

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年6月28日(28.06.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/086386 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 51/50 (2006.01) C07C 53/08 (2006.01)
C07C 51/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077847
- (22) 国際出願日: 2011年12月1日(01.12.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-288523 2010年12月24日(24.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社ダイセル (Daicel Corporation) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目4番5号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 清水 雅彦 (SHIMIZU Masahiko) [JP/JP]; 〒1088230 東京都港区港南2丁目18番1号 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 斎藤 隆二 (SAITO Ryuji) [JP/JP]; 〒7390695 広島県大竹市東栄2-1-4 株式会

社ダイセル内 Hiroshima (JP). 三浦 裕幸 (MIURA Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 上野 貴史 (UENO Takashi) [JP/JP]; 〒6711281 兵庫県姫路市網干区新在家1239 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 鎌田 充生, 外 (KUWATA Mitsuo et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満6丁目3番17号みなと梅田ビル6階 鎌田充生特許事務所 Osaka (JP).

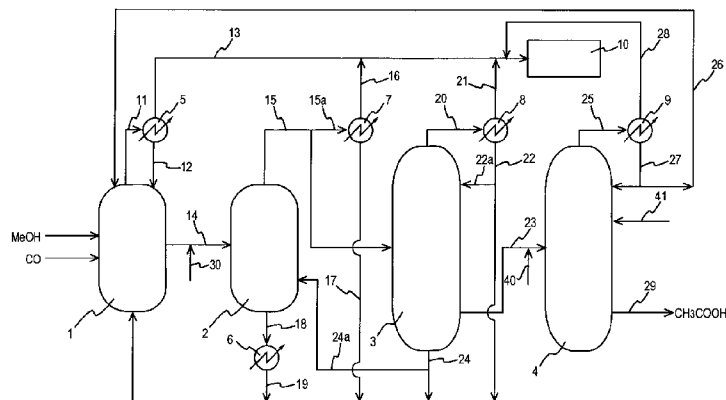
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ACETIC ACID PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 酢酸の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention produces acetic acid while effectively inhibiting the concentration of hydrogen iodide in an evaporation tower (second evaporation tower) which purifies crude acetic acid by re-evaporation. An acetic acid production method comprises: an acetic acid collection step in which a volatile component, comprising at least acetic acid, methyl acetate, methyl iodide, water and hydrogen iodide, is supplied to a first evaporation tower, a first low-boiling-point component is separated, and a first liquid fluid containing mainly acetic acid is collected; and an acetic acid purification step in which the first liquid fluid is supplied to a second evaporation tower, a second low-boiling-point component is separated, and a second liquid fluid containing acetic acid is collected. In the acetic acid production method, an alkali component is added to the first liquid fluid by the following method (1) and/or (2), and a fluid to be treated containing the alkali component and the first liquid fluid is evaporated in the second evaporation tower. (1) The alkali component is added to or mixed with the first liquid fluid before being supplied to the second evaporation tower. (2) The alkali component is added to or mixed with the first liquid fluid in the second evaporation tower from the same height or above the height at which the first liquid fluid is supplied.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/086386 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正を受理した際には再公開される。(規則 48.2(h))

粗酢酸をさらに蒸留に供して精製する蒸留塔 (第 2 の蒸留塔) 内でのヨウ化水素の濃縮を効率よく抑制しつつ酢酸を製造する。酢酸、酢酸メチル、ヨウ化メチル、水、およびヨウ化水素を少なくとも含む揮発性成分を第 1 の蒸留塔に供給し、第 1 の低沸点成分を分離し、主に酢酸を含む第 1 の液状流分を回収する酢酸回収工程と、前記第 1 の液状流分を第 2 の蒸留塔に供給し、さらに、第 2 の低沸点成分を分離し、酢酸を含む第 2 の液状流分を回収する酢酸精製工程とを含む酢酸の製造方法において、以下の方法 (1) 及び/又は (2) により第 1 の液状流分にアルカリ成分を添加し、第 2 の蒸留塔において、第 1 の液状流分およびアルカリ成分を含む被処理液を蒸留する。(1) 第 2 の蒸留塔に供給される前に、第 1 の液状流分に添加又は混合する。(2) 第 2 の蒸留塔において、第 1 の液状流分を供給する高さと同じ高さ又はそれよりも上方に添加又は混合する。

明 細 書

発明の名称：酢酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、粗酢酸をさらに蒸留に供して精製する蒸留塔（第2の蒸留塔）内でのヨウ化水素の濃度上昇（又は濃縮）を効率よく抑制しつつ酢酸を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 酢酸の工業的な製造方法は種々知られているが、中でも、水の存在下、ロジウム触媒などの金属触媒、イオン性ヨウ化物（例えば、ヨウ化リチウムなど）およびヨウ化メチルを用いて、メタノールと一酸化炭素とを連続的に反応させて酢酸を製造する方法が工業的には優れた方法である。また、近年、反応条件、触媒の改良が検討され、ヨウ化物塩などの触媒安定化剤を添加し、従来の条件よりも低水分条件下で反応させることにより、生産性の高い工業的な酢酸の製造方法が開発されている。

[0003] このような酢酸製造プロセスには、例えば、メタノールと一酸化炭素との反応により得られ、酢酸を含む反応混合物をフラッシュ蒸発槽において蒸留（フラッシュ蒸留）し、この蒸留により揮発した成分を第1の蒸留塔に供して、酢酸を主成分とし、水などを含む液状流分を分離し、さらに、この酢酸を含む流分を第2の蒸留塔に供することにより水分などを除去し、液状流分として酢酸流を分離し、精製された酢酸を製造するプロセスがある。ここで、第1の蒸留塔や第2の蒸留塔において、ヨウ化水素が濃縮されると、蒸留塔の腐食が促進される可能性がある。そのため、蒸留塔内におけるヨウ化水素濃度の上昇を抑えるのが好ましく、このような蒸留塔におけるヨウ化水素濃度を低減する試みがなされている。

[0004] 例えば、特開2006-160645号公報（特許文献1）には、ヨウ化水素と水とを含む混合液を蒸留する方法であって、蒸留系内の水分濃度5重量%以下で蒸留し、蒸留系内でのヨウ化水素の濃縮を抑制する方法が開示さ

れている。そして、この文献には、この方法を適用する混合液について、反応混合物のうち第1の蒸留（フラッシュ蒸発槽などによる蒸留）により分離され、水、アルコール、ヨウ化アルキル、カルボン酸又はその酸無水物、カルボン酸エステルやヨウ化水素などの低沸点成分に富む軽質成分に適用されると記載されている。しかし、この文献の方法では、平衡理論を利用した水濃度の調整により、ヨウ化水素濃度を低減するため、ヨウ化水素濃度の低減には限界があり、高いレベルでヨウ化水素濃度を低減することが困難である。また、この文献の方法では、フラッシュ蒸留を経た軽質成分に適用するため、この軽質成分から分離した酢酸をさらに精製する蒸留塔内でのヨウ化水素の濃縮を抑えることができない。

[0005] また、特表2009-501129号公報（特許文献2）には、酢酸、ハロゲン化水素、低沸成分及び高沸成分を含む酢酸流を、第1の蒸留塔に供給し、この第1の蒸留塔で、前記低沸成分の一部を含む低沸点流分と、前記高沸成分の一部を含む高沸点流分とを分離し、少なくとも酢酸を含む側流をサイドカットにより留出させて、第2の蒸留塔に供給し、この第2の蒸留塔で、前記低沸成分の一部を含む低沸点流分と、前記高沸成分の一部を含む高沸点流分とを分離し、酢酸を含む側流をサイドカットにより留出させて回収し、精製された酢酸を製造する方法であって、(i)前記第1の蒸留塔に、水、又は前記カルボン酸に対応する炭素数 n のアルコール及びこのアルコールと前記カルボン酸とのエステルから選択された少なくとも一種の第1の成分(A)と水とを供給するか、又は(ii)前記第1の成分(A)を、炭素数 $n+1$ のカルボン酸を含む側流をサイドカットする側流口よりも下方から前記第1の蒸留塔に供給するカルボン酸の製造方法が開示されている。

[0006] そして、この文献には、サイドカットにより留出させる酢酸流中に含まれるヨウ化水素濃度を低減するとともに、蒸留塔内でヨウ化水素が濃縮するのを防ぐため、第2の蒸留塔には、通常、メタノール(b-1)、酢酸メチル(b-2)、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物(b-3)、酢酸カリウムなどのアルカリ金属酢酸塩(b-4)、及び次亜リン酸(b-5)から選択された少なくとも一

種の第2の成分(B)を、酢酸流をサイドカットする抜取口（側流口）の上方及び下方の少なくともいずれか一方から供給することができることが記載されており、実施例では、水酸化カリウムを、第2の蒸留塔において、側流口の下方（又は下段）、又は側流口の上方であって、第2の蒸留塔に供給する酢酸流の供給口よりも下方（又は下段）に供給している。

[0007] この文献の方法では、第2の蒸留塔内におけるヨウ化水素の濃縮をある程度抑えることができる。しかし、ヨウ化水素は、第2の蒸留塔に供給される酢酸流に含まれており、蒸留により水などとともに第2の蒸留塔の上部に移行する一方、水酸化カリウムなどは下方に移行する。そのため、この文献のように、第2の蒸留塔に供給する酢酸流の供給口よりも下方に水酸化カリウムを供給すると、第2の蒸留塔上部におけるヨウ化水素の濃縮を効率よく抑制できない。また、この文献の方法では、第1の蒸留塔から供給されるサイドカット液中に含まれるヨウ化水素を想定して第2の成分（B）を供給しているが、実際の系では、第2の蒸留塔内には、サイドカット液中に含まれるヨウ化水素だけでなく、ヨウ化メチルと水との反応などにより、第2の蒸留塔の上部において新たにヨウ化水素が生成する。そして、このような蒸留塔上部のヨウ化水素の濃縮は、水酸化カリウムなどでは効率よく抑制できない。このように、この文献の方法では、サイドカット中に含まれるH₂I濃度を低減させて酢酸の品質を向上できても、第2の蒸留塔全体において、ヨウ化水素濃度を高いレベルで低減することが困難である。さらに、第2の蒸留塔全体においてヨウ化水素濃度を低減させるために、第2の蒸留塔の供給口より下方にアルカリ金属水酸化物（水酸化カリウムなど）を仕込み、アルカリ金属水酸化物と同時（又は同じ位置）に、あるいはそれよりも下方位置にアルコール（メタノールなど）を仕込むことも考えられるが、その場合、塔径の大きな蒸留塔が必要となり、効率的な方法とはいえない。

[0008] なお、特開昭48-61414号公報（特許文献3）には、不純物としてヨウ素を含有する酢酸流を第1蒸留塔の両端からの中間部に導入し、アルカリ金属又はアルカリ土類金属化合物（アルカリ金属又はアルカリ土類金属の

酸化物、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、弱有機酸塩）を第1蒸留塔の両端からの中間部に導入し、第1蒸留塔から生成物流オーバーヘッドを取出し、生成物流を第2蒸留塔の両端からの中間部に導入し、第2蒸留塔の下の部分から実質的にヨウ素を含有しない酢酸流を取出しかつヨウ素を含有するオーバーヘッド留分を第2蒸留塔から取出す酢酸からのヨウ素の除去方法が開示されている。

[0009] この文献の方法では、第1蒸留塔からの生成物流や第2の蒸留塔からの生成物流に、アルカリ金属又はアルカリ土類金属化合物を供給しているが、生成物流は第1又は第2蒸留塔におけるオーバーヘッドであり、酢酸流を液状成分として分離する前記方法とは、酢酸製造プロセスが全く異なる。例えば、この文献の方法では、精製物流中に含まれるヨウ化水素低減を目的としており、処理される液が全く異なる。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2006-160645号公報（特許請求の範囲、段落[0027]、実施例）

特許文献2：特表2009-501129号公報（特許請求の範囲、段落[0047]、[0142]～[0147]）

特許文献3：特開昭48-61414号公報（特許請求の範囲、図面）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 従って、本発明の目的は、蒸留により低沸点成分が除去された粗酢酸をさらに蒸留に供して精製する蒸留塔（第2の蒸留塔）内でのヨウ化水素の濃度上昇（又は濃縮）を効率よく抑制しつつ酢酸を製造する方法を提供することにある。

[0012] 本発明の他の目的は、第2の蒸留塔の腐食を抑制でき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

[0013] 本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、酢酸、酢酸メチル、ヨウ化メチル、およびヨウ化水素を少なくとも含む揮発性成分から蒸留により低沸点成分が分離された粗酢酸を、さらに第2の蒸留塔（脱水塔）に供給し、水などを分離し、精製された酢酸を得る酢酸製造プロセスにおいて、特定の態様で粗酢酸にアルカリ成分を添加して蒸留することで、第2の蒸留塔全体におけるヨウ化水素濃度の濃縮を高いレベルで抑制できること、また、このような濃縮を抑制することにより第2の蒸留塔全体の腐食を抑制できることを見出し、本発明を完成した。

[0014] すなわち、本発明の方法は、酢酸、酢酸メチル、ヨウ化メチル、水、およびヨウ化水素を少なくとも含む揮発性成分を第1の蒸留塔（精留塔）に供給し、オーバーヘッド（揮発成分又は蒸発成分）としての第1の低沸点成分を分離し、主に酢酸を含む第1の液状流分（液状の粗酢酸流分、第1の液状成分）を回収する酢酸回収工程と、前記第1の液状流分を第2の蒸留塔（精留塔）に供給し、さらに、オーバーヘッドとしての第2の低沸点成分を分離し、酢酸を含む第2の液状流分（液状の精製酢酸流分、第2の液状成分）を回収する酢酸精製工程とを含む酢酸の製造方法であって、以下の方法又は態様（1）及び／又は（2）によりアルカリ成分を添加又は混合し、第2の蒸留塔において、第1の液状流分およびアルカリ成分を含む被処理液を蒸留する（又はアルカリ成分の存在下で第1の液状流分を蒸留する）酢酸の製造方法である。

（1）第2の蒸留塔に供給される前に、第1の液状流分にアルカリ成分を添加又は混合する。

（2）第2の蒸留塔において、第1の液状流分を供給する高さ（又は位置）と同じ高さ（又は位置又は同じ段）又はそれよりも上方（又は上段）にアルカリ成分を添加又は混合する。

[0015] なお、上記方法（2）において、第1の液状成分の供給位置は、通常、第2の液状成分を第2の蒸留塔から回収（缶出、サイドカット）する位置より

も上部に位置する。

[0016] このような方法では、第2の蒸留塔において、アルカリ成分が第2の蒸留塔の下部に移行する前に、第1の液状成分中のヨウ化水素とアルカリ成分との接触又は反応（中和反応）が生じやすくなるためか、第2の蒸留塔全体におけるヨウ化水素の濃縮を効率よく抑制できる。

[0017] 本発明の方法では、第1の蒸留塔により第1の低沸点成分を分離しており、例えば、第1の液状成分は、ヨウ化メチル濃度が10 ppm～8重量% [例えば、4重量%未満（例えば、10 ppm～3.5重量%）] 程度であってもよく、酢酸メチル濃度が0.1～8重量%程度であってもよく、水濃度が0.2～20重量%程度（特に、3重量%以下）であってもよく、ヨウ化水素濃度が重量基準で1000 ppm以下（例えば、100 ppm以下、好ましくは1～30 ppm）であってもよい。また、アルカリ成分の添加量は、第1の液状成分中のヨウ化水素1モルに対して、例えば、1～2000モル当量程度であってもよく、被処理液中の濃度が重量基準で100000 ppm以下となるようにアルカリ成分を添加してもよい。

[0018] 前記方法（1）において、第1の液状成分とアルカリ成分との接触温度を100～170℃程度としてもよく、第1の液状成分とアルカリ成分とを混合してから第2の蒸留塔に供給するまでの時間を5分以下としてもよい。

[0019] 本発明では、特定の方法でアルカリ成分の添加を行うため、アルカリ成分を確実にヨウ化水素の中和に利用でき、アルカリ成分の添加量を少なくできる。そのため、過剰なアルカリ成分の第2の蒸留塔内（蒸留塔下部など）での濃縮又は蓄積を効率よく抑えることができる。例えば、前記方法において、アルカリ成分の添加量は、第1の液状成分中のヨウ化水素1モルに対して85モル当量以下（例えば、80モル当量以下）であってもよく、被処理液中の濃度が重量基準で1000 ppm以下（例えば、800 ppm以下）となるようにアルカリ成分を添加してもよい。

[0020] 本発明では、前記アルカリ成分の添加とともに、酢酸よりも低沸点の成分であって、アルコール、エーテルおよび酢酸エステルから選択された少な

くとも1種の成分(A)の存在下で、第2の蒸留を行ってもよい。このような成分(A)は、蒸留塔上部に存在しやすいため、アルカリ成分による中和と相まって、第2の蒸留塔上部において、ヨウ化メチルと水との反応によるヨウ化水素の生成を効率よく抑えることができる。このような方法では、例えば、第2の蒸留塔において、前記成分(A)が0.2重量%以上(例えば、1重量%以上)の濃度で存在する被処理液を蒸留してもよい。

[0021] なお、成分(A)は、代表的には、メタノール、ジメチルエーテルおよび酢酸メチルから選択された少なくとも1種を含む成分であってもよい。

[0022] 成分(A)は、第1の液状流分に含まれていてもよく(例えば、酢酸メチルが第1の液状流分が十分な濃度で含まれている場合など)、新たに添加してもよい。すなわち、第1の液状流分に、成分(A)を添加することにより被処理液中に成分(A)を存在させてもよい。代表的には、(i)第2の蒸留塔に供給される前に第1の液状流分に成分(A)を添加すること、及び／又は(ii)第2の蒸留塔において、第1の液状流分を供給する高さ(又は位置、例えば、供給段又は仕込み段)と同じ高さ(又は位置)又はそれよりも上方[例えば、上段(例えば、1段上)]に成分(A)を添加することにより、被処理液中に成分(A)を存在させてもよい。

[0023] なお、本発明の方法において、第2の蒸留塔の材質は、合金(例えば、ニッケル基合金)であってもよい。本発明では、腐食を抑制できるので、このような比較的腐食されやすい材質の第2の蒸留塔であっても好適に使用できる。

[0024] なお、本発明の方法は、通常、金属触媒、イオン性ヨウ化物(ヨウ化リチウムなどのヨウ化アルカリ金属など)及びヨウ化メチルで構成された触媒系の存在下、メタノールと一酸化炭素とをカルボニル化反応器で連続的に反応させる反応工程と、前記反応器からの反応混合物をフラッシャー(フラッシュ蒸発槽)に連続的に供給し、フラッシュ蒸留により、生成した酢酸、酢酸メチル、ヨウ化メチル、水、およびヨウ化水素を少なくとも含む揮発性成分を蒸発させるフラッシュ蒸留工程とをさらに含み、これらの工程を経た揮発

性成分を第1の蒸留塔に供給する場合が多い。

[0025] このようなフラッシュ蒸留工程を含む方法では、前記フラッシュ蒸留工程において、前記反応混合物から前記揮発性成分が分離され、金属触媒およびイオン性ヨウ化物を少なくとも含む触媒液中の酢酸メチル濃度が0.6重量%以上の条件下でフラッシュ蒸留してもよい。このような条件下でフラッシュ蒸留すると、フラッシュ蒸発槽においても、ヨウ化水素濃度の上昇を抑制でき、しかも、第2の蒸留塔における酢酸メチル濃度を効率よく高めることができるためか、より一層効率よく第2の蒸留塔におけるヨウ化水素濃度の上昇を抑えることができる。

[0026] 前記触媒液中の酢酸メチル濃度は、1重量%以上（特に、1.5重量%以上）であってもよい。また、前記触媒液中の水の濃度は15重量%以下であってもよく、触媒液中の金属触媒濃度が重量基準は300ppm以上であってもよい。さらに、前記触媒液において、酢酸濃度は、40重量%以上であってもよい。

[0027] 代表的には、前記触媒液において、各成分の濃度は、イオン性ヨウ化物濃度が50重量%以下であり、ヨウ化メチル濃度が5重量%以下であり、酢酸濃度が45～90重量%程度であり、水濃度が10重量%以下であってもよい。特に、前記触媒液において、各成分の濃度は、イオン性ヨウ化物濃度が40重量%以下であり、ヨウ化メチル濃度が0.01～4重量%程度であり、酢酸濃度が50～85重量%程度であり、酢酸メチル濃度が0.7～5重量%程度であり、水濃度が0.8～8重量%程度であってもよい。

[0028] 前記フラッシュ蒸留工程では、絶対圧力0.1～0.5MPaでフラッシュ蒸留してもよく、前記触媒液の温度（又はフラッシュ蒸留温度）は100～170℃程度であってもよい。

[0029] 本発明の方法において、フラッシュ蒸発槽内における各成分の濃度の調整は、各成分又は各成分を生成する成分を添加することにより行ってもよい。例えば、酢酸メチル及び／又は酢酸メチルを生成する成分を、前記反応混合物及び／又は前記フラッシュ蒸発槽に添加又は混合することにより、前記触

媒液中の酢酸メチル濃度を調整（例えば、0.6重量%以上に調整）してもよい。

[0030] なお、本明細書において、同じ混合系（第1の液状流分など）に存在する任意の成分の割合を合計すると100重量%以下であり、全成分の割合を合計すると100重量%となる。

発明の効果

[0031] 本発明の方法では、蒸留により低沸点成分が除去された粗酢酸をさらに蒸留に供して精製する蒸留塔（第2の蒸留塔）内でのヨウ化水素の濃度上昇を効率よく抑制しつつ酢酸を製造できる。また、本発明の方法では、第2の蒸留塔の腐食を抑制できる。そのため、高度に耐腐食性である高品質の材質で第2の蒸留塔を形成しなくても、蒸留を効率よく行うことができる。このように本発明では、安価な又は低グレードの材質で第2の蒸留塔を形成することもできるため、酢酸の製造プロセスを効率よく低コスト化できる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]図1は、本発明の酢酸の製造方法（又は製造装置）の一例を説明するためのフロー図である。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、必要により添付図面を参照しつつ、本発明をより詳細に説明する。図1は本発明の酢酸の製造方法（又は製造装置）の一例を説明するためのフロー図である。

[0034] 図1の例では、金属触媒としてのロジウム触媒、助触媒〔イオン性ヨウ化物（又はヨウ化物塩）としてのヨウ化リチウム、及びヨウ化メチル〕で構成された触媒系、並びに酢酸、酢酸メチル、有限量の水の存在下、メタノールと一酸化炭素との連続的カルボニル化反応により生成した反応混合物から酢酸を製造する連続プロセス（又は製造装置）が示されている。

[0035] このプロセス（又は製造装置）は、前記メタノールのカルボニル化反応を行うための反応器（反応系）1と、この反応器1から供給ライン14を通じて導入され、かつ反応により生成した酢酸を含む反応混合物（反応液）から

、生成した酢酸、酢酸メチル、ヨウ化メチル、水および副生したヨウ化水素を少なくとも含む揮発性成分又は酢酸流（低沸点留分）と、主にロジウム触媒及びヨウ化リチウムなどの触媒成分（高沸成分）を含む触媒液（低揮発性成分又は高沸点留分）とを分離するためのフラッシャー又は蒸発槽（フラッシュ蒸発槽）2と、この蒸発槽2から供給ライン15を通じて導入された揮発性成分から、低沸成分（ヨウ化メチル、酢酸メチル、アセトアルデヒドなど）を含む低沸点留分（第1の低沸点成分）の少なくとも一部を塔頂からオーバーヘッドとして分離又は除去し、側流からサイドカットにより酢酸を含む第1の液状流分（酢酸流、粗酢酸流分）を流出又は排出するための第1の蒸留塔（スプリッターカラム）3と、この第1の蒸留塔3から供給ライン23を介してサイドカットされた酢酸流から、低沸成分（水など）を含む低沸点留分（第2の低沸点成分）の少なくとも一部を塔頂からオーバーヘッドとして除去し、水、プロピオン酸などを含む高沸成分（高沸不純物）の少なくとも一部を缶底から分離して、供給ライン29を通じて側流からサイドカットにより酢酸を含む第2の液状流分（酢酸流、精製酢酸流分）を得るための第2の蒸留塔4とを備えている。

[0036] このプロセスは、各ラインを通じて供給された成分を凝縮させるためのコンデンサー又は熱交換器を備えている。具体的には、反応器1に関して、排出ライン11を通じて排出されるオフガス（蒸気）中の凝縮可能成分を凝縮するためのコンデンサー5と、このコンデンサー5で凝縮した液体成分を反応器1にリサイクルするためのリサイクルライン12と、このコンデンサー5の非凝縮成分である気体成分を排出するための排出ライン13とを備えている。

[0037] また、蒸発槽2に関して、蒸発槽2で分離され、蒸発槽2の底部から排出ライン18を通じて排出された触媒液（又は缶出液）を冷却するための熱交換器6と、熱交換器6で冷却された触媒液を反応器1にリサイクルするためのリサイクルライン19と、蒸発槽2のオーバーヘッドとして排出された揮発性成分（又は揮発相）の一部を供給ライン15aを通じて導入し、揮発性

成分の凝縮可能成分を凝縮するための熱交換器 7 と、この熱交換器 7 の非凝縮成分である気体成分を排出するための排出ライン 16 と、熱交換器 7 で凝縮した酢酸などを含む液体成分を反応器 1 にリサイクルするためのリサイクルライン 17 とを備えている。

[0038] さらに、第 1 の蒸留塔 3 に関して、排出ライン 20 を通じて排出される低沸点留分又はオーバーヘッド中の凝縮可能成分を凝縮するためのコンデンサー 8 と、このコンデンサー 8 で凝縮した液体成分を反応器 1 にリサイクルするためのリサイクルライン 22 と、前記コンデンサー 8 で凝縮した液体成分の一部を第 1 の蒸留塔 3 にリサイクル（又は還流）するためのリサイクルライン 22a と、前記コンデンサー 8 の非凝縮成分である気体成分を排出するための排出ライン 21 と、第 1 の蒸留塔 3 の高沸点留分を排出し、反応器 1 にリサイクルするためのライン 24 とを備えている。なお、第 1 の蒸留塔 3 にリサイクルされる液体成分は、第 1 の蒸留塔 3 での還流に利用される。

[0039] 第 2 の蒸留塔 4 に関して、排出ライン 25 を通じて排出される低沸点留分又はオーバーヘッド中の凝縮可能成分を凝縮するためのコンデンサー 9 と、このコンデンサー 9 で凝縮した液体成分又は低沸点留分を第 2 の蒸留塔 4 にリサイクル（又は還流）するためのリサイクルライン 27 と、コンデンサー 9 において凝縮された液体成分又は低沸点留分の一部又は全部をライン 27 から分岐して反応器 1 にリサイクルするための排出ライン（リサイクルライン）26 と、コンデンサー 9 で分離したガスをライン 13 を通じてスクラバー 10 に供給するためのライン 28 とを備えている。

[0040] そして、図 1 のプロセスは、さらに、コンデンサー 5、熱交換器 7 及びコンデンサー 8 で排出された気体成分（又は非凝縮成分）などを回収して、廃棄及び／又は反応系（反応器 1 など）にリサイクルするためのスクラバー（排気装置）又はスクラバーシステム（排気システム）10 を備えている。なお、スクラバーシステム 10 から反応系（反応器 1 など）へ気体成分などをリサイクルするラインは図 1 では省略されている。

[0041] 以下、さらにプロセスを詳細に説明する。

[0042] 反応器 1 には、液体成分としてのメタノール及び気体反応成分としての一酸化炭素が所定速度で連続的に供給されるとともに、カルボニル化触媒系（ロジウム触媒などの主たる触媒成分と、ヨウ化リチウム及びヨウ化メチルなどの助触媒とで構成された触媒系）を含む触媒混合物（触媒液）及び水を連続的に供給してもよい。また、後続の工程（蒸発槽 2、第 1 及び第 2 の蒸留塔 3、4、熱交換器 7、スクラバーシステム 10 など）からの低沸点留分及び／又は高沸点留分を含む留分（例えば、液状の形態で）を反応器 1 に供給してもよい。そして、反応器 1 内では、反応成分と金属触媒成分（ロジウム触媒など）及びイオン性ヨウ化物（ヨウ化リチウムなど）などの高沸成分とを含む液相反応系と、一酸化炭素及び反応により副生した水素、メタン、二酸化炭素、並びに気化した低沸成分（ヨウ化メチル、生成した酢酸、酢酸メチルなど）などで構成された気相系とが平衡状態を形成しており、攪拌機などによる攪拌下、メタノールのカルボニル化反応が進行する。

[0043] 反応器 1 内の圧力（反応圧、一酸化炭素分圧、水素分圧、メタン分圧、窒素分圧など）は、塔頂から蒸気を抜き出してコンデンサー 5 に導入することにより、一定に保持されていてもよい。抜き出された蒸気は、コンデンサー 5 で冷却され、液体成分（酢酸、酢酸メチル、ヨウ化メチル、アセトアルデヒド、水などを含む）と気体成分（一酸化炭素、水素などを含む）とを生成し、得られた前記液体成分が反応器 1 にリサイクルされ、前記気体成分（排ガス）はスクラバーシステム 10 に排出され、必要により反応器 1 にリサイクルされる。特に、反応系は、発熱を伴う発熱反応系であるため、反応液から蒸気に移行した反応熱の一部をコンデンサー 5 で冷却することにより、反応器で発生する熱量の一部を除熱できる。

[0044] なお、反応器 1 には、触媒活性を高めるため、必要により水素を供給してもよい。また、前記反応系は、発熱を伴う発熱反応系であるため、前記反応器 1 は、反応温度を制御するための除熱又は冷却装置（ジャケットなど）などを備えていてもよい。なお、図 1 のプロセスでは、後述するように、フラッシュ蒸発槽 2 からの揮発成分の一部を除熱する熱交換器 7 を設けているた

め、反応器は、このような除熱又は冷却装置を備えていなくても、除熱が可能である。

[0045] 反応器 1 で生成した反応混合物（反応粗液）中には、酢酸、ヨウ化水素、酢酸よりも沸点の低い低沸成分又は低沸不純物（助触媒としてのヨウ化メチル、酢酸とメタノールとの反応生成物である酢酸メチル、副反応生成物であるアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒド、ヨウ化ヘキシル、ヨウ化デシルなどの高級ヨウ化物など）、及び酢酸よりも沸点の高い高沸成分又は高沸不純物〔金属触媒成分（ロジウム触媒、及び助触媒としてのヨウ化リチウム）、プロピオン酸、水など〕などが含まれる。

[0046] 前記反応混合物から主に金属触媒成分などの高沸成分を分離するため、前記反応器 1 から反応混合物（又は反応混合物の一部）を連続的に抜き取ってフラッシャー（蒸発槽）2 に導入又は供給する。フラッシャー 2 では、フラッシュ蒸留により揮発性成分又は低沸点留分（主に、生成物であり反応溶媒としても機能する酢酸、酢酸メチル、ヨウ化メチル、水、ヨウ化水素などを含む）を蒸発させることにより、前記反応混合物から、触媒液又は高沸点留分（主に、ロジウム触媒及びヨウ化リチウムなどの金属触媒成分などを含む）を分離する。なお、前記触媒液には、前記金属触媒成分の他、蒸発せずに残存した酢酸、ヨウ化メチル、水、酢酸メチルなども含まれる。

[0047] ここで、フラッシャー 2 内においては、前記触媒液中の少なくとも酢酸メチル濃度が所定の濃度（例えば、0.1 重量%以上、特に 0.6 重量%以上）を保持するようにフラッシュ蒸留してもよい。このような条件下でフラッシュ蒸留することで、フラッシュ蒸発槽内におけるヨウ化水素の濃度上昇が抑制され、そのため、フラッシュ蒸発槽の腐食が著しく抑制される。しかも、このような酢酸メチル濃度の調整により、第 1 の液状流分において、酢酸メチル濃度を高めつつ、ヨウ化水素濃度を効率よく低減でき、結果として第 2 の蒸留塔におけるヨウ化水素濃度のより一層効率よい低減を実現できる。なお、酢酸メチル濃度は、例えば、反応混合物中のメタノール濃度を上昇さ

せ、メタノールと酢酸との反応を優位に進行させることにより調整してもよく、必要に応じて、酢酸メチル及び／又は酢酸メチルを生成する成分（例えば、メタノール、ジメチルエーテルなど）を、フラッシュ蒸発槽 2 に供給することにより調整してもよい。図の例では、ライン 14 に合流するライン 30 が設けられており、必要に応じて、このライン 30 を通じて、酢酸メチル及び／又は酢酸メチルを生成する成分を反応器 1 からの反応混合物に混合することにより、フラッシュ蒸発槽内での酢酸メチル濃度を調整することもできる。

[0048] そして、前記触媒液は、塔底から連続的に缶出される。缶出された触媒液は、そのまま反応器 1 にリサイクルしてもよいが、図の例では、熱交換器 6 において除熱（冷却）された後、反応器 1 にリサイクルされる。

[0049] 一方、揮発性成分又は低沸点留分（酢酸流）をフラッシャー 2 の塔頂部又は上段部から留出させ、第 1 の蒸留塔 3 に供給又は導入するとともに、揮発性成分の一部を熱交換器 7 に導入して凝縮する。熱交換器 7 で冷却された揮発性成分は、液体成分（酢酸、メタノール、ヨウ化メチル、酢酸メチル、水、プロピオン酸、アセトアルデヒドなどを含む）と気体成分（一酸化炭素、水素などを含む）とを生成し、得られた前記液体成分が反応器 1 にリサイクルされ、前記気体成分（排ガス）はスクラバーシステム 10 に排出され、必要により、そのまま又は P S A（圧力変動吸着、pressure swing adsorption）法などで一酸化炭素を精製した後、反応器 1 にリサイクルされる。フラッシャーからの低沸点留分を抜き出して熱交換器に導入することにより、反応液からフラッシュ蒸気に移行した反応熱の一部を熱交換器で冷却するため、効率的な除熱が可能となり、その結果、大型プラントであっても、後続の蒸留塔やコンデンサーのサイズを小型化できるため、省資源省エネルギー型の設備で高純度の酢酸を高い収率で製造できる。さらに、反応器に外部循環冷却設備を設置して除熱しなくても、除熱が可能となり、反応効率の向上や設備費用の低下につながる。

[0050] なお、フラッシャー 2 内の温度及び／又は圧力を、反応器 1 内の温度及び

／又は圧力より低くすることにより、副生成物がさらに生成するのを抑制したり、触媒活性が低下するのを抑制してもよい。

[0051] 第1の蒸留塔3では、通常、低沸成分（ヨウ化メチル、酢酸メチル、アセトアルデヒド、水などを含む）を含む第1の低沸点成分（低沸点留分）をオーバーヘッドとして塔頂又は塔の上段部から分離してコンデンサー8に供給するとともに、高沸成分（プロピオン酸、飛沫同伴された触媒、ヨウ化リチウムなど）を含む高沸点留分（第1の高沸点成分）を、塔底又は塔の下段部から缶出ライン24を通じて分離して反応器1にリサイクルする。

[0052] 第1の蒸留塔3の塔頂又は上段部より留出した第1の低沸点成分（低沸点留分又はオーバーヘッド）は、酢酸なども含んでおり、コンデンサー8に供給される。第1の蒸留塔3から留出した低沸点留分をコンデンサー8で凝縮することにより、反応液からフラッシュ蒸気を介して低沸点留分に移動した反応熱の一部をコンデンサー8で冷却でき、反応熱の一部を除熱できる。コンデンサー8において、前記低沸点留分は、凝縮され、主に一酸化炭素、水素などを含む気体成分と、ヨウ化メチル、酢酸メチル、酢酸、アセトアルデヒドなどを含む液体成分とに分離される。コンデンサー8で分離された前記気体成分は、スクラバーシステム10に排出され、必要により、そのまま又はP S A法などで一酸化炭素を精製した後、反応系（反応器1など）にリサイクルされる（図示せず）。コンデンサー8で分離された前記液体成分は、ライン22aを通じて第1の蒸留塔3にリサイクルしてもよい。なお、前記液体成分は、均一液であってもよく、分液（例えば、二層分液）系であってもよい。例えば、所定量の水分を含有する場合、前記液体成分は、酢酸、アセトアルデヒドなどを含む水性相（水層、水相）と、ヨウ化メチルなどを含む油性相（有機層、有機相）との二層に分離してもよい。また、油性相を反応器1及び／又は第1の蒸留塔3にリサイクルし、水性相（水相）を反応器1及び／又は第1の蒸留塔3にリサイクルしてもよい。

[0053] また、第1の高沸点成分は、高沸成分とともに、蒸発せずに残存した低沸成分及び酢酸なども含んでおり、ライン24に排出された高沸点留分の一部

は、必要に応じて、ライン 24 a を通じてフラッシャー 2 にリサイクルしてもよい。

[0054] さらに、主に酢酸を含む第 1 の液状流分（側流、酢酸流）は、第 1 の蒸留塔 3 から留出され、第 2 の蒸留塔 4 に供給又は導入される。そして、第 1 の蒸留塔 3 からサイドカットされ、第 2 の蒸留塔 4 に供給された酢酸流（第 1 の液状流分）は、第 2 の蒸留塔 4 において、酢酸流中に残存する低沸成分（水など）をさらに分離し、より純度の高い酢酸流を側流として留出させる。

[0055] 第 1 の液状流分には、酢酸に加え、通常、第 1 の蒸留塔において分離しきれなかった成分（ヨウ化メチル、酢酸メチル、水、ヨウ化水素など）が含まれている。そして、このような成分を含む第 1 の液状流分を蒸留に供すると、第 2 の蒸留塔内においてヨウ化水素が濃縮される。ヨウ化水素は、第 1 の液状成分に含まれる場合に加え、ヨウ化メチルと水との反応などにより生成し、第 2 の蒸留塔において濃縮されることとなるが、特に、水とともに第 2 の蒸留塔の上部に移行して濃縮されやすく、また、ヨウ化メチルと水との反応も第 2 の蒸留塔の上部において生じやすい。

[0056] そこで、第 2 の蒸留塔では、第 1 の液状流分が、アルカリ成分（例えば、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物など）の存在下で蒸留される。すなわち、第 1 の液状成分には、ライン 40 及び／又はライン 41 からアルカリ成分が添加又は混合され、第 2 の蒸留塔では、第 1 の液状成分およびアルカリ成分を含む被処理液が蒸留される。詳細には、アルカリ成分は、ライン 23 に合流するライン 40 を通じて第 2 の蒸留塔に供給される前に第 1 の液状成分に添加されるか、及び／又は供給ライン 23 よりも上方（又は上段）にアルカリ成分が供給される形態で、第 2 の蒸留塔 4 において第 1 の液状成分にアルカリ成分が添加される。このような態様で添加することで、通常、蒸留塔下部に移行しやすいアルカリ成分を使用しても、第 2 の蒸留塔上部に移行する前に効率よくヨウ化水素を中和できるため、蒸留塔の下部だけでなく、蒸留塔上部を含めた全体のヨウ化水素の濃縮を効率よく抑制できる。

[0057] また、第 2 の蒸留塔では、第 1 の液状成分を、アルカリ成分に加えて、さ

らに、酢酸よりも低沸点の成分であって、アルコール（メタノールなど）、エーテル（ジメチルエーテルなど）および酢酸エステル（酢酸メチルなど）から選択された少なくとも１種の成分（Ａ）の存在下で蒸留してもよい。なお、成分（Ａ）は、第１の液状成分に含まれていてもよく、ライン４０及び／又はライン４１などに添加してもよいが、十分な濃度で存在させるため、ライン４０及び／又はライン４１に添加することが好ましい。前記のように、アルカリ成分は、蒸留塔の下部に移行しやすく、ヨウ化メチルと水との反応は蒸留塔上部で生じやすい。そのため、添加位置によっては、蒸留塔上部に存在するアルカリ成分が少なくなる場合があるが、このような低沸点で蒸留塔上部に移行しやすく、かつ反応によりヨウ化水素を変換可能（又はヨウ化物の生成を抑制可能）な成分（Ａ）を添加することで、アルカリ成分との組合せにより、蒸留塔上部におけるヨウ化水素の濃縮をより確実に抑制することができる。

[0058] そして、第２の蒸留塔４では、前記低沸成分を含む第２の低沸点成分（低沸点留分）を、オーバーヘッドとして塔頂又は塔の上段部からコンデンサー（ホールドタンク）９に供給するとともに、酢酸を多く含む第２の液状流分（側流、酢酸流）をサイドカットして留出させる。塔頂又は塔上段部から排出された低沸点留分は、必要により第２の蒸留塔４及び／又は反応系１にリサイクルしてもよい。水は、第２の蒸留塔４において低沸成分として分離してもよく、第１の蒸留塔３において主に分離し、第２の蒸留塔４ではさらなる精製を行ってもよい。なお、高沸成分（プロピオン酸など）などの高沸点留分（第２の高沸点成分）は、塔底又は塔下段部から缶出し、必要により反応器１にリサイクルしてもよいし、系外に排出してもよい（図示せず）。また、第２の液状流分には、蒸留などの更なる精製を行ってもよい。

[0059] 第２の蒸留塔４の塔頂又は上段部より留出した低沸点留分は、ヨウ化メチル、酢酸メチル、水、アセトアルデヒドなどを含んでおり、コンデンサー９において凝縮される。そして、コンデンサー９において凝縮された低沸点留分は、ライン２６を通じて反応器１にリサイクルしてもよく、ライン２７を

通じて第2の蒸留塔4にリサイクルしてもよい。また、コンデンサー9において分離されたガスは、ライン13を通じて、スクラバー10に供給してもよい。さらに、所定量の水分を含有する場合、前記と同様に、水性相と油性相とに分離してリサイクルしてもよい。第2の蒸留塔4から留出した低沸点留分をコンデンサー9で凝縮することにより、反応液からフラッシュ蒸気を介して低沸点留分に移動した反応熱の一部をコンデンサー9で冷却でき、反応熱の一部が除熱される。

[0060] (反応工程)

反応工程（カルボニル化反応工程）では、触媒系の存在下、メタノールを一酸化炭素でカルボニル化する。なお、メタノールは、新鮮なメタノールを直接又は間接的に反応系へ供給してもよく、また、各種蒸留工程から留出するメタノール又はその誘導体を、リサイクルすることにより、反応系に供給してもよい。

[0061] 触媒系は、通常、金属触媒と、助触媒と、促進剤とで構成することができる。金属触媒としては、遷移金属触媒、特に、周期表第8族金属を含む金属触媒、例えば、コバルト触媒、ロジウム触媒、イリジウム触媒などが例示できる。触媒は、金属単体であってもよく、また、酸化物（複合酸化物を含む）、水酸化物、ハロゲン化物（塩化物、臭化物、ヨウ化物など）、カルボン酸塩（酢酸塩など）、無機酸塩（硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩など）、錯体などの形態でも使用できる。このような金属触媒は、一種で又は二種以上組み合わせて使用できる。好ましい金属触媒は、ロジウム触媒及びイリジウム触媒（特に、ロジウム触媒）である。

[0062] また、金属触媒は反応液中で可溶な形態で使用するのが好ましい。なお、ロジウムは、通常、反応液中で錯体として存在しているため、ロジウム触媒を用いる場合には、触媒は、反応液中で錯体に変化可能である限り、特に制限されず、種々の形態で使用できる。このようなロジウム触媒としては、特に、ロジウムヨウ素錯体（例えば、 RhI_3 、 $RhI_2(CO)_4$ ）⁻、 $[Rh(CO)_2I_2]$ ⁻など）、ロジウムカルボニル錯体などが好ましい。また、触

媒は、ハロゲン化物塩（ヨウ化物塩など）及び／又は水を添加することにより反応液中で安定化させることができる。

[0063] 金属触媒の濃度は、例えば、反応器内の液相全体に対して10～5000 ppm（重量基準、以下同じ）、好ましくは100～4000 ppm、さらに好ましくは200～3000 ppm、特に300～2000 ppm（例えば、500～1500 ppm）程度である。

[0064] 触媒系を構成する助触媒又は促進剤としては、イオン性ヨウ化物（ヨウ化物塩）が使用される。ヨウ化物塩は、特に低水分下でのロジウム触媒の安定化と副反応抑制等のために添加される。ヨウ化物塩としては、反応液中で、ヨウ素イオンを発生するものであれば特に限定されず、例えば、金属ハロゲン化物〔例えば、ヨウ化アルカリ金属（ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ルビジウム、ヨウ化セシウムなど）、ヨウ化アルカリ土類金属（ヨウ化ベリリウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウムなど）、ヨウ化物の周期表3B属元素塩（ヨウ化ホウ素、ヨウ化アルミニウムなど）などのヨウ化金属塩など〕、有機ハロゲン化物〔例えば、ヨウ化物のホスホニウム塩（例えば、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどとの塩）、ヨウ化物のアンモニウム塩（三級アミン、ピリジン類、イミダゾール類、イミド類などとヨウ化物との塩など）などの有機ヨウ化物、これらに対応する臭化物、塩化物など〕が挙げられる。なお、ヨウ化アルカリ金属塩（ヨウ化リチウムなど）は、カルボニル化触媒（例えば、ロジウム触媒など）の安定剤としても機能する。これらのヨウ化物塩は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのヨウ化物塩のうち、ヨウ化リチウムなどのヨウ化アルカリ金属が好ましい。

[0065] イオン性ヨウ化物の反応器（反応液）における濃度は、反応器内の液相全体（又は反応液）に対して、例えば、1～25重量%、好ましくは2～22重量%、さらに好ましくは3～20重量%程度である。さらに、反応器におけるヨウ化物イオンの濃度は、例えば、0.07～2.5モル／リットル、好ましくは0.25～1.5モル／リットルであってもよい。

- [0066] 前記触媒系を構成する促進剤としては、ヨウ化アルキル（例えば、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピルなどのヨウ化 C_{1-4} アルキルなど）、特にヨウ化メチルが利用される。そのため、促進剤は、少なくともヨウ化メチルを含んでいてもよい。促進剤の濃度は、高いほど反応が促進されるため、促進剤の回収、回収した促進剤を反応器へ循環する工程の設備規模、回収や循環に必要なエネルギー量などを考慮し、経済的に有利な濃度を適宜選択できる。ヨウ化アルキル（特にヨウ化メチル）の反応系における濃度は、反応器内の液相全体に対して、例えば、1～25重量%、好ましくは5～20重量%、さらに好ましくは6～16重量%（例えば、12～15重量%）程度である。
- [0067] 連続反応であるため、反応液は、通常、酢酸メチルを含んでいてもよい。酢酸メチルの含有割合は、例えば、反応液全体の0.1～30重量%、好ましくは0.3～20重量%、さらに好ましくは0.5～10重量%（例えば、0.5～6重量%）程度であってもよい。
- [0068] 反応系に供給する一酸化炭素は、純粋なガスとして使用してもよく、不活性ガス（例えば、窒素、ヘリウム、二酸化炭素など）で希釈して使用してもよい。また、後続の工程から得られる一酸化炭素を含む排ガス成分を反応系にリサイクルしてもよい。反応器中の一酸化炭素分圧は、例えば、2～30気圧、好ましくは4～15気圧程度であってもよい。
- [0069] 前記カルボニル化反応では、一酸化炭素と水との反応によりシフト反応が起こり、水素が発生するが、反応系に水素を供給してもよい。反応系に供給する水素は、原料となる一酸化炭素と共に混合ガスとして反応系に供給することもできる。また、後続の蒸留工程（蒸留塔）で排出された気体成分（水素、一酸化炭素などを含む）を、必要により適宜精製して反応系にリサイクルすることにより、水素を供給してもよい。反応系の水素分圧は、絶対圧力で、例えば、0.5～200kPa、好ましくは1～150kPa、さらに好ましくは5～100kPa（例えば、10～50kPa）程度であってもよい。

- [0070] なお、反応系の一酸化炭素分圧や水素分圧は、例えば、反応系への一酸化炭素及び水素の供給量又はこれらの成分の反応系へのリサイクル量、反応系への原料基質（メタノールなど）の供給量、反応温度や反応圧力などを適宜調整することにより調整することができる。
- [0071] カルボニル化反応において、反応温度は、例えば、150～250℃、好ましくは160～230℃、さらに好ましくは180～220℃程度であってもよい。また、反応圧力（全反応器圧）は、例えば、15～40気圧程度であってもよい。
- [0072] 反応は溶媒の存在下又は非存在下で行ってもよい。反応溶媒としては、反応性や、分離又は精製効率を低下させない限り特に制限されず、種々の溶媒を使用できるが、通常、生成物でありかつ反応溶媒でもある酢酸を用いる場合が多い。
- [0073] 反応系に含まれる水濃度は、特に制限されないが、低濃度であってもよい。反応系の水濃度は、反応系の液相全体に対して、例えば、15重量%以下（例えば、0.1～12重量%）、好ましくは10重量%以下（例えば、0.1～6重量%）、さらに好ましくは0.1～5重量%程度であり、通常1～15重量%（例えば、2～10重量%）程度であってもよい。反応系において、各成分、特にヨウ化物塩（ヨウ化リチウム）及び水濃度を特定の濃度に保持して反応させることにより、蒸発槽に供給する液中の一酸化炭素の溶解度を低下させ、一酸化炭素のロスを低減できる。
- [0074] 前記カルボニル化反応では、酢酸が生成するとともに、生成した酢酸とメタノールとのエステル（酢酸メチル）、エステル化反応に伴って、水、さらにはアセトアルデヒド、プロピオン酸などが生成する。
- [0075] なお、反応系では、後続の工程（蒸留塔など）からのリサイクル流中のアルデヒドを除去したり、反応条件、例えば、ヨウ化アルキルなどの助触媒の割合及び／又は水素分圧を低減することなどにより、アルデヒドの生成を抑制してもよい。また、水濃度を調整したりすることにより、反応系内での水素の発生を抑制してもよい。

[0076] 反応系における酢酸の空時収量（又は生成速度）は、例えば、5～50 mol/L h、好ましくは8～40 mol/L h、さらに好ましくは10～30 mol/L h程度であってもよい。

[0077] 反応器の圧力の調整などを目的とし、反応器の塔頂から抜き出された蒸気成分は、反応熱の一部を除熱するために、コンデンサーや熱交換器などにより冷却するのが好ましい。冷却された蒸気成分は、液体成分（酢酸、酢酸メチル、ヨウ化メチル、アセトアルデヒド、水などを含む）と気体成分（一酸化炭素、水素などを含む）とに分離され、液体成分を反応器にリサイクルし、気体成分をスクラバーシステムに導入するのが好ましい。

[0078] また、反応系（又は反応混合物）は、メタノール（未反応のメタノール）を含んでいてもよい。反応系におけるメタノールの濃度は、例えば、1重量%以下（例えば、0～0.8重量%）、好ましくは0.5重量%以下（例えば、0～0.3重量%）、さらに好ましくは0.3重量%以下（例えば、0～0.2重量%）程度であってもよく、通常、検出限界以下（0.1重量%未満）であってもよい。なお、酢酸メチルの濃度は、系に存在するメタノールの濃度にも依存する。そのため、反応系に供給するメタノールの量を後述のフラッシャーにおける酢酸メチル濃度に関連させて調整してもよい。

[0079] （フラッシュ蒸留工程又は触媒分離工程）

フラッシュ蒸留工程（蒸発槽）では、前記反応工程又は前記反応器からフラッシャー（蒸発槽、フラッシュ蒸発槽）に供給された反応混合物から、少なくとも高沸点触媒成分（金属触媒成分、例えば、ロジウム触媒及びイオン性ヨウ化物）を含む低揮発性成分又は触媒液（高沸点留分）を液体として分離するとともに、酢酸を含む揮発性成分又は揮発相（低沸点留分）を蒸気として分離する。

[0080] フラッシュ蒸留工程（フラッシュ蒸発工程）では、反応混合物を加熱してもよく、加熱することなく蒸気成分と液体成分とを分離してもよい。例えば、断熱フラッシュにおいては、加熱することなく減圧することにより反応混合物から蒸気成分と液体成分とに分離でき、恒温フラッシュでは、反応混合

物を加熱する（さらには減圧する）ことにより反応混合物から蒸気成分と液体成分とに分離でき、これらのフラッシュ条件を組み合わせ、反応混合物を分離してもよい。

[0081] フラッシュ蒸留において、蒸留温度（又は反応温度）は、例えば、 $100 \sim 260^{\circ}\text{C}$ （例えば、 $110 \sim 250^{\circ}\text{C}$ ）、好ましくは $120 \sim 240^{\circ}\text{C}$ （例えば、 $140 \sim 230^{\circ}\text{C}$ ）、さらに好ましくは $150 \sim 220^{\circ}\text{C}$ （例えば、 $160 \sim 210^{\circ}\text{C}$ ）、特に $170 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度であってもよい。また、フラッシュ蒸留において、触媒液の温度（又は反応混合物の液温度）は、例えば、 $80 \sim 200^{\circ}\text{C}$ （例えば、 $90 \sim 180^{\circ}\text{C}$ ）、好ましくは $100 \sim 170^{\circ}\text{C}$ （例えば、 $120 \sim 160^{\circ}\text{C}$ ）、さらに好ましくは $130 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 程度であってもよい。さらに、フラッシュ蒸留において、絶対圧力は、 $0.03 \sim 1 \text{ MPa}$ （例えば、 $0.05 \sim 1 \text{ MPa}$ ）、好ましくは $0.07 \sim 0.7 \text{ MPa}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 0.5 \text{ MPa}$ （例えば、 $0.15 \sim 0.4 \text{ MPa}$ ）程度であってもよい。このような比較的高温（および高圧）条件下では、ヨウ化水素の生成が生じやすい（又はヨウ化水素の濃度が上昇しやすい）が、本発明では、このような条件下であっても、フラッシュ蒸発槽でのヨウ化水素の生成又は濃度上昇を効率よく抑制することができる。

[0082] 金属触媒成分の分離（フラッシュ蒸留）は、通常、蒸留塔（フラッシュ蒸発槽）を利用して行うことができる。また、フラッシュ蒸留と、工業的に汎用されるミストや固体の捕集方法とを併用して、金属触媒成分を分離してもよい。

[0083] フラッシャーの材質は、特に限定されず、金属、セラミック、ガラス製などであってもよいが、通常、金属製である場合が多い。特に、フラッシュ蒸発槽内におけるヨウ化水素濃度の上昇を著しく抑えることができれば、フラッシュ蒸発槽の腐食も高いレベルで抑制することができる。そのため、本発明では、フラッシュ蒸発槽として、ジルコニウム製のような高度に耐腐食性ではあるが高価な材質以外にも、金属単体（チタン、アルミニウムなど）、合金〔例えば、鉄基合金（又は鉄を主成分とする合金、例えば、ステンレス

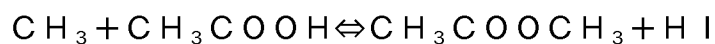
鋼（クロム、ニッケル、モリブデンを含むステンレス鋼を含む）など）、ニッケル基合金（又はニッケルを主成分とする合金、例えば、ハステロイ（商標名）、インコネル（商標名）など）、コバルト基合金（又はコバルトを主成分とする合金）、チタン合金などの遷移金属基合金；アルミニウム合金など]などの比較的安価で高度な耐腐食性を有しない材質のフラッシュ蒸発槽を使用することもできる。

[0084] 触媒液の分離工程は、単一の工程で構成してもよく、複数の工程を組み合わせて構成してもよい。このようにして分離された触媒液又は高沸点触媒成分（金属触媒成分）は、前記図の例のように、通常、反応系にリサイクルしてもよい。また、触媒液は、前記図の例のように、熱交換器により冷却（又は除熱）して、反応器にリサイクルしてもよい。冷却することにより、システム全体の除熱効率を向上できる。

[0085] 分離された触媒液（又は低揮発性成分又は高沸点留分）には、金属触媒（ロジウム触媒など）、イオン性ヨウ化物（例えば、ヨウ化リチウムなどのアルカリ金属ヨウ化物）などの他、蒸発せずに残存した酢酸、ヨウ化メチル、水、酢酸メチル、ヨウ化水素などが含まれる。

[0086] なお、フラッシュ蒸留（又はフラッシュ蒸発槽）において、分離される揮発性成分と触媒液（又は低揮発性成分）との割合は、前者／後者（重量比）＝10／90～50／50、好ましくは15／85～40／60、さらに好ましくは20／80～35／65程度であってもよい。

[0087] 本発明では、このような触媒液中の成分のうち、酢酸メチルの濃度を調整してもよい。このような濃度の調整により、幅広いフラッシュ反応条件において、フラッシュ蒸発槽内でのヨウ化水素の生成又は濃度上昇を効率よく抑制できる。なお、酢酸メチル濃度の調整によりヨウ化水素濃度の上昇が抑制される理由は複合的ではあるが、以下の平衡反応によりヨウ化水素が消費されることもその一因であると考えられる。



触媒液中の酢酸メチル濃度は、0.05重量%以上（例えば、0.1～2

0重量%)の範囲から選択でき、例えば、0.2重量%以上(例えば、0.3~1.5重量%)、好ましくは0.5重量%以上(例えば、0.6~1.0重量%)、通常0.8~5重量%(例えば、1~4重量%、程度であってもよい。特に、触媒液中の酢酸メチル濃度は、0.6重量%以上(例えば、0.6~2.0重量%)、好ましくは0.7重量%以上(例えば、0.7~1.5重量%)、さらに好ましくは0.8重量%以上(例えば、0.8~1.0重量%)、通常0.7~5重量%(例えば、0.7~3重量%、好ましくは0.8~2重量%、さらに好ましくは0.9~1.5重量%)程度であってもよい。このような酢酸メチル濃度とすることで、より一層、ヨウ化水素の生成又は濃度上昇を効率よく抑えることができる。

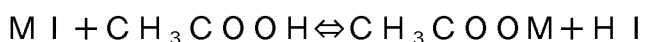
[0088] 触媒液中の水の濃度は、例えば、1.5重量%以下(例えば、0.1~1.2重量%)の範囲から選択でき、例えば、1.0重量%以下(例えば、0.5~1.0重量%)、好ましくは0.8重量%以下(例えば、0.8~0.8重量%)、さらに好ましくは0.5重量%以下(例えば、1~4重量%)であってもよい。

[0089] また、触媒液中の酢酸濃度は、例えば、3.0重量%以上(例えば、3.5~9.5重量%)、好ましくは4.0重量%以上(例えば、4.5~9.0重量%)、さらに好ましくは5.0重量%以上(例えば、5.0~8.5重量%)であってもよく、通常6.0~9.0重量%(例えば、7.0~9.0重量%、好ましくは7.5~8.5重量%)程度であってもよい。

[0090] さらに、触媒液中のヨウ化メチル濃度は、1.0重量%以下(例えば、0.001~8重量%)の範囲から選択でき、例えば、7重量%以下(例えば、0.005~6重量%)、好ましくは5重量%以下(例えば、0.01~4重量%)、さらに好ましくは3重量%以下(例えば、0.05~2.5重量%)、特に2重量%以下(例えば、0.1~1.8重量%)であってもよく、通常0.1~3重量%(例えば、0.3~2.5重量%、好ましくは0.5~2重量%、さらに好ましくは1~1.5重量%)程度であってもよい。

[0091] さらにまた、触媒液中のイオン性ヨウ化物濃度は、例えば、6.0重量%以下(例えば、1~5.5重量%)、好ましくは5.0重量%以下(例えば、2~

4.5重量%)、さらに好ましくは4.0重量%以下(例えば、3~3.7重量%)、特に3.6重量%以下(例えば、5~3.5重量%)程度であってもよい。なお、イオン性ヨウ化物濃度の調整によりヨウ化水素の濃度上昇が抑制される理由もまた複合的ではあるが、以下の平衡反応によりヨウ化水素が消費されることもその一因であると考えられる。なお、この平衡反応は反応液中のヨウ化水素でも同様である。

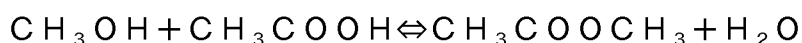


[式中、Mはイオン性ヨウ化物の残基(又はカチオン性基、例えば、リチウムなどのアルカリ金属)を示す。]

なお、触媒液中の金属触媒の濃度は、重量基準で、例えば、100 ppm以上(例えば、150~10000 ppm)、好ましくは200 ppm以上(例えば、250~5000 ppm)、さらに好ましくは300 ppm以上(例えば、350~3000 ppm)程度であってもよい。

[0092] また、触媒液中のメタノール濃度は、例えば、1重量%以下(例えば、0~0.8重量%)、好ましくは0.5重量%以下(例えば、0~0.3重量%)、さらに好ましくは0.3重量%以下(例えば、0~0.2重量%)程度であってもよい。なお、後述のように、メタノール濃度を大きくすると、触媒液中の酢酸メチルの濃度を効率よく上昇させやすい。

[0093] 例えば、触媒液中の酢酸メチル濃度は、反応混合物(又は触媒液)中のメタノール濃度を上昇させることにより、効率よく大きくすることができる。すなわち、下記式で表されるように、メタノールは酢酸との反応(平衡反応)により酢酸メチルを生成するため、メタノール濃度の上昇とともに、酢酸メチル生成反応が生じやすくなり、その結果、触媒液中の酢酸メチル濃度も高くできる。なお、この平衡反応は反応液中でも同様である。



このようなメタノール濃度は、酢酸の製造効率を十分に担保できる範囲で、反応において仕込むメタノールの濃度を多くしたり、反応速度を低下させてメタノールの消費を抑えることなどにより大きくすることができる。反応

速度は、反応温度、触媒濃度（ヨウ化メチル濃度、金属触媒濃度など）、一酸化炭素濃度（又は一酸化炭素の分圧）などを適宜選択することにより調整できる。なお、メタノール濃度は、後述のように、直接的にメタノールを添加することにより調整してもよい。

[0094] また、触媒液中の酢酸メチル濃度は、酢酸メチル及び／又は酢酸メチルを生成する成分（例えば、メタノール、ジメチルエーテルなど）を添加することにより調整してもよい。なお、メタノールは前記のように酢酸との反応などにより、また、ジメチルエーテルはヨウ化水素などとの反応により生成したメタノールと酢酸との反応などにより、酢酸メチルを生成する。各成分の濃度を上昇又は下降させる成分は、必要に応じて、溶媒を含む混合液の形態で添加又は混合してもよい。

[0095] なお、反応混合物に添加する場合、添加位置（又は添加時期）は、反応混合物からフラッシュ蒸発槽に供給される前であればよく、反応器に供給してもよく、プロセス効率の点から、反応器から排出された後であって、フラッシュ蒸発槽に供給される前の反応混合物に供給してもよい（例えば、前記図のように、反応器から排出された反応混合物をフラッシュ蒸発槽に供給するためのラインに供給してもよい）。

[0096] また、フラッシュ蒸発槽に添加する場合（又はフラッシュ蒸発槽内で反応混合物と混合する場合）、その添加位置は特に限定されず、フラッシュ蒸発槽内の液相部分、気相部分のいずれであってもよく、これらの双方に添加してもよい。また、後続の工程からフラッシュ蒸発槽にリサイクルするプロセス液中に添加してもよい。

[0097] フラッシャーで分離された揮発性成分（酢酸流）は、生成物である酢酸の他に、ヨウ化メチル、メタノールと生成物酢酸とのエステル（酢酸メチル）、水、微量の副生成物（アセトアルデヒドやプロピオン酸など）などを含んでおり、第1及び第2の蒸留塔で蒸留することにより、精製された酢酸を製造できる。

[0098] 前記のように、フラッシャー内におけるヨウ化水素の生成又は濃度上昇を

抑制することができる。そのため、揮発性成分中のヨウ化水素の濃度は、例えば、1重量%以下（例えば、0又は検出限界～8000ppm）、好ましくは5000ppm以下（例えば、1～4000重量%）、さらに好ましくは3000ppm以下（例えば、10～2000重量%）程度とすることができる。また、触媒液中のヨウ化水素濃度は、例えば、1重量%以下（例えば、0～8000ppm）、好ましくは5000ppm以下（例えば、1～4000ppm）、さらに好ましくは3000ppm以下（例えば、10～2000ppm）程度とすることができる。

[0099] なお、ヨウ化水素濃度は、直接的に測定してもよく、間接的に測定（又は算出）することもできる。例えば、ヨウ化水素濃度は、全ヨウ素イオン（I⁻）濃度からヨウ化物塩〔例えば、LiIなどの助触媒由来のヨウ化物の他、酢酸の製造過程において生成する腐食金属（Fe, Ni, Cr, Mo, Znなど）のヨウ化物などの金属ヨウ化物〕由来のヨウ素イオン濃度を減じることにより算出してもよい。

[0100] 分離された揮発性成分（酢酸流）の一部は、前記図の例のように、コンデンサー又は熱交換器に導入して冷却又は除熱してもよい。このような除熱により、反応液からフラッシュ蒸気に移動した反応熱の一部を冷却できるため、除熱効率を向上でき、反応器に対する外部循環冷却設備を配設することなく、高純度の酢酸を製造できる。また、冷却された揮発性成分は、前記図の例のように、反応系にリサイクルしてもよい。一方、冷却された揮発性成分のうち、気体成分は、スクラバーシステムに導入してもよい。

[0101] （酢酸回収工程）

酢酸回収工程（蒸留工程）では、前記揮発性成分を第1の蒸留塔に供給し、この揮発性成分から、オーバーヘッド（揮発成分又は蒸発成分）としての第1の低沸点成分（（ヨウ化メチル、酢酸、酢酸メチル、副生したアセトアルデヒドなどの低沸点留分）を蒸留（第1の蒸留、精留）により分離し、主に酢酸を含む流分を液状成分（第1の液状成分）として回収する。なお、第1の蒸留に供する揮発性成分は、前記反応器からの反応混合物そのものである。

ってもよいが、通常、前記反応混合物をさらにフラッシュ蒸留に供し、触媒液を分離して得られる揮発性成分である場合が多い。

[0102] すなわち、分離された揮発性成分を第1の蒸留塔（スプリッターカラム）に供給し、蒸留により、低沸成分を含む低沸点留分（オーバーヘッド）と、酢酸を含む流分（酢酸流）とに分離する。

[0103] 第1の蒸留塔には、揮発性成分の全部を供給してもよく、前記のように揮発性成分から、一部を熱交換器に導入した残りの流分を供給してもよい。第1の蒸留塔では、低沸成分（ヨウ化メチル、酢酸メチル、アセトアルデヒド、ヨウ化水素など）の少なくとも一部を含む第1の低沸点成分（低沸点留分）を分離し、酢酸を含む低沸点留分を液状流分として留出させている。なお、第1の蒸留塔では、前記図の例のように、第1の低沸点成分とともに、高沸成分（プロピオン酸、水など）の少なくとも一部を含む第1の高沸点成分（高沸点留分、缶出）を分離してもよい。また、第1の液状流分は、図1の例では、側部から側流（サイドカット）として留出させ（又は抜き出し又は回収し）ているが、塔底から抜き出してもよく、高沸点留分とともに留出させ（又は回収し）てもよい。

[0104] 第1の蒸留塔に供給される酢酸流は、前記のように、反応系からの反応混合物からロジウム触媒成分などを除去して得られる酢酸流に限らず、少なくとも酢酸、低沸成分、高沸成分などを含む酢酸流（例えば、酢酸、酢酸メチル、ヨウ化メチル、水、およびヨウ化水素を含む酢酸流）であればよく、単にこれらの成分の混合物であってもよい。

[0105] 第1の蒸留塔としては、慣用の蒸留塔（又は精留塔）、例えば、棚段塔、充填塔などの精留塔が使用できる。第1の蒸留塔の材質は、前記フラッシャーにおいて例示の材質と同様の材質が適用できる。第1の蒸留塔においても、フラッシュ蒸発槽と同様に、合金などの比較的安価な材質の蒸留塔を使用してもよい。

[0106] 第1の蒸留塔における蒸留温度及び圧力は、蒸留塔の種類や、低沸成分及び高沸成分のいずれを重点的に除去するかなどの条件に応じて適宜選択でき

る。例えば、棚段塔で行う場合、塔内圧力（通常、塔頂圧力）は、ゲージ圧力で、 $0.01 \sim 1 \text{ MPa}$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.7 \text{ MPa}$ 、さらに好ましくは $0.05 \sim 0.5 \text{ MPa}$ 程度であってもよい。

[0107] また、第1の蒸留塔において、塔内温度（通常、塔頂温度）は、塔内圧力を調整することにより調整でき、例えば、 $20 \sim 180^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $100 \sim 140^\circ\text{C}$ 程度であってもよい。

[0108] また、棚段塔の場合、理論段は、特に制限されず、分離成分の種類に応じて、 $5 \sim 50$ 段、好ましくは $7 \sim 35$ 段、さらに好ましくは $8 \sim 30$ 段程度である。また、第1の蒸留塔で、アセトアルデヒドを高度に（又は精度よく）分離するため、理論段を、 $10 \sim 80$ 段、好ましくは $12 \sim 60$ 段、さらに好ましくは $15 \sim 40$ 段程度にしてもよい。

[0109] 第1の蒸留塔において、還流比は、前記理論段数に応じて、例えば、 $0.5 \sim 3000$ 、好ましくは $0.8 \sim 2000$ 程度から選択してもよく、理論段数を多くして、還流比を低減してもよい。なお、第1の蒸留塔では、還流させることなく蒸留してもよい。

[0110] 第1の蒸留塔から分離された低沸点留分（第1の低沸点成分）は、ヨウ化メチル、酢酸メチルなどの有用成分を含有するため、そのまま反応系（又は反応器）及び／又は第1の蒸留塔などにリサイクルしてもよいが、反応系（例えば、反応器）での反応熱の一部をコンデンサーや熱交換器などにより除熱して、液体にした後、リサイクルしてもよい。例えば、第1の蒸留塔から留出させた低沸点留分は、図1の例のように必ずしもコンデンサーで凝縮させた後、第1の蒸留塔にリサイクルする必要はなく、留出させた前記低沸点留分をそのままリサイクルしてもよく、単に冷却することにより、一酸化炭素及び水素などのオフガス成分を除去して、残る液体成分をリサイクルしてもよい。また、低沸点留分中の低沸成分のうち、アセトアルデヒドは、製品酢酸の品質を低下させるため、必要により、アセトアルデヒドを除去した後（例えば、低沸不純物を含む前記留分をさらに後述するアセトアルデヒド分離工程（アセトアルデヒド分離塔）に供し、アセトアルデヒドを除去した後

）、残りの成分を反応系及び／又は第１の蒸留塔にリサイクルしてもよい。
なお、オフガス成分は、スクラバーシステムに導入してもよい。

[0111] 第１の蒸留塔で分離された高沸点留分（缶出液）は、水、酢酸、飛沫同伴により混入したロジウム触媒、ヨウ化リチウムその他、蒸発せずに残存した酢酸及び前記低沸不純物などを含んでいるため、必要により、反応系（反応器）及び／又は蒸発槽にリサイクルしてもよい。なお、リサイクルに先立って、製品酢酸の品質を低下させるプロピオン酸を除去してもよい。

[0112] （酢酸精製工程）

酢酸精製工程では、第１の液状流分から、蒸留により、第１の蒸留塔で分離されずに残存したヨウ化水素、低沸成分、高沸成分などをさらに精度よく除去し、精製された酢酸を回収する。すなわち、酢酸精製工程では、第１の液状流分を第２の蒸留塔に供給し、さらに、オーバーヘッドとしての第２の低沸点成分を分離し、酢酸を含む第２の液状流分を回収する。

[0113] 第１の蒸留塔で分離又は回収され、第２の蒸留塔に供給される第１の液状流分は、主に酢酸を含む液状組成物であり、酢酸の他に、他の成分（ヨウ化メチル、酢酸メチル、水、ヨウ化水素など）を含んでいる。第１の液状流分において、これらの他の成分の濃度は、フラッシュ蒸発槽における各成分の濃度の調整の有無、第１の蒸留塔での蒸留条件などに応じて選択できる。

[0114] 例えば、第１の液状流分中のヨウ化メチルの濃度は、０～１０重量％（例えば、１０ppm～８重量％）、好ましくは０．１～８重量％、さらに好ましくは０．２～７重量％、特に０．３～６重量％（例えば、０．５～５重量％、好ましくは０．７～４重量％、さらに好ましくは１～３重量％）程度であってもよく、通常４重量％以下（例えば、０～４重量％、好ましくは１０ppm～３．５重量％、さらに好ましくは１～３．３重量％、特に１．５～３．２重量％程度）であってもよい。

[0115] なお、ヨウ化メチル濃度が低い場合、第２の蒸留塔上部において、ヨウ化メチル由来のヨウ化水素の濃縮を抑えることができる。また、本発明では、ヨウ化メチル濃度が高い場合でも、第２の蒸留塔全体におけるヨウ化水素の

濃縮を抑えることができる。

[0116] また、第1の液状流分中の酢酸メチル濃度は、0～10重量%、好ましくは0.1～8重量%、さらに好ましくは0.2～7重量%程度であってもよく、通常0.2～6重量%〔例えば、0.3～5重量%、好ましくは0.4～4重量%、さらに好ましくは0.5～3重量%、特に0.7～2.5重量%（例えば、1～2重量%）〕程度であってもよい。

[0117] なお、酢酸メチル濃度が高い場合、ヨウ化水素と酢酸メチルとの反応によりヨウ化水素が消費されるためか、第2の蒸留塔上部において、より一層ヨウ化水素の濃縮を抑えやすい。また、本発明では、酢酸メチル濃度が低い場合でも、第2の蒸留塔全体におけるヨウ化水素の濃縮を抑えることができる。なお、酢酸メチル濃度は、前記のようにフラッシュ蒸留における触媒液中の酢酸メチル濃度を調整することにより効率よく大きくすることができ、第1の蒸留塔に酢酸メチルを添加し、第1の液状流分中の酢酸メチル濃度を高くしてもよい。

[0118] さらに、第1の液状流分中の水濃度は、0.1～25重量%、好ましくは0.2～20重量%、さらに好ましくは0.3～15重量%、特に0.5～12重量%（例えば、0.7～10重量%、好ましくは1～8重量%）程度であってもよく、通常、5重量%未満〔例えば、4重量%以下（例えば、0.1～4重量%）、好ましくは0.3～3.5重量%、さらに好ましくは3重量%以下（例えば、0.5～3重量%）、特に1～2.5重量%（例えば、1～2重量%）〕であってもよい。

[0119] なお、水濃度が低い場合、第2の蒸留塔上部において、より一層ヨウ化水素の濃縮を抑えやすい。特に、第1の液状流分（又は被処理液又は塔内水濃度）中の水濃度及び塔内水濃度が低いほど、第2の蒸留塔内の腐食速度は低下しやすくなり、水濃度5%未満、特に3%以下の水濃度とすると、腐食速度は大きく抑制できる。そのため、このような水濃度と後述のアルカリ成分の添加方法とを組み合わせると、より一層効率よくヨウ化水素の濃縮および第2の蒸留塔の腐食を抑えることができる。また、本発明では、水濃度が高

い場合でも、第2の蒸留塔全体におけるヨウ化水素の濃縮を抑えることができる。なお、特表2009-501129号公報のように、第1の蒸留塔に水を添加すると、第1の液状流分中の水濃度が高くなる場合がある。

[0120] 第1の液状流分中のヨウ化水素濃度は、例えば、重量基準で、2000 ppm以下（例えば、0～1800 ppm）、好ましくは1500 ppm以下（例えば、1～1200 ppm）、さらに好ましくは1000 ppm以下（例えば、2～900 ppm）、通常800 ppm以下（例えば、3～700 ppm）であってもよい。なお、比較的低濃度の場合では、第1の液状成分中のヨウ化水素濃度は、重量基準で、500 ppm以下（例えば、0～300 ppm）、好ましくは100 ppm以下（例えば、0.1～50 ppm）、さらに好ましくは30 ppm以下（例えば、0.3～25 ppm）、通常1～30 ppm（例えば、2～25 ppm）であってもよい。なお、第1の液状成分のヨウ化水素濃度は、必要に応じて、特表2009-501129号公報に記載の方法などを利用して低くしてもよい。

[0121] なお、第1の液状流分中の酢酸濃度は、例えば、50重量%以上（例えば、55～99.5重量%）、好ましくは60重量%以上（例えば、65～99重量%）、さらに好ましくは70重量%以上（例えば、75～98.5重量%）、特に80重量%以上（例えば、85～98重量%）程度であってもよく、通常80～99.5重量%（例えば、85～99重量%、好ましくは90～98重量%、さらに好ましくは92～97重量%）程度であってもよい。

[0122] このように、第1の液状流分には、第2の蒸留塔において、ヨウ化水素又はヨウ化水素を生成する成分が含まれており、そのまま第1の液状流分を第2の蒸留に供すると、連続反応を通じて、第2の蒸留塔（特に、蒸留塔上部又は気相部）においてヨウ化水素が濃縮される。そのため、本発明では、以下の方法又は態様（1）及び／又は（2）により、第1の液状流分にアルカリ成分を添加（又は供給又は混合）し、第2の蒸留塔において、第1の液状流分およびアルカリ成分を含む被処理液を蒸留する。

(1) 第2の蒸留塔に供給される前に、第1の液状流分に添加又は混合する。

(2) 第2の蒸留塔において、第1の液状流分を供給する高さ(又は位置)と同じ高さ(又は位置又は同じ段)又はそれよりも上方(又は上段)に添加又は混合する。

[0123] 方法(1)において、第1の液状流分に対するアルカリ成分の混合位置(又は添加位置)は、第2の蒸留塔に供給される前(第2の蒸留塔に供給されるまで)であればよく、例えば、第1の蒸留塔から第1の液状成分を第2の蒸留塔に供給するラインに供給してもよい。なお、アルカリ成分は、通常、第1の液状流分が、第1の蒸留塔から排出された後に供給する場合が多い。

[0124] なお、方法(1)において、第1の液状成分とアルカリ成分とが混合されてから第2の蒸留塔に供給されるまでの時間(滞留時間、接触時間)は、5分以下(例えば、1秒～4分)、好ましくは4分以下(例えば、3秒～3分)、さらに好ましくは3分以下(例えば、5秒～2分)であってもよい。滞留時間が長すぎると、第1の液状流分中のヨウ化メチルによりアルカリ成分が消費され、ヨウ化水素を選択的に中和する効率が低下する場合がある。

[0125] また、方法(2)において、アルカリ成分の添加位置は、第2の蒸留塔において第1の液状流分を供給する位置と同じか、又はそれよりも上方であればよく、上方である場合、例えば、第2の蒸留塔において、第1の液状流分を供給する段よりも、1段以上(例えば、1～30段、好ましくは1～20段、さらに好ましくは1～10段)上の段にアルカリ成分を添加してもよい。なお、第1の液状流分の供給位置は、通常、第2の液状流分を回収(例えば、サイドカット)する位置よりも上方に位置する場合が多い。

[0126] なお、第1の液状成分とアルカリ成分との接触温度[第1の液状成分とアルカリ成分を含む被処理液の温度(液温度)]は、例えば、50～190℃、好ましくは70～180℃(例えば、90～175℃)、さらに好ましくは100～170℃程度であってもよい。特に、前記方法(1)と組み合わせる液温度を上記範囲とすると、第1の液状流分中のヨウ化メチルによるア

ルカリ成分の消費を効率よく抑えつつ、効率よくH Iとアルカリ成分との中和を効率よく進行させることができる。

[0127] アルカリ成分としては、金属水酸化物〔アルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）、アルカリ土類金属水酸化物（例えば、水酸化カルシウムなど）、周期表第3～12族金属水酸化物（例えば、水酸化鉄（II）、水酸化亜鉛、水酸化銅（II）など）など〕、金属酸化物〔例えば、アルカリ金属酸化物（例えば、酸化ナトリウムなど）などの前記金属水酸化物に対応する金属酸化物など〕、無機酸塩（例えば、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩などの弱酸金属塩）、有機酸塩〔例えば、酢酸金属塩（酢酸リチウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの酢酸アルカリ金属塩；酢酸カルシウムなどの酢酸アルカリ土類金属塩；酢酸鉄（II）、酢酸亜鉛、酢酸銅（II）などの酢酸と周期表第3～12族金属との塩）などの酢酸塩〕、アミン類、アンモニアなどが挙げられる。アルカリ成分は、単独で又は2種以上組み合わせてもよい。

[0128] これらのうち、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、酢酸塩（アルカリ金属酢酸塩、アルカリ土類金属酢酸塩など）などが好ましく、特に、アルカリ金属水酸化物が好ましい。

[0129] アルカリ成分の添加量は、第1の液状流分の液組成に応じて適宜選択できるが、例えば、アルカリ成分の被処理液中の濃度（又は第1の液状流分およびアルカリ成分の総量に対するアルカリ成分の割合）が、重量基準で、10000ppm以下（例えば、1～70000ppm）程度の範囲から選択でき、50000ppm以下（例えば、3～30000ppm）、好ましくは20000ppm以下（例えば、5～15000ppm）、さらに好ましくは10000ppm以下（例えば、10～7000ppm）程度となるように添加してもよい。特に、アルカリ成分の添加量は、アルカリ成分の被処理液中の濃度が、重量基準で、5000ppm以下（例えば、1～3000ppm）、好ましくは2000ppm以下（例えば、5～1500ppm）、さらに好ましくは1000ppm以下（例えば、10～900ppm）程

度となるように添加してもよく、800 ppm以下〔例えば、5～750 ppm、好ましくは500 ppm以下（例えば、10～400 ppm）〕、通常10～1500 ppm（例えば、好ましくは20～1200 ppm、さらに好ましくは30～1000 ppm、特に40～800 ppm）程度となるように添加することもできる。

[0130] また、アルカリ成分の添加量は、第1の液状流分（又は被処理液）中のヨウ化水素1モルに対して、1モル当量以上の範囲から選択でき、例えば、1～2000モル当量（例えば、1.5～1500モル当量）、好ましくは2～1000モル当量（例えば、2.5～800モル当量）、さらに好ましくは3～600モル当量（例えば、5～500モル当量）、特に10～300モル当量程度であってもよい。特に、アルカリ成分の添加量は、第1の液状流分（又は被処理液）中のヨウ化水素1モルに対して、200モル当量以下（例えば、1～150モル当量）、好ましくは100モル当量以下（例えば、1.5～90モル当量）、さらに好ましくは85モル当量以下（例えば、2～83モル当量）、特に80モル当量以下（例えば、3～78モル当量）程度であってもよく、通常1～85モル当量（例えば、1～82モル当量、好ましくは3～80モル当量、さらに好ましくは5～78モル当量程度）であってもよい。

[0131] 本発明では、少量のアルカリ成分でも、十分効果のあるHIの除去が可能である。なお、アルカリ成分（アルカリ金属水酸化物など）は、消費されないと第2の蒸留塔の下部に蓄積されることとなるので、最終的には、第2の蒸留塔の塔底などから抜き取る。そのため、蓄積されるアルカリ成分の量が多いと、精製酢酸への混入を避けるため、酢酸を含む多くの缶出液を排出する必要がある。また、飛沫同伴によって、精製酢酸中のアルカリ成分由来の成分（例えば、カリウム成分など）の濃度が上昇したり、沸点上昇によりかえって蒸留塔の腐食が進行しやすくなる。さらに、第2の蒸留塔を常温とした時に、アルカリ成分が飽和溶解度に達して固形化（結晶化）し、ハンドリング性を低下させることもある。そのため、少量のアルカリ成分をヨウ化水

素と反応させる本発明の方法は、プロセス効率の点で極めて有利である。

[0132] 本発明では、比較的低沸点の成分であって、ヨウ化水素との反応（平衡反応）によりヨウ化水素を消費したり、平衡反応においてヨウ化水素の生成を抑える（例えば、ヨウ化メチルと水との反応を抑える）ことが可能な成分（A）の存在下で、第2の蒸留を行ってもよい。このような成分の存在下で第2の蒸留を行うと、アルカリ成分との組合せにより、第2の蒸留塔上部でのヨウ化水素の濃縮をより一層高いレベルで抑制することができる。なお、成分（A）としては、精製酢酸との分離性や、蒸留塔上部でのヨウ化水素濃度を低減するという観点から、通常、酢酸よりも低沸点（すなわち、118℃未満）の成分を用いる場合が多い。

[0133] 成分（A）としては、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、2-ブタノールなどのC₁₋₄アルカノール）、エーテル（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、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテルなどのジC₁₋₃アルキルエーテル）、酢酸エステル〔例えば、酢酸アルキルエステル（例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピルなどの酢酸C₁₋₃アルキルエステルなど）など〕などが挙げられる。これらの成分（A）は単独で又は2種以上組み合わせてもよい。

[0134] 好ましい成分（A）には、メタノール、ジメチルエーテル、酢酸メチルなどが挙げられる。

[0135] 被処理液中の成分（A）の濃度は、0.1重量%以上（例えば、0.15～1.5重量%）程度の範囲から選択でき、例えば、0.2重量%以上（例えば、0.25～1.2重量%）、好ましくは0.3重量%以上（例えば、0.35～1.0重量%）、さらに好ましくは0.4重量%以上（例えば、0.45～8重量%）、特に1重量%以上（例えば、1～5重量%）、通常0.5重量%以上〔例えば、0.6～1.0重量%、好ましくは0.7～8重量%、さらに好ましくは0.8～6重量%（例えば、1～4重量%）、特に1～2重量%程度〕であってもよい。

- [0136] なお、第2の蒸留塔内の気相（又は気相部又は塔頂部）において、成分（A）の濃度は、1重量%以上（例えば、1.5～20重量%）、好ましくは2重量%以上（例えば、2.5～15重量%）、さらに好ましくは3重量%以上（例えば、3～12重量%）程度であってもよい。
- [0137] また、第2の蒸留塔内の気相において、ヨウ化メチルと成分（A）との割合は、前者／後者（重量比）＝0.01～10、好ましくは0.1～5程度であってもよい。
- [0138] 成分（A）は、第1の液状流分に含まれていてもよく（例えば、酢酸メチルが第1の液状流分が十分な濃度で含まれている場合など）、新たに添加してもよい。すなわち、第1の液状流分（又は第2の蒸留塔）に、成分（A）を添加してもよい。成分（A）の添加方法（又は混合方法）は、第2の蒸留塔において被処理液中に成分（A）を存在させることができれば、特に限定されず、（a）第2の蒸留塔に供給される前に第1の液状流分に添加又は混合してもよく、及び／又は（b）第2の蒸留塔において第1の液状流分に添加又は混合してもよい。方法（b）では、アルカリ成分と同様に、第2の蒸留塔において、第1の液状流分を供給する位置と同じ位置（又は同じ段）又はそれよりも上方（又は上段）に添加又は混合してもよい。特に、成分（A）は、第1の液状流分の供給位置（仕込み段又は供給段）と同じか又は第1の液状流分の供給位置（仕込み段又は供給段）よりも上方（又は上段、例えば、1段上）に供給するのが好ましい。また、成分（A）は、アルカリ成分とともに添加してもよく、アルカリ成分とは別に添加してもよい。
- [0139] なお、成分（A）において、第1の液状成分と成分（A）とが混合されてから第2の蒸留塔に供給されるまでの時間（滞留時間、接触時間）は、例えば、1秒以上（例えば、2秒～20分）、好ましくは5秒以上（例えば、5秒～15分）、さらに好ましくは10秒～10分（例えば、20秒～7分）程度であってもよく、通常10秒～5分〔例えば、10秒～3分（例えば、10秒～1分）〕程度であってもよい。また、第1の液状成分と成分（A）との接触温度〔第1の液状成分と成分（A）を含む被処理液の温度（液温度

）] は、例えば、 $20 \sim 190^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 180^{\circ}\text{C}$ （例えば、 $70 \sim 175^{\circ}\text{C}$ ）、さらに好ましくは $100 \sim 170^{\circ}\text{C}$ 程度であってもよい。このような滞留時間や液温度とすることにより、ある程度、成分（A）とヨウ化水素との反応が進行したり、このような反応が第2の蒸留塔内で進行しやすくなるためか、第2蒸留塔内におけるヨウ化水素濃度の上昇をより一層効率よく抑制しやすい。

[0140] 第2の蒸留塔としては、慣用の蒸留塔（又は精留塔）、例えば、棚段塔、充填塔などが使用でき、第2の蒸留塔の材質は第1の蒸留塔と同様の材質が適用できる。本発明では、第2の蒸留塔内のヨウ化水素の濃縮を著しく抑制できるので、ジルコニウム製のような高度に耐腐食性ではあるが高価な材質の蒸留塔以外にも、合金〔例えば、鉄基合金（又は鉄を主成分とする合金、例えば、ステンレス鋼（クロム、ニッケル、モリブデンを含むステンレスを含む）など）、ニッケル基合金（又はニッケルを主成分とする合金、例えば、ハステロイ（商標名）、インコネル（商標名）など）、コバルト基合金（又はコバルトを主成分とする合金）などの遷移金属基合金〕などの比較的安価で高度な耐腐食性を有しない材質の蒸留塔を使用してもよい。なかでも、鉄基合金、ニッケル基合金が好ましい。

[0141] 第2の蒸留塔における蒸留温度及び圧力は、蒸留塔の種類や、低沸成分及び高沸成分のいずれを重点的に除去するかなどの条件に応じて適宜選択できる。例えば、塔内圧力（通常、塔頂圧力）は、ゲージ圧力で、 $0.01 \sim 1 \text{ MPa}$ 、好ましくは $0.01 \sim 0.7 \text{ MPa}$ 、さらに好ましくは $0.05 \sim 0.5 \text{ MPa}$ 程度であってもよい。

[0142] 第2の蒸留塔において、塔内温度は、塔内圧力にもよるが、例えば、 $30 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $100 \sim 170^{\circ}\text{C}$ 程度であってもよい。塔頂温度（又は気相の温度）は、例えば、 $30 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $70 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 程度であってもよい。さらに、塔底温度は、例えば、 $80 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 190^{\circ}\text{C}$ （例えば、 $120 \sim 185^{\circ}\text{C}$ ）、さらに好ましくは 13

0～180℃（例えば、140～170℃）程度であってもよい。

[0143] また、第2の蒸留塔の理論段は、特に制限されず、分離成分の種類に応じて、5～1500段、好ましくは10～120段、さらに好ましくは20～100段程度であってもよく、通常、30～120段（例えば、40～100段）程度であってもよい。さらに、第2の蒸留塔において、還流比は、前記理論段数に応じて、0.1～100、好ましくは0.3～50、さらに好ましくは0.5～30（例えば、0.5～20）程度であってもよい。なお、第2の蒸留塔では、還流させることなく蒸留してもよい。

[0144] 本発明では、このようにアルカリ成分（および成分（A））の存在下で蒸留することにより、第2の蒸留塔内でのヨウ化水素濃度の上昇を抑えることができる。特に、本発明では、第2の蒸留塔上部（気相部分）においても、ヨウ化水素の濃縮を著しく抑制でき、例えば、連続反応において、第2の低沸点成分（留出液）におけるヨウ化水素濃度は、40 ppm未満（例えば、0又は検出限界～38 ppm）、好ましくは36 ppm以下（例えば、0又は検出限界～35 ppm）、さらに好ましくは33 ppm以下（例えば、0又は検出限界～32 ppm）、特に30 ppm以下（例えば、0又は検出限界～25 ppm）程度である。

[0145] 第2の蒸留塔から分離された低沸点留分（第2の低沸点成分）は、ヨウ化メチル、酢酸メチルなどの有用成分を含有するため、そのまま反応系（例えば、反応器）及び／又は第2の蒸留塔にリサイクルしてもよく、反応熱の一部を除熱するために、第1の蒸留塔から留出される低沸点留分と同様に、コンデンサーや熱交換器などにより液体にした後、リサイクルしてもよい。また、前記低沸点留分は、アセトアルデヒドを含む場合があり、必要により、低沸点留分を、例えば、後述するアルデヒド分離塔などにより導入してアセトアルデヒドを除去した後、リサイクルしてもよい。なお、オフガス成分は、スクラバーシステムに導入してもよい。

[0146] なお、図1の例では、精製された酢酸流（第2の液状流分）をサイドカットにより留出（回収）させているが、側流口的位置は、通常、第2の蒸留塔

の中段部又は下段部であってもよい。なお、前記のように、通常、第2の液状流分を留出する側流口の位置は、第1の液状流分を供給する位置（供給口の位置）よりも下方に位置する場合が多い。

[0147] また、第2の蒸留塔では、第2の低沸点成分とともに、高沸点成分（プロピオン酸、水など）の少なくとも一部を含む第2の高沸点成分（高沸点留分、缶出）を分離してもよい。また、第2の液状流分は、図1の例では、側部から側流（サイドカット）として留出させ（又は抜き出し又は回収し）ているが、塔底から抜き出してもよく、高沸点留分（第2の高沸点成分）とともに留出させ（又は回収し）てもよい。

[0148] なお、第2の高沸点成分は、塔底又は塔下段部から缶出してもよい。第2の蒸留塔から分離された高沸点成分は、プロピオン酸などを含むため、そのまま廃棄してもよい。また、第2の高沸点成分は、さらに、酢酸などを含む場合があるため、必要により、プロピオン酸などを除去及び／又は回収した後、反応系（例えば、反応器）にリサイクルしてもよい。なお、第2の高沸点成分を缶出させる缶出口より上方に位置する側流口から酢酸流（第2の液状留分）を留出させて、側流と第2の高沸点成分（高沸点留分）とを効率よく分離してもよい。

[0149] （ヨウ化物除去工程）

回収した精製酢酸（第2の液状流分）は、通常は、製品酢酸塔に導入され、製品酢酸となるが、製品酢酸塔に導入する前又は後に、さらにヨウ化物除去工程に供して、ヨウ化物（ヨウ化ヘキシル、ヨウ化デシルなどのヨウ化C₁₋₁₅アルキルなど）を除去してもよい。

[0150] ヨウ化物除去工程は、ヨウ化物除去能又は吸着能を有する除去体（例えば、ゼオライト、活性炭、イオン交換樹脂など）に酢酸流を接触させればよい。連続的に得られる酢酸流から、効率よくヨウ化物を除去するには、ヨウ化物除去能又は吸着能を有するイオン交換樹脂、特に、前記イオン交換樹脂を内部に備えたヨウ化物除去塔などを利用するのが有利である。

[0151] 前記イオン交換樹脂としては、通常、少なくとも一部の活性部位（通常、

スルホン基、カルボキシル基、フェノール性水酸基、ホスホン基などの酸性基などを、金属で置換又は交換したイオン交換樹脂（通常、カチオン交換樹脂）を使用する場合が多い。前記金属としては、例えば、銀A g、水銀H g及び銅C uから選択された少なくとも一種などが使用できる。ベースとなるカチオン交換樹脂は、強酸性カチオン交換樹脂及び弱酸性カチオン交換樹脂のいずれであってもよいが、強酸性カチオン交換樹脂、例えば、マクロレティキュラー型イオン交換樹脂などが好ましい。

[0152] 前記イオン交換樹脂において、例えば、活性部位の10～80モル%、好ましくは25～75モル%、さらに好ましくは30～70モル%程度が、前記金属で交換されていてもよい。

[0153] 第2の蒸留塔からの酢酸流を、前記イオン交換樹脂に少なくとも接触（好ましくは通液）させることにより、ヨウ化物を除去できる。前記イオン交換樹脂との接触（又は通液）に伴って、必要に応じて、酢酸流を段階的に昇温してもよい。段階的に昇温することにより、イオン交換樹脂の前記金属が流出するのを防止しつつ、ヨウ化物を効率よく除去できる。

[0154] ヨウ化物除去塔としては、少なくとも前記金属交換したイオン交換樹脂を内部に充填した充填塔、イオン交換樹脂の床（例えば、粒状の形態の樹脂を有する床）（ガードベッド）などを備えた塔が例示できる。ヨウ化物除去塔は、前記金属交換イオン交換樹脂に加え、他のイオン交換樹脂（カチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂、ノニオン交換樹脂など）などを内部に備えていてもよい。金属交換イオン交換樹脂より下流側にカチオン交換樹脂を配設（例えば、充填により配設、樹脂床を配設）すると、金属交換イオン交換樹脂から金属が流出しても、カチオン交換樹脂によりカルボン酸流中から除去することができる。

[0155] ヨウ化物除去塔の温度は、例えば、18～100℃、好ましくは30～70℃、さらに好ましくは40～60℃程度であってもよい。

[0156] 酢酸流の通液速度は特に制限されないが、例えば、ガードベッドを利用するヨウ化物除去塔では、例えば、3～15床容積/h、好ましくは5～12

床容積／h、さらに好ましくは6～10床容積／h程度であってもよい。

[0157] なお、ヨウ化物除去工程では、少なくとも前記金属交換イオン交換樹脂と酢酸流とを接触できればよく、例えば、金属交換イオン交換樹脂を備えた塔と、他のイオン交換樹脂を備えた塔とで構成してもよい。例えば、アニオン交換樹脂塔と、下流側の金属交換イオン交換樹脂塔とで構成してもよく、金属交換イオン交換樹脂塔と、下流側のカチオン交換樹脂の塔とで構成してもよい。前者の例の詳細は、例えば、国際公開WO 02／062740号公報などを参照できる。

[0158] (アセトアルデヒド分離工程)

反応により生成したアセトアルデヒドを含む留分を、リサイクルにより反応系などに循環させると、プロピオン酸、不飽和アルデヒド、ヨウ化アルキルなどの副生量が増大する。そのため、リサイクル液中のアセトアルデヒドを分離除去するのが好ましい。特に、アセトアルデヒドを除去することにより、第2蒸留塔において、酢酸を製品規格外とさせるプロピオン酸を分離除去する必要がなくなるため、好適である。アセトアルデヒドの分離方法としては、リサイクル液をアセトアルデヒド分離塔に供給し、アセトアルデヒドを含む低沸点留分と、ヨウ化メチル、酢酸メチル及び水などを含む高沸点留分とに分離した後、アルデヒド分離塔の塔頂又は塔上段部からは、一酸化炭素、水素などのオフガス成分とともに、アセトアルデヒドを分離する方法であってもよい。さらに、アセトアルデヒドの分離に先立って、コンデンサーや冷却器などを利用することによりオフガス成分を予め除去してもよい。また、アセトアルデヒドを低沸点留分として除去して得られた高沸点留分は、ヨウ化メチル、水、酢酸メチル、酢酸などを含んでいるため、反応系などにリサイクルしてもよい。

[0159] アルデヒド分離塔としては、例えば、慣用の蒸留塔、例えば、棚段塔、充填塔、フラッシュ蒸発槽などが使用できる。

[0160] アセトアルデヒド分離塔において、温度（塔頂温度）及び圧力（塔頂圧力）は、アセトアルデヒドと他の成分（特にヨウ化メチル）との沸点差を利用

して、リサイクル液（例えば、前記第1及び／又は第2の蒸留塔で得られた低沸点留分）から、少なくともアセトアルデヒドなどを低沸点留分として分離可能であれば特に制限されず、蒸留塔の種類などに応じて選択できる。例えば、棚段塔の場合、圧力は、ゲージ圧力で、0.01～1 MPa、好ましくは0.01～0.7 MPa、さらに好ましくは0.05～0.5 MPa程度であってもよい。塔内温度は、例えば、10～150℃、好ましくは20～130℃、さらに好ましくは40～120℃程度である。理論段は、例えば、5～150段、好ましくは8～120段、さらに好ましくは10～100段程度であってもよい。

- [0161] アセトアルデヒド分離塔において、還流比は、前記理論段数に応じて、1～1000、好ましくは10～800、さらに好ましくは50～600（例えば、70～400）程度から選択できる。

実施例

- [0162] 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って限定されるものではない。

- [0163] （比較例1）

酢酸製造における連続反応プロセスにおいて、メタノールと一酸化炭素とをカルボニル化反応器で連続的に反応させ、前記反応器からの反応混合物をフラッシャーに連続的に供給し、フラッシュ蒸留により、生成した酢酸、酢酸メチル、ヨウ化メチル、水、およびヨウ化水素を少なくとも含む揮発性成分を第1の蒸留塔に供給し、オーバーヘッドとして第1の低沸点成分を分離し、そして、ヨウ化メチル（MeI）3.0重量%、酢酸メチル（MA）2.0重量%、水（H₂O）2.0重量%、ヨウ化水素（HI）20 ppm（重量基準）、酢酸93.0重量%の組成からなる第1の液状流分100部（第1の液状流分の液温130℃）を第2の蒸留塔（実段50段、仕込段30段）に供給し、ゲージ圧150 KPa、塔底温度160℃、塔頂温度145℃、還流比2とし、第2の低沸点成分の留出量26部、酢酸を含む第2の液状流分の量（缶出量）74部の割合で低沸不純物（第2の低沸点成分）を蒸留

除去し、第2の低沸点成分（留出液）は反応系に循環し、精製後の缶出粗酢酸（第2の液状流分）は次の蒸留塔にてさらなる精製を行った。その際、第2の低沸点成分（留出液）の組成は、MeIが11.4重量%、MAが7.7重量%、H₂O 7.6重量%、HIが40ppm、酢酸（Ac）が75.1重量%であった。

[0164] このような連続反応プロセスにおいて、第2蒸留塔の塔頂部にテストピースを入れ、100時間保持後に腐食テストを実施し、テスト前後のテストピースの腐食を確認した。

[0165] なお、腐食テストは比較例1および実施例1～3については、以下の基準で評価し、比較例2および実施例4～6については、具体的な腐食量を測定した。

◎：テストピースに全く腐食が見られない

○：テストピースにはほとんど腐食が見られない

△：テストピースがやや腐食している

×：テストピースが著しく腐食している。

[0166] （実施例1）

第1の液状流分に対して、0.07重量%の割合となるように水酸化カリウム（KOH）を添加して第2の蒸留塔に供給した（仕込んだ）こと以外は、比較例1と同様のプロセスを行い、腐食テストを実施した。なお、水酸化カリウムの添加によって第1の液状流分の液温度は変化せず、また、第2の蒸留塔に供給されるまでの時間は、30秒であった。その際、留出液の組成は、HI濃度が5ppmとなり、その他の組成は変化がなかった。

[0167] （実施例2）

第1の液状流分に対して、0.02重量%の割合となるようにKOHを添加して第2の蒸留塔に供給した（仕込んだ）こと以外は、比較例1と同様のプロセスを行い、腐食テストを実施した。なお、水酸化カリウムの添加によって第1の液状流分の液温度は変化せず、また、第2の蒸留塔に供給されるまでの時間は、30秒であった。その際、留出液の組成は、HI濃度が10

p p mとなり、その他の組成は変化が無かった。

[0168] (実施例3)

第1の液状流分に対して、0.04重量%の割合となるようにKOHを添加して第2の蒸留塔に供給した（仕込んだ）こと以外は、比較例1と同様のプロセスを行い、腐食テストを実施した。なお、水酸化カリウムの添加によって第1の液状流分の液温度は変化せず、また、第2の蒸留塔に供給されるまでの時間は、30秒であった。その際、留出液の組成は、HI濃度が20 p p mとなり、その他の組成は変化が無かった。

[0169] (比較例2)

MeIが3.0重量%、MAが2.0重量%、H₂Oが0.6重量%、HIが20 p p m（重量基準）、酢酸が94.4重量%の組成からなる第1の液状流分100部を使用した以外は、比較例1と同様のプロセスを行い、腐食テストを実施した。その際、第2の低沸点成分（留出液）の組成は、MeIが11.0重量%、MAが7.9重量%、H₂Oが2.1重量%、HIが42 p p m、酢酸残部であった。

[0170] (実施例4)

第1の液状流分に対して、0.07重量%の割合となるように水酸化カリウム（KOH）を添加して第2の蒸留塔に供給した（仕込んだ）こと以外は、比較例2と同様のプロセスを行い、腐食テストを実施した。なお、水酸化カリウムの添加によって第1の液状流分の液温度は変化せず、また、第2の蒸留塔に供給されるまでの時間は、30秒であった。その際、留出液の組成は、MeIが11.5重量%、MAが7.2重量%、H₂Oが2重量%、HIが5 p p m未満、酢酸残部であった。

[0171] (実施例5)

第1の液状流分に対して、0.02重量%の割合となるようにKOHを添加して第2の蒸留塔に供給した（仕込んだ）こと以外は、比較例2と同様のプロセスを行い、腐食テストを実施した。なお、水酸化カリウムの添加によって第1の液状流分の液温度は変化せず、また、第2の蒸留塔に供給される

までの時間は、30秒であった。その際、留出液の組成は、MeIが11.7重量%、MAが7.4重量%、H₂Oが2.2重量%、HIが11ppm、酢酸残部であった。

[0172] (実施例6)

第1の液状流分に対して、0.04重量%の割合となるようにKOHを添加して第2の蒸留塔に供給した（仕込んだ）こと以外は、比較例2と同様のプロセスを行い、腐食テストを実施した。なお、水酸化カリウムの添加によって第1の液状流分の液温度は変化せず、また、第2の蒸留塔に供給されるまでの時間は、30秒であった。その際、留出液の組成は、MeIが11.1重量%、MAが7.0重量%、H₂Oが2.1重量%、HIが19ppm、酢酸残部であった。

[0173] 留出液の組成と腐食テストの結果を表に示す。なお、表の材質の詳細は以下の通りであり、単位「mm/Y」とは一年間あたりのテストピースの腐食速度（厚みの減肉量）をmmに換算したものを意味する。

[0174] HB2：小田鋼機（株）製、ハステロイB2（ニッケル基合金）

HC：小田鋼機（株）製、ハステロイC（ニッケル基合金）

[0175] [表1]

表1

	留出液組成					仕込KOH条件		腐食テスト	
	MeI	MA	H ₂ O	HI	AC	KOH	KOH/HI	HB2	HC
	wt%	wt%	wt%	ppm	wt%	wt%	モル比	mm/Y	mm/Y
比較例1	11.4	7.7	7.6	40	残部	0	0	○	×
実施例1	11.4	7.7	7.6	5	残部	0.07	76	◎	○
実施例2	11.4	7.7	7.6	10	残部	0.02	22	◎	△
実施例3	11.4	7.7	7.6	20	残部	0.04	22	◎	△
比較例2	11.0	7.9	2.1	42	残部	0	0	0.09	0.15
実施例4	11.5	7.2	2	5 未満	残部	0.07	76	0.03 未満	0.05
実施例5	11.7	7.4	2.2	11	残部	0.02	23	0.04	0.08
実施例6	11.1	7.0	2.1	19	残部	0.04	21	0.05	0.1

産業上の利用可能性

[0176] 本発明の製造方法は、第2蒸留塔内でのヨウ化水素の濃度上昇（又は濃縮

)を効率よく抑制しつつ酢酸を製造するプロセスとして極めて有用である。

符号の説明

- [0177] 1…反応器
 2…フラッシャー（蒸発槽）
 3…第1の蒸留塔
 4…第2の蒸留塔
 5, 6, 7, 8, 9…コンデンサー又は熱交換器
 10…スクラバーシステム

請求の範囲

- [請求項1] 酢酸、酢酸メチル、ヨウ化メチル、水、およびヨウ化水素を少なくとも含む揮発性成分を第1の蒸留塔に供給し、オーバーヘッドとしての第1の低沸点成分を分離し、主に酢酸を含む第1の液状流分を回収する酢酸回収工程と、前記第1の液状流分を第2の蒸留塔に供給し、さらに、オーバーヘッドとしての第2の低沸点成分を分離し、酢酸を含む第2の液状流分を回収する酢酸精製工程とを含む酢酸の製造方法であって、以下の方法(1)及び／又は(2)によりアルカリ成分を添加又は混合し、第2の蒸留塔において、第1の液状流分およびアルカリ成分を含む被処理液を蒸留する酢酸の製造方法。
- (1) 第2の蒸留塔に供給される前に、第1の液状流分にアルカリ成分を添加又は混合する
- (2) 第2の蒸留塔において、第1の液状流分を供給する高さと同じ位置又はそれよりも上方にアルカリ成分を添加又は混合する。
- [請求項2] 第1の液状流分において、ヨウ化メチル濃度が10ppm～8重量%、酢酸メチル濃度が0.1～8重量%、水濃度が0.2～20重量%、ヨウ化水素濃度が重量基準で1000ppm以下であり、アルカリ成分の添加量が、第1の液状流分中のヨウ化水素1モルに対して1～2000モル当量であり、かつ被処理液中の濃度が重量基準で10000ppm以下となるようにアルカリ成分を添加する請求項1記載の製造方法。
- [請求項3] 第1の液状流分において、ヨウ化メチル濃度が4重量%未満である請求項2記載の製造方法。
- [請求項4] 第1の液状流分において、ヨウ化メチル濃度が10ppm～3.5重量%である請求項2又は3記載の製造方法。
- [請求項5] 第1の液状流分において、水濃度が3重量%以下である請求項2～4のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項6] 第1の液状流分において、ヨウ化水素濃度が重量基準で100pp

m以下である請求項2～5のいずれかに記載の製造方法。

[請求項7] 第1の液状流分において、ヨウ化水素濃度が重量基準で1～30 ppmである請求項2～6のいずれかに記載の製造方法。

[請求項8] 方法(1)において、第1の液状成分とアルカリ成分との接触温度が100～170℃であり、かつ第1の液状成分とアルカリ成分とを混合してから第2の蒸留塔に供給するまでの時間が5分以下である請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。

[請求項9] アルカリ成分の添加量が、第1の液状流分中のヨウ化水素1モルに対して85モル当量以下であり、かつ被処理液中の濃度が重量基準で1000 ppm以下となるようにアルカリ成分を添加する請求項1～8のいずれかに記載の製造方法。

[請求項10] アルカリ成分の添加量が、第1の液状流分中のヨウ化水素1モルに対して80モル当量以下であり、かつ被処理液中の濃度が重量基準で800 ppm以下となるようにアルカリ成分を添加する請求項1～9のいずれかに記載の製造方法。

[請求項11] 第2の蒸留塔において、酢酸よりも低沸点の成分であって、アルコール、エーテルおよび酢酸エステルから選択された少なくとも1種の成分(A)が0.2重量%以上の濃度で存在する被処理液を蒸留する請求項1～10のいずれかに記載の製造方法。

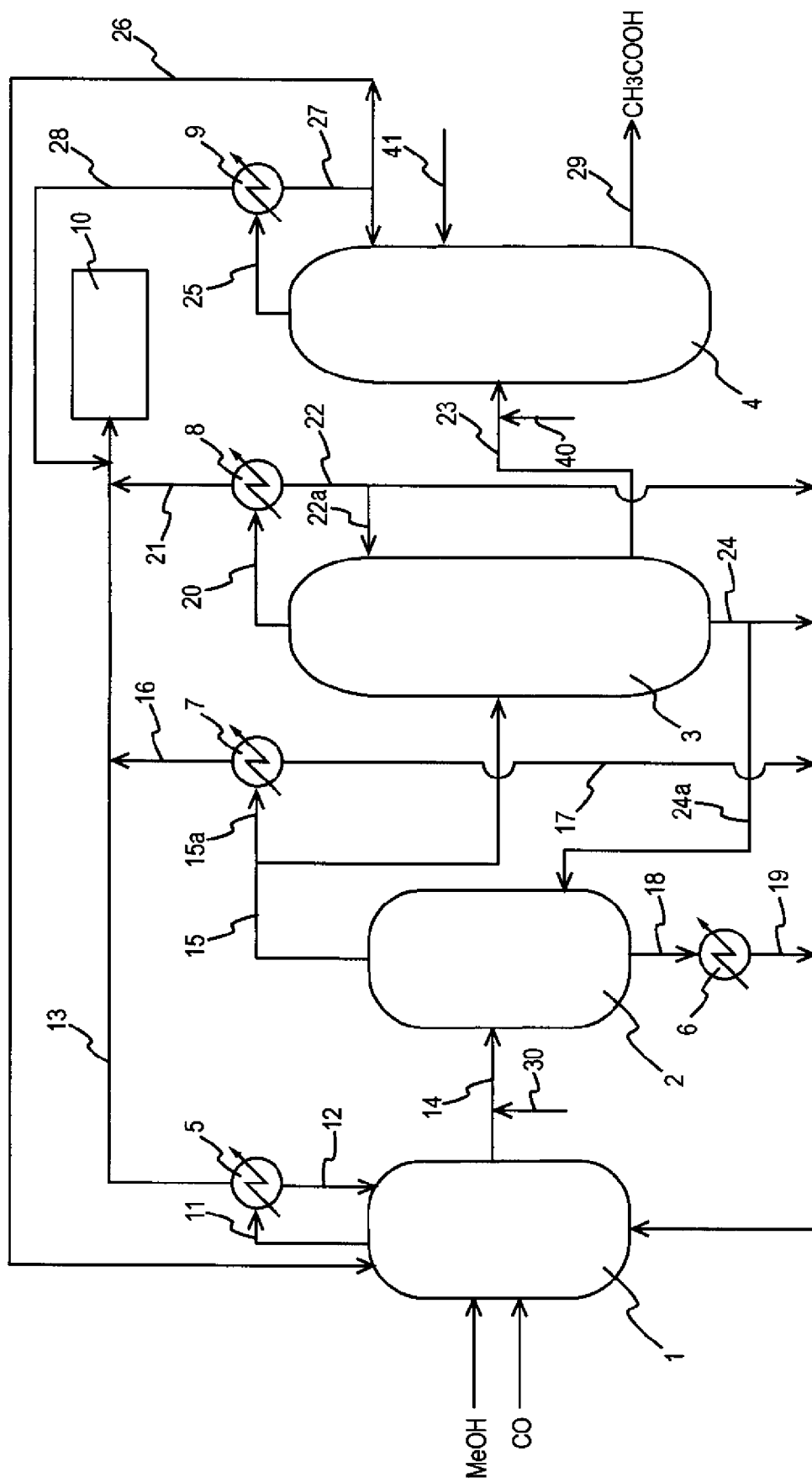
[請求項12] 成分(A)が1重量%以上の濃度で存在する被処理液を蒸留する請求項11記載の製造方法。

[請求項13] 第1の液状流分に添加することにより被処理液中に成分(A)を存在させる請求項11又は12記載の製造方法。

[請求項14] (i)第2の蒸留塔に供給される前に第1の液状流分に成分(A)を添加すること、及び／又は(ii)第2の蒸留塔において、第1の液状流分を供給する高さと同じ高さ又はそれよりも上方に成分(A)を添加することにより、被処理液中に成分(A)を存在させる請求項11～13のいずれかに記載の製造方法。

[請求項15] 第2の蒸留塔の材質が、ニッケル基合金である請求項1～14のいずれかに記載の方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C51/50(2006.01)i, C07C51/44(2006.01)i, C07C53/08(2006.01)i

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)

C07C51/50, C07C51/44, C07C53/08

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 48-61414 A (Monsanto Co.), 28 August 1973 (28.08.1973), claims; examples; page 1, lower right column & US 3772156 A & GB 1360328 A & DE 2256510 A	1 1-15
Y	JP 6-340576 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 13 December 1994 (13.12.1994), claims 1 to 5; paragraph [0003] & US 5653853 A & EP 632007 A1 & DE 69409714 C & CN 1101033 A	1-15



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
09 April, 2012 (09.04.12)Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077847

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-160645 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 22 June 2006 (22.06.2006), claims 1 to 7; paragraph [0013] & US 2008/0214866 A1 & EP 1819657 A1 & CN 101072744 A	1-15
Y	JP 2009-501129 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), claims 1 to 16 & US 2009/0036710 A1 & EP 1912926 A2 & CN 101223124 A	1-15
Y	JP 54-160313 A (Propylox), 19 December 1979 (19.12.1979), pages 7 to 8 & US 4267124 A & EP 4407 A2	15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

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

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 (I P C))

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

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

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
X Y	JP 48-61414 A (モンサント・カンパニー) 1973.08.28, 特許請求の 範囲、実施例、p.1 右下欄等 & US 3772156 A & GB 1360328 A & DE 2256510 A	1 1 - 1 5
Y	JP 6-340576 A (ダイセル化学工業株式会社) 1994.12.13, 請求項 1 ~ 5、[0003]等 & US 5653853 A & EP 632007 A1 & DE 69409714 C & CN 1101033 A	1 - 1 5

☒ 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

0 9 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

宮田 和彦

4 H

3 9 7 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

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
Y	JP 2006-160645 A (ダイセル化学工業株式会社) 2006.06.22, 請求項 1 ～ 7、[0013]等 & US 2008/0214866 A1 & EP 1819657 A1 & CN 101072744 A	1 — 1 5
Y	JP 2009-501129 A (ダイセル化学工業株式会社) 2009.01.15, 請求項 1 ～ 1 6 等 & US 2009/0036710 A1 & EP 1912926 A2 & CN 101223124 A	1 — 1 5
Y	JP 54-160313 A (プロピロツクス) 1979.12.19, p.7-8 & US 4267124 A & EP 4407 A2	1 5