

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4263103号
(P4263103)

(45) 発行日 平成21年5月13日(2009.5.13)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 51/12 (2006.01)

C O 7 C 51/12

C O 7 C 53/08 (2006.01)

C O 7 C 53/08

請求項の数 31 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2003-563990 (P2003-563990)
 (86) (22) 出願日 平成15年1月9日(2003.1.9)
 (65) 公表番号 特表2005-516058 (P2005-516058A)
 (43) 公表日 平成17年6月2日(2005.6.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/000503
 (87) 国際公開番号 W02003/064364
 (87) 国際公開日 平成15年8月7日(2003.8.7)
 審査請求日 平成17年5月27日(2005.5.27)
 (31) 優先権主張番号 10/058,547
 (32) 優先日 平成14年1月28日(2002.1.28)
 (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, ウェスト・エルピージェイ・フリー
 ウェイ 1601
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠式
 (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】 重質相密度測定の使用による酢酸製造におけるプロセス制御

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酢酸メチルを含む反応混合物中でメタノール及び一酸化炭素の反応により酢酸を製造するための反応において、プロセス制御を行うための方法であって、次の工程：

ヨウ化メチル及び酢酸メチルを含む軽質生成物蒸留塔の重質相の密度を測定する工程；及び、

測定した密度に対応して反応器中の反応条件を制御する工程、を含む方法。

【請求項 2】

反応混合物の条件を、該反応混合物の温度を調節することにより制御する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

反応混合物の条件を、該反応混合物へのメタノールの流れを調節することにより制御する、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

反応混合物中の酢酸メチルの濃度が2.0～10.0重量％である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

反応混合物中の酢酸メチルの濃度が5重量％より高い、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

反応混合物中の酢酸メチルの濃度が4.0～7重量％である、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

重質相の密度が1.5～1.8である、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

測定した重質相の密度を示す電子信号が制御系に送られ、この制御系が、該重質相の密度に対応して反応器中の反応条件を制御するやり方で作動する、請求項 4 記載の方法。

【請求項 9】

酢酸メチルを含む反応混合物中でメタノール及び一酸化炭素の反応により、改良されたプロセス制御で酢酸を製造するための方法であって、次の工程：

ヨウ化メチル及び酢酸メチルを含む軽質生成物蒸留塔の重質相の密度を測定する工程；及び、

測定した密度に対応して反応混合物における条件を制御する工程、を含む方法。

【請求項 10】

反応混合物の条件を、該反応混合物の温度を調節することにより制御する、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

反応混合物の条件を、該反応混合物へのメタノールの流れを調節することにより制御する、請求項 9 又は 10 に記載の方法。

【請求項 12】

反応混合物中の酢酸メチルの濃度が2.0～10.0重量％である、請求項 9～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 13】

反応混合物中の酢酸メチルの濃度が5重量％より高い、請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】

反応混合物中の酢酸メチルの濃度が4.0～7重量％である、請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】

重質相の密度が1.5～1.8である、請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】

測定した重質相の密度を示す電子信号が制御系に伝達され、この制御系が、該重質相の密度に対応して反応器中の反応条件を制御するやり方で作動する、請求項 12 記載の方法。

【請求項 17】

メタノールを酢酸にカルボニル化するための反応系であって：

(a) 酢酸、酢酸メチル、及びヨウ化メチルを含む反応器生成物を形成するための、メタノール、触媒、溶媒、及び水を含む液体反応媒体を含有する反応器；

(b) 該反応器生成物を該反応器から受容するためのフラッシャーであって、該反応器生成物の一部を蒸発させて、酢酸、酢酸メチル、及びヨウ化メチルを含むオーバーヘッド流れを形成することができる前記フラッシャー；

(c) 該反応器生成物を該フラッシャーに向けるための手段；

(d) 該オーバーヘッド流れを受容するための軽質生成物蒸留塔であって、該オーバーヘッド流れを蒸留して、軽質相及び重質相を形成することができる前記軽質生成物蒸留塔；

(e) 該オーバーヘッド流れの少なくとも一部を該軽質生成物蒸留塔に向けるための手段；及び、

(f) 該重質相の密度を測定するための手段、を含む反応系。

【請求項 18】

重質相の密度に対応して反応器中の反応条件を制御するための手段を含む、請求項 17 記載の反応系。

【請求項 19】

測定した重質相の密度を示す電子信号を発生させて、該信号を、該重質相の密度に対応して反応器中の反応条件を制御するやり方で作動する制御系に伝達するための手段を含む

10

20

30

40

50

、請求項 18 記載の反応系。

【請求項 20】

反応混合物の条件を、該反応混合物の温度を調節することにより制御する、請求項 19 記載の反応系。

【請求項 21】

反応混合物の条件を、該反応混合物へのメタノールの流れを調節することにより制御する、請求項 19 又は 20 に記載の反応系。

【請求項 22】

反応混合物中の酢酸メチルの濃度が 2.0～10.0 重量 % である、請求項 19 記載の反応系。

10

【請求項 23】

反応混合物中の酢酸メチルの濃度が 5 重量 % より高い、請求項 22 記載の反応系。

【請求項 24】

反応混合物中の酢酸メチルの濃度が 4.0～7 重量 % である、請求項 23 記載の反応系。

【請求項 25】

重質相の密度が 1.5～1.8 である、請求項 24 記載の反応系。

【請求項 26】

前記密度が、デンストメータを用いて測定される、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 27】

前記密度が、デンストメータを用いて連続的に測定される、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 28】

前記密度が、デンストメータを用いて測定される、請求項 9～16 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 29】

前記密度が、デンストメータを用いて連続的に測定される、請求項 9～16 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 30】

前記密度が、デンストメータを用いて測定される、請求項 17～25 のいずれか 1 項に記載の反応系。

30

【請求項 31】

前記密度が、デンストメータを用いて連続的に測定される、請求項 17～25 のいずれか 1 項に記載の反応系。

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0001】

本発明の背景

本発明の分野

本発明は、酢酸の製造におけるプロセス制御を改良する方法、及び改良されたプロセス制御を利用して酢酸を製造する方法に関する。

40

【0002】

関連技術

現在使用されている酢酸を合成するための方法の中には、商業的に最も有用なものの一つとして、米国特許第 3,769,329 号に開示されるような、一酸化炭素を用いたメタノールの触媒によるカルボニル化がある。この特許は、液体反応媒体中に溶解するかさもなくば分散させた、又は不活性固体上に支持させたロジウムをベースとするカルボニル化触媒を、ヨウ化メチルにより例示されるハロゲン含有触媒促進剤とともに、液体反応媒体中に溶解するか、さもなければ分散させるか、または不活性固体上に担持させて、使用することを開示している。しかしながら、メタノールのカルボニル化による酢酸の製造のためには

50

、種々の触媒系、特に第VIII族金属を組み込む触媒系を使用してもよいことは理解される。一般的には、カルボニル化反応は、触媒を液体反応媒体中に溶解させることにより、一酸化炭素ガスの気泡を連続的に発生させて行う。米国特許第3,769,329号には、水を反応混合物に添加して、反応速度に対して有益な効果を及ぼすことができ、約14～15重量%の水濃度が典型的に使用されることが開示されている。これはいわゆる「高含水 (high water)」カルボニル化法である。

【0003】

この「高含水」カルボニル化法の代替法は、米国特許第5,001,259号、第5,026,908号、及び第5,144,068号に開示されるような「低含水 (low water)」カルボニル化法である。「低含水」カルボニル化法においては、14重量%より低いか、更には10重量%より低い水濃度を使用することができる。低い水濃度を使用することにより、所望のカルボン酸をその氷状形態 (glacial form) へ下流で簡単に処理することができる。

10

【0004】

米国特許第5,144,068号には、低い水濃度では、カルボニル化反応器中の酢酸メチル濃度と、ロジウム触媒を安定化させるために使用されるヨウ化物塩の濃度との間に、相乗効果が存在することが開示されている。また、この特許は、酢酸メチルを高濃度にして反応器を運転することにより、予想外の利点として不所望の反応生成物の形成が低減されることを教示している。特に、プロピオン酸は一桁低減される。一酸化炭素と水素は、水ガスシフト反応により形成されるが、これらもまた低減される。

20

【0005】

酢酸製造プロセスを制御するための種々の手段が提案されている。例えば、米国特許第5,474,774号には、メタノールの酢酸へのカルボニル化に使用される反応器 - フラッシュャーの組み合わせにおける液体のレベルを制御するための系を開示されている。液体レベル制御は、比例制御器又は他の制御器により達成され、これらの制御器によりそれぞれの反応器やフラッシュャーからの液体流速を比例的に変化させる。これらのレベル制御器を調整して、関数発生器により液体流速を変化させることができる。関数発生器は、メタノール供給速度の変化を反応器及びフラッシュャーからの液体流速に相関させる、経験的に誘導された関数にしたがって、この流速を調整する。

【0006】

欧州特許出願EP1002785A1には、酢酸に転化するメタノール及び/又はその反応誘導体の一酸化炭素に対する割合をモニターして、それに対応してメタノール及び/又はその反応誘導体の供給速度を調整することにより、液体反応組成物中の酢酸メチル濃度を予め決めた値に維持する、酢酸を製造するための方法が記載されている。

30

【0007】

米国特許第6103934号には、種々の反応器成分の濃度、具体的には、活性触媒種、ヨウ化メチル、水、及び酢酸メチルの濃度を赤外線分析器で測定し、それに対応して活性触媒種、ヨウ化メチル、水、及び酢酸メチルの濃度を調整して酢酸反応を制御する制御法を用いた酢酸製造方法が開示されている。

【0008】

米国特許第6,255,527B1号には、コントロールバルブを通して流れる一酸化炭素を測定し；バックグラウンド計算を行って、時間平均の一酸化炭素流速を得て；最大二酸化炭素流速を決定し；そして、計算した最大流速を超えないように一酸化炭素流速を制御することにより、反応器への一酸化炭素流れを制御するための方法を用いた酢酸製造系が開示されている。

40

【0009】

本明細書中に引用したすべての特許及び公報は、参照によりその全体が援用される。

本発明の要旨

本発明は、触媒によるメタノールのカルボニル化による酢酸製造の間の反応器条件をモニターし制御するための方法に関する。本発明の方法は、カルボニル化プロセスの精製系における軽質生成物蒸留塔の重質相の密度を測定することを含む。密度測定を用いて、メ

50

タノールの供給を調整し、及びノ又は、反応帯域中の温度を調節して、反応条件を最適化する。また、密度測定を用いて、反応器系における他のパラメータを調整してもよい。また、本発明は、説明したプロセス制御手順に基づく酢酸を製造するための系にも向けられる。

【0010】

本発明にしたがった重質相密度のモニターは、ほぼサンプルの抜き出しの時間どおりに行ってもよく、代替的には、オンラインで行ってもよい。オンラインモニタリングとは、デンストメータプローブを重質相プロセス容器中に直接挿入することにより、又は重質相プロセス溶液をデンストメータに迅速に循環させて、その後この溶液をプロセスに戻すことにより、リアルタイム又は実質的にリアルタイムで重質相を分析することをいう。オフライン測定とは、重質相サンプルをプロセスから不可逆的に抜き出して、その後実験室の設備で分析を行うことをいう。更に、必要とされる成分濃度と反応パラメータの調整は、サンプルの特性付けの実質的にすぐ後に行うものとする。この調整は、重質相密度測定に対応して自動的に行ってもよい。最終的には、サンプリングをしばしば行って、最適な反応効率からの不所望なずれを最小限にすることが好ましい。

【0011】

本発明のこれら及び他の目的や利点は、添付する図面及びその説明により更に明らかになるであろう。

本発明の具体的な説明

本発明は、酢酸の製造のための連続的なカルボニル化方法に関するものであり、特に、メタノール及びノ又はその反応性誘導体を、例えば、第VIII族金属元素（特にRh、Ir、Co、Ni、Ru、Pd、又はPt、最も多くの場合Rh又はIr）、ハロゲン促進剤（最も多くの場合、ハロゲン化水素又は有機ハロゲン化物、特にヨウ化メチルなどのヨウ化アルキル）、安定剤ノ共促進剤（周期表のIA族若しくはIIA族の金属の塩、又は第四アンモニウム若しくはホスホニウム塩であり、特にヨウ化物塩又は酢酸塩、最も多くの場合ヨウ化リチウム又は酢酸リチウムである）を含んでもよい触媒系の存在下でカルボニル化することにより酢酸を製造するための方法に関する。

【0012】

この連続的なカルボニル化法は、三つの基本的な段階：反応段階、精製段階、及びオフガス処理段階を含むものとして考えてもよい。この方法を、図1に概略的に示す。反応器4は、攪拌槽反応器であってもよく、調整可能な高温及び高圧で運転される。反応器4中で反応が進行すると、液体反応混合物が反応器から抜き出されて、フラッシュ槽7に送られ、ここでこの液体反応混合物（ヨウ化メチル、酢酸メチル、未反応メタノール、及び水）のうち軽質成分の大部分が生成物である酢酸と共に蒸発する。次いで、蒸気部分は精製段階へと向けられ、液体部分（酢酸中に溶解した不活性触媒を含む）及び残存するあらゆる軽質成分は反応器4に再循環される。精製段階は典型的には、第一の蒸留塔13（軽質生成物塔）、第二の蒸留塔（乾燥塔、示さず）、及び第三の蒸留塔（重質生成物塔、示さず）を含む。軽質生成物塔13においては、ヨウ化メチル、酢酸メチル、及び未反応メタノールが一部の水及び酢酸と共に流れ16中にオーバーヘッドに取り出される。この蒸気は凝縮されて、デカンター17中で二相に分離されるが、いずれの相も通常反応器に戻される。この凝縮液の一相である上層は、主として水及び酢酸からなる軽質相18であるが、少量の酢酸メチル及びヨウ化メチルが存在する場合がある。他の相である下層は、主としてヨウ化メチル及び酢酸メチルからなる重質相19であるが、少量の水、メタノール、及び酢酸が存在する場合がある。重質相は重質相再循環ライン21中で反応器に戻してもよい。本発明にしたがって反応器成分を制御するためのフィードバックデータを提供するのはこの重質相の密度である。特に、本発明は、連続的な反応器の運転の間、反応帯域中の酢酸メチルのレベルの指標としてこの重質相の密度をモニターすることを包含する。この密度測定に基づいて、連続的カルボニル化法を変更して、酢酸の製造の間の不所望なプロセスの変移を防ぐことができる。

【0013】

湿った酢酸は側流14として軽質生成物塔から取り出され、乾燥塔（示さず）へと供給され、そこで水がオーバーヘッドに取り出され、本質的に乾燥した酢酸流れが蒸留帯域の基部から取り出される。乾燥塔からのオーバーヘッドの水流れは反応段階に再循環させられる。重質液体副生物は重質生成物塔の基部から取り出され、生成物である酢酸は側流として取り出される。

【0014】

一部の化学的方法においては、化学反応の進行をモニターすること、そして反応体の供給を調整して、反応を所望とされるように確実に進行させることが必要である。酢酸の製造はそのような化学的方法の一つである。メタノール又はその誘導体（酢酸メチル若しくはヨウ化メチルなど）のカルボニル化により、酢酸を製造する一つの方法は、これまでに説明した触媒系により開始される化学反応を包含する。カルボニル化は、酢酸を作るための好ましい経路となっている。にもかかわらず、この方法の実行に影響を与える、補償性の考慮事項が存在する。第一に、基底にある反応化学が複雑で、非常に多くの相互関係のある反応、副生物、及び平衡を包含しており、この方法を実施可能なものとし、原材料利用効率を最大限にするには、それらはすべて一つが他に対して適切に釣り合っていなければならない。また、カルボニル化のために必要とされるロジウム、イリジウムなどの配位化合物のような触媒系は、一般的に複雑であり費用がかかる。そのうえ、カルボニル化触媒系は、かなり多くの反応パラメータの変化に対して非常に感度が高く、これが触媒の安定性と活性に悪影響を与える。

【0015】

時として、反応器流出物を人為的にサンプリングして、種々の実験室的手法を用いた別々の成分濃度の実験室的分析が行われている。この手順は労働集約的で時間浪費的であり、サンプリングとサンプルの特性付けの間に長い時間が経過してしまう。このサンプル特性付けの方法は、所与の反応器についての一日当たりのデータ点の数を通常約6～約12に有意に限定している。そのうえ、より重要なことには、サンプリングとデータの生成の間の遅れのために、このサンプルの特性付けにより、その系の実際の状態に対して数時間遅れた反応器系の評価が提供される。このような問題を改善するための種々の手段が提案されている。例えば、反応プロセスの諸成分を連続的にモニターするため、フーリエ変換赤外分光計が使用されている。このタイプのモニタリング系は米国特許第6,103,394号に開示されている。また、ガスクロマトグラフィー手法に基づくモニター系が使用されている。しかしながら、これらのタイプの系はいずれも、装置を正確に機能する状態に維持するのに必要な高レベルの維持と費用とに関しては有意な不都合を有している。また、ガスクロマトグラフィー系は、サンプルを分析するのにかなりの時間を必要とし、これまでに説明したようにプロセス系の結果と実際の状態との間に遅れが生ずる場合がある。

【0016】

したがって、反応帯域における変化を速く検出することができるように、酢酸の製造における化学反応のより頻繁なモニタリングを容易にするモニタリング系を提供し、適切なフィードバックを生成して反応条件を変化させることが望ましい。本発明は、反応帯域の外部から採取された分析サンプルに依拠することにより、こうした速い検出能力を提供する。本発明にしたがえば、重質相密度を測定する。重質相密度は、重質相中のヨウ化メチルと酢酸メチルの濃度の関数である。そしてまた、重質相中のヨウ化メチルと酢酸メチルの濃度は、反応帯域中の酢酸メチルの濃度を示している。特に、反応帯域において酢酸メチルレベルが増加するにつれて、より多くの酢酸メチルが前方の軽質生成物蒸留塔へと送られ、次いで重質相中に支配的に凝縮することから、重質相の密度は減少する。酢酸メチルはヨウ化メチルより密度が低いので、酢酸メチル濃度が上昇するにつれて重質相の密度は減少する。この関係を利用して、本発明は、反応帯域中の酢酸メチルのレベルを連続的にモニターするための、便利で、安全な、比較的費用のかからない方法を提供する。

【0017】

本発明は、カルボニル化法の精製段階における軽質生成物蒸留塔の重質相の密度を測定することから得られたフィードバックに基づく、連続的なカルボニル化法の制御に関する

10

20

30

40

50

。連続的な操作の間、通常では、標準的な濃度の酢酸メチル、水、これまでに説明した触媒系を含み、組成物の残りは酢酸である液体組成物を有する反応器に、需要に応じて圧力制御の下で一酸化炭素が供給され、そしてメタノールが供給される。反応器中ではカルボニル化が起こり酢酸が製造され、反応液とともに取り出される。その後、酢酸はこれまでに説明したように回収される。未転化の一酸化炭素は反応器から排出されるが、一般的には、反応器からの揮発性成分の回収後に放出される。反応器液体中の酢酸メチル濃度が約3重量%か又はそれ未満では、それらのレベルは一般的にはロジウム触媒の使用と関係しているが、反応速度は酢酸メチル濃度に大きく依存している。このような事情の下では、反応段階の酢酸メチルの濃度を反応温度を用いて制御する際、困難は典型的にはあったとしても殆どない。しかしながら、酢酸メチル濃度が5重量%又はそれより高い濃度に近づくと、反応速度の酢酸メチル濃度への依存は有意に小さくなる。この状況においては、反応器酢酸メチル濃度が迅速に増加する可能性が高い。この濃度増加は下流の装置に有意な外乱を引き起こすこととなり、工場設備が作動する可能性があり、これは製造を中断し潜在的に危険な状況を生むことから望ましくない。また、不安定な反応器酢酸メチル濃度により、反応器一酸化炭素取り込みも不安定となる。これにより、制御目的のために一酸化炭素を排出する必要性が生じ、一酸化炭素の転化効率が損失することとなる。したがって、反応器酢酸メチル濃度を高い酢酸メチル濃度に制御することは有意な問題である。

10

【0018】

高い酢酸メチル濃度で反応器条件を制御するのは困難な場合があるが、それにもかかわらず、高い濃度レベルで一定の有益な効果がみられることから、高い酢酸メチル濃度で運転するのが望ましい。注目に値する有益な効果は、低い触媒濃度で運転することができ、プロピオン酸の製造が減少され、水ガスシフト反応が低減されCO効率が改善されることである。一定の環境の下では、10重量%又は更に高い酢酸メチル濃度で運転するのが望ましい場合がある。本発明は、そのような高い酢酸メチル濃度で反応系の安定な運転を可能にする。

20

【0019】

本発明は、反応器酢酸メチル濃度を連続的にモニターし、酢酸メチル濃度を安定化させるためにそれに対応して反応プロセスを制御する手段を提供することにより、酢酸の製造のための連続的方法の間のそのような方法の変移を防ぐための手段を提供する。

【0020】

30

反応帯域中の約2重量%の酢酸メチル濃度は、一般的には約1.90～約2.0の重質相密度に相当することが分かっている。反応帯域中4.5重量%の酢酸メチル濃度では、重質相の密度は典型的には約1.70～約1.80となる。これまでに説明したように、酢酸の製造の間に反応帯域中の酢酸メチル濃度が5重量%に近づくと、反応器変移の見込みは高くなる。約6重量%の酢酸メチル濃度では、重質相の密度は典型的には約1.5～約1.6となる。しかしながら、これらは単なる一般的なパラメータであることは理解される。所与の運転の様式についての正確な密度は、水及びヨウ化メチルなどの反応器液体中の他の種の濃度、ならびに軽質生成物塔の運転の方法に依存する。

【0021】

表1は、約2.0重量%～約7.0重量%にわたる種々の酢酸メチル濃度を、典型的な酢酸製造系において測定した対応する重質相密度値とともに示す一連のデータを示している。

40

【0022】

【表 1】

表 I

重質相の密度値

反応器 酢酸メチル濃度	重質相 密度
1.7	1.97
2.0	1.95
2.3	1.93
2.8	1.89
3.0	1.87
3.4	1.84
3.8	1.79
4.1	1.78
4.4	1.77
4.5	1.75
4.7	1.71
5.0	1.70
5.5	1.61
5.7	1.59
6.0	1.58
6.2	1.51
7.0	1.48
7.1	1.45

10

20

一般的には、このデータは、重質相の密度は、反応帯域中の酢酸メチル重量%濃度がそれぞれ1重量%減少又は増加すると、約0.05～約0.1の範囲で増加又は減少することを示している。しかしながら、特定の対応する密度範囲は反応系によって変化する。したがって、一般的には、本発明を実施する各々の反応系について、酢酸メチル濃度と重質相密度の間の関係を較正する必要がある。

30

【0023】

所与の系について、一旦、反応器酢酸メチル濃度と重質相密度の間の関係がわかれば、本発明により、反応帯域酢酸メチル濃度を正確かつ連続的にモニターし、そしてフィードバックを提供してこのフィードバックに応じて反応パラメータを変化させるか又は維持するための手段が提供される。

【0024】

反応パラメータは種々のやり方で変化させてもよい。一つのそのようなやり方は、反応器へのメタノール供給速度を変化させることである。別のやり方は反応温度を変化させることである。これは、多くの場合、一又はそれより多い熱交換器を通して反応器へと流れ戻る再循環流れの温度を調整することにより、達成される。また、ポンプ周辺流れのような反応系に入る他の流れの温度を調整することにより、反応系の温度を全体的又は部分的に調節してもよい。本発明にしたがって調整してもよい他のパラメータとしては、反応器中の水濃度、反応系における触媒濃度、ヨウ化メチル濃度、及びCO分圧が挙げられる。これらの変数のいずれか、又はこれらの変数のうち一つより多くの組み合わせを変化させることにより、反応器酢酸メチル濃度に関して少なくともある程度の制御を行うことができる。

40

【0025】

50

本発明の一態様にしたがえば、酢酸メチル濃度が反応系の制御を失敗させやすい帯域に上昇していることを示すレベルまで重質相密度が減少する場合、本発明の方法は、反応器へのメタノール供給速度を減少させることにより、応答する（又はオペレータが人為的に応答する）よう計画され、こうして反応器中の酢酸メチルの形成の速度を低下させる。別の態様においては、本発明の系は、反応器中の温度を上昇させて、酢酸メチルが酢酸に転化する速度を増加させることにより、応答する（又はオペレータが人為的に応答する）よう計画されてもよい。別の態様においては、本発明の系は、メタノール供給速度を減少させることと、反応器中の温度を上昇させることとの組み合わせにより、応答する（又はオペレータが人為的に応答する）よう計画される。

【0026】

逆にいえば、本発明にしたがったフィードバック機構が、反応器中の酢酸メチル濃度が所望のレベルより低く下がっていることを示す場合は、酢酸メチルレベルを低下させるのではなく増加させるためにこの情報を使用してもよい。本発明の一の態様においては、重質相密度が、酢酸メチル濃度が反応器中において所望のレベルより低く下がっていることを示すレベルまで増加する場合は、本発明の方法は、反応器へのメタノール供給速度を増加させることにより、応答する（又はオペレータが人為的に応答する）よう計画され、こうして反応器中の酢酸メチルの形成の速度を増加させる。別の態様においては、本発明の系は、反応帯域における温度を低下させて、酢酸メチルが酢酸に転化する速度を減少させることにより、応答する（又はオペレータが人為的に応答する）よう計画されてもよい。別の態様においては、本発明の系は、メタノール供給速度を増加させることと、反応帯域中の温度を低下させることとの組み合わせにより、応答する（又はオペレータが人為的に応答する）よう計画される。

【0027】

図2は、モニタリング及びフィードバック系の成分の置換を示している本発明の態様を示す。核又は光学デンストメータ20のようないずれかの適する密度測定装置が重質相再循環ライン21中に提供される。デンストメータ20は、Bertholdにより製造された商業的な核デンストメータのような、種々の商業的に入手可能なデンストメータのいずれかであってもよい。適するモデルはBerthold LB 386-1Cである。デンストメータにより、重質相液体密度の連続的なモニタリングが可能となる。代替的には、重質相を採取して、光学デンストメータのようないずれかの適する密度測定装置によりオフライン測定をしてもよい。これまでに説明したように、この密度を用いて、反応帯域中の酢酸メチル濃度を迅速かつ正確に測定することができる。

【0028】

この系は、密度測定をシステムオペレータがモニターできるように設計してもよい。反応帯域における所望の酢酸メチル密度に基づいて、オペレータは測定した密度を使用して、酢酸メチル濃度を所望のレベルに維持するためのプロセスにおいて種々の変化がいつ必要であるかを決定することができる。例えば、所望のものより高い酢酸メチル濃度に対応する重質相密度測定に応答して、オペレータは、熱交換器10への流速を減少させることにより、反応器中の温度を上昇させることを選んでもよく、こうして酢酸メチル濃度を低下させるという対応する効果が得られる。代替的には、オペレータは、メタノール供給制御バルブ2を通る流れを増加させることにより、メタノール供給速度を減少させることを選んでもよい。加えて、オペレータは、温度及び供給速度制御を包含する補正の組み合わせを使用することにより、酢酸メチル濃度を所望の運転レベルに調整することを選んでもよい。デンストメータが酢酸メチル濃度が所望のものより低いことを示す状況においては、オペレータは、熱交換器10を通る流速を増加させるか、メタノール供給制御バルブを通る流速を増加させるか、又は二つを組合わせて酢酸メチル濃度を増加させることにより、正反対の方向における調整的な動作をさがしてもよい。

【0029】

本発明の別の態様においては、この系に自動フィードバック制御法が備えられる。この態様においては、デンストメータ20は、フィードバックを提供して熱交換器10のバルブ及

10

20

30

40

50

びノ又はメタノール供給のための制御バルブ2を制御するフィードバック制御手段23と配線されるか、さもなければ、その手段に関する制御ループと連絡していてもよい。この態様においては、かかる系は、重質相密度により示される、酢酸メチル濃度の所望のレベルからの偏差に応じて、熱交換器若しくはメタノール供給、又はそれら二つの組合わせの運転を自動的に制御するよう計画されてもよい。

【0030】

上述の本発明の開示及び説明は、本発明の例示的であり説明のためのもので、当業者にとっては本発明の変法は明らかであり、それらの変法は特許請求の範囲に記載される発明の精神及び範囲の範疇にあると考えられる。

【図面の簡単な説明】

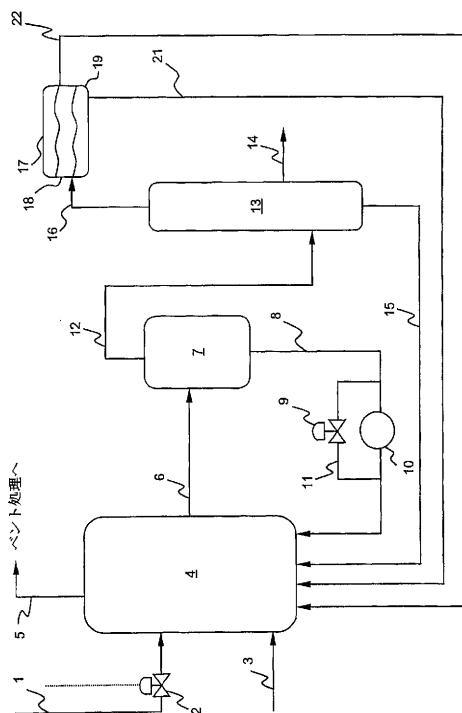
10

【0031】

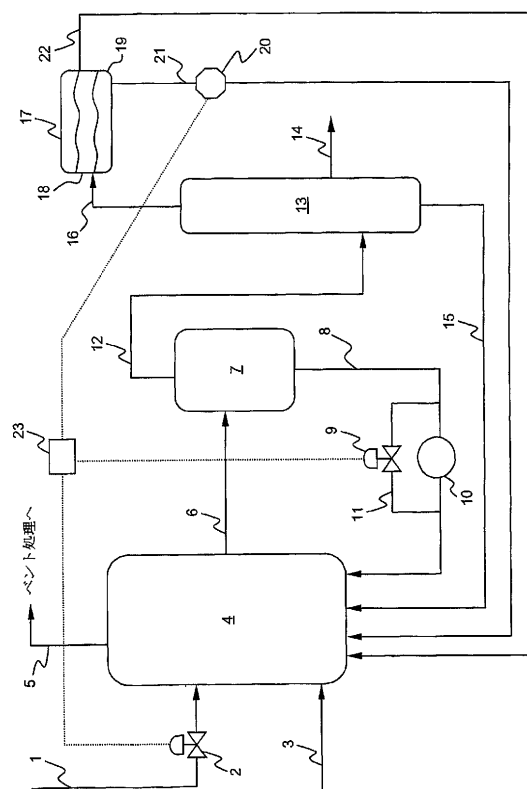
【図1】図1は、酢酸製造のための典型的な連続プロセスの概略図である。

【図2】図2は、本発明の態様にしたがって使用される装置配列の概略図である。

【図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 100104374

弁理士 野矢 宏彰

(72)発明者 ハックマン, マイケル・イー

アメリカ合衆国テキサス州 7 7 5 7 3 , リーグ・シティ, リバーサイド・ドライブ 2 1 2 5

(72)発明者 トーレンス, ポール・ジー

アメリカ合衆国テキサス州 7 7 5 7 3 , リーグ・シティ, マスターズ・ドライブ 4 2 0 6

(72)発明者 チェウン, ホージア

アメリカ合衆国テキサス州 7 8 4 1 8 , コーパス・クリスティ, ホワイトウイング 6 8 1 3

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 国際公開第 0 2 / 0 0 4 3 9 4 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 51/12

C07C 53/08