



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I681949 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：105130783

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 23 日

(51)Int. Cl. : C07C51/12 (2006.01)

C07C51/44 (2006.01)

C07C53/08 (2006.01)

(30)優先權：2015/09/29 日本

2015-192286

(71)申請人：日商大賽璐股份有限公司 (日本) DAICEL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：清水雅彥 SHIMIZU, MASAHIKO (JP)；平林信行 HIRABAYASHI, NOBUYUKI

(JP)；水谷能久 MIZUTANI, YOSHIHISA (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

(56)參考文獻：

CN 101223124A

CN 103402967A

審查人員：謝敏哲

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 60 頁

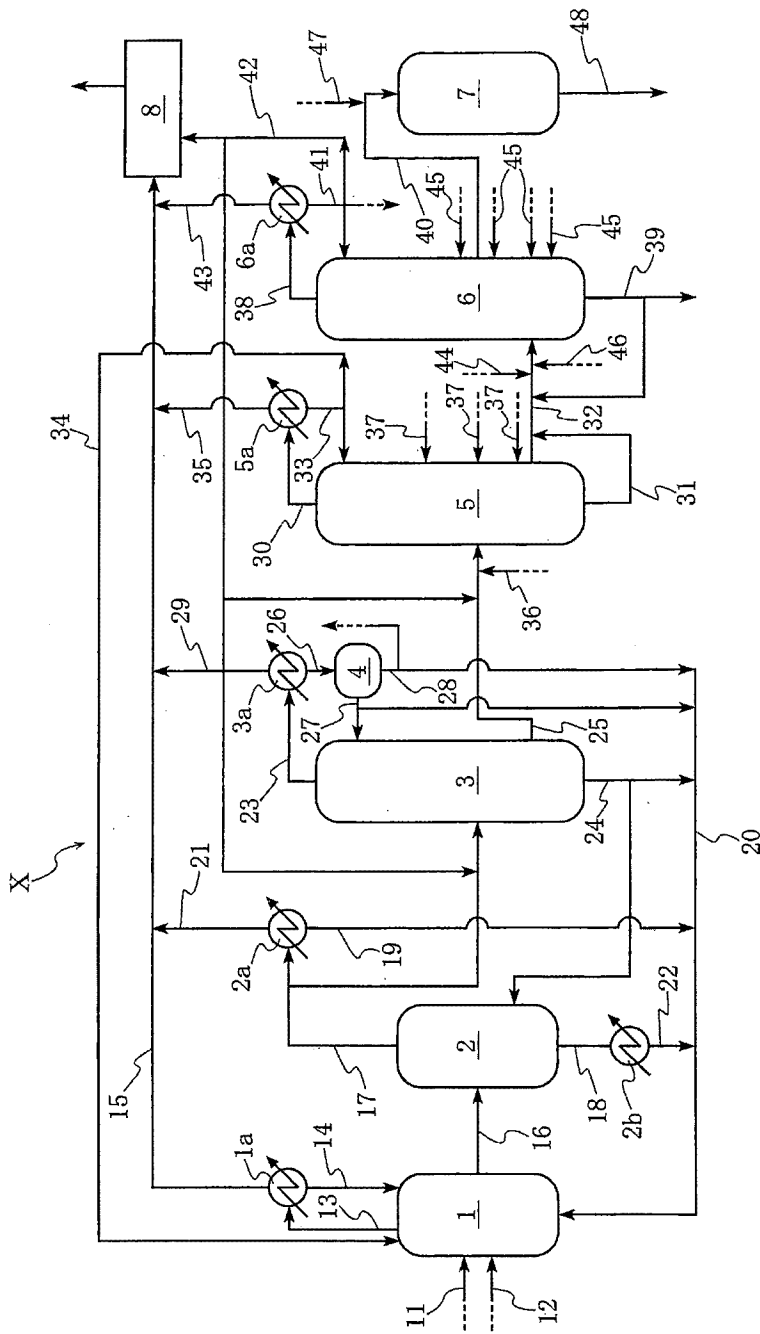
(54)名稱

乙酸製造方法

(57)摘要

本發明的乙酸製造方法係包含反應步驟、第 1 精製步驟、第 2 精製步驟、及第 3 精製步驟。反應步驟中，在反應槽(1)中，由包含甲醇、一氧化碳、觸媒、及碘化物的原料混合物藉由甲醇的羰化反應而生成乙酸。第 1 精製步驟中，在蒸餾塔(3)中，將包含反應步驟所生成的乙酸之粗乙酸流進行蒸餾處理，得到乙酸之濃化的第 1 乙酸流。第 2 精製步驟中，在蒸餾塔(5)中，將第 1 乙酸流進行蒸餾處理，得到乙酸之更濃化的第 2 乙酸流。第 3 精製步驟中，在追加精製單元(例如蒸餾塔(6))中，將流經該單元的乙酸流之腐蝕性碘濃度控制為 100ppm 以下，同時將該乙酸流進行精製處理，得到乙酸之更濃化的第 3 乙酸流。如前述的乙酸製造方法係適於抑制乙酸製造裝置之腐蝕。

指定代表圖：



第1圖

符號簡單說明：

1 . . . 反應槽

1a、2a、3a、5a、

6a . . . 冷凝器

2 . . . 蒸發槽

2b . . . 熱交換器

3 . . . 蒸餾塔(第 1
蒸餾塔)

4 . . . 傾析器

5 . . . 蒸餾塔(第 2
蒸餾塔)

6 . . . 蒸餾塔(第 3
蒸餾塔、追加精製單
元)

7 . . . 離子交換樹脂
塔(追加精製單元)

8 . . . 洗滌器系統

11~48 . . . 線路

X . . . 乙酸製造裝
置

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

乙酸製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種製造乙酸之方法。又，本案基於2015年9月29日之日本申請日本特願2015-192286號而主張優先權，且援用在該申請記載之全部的內容。

【先前技術】

【0002】作為適於在乙酸之工業上製造利用的乙酸合成法，已知有甲醇之羰化法。根據該合成法的話，作為原料的甲醇與一氧化碳會在所定的觸媒之存在下反應，生成乙酸。

【0003】利用甲醇之羰化法的乙酸製造使用之乙酸製造機具設備包含多個單元，例如具備：反應槽、急驟蒸發槽、脫低沸塔、及脫水塔。在如前述的乙酸製造機具設備中，經由在各單元之例如如以下的過程，製造乙酸。反應槽中，藉由甲醇之羰化反應，由作為原料的甲醇與一氧化碳連續地生成乙酸。急驟蒸發槽中，自反應槽接收包含在反應槽生成的乙酸之反應液，進行所謂的急驟蒸發處理，並自反應液萃取粗乙酸的蒸氣。脫低沸塔中，進行將自粗乙酸去除較乙酸之沸點更低的成分作為主要目的之蒸餾處理，並自該脫低沸塔抽出乙酸濃化之液狀的乙酸流。脫水塔中，自其乙酸流進行主要用以去

除水分的蒸餾處理，並自該脫水塔抽出乙酸更濃化之液狀的乙酸流。

【0004】在甲醇的羰化法中，有使用碘化物作為用以補助使用的觸媒之作用的助觸媒的情況，該情況中，在反應槽中會產生作為副生成物之碘化氫。該碘化氫，會伴隨作為主生成物之乙酸等，流經乙酸製造機具設備之上述各單元，作為強酸發生作用而導致乙酸製造機具設備腐蝕。關於在脫低沸塔的碘化氫濃度之減少的技術，例如，記載於下述的專利文獻1。又，在脫水塔的碘化氫濃度之減少的相關技術，例如記載於下述的專利文獻2。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]國際公開第2013/137236號

[專利文獻2]國際公開第2012/086386號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】於反應槽產生作為副生成物之碘化氫之乙酸製造機具設備，在較脫水塔更下游側進一步具備蒸餾塔等之精製單元時，即使在脫低沸塔或脫水塔採用以往的碘化氫濃度減少技術，在該追加之精製單元內也有碘化氫濃縮的傾向。在追加精製單元內的碘化氫之濃縮，會在該精製單元導致乙酸製造裝置腐蝕。本發明為基於如前述的事情而思及者，目的在於提供一種適於抑制乙酸製造裝置之腐蝕的乙酸製造方法。

[解決課題之手段]

【0007】根據本發明提供的乙酸製造方法，係用以在至少包含反應槽、第1蒸餾塔、第2蒸餾塔、及追加精製單元的乙酸製造裝置中製造乙酸之方法，其至少包含反應步驟、第1精製步驟、第2精製步驟、及第3精製步驟。反應步驟為用以在反應槽中，由包含甲醇、一氧化碳、觸媒、及碘化物的原料混合物藉由甲醇的羰化反應而生成乙酸的反應步驟。第1精製步驟為用以在該第1蒸餾塔中，將包含反應步驟所生成的乙酸之粗乙酸流進行蒸餾處理，得到相較於粗乙酸流，乙酸更濃化之第1乙酸流的步驟。第2精製步驟為用以在第2蒸餾塔中，將第1乙酸流進行蒸餾處理，得到相較於第1乙酸流，乙酸更濃化之第2乙酸流的步驟。第3精製步驟為用以在追加精製單元中，將流經該單元的乙酸流之腐蝕性碘濃度控制為100ppm以下，同時將該乙酸流進行精製處理，得到相較於第2乙酸流，乙酸更濃化之第3乙酸流的步驟。在本發明中，腐蝕性碘係指在成為碘化氫之狀態的碘、及在由相對離子解離之狀態的碘(碘離子)，腐蝕性碘濃度係指該等碘的濃度之合計。例如，達到ppm級時(例如1ppm以上)的腐蝕性碘濃度，可對於包含定量對象之腐蝕性碘(碘化氫的碘、碘離子)的液體，藉由使用硝酸銀水溶液作為滴定劑進行之電量滴定而求出。例如，未達到ppm級時(例如小於1ppm)的腐蝕性碘濃度，可藉由砷-鈾觸媒分光法而求出。對於成為腐蝕性碘濃度之一部分的碘化氫濃度，例如，可藉由自腐蝕性碘濃度減去液中之金屬離子的濃度

而求出(前述為假定液中之金屬離子的相對離子為碘離子時的導出手法)。液中之金屬離子為源自原料混合物之含有成分的微量之金屬離子、或源自裝置之構成部材的腐蝕而遊離的微量之金屬離子，且為Fe、Ni、Cr、Co、Mo、Mn、Al、Zn、Zr等。該金屬離子濃度，例如，可藉由ICP發光分光分析法而鑑別。又，在本發明中，「ppm」為意指「質量ppm」者。

【0008】用以實行本方法之乙酸製造裝置係具備反應槽、第1蒸餾塔、第2蒸餾塔、以及設置於較該第1及第2蒸餾塔更下游的追加精製單元。在反應槽與第1蒸餾塔之間，可配置急驟蒸發槽。追加精製單元，例如為作為所謂的脫高沸塔之蒸餾塔、或離子交換樹脂塔、作為所謂的製品塔至精加工塔之蒸餾塔。根據本方法的話，即可將如前述的乙酸製造裝置的追加精製單元中之腐蝕性碘濃度控制為100ppm以下，同時亦針對在反應槽生成的乙酸連續地實行包含在該追加精製單元之進一步精製處理之多個精製步驟。包含在追加精製單元之進一步精製處理之本方法，可適當在得到的製品乙酸中，實現高純度。又，在伴隨有腐蝕性碘濃度朝100ppm以下所為之控制的追加精製單元中之，第3精製步驟的實施，係適於抑制該單元之腐蝕。具體而言，如基於後述的實施例所示，如此樣的第3精製步驟的實施，其針對實行該第3精製步驟之追加精製單元，可避免採用耐腐蝕性高但高價之如鎳基合金材料作為內壁構成材料。又，如此樣的第3精製步驟之實施，在乙酸製造裝置中，可使該耐腐蝕性材料

之採用量減少。

【0009】如上述，本乙酸製造方法，係適於抑制追加精製單元之腐蝕，甚至適於抑制乙酸製造裝置之腐蝕。又，適於抑制乙酸製造裝置之腐蝕的本乙酸製造方法適於避免或抑制裝置之高價的耐腐蝕性材料之採用而減少乙酸製造之成本。

【0010】較佳為追加精製單元為第3蒸餾塔，第3精製步驟係在第3蒸餾塔中進行蒸餾處理。如前述的構成，就在得到的製品乙酸中，實現高純度而言是較佳的。

【0011】追加精製單元為第3蒸餾塔時，較佳為腐蝕性碘濃度朝100ppm以下所為之上述控制的手段包含：對於在第3蒸餾塔的內部進行蒸餾處理的乙酸流，供給選自包含甲醇、乙酸甲酯、及氫氧化鉀的群組之至少一種。藉由甲醇之供給，可自該乙酸流中之甲醇及碘化氫產生碘甲烷及水。藉由乙酸甲酯之供給，可自該乙酸流中之乙酸甲酯及碘化氫產生碘甲烷及乙酸。藉由對該乙酸流供給氫氧化鉀，可自該氫氧化鉀及碘化氫產生碘化鉀及水。乙酸流中的碘化氫濃度之減少有使乙酸流中的碘離子濃度也減少的傾向。又，較佳為甲醇對於在第3蒸餾塔的內部進行蒸餾處理的乙酸流之供給位置，係在第3蒸餾塔的高度方向上，與乙酸流對於該第3蒸餾塔之導入位置相同，或者較該導入位置更下方。較佳為乙酸甲酯對於在第3蒸餾塔的內部進行蒸餾處理的乙酸流之供給位置，係在第3蒸餾塔的高度方向上，與乙酸流對於該第3蒸餾塔之導入位置相同，或者較該導入位置更下方。氫氧化鉀

對於在第3蒸餾塔的內部進行蒸餾處理的乙酸流之供給位置，係在第3蒸餾塔的高度方向上，與乙酸流對於該第3蒸餾塔之導入位置相同，或者較該導入位置更上方。如上述的本構成，就將第3蒸餾塔內的乙酸流之腐蝕性碘濃度有效率地控制為100ppm以下而言是較佳的。

【0012】追加精製單元為第3蒸餾塔時，較佳為腐蝕性碘濃度朝100ppm以下所為之上述控制的手段包含：選自包含來自第3蒸餾塔之塔頂的餾出物之一部分對導入至第2蒸餾塔之前的第1乙酸流之再循環、及對導入至第1蒸餾塔之前的粗乙酸流之再循環的群組之至少一種。來自蒸餾塔的塔頂之餾出物係指將自蒸餾處理中的蒸餾塔萃取作為塔頂餾出物流之蒸氣以冷凝器等凝結得到的凝結液中，沒有作為回流液返回至該蒸餾塔，而自該蒸餾塔之蒸餾處理系去除的部分。來自第3蒸餾塔之塔頂的餾出物中，對第1乙酸流再循環的液流所含之腐蝕性碘，會再度流經在第2蒸餾塔之第2精製步驟及在第3蒸餾塔之第3精製步驟。亦即，對第1乙酸流再循環的該液流所含之腐蝕性碘，會再度流經將第2蒸餾塔作為基點的精製路徑與將第3蒸餾塔作為基點的精製路徑。將第2蒸餾塔作為基點的精製路徑，例如包含：將含有源自腐蝕性碘之碘的化學物種排出至裝置外的通道、或藉由自碘化氫與醇或乙酸甲酯產生碘甲烷的反應而減少碘化氫的通道。將第3蒸餾塔作為基點的精製路徑，例如包含：將含有源自腐蝕性碘之碘的化學物種作為來自第3蒸餾塔之含塔底液的成分而排出至裝置外的通道。來自第3蒸餾塔之塔

頂的餾出物中，對粗乙酸流再循環的液流所含之腐蝕性碘，會得到再度流經在第1蒸餾塔之第1精製步驟、在第2蒸餾塔之第2精製步驟、在第3蒸餾塔之第3精製步驟的機會。亦即，對粗乙酸流再循環的該液流所含之腐蝕性碘，會得到再度流經將第1、第2、及第3蒸餾塔作為基點的各精製路徑的機會。將第1蒸餾塔作為基點的精製路徑，例如包含：將含有源自腐蝕性碘之碘的化學物種排出至裝置外的通道、或藉由自碘化氫與醇或乙酸甲酯產生碘甲烷的反應而減少碘化氫的通道。腐蝕性碘的再循環相關之該等構成，就減少在精製系中較第2蒸餾塔位於更後層的第3蒸餾塔內的乙酸流中碘化氫與碘離子之存在量，而將腐蝕性碘濃度控制為100ppm以下而言是較佳的。又，自在第3蒸餾塔之蒸餾處理系去除的餾出物之量(餾出量)為上述凝結液之例如0.01~30質量%，較佳為0.1~10質量%，更佳為0.3~5質量%，特佳為0.5~3質量%。

【0013】較佳為乙酸製造裝置具備洗滌器系統，該洗滌器系統係用以將裝置內產生氣體成分之一部分進行處理而產生對反應槽之再循環成分及對裝置外之排出成分。如前述的構成，就將在乙酸製造裝置內產生的氣體成分所含之腐蝕性碘轉化為碘甲烷而對反應槽再循環，同時將其它不要的化學物種類有效率地排出至裝置外而言是較佳的。

【0014】較佳為來自第3蒸餾塔之塔頂的餾出物之一部分係導入至上述的洗滌器系統。如前述的構成，例如，就將來自第3蒸餾塔之塔頂的餾出物所含之腐蝕性碘以

洗滌器系統轉化為碘甲烷而回收且將該碘甲烷再循環至反應系而再利用，同時將其它不要的化學物種類有效率地排出至裝置外而言是較佳的。

【0015】較佳為腐蝕性碘濃度朝100ppm以下所為之控制的手段包含：對於導入至追加精製單元之前的乙酸流，供給選自包含甲醇、乙酸甲酯、及氫氧化鉀的群組之至少其一。藉由甲醇之供給，可自該乙酸流中之甲醇及碘化氫產生碘甲烷及水。藉由乙酸甲酯之供給，可自該乙酸流中之乙酸甲酯及碘化氫產生碘甲烷及乙酸。藉由對該乙酸流供給氫氧化鉀，可自該氫氧化鉀及碘化氫產生碘化鉀及水。乙酸流中的碘化氫濃度之減少有使乙酸流中的碘離子濃度也減少的傾向。較佳為對於導入至追加精製單元之前的乙酸流之該供給，係以使導入至追加精製單元之前的乙酸流之腐蝕性碘濃度成為100ppb以下之方式而進行。在本發明中，「ppb」意指「質量ppb」。如上述的構成，就將追加精製單元內的乙酸流之腐蝕性碘濃度有效率地控制為100ppm以下而言是較佳的。

【0016】較佳為追加精製單元內的乙酸流之水濃度為0.001~2質量%。基於在追加精製單元進行精製處理時，在該單元的內壁之表面適當產生內壁構成材料之不動態皮膜而抑制內壁之腐蝕的觀點，該單元內的乙酸流之水濃度較佳為0.001質量%以上，更佳為0.003質量%以上，再佳為0.005質量%以上，特佳為0.006質量%以上。基於在追加精製單元進行精製處理時，抑制處理液中的碘化氫或乙酸之電離而抑制該單元的內壁之腐蝕的觀點，該

單元內的乙酸流之水濃度較佳為2質量%以下，更佳為1質量%以下，再佳為0.5質量%以下。關於追加精製單元內的乙酸流之水濃度，基於例如上述之觀點，以適當進行控制。管理為較佳。為了控制追加精製單元內的乙酸流之水濃度，可對於導入至追加精製單元之前的乙酸流供給水，亦可對於在追加精製單元的內部進行精製處理的乙酸流供給水。

【0017】追加精製單元中之精製處理係於較佳為160℃以下，更佳為150℃以下，再佳為140℃以下，特佳為120℃以下的溫度條件進行。本構成係適於減少在追加精製單元內起因於碘而進行的腐蝕之速度。

【圖式簡單說明】

【0018】

[第1圖]表示用以實行作為本發明之一實施形態的乙酸製造方法之乙酸製造裝置的全體概略構成。

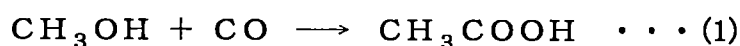
【實施方式】

[實施發明之形態]

【0019】第1圖表示用以實行作為本發明之一實施形態的乙酸製造方法之乙酸製造裝置X的全體概略構成。乙酸製造裝置X具備反應槽1、蒸發槽2、蒸餾塔3、傾析器4、蒸餾塔5、蒸餾塔6、離子交換樹脂塔、洗滌器系統8、冷凝器1a、2a、3a、5a、6a、熱交換器2b、以及線路11~48，且構成為可連續地製造乙酸。本實施形態之乙酸製造方法中，在反應槽1、蒸發槽2、蒸餾塔3、蒸餾塔5、蒸餾塔6、及離子交換樹脂塔7中，如以下說明，進行

反應步驟、急驟蒸發步驟、第1蒸餾步驟、第2蒸餾步驟、第3蒸餾步驟、及吸附去除步驟。

【0020】反應槽1為用以進行反應步驟的單元。該反應步驟為用以藉由下述的反應式(1)所示之反應(甲醇之羰化反應)而連續地生成乙酸的步驟。乙酸製造裝置X之穩定運行狀態中，在反應槽1內中，例如，存在有藉由攪拌機而持續攪拌的反應混合物。反應混合物包含作為原料之甲醇及一氧化碳、觸媒、助觸媒、水、為製造目的之乙酸、以及各種的副生成物，且液相與氣相處於平衡狀態。



【0021】反應混合物中的原料為液體狀的甲醇及氣體狀的一氧化碳。甲醇，係自圖外之甲醇儲存部，介由線路11，對於反應槽1以所定的流量連續地供給。一氧化碳，係自圖外之一氧化碳儲存部，介由線路12，對於反應槽1以所定的流量連續地供給。

【0022】反應混合物中的觸媒為用以促進甲醇之羰化反應者。作為觸媒，例如，可使用銠觸媒或銱觸媒。作為銠觸媒，例如，可使用化學式 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$ 所示的銠錯合物。作為銱觸媒，例如，可使用化學式 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]$ 所示的銱錯合物。反應混合物中之觸媒的濃度，相對於反應混合物之液相全體，例如為200~5000ppm。

【0023】助觸媒為用以補助上述的觸媒之作用的碘化物。作為助觸媒之碘化物，例如使用碘甲烷或離子性碘化物。碘甲烷，可展現促進上述的觸媒之觸媒作用的作

用。碘甲烷的濃度，相對於反應混合物之液相全體，例如為1~20質量%。離子性碘化物為在反應液中產生碘離子的碘化物，且展現將上述的觸媒安定化的作用、或抑制副反應的作用。作為離子性碘化物，可舉出例如：碘化鋰、碘化鈉、及碘化鉀。反應混合物中之離子性碘化物的濃度，相對於反應混合物之液相全體，例如為1~25質量%。

【0024】於甲醇之羰化反應的反應機構上，反應混合物中的水係使乙酸產生所必要的成分，而且也是用於反應系的水溶性成分之可溶化所必要的成分。反應混合物中的水的濃度，相對於反應混合物之液相全體，例如為0.1~15質量%。就抑制在乙酸之精製過程的水之去除所需的能量，而發展乙酸製造之效率化而言，水濃度為15質量%以下較佳。為了控制水濃度，亦可對於反應槽1連續地供給所定流量的水。

【0025】反應混合物中的乙酸包含在乙酸製造裝置X之運行前於反應槽1內預先加入的乙酸、及作為甲醇之羰化反應的主生成物產生的乙酸。如前述的乙酸，於反應系中可作為溶媒發揮機能。反應混合物中之乙酸的濃度，相對於反應混合物之液相全體，例如為50~90質量%，較佳為60~80質量%。

【0026】作為反應混合物所含之主要的副生成物，可舉出例如乙酸甲酯。該乙酸甲酯，可藉由乙酸與甲醇之反應而產生。反應混合物中之乙酸甲酯的濃度，相對於反應混合物之液相全體，例如為0.1~30質量%。作為反

應混合物所含之副生成物，也可舉出碘化氫。使用如上述的觸媒或助觸媒時，於甲醇之羰化反應的反應機構上，該碘化氫將不可避免地產生。反應混合物中的碘化氫的濃度，相對於反應混合物之液相全體，例如為0.01~2質量%。又，作為副生成物，也可舉出例如：氫、甲烷、二氧化碳、乙醛、丙酸、以及碘己烷及碘癸烷等之碘烷等。

【0027】在如上述的反應混合物存在之反應槽1內中，反應溫度，例如設定為150~250℃，作為全體壓力之反應壓力，例如設定為2.0~3.5MPa(絕對壓)，一氧化碳分壓，例如設定為0.5~1.8MPa(絕對壓)，較佳為0.8~1.5MPa(絕對壓)。

【0028】裝置運行時之反應槽1內中，乙酸連續生成，同時各種氣相成分持續產生，有蒸氣的總體積增大的傾向。反應槽1內的蒸氣，例如包含：一氧化碳、氫、甲烷、二氧化碳、乙酸、乙酸甲酯、碘甲烷、碘化氫、乙醛、及水等。該蒸氣，可自反應槽1內介由線路13抽出。藉由蒸氣的抽出量之調節，可控制反應槽1內之壓力，例如，反應槽1內之壓力係維持於一定。自反應槽1內抽出的蒸氣係導入至冷凝器1a。

【0029】冷凝器1a，藉由將來自反應槽1的蒸氣冷卻而部分地凝結，可分成冷凝物與氣體物質。冷凝物，例如包含：乙酸、乙酸甲酯、碘甲烷、乙醛、及水等，係自冷凝器1a介由線路14導入至反應槽1，進行再循環。氣體物質，例如包含：一氧化碳、氫、甲烷、及二氧化碳等

，係自冷凝器 1a 介由線路 15 供給至洗滌器系統 8。洗滌器系統 8，可由來自冷凝器 1a 之氣體物質分離回收有用成分(例如一氧化碳)。對於該分離回收，本實施形態係利用濕式法，該濕式法係使用用以集取氣體物質中之有用成分的吸收液而進行的。對於分離回收，亦可利用壓力變動吸附法。分離回收的有用成分，係自洗滌器系統 8 介由再循環線路(圖示省略)導入至反應槽 1，進行再循環。在洗滌器系統 8 之處理及其後之對反應槽 1 的再循環，對於自其它冷凝器供給至洗滌器系統 8 之後述的氣體物質亦相同。

【0030】裝置運行時之反應槽 1 內中，如上述，連續地生成乙酸。包含如此樣的乙酸之反應混合物係連續地自反應槽 1 內以所定的流量抽出，介由線路 16 導入至下一蒸發槽 2。

【0031】蒸發槽 2 為用以進行急驟蒸發步驟的單元。該急驟蒸發步驟為用以將在蒸發槽 2 連續地導入的反應混合物，藉由部分地蒸發而分成蒸氣與殘液分的步驟。可不加熱反應混合物而藉由減壓使發生蒸發，亦可藉由加熱反應混合物同時減壓而使發生蒸發。在急驟蒸發步驟中，蒸氣的溫度，例如為 100~260℃，殘液分的溫度，例如為 80~200℃，槽內壓力，例如為 50~1000kPa(絕對壓)。又，關於以急驟蒸發步驟分離的蒸氣及殘液分的比例，重量比為例如 10/90~50/50(蒸氣/殘液分)。本步驟所產生的蒸氣，例如包含：乙酸、乙酸甲酯、碘甲烷、水、碘化氫、甲醇、乙醛、及丙酸等，係自蒸發槽 2 內連

續地抽出至線路 17。自蒸發槽 2 內抽出的蒸氣之一部分，係連續地導入至冷凝器 2a，該蒸氣之另一部分，係作為粗乙酸流連續地導入至下一蒸餾塔 3。粗乙酸流的乙酸濃度，例如為 87~99 質量%。本步驟所產生的殘液分包含在反應混合物含有的觸媒及助觸媒、或本步驟中未揮發而殘留的乙酸、乙酸甲酯、碘甲烷、及水等，係連續地自蒸發槽 2 介由線路 18 導入至熱交換器 2b。

【0032】冷凝器 2a，藉由將來自蒸發槽 2 的蒸氣冷卻而部分地凝結，可分成冷凝物與氣體物質。冷凝物，例如包含：乙酸、甲醇、乙酸甲酯、碘甲烷、乙醛、及水等，係自冷凝器 1a 介由線路 19、20 導入至反應槽 2，進行再循環。氣體物質，例如包含一氧化碳及氫等，係自冷凝器 2a 介由線路 21、15 供給至洗滌器系統 8。在上述的反應步驟之乙酸的生成反應為發熱反應時，在反應混合物累積的熱之一部分，在急驟蒸發步驟中，轉移至由反應混合物產生的蒸氣。藉由在該蒸氣的冷凝器 2a 之冷卻而產生的冷凝物係再循環至反應槽 1。亦即，在乙酸製造裝置 X 中，甲醇之羰化反應所產生的熱，可以冷凝器 2a 有效率地去除。

【0033】熱交換器 2b 係將來自蒸發槽 2 的殘液分冷卻。降溫的殘液分係連續地自熱交換器 2b 介由線路 22、20 導入至反應槽 1，進行再循環。

【0034】蒸餾塔 3 為用以進行第 1 蒸餾步驟的單元，且裝設於本實施形態中所謂之脫低沸塔。第 1 蒸餾步驟為用以將連續導入至蒸餾塔 3 的蒸氣進行蒸餾處理，精製蒸氣

中之乙酸的步驟，相當於本發明之例如第1精製步驟。又，蒸餾塔3，例如，由層板塔及填充塔等之精餾塔組成。採用層板塔作為蒸餾塔3時，其理論層例如為5~50層，而因應理論層數，回流比例例如為0.5~3000。在第1蒸餾步驟之蒸餾塔3的內部中，塔頂壓力，設定為例如80~160kPa(錶壓力)，塔底壓力，較塔頂壓力高，設定為例如85~180kPa(錶壓力)。在第1蒸餾步驟之蒸餾塔3的內部中，塔頂溫度，例如為較在設定塔頂壓力之乙酸的沸點更低的溫度，且設定為90~130℃，塔底溫度，例如，為較在設定塔底壓力之乙酸的沸點以上之溫度，且設定為120~160℃。

【0035】對於蒸餾塔3，連續地導入來自蒸發槽2的粗乙酸流(蒸氣)時，自如此樣的蒸餾塔3之塔內頂部連續地抽出作為塔頂餾出物流之蒸氣至線路23。自蒸餾塔3的塔內底部連續地抽出塔底液至線路24。自蒸餾塔3之塔內頂部與塔內底部之間的高度位置連續地抽出作為側流之第1乙酸流(液體)至線路25。

【0036】自蒸餾塔3的塔內頂部抽出之蒸氣，相較於來自蒸餾塔3之上述的塔底液，包含較多較乙酸之沸點更低的成分(低沸點成分)，例如包含：乙酸甲酯、碘甲烷、碘化氫、乙醛、甲醇、及水等。該蒸氣中也包含乙酸。如前述的蒸氣係介由線路23連續地導入至冷凝器3a。

【0037】冷凝器3a，藉由將來自蒸餾塔3的蒸氣冷卻而部分地凝結，可分成冷凝物與氣體物質。冷凝物，例如包含：乙酸甲酯、碘甲烷、碘化氫、乙醛、水、及乙酸

等，係自冷凝器 3a 介由線路 26 連續地導入至傾析器 4。在傾析器 4 導入的冷凝物係分液成水相與有機相。水相，包含：水與例如乙酸甲酯、碘甲烷、碘化氫、乙醛、甲醇、及乙酸等。有機相，例如包含：乙酸甲酯、乙醛、碘甲烷、碘化氫、甲醇、及乙酸等。本實施形態中，水相之一部分係介由線路 27 回流至蒸餾塔 3，水相之另一部分係介由線路 27、20 導入至反應槽 1 而再循環，有機相之一部分係介由線路 28、20 導入至反應槽 1 而再循環，有機相之另一部分係介由線路 28 導入至乙醛去除用之圖外的單元。又，冷凝器 3a 所產生的氣體物質，例如包含：一氧化碳、氫、及碘化氫等，係自冷凝器 3a 介由線路 29、15 供給至洗滌器系統 8。到達洗滌器系統 8 的氣體物質中之碘化氫，在洗滌器系統 8 被吸收液吸收，藉由吸收液中的碘化氫與甲醇或乙酸甲酯之反應產生碘甲烷，然後，含有該碘甲烷等之有用成分的液分，係自洗滌器系統 8 介由再循環線路(圖示省略)導入乃至再循環至反應槽 1 而再利用。又，藉由在冷凝器 3a 之冷卻產生的冷凝物之一部分，如上述經由傾析器 4 再循環至反應槽 1 時，在乙酸製造裝置 X 中，可以冷凝器 3a 有效率地進行除熱。

【0038】自蒸餾塔 3 的塔內底部抽出之塔底液，相較於來自蒸餾塔 3 之上述的塔頂餾出物流，包含較多較乙酸之沸點更高的成分(高沸點成分)，例如包含丙酸、以及霧沫之上述的觸媒或助觸媒。該塔底液中，也包含乙酸、碘甲烷、乙酸甲酯、及水等。本實施形態中，如前述的塔底液之一部分係介由線路 24 連續地導入至蒸發槽 2 而

再循環，塔底液之另一部分係介由線路24、20連續地導入至反應槽1而再循環。

【0039】來自蒸餾塔3作為側流連續地抽出的第1乙酸流，相較於連續地導入至蒸餾塔3的粗乙酸流，乙酸更濃化。亦即，第1乙酸流的乙酸濃度較粗乙酸流的乙酸濃度更高。第1乙酸流的乙酸濃度，只要較粗乙酸流的乙酸濃度更高即可，例如為99~99.9質量%。又，第1乙酸流，除了包含乙酸以外，也包含例如：乙酸甲酯、碘甲烷、水、及碘化氫等。本實施形態中，來自蒸餾塔3的第1乙酸流之抽出位置，係在蒸餾塔3的高度方向上，較粗乙酸流對蒸餾塔3之導入位置更低。來自蒸餾塔3的第1乙酸流，係以所定的流量連續地介由線路25導入至下一蒸餾塔5。

【0040】蒸餾塔5為用以進行第2蒸餾步驟的單元，且裝設於本實施形態中所謂之脫水塔。第2蒸餾步驟為用以將連續地導入至蒸餾塔5的第1乙酸流進行蒸餾處理，進一步精製乙酸的步驟，相當於本發明之例如第2精製步驟。又，蒸餾塔5，例如，由層板塔及填充塔等之精餾塔組成。採用層板塔作為蒸餾塔5時，其理論層例如為5~50層，而因應理論層數，回流比例例如為0.5~3000。在第2蒸餾步驟之蒸餾塔5的內部中，塔頂壓力，設定為例如150~250kPa(錶壓力)，塔底壓力，較塔頂壓力高，設定為例如160~290kPa(錶壓力)。在第2蒸餾步驟之蒸餾塔5的內部中，塔頂溫度，例如為較在設定塔頂壓力之水的沸點更高且較乙酸的沸點更低的溫度，並設定為130~155℃，塔底溫度，例如，為較在設定塔底壓力之乙酸的

沸點以上之溫度，且設定為 150~175℃。

【0041】對於蒸餾塔 5，連續地導入來自蒸餾塔 3 的第 1 乙酸流(液體)時，自如此樣的蒸餾塔 5 之塔內頂部連續地抽出作為塔頂餾出物流之蒸氣至線路 30。自蒸餾塔 5 的塔內底部連續地抽出塔底液至線路 31。亦可自蒸餾塔 3 之塔內頂部與塔內底部之間的高度位置連續地抽出側流(液體或氣體)至線路 32。

【0042】自蒸餾塔 5 的塔內頂部抽出之蒸氣，相較於來自蒸餾塔 5 之上述的塔底液，包含較多較乙酸之沸點更低的成分(低沸點成分)，例如包含：水、乙酸甲酯、碘甲烷、碘化氫、及乙醛等。如前述的蒸氣係介由線路 30 連續地導入至冷凝器 5a。

【0043】冷凝器 5a，藉由將來自蒸餾塔 5 的蒸氣冷卻而部分地凝結，可分成冷凝物與氣體物質。冷凝物，例如包含：水及乙酸等。冷凝物之一部分係自冷凝器 5a 介由線路 33 連續地回流至蒸餾塔 5。冷凝物之另一部分係冷凝器 5a 介由線路 33、34 連續地導入至反應槽 1，進行再循環。根據前述，在乙酸製造裝置 X 中，可以冷凝器 5a 有效率地進行除熱。又，冷凝器 5a 所產生的氣體物質，例如包含：一氧化碳、氫、二氧化碳、甲烷、氮、及碘化氫等，係自冷凝器 5a 介由線路 35、15 供給至洗滌器系統 8。到達洗滌器系統 8 的氣體物質中之碘化氫，在洗滌器系統 8 被吸收液吸收，藉由吸收液中的碘化氫與甲醇或乙酸甲酯之反應產生碘甲烷，然後，含有該碘甲烷等之有用成分的液分，係自洗滌器系統 8 介由再循環線路(圖示省略)

導入乃至再循環至反應槽1而再利用。

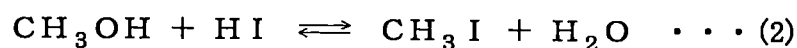
【0044】自蒸餾塔5的塔內底部抽出之塔底液，相較於來自蒸餾塔5之上述的塔頂餾出物流，包含較多較乙酸之沸點更高的成分(高沸點成分)，例如包含丙酸、以及霧沫之上述的觸媒或助觸媒等。該塔底液中也包含乙酸。如前述的塔底液，係介由線路31到達線路32，形成第2乙酸流，連續地導入至下一蒸餾塔6。自蒸餾塔5連續地抽出側流至線路32時，其側流與來自蒸餾塔5的塔底液係匯流而形成第2乙酸流，連續地導入至下一蒸餾塔6。

【0045】第2乙酸流，相較於連續地導入至蒸餾塔5的第1乙酸流，乙酸更濃化。亦即，第2乙酸流的乙酸濃度較第1乙酸流的乙酸濃度更高。第2乙酸流的乙酸濃度，只要較第1乙酸流的乙酸濃度更高即可，例如為99.1~99.99質量%。又，第2乙酸流，除了包含乙酸以外，也包含例如：乙酸甲酯、碘甲烷、水、及碘化氫等。本實施形態中，來自蒸餾塔5的側流之抽出位置，係在蒸餾塔5的高度方向上，較第1乙酸流對蒸餾塔5之導入位置更低。

【0046】在乙酸製造裝置X中，為了將來自蒸餾塔5的第2乙酸流之腐蝕性碘的濃度控制為100ppb以下，對於介由線路25導入至蒸餾塔5之前的第1乙酸流，可自連結於線路25之作為補給線路的線路36，供給乃至添加選自包含甲醇、乙酸甲酯、及氫氧化鉀的群組之至少其一。添加量，例如，可基於自流經線路25之第1乙酸流進行取樣的試料之組成分析而決定。腐蝕性碘係指在成為碘化氫之狀態的碘、及在由相對離子解離之狀態的碘(碘離子)

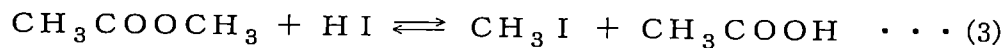
，腐蝕性碘濃度係指該等碘的濃度之合計。如前述的腐蝕性碘濃度，可對於包含定量對象之腐蝕性碘(碘化氫的碘、碘離子)的液體，藉由進行使用硝酸銀水溶液作為滴定劑進行之電量滴定而求出。如此樣的電量滴定中，例如，可使用自動滴定裝置(商品名「COM-1600」，平沼產業股份有限公司製)。對於成為腐蝕性碘濃度之一部分的碘化氫濃度，例如，可藉由自腐蝕性碘濃度減去液中之金屬離子的濃度而求出(前述為假定液中之金屬離子的相對離子為碘離子時的導出手法)。液中之金屬離子為源自原料混合物之含有成分的微量之金屬離子、或源自裝置之構成部材的腐蝕而遊離的微量之金屬離子，且為Fe、Ni、Cr、Co、Mo、Mn、Al、Zn、Zr等。該金屬離子濃度，例如，可藉由ICP發光分光分析法而鑑別。

【0047】藉由對於第1乙酸流的甲醇之供給，第1乙酸流中的碘化氫有減少的傾向。具體而言，第1乙酸流中，供給甲醇時，使下述反應式(2)所示之兩化學反應，亦即，使自甲醇與碘化氫產生碘甲烷與水的反應及其逆反應達到平衡狀態，可減少第1乙酸流中的碘化氫濃度。第1乙酸流中的碘化氫濃度之減少有使第1乙酸流中的碘離子濃度也減少的傾向。

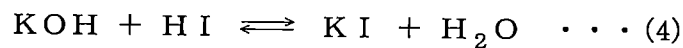


【0048】藉由對於第1乙酸流的乙酸甲酯之供給，第1乙酸流中的碘化氫有減少的傾向。具體而言，第1乙酸流中，供給乙酸甲酯時，使下述反應式(3)所示之兩化學反應，亦即，使自乙酸甲酯與碘化氫產生碘甲烷與乙酸的

反應及其逆反應達到平衡狀態，可減少第1乙酸流中的碘化氫濃度。



【0049】藉由對於第1乙酸流的氫氧化鉀之供給，第1乙酸流中的碘化氫有減少的傾向。具體而言，第1乙酸流中，供給氫氧化鉀時，使下述反應式(4)所示之兩化學反應，亦即，使自氫氧化鉀與碘化氫產生碘化鉀與水的反應及其逆反應達到平衡狀態，可減少第1乙酸流中的碘化氫濃度。該化學平衡，反應式(4)中係大幅偏向右側。



【0050】對於導入至蒸餾塔5之前的第1乙酸流之如上述的添加措施，就減少來自蒸餾塔3的第1乙酸流所含之碘化氫的濃度而將來自蒸餾塔5的第2乙酸流之腐蝕性碘濃度控制為100ppb以下而言是較佳的。此外，該添加措施，在進行第1乙酸流之蒸餾處理的蒸餾塔5內中，可減少碘化氫之存在量，有助於抑制例如在塔頂部的碘化氫之濃縮，甚至腐蝕性碘之濃縮。蒸餾塔5內的腐蝕性碘濃度之抑制，就抑制蒸餾塔5內的腐蝕而言是較佳的。

【0051】本實施形態中，為了將來自蒸餾塔5的第2乙酸流之腐蝕性碘的濃度控制為100ppb以下，對於在蒸餾塔5的內部進行蒸餾處理的第1乙酸流，自連結於蒸餾塔5之作為補給線路的線路37，供給乃至添加選自包含甲醇、乙酸甲酯、及氫氧化鉀的群組之至少一種。添加量，例如，可基於自流經線路25之第1乙酸流進行取樣的試料之組成分析而決定。藉由對於施加有蒸餾處理之第1乙酸

流的甲醇之供給，該第1乙酸流中的碘化氫有減少的傾向。具體而言，參照反應式(2)，與上述為相同。藉由對於施加有蒸餾處理之第1乙酸流的乙酸甲酯之供給，該第1乙酸流中的碘化氫有減少的傾向。具體而言，參照反應式(3)，與上述為相同。藉由對於施加蒸餾處理之第1乙酸流的氫氧化鉀之供給，該第1乙酸流中的碘化氫有減少的傾向。具體而言，參照反應式(4)，與上述為相同。在蒸餾塔5的內部進行蒸餾處理的第1乙酸流中的碘化氫濃度之減少有使該第1乙酸流中的碘離子濃度也減少的傾向。

【0052】對於在蒸餾塔5進行蒸餾處理的第1乙酸流而言之甲醇之供給位置及乙酸甲酯之供給位置，較佳係在蒸餾塔5的高度方向上，與對於蒸餾塔5而言之第1乙酸流導入位置(對於蒸餾塔5之線路25的連結位置)相同，或者下方。較乙酸之沸點更低因此有移動至蒸餾處理中的蒸餾塔5內之上方而進行濃縮的傾向之甲醇及乙酸甲酯，基於確保與碘化氫之接觸頻率而有效率地減少碘化氫濃度之觀點，較佳在第1乙酸流導入位置以下的高度位置導入至蒸餾塔5內。相對於此，對於在蒸餾塔5進行蒸餾處理的第1乙酸流而言之氫氧化鉀之供給位置，較佳係在蒸餾塔5的高度方向上，與對於蒸餾塔5而言之第1乙酸流導入位置相同，或者上方。較乙酸之沸點更高因此有移動至蒸餾處理中的蒸餾塔5內之下方而進行濃縮的傾向之氫氧化鉀，基於確保與碘化氫之接觸頻率而有效率地減少碘化氫濃度之觀點，較佳在第1乙酸流導入位置以上的高

度位置導入至蒸餾塔5內。

【0053】對於蒸餾塔5內的第1乙酸流之如上述的添加措施，就將來自蒸餾塔5的第2乙酸流之腐蝕性碘濃度控制為100ppb以下而言是較佳的。此外，該添加措施，在進行第1乙酸流之蒸餾處理的蒸餾塔5內中，可減少碘化氫之存在量，有助於抑制例如在塔頂部的碘化氫之濃縮，甚至腐蝕性碘之濃縮。蒸餾塔5內的腐蝕性碘濃度之抑制，就抑制蒸餾塔5內的腐蝕而言是較佳的。

【0054】蒸餾塔6為用以進行第3蒸餾步驟的追加精製單元，裝設於本實施形態中所謂之脫高沸塔。第3蒸餾步驟為伴隨連續地導入至蒸餾塔6的第2乙酸流之腐蝕性碘濃度之控制，同時進行該第2乙酸流之精製處理而用以進一步精製乙酸的步驟，相當於本發明之第3精製步驟。蒸餾塔6內的腐蝕性碘濃度，例如為0.1ppb以上時，藉由腐蝕性碘濃度控制而達成之蒸餾塔6內的腐蝕性碘濃度為100ppm以下，較佳為30ppm以下，更佳為10ppm以下，更佳為3.5ppm以下，更佳為1ppm以下，更佳為0.3ppm以下，更佳為0.1ppm以下，特佳為0.03ppm以下。又，作為實現蒸餾塔6內之如前述的腐蝕性碘濃度之手法，較佳為用以將來自蒸餾塔5的第2乙酸流，亦即往蒸餾塔6的第2乙酸流之腐蝕性碘濃度控制為100ppb以下之上述的各添加措施。又，蒸餾塔6，例如，由層板塔及填充塔等之精餾塔組成。採用層板塔作為蒸餾塔6時，其理論層例如為5~50層，而因應理論層數，回流比例例如為0.5~3000。在第3蒸餾步驟之蒸餾塔6的內部中，塔頂壓力，設定為例

如 $-100 \sim 150 \text{ kPa}$ (錶壓力)，塔底壓力，較塔頂壓力高，設定為例如 $-90 \sim 180 \text{ kPa}$ (錶壓力)。在第3蒸餾步驟之蒸餾塔6的內部中，塔頂溫度，例如為較在設定塔頂壓力之水的沸點更高且較乙酸的沸點更低的溫度，並設定為 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ ，塔底溫度，例如為較在設定塔底壓力之乙酸的沸點更高的溫度，且設定為 $70 \sim 160^\circ\text{C}$ 。基於抑制起因於腐蝕性碘之蒸餾塔6內的腐蝕之觀點，塔內溫度，較佳為 160°C 以下，更佳為 150°C ，再佳為 140°C 以下，特佳為 120°C 以下。

【0055】對於蒸餾塔6，連續地導入來自蒸餾塔5的第2乙酸流(液體)時，自如此樣的蒸餾塔6之塔內頂部連續地抽出作為塔頂餾出物流之蒸氣至線路38。自蒸餾塔6的塔內底部連續地抽出塔底液至線路39。自蒸餾塔6之塔內頂部與塔內底部之間的高度位置連續地抽出側流(液體或氣體)至線路40。在蒸餾塔6的高度方向上，對於蒸餾塔6之線路40的連結位置，可較對於蒸餾塔6之線路32的連結位置更下方，亦可與對於蒸餾塔6之線路32的連結位置相同，來代替圖示中的位置。

【0056】自蒸餾塔6的塔內頂部抽出之蒸氣，相較於來自蒸餾塔6之上述的塔底液，包含較多較乙酸之沸點更低的成分(低沸點成分)，例如包含：碘化氫、乙酸甲酯、碘甲烷、水、及乙醛等。該蒸氣中也包含乙酸。如前述的蒸氣係介由線路38連續地導入至冷凝器6a。

【0057】冷凝器6a，藉由將來自蒸餾塔6的蒸氣冷卻而部分地凝結，可分成冷凝物與氣體物質。冷凝物，例如

包含：乙酸及碘化氫等。關於冷凝物之至少一部分，自冷凝器 6a 介由線路 41 連續地回流至蒸餾塔 6。關於冷凝物之一部分(餾出物)，可自冷凝器 6a 介由線路 41、42，對導入至蒸餾塔 5 之前的線路 25 中之第 1 乙酸流再循環。與前述一起或代替前述，關於冷凝物之一部分(餾出物)，可自冷凝器 6a 介由線路 41、42，對導入至蒸餾塔 3 之前的線路 17 中之粗乙酸流再循環。又，關於來自冷凝器 6a 的餾出物之一部分，可供給至洗滌器系統 8，在該系統內作為吸收液使用。洗滌器系統 8 中，該餾出物中之碘化氫等作為氣體物質而分離，且氣體物質係排出至裝置外，然後，含有有用成分的液分，自洗滌器系統 8 介由再循環線路(圖示省略)導入乃至再循環至反應槽 1 而再利用。該有用成分中包含乙酸或碘甲烷時，該碘甲烷中，包含藉由吸收液中的碘化氫與甲醇或乙酸甲酯之反應產生的碘甲烷。此外，關於來自冷凝器 6a 的餾出物之一部分，亦可介由圖外的線路對在裝置內運行的各種泵浦(圖示省略)導入，且作為該泵浦的密封液使用。除此以外，關於來自冷凝器 6a 的餾出物之一部分，也可介由附設於線路 41 的抽出線路，穩定地抽出至裝置外，亦可不穩定地在需要時抽出至裝置外。冷凝物之一部分(餾出物)，自在蒸餾塔 6 之蒸餾處理系去除時，其餾出物的量(餾出量)為冷凝器 6a 所產生的凝結液之例如 0.01~30 質量%，較佳為 0.1~10 質量%，更佳為 0.3~5 質量%，再佳為 0.5~3 質量%。另一方面，冷凝器 6a 所產生的氣體物質，例如包含：一氧化碳、氫、二氧化碳、甲烷、氮、及碘化氫等，

係自冷凝器 6a 介由線路 43、15 供給至洗滌器系統 8。

【0058】自蒸餾塔 6 的塔內底部介由線路 39 抽出的塔底液，相較於來自蒸餾塔 6 之上述的塔頂餾出物流，包含較多較乙酸之沸點更高的成分(高沸點成分)，例如包含：丙酸等。又，自蒸餾塔 6 的塔內底部介由線路 39 抽出的塔底液，也包含在乙酸製造裝置 X 的構成部材之內壁產生且遊離的腐蝕性金屬、或源自腐蝕性碘的碘與該腐蝕性金屬之化合物。如前述的塔底液，本實施形態中係排出至乙酸製造裝置 X 外。取而代之，也可為該塔底液之一部分係排出至裝置外，而且，該塔底液之另一部分係再循環至於線路 25。

【0059】自蒸餾塔 6 連續地抽出至線路 40 的側流，作為第 3 乙酸流，連續地導入至下一離子交換樹脂塔 7。該第 3 乙酸流，相較於連續地導入至蒸餾塔 6 的第 2 乙酸流，乙酸更濃化。亦即，第 3 乙酸流的乙酸濃度較第 2 乙酸流的乙酸濃度更高。第 3 乙酸流的乙酸濃度，只要較第 2 乙酸流的乙酸濃度更高即可，例如為 99.8 ~ 99.999 質量%。本實施形態中，來自蒸餾塔 6 的側流之抽出位置，係在蒸餾塔 6 的高度方向上，較第 2 乙酸流對蒸餾塔 6 之導入位置更高。另一實施形態中，來自蒸餾塔 6 的側流之抽出位置，係在蒸餾塔 6 的高度方向上，較第 2 乙酸流對蒸餾塔 6 之導入位置更低。

【0060】本實施形態中，為了將蒸餾塔 6 內的第 2 乙酸流之腐蝕性碘的濃度控制為 100ppm 以下，對於介由線路 32 導入至蒸餾塔 6 之前的第 2 乙酸流，可自連結於線路 32

之作為補給線路的線路44，供給乃至添加選自包含甲醇、乙酸甲酯、及氫氧化鉀的群組之至少其一。添加量，例如，可基於自流經線路32之第2乙酸流進行取樣的試料之組成分析而決定。藉由對於第2乙酸流的甲醇之供給，第2乙酸流中的碘化氫有減少的傾向。具體而言，關於對第1乙酸流之甲醇供給，參照上述的反應式(2)，與上述為相同。藉由對於第2乙酸流的乙酸甲酯之供給，第2乙酸流中的碘化氫有減少的傾向。具體而言，關於對第1乙酸流之乙酸甲酯供給，參照上述的反應式(3)，與上述為相同。又，藉由對於第2乙酸流的氫氧化鉀之供給，第2乙酸流中的碘化氫有減少的傾向。具體而言，關於對第1乙酸流之氫氧化鉀供給，參照反應式(4)，與上述為相同。第2乙酸流中的碘化氫之減少，亦即碘化氫濃度之減少有使第2乙酸流中的碘離子濃度也減少的傾向。

【0061】 藉由對於導入至蒸餾塔6之前的第2乙酸流之如上述的添加措施，可將對蒸餾塔6導入之前的第2乙酸流之腐蝕性碘的濃度，例如控制為100ppb以下。第2乙酸流的腐蝕性碘濃度，藉由該添加措施，較佳可控制為10ppb以下。如前述的添加措施，就減少蒸餾塔6內的第2乙酸流所含之腐蝕性碘的濃縮而將蒸餾塔6內的第2乙酸流之腐蝕性碘濃度控制為100ppm以下而言是較佳的。如上述的添加措施，基於可直接有效率地控制導入至蒸餾塔6的第2乙酸流之腐蝕性碘的濃度之觀點而言是較佳的。

【0062】 本實施形態中，為了將蒸餾塔6內的第2乙酸流之腐蝕性碘的濃度控制為100ppm以下，對於在蒸餾塔

6的內部進行蒸餾處理的第2乙酸流，自連結於蒸餾塔6之作爲補給線路的線路45，供給乃至添加選自包含甲醇、乙酸甲酯、及氫氧化鉀的群組之至少一種。添加量，例如，可基於自流經線路32之第2乙酸流進行取樣的試料之組成分析而決定。藉由對於施加有蒸餾處理之第2乙酸流的甲醇之供給，該第2乙酸流中的碘化氫有減少的傾向。具體而言，關於對第1乙酸流之甲醇供給，參照反應式(2)，與上述爲相同。藉由對於施加有蒸餾處理之第2乙酸流的乙酸甲酯之供給，該第2乙酸流中的碘化氫有減少的傾向。具體而言，關於對第1乙酸流之乙酸甲酯供給，參照反應式(3)，與上述爲相同。藉由對於施加有蒸餾處理之第2乙酸流的氫氧化鉀之供給，該第2乙酸流中的碘化氫有減少的傾向。具體而言，關於對第1乙酸流之氫氧化鉀供給，參照反應式(4)，與上述爲相同。在蒸餾塔6的內部進行蒸餾處理的第2乙酸流中的碘化氫濃度之減少有使該第2乙酸流中的碘離子濃度也減少的傾向。

【0063】對於在蒸餾塔6進行蒸餾處理的第2乙酸流而言之甲醇之供給位置及乙酸甲酯之供給位置，較佳係在蒸餾塔6的高度方向上，與對於蒸餾塔6而言之第2乙酸流導入位置(對於蒸餾塔6之線路32的連結位置)相同，或者下方。較乙酸之沸點更低因此有移動至蒸餾處理中的蒸餾塔6內之上方而進行濃縮的傾向之甲醇及乙酸甲酯，基於確保與碘化氫之接觸頻率而有效率地減少碘化氫濃度之觀點，較佳在第2乙酸流導入位置以下的高度位置導入至蒸餾塔6內。又，對於在蒸餾塔6進行蒸餾處理的第2

乙酸流而言之甲醇之供給位置及乙酸甲酯之供給位置，基於抽出至線路40的第3乙酸流之高純度化及製品乙酸之高純度化的觀點，較佳為較線路40更上方。相對於此，對於在蒸餾塔6進行蒸餾處理的第2乙酸流而言之氫氧化鉀之供給位置，較佳係在蒸餾塔6的高度方向上，與對於蒸餾塔6而言之第2乙酸流導入位置相同，或者上方。較乙酸之沸點更高因此有移動至蒸餾處理中的蒸餾塔6內之下方而進行濃縮的傾向之氫氧化鉀，基於確保與碘化氫之接觸頻率而有效率地減少碘化氫濃度之觀點，較佳在第2乙酸流導入位置以上的高度位置導入至蒸餾塔6內。又，對於在蒸餾塔6進行蒸餾處理的第2乙酸流而言之氫氧化鉀之供給位置，基於抽出至線路40的第3乙酸流之高純度化及製品乙酸之高純度化的觀點，較佳為較線路40更下方。

【0064】對於蒸餾塔6內的第2乙酸流之如上述的添加措施，就將蒸餾塔6內的第2乙酸流之腐蝕性碘濃度控制為100ppm以下而言是較佳的。

【0065】在乙酸製造裝置X中，為了將蒸餾塔6內的第2乙酸流之水濃度控制為0.001~2質量%，對於介由線路32導入至蒸餾塔6之前的第2乙酸流，可自連結於線路32之作為補給線路的線路46，供給乃至添加水。水的添加量，例如，可基於自流經線路32之第2乙酸流進行取樣的試料之組成分析而決定。基於在蒸餾塔6進行蒸餾處理時，在蒸餾塔6的內壁之表面適當產生內壁構成材料之不動態皮膜而抑制內壁之腐蝕的觀點，蒸餾塔6內的第2乙酸

流之水濃度較佳為0.001質量%以上，更佳為0.002質量%以上，再佳為0.003質量%以上，特佳為0.05質量%以上。基於在蒸餾塔6進行蒸餾處理時，抑制處理液中的碘化氫或乙酸之電離而抑制蒸餾塔6的內壁之腐蝕的觀點，蒸餾塔6內的第2乙酸流之水濃度較佳為2質量%以下，更佳為1質量%以下，再佳為0.5質量%以下。

【0066】為了將蒸餾塔6內的第2乙酸流之腐蝕性碘的濃度控制為100ppm以下，可在乙酸製造裝置X中，將來自蒸餾塔6之塔頂的餾出物之一部分介由線路41、42對導入至蒸餾塔5之前的第1乙酸流再循環。在如前述的構成中，來自蒸餾塔6之塔頂的餾出物中，對第1乙酸流再循環的液流所含之腐蝕性碘，會再度流經在蒸餾塔5之第2蒸餾步驟及在蒸餾塔6之第3蒸餾步驟。亦即，對第1乙酸流再循環的該液流所含之腐蝕性碘，會再度流經將蒸餾塔5作為基點的精製路徑與將蒸餾塔6作為基點的精製路徑。本實施形態中，將蒸餾塔5作為基點的精製路徑，包含：在洗滌器系統8中藉由自碘化氫與醇或乙酸甲酯產生碘甲烷的反應而減少碘化氫的通道、或將含有源自腐蝕性碘之碘的化學物種介由洗滌器系統8排出至裝置外的通道。本實施形態中，將蒸餾塔6作為基點的精製路徑，包含：在洗滌器系統8中藉由自碘化氫與醇或乙酸甲酯產生碘甲烷的反應而減少碘化氫的通道、或將源自腐蝕性碘之碘與腐蝕性金屬之上述化合物介由線路39自蒸餾塔6排出至裝置外的通道。為了將蒸餾塔6內的第2乙酸流之腐蝕性碘的濃度控制為100ppm以下，可在對第1乙酸流

如前述再循環之同時或取而代之，在乙酸製造裝置 X 中，將來自蒸餾塔 6 之塔頂的餾出物之一部分介由線路 41、42 對導入至蒸餾塔 3 之前的粗乙酸流再循環。來自蒸餾塔 6 之塔頂的餾出物中，對粗乙酸流再循環的液流所含之腐蝕性碘，會得到再度流經在蒸餾塔 3 之第 1 精製步驟、在蒸餾塔 5 之第 2 精製步驟、及在蒸餾塔 6 之第 3 精製步驟的機會。亦即，對粗乙酸流再循環的該液流所含之腐蝕性碘，會得到再度流經將蒸餾塔 3、5、6 作為基點的各精製路徑的機會。本實施形態中，將蒸餾塔 3 作為基點的精製路徑，包含：在洗滌器系統 8 中藉由自碘化氫與醇或乙酸甲酯產生碘甲烷的反應而減少碘化氫的通道、或將含有源自腐蝕性碘之碘的化學物種介由洗滌器系統 8 排出至裝置外的通道。又，自蒸餾塔 3、5 再循環至反應槽 1 的液流中包含腐蝕性碘時，該腐蝕性碘，會得到再度流經伴隨有轉化為碘甲烷的通道之將蒸餾塔 3、5、6 作為基點的各精製路徑的機會。如上述的構成，就減少在精製系中較蒸餾塔 5 位於更後層的蒸餾塔 6 內部的乙酸流(第 2 乙酸流)中碘化氫與碘離子之存在量，而將腐蝕性碘濃度控制為 100ppm 以下而言是較佳的。

【0067】離子交換樹脂塔 7 為用以進行吸附去除步驟的追加精製單元。該吸附去除步驟為用以將連續地導入至離子交換樹脂塔 7 的第 3 乙酸流所含之主要的碘烷(碘己烷或碘癸烷等)吸附去除而進一步精製乙酸的步驟。又，該吸附去除步驟為用以進行連續地導入至離子交換樹脂塔 7 的第 3 乙酸流之腐蝕性碘濃度為 100ppm 以下之控

制，同時將該第3乙酸流進行精製處理，而進一步精製乙酸的步驟，相當於本發明之第3精製步驟。在離子交換樹脂塔7中，將具有對於碘烷之吸附能的離子交換樹脂填充於塔內而作成爲離子交換樹脂地板。作爲如此樣的離子交換樹脂，可舉出例如：作爲交換基之磺酸基、羧基、膦酸基等之脫離性的質子之一部分被銀或銅等之金屬取代的陽離子交換樹脂。吸附去除步驟，係例如將第3乙酸流(液體)流經如前述的填充有離子交換樹脂之離子交換樹脂塔7的內部，在其流經過程中，使第3乙酸流中的碘烷等之雜質吸附於離子交換樹脂而自第3乙酸流去除。在於吸附去除步驟之離子交換樹脂塔7中，內部溫度，例如爲18~100℃，乙酸流之通液速度，例如爲3~15地板容積/h。

【0068】對於離子交換樹脂塔7，連續地導入來自蒸餾塔6的第3乙酸流(液體)時，自如此樣的離子交換樹脂塔7之下端部，對線路48連續地導出第4乙酸流。第4乙酸流的乙酸濃度較第3乙酸流的乙酸濃度更高。亦即，第4乙酸流，相較於連續地導入至離子交換樹脂塔7的第3乙酸流，乙酸更濃化。第4乙酸流的乙酸濃度，只要較第3乙酸流的乙酸濃度更高即可，例如爲99.9~99.999質量%或是其以上。在本製造方法中，可將該第4乙酸流儲存於圖外的製品槽。

【0069】在乙酸製造裝置X中，爲了將流經離子交換樹脂塔7的第3乙酸流之水濃度控制爲0.001~2質量%，對於介由線路40導入至離子交換樹脂塔7之前的第3乙酸流

，可自連結於線路40之作爲補給線路的線路47，供給乃至添加水。水的添加量，例如，可基於自流經線路40之第3乙酸流進行取樣的試料之組成分析而決定。基於在離子交換樹脂塔7進行蒸餾處理時，在塔的內壁之表面適當產生內壁構成材料之不動態皮膜而抑制內壁之腐蝕的觀點，塔內的第3乙酸流之水濃度，較佳爲0.001質量%以上，更佳爲0.002質量%以上，再佳爲0.003質量%以上，特佳爲0.005質量%以上。基於在離子交換樹脂塔7進行精製處理時，抑制處理液中的碘化氫或乙酸之電離而抑制塔的內壁之腐蝕的觀點，塔內的第3乙酸流之水濃度，較佳爲2質量%以下，更佳爲1質量%以下，再佳爲0.5質量%以下。

【0070】在乙酸製造裝置X中，作爲用以將來自離子交換樹脂塔7之上述的第4乙酸流進一步精製的追加精製單元，亦可設置作爲蒸餾塔之所謂的製品塔乃至精加工塔。又，在製品塔中，亦可進行：用以進行連續地導入至該製品塔的第4乙酸流之腐蝕性碘濃度爲100ppm以下之控制，同時將該第4乙酸流進行精製處理，而進一步精製乙酸的步驟(相當於本發明之第3精製步驟的步驟)。設置如此樣的製品塔時，該製品塔，例如，由層板塔及填充塔等之精餾塔組成。採用層板塔作爲製品塔時，其理論層例如爲5~50層，而因應理論層數，回流比例例如爲0.5~3000。在有精製步驟的製品塔之內部中，塔頂壓力，設定爲例如-195~150kPa(錶壓力)，塔底壓力，較塔頂壓力高，設定爲例如-190~180kPa(錶壓力)。在有精製步驟

的製品塔之內部中，塔頂溫度，例如為較在設定塔頂壓力之水的沸點更高且較乙酸的沸點更低的溫度，並設定為 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，塔底溫度，例如為較在設定塔底壓力之乙酸的沸點更高的溫度，且設定為 $70\sim 160^{\circ}\text{C}$ 。基於抑制起因於腐蝕性碘之製品塔內的腐蝕之觀點，塔內溫度，較佳為 160°C 以下，更佳為 150°C 以下，再佳為 140°C 以下，特佳為 120°C 以下。在如前述的製品塔中，例如，如以下進行，可實行對於第4乙酸流之處理。

【0071】來自離子交換樹脂塔7的第4乙酸流(液體)之全部或一部分係對於製品塔連續地導入。自如此樣的製品塔之塔內頂部可連續地抽出包含微量的低沸點成分之作為塔頂餾出物流的蒸氣。該蒸氣係以所定的冷凝器分成冷凝物與氣體物質。冷凝物之一部分係連續地回流至製品塔，冷凝物之另一部分係再循環至反應槽1，氣體物質係供給至洗滌器系統8。自製品塔的塔內底部可連續地抽出包含微量的高沸點成分之塔底液，該塔底液，例如，可對導入至蒸餾塔6之前的線路32中的第2乙酸流再循環。自製品塔之塔內頂部與塔內底部之間的高度位置連續地抽出側流(液體)作為第5乙酸流。來自製品塔的側流之抽出位置，係在製品塔的高度方向上，例如，較第4乙酸流對製品塔之導入位置更低。第5乙酸流，相較於連續地導入至製品塔的第4乙酸流，乙酸更濃化。亦即，第5乙酸流的乙酸濃度較第4乙酸流的乙酸濃度更高。第5乙酸流的乙酸濃度，只要較第4乙酸流的乙酸濃度更高即可，例如為 $99.9\sim 99.999$ 質量%或是其以上。該第5乙酸

流，例如，儲存於圖外的製品槽。

【0072】設置製品塔的實施形態中，爲了將製品塔內的第4乙酸流之腐蝕性碘的濃度控制爲100ppm以下，對於導入至製品塔之前的第4乙酸流，可添加氫氧化鉀。添加量，例如，可基於自製品塔導入前之第4乙酸流進行取樣的試料之組成分析而決定。藉由對於第4乙酸流的氫氧化鉀之供給，第4乙酸流中的碘化氫有減少的傾向。具體而言，關於對第2乙酸流之氫氧化鉀供給，參照上述的反應式(4)，與上述爲相同。第4乙酸流中的碘化氫之減少，亦即碘化氫濃度之減少有使第4乙酸流中的碘離子濃度也減少的傾向。藉由對於導入至製品塔之前的第4乙酸流之如上述的添加措施，可將導入至製品塔之前的第4乙酸流之腐蝕性碘的濃度，例如控制爲100ppb以下。第4乙酸流的腐蝕性碘濃度，藉由該添加措施，控制成較佳爲10ppb以下，更佳爲2ppb以下，再佳爲1ppb以下。如前述的添加措施，就抑制製品塔內的第4乙酸流所含之腐蝕性碘的濃縮，而將製品塔內的第4乙酸流之腐蝕性碘濃度控制爲100ppm以下而言是較佳的。如上述的添加措施，基於可直接有效率地控制導入至製品塔的第4乙酸流之腐蝕性碘的濃度之觀點而言是較佳的。

【0073】設置製品塔的實施形態中，爲了將製品塔內的第4乙酸流之腐蝕性碘的濃度控制爲100ppm以下，對於在製品塔的內部進行蒸餾處理的第4乙酸流，可供給乃至添加氫氧化鉀。添加量，例如，可基於自製品塔導入前之第4乙酸流進行取樣的試料之組成分析而決定。藉由

對於施加有蒸餾處理之第4乙酸流的氫氧化鉀之供給，該第4乙酸流中的碘化氫有減少的傾向。具體而言，關於對第2乙酸流之氫氧化鉀供給，參照反應式(4)，與上述為相同。在製品塔的內部進行蒸餾處理的第4乙酸流中的碘化氫濃度之減少有使該第4乙酸流中的碘離子濃度也減少的傾向。對於在製品塔進行蒸餾處理的第4乙酸流而言之氫氧化鉀之供給位置，較佳係在製品塔的高度方向上，與對於製品塔而言之第4乙酸流導入位置相同，或者在上方。關於較乙酸之沸點更高，因此有移動至蒸餾處理中的製品塔內之下方而濃縮的傾向之氫氧化鉀，基於確保與碘化氫之接觸頻率，而有效率地減少碘化氫濃度之觀點，較佳在第4乙酸流導入位置以上的高度位置導入至製品塔內。又，對於在製品塔進行蒸餾處理的第4乙酸流而言之氫氧化鉀之供給位置，基於自製品塔抽出的第5乙酸流之高純度化及製品乙酸之高純度化的觀點，較佳為較第5乙酸流的抽出位置更下方。對於製品塔內的第4乙酸流之如上述的添加措施，就將製品塔內的第4乙酸流之腐蝕性碘濃度控制為100ppm以下而言是較佳的。

【0074】設置製品塔的實施形態中，為了將製品塔內的第4乙酸流之水濃度控制為0.001~2質量%，對於導入至製品塔之前的第4乙酸流，可供給乃至添加水。水的添加量，例如，可基於自製品塔導入前之第4乙酸流進行取樣的試料之組成分析而決定。基於在製品塔進行蒸餾處理時，在製品塔的內壁之表面適當產生內壁構成材料之不動態皮膜而抑制內壁之腐蝕的觀點，製品塔內的第4

乙酸流之水濃度，較佳為0.001質量%以上，更佳為0.002質量%以上，再佳為0.003質量%以上，特佳為0.05質量%以上。基於在製品塔進行蒸餾處理時，抑制處理液中的碘化氫或乙酸之電離而抑制製品塔的内壁之腐蝕的觀點，製品塔內的第4乙酸流之水濃度，較佳為2質量%以下，更佳為1質量%以下，再佳為0.5質量%以下。

【0075】根據本乙酸製造方法的話，在如上述的乙酸製造裝置X中，對於反應槽1所生成的乙酸，連續地實行多個精製步驟，該多個精製步驟係除了包含蒸餾塔3、5之精製，也包含作為追加精製單元之蒸餾塔6與離子交換樹脂塔7之精製、或是作為追加精製單元之蒸餾塔6與離子交換樹脂塔7及製品塔之精製。包含以如前述的追加精製單元之進一步精製步驟之本方法，在得到的製品乙酸中，可適當實現高純度。藉由本方法得到的製品乙酸之碘離子濃度，較佳為10ppb以下，更佳為1ppb以下，例如為0.01ppb以上或0.1ppb以上。又，在伴隨控制腐蝕性碘濃度為100ppm以下之追加精製單元的精製步驟之實施，適於抑制該單元之腐蝕。具體而言，如基於後述的實施例所示，如此樣的精製步驟之實施，關於實行該步驟之追加精製單元，可避免採用耐腐蝕性高，但高價之例如鎳基合金作為内壁構成材料。又，如此樣的精製步驟之實施，在乙酸製造裝置X中，可使該耐腐蝕性材料之採用量減少。

【0076】如上述，本乙酸製造方法適於抑制乙酸製造裝置X之腐蝕。又，適於抑制乙酸製造裝置X之腐蝕的本

乙酸製造方法係適於避免或抑制裝置之高價的耐腐蝕性材料之採用而減少乙酸製造之成本。

[實施例]

【0077】以下基於實施例更詳細地說明本發明，但本發明並沒有限定於該等之實施例。

【0078】〔實施例1〕

在使用第1圖所示之乙酸製造裝置X製造乙酸的過程中，使來自作為脫水塔之蒸餾塔5的第2乙酸流成為包含水510ppm、丙酸105ppm、乙酸甲酯1ppm、甲酸17ppm、碘化氫100ppb、碘離子120ppb、碘甲烷5ppb、碘己烷10ppb、氧化鉀的鉀分49ppm、及殘餘部分之乙酸的組成而運轉裝置。在該製造過程中，對於來自蒸餾塔5的第2乙酸流，導入至作為脫高沸塔之蒸餾塔6，進行蒸餾處理時(第3蒸餾步驟)，作為蒸餾塔6，使用12層的層板塔。關於在蒸餾塔6之蒸餾處理，將來自蒸餾塔5的第2乙酸流以1005g/h導入至蒸餾塔6底部之第3層，由蒸餾塔6底部之第6層將側流(第3乙酸流)以998g/h抽出，將作為來自塔頂之塔頂餾出物流的餾出液之抽出量(餾出量)定為6g/h，且將回流量定為810g/h，將塔底液的抽出量定為1g/h。又，在於蒸餾塔6之蒸餾處理中，將塔頂壓力控制為75~80kPa(錶壓力)的範圍，將塔底壓力控制為較塔頂壓力更高之95~100kPa(錶壓力)的範圍，並將塔頂溫度定為82℃，將塔底溫度定為147℃。

【0079】將在蒸餾塔6之蒸餾處理所產生的餾出液取樣，使用該餾出液，進行模擬在蒸餾塔6的蒸餾處理之如

以下的腐蝕性評價試驗。首先，在具備 Zr 製耐壓容器的高壓釜裝置之耐壓容器內將餾出液 500ml 作為試驗液加入，且在其試驗液內安裝多個試片（尺寸：36mm×25mm×2.5mm），並蓋上裝置的蓋子。對於試驗液，另外進行組成分析。將腐蝕性試驗前之該組成分析的結果揭示於表 1。作為成為試片的材料，使用 Zr、鎳基合金（商品名「Hastelloy C」，小田鋼機股份有限公司製）、作為 18Cr-2Mo 之高純度肥粒鐵系不銹鋼的 SUS444（森松工業股份有限公司製）、以及作為不銹鋼之 SUS316（UMETOKU 股份有限公司製）。接著，將高壓釜裝置內的試驗液，施加氮取代處理直到氧濃度成為 1ppm 以下。接著，將高壓釜裝置內，藉由氮導入而升壓直到 30kPa（錶壓力）後，藉由利用油浴之加熱升溫直到 135℃，並將升溫後的溫定壓力定為 90kPa（錶壓力）。以該穩定條件（穩定溫度、穩定壓力）經過 500 小時後，將高壓釜裝置內冷卻直到室溫，自高壓釜裝置的噴嘴取樣試驗液，進行其組成分析。表 1 中，也揭示腐蝕性試驗後之該組成分析的結果。

【0080】另一方面，在將經過上述的冷卻過程之高壓釜裝置內進行氮取代處理後，打開蓋子取出試片，測定各試片的質量。基於該測定結果，對於各試片算出變薄速度乃至腐蝕速度（mm/年）。該腐蝕速度相當於每 1 年間的試片之厚度的減少量（mm）。又，對於各試片，以外觀檢查判定局部腐蝕（包含孔蝕及點蝕）之有無。將該等腐蝕性評價試驗結果揭示於表 3。表 3 中，將上述的鎳基合

金以「HC」表示。

【0081】〔實施例2〕

關於在蒸餾塔6之蒸餾處理，除了將作為來自塔頂的餾出液之抽出量(餾出量)定為60g/h代替6g/h，將來自蒸餾塔6的側流(第3乙酸流)之抽出量定為944g/h代替998g/h以外，係與實施例1同樣進行，實行使用乙酸製造裝置X之乙酸製造。然後，使用在蒸餾塔6之蒸餾處理所產生的餾出液，係與實施例1同樣進行，並進行腐蝕性評價試驗。將實施例2之各組成分析的結果揭示於表1，且將實施例2之腐蝕速度及外觀檢查的結果揭示於表3(對於後述的實施例3~6也為相同)。

【0082】〔實施例3〕

以與實施例1同樣進行而實行使用乙酸製造裝置X之乙酸製造為前提，在施加腐蝕性評價試驗之餾出液添加甲醇，使用甲醇濃度調整為200ppm的試驗液，除此之外，係與實施例1同樣進行，並進行腐蝕性評價試驗。

【0083】〔實施例4〕

以與實施例1同樣進行而實行使用乙酸製造裝置X之乙酸製造為前提，在施加腐蝕性評價試驗之餾出液添加氫氧化鉀，使用鉀分濃度調整為42ppm的試驗液，除此之外，係與實施例1同樣進行，並進行腐蝕性評價試驗。

【0084】〔實施例5〕

除了來自作為脫水塔之蒸餾塔5的第2乙酸流之組成、以及來自蒸餾塔6的餾出液之抽出量(餾出量)及側流(第3乙酸流)之抽出量不同的點以外，係與實施例1同樣進

行，實行使用乙酸製造裝置X之乙酸製造。實施例5的第2乙酸流包含水510ppm、丙酸105ppm、乙酸甲酯1ppm、甲酸17ppm、碘化氫10ppb、碘離子14ppb、碘甲烷5ppb、碘己烷10ppb、乙酸鉀的鉀分49ppm、及殘餘部分之乙酸。實施例5之來自蒸餾塔6的餾出液之抽出量(餾出量)為60g/h，來自蒸餾塔6的側流之抽出量為944g/h。然後，使用在蒸餾塔6之蒸餾處理所產生的餾出液，係與實施例1同樣進行，並進行腐蝕性評價試驗。

【0085】〔實施例6〕

以與實施例5同樣進行而實行使用乙酸製造裝置X之乙酸製造為前提，將腐蝕性評價試驗之穩定抽出溫度及穩定抽出壓力定為150℃及200kPa(錶壓力)代替135℃及90kPa(錶壓力)，除此之外，係與實施例1同樣進行，並進行腐蝕性評價試驗。

【0086】〔實施例7〕

除了使用包含水0.05質量%、丙酸100ppm、乙酸甲酯5ppm、甲酸20ppm、碘化氫0.01ppm、碘離子0.02ppm、碘甲烷5ppb、碘己烷5ppb、及殘餘部分之乙酸的組成之試驗液，代替使用乙酸製造裝置X的乙酸製造過程所取得之來自蒸餾塔6的餾出液以外，係與實施例1同樣進行，並進行腐蝕性評價試驗。將實施例7之各組成分析的結果揭示於表2，且將實施例7之腐蝕速度及外觀檢查的結果揭示於表3(對於後述的實施例8及比較例1~3也為相同)。

【0087】〔實施例8〕

除了使用包含水 0.05 質量%、丙酸 100ppm、乙酸甲酯 5ppm、甲酸 20ppm、碘化氫 0.01ppm、碘離子 0.02ppm、碘甲烷 5ppb、碘己烷 5ppb、及殘餘部分之乙酸的組成之試驗液，使用乙酸製造裝置 X 的乙酸製造過程所取得之來自蒸餾塔 6 的餾出液之點、及將穩定抽出溫度定為 118℃ 代替 135℃ 以外，係與實施例 1 同樣進行，並進行腐蝕性評價試驗。

【0088】〔比較例 1〕

除了來自作為脫水塔之蒸餾塔 5 的第 2 乙酸流之組成不同的點以外，係與實施例 1 同樣進行，實行使用乙酸製造裝置 X 之乙酸製造。比較例 1 的第 2 乙酸流包含水 510ppm、丙酸 105ppm、乙酸甲酯 1ppm、甲酸 17ppm、碘化氫 990ppb、碘離子 1050ppb、碘甲烷 5ppb、碘己烷 10ppb、乙酸鉀的鉀分 49ppm、及殘餘部分之酸。然後，使用在蒸餾塔 6 之蒸餾處理所產生的餾出液，係與實施例 1 同樣進行，並進行腐蝕性評價試驗。

【0089】〔比較例 2〕

除了使用包含水 0.0005 質量%、丙酸 30ppm、乙酸甲酯 103ppm、甲酸 655ppm、碘化氫 120ppm、碘離子 134ppm、碘甲烷 595ppb、碘己烷 8ppb、及殘餘部分之乙酸的組成之試驗液，代替使用乙酸製造裝置 X 的乙酸製造過程所取得之來自蒸餾塔 6 的餾出液之點以外，係與實施例 1 同樣進行，並進行腐蝕性評價試驗。

【0090】〔比較例 3〕

除了使用包含水 2.1 質量%、丙酸 29ppm、乙酸甲酯

102ppm、甲酸 650ppm、碘化氫 118ppm、碘離子 132ppm、碘甲烷 590ppb、碘己烷 8ppb、及殘餘部分之乙酸的組成之試驗液，代替使用乙酸製造裝置 X 的乙酸製造過程所取得之來自蒸餾塔 6 的餾出液之點以外，係與實施例 1 同樣進行，並進行腐蝕性評價試驗。

【0091】[評價]

在上述的腐蝕性評價試驗中，基於變薄之觀點，在所定條件之腐蝕速度為 0.05mm/年以下的材料，可評價為適於在該條件暴露的精製單元內壁構成材料使用，在所定條件之腐蝕速度超過 0.05mm/年且小於 0.2mm/年的材料，可評價為可作為在該條件暴露的精製單元內壁構成材料使用，在所定條件之腐蝕速度為 0.2mm/年以上的材料，可評價為不適於作為在該條件暴露的精製單元內壁構成材料使用時，在腐蝕性碘濃度(碘化氫濃度 + 碘離子濃度)超過 100ppm 的條件之比較例 1~3 中，基於變薄乃至腐蝕速度之觀點，可知 SUS444 及 SUS316 為不適於使用的材料。此外，在比較例 1~3 中，均於 HC(作為鎳基合金之「Hastelloy C」)看到局部腐蝕。又，處理液的水濃度越低越可抑制處理液中的碘化氫或乙酸之電離，該電離之抑制對於腐蝕抑制有有利地作用之傾向時，如此樣的傾向可見於比較例 1、3 的腐蝕性評價試驗結果。具體而言，與比較例 1 相比，作為水濃度顯著較高的條件之比較例 3 的 HC、SUS444、及 SUS316 之腐蝕速度，各別高於在比較例 1 中對應的各腐蝕速度。相對於此，作為水濃度極低的條件之比較例 2 的 Zr(有時作為耐蝕性非常高的材料使

用)及SUS444之腐蝕速度，各別高於在比較例1,3中對應的各腐蝕速度。前述被認為是起因於在水濃度極低的條件中，有不動態皮膜不適當形成於材料表面的傾向。

【0092】另一方面，在腐蝕性碘濃度(碘化氫濃度 + 碘離子濃度)為100ppm以下的條件之涉及本發明的實施例1~8中，基於腐蝕速度之觀點，HC均可評價為適於使用的材料，而且，也沒有看到局部腐蝕。SUS444，在實施例2~5、7、8中，基於腐蝕速度之觀點，可評價為適於使用的材料，且沒有看到局部腐蝕，在實施例1、6中，基於腐蝕速度之觀點，可評價為可使用的材料，且沒有看到局部腐蝕。SUS316，在實施例2~5、7、8中，基於腐蝕速度之觀點，可評價為適於使用的材料，且沒有看到局部腐蝕，在實施例1中，基於腐蝕速度之觀點，可評價為可使用的材料，在實施例6中，基於腐蝕速度之觀點，可評價為可使用的材料，且沒有看到局部腐蝕。在該等腐蝕性評價試驗的結果中，從實施例1與實施例2之比較可知，藉由作為來自蒸餾塔6的塔頂之餾出液的抽出量(餾出量)之增大，有抑制腐蝕的傾向。從實施例1與實施例3之比較可知，藉由對處理液的甲醇之添加，有抑制腐蝕的傾向。從實施例1與實施例4之比較可知，藉由對處理液的氫氧化鉀之添加，有抑制腐蝕的傾向。從實施例2與實施例5之比較可知，藉由蒸餾塔6導入時之乙酸流的碘化氫濃度之減少，有抑制腐蝕的傾向。從實施例5與實施例6之比較可知，採用更低溫且更低壓的條件，有抑制腐蝕的傾向。從實施例7與實施例8之比較可知，採用更

低溫的條件，有抑制腐蝕的傾向。又，實施例 7 的 Zr 及 SUS444 之腐蝕速度，各別高於例如在實施例 5 中對應的各腐蝕速度。前述被認為是起因於在水濃度極低的條件中，有不動態皮膜不適當形成於材料表面的傾向。

【0093】[表 1]

	實施例 1		實施例 2		實施例 3		實施例 4		實施例 5		實施例 6	
	試驗前	試驗後	試驗前	試驗後	試驗前	試驗後	試驗前	試驗後	試驗前	試驗後	試驗前	試驗後
水(質量%)	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.35	0.34	0.35	0.34	0.34	0.34	0.34
丙酸(ppm)	30	33	20	22	30	31	30	30	20	19	20	19
乙酸甲酯(ppm)	105	90	10	7	105	490	105	99	10	8	10	7
甲醇(ppm)	1>	1>	1>	1>	200	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>
甲酸(ppm)	660	600	90	70	660	590	660	600	90	65	90	59
碘化氫(ppm)	14	13	1.5	1.2	14	1.5	14	0.5	0.11	0.09	0.11	0.08
碘離子(ppm)	16	14	1.9	1.7	15	2.1	15	1.0	0.15	0.13	0.15	0.14
碘甲烷(ppb)	600	400	70	40	600	2100	600	530	70	61	70	55
碘己烷(ppb)	9	8	9	7	9	8	9	8	9	9	9	9
鉀分(ppm)	1>	1>	1>	1>	1>	1>	42	43	1>	1>	1>	1>
乙酸	殘餘部分	殘餘部分	殘餘部分	殘餘部分	殘餘部分	殘餘部分	殘餘部分	殘餘部分	殘餘部分	殘餘部分	殘餘部分	殘餘部分
溫度(°C)	135		135		135		135		135		150	
壓力(kPaG)	90		90		90		90		90		200	

【0094】[表 2]

	實施例 7		實施例 8		比較例 1		比較例 2		比較例 3	
	試驗前	試驗後	試驗前	試驗後	試驗前	試驗後	試驗前	試驗後	試驗前	試驗後
水(質量%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.34	0.34	0.0005	0.0005	2.1	2.1
丙酸(ppm)	100	101	100	99	30	28	30	30	29	30
乙酸甲酯(ppm)	5	4	5	4	105	85	103	86	102	81
甲醇(ppm)	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>
甲酸(ppm)	20	15	20	17	660	600	655	610	650	610
碘化氫(ppm)	0.01	0.002	0.01	0.007	130	110	120	108	118	109
碘離子(ppm)	0.02	0.015	0.02	0.018	135	120	134	120	132	121
碘甲烷(ppb)	5	1	5	2	600	650	595	600	590	580
碘己烷(ppb)	5	1	5	2	9	8	8	7	8	6
鉀分(ppm)	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>
乙酸	殘餘部分	殘餘部分	殘餘部分	殘餘部分	殘餘部分	殘餘部分	殘餘部分	殘餘部分	殘餘部分	殘餘部分
溫度(°C)	135		118		135		135		135	
壓力(kPa)	90		90		90		90		90	

【0095】 [表 3]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3
Zr	腐蝕速度(mm/年) 0.00	無 0.00	無 0.00	無 0.00	無 0.00	無 0.00	無 0.01	無 0.005	無 0.00	無 0.06	無 0.00
HC	局部腐蝕 0.04	無 0.01	無 0.01	無 0.01	無 0.00	無 0.02	無 0.00	無 0.00	無 0.09	無 0.09	無 0.13
SUS444	局部腐蝕 0.10	無 0.02	無 0.04	無 0.02	無 0.01	無 0.06	無 0.03	無 0.02	無 0.26	無 0.32	無 0.28
SUS316	腐蝕速度(mm/年) 0.11	無 0.03	無 0.04	無 0.02	無 0.01	無 0.07	無 0.01	無 0.004	無 0.25	無 0.20	無 0.29
	局部腐蝕	有	無	無	無	無	無	無	有	有	有

【0096】作為以上之總結，將本發明之構成及其變形於以下作為附註而列表。

【0097】〔附註1〕一種乙酸製造方法，係用以在至少包含反應槽、第1蒸餾塔、第2蒸餾塔、及追加精製單元的乙酸製造裝置中製造乙酸之方法，其包含以下的步驟：用以在該反應槽中，由包含甲醇、一氧化碳、觸媒、及碘化物的原料混合物藉由甲醇的羰化反應而生成乙酸的反應步驟；用以在該第1蒸餾塔中，將包含該反應步驟所生成的乙酸之粗乙酸流進行蒸餾處理，得到相較於該粗乙酸流，乙酸更濃化之第1乙酸流的第1精製步驟；用以在該第2蒸餾塔中，將該第1乙酸流進行蒸餾處理，得到相較於該第1乙酸流，乙酸更濃化之第2乙酸流的第2精製步驟；以及用以在該追加精製單元中，將流經該追加精製單元的乙酸流之腐蝕性碘濃度控制為100ppm以下，同時將該乙酸流進行精製處理，得到相較於該第2乙酸流，乙酸更濃化之第3乙酸流的第3精製步驟。

〔附註2〕如附註1記載之乙酸製造方法，其中該第3精製步驟中，將流經該單元的乙酸流之腐蝕性碘濃度控制為100ppm以下，同時將該乙酸流進行精製處理。

〔附註3〕如附註1記載之乙酸製造方法，其中該第3精製步驟中，將流經該單元的乙酸流之腐蝕性碘濃度控制為10ppm以下，同時將該乙酸流進行精製處理。

〔附註4〕如附註1記載之乙酸製造方法，其中該第3精製步驟中，將流經該單元的乙酸流之腐蝕性碘濃度控制為3.5ppm以下，同時將該乙酸流進行精製處理。

〔附註5〕如附註1記載之乙酸製造方法，其中該第3精製步驟中，將流經該單元的乙酸流之腐蝕性碘濃度控制為1ppm以下，同時將該乙酸流進行精製處理。

〔附註6〕如附註1記載之乙酸製造方法，其中該第3精製步驟中，將流經該單元的乙酸流之腐蝕性碘濃度控制為0.3ppm以下，同時將該乙酸流進行精製處理。

〔附註7〕如附註1記載之乙酸製造方法，其中該第3精製步驟中，將流經該單元的乙酸流之腐蝕性碘濃度控制為0.1ppm以下，同時將該乙酸流進行精製處理。

〔附註8〕如附註03記載之乙酸製造方法，其中該第3精製步驟中，將流經該單元的乙酸流之腐蝕性碘濃度控制為0.1ppm以下，同時將該乙酸流進行精製處理。

〔附註9〕如附註1至8中任一項記載之乙酸製造方法，其中該追加精製單元為第3蒸餾塔，該第3精製步驟係在該第3蒸餾塔中進行蒸餾處理。

〔附註10〕如附註9記載之乙酸製造方法，其中該控制的手段包含：對於在該第3蒸餾塔的內部進行蒸餾處理的乙酸流，供給選自包含甲醇、乙酸甲酯、及氫氧化鉀的群組之至少一種。

〔附註11〕如附註10記載之乙酸製造方法，其中該甲醇對於在該第3蒸餾塔的內部進行蒸餾處理的乙酸流之供給位置，係在該第3蒸餾塔的高度方向上，與該乙酸流對於該第3蒸餾塔之導入位置相同，或者較該導入位置更下方。

〔附註12〕如附註10或11記載之乙酸製造方法，其

[附註 18] 如附註 17 記載之乙酸製造方法，其中對於導入至該追加精製單元之前的乙酸流之該供給，係以使該乙酸流之腐蝕性碘濃度成爲 100ppb 以下之方式而進行。

[附註 19] 如附註 1 至 18 中任一項記載之乙酸製造方法，其中該追加精製單元內的乙酸流之水濃度定爲 0.001 質量%以上。

[附註 20] 如附註 1 至 18 中任一項記載之乙酸製造方法，其中該追加精製單元內的乙酸流之水濃度定爲 0.003 質量%以上。

[附註 21] 如附註 1 至 18 中任一項記載之乙酸製造方法，其中該追加精製單元內的乙酸流之水濃度定爲 0.005 質量%以上。

[附註 22] 如附註 1 至 18 中任一項記載之乙酸製造方法，其中該追加精製單元內的乙酸流之水濃度定爲 0.006 質量%以上。

[附註 23] 如附註 1 至 22 中任一項記載之乙酸製造方法，其中該追加精製單元內的乙酸流之水濃度定爲 2 質量%以上。

[附註 24] 如附註 1 至 22 中任一項記載之乙酸製造方法，其中該追加精製單元內的乙酸流之水濃度定爲 1 質量%以上。

[附註 25] 如附註 1 至 22 中任一項記載之乙酸製造方法，其中該追加精製單元內的乙酸流之水濃度定爲 0.5 質量%以上。

〔附註26〕如附註1至25中任一項記載之乙酸製造方法，其中該追加精製單元中之該精製處理係於160℃以下進行。

〔附註27〕如附註1至25中任一項記載之乙酸製造方法，其中該追加精製單元中之該精製處理係於150℃以下進行。

〔附註28〕如附註1至25中任一項記載之乙酸製造方法，其中該追加精製單元中之該精製處理係於140℃以下進行。

〔附註29〕如附註1至25中任一項記載之乙酸製造方法，其中該追加精製單元中之該精製處理係於120℃以下進行。

〔附註30〕如附註1至29中任一項記載之乙酸製造方法，其中該粗乙酸流的乙酸濃為87~99質量%。

〔附註31〕如附註1至30中任一項記載之乙酸製造方法，其中該第1乙酸流的乙酸濃度較該粗乙酸流的乙酸濃度更高，且為99~99.9質量%。

〔附註32〕如附註1至31中任一項記載之乙酸製造方法，其中該第2乙酸流的乙酸濃度較該第1乙酸流的乙酸濃度更高，且為99.1~99.99質量%。

〔附註33〕如附註1至32中任一項記載之乙酸製造方法，其中該第3乙酸流的乙酸濃度較該第2乙酸流的乙酸濃度更高，且為99.8~99.999質量%。

【符號說明】

【0098】

I681949

發明摘要

※ 申請案號：105130783

※ 申請日：105/09/23

※IPC 分類：*C07C 51/12* (2006.01)
C07C 51/44 (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

乙酸製造方法

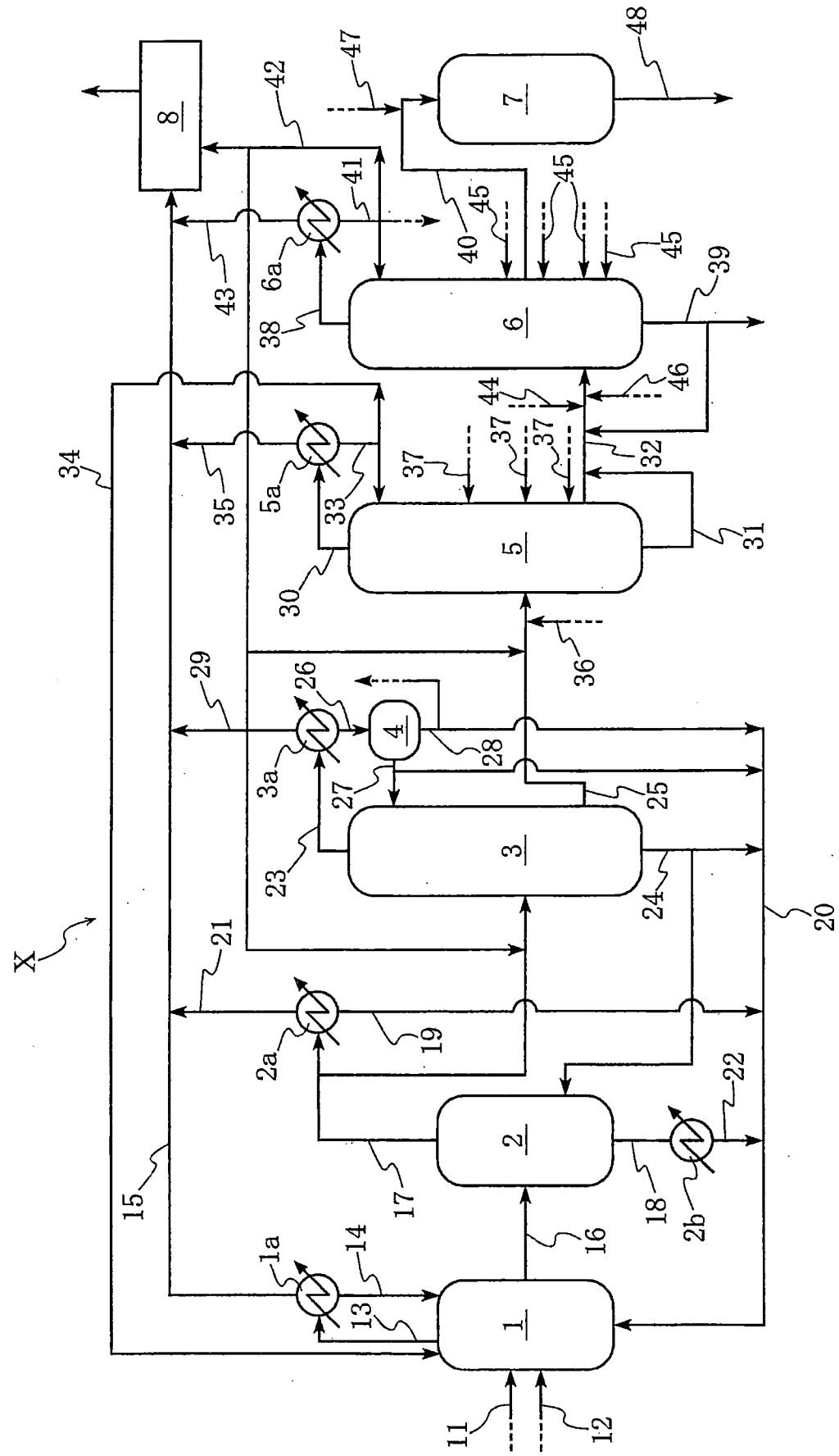
【中文】

本發明的乙酸製造方法係包含反應步驟、第1精製步驟、第2精製步驟、及第3精製步驟。反應步驟中，在反應槽(1)中，由包含甲醇、一氧化碳、觸媒、及碘化物的原料混合物藉由甲醇的羰化反應而生成乙酸。第1精製步驟中，在蒸餾塔(3)中，將包含反應步驟所生成的乙酸之粗乙酸流進行蒸餾處理，得到乙酸之濃化的第1乙酸流。第2精製步驟中，在蒸餾塔(5)中，將第1乙酸流進行蒸餾處理，得到乙酸之更濃化的第2乙酸流。第3精製步驟中，在追加精製單元(例如蒸餾塔(6))中，將流經該單元的乙酸流之腐蝕性碘濃度控制為100ppm以下，同時將該乙酸流進行精製處理，得到乙酸之更濃化的第3乙酸流。如前述的乙酸製造方法係適於抑制乙酸製造裝置之腐蝕。

【英文】

無。

圖式



第1圖

2019年11月7日修正頁

中該乙酸甲酯對於在該第3蒸餾塔的內部進行蒸餾處理的乙酸流之供給位置，係在該第3蒸餾塔的高度方向上，與該乙酸流對於該第3蒸餾塔之導入位置相同，或者較該導入位置更下方。

〔附註13〕如附註10至12中任一項記載之乙酸製造方法，其中氫氧化鉀對於在該第3蒸餾塔的內部進行蒸餾處理的乙酸流之供給位置，係在該第3蒸餾塔的高度方向上，與該乙酸流對於該第3蒸餾塔之導入位置相同，或者較該導入位置更上方。

〔附註14〕如附註9至13中任一項記載之乙酸製造方法，其中該控制的手段包含：選自包含來自該第3蒸餾塔之塔頂的餾出物之一部分對導入至該第2蒸餾塔之前的第1乙酸流之再循環、及對導入至該第1蒸餾塔之前的粗乙酸流之再循環的群組之至少一種。

〔附註15〕如附註9至14中任一項記載之乙酸製造方法，其中該乙酸製造裝置更具備洗滌器系統，該洗滌器系統係用以將裝置內產生氣體成分之一部分進行處理而產生對反應槽之再循環成分及對裝置外之排出成分。

〔附註16〕如附註15記載之乙酸製造方法，其中來自該第3蒸餾塔之塔頂的餾出物之一部分係導入至該洗滌器系統。

〔附註17〕如附註1至16中任一項記載之乙酸製造方法，該控制的手段包含：對於導入至該追加精製單元之前的乙酸流，供給選自包含甲醇、乙酸甲酯、及氫氧化鉀的群組之至少一種。

2019年11月7日修正頁

- 1 反應槽
- 1 a、2 a、3 a、5 a、6 a 冷凝器
- 2 蒸發槽
- 2b 熱交換器
- 3 蒸餾塔(第1蒸餾塔)
- 4 傾析器
- 5 蒸餾塔(第2蒸餾塔)
- 6 蒸餾塔(第3蒸餾塔、追加精製單元)
- 7 離子交換樹脂塔(追加精製單元)
- 8 洗滌器系統
- 11 ~ 48 線路
- X 乙酸製造裝置

2019年11月7日修正頁

【代表圖】**【本案指定代表圖】**：第 1 圖。**【本代表圖之符號簡單說明】**：

- 1 反應槽
- 1a、2a、3a、5a、6a 冷凝器
- 2 蒸發槽
- 2b 熱交換器
- 3 蒸餾塔(第1蒸餾塔)
- 4 傾析器
- 5 蒸餾塔(第2蒸餾塔)
- 6 蒸餾塔(第3蒸餾塔、追加精製單元)
- 7 離子交換樹脂塔(追加精製單元)
- 8 洗滌器系統
- 11~48 線路
- X 乙酸製造裝置

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

2019年6月19日修正本

申請專利範圍

1. 一種乙酸製造方法，係用以在至少包含反應槽、第1蒸餾塔、第2蒸餾塔、及追加精製單元的乙酸製造裝置中製造乙酸之方法，其包含以下的步驟：
 - 用以在該反應槽中，由包含甲醇、一氧化碳、觸媒、及碘化物的原料混合物藉由甲醇的羰化反應而生成乙酸的反應步驟；
 - 用以在該第1蒸餾塔中，將包含該反應步驟所生成的乙酸之粗乙酸流進行蒸餾處理，得到相較於該粗乙酸流而言，乙酸更濃化之第1乙酸流的第1精製步驟；
 - 用以在該第2蒸餾塔中，將該第1乙酸流進行蒸餾處理，得到相較於該第1乙酸流，乙酸更濃化之第2乙酸流的第2精製步驟；以及
 - 用以在該追加精製單元中，將水濃度為0.001~2質量%且流經該追加精製單元的乙酸流之腐蝕性碘濃度控制為100ppm以下，同時將該乙酸流進行精製處理，得到相較於該第2乙酸流，乙酸更濃化之第3乙酸流的第3精製步驟。
2. 如請求項1之乙酸製造方法，其中該追加精製單元為第3蒸餾塔，該第3精製步驟係在該第3蒸餾塔中進行蒸餾處理。
3. 如請求項2之乙酸製造方法，其中該控制的手段包含：對於在該第3蒸餾塔的內部進行蒸餾處理的乙酸流，供給選自包含甲醇、乙酸甲酯、及氫氧化鉀的群組之至少一種。

2019年6月19日修正本

- 4.如請求項3之乙酸製造方法，其中該甲醇對於在該第3蒸餾塔的內部進行蒸餾處理的乙酸流之供給位置，係在該第3蒸餾塔的高度方向上，與該乙酸流對於該第3蒸餾塔之導入位置相同，或者較該導入位置更下方。
- 5.如請求項3之乙酸製造方法，其中該乙酸甲酯對於在該第3蒸餾塔的內部進行蒸餾處理的乙酸流之供給位置，係在該第3蒸餾塔的高度方向上，與該乙酸流對於該第3蒸餾塔之導入位置相同，或者較該導入位置更下方。
- 6.如請求項3之乙酸製造方法，其中氫氧化鉀對於在該第3蒸餾塔的內部進行蒸餾處理的乙酸流之供給位置，係在該第3蒸餾塔的高度方向上，與該乙酸流對於該第3蒸餾塔之導入位置相同，或者較該導入位置更上方。
- 7.如請求項2之乙酸製造方法，其中該控制的手段包含：選自包含來自該第3蒸餾塔之塔頂的餾出物之一部分對導入至該第2蒸餾塔之前的第1乙酸流之再循環、及對導入至該第1蒸餾塔之前的粗乙酸流之再循環的群組之至少一種。
- 8.如請求項2之乙酸製造方法，其中該乙酸製造裝置更具備洗滌器系統，該洗滌器系統係用以將裝置內產生氣體成分之一部分進行處理而產生對反應槽之再循環成分及對裝置外之排出成分。
- 9.如請求項8之乙酸製造方法，其中來自該第3蒸餾塔之塔頂的餾出物之一部分係導入至該洗滌器系統。
- 10.如請求項1至9中任一項之乙酸製造方法，該控制的手

2019年6月19日修正本

段包含：對於導入至該追加精製單元之前的乙酸流，供給選自包含甲醇、乙酸甲酯、及氫氧化鉀的群組之至少一種。

- 11.如請求項10之乙酸製造方法，其中對於導入至該追加精製單元之前的乙酸流之該供給，係以使該乙酸流之腐蝕性碘濃度成爲100ppb以下之方式而進行。
- 12.如請求項1至9中任一項之乙酸製造方法，其中該追加精製單元中之該精製處理係於160°C以下進行。