

(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21日(21.06.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/081417 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 51/44 (2006.01) *C07C 53/08* (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 51/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077845
- (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 2010-279798 2010年12月15日(15.12.2010) 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). 中島 英彦 (NAKAJIMA Hidehiko) [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).

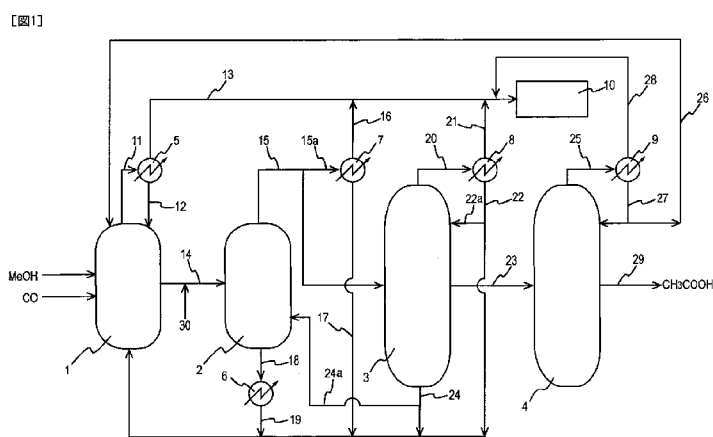
(74) 代理人: 鎌田 充生, 外 (KUWATA Mitsuo et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満6丁目3番17号みなと梅田ビル6階 鎌田充生特許事務所 Osaka (JP).

(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



(57) Abstract: A method for producing acetic acid while inhibiting the generation or increase in concentration of hydrogen iodide in a flash evaporation chamber. A serial acetic acid production process comprises: a reaction step in which methanol and carbon monoxide are continuously reacted in a carbonylation reactor in the presence of a catalyst system comprising a metal catalyst, an ionic iodide and methyl iodide; a flash evaporation step in which the reaction mixture is continuously supplied to a flasher from the reactor, and flash evaporation is used to evaporate a volatile component comprising at least the generated acetic acid, methyl acetate, and methyl iodide; and an acetic acid collection step in which a fluid containing the acetic acid is separated from the volatile component, and the acetic acid is collected. In the aforementioned flash evaporation step, the aforementioned volatile component is separated from the aforementioned reaction mixture, and flash evaporation is carried out under conditions in which the content concentration of the methyl acetate in the catalyst solution comprising at least a metal catalyst and an ionic iodide is 0.6 wt% or more.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/081417 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))

フラッシュ蒸発槽内でのヨウ化水素の濃度上昇又は生成を抑制しつつ酢酸を製造する。金属触媒、イオン性ヨウ化物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、酢酸メチルおよびヨウ化メチル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、前記揮発性成分から酢酸を含む流分を分離して、酢酸を回収する酢酸回収工程とを含む一連の酢酸製造プロセスにおいて、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%以上となる条件下でフラッシュ蒸留する。

明 細 書

発明の名称：酢酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、反応器からの反応混合物を蒸留するフラッシュ蒸発槽（フラッシャー）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] この方法では、一般的に、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ャー（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さらに蒸留（精留）に供し、酢酸を含む成分を分離（さらには精製）することにより、酢酸を製造している。ここで、前記反応混合物には、生成物としての酢酸、ヨウ化メチルなどが含まれているが、組成変化、圧力変化、温度変化などの蒸留条件により、フラッシュ蒸発槽内においてヨウ化水素濃度が上昇すると、フラッシュ蒸発槽の腐食が促進される可能性がある。すなわち、フラッシュ蒸留は、連続式の単蒸留であるため、通常、フラッシュ蒸発槽内においては、ヨウ化水素の濃縮は生じない（又は濃縮による影響は小さい）ものの、反応混合物中に含まれているヨウ化水素に加え、フラッシュ蒸発槽において新たに生成する（例えば、酢酸メチル濃度の低下などに起因して、ヨウ化メチルと酢酸との反応により生成したり、ヨウ化リチウムの増加などに起因して、ヨウ

化リチウムと酢酸との反応により生成する) ヨウ化水素が存在する。そして、このようなヨウ化水素を含む成分を、酢酸分離のための蒸留塔(精留塔)に供したり、揮発した成分を分離した後の分離液(缶出液)を反応器にリサイクルすると、反応系に対する悪影響の他、さらに周辺機器の腐食を進行させる可能性もある。そのため、フラッシュ蒸発槽内におけるヨウ化水素濃度の上昇を抑えるのが好ましい。しかし、従来、精留に供する蒸留塔(棚段塔、充填塔などの精留塔)におけるヨウ化水素の濃縮を抑える技術は知られているが、前記反応混合物をフラッシュ蒸留する際のヨウ化水素について詳細に着目した技術は知られていない。

[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(又は液体反応組成物)にも適用できるが、反応混合物のうち第1の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。そして、この文献の実施例では、ヨウ化リチウムのようなイオン性ヨウ化物を含まないプロセス液(すなわち、反応混合物のフラッシュ蒸留により分離された揮発成分)を用いて、水分濃度がヨウ化水素の濃縮に与える影響を調べている。このように、特許文献1では、蒸留において濃縮するヨウ化水素を想定しており、フラッシュ蒸発槽におけるヨウ化水素を低減する検討がなされていない。

[0005] なお、特開平6-40998号公報(特許文献2)には、ロジウム触媒とヨウ化メチルの存在下、メタノールと一酸化炭素を反応させ酢酸を製造する方法において、反応液中の水分濃度が10wt%以下での連続反応を行い、その反応液を連続的に抜き出して反応条件よりも圧力の低い蒸発工程に導入し、蒸発する成分とロジウムを含む蒸発しない成分に分離する工程において、(a)水素を導入し、水素分圧が少なくとも0.1気圧以上の条件で蒸発

を行うこと、又は／及び（b）分離したロジウムを含む蒸発しない成分を少なくとも水素分圧0.1気圧以上の水素及び0.1気圧以上の一酸化炭素で処理した後、反応器に戻し、循環使用する酢酸の製造方法が開示されている。そして、この文献の実施例では、反応液を缶液温度120～138℃でフラッシュ蒸留を行って液量を二分の一にし、ヨウ化メチル0.5重量%、酢酸メチル0.2重量%などを含む濃縮液を得たことが記載されているものの、フラッシュ蒸留におけるヨウ化水素を何ら想定していない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 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：特開平6-40998号公報（特許請求の範囲、段落[0020]）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従って、本発明の目的は、フラッシュ蒸発槽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する方法を提供することにある。

[0008] 本発明の他の目的は、フラッシュ蒸発槽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

[0009] 反応液の組成は、断熱条件下では、基本的に、反応温度、フラッシュ蒸留における圧力などによって理論的に決定されることになるため、本発明者らは、このような平衡論的な知見に基づき、金属触媒、イオン性ヨウ化物（アルカリ金属ヨウ化物など）およびヨウ化メチルを含む触媒系を用いたメタノールのカルボニル化反応により得られる反応混合物のフラッシュ蒸留工程において、フラッシュ蒸発槽におけるヨウ化水素濃度の上昇を抑制する方法について検討を試みた。しかし、温度、圧力および組成は、任意に設定でき、

その組合せによって多様にフラッシュ蒸留条件が変化するばかりか、フラッシュ蒸発槽内においてヨウ化水素の生成に関与する反応は多種にわたって複雑化しているため、単純な平衡理論では、現実的には、酢酸の十分な生産性を維持しつつ、安定的にヨウ化水素の生成又は濃度上昇を抑えることが困難であった。

[0010] そこで、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、フラッシュ蒸留により揮発性成分が分離されて残存した液状成分（触媒液）中の特定成分の組成を調整しつつ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を抑制できること、また、このような濃度上昇を抑制することによりフラッシュ蒸発槽の腐食を抑制でき、さらには、フラッシュ蒸発槽からの揮発性成分や触媒液が供給される工程全体〔例えば、揮発性成分をさらに蒸留に供するための蒸留塔（精留塔）やその付帯設備（例えば、循環ポンプ、コンデンサー、リボイラーなどの熱交換器）、触媒液を反応器にリサイクルするための付帯設備（熱交換器、循環ポンプなど）、さらにはこれらの蒸留塔や付帯設備に供給するためのライン〕におけるヨウ化水素の悪影響（腐食など）を低減できることを見出し、本発明を完成した。

[0011] すなわち、本発明の方法は、金属触媒（ロジウム触媒など）、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、酢酸メチルおよびヨウ化メチル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、前記揮発性成分から酢酸を含む流分を分離して、酢酸を回収する酢酸回収工程とを含む酢酸の製造方法であって、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する酢酸の製造方法である。

- [0012] 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で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。本発明では、酢酸の十分な製造効率（又は反応速度）を担保しつつ、フラッシャー内でのヨウ化水素の濃度上昇を抑えることができる。
- [0013] 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。
- [0014] 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。
- [0015] 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。
- [0016] 本発明では、酢酸メチルなどの濃度を調整することにより、フラッシュ蒸発槽におけるヨウ化水素の濃縮又は生成を抑制でき、さらには、フラッシュ蒸発槽の腐食を抑制できる。
- [0017] そのため、本発明には、金属触媒、イオン性ヨウ化物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、酢酸メチルおよびヨウ化メチル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、前記揮発性成分から酢酸を含む流分を分離して、酢酸を回収する酢酸回収工程とを含む酢酸製造プロセスにおいて、フラッシャー内での〔フラッシャー内の液相部分（触媒液中）及び／又はフラッシャー内の気相部分における〕ヨウ化水素の生成又は濃度上昇を抑制する方法であって、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を0.6重量%以上となる条件下でフラッシュ蒸留することにより、フラッシャー内でのヨウ化水素の生成又は濃度上昇を抑制する（又はフラッシャーの腐食を抑制する）方法も含まれる。

[0018] この方法において、触媒液中のヨウ化水素濃度は、例えば、1重量%以下に保持してもよい。

[0019] 本発明の方法において、フラッシャーの材質は、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フラッシャーであっても好適に使用できる。

[0020] なお、本明細書において、同じ混合系（触媒液など）に存在する任意の成分の割合の合計は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

[0021] 本発明の方法では、フラッシュ蒸発槽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、フラッシュ蒸発槽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フラッシュ蒸発槽を形成しなくても、フラッシュ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フラッシュ蒸発槽〔さらには、第1、第2の蒸留塔や付帯設備（コンデンサーなど）〕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

[0022] [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

[0023] 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。

[0024] 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（ MeOH ）と一酸化炭素（ CO ）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（ CH_3COOH ）を製造する連続プロセス（又は製造装置）が示されている。

[0025] 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、酢酸メチルおよびヨウ化メチル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流分（酢酸流）を流出するための第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、低沸成分を含む低沸点留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 2 9 を通じて側流からサイドカットにより酢酸流を得るための第 2 の蒸留塔 4 とを備えている。

[0026] また、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 1 1 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 1 2 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 1 3 とを備えている。

[0027] 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 1 8 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 1 9 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 1 5 a 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 1 6 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 1 7 とを備えている。

[0028] さらに、第 1 の蒸留塔 3 に関して、排出ライン 2 0 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 2 2 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 2 2 a 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 2 1 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 2 4 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。

[0029] さらにまた、第 2 の蒸留塔 4 に関して、排出ライン 2 5 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。

[0030] 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。

[0031] 以下、さらに、図 1 のプロセスを詳細に説明する。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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、0.6重量%以上)を保持するようにフラ
ッシュ蒸留されている。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ている。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。

[0038] 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。

[0039] 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、一酸化炭素のロスが抑制され、反応効率の向上や設備費用の低下につながる。

[0040] 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。

[0041] 第1の蒸留塔3では、通常、低沸成分（ヨウ化メチル、メタノール、酢酸メチル、アセトアルデヒド、水などを含む）を含む低沸点留分（又はオーバーヘッド）を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（水、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。高沸点留分（第1の高沸点留分）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24aを通じてフラッシャー2にリサイクルしてもよい。そして、主に酢酸を含む側流（酢酸流又は粗酢酸流）は、第1の蒸留塔3からサイドカットにより留出され、第2の蒸留塔4に供給又は導入される。

[0042] 第1の蒸留塔3の塔頂又は上段部より留出した低沸点留分（オーバーヘッド又は第1のオーバーヘッド又は第1の低沸点留分）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、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 22 a 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。

[0043] 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（精製酢酸流）を側流として留出させる。第 2 の蒸留塔 4 では、前記低沸成分を含む低沸点留分を、塔頂又は塔の上段部からコンデンサー 9 に供給するとともに、酢酸を多く含む側流（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（オーバーヘッド又は第 2 のオーバーヘッド又は第 2 の低沸点留分）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 の高沸点留分）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）。

[0044] 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、第 1 の蒸留塔と同様に、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。

[0045] (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。

[0046] 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。

[0047] 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 、 $[\text{RhI}_2(\text{CO})_4]^-$ 、 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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。

- [0051] 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。
- [0052] 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。
- [0053] 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。
- [0054] 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。

- [0055] 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。
- [0056] 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。
- [0057] 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。
- [0058] 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。
- [0059] 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。
- [0060] 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。

- [0061] 反応系における酢酸の空時収量（生成速度）は、例えば、 $5 \sim 50 \text{ mol/L h}$ 、好ましくは $8 \sim 40 \text{ mol/L h}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 30 \text{ mol/L h}$ 程度であってもよい。
- [0062] 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。
- [0063] 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、 $0 \sim 0.8$ 重量%）、好ましくは0.5重量%以下（例えば、 $0 \sim 0.3$ 重量%）、さらに好ましくは0.3重量%以下（例えば、 $0 \sim 0.2$ 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。
- [0064] （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（フラッシュ蒸発槽、フラッシュ蒸留塔）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。
- [0065] 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。

[0066] フラッシュ蒸留において、反応温度は、例えば、100～260℃（例えば、110～250℃）、好ましくは120～240℃（例えば、140～230℃）、さらに好ましくは150～220℃（例えば、160～210℃）、特に170～200℃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（又はフラッシュ蒸留缶出液温度）は、例えば、80～200℃（例えば、90～180℃）、好ましくは100～170℃（例えば、120～160℃）、さらに好ましくは130～160℃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、0.03～1 MPa（例えば、0.05～1 MPa）、好ましくは0.07～0.7 MPa、さらに好ましくは0.1～0.5 MPa（例えば、0.15～0.4 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。

[0067] 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。

[0068] 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、本発明では、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るため、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

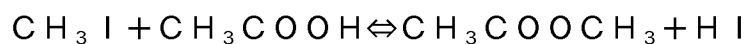
ば、ステンレス鋼（クロム、ニッケル、モリブデンを含むステンレス鋼を含む）など）、ニッケル基合金（又はニッケルを主成分とする合金、例えば、ハステロイ（商標名）、インコネル（商標名）など）、コバルト基合金（又はコバルトを主成分とする合金）、チタン合金などの遷移金属基合金；アルミニウム合金など]などの比較的安価で高度な耐腐食性を有しない材質のフラッシュ蒸発槽を使用することもできる。

[0069] 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で構成してもよい。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。

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] ここで、本発明では、このような触媒液中の成分のうち、少なくとも酢酸メチルの濃度を調整する。このような濃度の調整により、幅広いフラッシュ蒸留条件において、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、0.6重量%以上（例えば、0.6～20

重量%)の範囲から選択でき、例えば、0.7重量%以上(例えば、0.7～1.5重量%)、好ましくは0.8重量%以上(例えば、0.8～1.0重量%)、さらに好ましくは0.9～5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。また、触媒液中の酢酸メチル濃度は、1重量%以上(例えば、1.2～1.0重量%)、好ましくは1.3重量%以上(例えば、1.4～8重量%)、さらに好ましくは1.5重量%以上(例えば、1.7～7重量%)、特に2重量%以上(例えば、2.2～5重量%)程度の高濃度であってもよい。

[0073] なお、フラッシャーにおける酢酸メチル濃度を過度に大きくしすぎると、ヨウ化水素の生成や濃度上昇を抑えることが可能であっても、有機相と水相の分液性が低下するなどにより後続の工程において支障をきたし、プロセスを安定的に行うことができなくなる場合がある。

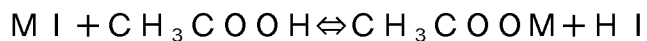
[0074] 触媒液中の水の濃度は、例えば、1.5重量%以下(例えば、0.1～1.2重量%)の範囲から選択でき、例えば、1.0重量%以下(例えば、0.5～1.0重量%)、好ましくは0.8重量%以下(例えば、0.8～8重量%)、さらに好ましくは0.4重量%以下(例えば、0.8～4重量%)、特に0.2重量%以下(例えば、0.8～2重量%)であってもよい。

[0075] 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%程度であってもよい。

[0076] 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、0.7重量%以下(例えば、0.005～6重量%)、好ましくは0.5重量%以下(例えば、0.01～4重量%)、さらに好ましくは0.3重量%以下(例えば、0.05～2.5重量%)、特に0.2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%)程度であってもよい。

[0077] さらにまた、触媒液中のイオン性ヨウ化物濃度は、例えば、60重量%以下(例えば、1～55重量%)、好ましくは50重量%以下(例えば、2～45重量%)、さらに好ましくは40重量%以下(例えば、3～37重量%)、特に36重量%以下(例えば、5～35重量%)程度であってもよく、通常5～25重量%(例えば、8～20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。



[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、ヨウ化メチルやヨウ化リチウムなどの平衡によりヨウ化水素を発生させる成分の量は、腐食抑制の観点から少ない方が好ましい。

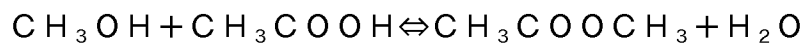
[0078] なお、触媒液中の金属触媒の濃度は、重量基準で、例えば、100ppm以上(例えば、150～10000ppm)、好ましくは200ppm以上(例えば、250～5000ppm)、さらに好ましくは300ppm以上(例えば、350～3000ppm)程度であってもよい。

[0079] 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。

[0080] 触媒液中の成分濃度の調整(濃度の上昇又は濃度の下降)は、特に限定されず、フラッシュ蒸留条件や、後続の反応(工程)からのプロセス液のリサイクル量などにより調整してもよく、必要に応じて、各成分の濃度を上昇又は下降させる成分[例えば、エステル(酢酸エステルなど)、アルコール、エーテルなど]を反応混合物及び／又はフラッシュ蒸発槽に添加することに

より調整してもよい。なお、このような成分は、ヨウ化水素と反応可能な成分（塩基性成分）であってもよい。

- [0081] 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。



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。

- [0082] なお、反応液中の酢酸メチル濃度やメタノール濃度が高いと、酢酸の製造量を大きくでき、また、フラッシャーにおけるヨウ化水素濃度を低減しやすくなる可能性があるが、反応が不安定となり、温度管理や圧力管理が難しくなる場合がある。そのため、酢酸メチルや酢酸メチル源としてのメタノールの濃度は、反応液においては低く抑え、フラッシャー（又は触媒液）において酢酸メチルの濃度を前記濃度に調整することが好ましい。

- [0083] 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。

[0084] 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）。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 本発明では、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～0.8重量%）、好ましくは0.6重量%以下（例えば、0.001～0.5重量%）、さらに好ましくは0.3重量%以下（例えば、0.01～0.2重量%）、特に0.1重量%以下（例えば、0.02～0.09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又は検出限界～0.8重量%）、好ましくは0.6重量%以下（例えば、0.001～0.5重量%）、さらに好ましくは0.3重量%以下（例えば、0.01～0.2重量%）、特に0.1重量%以下（例えば、0.02～0.09重量%）程度とすることができる。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] （酢酸回収工程）

酢酸回収工程（蒸留工程）では、前記揮発性成分から酢酸を含む流分を分離して、酢酸を回収する。分離方法は特に限定されないが、通常、分離された揮発性成分を蒸留塔（スプリッターカラム）に供給し、蒸留（精留）により、低沸成分（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）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。酢酸回収工程は、必ずしも前記図の例である必要はなく、1つの蒸留塔で脱低沸成分処理及び脱水処理を行う工程（例えば、特許第3616400号公報に記載の蒸留塔などを利用した工程）、脱低沸成分処理及び脱水処理を行う蒸留塔に続いて、第2の蒸留塔で更なる精製を行う工程などのいずれであってもよいが、精製効率などの点から、第1の蒸留塔で主として脱低沸成分処理を行い、第2の蒸留塔で主として脱水処理を行う蒸留工程を好適に利用してもよい。

[0091] （第1の蒸留塔）

第1の蒸留塔には、フラッシャーから供給された酢酸流（低沸点留分）か

ら、一部を熱交換器に導入した残りの酢酸流が供給される。第1の蒸留塔では、低沸成分（ヨウ化メチル、酢酸メチル、アセトアルデヒドなど）の少なくとも一部を含む低沸点留分（第1の低沸点留分又は第1のオーバーヘッド）と、高沸成分（プロピオン酸、水など）の少なくとも一部を含む高沸点留分（缶出）とを分離し、少なくとも酢酸を含む流分を留出させている。なお、酢酸流は、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）ているが、塔底から抜き出してもよい。

[0092] 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。

[0093] 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、前記フラッシュャーにおいて例示の材質と同様の材質が適用できる。本発明では、前記フラッシュ蒸留工程において、ヨウ化水素の生成又は濃度上昇が抑制されているため、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することができる。

[0094] 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、0.01～1 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。

[0095] 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、20～180℃、好ましくは50～150℃、さらに好ましくは100～140℃程度であってもよい。

[0096] 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、5～50段、好ましくは7～35段、さらに好ましくは8～30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、１０～８０段、好ましくは１２～６０段、さらに好ましくは１５～４０段程度にしてもよい。

[0097] 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、０．５～３０００、好ましくは０．８～２０００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。

[0098] 第１の蒸留塔から分離された低沸点留分は、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変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。

[0099] 第１の蒸留塔で分離された高沸点留分（缶出液又は第１の高沸点留分）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。

[0100] （第２の蒸留塔）

第2の蒸留塔では、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する。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。また、第2の蒸留塔における塔内温度、塔内圧力、理論段数、及び還流比は、蒸留塔の種類などに応じて選択でき、例えば、前記第1の蒸留塔と同様の範囲から選択できる。

[0101] 第2の蒸留塔から分離された低沸点留分（第2の低沸点留分又は第2のオーバーヘッド）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、コンデンサーや熱変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。

[0102] さらに、高沸点留分（第2の高沸点留分）を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留分は、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、高沸点留分は、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。

[0103] 第2の蒸留塔では、図1の例では、精製された酢酸流をサイドカットにより留出させているが、側流口の位置は、通常、蒸留塔の中段部又は下段部であってもよく、塔底から留出させてもよい。なお、高沸点留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を留出させて、側流と高沸点留分とを効率よく分離してもよい。

[0104] （ヨウ化物除去工程）

回収した精製酢酸は、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 C_{1-15} アルキルなど）を除去してもよい。

[0105] 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。

[0106] 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Ag、水銀Hg及び銅Cu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。

[0107] 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。

[0108] 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。

[0109] 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。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] 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。

[0113] （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つ

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、反応系にリサイクルしてもよい。

[0114] 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。

[0115] 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。

[0116] 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

[0117] 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。

[0118] 図1に記載の酢酸の製造方法を適用した場合におけるフラッシャー内の酢酸メチルの存在による腐食状況の変化について観察した。すなわち、反応器1に、ヨウ化メチル、水、酢酸メチル、酢酸、ヨウ化リチウム、ロジウム触媒を仕込んでメタノールと一酸化炭素とを反応させて各種反応液を得た。得

られた反応液をフラッシャー 2 にてフラッシュ蒸留（圧力 0.2 MPa、温度 140℃）させ、蒸気（揮発性成分）を第 1 の蒸留塔 3 に供給して、蒸留により粗酢酸を得た。なお、粗酢酸以外の成分は反応系にリサイクルした。なお、触媒液（蒸発槽缶出液）中のロジウム触媒濃度は 1200 ppm であり、蒸発槽缶出液は反応器 1 にリサイクルした。

[0119] ここで、フラッシャー 2 の触媒液中には、各種材質のテストピースを入れており、そのまま酢酸の連続製造プロセスを 100 時間行った。100 時間経過後のテストピースについて腐食テストを実施した。

[0120] なお、腐食テストは、比較例 1～2 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 3～5 および実施例 4～8 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。

[0121] 触媒液の組成および腐食テストの結果を表 1 および表 2 に示す。なお、表 1 および表 2 において、「wt %」とは重量%、「Ac」とは酢酸、「MA」とは酢酸メチル、「MeOH」とはメタノール、「MeI」とはヨウ化メチル、「Zr」とはジルコニウム、「HB2」とはニッケル基合金（小田鋼機（株）製のハステロイ B2）、「HC」はニッケル基合金（小田鋼機（株）製のハステロイ C）を示し、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。また、HI 濃度は全ヨウ素イオン（I⁻）濃度からヨウ化物塩由来のヨウ素イオン濃度を減じることにより算出した。

[0122]

[表1]

表 1

	触媒液							腐食テスト		
	Ac	MA	MeOH	HI	MeI	H ₂ O	LiI	Zr	HB2	HC
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%			
比較例 1	76.5	0.1	0.1 未満	0.3	1	7	15	◎	○	×
比較例 2	75.4	0.1	0.1 未満	0.4	2	7	15	◎	○	×
実施例 1	75.7	0.9	0.1 未満	0.1 未満	1	7	15	◎	◎	△
実施例 2	74.8	0.9	0.1 未満	0.1 未満	2	7	15	◎	◎	△
実施例 3	74.7	1.9	0.1 未満	0.1 未満	1	7	15	◎	◎	○

[0123] [表2]

表 2

	触媒液							腐食テスト		
	Ac	MA	MeOH	HI	MeI	H ₂ O	LiI	Zr	HB2	HC
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	mm/Y	mm/Y	mm/Y
比較例 3	80.9	0.1	0.1 未満	0.1	0.7	3.1	15.0	0.03 未満	0.1	0.52
比較例 4	76.5	0.1	0.1 未満	0.2	5.0	3.0	15.0	0.03 未満	0.12	0.62
比較例 5	70.5	0.1	0.1 未満	0.2	5.0	9.0	15.0	0.03 未満	0.12	0.62
実施例 4	80.3	0.9	0.1 未満	0.1 未満	0.9	3.0	14.7	0.03 未満	0.04	0.16
実施例 5	79.3	0.9	0.1 未満	0.1 未満	1.6	3.0	15.0	0.03 未満	0.05	0.20
実施例 6	79.3	1.9	0.1 未満	0.1 未満	1.4	2.9	14.3	0.03 未満	0.03 未満	0.04
実施例 7	82.1	0.7	0.1 未満	0.1 未満	1.2	1.0	14.8	0.03 未満	0.05	0.15
実施例 8	80.8	1.8	0.1 未満	0.1 未満	0.9	1.5	14.8	0.03 未満	0.03 未満	0.03 未満

[0124] 表から明らかなように、フラッシャー内の触媒液組成を特定の成分および割合とすることで、HIの生成又は濃度上昇を抑え、テストピースの腐食を抑えることができた。

産業上の利用可能性

[0125] 本発明の製造方法は、反応器からの反応混合物を蒸留するフラッシュ蒸発槽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するプロセスとして極めて有用である。

符号の説明

- [0126] 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] 金属触媒、イオン性ヨウ化物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、酢酸メチルおよびヨウ化メチル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、前記揮発性成分から酢酸を含む流分を分離して、酢酸を回収する酢酸回収工程とを含む酢酸の製造方法であって、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する酢酸の製造方法。
- [請求項2] 触媒液中の酢酸メチル濃度が1重量%以上である請求項1記載の酢酸の製造方法。
- [請求項3] 触媒液中の酢酸メチル濃度が1.5重量%以上である請求項1又は2記載の酢酸の製造方法。
- [請求項4] 触媒液中の水の濃度が1.5重量%以下である請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項5] 金属触媒がロジウム触媒であり、イオン性ヨウ化物がヨウ化アルカリ金属であり、触媒液において、金属触媒濃度が重量基準で300ppm以上である請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項6] 触媒液において、酢酸濃度が40重量%以上である請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項7] 触媒液において、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%であり、水濃度が10重量%以下である請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項8] 触媒液において、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%であり、酢酸濃度が50～85重量%であり、酢酸メチル濃度が0.7～5重量%であり、水濃度が0.8～8重量%である請求項1、4～7のいずれか記載の製造方法。

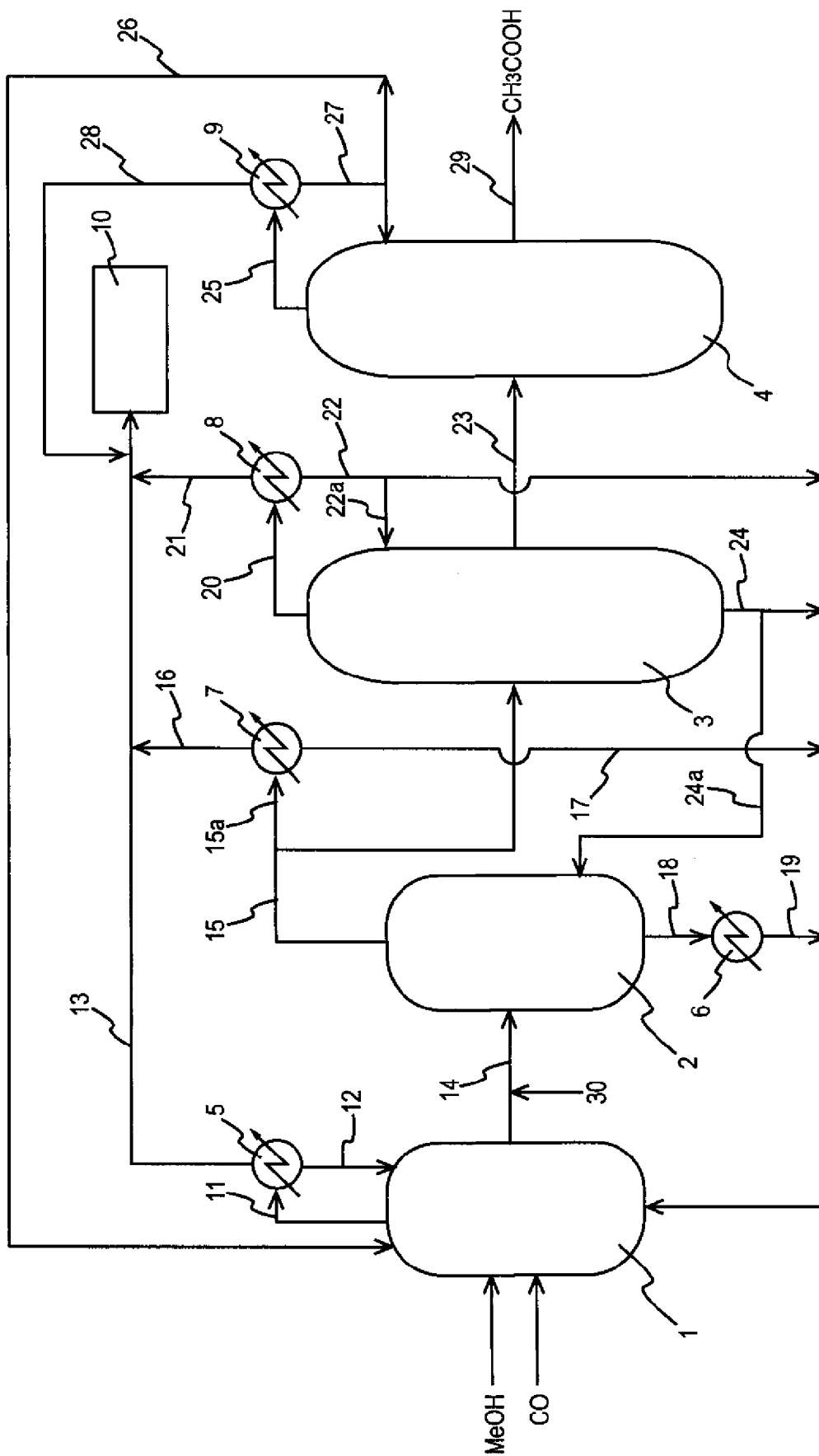
[請求項9] フラッシュ蒸留工程において、絶対圧力0.1～0.5MPaでフラッシュ蒸留するとともに、触媒液の温度が100～170℃である請求項1～8のいずれかに記載の製造方法。

[請求項10] 酢酸メチル及び／又は酢酸メチルを生成する成分を、反応混合物及び／又はフラッシャーに添加又は混合することにより、触媒液中の酢酸メチル濃度を調整する請求項1～9のいずれかに記載の製造方法。

[請求項11] 金属触媒、イオン性ヨウ化物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、酢酸メチルおよびヨウ化メチル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、前記揮発性成分から酢酸を含む流分を分離して、酢酸を回収する酢酸回収工程とを含む酢酸製造プロセスにおいて、フラッシャー内でのヨウ化水素の生成又は濃度上昇を抑制する方法であって、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を0.6重量%以上となる条件下でフラッシュ蒸留することにより、フラッシャー内でのヨウ化水素の生成又は濃度上昇を抑制する方法。

[請求項12] フラッシャーの材質が、ニッケル基合金である請求項1～11のいずれかに記載の方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077845

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C51/44(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, C07C51/12(2006.01)i, C07C53/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C51/44, B01J23/46, C07C51/12, C07C53/08, C07B61/00

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	WO 2002/068374 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 06 September 2002 (06.09.2002), claims; page 6, lines 9 to 12; page 17, line 17 to page 18, line 25; examples & CN 1457335 A & EP 1364937 A1 & JP 2002-255890 A & US 2006/0093535 A1 & US 7052657 B2	1-2, 4-9, 11 3-10, 12
Y A	JP 6-321847 A (BP Chemicals Ltd.), 22 November 1994 (22.11.1994), claims; paragraphs [0008], [0034] to [0035] & CN 1099378 A & CN 1136033 A & EP 616997 A1 & EP 786447 A1 & JP 2009-73846 A & US 5750007 A & US 5874610 A & US 5990347 A	3-10, 12 1-2, 11



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/JP2011/077845

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-151715 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 June 2001 (05.06.2001), claims; paragraph [0013] (Family: none)	12 1-11
Y A	JP 54-160313 A (Propylox), 19 December 1979 (19.12.1979), claims; page 7, lower right column, line 14 to page 8, upper left column, line 1 & EP 4407 A2 & US 4267124 A & US 4391753 A	12 1-11
A	JP 9-40590 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 10 February 1997 (10.02.1997), claims; paragraphs [0012] to [0016] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07C51/44(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, C07C51/12(2006.01)i, C07C53/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07C51/44, B01J23/46, C07C51/12, C07C53/08, C07B61/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 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	WO 2002/068374 A1（ダイセル化学工業株式会社）2002.09.06, 請求の範囲、第6頁第9-12行、第17頁第17行-第18頁第25行、 実施例 & CN 1457335 A & EP 1364937 A1 & JP 2002-255890 A & US 2006/0093535 A1 & US 7052657 B2	1-2, 4-9, 11 3-10, 12
☒ 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） 江間 正起 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3	4 H 4 0 4 8

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 A	JP 6-321847 A (ビーピー ケミカルズ リミテッド) 1994. 11. 22, 特許請求の範囲、段落[0008]、[0034]-[0035] & CN 1099378 A & CN 1136033 A & EP 616997 A1 & EP 786447 A1 & JP 2009-73846 A & US 5750007 A & US 5874610 A & US 5990347 A	3-10, 12 1-2, 11
Y A	JP 2001-151715 A (三菱化学株式会社) 2001. 06. 05, 特許請求の範囲、段落[0013] (ファミリーなし)	12 1-11
Y A	JP 54-160313 A (プロピロツクス) 1979. 12. 19, 特許請求の範囲、第 7 頁右下欄第 14 行-第 8 頁左上欄第 1 行 & EP 4407 A2 & US 4267124 A & US 4391753 A	12 1-11
A	JP 9-40590 A (ダイセル化学工業株式会社) 1997. 02. 10, 特許請求の範囲、段落[0012]-[0016] (ファミリーなし)	1-12