物、例えば一酸化炭素と7体積パーセント以下の水素との混合物からなることができる。

10

【0012】

反応ゾーン内で採用されるカルボニル化触媒は、一酸化炭素と原料およびヨウ化メチルとの反応を促進することが公知の任意の触媒であることができる。触媒は、典型的にはV I I I族の金属または金属化合物(貴金属または貴金属化合物等)である。触媒は、好ましくは、ロジウム、イリジウムまたはこれらの化合物であり、最も好ましくはロジウム化合物である。触媒系は、塩(例えば三塩化ロジウムもしくは三ヨウ化ロジウム)、ロジウム水和物、またはロジウムカルボニル錯体(例えば $[Rh(CO)_2I]_2$)(これから可溶性の触媒活性錯体が形成される)等の種々の形態でプロセスに与えることができる。例えば、米国特許第4,374,070号およびR o t h r a, C h e m. T e c h., 1971 p. 600の触媒の記載を参照のこと。反応ゾーン内に収容される液体混合物中の触媒金属の濃度は、通常約250から1300 p p mであるが、濃度400から1000 p p mを典型的に用いる。

20

【0013】

触媒系の促進剤成分は、(1)ヨウ化リチウム等の無機ヨウ化物塩または4級有機リン化合物もしくは4級有機窒素化合物のヨウ化物塩、または(2)カルボニル化ゾーン内でヨウ化物塩を形成する無機化合物または有機リン化合物もしくは有機窒素化合物であることができる。有機リンまたは有機窒素のヨウ化物は、ヨウ化ホスホニウム、ヨウ化アンモニウムおよび少なくとも1つの環ヘテロ原子が4級窒素原子である複素環芳香族化合物から選択できる。このようなリン含有ヨウ化物および窒素含有ヨウ化物の例としては、テトラ(ヒドロカルビル)ホスホニウムヨウ化物、例えば、トリブチル(メチル)ホスホニウムイオジド、テトラブチルホスホニウムイオジド、テトラオクチルホスホニウムイオジド、トリフェニル(メチル)ホスホニウムイオジド、テトラフェニルホスホニウムイオジド等；テトラ(ヒドロカルビル)アンモニウムイオジド、例えば、テトラブチルアンモニウムイオジドおよびトリブチル(メチル)アンモニウムイオジド；ならびに複素環芳香族化合物、例えば、N-メチルピリジニウムイオジド、N,N'-ジメチルイミダゾリウムイオジド、N-メチル-3-ピコリニウムイオジド、N-メチル-2,4-リチジニウムイオジド、N-メチル-2,4-ルチジニウムイオジドおよびN-メチル-キノリニウムイオジドが挙げられる。好ましいヨウ化物塩促進剤は、ヨウ化アルカリ金属、例えば、ヨウ化リチウムおよびヨウ化ナトリウム、およびテトラアルキルホスホニウムイオジド、トリフェニル(アルキル)ホスホニウムイオジド、テトラアルキルアンモニウムイオジドおよびN,N'-ジアルキルイミダゾリウムイオジド(ここでアルキル基は8個以下の炭素原子を含有する)を含む。

30

40

【0014】

促進剤化合物の一部または全部は、カルボニル化ゾーン内でヨウ化物塩を形成する化合物として供給できる。よって、促進剤化合物は、これらの対応するアセテート、ヒドロキシド、クロリドまたはブロミドの形態で初期に供給できるか、またはリン含有促進剤および窒素含有促進剤は、リン原子または窒素原子が3価である化合物、例えばトリブチルホスフィン、トリブチルアミン、ピリジン、イミダゾール、N-メチルイミダゾール等(これらはカルボニル化ゾーン内に存在するヨウ化メチルによって4級化される)として供給できる。

50

【 0 0 1 5 】

カルボニル化ゾーン内に存在するヨウ化化合物促進剤の量は、実質的に様々な要素に応じて、特に使用する具体的な促進剤に応じて変動できる。例えば、反応混合物中のヨウ化リチウムの濃度は、175から5000ppmLi、好ましくは1500から3700ppmLiの範囲であることができ、一方、リン含有促進剤および窒素含有促進剤は、これらのヨウ化物塩として計算した場合、反応混合物（すなわちカルボニル化ゾーンの内容物）の総質量基準で0.5から25質量パーセントの濃度で存在できる。反応混合物中に存在する他の物質、例えば酢酸、無水酢酸、ヨウ化メチル、酢酸メチルおよび/またはジメチルエーテルの量は、実質的に、例えばカルボニル化速度、滞留時間ならびにヨウ化物塩促進剤および酢酸溶媒の濃度に応じて変動する。

10

【 0 0 1 6 】

液体カルボニル化生成物流出物は、カルボニル化ゾーンから取出して蒸発ゾーンに供給し、ここで液体生成物を蒸気部と液体部とに分離する。液体カルボニル化生成物流出物は、約15から50質量パーセントの無水酢酸、約5から60質量パーセントの酢酸、約15から40質量パーセントの原料化合物、約5から20質量パーセントのヨウ化メチル、溶存する触媒または触媒成分、および少量のアセトン、エチリデンジアセテート、ヨウ化アセチルおよびプロセスタールを含むことができる。蒸気部は、酢酸、ならびに低沸点成分、例えばヨウ化メチル、酢酸メチルおよび/またはジメチルエーテルを含む。蒸気部はまた、メタノールおよび/または水の添加によって酢酸、酢酸メチルまたはこれらの混合物に変換されない無水酢酸を含んでもよい。蒸気部はまた、少量の副生成物、例えばエチリデンジアセテート、アセトン、ヨウ化アセチル等を含む。蒸気部は、好ましくは約40質量パーセント以下の無水酢酸、約15から50質量パーセントの酢酸、約30から55質量パーセントの低沸点成分、および約1から6質量パーセントの副生成物/共生成物を含む。液体部は、触媒または触媒成分の、酢酸中または酢酸と無水酢酸との混合物中の溶液を含む。液体部は、典型的にはカルボニル化ゾーンに再循環させ、そして蒸気部は、一連の蒸留によってその構成部分に分離する。

20

【 0 0 1 7 】

液体カルボニル化生成物流出物（生成物）の、蒸気部および液体部への初期の分離は、蒸発ゾーン内で実施し、生成物の圧力は、約1から10bar gに低減され、そして部分的な蒸発が1つ以上の蒸発容器内で起こる。蒸発する物質の量（フラッシュ深さ）は、液体生成物供給流に対する追加の熱をフラッシュ蒸発容器に与えることによって増大できる。本発明に関し、フラッシュ深さを増大させるために必要な追加の熱の幾らかまたは全てを、液体生成物供給物をメタノールと接触させてメタノールおよび/または水と生成物流中に存在する無水酢酸とを発熱反応させることによって与える。メタノールおよび/または水の追加はまた、カルボニル化プロセスによって生成する酢酸を増大させる。液体カルボニル化生成物流出物に添加するメタノールおよび/または水の総量は、実質的に所望の酢酸および/または無水酢酸ならびに酢酸の量に応じて変動させることができる。例えば、メタノールおよび/または追加物の総量は、生成物流中に存在する無水酢酸モル当たりのメタノールおよび/または水約0.1から1モルで変動できる。好ましい態様において、生成物流中に存在する無水酢酸モル当たり約0.3から0.6モルのメタノールを添加する。蒸発ゾーン内で発熱反応が起こる点は、蒸発ゾーンを構成する具体的な設備（およびこれらの配置）に左右される。本発明の一態様（図1に表す）において、メタノール、水、またはこれらの混合物は、低減された圧力の生成物流に供給し、得られる混合物を蒸発容器に供給する。カルボニル化ゾーンからの生成物流出物の温度等の変数に応じて、このような単一蒸発容器を用いて実現できる、蒸発ゾーン内の低減された圧力ならびに添加するメタノールおよび/または水の量、フラッシュ深さ、すなわち蒸発する物質の質量パーセントは、約30から80%で変動できる。生成物蒸気を精製系に供給し、ここでカルボニル化ゾーンへの再循環のために低沸点物を回収して、酢酸および任意に無水酢酸を分離および回収する。

30

40

【 0 0 1 8 】

50

本発明の第２の態様（図２に表す）において、低減された圧力の生成物流を第１の蒸発容器に供給し、ここで液体供給物の一部を断熱的に蒸発させて液体残留物（蒸発しない物質）を、管路（ここにメタノールおよび／または水を添加する）経由で第２の蒸発容器に運搬する。メタノール／無水酢酸および／または水／無水酢酸の反応によって生じる熱により、蒸発することになる追加の物質が生じる。上記の変数に応じ、２つの蒸発容器を採用するこの第２の態様に従って実現できるフラッシュの全深さは、約３０から８０％で変動できる。本発明の第３の態様（図３に表す）は、第２の蒸発容器からの液体残留物を、例えば熱交換器によって加熱し、第３の蒸発容器（ここで追加の物質を蒸発させる）に供給することを除いて第２の態様と同様である。上記の変数および加えて第２の蒸発容器からの液体残留物を加熱する程度に応じ、３つの蒸発容器を採用するこの第３の態様に従って実現できるフラッシュ深さは、約３０から９０％で変動できる。

10

【００１９】

添付の図１を参照するに、液体カルボニル化生成物流出物は、カルボニル化反応器１０から管路１２によって取出し、そして減圧バルブ１３を通過させる。低減された圧力のカルボニル化生成物を、蒸発容器２０に管路１４および１８で運搬する。メタノール、水またはこれらの混合物を、管路１６経由で管路１４に供給し、ここでメタノールは無水酢酸と発熱的に反応して酢酸または酢酸と酢酸メチルとの混合物を生成する。メタノールおよび／または水の追加によって生じる熱は、蒸発器２０に供給される物質の約３０から８０質量パーセントの蒸発を助ける。酢酸、任意に無水酢酸、および低沸点物（例えば酢酸メチル、一酸化炭素、およびヨウ化メチル）を含む蒸気を蒸発器２０から取出し、生成物分離および回収ゾーン（図示せず）に管路２２によって運搬する。酢酸、任意に無水酢酸、および触媒または触媒成分を含む液体残留物は、蒸発器２０から管路２４によって取出し、そして触媒再循環タンク３０に供給する。カルボニル化プロセスに必要な物質、例えば酢酸メチル、ヨウ化メチルおよび触媒（生成物分離および回収ゾーン内で回収される低沸点成分を含む）は、タンク３０に管路２６経由で供給する。タンク３０の内容物は、カルボニル化反応器１０に管路２および６経由で供給する。メタノールをライン２に管路４経由で供給して再循環無水酢酸を酢酸メチルおよび酢酸に変換できる。任意に少量の水素を含む一酸化炭素を、カルボニル化反応器１０に管路８およびガス散布装置９によって供給する。

20

【００２０】

30

添付の図２は、図１に表し、そして上記したプロセスの変形である。液体カルボニル化生成物流出物は、カルボニル化反応器１０から管路１２によって取出し、減圧バルブ１３を通過させて蒸発容器２０に管路１４によって供給する。蒸発器２０に供給される生成物の約３０から４５質量パーセントを、断熱的に蒸発させて、蒸気を管路２２経由で取出す。液体残留物を蒸発器２０から取出して第２の蒸発容器４０に管路２４および２６によって運搬する。メタノール、水、またはこれらの混合物を管路２８経由で管路２４に供給し、ここでメタノールおよび／または水を発熱的に無水酢酸と反応させて、酢酸または酢酸と酢酸メチルとの混合物を生成する。メタノールおよび／または水の追加によって生じる熱は、管路２６経由で蒸発器４０に供給される物質の約１０から５０質量パーセントの蒸発を助ける。蒸気を蒸発器４０から管路４２経由で取出し、管路２２の蒸気と管路４４内で組合せ、生成物分離および回収ゾーン（図示せず）に供給する。酢酸、任意に無水酢酸、および触媒または触媒成分を含む液体残留物を蒸発器４０から管路４４によって取出し、触媒再循環タンク３０に供給する。カルボニル化プロセスのために必要な物質をタンク３０に管路４６経由で供給する。タンク３０の内容物をカルボニル化反応器１０に管路２および６経由で供給する。メタノールをライン２に管路４経由で供給して再循環無水酢酸を酢酸メチルおよび酢酸に変換できる。任意に少量の水素を含む一酸化炭素を、カルボニル化反応器１０に管路８およびガス散布装置９によって供給する。

40

【００２１】

添付の図３は、図１および２で表し、そして上記したプロセスの変形を表すプロセスフロー略図である。液体カルボニル化生成物流出物は、カルボニル化反応器１０から管路１

50

2 によって取出し、そして減圧バルブ 1 3 を通過させて、蒸発容器 2 0 に管路 1 4 によって供給する。蒸発器 2 0 に供給される粗カルボニル化生成物の約 3 0 から 5 5 質量パーセントを、断熱的に蒸発させて、蒸気を管路 2 2 経由で取出す。液体残留物を蒸発器 2 0 から取出して第 2 の蒸発容器 4 0 に管路 2 4 および 2 6 によって運搬する。メタノール、水、またはこれらの混合物を管路 2 8 経由で管路 2 4 に供給し、ここでメタノールおよび/または水を発熱的に無水酢酸と反応させて、酢酸または酢酸と酢酸メチルとの混合物を生成する。メタノールおよび/または水の追加/反応によって生じる熱は、管路 2 6 経由で蒸発器 4 0 に供給される物質の約 1 0 から 5 0 質量パーセントの蒸発を助ける。蒸気を蒸発器 4 0 から管路 4 2 経由で取出し、管路 2 2 からの蒸気と管路 4 4 内で組合せる。酢酸、任意に無水酢酸、および触媒または触媒成分を含む液体残留物を蒸発器 4 0 から管路 4 6 によって取出し、熱交換器 4 7 および管路 4 8 を経由して第 3 の蒸発容器 5 0 に供給する。熱交換器 4 7 によって与えられた熱により、管路 4 8 経由で蒸発器 5 0 に供給された物質の約 2 0 から 6 0 質量パーセントが蒸発する。蒸気を蒸発器 5 0 から管路 5 2 経由で取出し、管路 4 4 からの蒸気と管路 5 4 内で組合せる。組合せた蒸気流を生成物分離および回収ゾーン（図示せず）に供給する。酢酸、任意に無水酢酸、および触媒または触媒成分を含む液体残留物は、蒸発器 5 0 から管路 5 6 によって取出し、そして触媒再循環タンク 3 0 に供給する。カルボニル化プロセスに必要な物質は、タンク 3 0 に管路 5 8 経由で供給する。タンク 3 0 の内容物は、カルボニル化反応器 1 0 に管路 2 および 6 経由で供給する。メタノールをライン 2 に管路 4 経由で供給して再循環無水酢酸を酢酸メチルおよび酢酸に変換できる。任意に少量の水素を含む一酸化炭素を、カルボニル化反応器 1 0 に管路 8 およびガス散布装置 9 によって供給する。

【 0 0 2 2 】

我々の発明は、カルボニル化生成物混合物を精製する方法も提供し、該方法は：(i) 無水酢酸、酢酸メチル、ヨウ化メチルおよび触媒成分を含むカルボニル化生成物混合物を生成すること；(i i) カルボニル化生成物混合物を蒸発ゾーンに供給すること；(i i i) カルボニル化生成物混合物を水、メタノールまたはこれらの混合物と接触させて、無水酢酸の少なくとも一部を酢酸、酢酸メチルまたはこれらの混合物および熱に変換すること；(i v) ステップ(i i i) の熱を用いてカルボニル化生成物混合物の少なくとも一部を蒸発させること；ならびに(v) 蒸発ゾーンから、ヨウ化メチルおよび酢酸、酢酸メチルまたはこれらの混合物を含む蒸気生成物流出物、ならびに酢酸、触媒成分および任意に無水酢酸を含む液体生成物流出物を回収すること；を含む。該方法が、上述のカルボニル化生成物混合物および成分、触媒、促進剤、蒸発器、種々のプロセス条件およびユニット操作、温度、圧力、原料、およびプロセス流ならびに任意の組合せについての種々の態様を含むことが理解される。

【 0 0 2 3 】

例

我々の新規な方法を以下の例によって更に示す。ここで全ての部およびパーセントは特記がない限り質量による。例は、図 3 に示す分離システム、および U S 5 , 9 2 2 , 9 1 1 号に記載される製造システムと同様の反応ゾーンから得られる液体カルボニル化生成物流出物を用いる。液体カルボニル化生成物流出物は、管路 1 2 経由でカルボニル化ゾーンから温度 1 9 5 および圧力 2 2 b a r g で、毎時 1 0 0 部の速度で取出す。減圧バルブ 1 3 によってこの生成物流の圧力を 3 b a r g に低減し、そして該流れを管路 1 4 経由で蒸発器 2 0 に供給し、ここで、供給物流の約 2 9 % を蒸発させて蒸気を蒸発器 2 0 から管路 2 2 経由で毎時 2 9 部の速度で取出す。液体残留物は、毎時 7 1 部の速度で蒸発器 2 0 から取出し、そして蒸発器 4 0 に管路 2 4 および 2 6 経由で供給する。メタノールは、管路 2 4 に管路 2 8 経由で毎時 3 . 5 部の速度で供給する。蒸気を蒸発器 4 0 から管路 4 2 経由で毎時 1 7 部の速度で取出す。液体残留物を蒸発器 4 0 から毎時 5 8 部の速度で取出し、そしてまず熱交換器 4 7、次いで蒸発器 5 0 に管路 4 8 経由で供給する。熱交換器 4 7 によって十分な熱を与えて蒸発器 5 0 内で蒸発させ、蒸気を管路 5 2 経由で毎時 3 7 部の速度で取出す。液体残留物は蒸発器 5 0 から毎時 2 1 部の速度で取出し、そして触媒再

循環タンク 30 に運搬する。蒸発ゾーン内で管路 22, 42, 44, 52 および 54 によって蒸発および収集される、液体カルボニル化生成物流出物に加え添加したメタノールを含む物質の総量は、平均約 80 % である。

【0024】

例において言及する幾つかの流れの概略の平均組成（質量パーセント）を表に示す。ここで Ac_2O は無水酢酸であり、 HOAc は酢酸であり、 MeOAc は酢酸メチルであり、 MeI はヨウ化メチルであり、そして、他とは、触媒と副生成物（例えばアセトン、エチレンジアセテート、ヨウ化アセチルおよびタール）の混合物である。

【0025】

【表 1】

10

表

管路No.	Ac_2O	HOAc	MeOAc	MeI	他
12	24	36	20	11	9
22	12	25	34	24	5
26	3	55	26	4	12
42	2	37	48	10	3
48	15	50	18	4	13
52	1	38	48	10	1
56	19	46	6	1	28

20

【0026】

本発明を、その好ましい態様の具体的な言及とともに詳細に説明してきたが、本発明の精神および範囲の範囲内において変更および改変をなすことが可能であることが理解されよう。

【図 1】

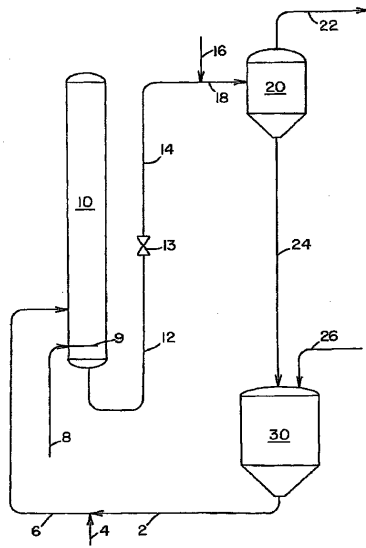


Fig. 1

【図 2】

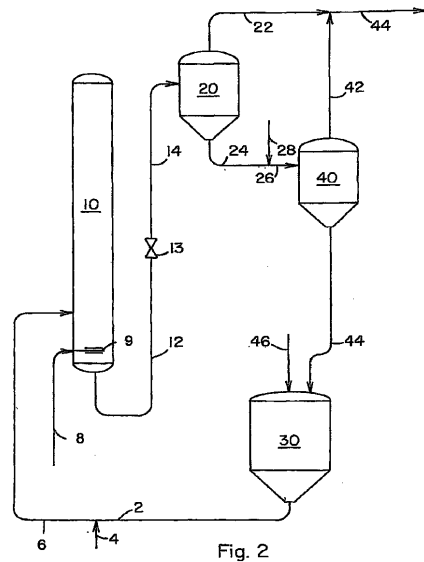


Fig. 2

【図 3】

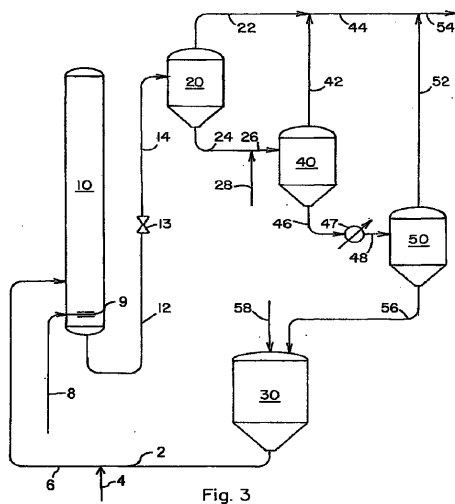


Fig. 3

フロントページの続き

(74)代理人 100142387

弁理士 齋藤 都子

(72)発明者 クライン, ロバート スターリング

アメリカ合衆国, テネシー 37615, ジョンソン シティ, キャスルトン コート 3

(72)発明者 ウエルマン, グレゴリー アボット, ジュニア

アメリカ合衆国, テネシー 37660, ギングスポート, ブライアフィールド ドライブ 221

(72)発明者 アールズ, ブランドン タイラー

アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, ペPPERツリー ドライブ 116

(72)発明者 ビウリー, ジェリー リー

アメリカ合衆国, テネシー 37642, チャーチ ヒル, クーパー ストリート 107

審査官 高橋 直子

(56)参考文献 特開平11-315046(JP, A)

特表2004-537585(JP, A)

特表昭57-501782(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07B 31/00-63/04

C07C 1/00-409/44