

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成30年11月8日 (2018.11.8)

【公表番号】特表2018-524332(P2018-524332A)

【公表日】平成30年8月30日 (2018.8.30)

【年通号数】公開・登録公報2018-033

【出願番号】特願2017-566862(P2017-566862)

【国際特許分類】

C 0 7 C 51/44 (2006.01)

C 0 7 C 51/12 (2006.01)

C 0 7 C 53/08 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 51/44

C 0 7 C 51/12

C 0 7 C 53/08

【手続補正書】

【提出日】平成30年9月28日 (2018.9.28)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酢酸の製造方法であって、

メタノール供給物を反応器内で、水、ロジウム触媒、ヨウ化物塩及びヨウ化メチルの存在下でカルボニル化して、反応媒体を形成すること、

当該反応媒体を蒸気流と液体流とに分離すること、ここで、当該蒸気流は酢酸を含み、そして第 1 の塔に導入され、

当該蒸気流を第 1 の塔中で精製し、側流であって、当該蒸気流からの大部分の酢酸と、当該側流の総重量に対して 1 重量 % から 3 重量 % の水と、当該側流の総重量に対して 5 0 重量 p p m 又はそれを下回るヨウ化水素とを含む当該側流を得ること、

当該側流を第 2 の塔中で精製して、9 0 重量 % を超える量の酢酸を含む塔底流を得ること、及び

該塔底流を精製し、ヨウ化物を除去して、1 0 0 重量 p p b 未満のヨウ化物を含む精製酢酸組成物を得ること

を含む、前記方法。

【請求項 2】

第 1 の塔が 1 0 0 から 1 6 0 の温度で稼働される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

第 2 の塔が 1 0 0 から 1 6 0 の温度で稼働される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記塔底流の精製が、一つ又はそれを超えるガード床において行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記一つ又はそれを超えるガード床における流速が、0 . 1 床体積 / 時間 ( bed volume s per hour ) から 5 0 床体積 / 時間である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記塔底流が、95重量%を超える量の酢酸を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記第1の塔において、前記蒸気流を分離して、5重量%であるか又はそれを超える量の水を含む低沸点オーバーヘッド蒸気流を得る、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

前記低沸点オーバーヘッド蒸気流を凝縮し、凝縮された流れを二相に分離し、重質液相と軽質液相とを形成することをさらに含み、当該軽質液相が、40～80重量%の水と5重量%未満のヨウ化メチルを含む、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

該重質液相の一部、該軽質液相の一部、またはこれらの混合物を該第1の塔に還流させることをさらに含み、前記第1の塔が、0.05～0.4の還流比で稼働される、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

該反応媒体中のヨウ化エチル濃度を750重量ppm又はそれを下回る量に制御することをさらに含み、該酢酸生成物からプロピオン酸を直接除去せずに該酢酸生成物が250重量ppm未満のプロピオン酸を含む、請求項1に記載の方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0108

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0108】

実施例1 軽質液相をリサイクルする場合

[0111]オーバーヘッド軽質留分由来の軽質液相の一部を反応器に直接リサイクルし側流中の水の含有量を低下させた。この側流は、約1.5重量%の水、約3.6重量%の酢酸メチル、約2.1重量%のヨウ化メチル、及び25重量ppm又はそれを下回る量のHIを含み、残部は酢酸、酢酸メチル、及びヨウ化メチルを含んでいた。HI濃度は低すぎて、直接滴定で測定することができなかった。HI濃度を直接測定することを困難にする他の陽イオンが存在したためである。無機ヨウ化物の総量、すなわち可能な限り最大限のHI総量を直接測定した。これら他の無機ヨウ化物は、ヨウ化リチウムに加えて腐食性金属のヨウ化物を含んでいることがある。

以下に、出願時の特許請求の範囲の記載を示す。

[請求項1]

反応器内で形成した反応媒体をフラッシュ容器内で分離し、液体リサイクル及び蒸気生成物流を形成すること、

該蒸気生成物流を第1の塔で蒸溜し、側流と、5重量%又はそれを超える量の水を含む低沸点オーバーヘッド蒸気流とを得ること、

該低沸点オーバーヘッド蒸気流を凝縮し、得られた凝縮流を二相に分離し、重質液相及び軽質液相を形成すること、

該反応器への軽質液相のリサイクル率を制御することにより、該側流の総重量に対して、該側流中の水濃度を1重量%から3重量%に維持し、該側流中のヨウ化水素濃度を50重量ppm又はそれを下回る量に維持すること、及び

該側流を第2の塔で蒸溜し、精製酢酸生成物を得ることを含む、酢酸の製造方法。

[請求項2]

反応器内で形成した0.1重量%から4.1重量%の水を含む反応媒体をフラッシュ容器内で分離し、液体リサイクル及び蒸気生成物流を形成すること、

該蒸気生成物流の一部を第1の塔で蒸溜し、側流と、5重量%又はそれを超える量の水を含む低沸点オーバーヘッド蒸気流と、95重量%又はそれを超える量の酢酸及び5重量%又はそれを下回る量の水とを含む残渣流を得ること、

該低沸点オーバーヘッド蒸気流を凝縮し、得られた凝縮流を二相に分離し、重質液相及び軽質液相を形成すること、

該反応器への軽質液相の一部分のリサイクル率を制御することにより、該側流の総重量に対して、該側流中の水濃度を 1 重量 % から 3 重量 % に維持し、該側流中のヨウ化水素濃度を 50 重量 ppm 又はそれを下回る量に維持すること、及び

該側流を第 2 の塔で蒸溜し、精製酢酸生成物を得ることを含む、酢酸の製造方法。

[ 請求項 3 ]

該反応媒体がさらに、酢酸メチル、金属触媒、ヨウ化物塩、及びヨウ化メチルを含む、請求項 1 ~ 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

[ 請求項 4 ]

該反応媒体が、0.5 重量 % から 30 重量 % の酢酸メチル、200 重量 ppm から 3000 重量 ppm の金属触媒、1 重量 % から 25 重量 % のヨウ化物塩、及び 1 重量 % から 25 重量 % のヨウ化メチルを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

[ 請求項 5 ]

該重質液相の一部分を処理し、アセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、ブチルアルデヒド、クロトンアルデヒド、2 - エチルクロトンアルデヒド、2 - エチルブチルアルデヒド、及びこれらのアルドール縮合生成物からなる群より選択される少なくとも 1 種の過マンガン酸還元性化合物を除去する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

[ 請求項 6 ]

該側流中の水濃度が 1.1 重量 % から 2.5 重量 % に維持される、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

[ 請求項 7 ]

該側流中のヨウ化水素濃度が 0.1 重量 ppm から 50 重量 ppm に維持される、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

[ 請求項 8 ]

該側流がさらに、1 種以上のヨウ化 C<sub>1</sub> ~ C<sub>14</sub> アルキルを 0.1 重量 % から 6 重量 % の濃度で含み、さらに酢酸メチルを 0.1 重量 % から 6 重量 % の濃度で含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

[ 請求項 9 ]

該側流が、該 1 種以上のヨウ化 C<sub>1</sub> ~ C<sub>14</sub> アルキル及び該酢酸メチルのそれぞれを該側流中の水濃度の ± 0.9 重量 % の量含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

[ 請求項 10 ]

該第 1 の塔が 0.05 から 0.4 の還流比で稼働される、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

[ 請求項 11 ]

該重質液相、該軽質液相、またはこれらの混合物を該第 1 の塔に還流させることをさらに含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

[ 請求項 12 ]

該軽質液相が、40 重量 % から 80 重量 % の水を含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

[ 請求項 13 ]

該重質液相が、1 重量 % 又はそれを下回る量の水を含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

[ 請求項 14 ]

該精製酢酸生成物が、該第 2 の塔の底部またはその近傍から取り出される、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

[ 請求項 15 ]

水性オーバーヘッドが該第 2 の塔から取り出される、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

## [ 請求項 16 ]

該水性オーバーヘッドが、該第2の塔に供給される側流中の水の90%又はそれを超える水を含む、請求項1～15のいずれか1項に記載の方法。

## [ 請求項 17 ]

該水性オーバーヘッド又はその凝縮された一部を該反応器にリサイクルすることをさらに含み、該反応器への水性オーバーヘッドの質量流量に対する該反応器へリサイクルされる軽質液相の質量流量のリサイクル比が2であるか又はそれを下回る、請求項1～16のいずれか1項に記載の方法。

## [ 請求項 18 ]

水、酢酸メチル、又はこれらの組合せが、該蒸気流に導入されない、請求項1～17のいずれか1項に記載の方法。

## [ 請求項 19 ]

水、酢酸メチル、又はこれらの組合せが、該第1の塔に導入されない、請求項1～18のいずれか1項に記載の方法。

## [ 請求項 20 ]

該精製酢酸生成物の総ヨウ化物濃度が5重量ppm又はそれを下回る場合に該精製酢酸生成物をガード床に接触させることをさらに含み、請求項1～19のいずれか1項に記載の方法。

## [ 請求項 21 ]

該軽質液相のリサイクル率が、該低沸点オーバーヘッド蒸気流を凝縮して得た総軽質液相の0%から20%である、請求項1～20のいずれか1項に記載の方法。

## [ 請求項 22 ]

該反応媒体中のヨウ化エチル濃度を750重量ppm又はそれを下回る量に制御することをさらに含み、該酢酸生成物からプロピオン酸を直接除去せずに該酢酸生成物が250重量ppm未満のプロピオン酸を含む、請求項1～20のいずれか1項に記載の方法。

## [ 請求項 23 ]

該反応媒体中のヨウ化エチル及び該酢酸生成物中のプロピオン酸が3:1から1:2の重量比で存在する、請求項22に記載の方法。

## [ 請求項 24 ]

アセトアルデヒド及びヨウ化エチルが該反応媒体中に2:1から20:1の重量比で存在する、請求項22に記載の方法。

## [ 請求項 25 ]

反応器内で形成した反応媒体をフラッシュ容器内で分離し、液体リサイクル及び蒸気生成物流を形成すること、

該蒸気生成物流を第1の塔で蒸溜し、側流及び低沸点オーバーヘッド蒸気流を得ること、

該低沸点オーバーヘッド蒸気流を凝縮し、得られた凝縮流を二相に分離し、重質液相及び軽質液相を形成すること、

該側流中のヨウ化水素濃度を測定すること、

該測定されたヨウ化水素濃度に応じて該反応器への軽質液相のリサイクル率を制御し、該側流中のヨウ化水素濃度を50重量ppm又はそれを下回る量に維持すること、及び該側流を第2の塔で蒸溜し、精製酢酸生成物を得ることを含む、酢酸の製造方法。

## [ 請求項 26 ]

該側流中のヨウ化水素濃度が、滴定試薬として酢酸リチウムを用いた電位差滴定により測定される、請求項25に記載の方法。

## [ 請求項 27 ]

反応器内で形成した反応媒体をフラッシュ容器内で分離し、液体リサイクル及び蒸気生成物流を形成すること、

該蒸気生成物流を第1の塔で蒸溜し、低沸点オーバーヘッド蒸気流と、1～3重量%の水、0.1～6重量%の1種以上のヨウ化C<sub>1</sub>～C<sub>14</sub>アルキル、及び50重量ppm又

はそれを下回る量のヨウ化水素を含む側流とを得ること、

該側流を第2の塔で蒸溜し、精製酢酸生成物を得ること、及び

該精製酢酸生成物の総ヨウ化物濃度が5重量ppm又はそれを下回る場合に該精製酢酸生成物をガード床に接触させることを含む、酢酸の製造方法。