

(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
2013 年 9 月 19 日(19.09.2013)



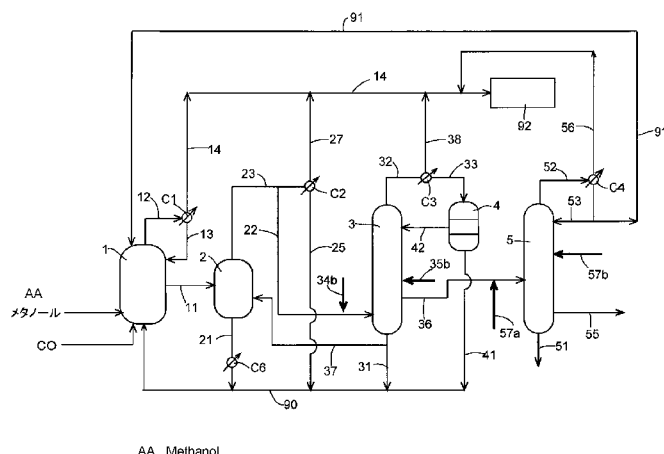
(10) 国際公開番号
WO 2013/137236 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 51/44 (2006.01) C07C 53/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/056766
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 12 日(12.03.2013)
- (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 2012-057570 2012 年 3 月 14 日(14.03.2012) JP
- (71) 出願人: 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: 清水 雅彦(SHIMIZU Masahiko); 〒1088230 東京都港区港南 2 丁目 1 8 番 1 号 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 三浦 裕幸(MIURA Hiroyuki); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 上野 貴史(UENO Takashi); 〒6711281 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 中島 英彦(NAKAJIMA Hidehiko); 〒6711281 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 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 1 7 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, BN, 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, PA, 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.
- (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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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).

[続葉有]

(54) Title: ACETIC ACID PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 酢酸の製造方法



(57) Abstract: This production method for producing acetic acid suppresses concentration of hydrogen iodide and improves the liquid separation of overhead from a distillation tower. A mixture including hydrogen iodide, water, acetic acid, and methyl acetate is distilled in a first distillation tower (3); the overhead, and a side-cut stream or bottom-product stream including acetic acid are separated from this mixture; the overhead is cooled in a condenser (C3) and condensed; the condensed liquid is separated into an upper phase and a lower phase by a decanter (4); and acetic acid is produced. In this method, a mixture having a water concentration of at least an effective amount and no more than 5 wt% (e.g., 0.5-4.5 wt%) and a methyl acetate concentration of 0.5-9 wt% (e.g., 0.5-8 wt %) is supplied to the distillation tower and distilled. As a result, a region having a high water concentration is formed inside the distillation tower at a position higher than the supply position for the mixture, hydrogen iodide and methyl acetate are reacted in this high water-concentration area, and methyl iodide and acetic acid are generated.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/137236 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明では、ヨウ化水素の濃縮を抑制しつつ、蒸留塔からのオーバーヘッドの分液性を向上させ、酢酸を製造する。ヨウ化水素、水、酢酸及び酢酸メチルを含む混合物を第 1 の蒸留塔 (3) で蒸留し、この混合物からオーバーヘッドと、酢酸を含むサイドカット流又は缶出流とに分離し、オーバーヘッドをコンデンサ (C 3) で冷却して凝縮させてデカンタ (4) で凝縮液を上相と下相とに分液し、酢酸を製造する。この方法では、前記混合物として、水濃度が有効量以上であって 5 重量%以下 (例えば、0.5 ~ 4.5 重量%)、酢酸メチル濃度が 0.5 ~ 9 重量% (例えば、0.5 ~ 8 重量%) の混合物を蒸留塔に供給して蒸留することにより、混合物の供給位置よりも上方の蒸留塔内で水濃度の高い領域を形成し、この高い水濃度領域でヨウ化水素と酢酸メチルとを反応させてヨウ化メチルと酢酸とを生成させる。

明 細 書

発明の名称：酢酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、蒸留塔などの装置の腐食を抑制しつつ、高品質の酢酸を製造するのに有用な酢酸の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 酢酸の製造方法に関し、水の存在下、周期表第8族金属触媒（ロジウム触媒、イリジウム触媒など）、イオン性ヨウ化物（例えば、ヨウ化リチウムなど）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採用されている。この方法では、通常、メタノールのカルボニル化により生成した反応混合物をフラッシュ蒸留し、揮発成分（揮発性流分）を第1の蒸留塔で蒸留し、塔頂からのオーバーヘッドと、塔底からの重質成分とに分離し、第1の蒸留塔の側流（サイドカット流）として酢酸流を流出させている。また、第1の蒸留塔からのオーバーヘッドを冷却して凝縮し、主に水及びアセトアルデヒドなどを含む水相と、主にヨウ化メチルなどを含む有機相とに分離している。さらに、酢酸流を第2の蒸留塔に供して水分などを除去し、酢酸流を側流（サイドカット流）又は缶出流の形態で分離し、酢酸流をさらに精製している。なお、第2の蒸留塔は、主に脱水を目的とする場合が多く、第2の蒸留塔の塔頂からのオーバーヘッドの水分含有量が少ないため、第2の蒸留塔の塔頂からのオーバーヘッドは冷却・凝縮しても二相（水相と有機相）に分液することは少ない。このような方法において、第1及び第2の蒸留塔内にヨウ化水素が蓄積すると、ヨウ化水素が混入して製品酢酸の品質を低下させるとともに、第1及び第2の蒸留塔などの装置が腐食する。

[0003] ヨウ化水素を除去するため、メタノールとの反応によりヨウ化水素を低沸点のヨウ化メチルに変換して、低沸点流分として分離することが提案されている。

- [0004] 特開平6-40999号公報（特許文献1）には、蒸留領域への供給物の供給点の下方に、少量のメタノールを導入すると、ヨウ化水素をヨウ化メチルに変換し、蒸留塔からの軽質流からヨウ化水素を除去できることが記載されている。
- [0005] 特開昭52-23016号公報（特許文献2）には、水、ヨウ化メチル、及びヨウ化水素を含有する酢酸流を第1蒸留帯域の中間点に導入し、この第1蒸留帯域の塔頂からヨウ化メチルなどを除去し、第1蒸留帯域の底からヨウ化水素などを除去し、前記第1蒸留帯域の中央部から側流（酢酸流）を取り出して第2蒸留帯域の上部に導入し、メタノールを第2蒸留帯域の下部に導入し、第2蒸留帯域の塔頂から、酢酸メチルなどを含有する流れを除去し、前記第2蒸留帯域の底又は底に近い部分から、実質的にヨウ化水素及びヨウ化メチルを含まない酢酸生成物流を取り出すことにより、ヨウ素含有成分を除去回収し、酢酸を乾燥させる方法が開示されている。
- [0006] 特許第4489487号公報（特許文献3）には、ヨウ化水素、水、水より高沸点の成分（酢酸など）を含む混合液を蒸留して、ヨウ化水素を分離する際に、蒸留塔内の水分濃度が5重量%となる位置を挟み込むようにしてアルコール（メタノールなど）を蒸留塔に仕込み、ヨウ化水素を分離する方法が開示されている。
- [0007] 酢酸の製造において、蒸留塔内での水分濃度とヨウ化水素の濃度との関係を利用して、ヨウ化水素を除去することも知られている。例えば、英国特許第1350726号明細書（特許文献4）には、水濃度が3～8重量%の範囲のカルボン酸の液体組成物において、蒸留塔の中間部でハロゲン化水素濃度のピークが生じ、蒸留塔の中間部から側流を取り出すと、ハロゲン化水素を除去できることが記載されている。さらに、メタノールと一酸化炭素との反応により生成した反応生成物をフラッシュ蒸留に供し、このフラッシュ蒸留により分離された留分を、蒸留塔に導入すると、蒸留塔の中間部からの側流にヨウ化水素が濃縮され、除去されることも記載されている。
- [0008] 特開2006-160645号公報（特許文献5）には、ヨウ化水素、水

、メタノール、ヨウ化メチル、酢酸及び酢酸メチルを含む混合液を蒸留して酢酸を製造する方法であって、蒸留塔の水分濃度が5重量%以下の条件で前記混合液を蒸留してヨウ化水素を含む留分を塔頂から留出させ、酢酸をサイドカット又は缶出により留出させ、ヨウ化水素濃度を50 ppm以下に低減して酢酸を製造する方法が開示されている。この方法では、蒸留系内の水分濃度5重量%以下で蒸留することにより、蒸留系内でのヨウ化水素の濃縮を抑制できる。

[0009] この文献には、メタノール、酢酸メチル及びアルカリ金属水酸化物から選択された少なくとも1つの成分を蒸留塔の適所（例えば、底部や底部から中間部の間など）に導入し、蒸留塔内の水分濃度を5重量%以下に維持又は保持して混合液を蒸留してもよく、このような方法では、ヨウ化水素を除去できることが記載されている。さらに、この文献5の実施例及び比較例には、ヨウ化メチル34重量%、酢酸メチル9.8重量%、水1.2重量%、酢酸55重量%、ヨウ化水素濃度190重量ppmを含む液体混合物を蒸留し、塔頂からの留出分を上層と下層とに分液したことも記載されている。

[0010] これらの方法では、蒸留塔でのヨウ化水素の濃縮を抑制できる。しかし、高品質の酢酸を製造するには、ヨウ化水素の除去効率が未だ十分でない。また、蒸留塔からのオーバーヘッドを凝縮させても、水相（上相又は軽質相）と有機相（下相又は重質相）とに効率よく分離できない場合がある。特に、特許文献5の記載に従って、前記液体混合物を蒸留し、塔頂からのオーバーヘッド（留分）を冷却し凝縮させると、凝縮液の分液効率が悪く、下相と上相とに分液したとしても分液面が不安定となり安定して運転できない。そのため、製造装置の連続的な運転に支障を来す場合がある。

[0011] 特表2009-501129号公報（特許文献6）には、メタノールのカルボニル化により生成した反応混合物を触媒分離塔で、触媒流分と酢酸流分とに分離し、この酢酸流分を第1の蒸留塔で、ヨウ化メチル、酢酸メチル及び水の一部を含む第1のオーバーヘッドと、水及びプロピオン酸の一部を含む第1の高沸点流分とに分離するとともに、サイドカットにより前記酢酸を

含む第1の側流を留出させ、この第1の側流を第2の蒸留塔に供給して、サイドカットにより前記酢酸を含む第2の側流を留出させて回収する酢酸の製造方法が開示されている。この文献には、第1の蒸留塔に、水；又は水と、メタノール及び酢酸メチルから選択された少なくとも一種の第1の成分(A)とを供給する方法、又は前記第1の成分(A)を、第1の側流をサイドカットする第1の側流口よりも下方から第1の蒸留塔に供給する方法により、蒸留塔内でヨウ化水素をヨウ化メチルに変換して、蒸留塔の塔頂から分離し、ヨウ化水素の濃縮を抑制して製品酢酸に含まれるハロゲン化水素濃度を低減することが記載されている。また、水を第1の蒸留塔に供給すると、蒸留塔内に水濃度が高い領域が形成され、この高濃度領域でハロゲン化水素が濃縮されるため、水とともに第1の成分(A)を供給することにより、ハロゲン化水素を効率よく低沸成分に変換できることも記載されている。

[0012] なお、この文献6の実施例には、メタノール4.9モル/hと酢酸メチル7.4モル/hと水21.1モル/hの割合で蒸留塔(30段)の27段に添加した例(実施例3及び4)、メタノールを蒸留塔(50段)の43段に添加した例(比較例2)が記載されている。

[0013] しかし、この方法では、供給液中の酢酸メチル濃度が高いだけでなく、蒸留塔により酢酸メチルがさらに濃縮されるとともに、メタノールの供給により酢酸メチルが副生するため、蒸留塔の塔頂からのオーバーヘッド留分(気相成分)中の酢酸メチル濃度がさらに高くなる。そのため、蒸留塔の塔頂からの留分を冷却しても、凝縮液を水相(主に水及びアセトアルデヒドなどを含む上相)と有機相(主にヨウ化メチルなどを含む下相)とに分液できない。また、仮に凝縮液が分液したとしても、軽質相と重質相との比重差が小さくなり、混相状態となって、蒸留塔を安定して運転できない。特に、工業的なプロセスでは、反応系での一酸化炭素の急激な膨張、フラッシュ蒸留工程での流量及び圧力変動などに伴って水相と有機相との界面が変動するため、水相と有機相とを明瞭に分液できず、プロセス装置を連続的に運転できない。さらに、混合液の仕込段よりも下から塔内へメタノールや酢酸メチルを仕

込むと、無意味な蒸留塔の塔径が大きくなるため、経済性が低下する。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開平6－40999号公報（段落[0043]）

特許文献2：特開昭52－23016号公報（特許請求の範囲、第5頁右下欄、第7頁左下欄～右下欄）

特許文献3：特許第4489487号公報（特許請求の範囲）

特許文献4：英国特許第1350726号明細書（第2頁66行～76行）

特許文献5：特開2006－160645号公報（特許請求の範囲、段落[0036]）

特許文献6：特表2009－501129号公報（特許請求の範囲、段落[0043][0085]、実施例3及び4、比較例2）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 従って、本発明の目的は、ヨウ化水素の濃縮を抑制しつつ、蒸留塔からの低沸流分（オーバーヘッド）の分液性を向上できる酢酸の製造方法、及び前記低沸流分（オーバーヘッド）の分液性の改善方法を提供することにある。

[0016] 本発明の他の目的は、ヨウ化水素などの不純物の混入を有効に防止し、高品質の酢酸を製造できる方法、及び酢酸の品質を向上させる方法を提供することにある。

[0017] 本発明のさらに他の目的は、蒸留塔からの低沸流分（オーバーヘッド）を冷却して凝縮することにより、水相と有機相とに効率よく分液でき、製造装置を安定して連続的に運転するのに有用な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

[0018] 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、濃度5重量%以下の有効量の水と濃度9重量%以下の有効量の酢酸メチルとを含む低減剤

(ヨウ化水素低減剤)を蒸留塔に供給して蒸留すると、(1)揮発成分の蒸留塔への仕込み部位(供給部位)よりも上方で、水濃度が高い領域が形成され、この高濃度領域で酢酸メチルとヨウ化水素とを有効に反応させて、有機相に対して混和性の高いヨウ化メチル(低沸点成分)と、水相に対して混和性が高く、しかもヨウ化メチルとの沸点差の大きな酢酸(メタノールとヨウ化水素との反応により生成する水よりも沸点差の大きな酢酸)とを生成できること、(2)低沸流分(オーバーヘッド)が酢酸メチルを所定の割合で含むため、蒸留塔からの低沸流分(オーバーヘッド)を冷却して凝縮すると、凝縮液を、ヨウ化メチルを含む有機相と、酢酸を含む水相とに明瞭にかつ効率よく分液でき、蒸留塔からの低沸流分(オーバーヘッド)の分液性を大きく改善できることを見だし、本発明を完成した。

[0019] すなわち、本発明の方法では、ヨウ化水素、水、ヨウ化メチル、酢酸及び酢酸メチルを含む混合物を蒸留し、この混合物から低沸点成分を含むオーバーヘッドを分離し、このオーバーヘッドを凝縮させて分液し、酢酸を製造する。この方法では、濃度5重量%以下の有効量の水と濃度9重量%以下の有効量の酢酸メチル(濃度0.5~9重量%の酢酸メチル)とを含む混合物を蒸留し、ヨウ化メチルを含むオーバーヘッド(留分)と、酢酸を含むサイドカット流又は缶出流とに分離し、酢酸を製造する。

[0020] 前記混合物は、酢酸メチル濃度0.07~1.2モル/L、及び水濃度0.28~2.8モル/Lを含み、連続的に蒸留してもよい。前記混合物の水含有量は、0.5~4.5重量%(例えば、1~4.3重量%)程度であってもよく、酢酸メチル含有量は、0.5~8重量%(例えば、0.5~7.5重量%や、0.8~7.5重量%)程度であってもよい。混合物は、さらにジメチルエーテルを含んでいてもよい。ジメチルエーテルの濃度は0.15~3重量%程度であってもよい。

[0021] 前記混合物は、蒸留塔の高さ方向の中間位置又はこの中間位置よりも下方の位置から蒸留塔に供給してもよい。また、混合物を蒸留塔に供給する位置よりも上方の蒸留塔内で水濃度の高い領域を形成し、この高い水濃度領域で

ヨウ化水素と酢酸メチルとを反応させてヨウ化メチルと酢酸とを生成させ、生成したヨウ化メチルをオーバーヘッドとして留出させてもよい。

[0022] 本発明の方法は、水の存在下、周期表第8族金属触媒（ロジウム触媒、イリジウム触媒など）、イオン性ヨウ化物（例えば、ヨウ化リチウムなど）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、反応生成物をフラッシュ蒸留して低揮発相成分と揮発相成分とに分離し、混合物としてのこの揮発相成分を蒸留してヨウ化メチルを含むオーバーヘッドと、酢酸を含むサイドカット流又は缶出流（又はサイドカット流と缶出流（底部流））とに分離し、このオーバーヘッドを凝縮させて水相と有機相とに分液し、酢酸を製造する方法を含む。この方法では、凝縮液又は液体の形態での換算で、揮発相成分の蒸留雰囲気中の水濃度を有効量であって5重量%以下、酢酸メチル濃度を0.5～9重量%に調整して蒸留し、酢酸を製造する。

[0023] なお、混合物（揮発相成分）に、又は混合物（揮発相成分）の蒸留雰囲気中に、酢酸メチル、メタノール、ジメチルエーテルから選択された少なくとも一種と、必要により水とを添加（又は補給）して、水及び酢酸メチル濃度を調整し、水及び酢酸メチル濃度が調整された揮発相成分を蒸留してもよい。また、揮発相成分の蒸留雰囲気を、当該揮発相成分の供給部と同じ位置の高さ、又はこの供給部より上方部に形成してもよい。

[0024] また、混合物中のヨウ化水素濃度は100～10000ppm程度であってもよく、このような混合物を蒸留し、酢酸を含むサイドカット流を分離してもよい。サイドカット流中のヨウ化水素濃度は1～350ppm程度であってもよい。

[0025] さらに、オーバーヘッドの凝縮により水相と有機相とに効率よく分液するため、分液した下相（有機相又は重質相）中の酢酸メチル濃度は1～15重量%程度であってもよく、上相（水相又は軽質相）中の酢酸メチル濃度は0.4～8重量%程度であってもよい。

[0026] 本発明は、ヨウ化水素、水、ヨウ化メチル、酢酸及び酢酸メチルを含む混

合物を蒸留し、この混合物から低沸点成分を含むオーバーヘッドを分離し、このオーバーヘッドを凝縮させ、この凝縮液を分液する方法も包含する。この方法では、濃度 5 重量%以下の有効量の水と濃度 0.5～9 重量%の酢酸メチルを含む混合物を蒸留し、オーバーヘッド及びサイドカット流中のヨウ化水素濃度を低減するとともに、前記オーバーヘッドの凝縮により凝縮液の分液性を改善する。この方法では、混合物中の酢酸メチル濃度を 0.5～8 重量%に調整し（又は 0.4～8 重量%の範囲内で増加させ）、オーバーヘッド及びサイドカット流中のヨウ化水素濃度を低減してもよい。さらに、分液した下相（有機相又は重質相）中のヨウ化メチル濃度を 76～98 重量%、酢酸メチル濃度を 1～15 重量%（但し、下相（有機相又は重質相）中の成分の合計は 100 重量%である）、上相（水相又は軽質相）中の水濃度を 50～90 重量%、酢酸メチル濃度を 0.4～8 重量%（但し、上相（水相又は軽質相）中の成分の合計は 100 重量%である）にコントロールし、凝縮液の分液性を改善してもよい。

[0027] 本発明は、ヨウ化水素、水、ヨウ化メチル、酢酸及び酢酸メチルを含む混合物を蒸留して酢酸を製造するための製造装置も含む。この装置は、水及び／又は酢酸メチルを供給して前記混合物中の水濃度を有効量以上であって 5 重量%以下、酢酸メチル濃度を 0.5～9 重量%に調整するためのコントローラを備えており、水濃度及び酢酸メチル濃度が調整された混合物を蒸留し、ヨウ化メチルを含むオーバーヘッドと、酢酸を含むサイドカット流又は缶出流とに分離するための蒸留塔と、この蒸留塔からのオーバーヘッドを冷却するための冷却ユニット（コンデンサ）と、冷却されたオーバーヘッドの凝縮液を分液するための分液ユニット（デカンタ）とを備えている。

[0028] なお、本明細書中、「混合物」とは、フラッシュ蒸留による揮発相成分と同義に用いる場合がある。また、混合物中の成分の含有量は、気相中の含有量ではなく、凝縮液又は液体の形態での含有量を意味する。

発明の効果

[0029] 本発明では、特定の濃度の水及び酢酸メチルを含む混合物を蒸留して分液

するため、ヨウ化水素の濃縮（換言すれば、装置の腐食）を抑制しつつ、蒸留塔からの低沸流分（オーバーヘッド）の分液性を向上できる。また、ヨウ化水素をヨウ化メチルに変換できるとともに、水相と有機相とに分液できるため、ヨウ化水素などの不純物の混入を有効に防止し、高品質の酢酸を製造できる。さらに、蒸留塔からの低沸流分（オーバーヘッド）を冷却して凝縮することにより、水相と有機相とに効率よく分液でき、製造装置を安定して連続運転できる。そのため、本発明は酢酸の工業的製造方法として有用である。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]図1は本発明の酢酸の製造プロセスを説明するためのフロー図である。

[図2]図2は本発明の酢酸の製造プロセスの他の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

[0031] 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。

[0032] 図1に示すプロセス（又は製造装置）は、触媒又は触媒系及び水の存在下、メタノールと一酸化炭素とを連続的に反応（メタノールのカルボニル化反応）させるための反応器（反応系）1と、反応混合物（反応液）をフラッシュ蒸留して、揮発相成分と低揮発相成分とに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、前記揮発相成分を蒸留して、塔頂からの第1のオーバーヘッドと塔底からの缶出流とサイドカット流（粗酢酸流）とに分離するための第1の蒸留塔（スプリッターカラム）3と、第1のオーバーヘッドをコンデンサC3で冷却して凝縮し、水相（上相又は軽質相）と有機相（下相又は重質相）とに分液するためのデカンタ4と、第1の蒸留塔3からのサイドカット流（粗酢酸流）を蒸留し、塔頂からの第2のオーバーヘッドと、塔底からの缶出流と、側部からのサイドカット流（精製酢酸流）とに分離するための第2の蒸留塔（脱水塔又は精製塔）5と、前記コンデン

サC 4 の凝縮液（水相及び有機相）から不純物を除去するための不純物除去系（第3の蒸留塔6，水抽出塔（水抽出器）7及び第4の蒸留塔8）とを備えている。

[0033] 前記反応器1には、金属触媒（ロジウム触媒、イリジウム触媒など）と、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〕とで構成された触媒系（カルボニル化触媒系）、並びに有限量の水の存在下、メタノール（液体反応成分）と一酸化炭素（気体反応成分）とが所定速度で連続的に供給され、メタノールのカルボニル化反応が連続的に行われる。なお、反応系は、通常、反応生成物であり反応溶媒としても機能する酢酸と、酢酸とメタノールとの反応により副生する酢酸メチルとを含んでいる。反応器1内では、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）、メタノール、酢酸などで形成される液相反応系と、未反応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、アセトアルデヒド、ヨウ化水素など）などで形成される気相系とが平衡状態を形成している。

[0034] 反応器1内の圧力（反応圧、一酸化炭素分圧、水素分圧など）を一定に保つため、塔頂からは排出ライン12を通じて蒸気を抜き出してコンデンサC1で冷却し、凝縮した液体成分（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）をリサイクルライン（又は還流ライン）13を通じて反応器1にリサイクル（又は還流）し、凝縮しなかった気体成分（一酸化炭素、水素などを含む）をオフガスとして排出している。特に、反応系は、発熱を伴う発熱反応系であるため、反応器1からの蒸気成分をコンデンサC1で冷却して反応器1へリサイクルすることにより、反応器1で発生する熱量の一部を除熱している。

[0035] 反応混合物（反応粗液）中には、酢酸、酢酸よりも沸点の低い揮発性成分〔低沸成分（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、メタノール、水、ジメチルエーテルなど）又は低沸不

純物（ヨウ化水素、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド）など」、及び酢酸よりも沸点の高い低揮発性成分〔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）又は高沸不純物（プロピオン酸、2-エチルクロトンアルデヒドなどのアルデヒド縮合物、ヨウ化ヘキシル、ヨウ化デシルなどのヨウ化 C_{6-12} アルキルなどの副反応生成物など）など〕が含まれる。

[0036] そこで、反応混合物（反応混合物の一部）を、供給ライン11を通じて反応器1からフラッシャー又は蒸発槽（フラッシュ蒸発槽、フラッシュ蒸留塔）2に連続的に供給してフラッシュ蒸留し、フラッシュ蒸発槽2の塔頂部又は上段部からの揮発相成分（主に、生成した酢酸、メタノール、酢酸メチル、ヨウ化メチル、水、プロピオン酸、アセトアルデヒド、副生したヨウ化水素などを含む低沸点留分）と、低揮発相成分（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（高沸成分）を含む高沸点留分）とに分離する。

[0037] 低揮発相成分（触媒液又は缶出液）は、リサイクルライン21を通じて反応器1にリサイクルしてもよいが、この例では、蒸発槽2の底部からのリサイクルライン21を通じて低揮発相成分（触媒液又は缶出液）を連続的に抜き出して熱交換器（コンデンサC6）で除熱又は冷却し、冷却された低揮発相成分（触媒液）を反応器1にリサイクルしている。そのため、反応器1の温度コントロールが容易である。なお、前記低揮発相成分（触媒液）は、通常、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、酢酸メチルなどを含んでいる。

[0038] 一方、蒸発槽2からの揮発相成分（又は揮発相）の一部は、供給ライン23を通じてコンデンサ（熱交換器）C2に導入し、揮発相成分を冷却して酢酸などを含む凝縮成分（酢酸、メタノール、酢酸メチル、ヨウ化メチル、水、プロピオン酸、アセトアルデヒド、ヨウ化水素などを含む液体成分）と非凝縮成分（一酸化炭素、水素などのガス成分）とに分離し、凝縮成分（液体成分）の一部をバッファタンク9に貯留してリサイクルライン25を通じて

反応器 1 にリサイクルし、凝縮成分（液体成分）の余部をライン 26 を通じてデカンタ 4 に供給し、非凝縮成分（ガス成分）をベントガスとして排出している。このように、フラッシュ蒸発槽 2 からの揮発相成分の一部をコンデンサ（熱交換器）C 2 で冷却し、効率的に除熱して、反応器 1 にリサイクルしているため、反応器 1 の温度コントロールが容易である。そのため、大型プラントであっても、後続の蒸留塔やコンデンサのサイズを小型化でき、省資源省エネルギー型の設備で高純度の酢酸を製造できる。特に、図 1 のプロセスでは、前記低揮発相成分（触媒液又は缶出液）と揮発相成分（又は揮発相）の一部とを冷却して反応器 1 にリサイクルするため、反応器は、必ずしも除熱又は冷却装置（ジャケットなどの外部循環冷却設備など）を備えていなくても、除熱が可能である。

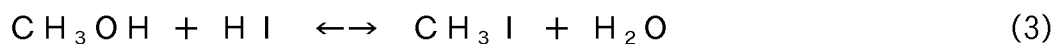
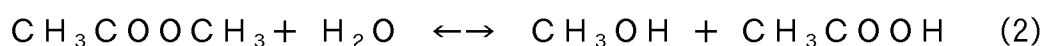
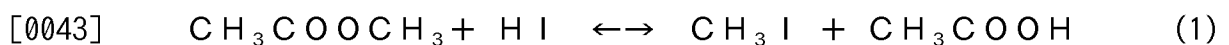
[0039] 揮発相成分（又は揮発相）は、供給ライン 22 により、棚段塔などの第 1 の蒸留塔（スプリッターカラム）3 の高さ方向の中央部よりも下部に供給され、第 1 の蒸留塔（スプリッターカラム）3 は、供給ライン 22 を通じて供給された揮発相成分（又は揮発相）の一部を蒸留し、塔頂又は塔の上段部から留出する第 1 のオーバーヘッド（ヨウ化メチル、酢酸メチル、アセトアルデヒド、水などを含む第 1 の低沸点成分）と、塔底から留出する缶出流（主に、水、酢酸、飛沫同伴などにより混入した触媒（ヨウ化リチウムなど）、プロピオン酸、ヨウ化ヘキシルなどのヨウ化 C_{6-12} アルキル、アルデヒド縮合物などの高沸不純物などの高沸点成分を含む流分）と、側部（供給ライン 22 による供給部よりも上部）からのサイドカット流（主に、酢酸を含む第 1 の液状流分（粗酢酸流分））とに分離する。この例では、サイドカット流（粗酢酸流）は供給ライン 36 を通じて第 2 の蒸留塔 5 に供給され、塔底からの缶出流はリサイクルライン 31 を通じて反応器 1 に与えられている。なお、塔底からの缶出流の一部又は全部は、ライン（図示せず）を通じて、蒸発槽 2 にリサイクルしてもよい。

[0040] 一方、第 1 のオーバーヘッドは、導入ライン 32 を通じてコンデンサ C 3 に導入され、冷却して凝縮され、凝縮成分（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凝縮液)を導入ライン33を通じてデカンタ4に供給し、非凝縮成分(主に一酸化炭素、水素などを含むガス成分)をベントガスとして排出している。

[0041] そして、蒸留塔3の腐食を抑制するとともに、デカンタ4での凝縮液の分液性を改善するため、供給ライン22を通じて蒸留塔3に供給される揮発成分は、凝縮液又は液体換算で、水5重量%以下(例えば、1~3重量%)及び酢酸メチル0.5~9重量%(例えば、3~5重量%)を含んでいる。この例では、供給ライン22には、水補給ライン34aと酢酸メチル補給ライン35aとが接続され、蒸留塔3内での水及び酢酸メチルの濃度(前記揮発成分中の濃度)を調整している。

[0042] より詳細には、揮発成分中の水の濃度が低濃度であるため、第1の蒸留塔3内では、揮発成分の供給部よりも上方で水濃度の高い領域を形成し、この領域で水溶性の高いヨウ化水素が濃縮するものの、酢酸メチルの供給により、酢酸メチルとヨウ化水素との反応を優位に進行させて、下記平衡反応(1)を右方向にシフトさせて有用なヨウ化メチルと酢酸とを生成できる。さらに、水及び/又は酢酸メチルの供給により、下記平衡反応(2)を右方向にシフトさせてメタノールと酢酸とを生成でき、生成したメタノールとヨウ化水素との下記反応(3)により、有用なヨウ化メチルと水が生成できる。すなわち、最終的には、ヨウ化水素の副生(平衡反応(3)において左側へのシフト反応)を抑制しつつ、有機相に親和性が高く、低沸点のヨウ化メチルと、水に対する親和性が高く、高沸点の酢酸と水とが生成する。そのため、ヨウ化メチルと酢酸及び水とを蒸留により有効に分離できるとともに、後述するように、デカンタ4で主にヨウ化メチルを含む有機相と主に水及び酢酸を含む水相とに効率よく分液できる。



さらに、通常、第1の蒸留塔3への凝縮液(還流液)の還流部位が第1の

蒸留塔 3 の上部に位置し、かつ第 1 の蒸留塔 3 内に水濃度分布（水濃度約 5 %を含む水濃度分布）が生じるため、デカンタ 4 からの還流ライン 4 2 により凝縮液（還流液）が第 1 の蒸留塔 3 に供給される供給部は、水濃度及びヨウ化水素濃度の高い領域よりも上方に位置している。すなわち、前記揮発成分の供給部と還流液の供給部との間に水濃度及びヨウ化水素濃度の高い領域が形成される。また、蒸留塔 3 の頭頂部の水濃度が 5 重量%未満の場合は、ヨウ化水素濃度の高い領域は形成されない。そのため、凝縮液（還流液）中の水やヨウ化メチルなどにより、水濃度及びヨウ化水素濃度の高い領域で、ヨウ化水素が副生するのを有効に防止できる。

[0044] さらに、低沸点で未反応のヨウ化水素が、蒸留塔 3 からの低沸流分（オーバーヘッド）に混入したとしても、コンデンサ C 3 により低沸流分（オーバーヘッド）を凝縮させることにより未反応ヨウ化水素をデカンタ 4 の水相に濃縮でき、サイドカット流の粗酢酸流にヨウ化水素が混入するのを抑制できる。

[0045] なお、水補給ライン 3 4 a 及び酢酸メチル補給ライン 3 5 a からの水及び／又は酢酸メチルの供給量は、前記コンデンサ C 2 で凝縮された凝縮液又はライン 2 2 又は 2 3 の揮発相成分（又は揮発相）、特に水及び酢酸メチル濃度を分析し、この分析結果と揮発相成分（又は揮発相）の流量とに基づいて算出でき、算出された水及び酢酸メチルの供給量（流量）をライン 3 4 a 及びライン 3 5 a に供給し、水及び酢酸メチルの濃度を所定の濃度に調整できる。

[0046] コンデンサ C 3 で凝縮した凝縮液の一部は、リサイクルライン 4 1 を通じて反応器 1 にリサイクルし、凝縮液分の一部は、還流ライン 4 2 を通じて第 1 の蒸留塔 3 にリサイクルして還流している。より詳細には、コンデンサ C 3 で冷却して凝縮した第 1 のオーバーヘッドの凝縮液は、デカンタ 4 内で、水、酢酸、酢酸メチル、ヨウ化水素及びアセトアルデヒドなどを含む水相（上相又は軽質相）と、ヨウ化メチル、酢酸メチルなどを含む有機相（下相又は重質相）とに分液し、水相（上相）を還流ライン 4 2 により第 1 の蒸留塔

3に供給して還流し、有機相（下相）をリサイクルライン41により反応器1へリサイクルしている。

[0047] なお、前記凝縮液の分液性には酢酸メチル濃度が大きく関与している。すなわち、酢酸メチルは水相及び有機相のいずれにも混和する。そのため、酢酸メチル濃度が多いと、前記凝縮液が分液することなく均一液（又は均質液）を形成する場合がある。このような均一又は均質系の凝縮液を形成すると、有用なヨウ化メチルを触媒系として再利用できず、酢酸などを分離して回収するにはさらに精製手段が必要となる。これに対して、本願発明では、前記のように、所定濃度の水及び酢酸メチルを含む揮発相成分（蒸留系）を第1の蒸留塔3で蒸留して凝縮するため、水相と有機相とに明瞭に分液でき、有用成分の回収又は再利用、不純物成分の分離除去を有利に行うことができる。

[0048] 第1の蒸留塔3からのサイドカット流（粗酢酸流）は、供給ライン36により第2の蒸留塔（脱水塔又は精製塔）5に供給されて蒸留され、塔頂からライン52を通じて留出する第2のオーバーヘッド（水などの低沸成分を含む第2の低沸点成分）と、塔底からライン51を通じて留出する缶出流（水、プロピオン酸などの高沸点カルボン酸、ヨウ化ヘキシルなどのヨウ化 C_{6-12} アルキル、アルデヒド縮合物などを含む高沸成分（高沸不純物））と、側部（塔底と供給ライン36による供給部との間）からライン55を通じて留出するサイドカット流（酢酸を含む第2の液状流分（精製した高純度の酢酸流））とに分離している。

[0049] 第2のオーバーヘッド（低沸点留分）は、排出ライン52を通じてコンデンサC4に与えられ、冷却して凝縮され、凝縮した凝縮液（主に水を含む凝縮液）は、還流ライン53を通じて第2の蒸留塔5に供給して還流するとともに、リサイクルライン54を通じて反応器1へリサイクルし、凝縮しなかった気体成分（ガス）はオフガスとして排出している。

[0050] さらに、図1に示すプロセスでは、ヨウ化水素、アセトアルデヒドなどの不純物を分離除去している。すなわち、前記デカンタ4で凝縮された凝縮液

(水相及び有機相の一部)を、ライン43及び／又はライン44を通じて第3の蒸留塔6に供給し、塔頂からの第3のオーバーヘッド(ヨウ化水素、アセトアルデヒド、ヨウ化メチル、水などを含む低沸流分)と、塔底からの缶出流(水、酢酸などを含む高沸流分)とに分離している。第3のオーバーヘッドは、排出ライン62を通じてコンデンサC5に供給され、冷却・凝縮され、主にアセトアルデヒドを含む凝縮液は還流ライン63を通じて第3の蒸留塔6に戻されて還流され、非凝縮成分(ガス成分)はオフガスとして排出される。また、缶出液はリサイクルライン61, 90を通じて反応器へリサイクルされる。

[0051] さらに、コンデンサC5での凝縮液は、ライン64を通じて、抽出器7へ供給され、この抽出器では、水供給ライン82からの水を利用して水溶性成分(アセトアルデヒドなど)を抽出し、水抽出された抽出相(主にアセトアルデヒドを含む水相又は上相)と有機相(主にヨウ化メチルを含む下相又はラフィネート)とに分離し、抽出相(水相)を、ライン74を通じて第4の蒸留塔8に供給し、塔頂からの低沸流分(主にアセトアルデヒドなどを含む留分)と、塔底からの缶出流分(主に水を含む留分)とに分離している。また、抽出器7での有機相(ラフィネート)はライン71, 72を通じて前記第3の蒸留塔6に供給されるとともに、リサイクルライン73, 90を通じて反応器1へリサイクルしている。また、第4の蒸留塔8の缶出流分を、ライン81を経て前記水供給ライン82と合流させ、前記抽出器7での水抽出に利用している。なお、第4の蒸留塔8の塔頂からの低沸流分(主にアセトアルデヒドを含む留分)はオフガスとして排出している。

[0052] このようなプロセス(又は製造装置)では、水供給ライン34a及び酢酸メチル供給ライン35aからの水及び／又は酢酸メチルを供給し、第1の蒸留塔3内の蒸留系での水濃度を5重量%以下(例えば、1~3重量%)及び酢酸メチル濃度を0.5~9重量%(例えば、3~5重量%)に調整しているため、第1の蒸留塔3内の所定域でヨウ化水素濃度の高い領域を形成でき、揮発相成分中の沸点の低い酢酸メチル(及びメタノール)の上昇流により

、ヨウ化水素と酢酸メチル（及びメタノール）とを接触させ、ヨウ化水素をヨウ化メチルに転換でき、酢酸と水とを副生できる。さらに、デカンタ４では、酢酸メチルの含有量を低減できるため、主に酢酸、酢酸メチル及びヨウ化水素を含む水相と、主にヨウ化メチル及び酢酸メチルを含む有機相とに分液でき、分液効率を高めることができる。そのため、第１の蒸留塔３のサイドカット流（粗酢酸流）にヨウ化水素が混入するのを抑制でき、第２の蒸留塔５での負荷を軽減できるとともに、第１及び第２の蒸留塔３，５の腐食を抑制できる。

[0053] 図２は本発明の酢酸の製造方法（又は製造装置）の他の例を示すフロー図である。なお、図１と実質的に同じ要素には同じ符号を付して説明する。

[0054] この例では、フラッシュ蒸発槽２からの揮発相成分を凝縮し、凝縮液をデカンタ４に供給していない点、デカンタ４の凝縮液からさらに不純物を除去するための分離プロセス（第３の蒸留塔、水抽出器、第４の蒸留塔）を図示していない点、各コンデンサＣ１～Ｃ４からのオフガスをスクラバーシステムで処理している点、第２の蒸留塔５では添加したアルカリ成分によりヨウ化水素をさらに除去している点を除いて、図１に示すプロセスと基本的に同じプロセスで酢酸を製造している。

[0055] より詳細には、反応器１からの排出ライン１２を通じて蒸気を抜き出してコンデンサＣ１で冷却し、凝縮した液体成分は還流ライン１３を通じて反応器１に戻して還流し、非凝縮成分（気体成分）は排出ライン１４を通じてスクラバーシステム９２に与えている。また、反応器１からの供給ライン１１を通じて反応混合物をフラッシュ蒸発槽２に供給してフラッシュ蒸留し、揮発相成分の一部を、供給ライン２２を通じて第１の蒸留塔３に供給するとともに、揮発相成分の一部を、供給ライン２３を通じてコンデンサＣ２で冷却・凝縮し、凝縮液をリサイクルライン２５を通じて反応器１へリサイクルし、非凝縮成分（気体成分）を排出ライン２７を通じて前記スクラバーシステム９２に供給している。なお、この例では、第１の蒸留塔３に対する供給ライン２２の接続位置（供給部）は、第１の蒸留塔３の底部と中間部との間に

位置している。

[0056] また、第1の蒸留塔3では、フラッシュ蒸発槽2からの揮発相成分を蒸留し、塔頂から第1のオーバーヘッドを流出させ、塔底から缶出流を流出させ、側部からサイドカット流（粗酢酸流）を生成させている。このサイドカット流は、第1の蒸留塔3に対する供給ライン22の接続位置（供給部）よりも上方に位置する部位から取り出している。前記第1のオーバーヘッドは、導入ライン32によりコンデンサC3に導入し、冷却して凝縮し、凝縮成分（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凝縮液）を導入ライン33を通じてデカンタ4に供給し、非凝縮成分（主に一酸化炭素、水素などを含むガス成分）を排出ライン38により前記スクラバーシステム92に供給している。缶出流の一部はライン37を通じてフラッシュ蒸発槽2に戻し、缶出流の一部はリサイクルライン31を通じて反応器1へリサイクルしている。なお、缶出流の全部を、ライン37を通じてフラッシュ蒸発槽2に戻してもよい。デカンタ4の凝縮液（この例では、水相）は還流ライン42により第1の蒸留塔3に戻して還流し、デカンタ4の凝縮液（この例では、有機相）はリサイクルライン41を通じて反応器1へリサイクルしている。

[0057] さらに、第1の蒸留塔3のサイドカット流を供給ライン36により第2の蒸留塔（脱水塔又は精製塔）5に供給し、第2の蒸留塔5での蒸留により、塔頂からライン52を通じて留出する第2のオーバーヘッドと、塔底からライン51を通じて留出する缶出流と、側部からライン55を通じて留出するサイドカット流（高純度の酢酸流）とに分離している。第2のオーバーヘッド（低沸点留分）は、排出ライン52を通じてコンデンサC4で冷却して凝縮し、凝縮した凝縮液（主に水を含む凝縮液）の一部は、還流ライン53を通じて第2の蒸留塔5に戻されて還流するとともに、凝縮した凝縮液の一部は、リサイクルライン91を通じて反応器1へリサイクルしている。また、非凝縮成分（気体成分）は排出ライン56を通じて前記スクラバーシステム92に供給している。

[0058] スクラバーシステム 92 では、有用成分（ヨウ化メチル、酢酸など）を回収して反応器 1 へリサイクルするとともに、P S A（圧力変動吸着、pressure swing adsorption）法などを利用して一酸化炭素を精製し、反応器 1 へリサイクルしている。

[0059] そして、前記揮発相成分を第 1 の蒸留塔 3 に供給するための供給ライン 22 には、水及び／又は酢酸メチルを供給するための補給ライン 34 b が接続されている。この補給ライン 34 b から水及び／又は酢酸メチルを補給し、第 1 の蒸留塔 3 内に供給する供給液の水濃度及び酢酸メチル濃度を所定の範囲（例えば、水 1 ～ 3 重量％及び酢酸メチル 3 ～ 5 重量％）に維持することにより、水濃度の高い領域を形成し、この領域でヨウ化水素を濃縮して酢酸メチルとの反応によりヨウ化水素をヨウ化メチルに転換し、第 1 の蒸留塔 3 の腐食を防止できる。なお、ヨウ化水素は水濃度 5 重量％付近で濃縮するため、このような水濃度領域が蒸留塔内で形成されなければ（例えば、仕込みの水濃度が低く、蒸留塔の塔頂での水濃度が 5 重量％未満となる場合）、ヨウ化水素を濃縮できなくなる。しかし、蒸留塔内に平衡反応により依然として存在するヨウ化水素を酢酸メチルによってヨウ化メチルに変換できる。そのため、水濃度が 5 重量％程度の領域が形成されない場合でも、腐食を抑制できる。また、酢酸メチルとの反応により、ヨウ化メチル、酢酸及び水を生成させ、デカンタ 4 での水相（軽質相）と有機相（重質相）との分液性を向上できる。

[0060] なお、図 2 に示すように、供給ライン 22 に代えて第 1 の蒸留塔 3 に、酢酸メチル、メタノール及びジメチルエーテルから選択された少なくとも一種と、必要により水とを供給するための補給ライン 35 b を接続し、この補給ライン 35 b を利用して、酢酸メチル、メタノール及びジメチルエーテルから選択された少なくとも一種と、必要により水とを補給し、第 1 の蒸留塔 3 内での水及び酢酸メチル濃度を所定の濃度（第 1 の蒸留塔 3 へ供給する混合物中の水及び酢酸メチルの所定の濃度に相当する濃度）に維持してもよい。この例では、第 1 の蒸留塔 3 に接続された補給ライン 35 b は、揮発相成分

の供給部とほぼ同じ高さ又はその上方部に位置している。

[0061] さらに、第2の蒸留塔5への供給ライン36及び／又は第2の蒸留塔5には、アルカリ成分を添加するための添加ライン57a及び／又は57bが接続されており、この添加ラインからアルカリ成分（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ水溶液）を添加することにより、ヨウ化水素をアルカリヨウ化物に転換し、ヨウ化水素を除去している。

[0062] このようなプロセス（又は製造装置）では、第1の蒸留塔3でヨウ化水素をヨウ化メチルに変換して除去できるだけでなく、第2の蒸留塔5でもアルカリ成分によりヨウ化水素を除去できるため、高純度の酢酸を製造できる。

[0063] 以下にメタノールのカルボニル化による酢酸の製造工程及び装置について詳細に説明する。

[0064] [メタノールのカルボニル化反応]

反応工程（カルボニル化反応工程）では、水の存在下、触媒系（周期表第8族金属触媒、助触媒および促進剤）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、メタノールを連続的にカルボニル化する。

[0065] 周期表第8族金属触媒としては、例えば、ロジウム触媒、イリジウム触媒など（特に、ロジウム触媒）が例示できる。触媒は、ハロゲン化物（ヨウ化物など）、カルボン酸塩（酢酸塩など）、無機酸塩、錯体（特に、反応液中で可溶な形態、例えば、錯体）の形態で使用できる。このようなロジウム触媒としては、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例示できる。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。金属触媒の濃度は、例えば、反応器内の液相全体に対して10～5000ppm（重量基準、以下同じ）、特に200～3000ppm（例えば、500～1500ppm）程度である。

[0066] 助触媒又は促進剤としては、イオン性ヨウ化物又はヨウ化金属が使用され、低水分下でのロジウム触媒の安定化と副反応抑制のために有用である。イオン性ヨウ化物（又はヨウ化金属）は、反応液中で、ヨウ素イオンを発生可

能であればよく、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、ヨウ化カリウムなど）などが挙げられる。なお、ヨウ化アルカリ金属（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。これらの助触媒は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。これらの助触媒のうちヨウ化リチウムが好ましい。反応器の液相系（反応液）での助触媒（ヨウ化金属など）の濃度は、液相全体に対して、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。

[0067] 前記促進剤としては、ヨウ化メチルが利用される。反応器の液相系（反応液）でのヨウ化メチルの濃度は、液相全体に対して、例えば、1～20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、8～14重量%）程度である。

[0068] 反応混合液は、通常、酢酸とメタノールとの反応により生成した酢酸メチルを含んでいる。酢酸メチルの含有割合は、反応混合液全体の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%）程度の割合であってもよい。

[0069] 反応は溶媒の非存在下で行ってもよいが、通常、溶媒の存在下で行われる。反応溶媒としては、通常、生成物である酢酸を用いる場合が多い。

[0070] 反応系の水濃度は、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、0.1～8重量%）、さらに好ましくは0.1～5重量%（例えば、0.5～3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。

[0071] 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。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、前記反応器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。反応系の水素分圧は、絶対圧力で、例えば、0.5～250kPa、好ましくは1～200

kPa、さらに好ましくは5～150kPa（例えば、10～100kPa）程度であってもよい。

[0072] 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。

[0073] 反応系における酢酸の空時収量は、例えば、5～50mol/Lh、好ましくは8～40mol/Lh、さらに好ましくは10～30mol/Lh程度であってもよい。

[0074] なお、反応器1には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、反応器の圧力を調整するため、反応器から蒸気成分（ベントガス）を抜き出してもよく、ベントガスは、前記のように必要によりスクラバーシステムなどに与え、吸収処理などにより有用成分（ヨウ化メチル、酢酸など）を回収又は分離し、反応器1にリサイクルしてもよく、一酸化炭素などの有用なガス成分を分離して、反応器1にリサイクルしてもよい。また、反応器からの蒸気成分（ベントガス）は、反応熱の一部を除熱するために、コンデンサや熱交換器などにより冷却して凝縮処理してもよい。前記蒸気成分を、凝縮成分（酢酸、酢酸メチル、ヨウ化メチル、アセトアルデヒド、水などを含む凝縮液）と非凝縮成分（一酸化炭素、水素などを含む気体成分）とに分離し、凝縮成分を反応器にリサイクルし、発熱反応系である前記反応系の反応温度をコントロールしてもよい。また、前記反応器1は、反応温度を制御するための除熱ユニット又は冷却ユニット（ジャケットなど）などを備えていてもよいが、反応器は、必ずしも除熱又は冷却装置を備えていなくてもよい。なお、非凝縮成分は、必要により反応器1にリサイクルしてもよい。

[0075] [フラッシュ蒸発]

フラッシュ蒸発工程（蒸発槽）では、前記反応器からフラッシャー（蒸発槽、フラッシュ蒸留塔）に連続的に供給された反応混合物を、酢酸およびヨウ化メチルを含む揮発相成分（低沸点成分、蒸気成分）と、高沸点触媒成分

（金属触媒成分、例えば、金属触媒及びヨウ化金属）を含む低揮発相成分（高沸点成分、液体成分）とに分離する。揮発相成分（低沸点成分、蒸気成分）は前記混合物に相当する。

[0076] フラッシュ蒸留には、通常、フラッシュ蒸留塔を利用できる。フラッシュ蒸発工程は、単一の工程で又は複数の工程を組み合わせで構成してもよい。フラッシュ蒸発工程では、反応混合物を加熱する恒温フラッシュにより、又は加熱することなく断熱フラッシュにより、蒸気成分と液体成分とに分離してもよく、これらのフラッシュ条件を組み合わせで、反応混合物を分離してもよい。フラッシュ蒸留は、例えば、反応混合物の温度80～200℃程度で、圧力（絶対圧力）50～1000 kPa（例えば、100～1000 kPa）、好ましくは100～500 kPa、さらに好ましくは100～300 kPa程度で行うことができる。なお、フラッシュ蒸発槽内の温度及び／又は圧力を、反応器1内の温度及び／又は圧力よりも低くすることにより、副生成物の生成をさらに抑制したり、触媒活性の低下を抑制してもよい。

[0077] また、揮発相成分の一部は、反応器にリサイクル（例えば、前記のように、コンデンサや熱交換器などにより除熱および凝縮させて反応器にリサイクル）してもよい。

[0078] 揮発相成分は、生成物である酢酸の他に、ヨウ化水素、ヨウ化メチルなどの助触媒、酢酸メチル、水、副生成物（アセトアルデヒド、アルデヒド縮合物などのアルデヒド類、プロピオン酸などの C_{3-12} アルカンカルボン酸、ヨウ化ヘキシルなどのヨウ化 C_{6-12} アルキルなど）を含んでおり、酢酸を回収するための蒸留塔（スプリッターカラム）に供給される。分離された高沸点触媒成分（低揮発相成分又は金属触媒成分）は、通常、反応系にリサイクルされる。

[0079] [第1の蒸留]

以下の例では、第1の蒸留塔で混合物を蒸留してヨウ化水素を除去する例（第1の蒸留塔による蒸留）について説明するが、混合物の水濃度及び酢酸メチル濃度を所定の濃度に調整して蒸留する限り、他の蒸留（第2又は第3

の蒸留塔などによる後続する蒸留)にも適用可能である。

[0080] 前記揮発相成分(混合物)は、ヨウ化水素、水、ヨウ化メチル、酢酸及び酢酸メチルを含んでいる。混合物中の水含有量は、蒸留塔内で水濃度の高い領域を形成するのに有効な有効量以上であって5重量%以下であればよい。水含有量が5重量%を越えると、ヨウ化水素の濃縮域が混合物(揮発相成分)を蒸留塔に供給する位置よりも下方向にシフトし、ヨウ化水素を有効に除去できなくなる。蒸留塔内で水濃度の高い領域が塔頂方向にシフトし、ヨウ化水素を有効に除去できなくなる。本発明では、仕込み混合物中の水濃度を5重量%以下とすることにより、供給位置よりも上方にヨウ化水素濃度の濃縮域を形成することができ、混合物中の酢酸メチル(供給位置よりも上方で濃縮する)により、ヨウ化水素を効果的に除去して腐食を抑制できる。また、蒸留塔内にヨウ化水素の濃縮域が形成されなくても、平衡反応により蒸留塔内に存在するヨウ化水素を酢酸メチルで変換し、腐食を防止できる。

[0081] 混合物中の水含有量は、通常、0.5～4.5重量%(例えば、1～4.3重量%)、好ましくは1.2～4重量%(例えば、1.5～3.5重量%)程度であってもよい。本発明では、混合物(揮発相成分)を蒸留塔に供給する位置よりも上方の蒸留塔内で水濃度の高い領域を形成できる。そのため、この高い水濃度領域でヨウ化水素と酢酸メチル(及び混合物中のメタノール及び副生するメタノール)とを反応させてヨウ化メチルと酢酸とを生成できる。

[0082] 混合物中の酢酸メチル濃度は、蒸留塔内でヨウ化水素をヨウ化メチルに転換するための有効量以上であって9重量%以下(0.5～9重量%)の範囲で選択できる。酢酸メチル濃度が9重量%を越えると、オーバーヘッドの凝縮液の分液性が損なわれる。混合物中の酢酸メチル濃度は、通常、0.5～8重量%(例えば、0.5～7.5重量%)、好ましくは0.7～6.5重量%(例えば、1～5.5重量%)、さらに好ましくは1.5～5重量%(例えば、2～4.5重量%)程度であってもよく、0.5～7.2重量%程度であってもよい。代表的な混合物は、水1～4.3重量%(例えば、1.

3～3.7重量%)程度及び酢酸メチル0.5～7.5重量%(例えば、0.8～7.5重量%)、好ましくは1.2～5重量%(例えば、1.7～4.5重量%)程度を含んでいる。

[0083] 混合物のヨウ化メチル含有量は、例えば、25～50重量%(例えば、27～48重量%)、好ましくは30～45重量%(例えば、32～43重量%)、さらに好ましくは35～40重量%(例えば、36～39重量%)程度であってもよい。

[0084] なお、連続的に蒸留する場合、混合物中の酢酸メチル濃度は、通常、0.07～1.2モル/L(0.5～9重量%)、好ましくは0.1～1.0モル/L、さらに好ましくは0.3～0.8モル/L程度であってもよい。また、混合物中の水の濃度は、0.28～2.8モル/L(0.5～5重量%)、好ましくは0.56～2.5モル/L(1～4.5重量%)、さらに好ましくは0.83～2.2モル/L(1.5～4重量%)程度であってもよい。

[0085] 本発明ではヨウ化水素を効率よく除去できるため、混合物のヨウ化水素含有量は特に制限されず、例えば、10～30000ppm程度であってもよいが、メタノールカルボニル化反応により生成する混合物(揮発相成分)中のヨウ化水素の含有量は、重量基準で、100～10000ppm、好ましくは200～7500ppm、さらに好ましくは300～6000ppm(例えば、500～5000ppm)程度であってもよい。また、混合物の酢酸含有量は特に制限されず、例えば、30～70重量%(例えば、35～75重量%)、好ましくは40～65重量%(例えば、45～62重量%)、さらに好ましくは50～60重量%(例えば、54～58重量%)程度であってもよい。

[0086] 混合物(揮発相成分)は、さらにジメチルエーテルを含んでいてもよい。ジメチルエーテルの濃度は、例えば、0.15～3重量%の範囲で選択でき、通常、0.15～2.5重量%(例えば、0.17～2.3重量%)、好ましくは0.2～2重量%(例えば、0.3～1.7重量%)、さらに好ま

しくは0.5～1.5重量%程度であってもよい。混合物の殆どの残余は、メタノールである場合が多い。なお、メタノールカルボニル化反応で生成する混合物（揮発相成分）は、前記のように、微量の不純物（アセトアルデヒド、アルデヒド縮合物、プロピオン酸などの高沸点カルボン酸、ヨウ化 C_{6-12} アルキルなど）を含んでいる場合が多い。

[0087] なお、混合物（揮発相成分）中の各成分の合計は100重量%である。また、混合物（揮発相成分）は気相（又は蒸留雰囲気）を形成することがあるが、上記各成分の含有量及び濃度は、液体の形態での混合物（揮発相成分）、例えば、気相混合物（気相を形成する揮発相成分）を冷却して凝縮した凝縮液（例えば、20～25℃で冷却して液化凝縮した凝縮液）中の含有量を示す。

[0088] なお、前記混合物中の水濃度及び酢酸メチル濃度は、水及び／又は酢酸メチルを供給（又は補給）して調整してもよく、所定濃度の水及び酢酸メチルを含む混合液は、水濃度及び酢酸メチル濃度を調整することなく、そのまま蒸留してもよい。また、前記混合物（揮発相成分）に、又は揮発相成分（混合物）の蒸留雰囲気（蒸留塔内の蒸留雰囲気）中に水及び／又は酢酸メチルを供給（補給又は添加）し、水濃度及び酢酸メチル濃度がそれぞれ5重量%以下及び0.5～9重量%に調整された揮発相成分を蒸留してもよい。水及び／又は酢酸メチルは、第1の蒸留塔に通じる種々のライン又は新設のラインを利用して、上記供給ライン22又は第1の蒸留塔に供給（又は補給）できる。

[0089] なお、水濃度及び酢酸メチル濃度の調整は、蒸留塔に導入される混合物（揮発相成分）中の水及び酢酸メチル濃度を分析又は検出し、この結果に基づいてコントローラ（制御ユニット）により、蒸留塔又は蒸留塔へ流体が流入するユニット又はラインで混合物の組成割合を調整することにより行うことができ、水及び／又は酢酸メチルを補給又は添加することにより行うこともできる。蒸留塔へ流体が流入するユニットとしては、蒸留塔よりも上流に位置する反応器やフラッシャー、蒸留塔へ凝縮液を供給するデカンタなどが例

示できる。

[0090] 混合物（揮発相成分）の蒸留雰囲気（蒸留塔内の蒸留雰囲気）は、蒸留塔内の適所に形成できるが、ヨウ化水素を有効に変換するためには、当該揮発相成分の供給部と同じ位置の高さ、又はこの供給部より上方部に形成するのが好ましい。

[0091] さらに、前記混合物としての揮発相成分に、又は混合物としての揮発相成分の蒸留雰囲気中に、酢酸メチル、メタノール、ジメチルエーテルから選択された少なくとも一種（メタノール源）と、必要により水とを添加し、水及び酢酸メチル濃度が調整された揮発相成分（混合物）を形成し、蒸留してもよい。酢酸メチル及び水の添加量は前記の通りである。また、メタノールの添加量は、例えば、混合物（揮発相成分）100重量部に対して、0.01～3.8重量部（例えば、0.1～3重量部）、好ましくは0.1～2.5重量部（例えば、0.2～2重量部）、さらに好ましくは0.2～1.5重量部（例えば、0.5～1.5重量部）程度であってもよい。ジメチルエーテルの添加量は、前記混合物中の濃度が前記と同様のジメチルエーテル濃度となる量であればよく、例えば、混合物（揮発相成分）100重量部に対して、0.01～2.7重量部（例えば、0.03～2重量部）、好ましくは0.05～1.5重量部（例えば、0.07～1.3重量部）、さらに好ましくは0.1～1重量部（例えば、0.2～0.8重量部）程度であってもよい。

[0092] スプリッターカラム（第1の蒸留塔）では混合物（揮発相成分）を蒸留（特に連続的に蒸留）し、ヨウ化メチル（酢酸メチル及びメタノールとの反応により生成したヨウ化メチルを含む）などの低沸点成分を含むオーバーヘッドと、酢酸を含むサイドカット流又は缶出流とに分離して、酢酸を回収する。通常、蒸留塔では、揮発相成分を、オーバーヘッド（通常、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）を蒸気として分離し、酢酸を含むサイドカット流（側流）をサイドカットにより液体として分離し、酢酸、水、プロピオン酸、飛沫同伴により混入した金属触媒成分、ハロゲン

化金属などを含む缶出流（底部液体流又は高沸点成分）を液体として分離する場合が多い。

[0093] この蒸留により、第2のオーバーヘッド及びサイドカット流中のヨウ化水素濃度を大きく低減できる。特に、ヨウ化水素濃度が大きく低減したサイドカット流（粗酢酸流）を得ることができる。サイドカット流中のヨウ化水素濃度は、例えば、1～350ppm、好ましくは2～300ppm、さらに好ましくは3～250ppm程度であってもよい。

[0094] なお、第1の蒸留塔3に対する供給ライン22の接続位置（揮発相成分の供給部）は、特に制限されず、例えば、蒸留塔の上段部、中段部、下段部のいずれであってもよい。混合物は、蒸留塔の高さ方向の中間位置又はこの中間位置よりも下方の位置から蒸留塔に供給する場合が多い。すなわち、供給ライン22の接続位置（揮発相成分の供給部）は、第1の蒸留塔3の中間部又はこの中間部よりも下方に位置している場合が多い。このような形態で混合物を供給すると、蒸留塔内の中間部又は中間部よりも上方であって還流ライン42よりも下方に水濃度の高い領域を形成できるため、ヨウ化水素と酢酸メチル（及びメタノール）との接触効率を向上でき、ヨウ化水素の除去効率を改善できる。また、第1の蒸留塔3からのサイドカット流（粗酢酸流）は、蒸留塔の上段部、中段部、及び下段部、例えば、第1の蒸留塔3に対する供給ライン22の接続位置（供給部）と同じ高さ位置又はこの位置の上方及び下方のいずれから取り出してもよく、通常、蒸留塔の中段部又は下段部（下段部乃至中段部）、例えば、供給ライン22の接続位置（揮発相成分の供給部）よりも下方に位置する部位（例えば、塔底と供給ライン22の接続位置（供給部）よりも上方に位置する部位）から取り出す場合が多い。

[0095] また、図2に示すように、第1の蒸留塔3に接続された補給ライン35bは、前記供給ライン22からの揮発相成分の供給部と同じ高さ位置、又は揮発相成分の供給部よりも下方又は上方に位置していてもよいが、通常、揮発相成分の供給部と同じ高さ位置、又は揮発相成分の供給部よりも上方に位置している場合が多い。

[0096] なお、缶出流は、蒸留塔の塔底又は下部から除去（缶出）してもよく、金属触媒成分、酢酸などの有用成分を含んでいるため、前記のように、反応器（又は反応工程）やフラッシュ蒸発工程などにリサイクルしてもよい。また、缶出流は、バッファ機能を有する貯蔵器を介して反応系などにリサイクルしてもよい。なお、缶出流は第2の蒸留塔5に供給し、プロピオン酸などの高沸点不純物を除去してもよい。

[0097] スプリッターカラム（蒸留塔）としては、慣用の蒸留塔、例えば、棚段塔、充填塔、フラッシュ蒸留塔などが使用できるが、通常、棚段塔、充填塔などの精留塔を使用してもよい。なお、蒸留塔の材質は特に制限されず、ガラス製、金属製、セラミック製などが使用できるが、通常、金属製の蒸留塔を用いる場合が多い。

[0098] 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、蒸留塔で、アセトアルデヒドを分離するため、理論段を、10～80段、好ましくは20～60段、さらに好ましくは25～50段程度にしてもよい。さらに、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。

[0099] スプリッターカラム（蒸留塔）の蒸留温度及び圧力は、適宜選択できる。例えば、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。塔頂温度は、塔内圧力に応じて酢酸の沸点よりも低い温度（例えば、118℃未満、好ましくは117℃以下）に設定でき、塔底温度は、塔内圧力に応じて酢酸の沸点よりも高い温度（例えば、130℃以上、好ましくは135℃以上）に設定できる。

[0100] 第1の蒸留塔からのオーバーヘッドは、ヨウ化メチル、アセトアルデヒドの他、酢酸メチル、水、メタノール、酢酸、アルデヒド類又はカルボニル不

純物（クロトンアルデヒド、ブチルアルデヒドなど）、ヨウ化 C_{2-12} アルキル、 C_{3-12} アルカンカルボン酸などを含んでいる。

[0101] [凝縮及び分液]

第1の蒸留塔からのオーバーヘッドを冷却ユニット（コンデンサ）で冷却して凝縮すると、オーバーヘッドの凝縮液を分液ユニット（デカンタ）で水相（軽質相、上相）と有機相（重質相、下相）とに明瞭に分液でき、水相（軽質相）と有機相（重質相）との分離性を向上できる。

[0102] なお、前記のように、酢酸メチルは水相（軽質相）及び有機相（重質相）の双方に対して混和性を有し、酢酸メチル濃度が高くなると、分液性が低下する。そのため、分液した有機相（重質相、下相）中の酢酸メチル濃度は、0.5～15重量％（例えば、1～15重量％）、好ましくは1.5～14重量％（例えば、2～10重量％）、さらに好ましくは2～8重量％（例えば、2.5～7重量％）程度であってもよく、水相（軽質相、上相）中の酢酸メチル濃度は、0.2～8.5重量％（0.4～8重量％）、好ましくは0.5～7.5重量％（例えば、0.6～6重量％）、さらに好ましくは0.7～5重量％（例えば、0.8～4.5重量％）程度であってもよく、0.4～8重量％（例えば、1～5重量％）程度であってもよい。

[0103] また、水相と有機相との分液性は他の成分により影響される場合がある。分液した有機相（重質相）中のヨウ化メチル濃度は、例えば、75～98重量％（例えば、76～98重量％）、好ましくは78～97重量％（例えば、80～96重量％）程度であってもよく、酢酸濃度は、1～10重量％（例えば、2～8重量％）、好ましくは2.5～7.5重量％（例えば、3～7.5重量％）程度であってもよい。なお、有機相（重質相）中の水の濃度は、通常、1重量％以下である。また、水相（軽質相）中の水濃度は、50～90重量％（例えば、55～90重量％）、好ましくは60～85重量％（例えば、65～80重量％）程度であってもよく、酢酸濃度は、10～40重量％（例えば、12～35重量％）、好ましくは13～30重量％程度であってもよい。なお、有機相（重質相）及び水相（軽質相）中の成分の合

計はそれぞれ100重量%である。

[0104] なお、有機相（重質相）に比べて水相（軽質相）のヨウ化水素濃度は高い。例えば、有機相（重質相）のヨウ化水素濃度は70ppm以下（例えば、トレース量～60ppm）程度であるのに対して、水相（軽質相）のヨウ化水素濃度は10～1000ppm（例えば、50～800ppm）程度である。そのため、水相（軽質相）を第3の蒸留塔に供給すると、ヨウ化水素の除去効率を向上できる。また、水相（軽質相）及び有機相（重質相）を第3の蒸留塔に供給することにより、ヨウ化水素の除去効率をさらに向上できる。

[0105] なお、図示する例では、有機相（重質相）を反応器1へリサイクルし、水相（軽質相）を第1の蒸留塔3にリサイクルして還流しているが、有機相（重質相）及び／又は水相（軽質相）を反応器1へリサイクルしてもよく、第1の蒸留塔3にリサイクルしてもよい。

[0106] [第2の蒸留]

第1のサイドカット流（粗酢酸液）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。このような第1の蒸留塔からのサイドカット流（粗酢酸液）は、通常、さらに第2の蒸留塔で蒸留（又は脱水）され、塔頂からのオーバーヘッド（低沸分）と、塔底からの缶出流（プロピオン酸などの C_{3-12} アルカンカルボン酸などの高沸分）と、側部からのサイドカット流（精製酢酸）とに分離し、サイドカット流として製品酢酸を得てもよい。

[0107] 第2の蒸留塔では、必ずしもアルカリ成分により残存するヨウ化水素を除去する必要はないが、前記のように、第1のサイドカット流（粗酢酸液）には、通常、水及びヨウ化水素が残存しており、このような第1のサイドカット流（粗酢酸液）を蒸留すると、第2の蒸留塔内でヨウ化水素が濃縮される。また、ヨウ化水素は、前記式（3）で示されるように、ヨウ化メチルと水との反応などによっても生成する。そのため、第2の蒸留塔の上部で水とともにヨウ化水素が濃縮されるだけでなく、第2の蒸留塔の上部では、ヨウ化

メチルと水との反応によりヨウ化水素が生じやすい。そのため、アルカリ成分の添加より、ヨウ化水素を除去し、さらに高純度の酢酸を得るのが好ましい。すなわち、第2の蒸留塔では、第1のサイドカット流を、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）の存在下で蒸留してもよく、第1のサイドカット流及びアルカリ成分を含む被処理液を蒸留してもよい。

[0108] なお、アルカリ成分（アルカリ水溶液）は、蒸留塔に通じる種々のルート又は新設のルートを利用して、サイドカット流又は蒸留塔に添加でき、前記図示する例では、添加ライン57a, 57bの少なくとも一方のラインから添加してもよい。また、第2の蒸留塔5に対する供給ライン36（又は添加部）及び添加ライン57bの位置は、特に制限されず、第2の蒸留塔5の中間部、この中間部よりも下方又は上方であってもよいが、通常、供給ライン36による添加部の位置は、第2の蒸留塔5の中間部又はこの中間部よりも下方である場合が多く、添加ライン57bによる添加部の位置は、第2の蒸留塔5の中間部又はこの中間部よりも上方である場合が多い。このような態様でアルカリ成分を添加することにより、蒸留塔の下部に移行しやすいアルカリ成分（非揮発性アルカリ成分）を使用しても、ヨウ化水素が第2の蒸留塔の塔頂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。

[0109] なお、第2の蒸留塔では、第1のサイドカット流を、アルカリ成分に加えて、酢酸よりも低沸点であり、かつヨウ化水素をヨウ化メチルに転換する反応性成分（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種のメタノールとその誘導体、特に酢酸メチル）の存在下で蒸留してもよい。なお、メタノールとその誘導体（特に酢酸メチル）は、第1のサイドカット流に含有されていてもよいが、前記添加ライン57a, 57bなどを利用して添加するのが好ましい。前記のように、ヨウ化メチルと水との反応は蒸留塔の上部で生じやすいものの、アルカリ成分は蒸留塔の下部

に移行しやすい。そのため、蒸留塔の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、前記低沸点のメタノール又はその誘導体を添加すると、アルカリ成分との組合せにより、蒸留塔の上部でのヨウ化水素の濃縮をより確実に抑制できるとともに、ヨウ化金属又はヨウ化メチルに変換してヨウ化水素を除去できる。

[0110] なお、第1のサイドカット流（粗酢酸液）の水含有量は、通常、0.3～5重量％（例えば、0.5～4重量％、好ましくは0.7～3.5重量％、さらに好ましくは1～3重量％程度）であり、酢酸メチル含有量は、0.1～3重量％（例えば、0.2～2.5重量％、好ましくは0.5～2重量％、さらに好ましくは0.7～1.5重量％程度）である。このような第1のサイドカット流（粗酢酸液）の水濃度及び酢酸メチル濃度を利用して、ヨウ化水素を除去することもできる。すなわち、前記アルカリ成分の添加とともに、又は前記アルカリ成分の添加に代えて、サイドカット流又は第2の蒸留塔に水及び／又は酢酸を補給して、水濃度及び酢酸メチル濃度を調整し、前記第1の蒸留と同様にしてヨウ化水素をヨウ化メチルに転換して除去してもよい。この場合、脱水効率を高めるため、水を添加することなく、酢酸メチルを補給するのが有利である。

[0111] 第2の蒸留塔5の塔頂又は上段部からのオーバーヘッドは、通常、コンデンサC4で凝縮され、凝縮液は、反応器1及び／又は第2の蒸留塔5に戻してもよく、凝縮液が所定量の水分を含有し、分液可能であれば、前記と同様に、水と有機相とに分離して反応器1、第1の蒸留塔3及び／又は第2の蒸留塔5にリサイクルしてもよい。水は、第2の蒸留塔5で低沸成分として分離してもよく、分離した水は、反応器1又は水抽出器7に与えてもよい。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に戻してもよく、系外に排出してもよい。また、第2のサイドカット流（精製酢酸流）には、必要により、さらに蒸留など精製工程に供してもよい。

[0112] [不純物の分離除去]

前記図 1 の例では、不純物を除去するための分離除去系（第 3 の蒸留塔 6，水抽出塔（水抽出器） 7 及び第 4 の蒸留塔 8）を備えたプロセスが示されているが、これらの分離除去系は必ずしも必要ではない。また、不純物の分離除去では、デカンタ 4 の凝縮液を分離除去系に供すればよく、凝縮液が二層（二相）に分液する場合には、水相（軽質相）及び／又は有機相（重質相）を分離除去系に供してもよい。さらに、分離除去系は前記プロセスに限らず種々の分離除去プロセスが採用できる。

[0113] [ベントガス]

前記コンデンサからの非凝縮成分（ベントガス成分）は、系外へ放出してもよく、必要により、そのまま反応器 1 にリサイクルしてもよく、スクラバーシステムに供給して有用成分（ヨウ化メチル、酢酸など）を分離回収し、必要により反応器 1 にリサイクルしてもよい。スクラバーシステムでは、P S A（圧力変動吸着、pressure swing adsorption）法などの種々の分離精製プロセスが利用できる。

実施例

[0114] 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。

[0115] （比較例 1）

図 2 に示す酢酸の連続製造プロセスにおいて、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、低揮発相成分（ロジウム触媒、ヨウ化リチウム、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缶出成分）と、揮発相成分（液化したガス状成分、液温 135℃）とに分離し、この揮発相成分を第 1 の蒸留塔に供給した。なお、補給ライン 34 b および 35 b は利用しなかった。また、揮発相成分の組成は、ヨウ化メチル（MeI）38.2 重量%、酢酸メチル（MA）0.3 重量%、水（H₂O）6.5 重量%、ヨウ化水素（HI）5000 ppm（重量基準）、酢酸 54.5 重量%を含んでいる（なお、酢酸の含有量

は、100重量%から酢酸以外の成分組成の総和を減算することにより算出した。以下同じ）。

[0116] 揮発相成分100重量部を第1の蒸留塔（実段：20段、仕込段：下から2段）に供給し、ゲージ圧150KPA、塔底温度140℃、塔頂温度115℃、軽質相還流比3で蒸留し、デカンタで分液した水相（軽質相）5重量部及び有機相（重質相）38重量部を反応器にリサイクルした。なお、第1の蒸留塔の塔頂組成（オーバーヘッドの組成）は、ヨウ化メチル（MeI）63.8重量%、酢酸メチル（MA）0.6重量%、水（H₂O）23.3重量%、ヨウ化水素（HI）440ppm、酢酸12.3重量%であり、水相（軽質相）の組成は、ヨウ化メチル（MeI）2.6重量%、酢酸メチル（MA）0.3重量%、水（H₂O）67.0重量%、ヨウ化水素（HI）900ppm、酢酸30.0重量%であり、有機相（重質相）の組成は、ヨウ化メチル（MeI）96重量%、酢酸メチル（MA）0.7重量%、水（H₂O）0.3重量%、ヨウ化水素（HI）200ppm、酢酸3.0重量%であった。

[0117] 第1の蒸留塔のサイドカット（サイドカット段：下から4段）から酢酸を含むサイドカット流54重量部と、塔底から飛沫同伴で含有した触媒を含む缶出流3重量部との割合で抜き取り、缶出流は反応系にリサイクルし、サイドカット流は第2の蒸留塔に供給して脱水精製した。なお、サイドカット流の組成は、MeIが2.9重量%、MAが0.03重量%、H₂O 5.3重量%、HIが970ppm、酢酸が90.8重量%であった。なお、揮発相成分、水相（軽質相）及び有機相（重質相）、サイドカット流及び缶出流などの流体の「重量部」は単位時間（1時間）当たりの流量を示す（以下、同じ）。

[0118] このような連続反応プロセスにおいて、第1蒸留塔の仕込段よりも1段上（3段）と仕込段よりも1段下のボトム、及び塔頂部（19段）に、以下のテストピースを入れて、100時間保持して腐食テストを行い、テスト前後のテストピースの重量を測定し、腐食量を求めた。測定した腐食量（減少し

た重量)及びテストピースの面積に基づいて、一年間あたりのテストピースの腐食速度(厚みの減肉量)を厚みmmに換算し、単位「mm/Y」で示した。

[0119] [テストピース]

H B 2 : 小田鋼機(株)製、ハステロイ B 2 (ニッケル基合金)

H C : 小田鋼機(株)製、ハステロイ C (ニッケル基合金)

S U S 3 1 6 L : ウメトク(株)製、サス 3 1 6 ローカーボン(ステンレス鋼)

(比較例 2)

仕込み液(揮発相成分)中の水濃度を 4 重量%に調整して第 1 の蒸留塔に供給し、この水濃度に伴って、第 1 の蒸留塔での還流比、軽質相、重質相の反応系へのリサイクル量を変化させた以外は、比較例 1 と同様にして、腐食テストを行った。

[0120] なお、揮発相成分の組成は、MeI が 38.5 重量%、MA が 0.3 重量%、H₂O が 4.0 重量%、HI が 5000 ppm、酢酸が 56.7 重量%であった。また、蒸留は、軽質相還流比 5 で行い、軽質相 3.3 重量部、重質相 38.5 重量部を反応系にリサイクルした。第 1 の蒸留塔の塔頂組成(オーバーヘッドの組成)は、MeI が 64.3 重量%、MA が 0.6 重量%、H₂O が 23.3 重量%、HI が 470 ppm、酢酸 11.8 重量%であり、水相(軽質相)の組成は、MeI が 2.6 重量%、MA が 0.3 重量%、H₂O が 68.0 重量%、HI が 1200 ppm、酢酸が 29.0 重量%であり、有機相(重質相)の組成は、MeI が 96 重量%、MA が 0.7 重量%、H₂O が 0.3 重量%、HI が 90 ppm、酢酸が 3.0 重量%であった。第 1 の蒸留塔からは、酢酸を含むサイドカット流 55.2 重量部及び缶出流 3 重量部との割合で抜取った。サイドカット流の組成は、MeI が 2.6 重量%、MA が 0.04 重量%、H₂O が 2.8 重量%、HI が 820 ppm、酢酸が 93.6 重量%であり、缶出流の組成は、MeI が 0 重量%、MA が 0.03 重量%、H₂O が 2.6 重量%、HI が 800 ppm、酢酸が 97.1

重量％であった。なお、第１の蒸留塔での塔頂温度は１１５℃であり、塔底温度は比較例１と同じであった。

[0121] (比較例３)

仕込み液（揮発相成分）中の酢酸メチル濃度を１０重量％に調整して第１の蒸留塔に供給し、この酢酸メチル濃度に伴って、第１の蒸留塔での還流比、軽質相、重質相の反応系へのリサイクル量を変化させた以外は、比較例１と同様にして、腐食テストを行った。しかし、上記仕込み液（揮発相成分）での運転では、軽質相と重質相との分液性が悪く、両相が混相となったり１相化現象が発生した結果、数時間運転後に不安定となり、長時間の運転が不可能であった。

[0122] (実施例１～４)

仕込み液（揮発相成分）中の酢酸メチル及び水濃度を変化させて第１の蒸留塔に供給し、これらの酢酸メチル及び水濃度の変化に伴って、第１の蒸留塔での還流比、軽質相、重質相の反応系へのリサイクル量を変化させた以外は、比較例１と同様にして、腐食テストを行った。

[0123] 実施例及び比較例での各運転条件を表１に示し、腐食テストの結果を表２に示す。表２中の数値の単位は腐食速度「mm/Y」である。

[0124]

[表1]

表 1

	重量部 (HIはppm)	比較例			実施例			
		1	2	3	1	2	3	4
仕込み	流量	100	100	100	100	100	100	100
	Me I	38.2	38.5	38	38	38.5	37	36
	MA	0.3	0.3	10	0.5	1	4.2	7.2
	水	6.5	4	4	4	4	1.2	2
	HI	5000	5000	200	4000	2000	600	300
	AC	54.5	56.7	47.6	57.1	56.3	57.4	54.7
サイド カット	流量	54	55.2	43.5	55.2	55.2	54.2	51.6
	Me I	2.9	2.6	2.3	1.7	4.0	3.1	2.3
	MA	0.03	0.04	2.6	0.06	0.21	1.26	1.6
	水	5.3	2.8	2.8	2.8	2.7	0.7	1.2
	HI	970	820	trace	290	90	20	5
	AC	90.8	93.6	91.5	94.7	92.7	94.5	94.8
塔頂	流量	58	58.3	68.5	58.3	58.3	49.2	62.2
	Me I	63.8	64.3	54.9	64.3	63.3	72.2	57.4
	MA	0.56	0.56	14.79	0.93	1.76	7.63	12.36
	水	23.3	23.3	22.6	23.3	23.4	11.9	20.9
	HI	440	470	trace	240	70	70	7
	AC	12.3	11.8	7.8	11.5	11.5	8.2	9.4
塔底	流量	3	3	3	3	3	3	3
	Me I	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1	0.0
	MA	0.03	0.03	0.17	0.17	0.17	1.20	1.18
	水	5.3	2.6	2.6	2.6	2.6	0.6	1.14
	HI	440	470	300	290	90	20	5
	AC	94.6	97.3	96.3	97.2	97.0	98.1	97.7
還流	流量	15	16.5	15	16.5	16.5	6.4	16.8
	Me I	2.6	2.6	4	2.6	3.5	3.5	5.1
	MA	0.3	0.3	8.3	0.5	0.9	4.3	7.9
	水	67	68	85	68	68.2	79	69.1
	HI	900	1200	trace	710	250	70	20
	AC	30.01	28.98	2.7	28.83	27.4	13.18	17.9
上相 (軽質 相)	流量	5	3.3	3.0	3.3	3.3	0.80	1.40
	Me I	2.6	2.6	4	2.6	3.5	3.5	5.1
	MA	0.3	0.3	8.3	0.5	0.9	4.3	7.9
	水	67	68	85	68	68.2	79	69.1
	HI	900	1200	trace	710	250	70	20
	AC	30.0	29.0	2.7	28.8	27.4	13.2	17.9
下相 (重質 相)	流量	38	38.5	50.5	38.5	38.5	42	44
	Me I	96	96	73	96	94	84	79
	MA	0.7	0.7	17.1	1.15	2.2	8.2	14.2
	水	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.9
	HI	110	90	trace	50	40	trace	trace
	AC	3.0	3.0	9.6	2.5	3.4	7.4	5.9

[0125]

[表2]

表 2

試験片の位置	試験片	比較例			実施例			
		1	2	3	1	2	3	4
塔頂（19 段）	Z r	0. 00	0. 00	—	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00
	H B 2	0. 1	0. 09	—	0. 06	0. 05	0. 02	0. 01
	H C	0. 22	0. 18	—	0. 12	0. 09	0. 05	0. 02
	S U S 3 1 6 L	0. 54	0. 3	—	0. 23	0. 18	0. 06	0. 03
仕込段＋1 段	Z r	0. 00	0. 00	—	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00
	H B 2	0. 23	0. 18	—	0. 07	0. 05	0. 01	0. 01
	H C	0. 51	0. 42	—	0. 18	0. 09	0. 04	0. 02
	S U S 3 1 6 L	試験せず	試験せず	—	0. 51	0. 22	0. 06	0. 04
缶出位置 （仕込段－1 段）	Z r	0. 00	0. 00	—	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00
	H B 2	0. 27	0. 09	—	0. 06	0. 06	0. 04	0. 02
	H C	0. 6	0. 21	—	0. 11	0. 1	0. 05	0. 03
	S U S 3 1 6 L	試験せず	0. 6	—	0. 4	0. 24	0. 08	0. 05

比較例 3 は、装置を安定に運転できず、腐食性を評価できなかった。

[0126] 上記表 1 及び表 2 から明らかなように、比較例 1 では、蒸留塔の全面で腐食が進行している。比較例 2 では、仕込み液（揮発相成分）中の水濃度の低下により、ヨウ化水素の濃縮域が仕込段よりも上方に移行したため、缶出の腐食性は低下したものの、仕込み液（揮発相成分）中の酢酸メチル濃度が低かったため、仕込段よりも上部で腐食が進行した。比較例 3 では、塔全体の腐食性が非常に低い条件ではあったが、塔頂からのオーバーヘッドの凝縮液（留出液）の分液性が著しく低下し、長期に亘り安定に運転できなかった。実施例 1 は、仕込み液（揮発相成分）中の酢酸メチル濃度が増加したため、ヨウ化水素と効果的に反応させることができ、特にテストピース「H B 2」において塔全体で比較的優れた耐食性を示した。実施例 2 では、仕込み液（揮発相成分）中の酢酸メチル濃度をさらに増加させることにより、テストピース「H B 2」でほぼ完全な耐食レベル（腐食速度 0. 05 mm/Y 以下）を示した。実施例 3 及び 4 では、仕込み液（揮発相成分）中の酢酸メチル濃度をさらに上昇させることにより、水濃度の変動に依存せず、テストピース「H B 2」、「H C」、「S U S 3 1 6 L」に至るまで完全な耐食性を示した。

産業上の利用可能性

[0127] 本発明は、蒸留塔内の水濃度及び酢酸メチル濃度を調整するため、ヨウ化水素による蒸留塔の腐食を防止しつつ、蒸留塔からのオーバーヘッドを凝縮して、水相と有機相とに分液できる。そのため、酢酸を工業的に連続的に有利に製造できる。

符号の説明

- [0128] 1…反応器
2…フラッシュ蒸発槽
3…第1の蒸留塔（スプリッターカラム）
4…デカンタ
5…第2の蒸留塔
34 a, 34 b, 35 a, 35 b…補給ライン

請求の範囲

- [請求項1] ヨウ化水素、水、ヨウ化メチル、酢酸及び酢酸メチルを含む混合物を蒸留し、この混合物から低沸点成分を含むオーバーヘッドを分離し、このオーバーヘッドを凝縮させて分液し、酢酸を製造する方法であって、濃度5重量%以下の有効量の水と濃度0.5～9重量%の酢酸メチルとを含む混合物を蒸留し、ヨウ化メチルを含むオーバーヘッドと、酢酸を含むサイドカット流又は缶出流とに分離し、酢酸を製造する方法。
- [請求項2] 酢酸メチル濃度0.07～1.2モル/L、及び水濃度0.28～2.8モル/Lを含む混合物を連続的に蒸留する請求項1記載の製造方法。
- [請求項3] 水0.5～4.5重量%及び酢酸メチル0.5～8重量%を含む混合物を蒸留する請求項1又は2記載の製造方法。
- [請求項4] 混合物が、さらにジメチルエーテルを含む請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項5] 蒸留塔の高さ方向の中間位置又はこの中間位置よりも下方の位置から混合物を蒸留塔に供給する請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項6] 混合物を蒸留塔に供給する位置よりも上方の蒸留塔内で水濃度の高い領域を形成し、この高い水濃度領域でヨウ化水素と酢酸メチルとを反応させてヨウ化メチルと酢酸とを生成させ、生成したヨウ化メチルをオーバーヘッドとして留出させる請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項7] 水の存在下、周期表第8族金属触媒、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、反応生成物をフラッシュ蒸留して低揮発相成分と揮発相成分とに分離し、混合物としてのこの揮発相成分を蒸留してヨウ化メチルを含むオーバーヘッドと酢酸を含むサイドカ

ット流又は缶出流とに分離し、このオーバーヘッドを凝縮させて水相と有機相とに分液し、酢酸を製造する方法であって、凝縮液又は液体の形態での換算で、揮発相成分の蒸留雰囲気中の水濃度を有効量であって5重量%以下、酢酸メチル濃度を0.5～9重量%に調整して蒸留する請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。

[請求項8] 混合物としての揮発相成分に、又は混合物としての揮発相成分の蒸留雰囲気中に、酢酸メチル、メタノール、ジメチルエーテルから選択された少なくとも一種と、必要により水とを添加し、水及び酢酸メチル濃度が調整された揮発相成分を蒸留する請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。

[請求項9] 揮発相成分の蒸留雰囲気を、当該揮発相成分の供給部と同じ位置の高さ、又はこの供給部より上方部を形成する請求項1～8のいずれかに記載の製造方法。

[請求項10] 水1～4.3重量%及び酢酸メチル0.8～7.5重量%を含む混合物を蒸留する請求項1～9いずれかに記載の製造方法。

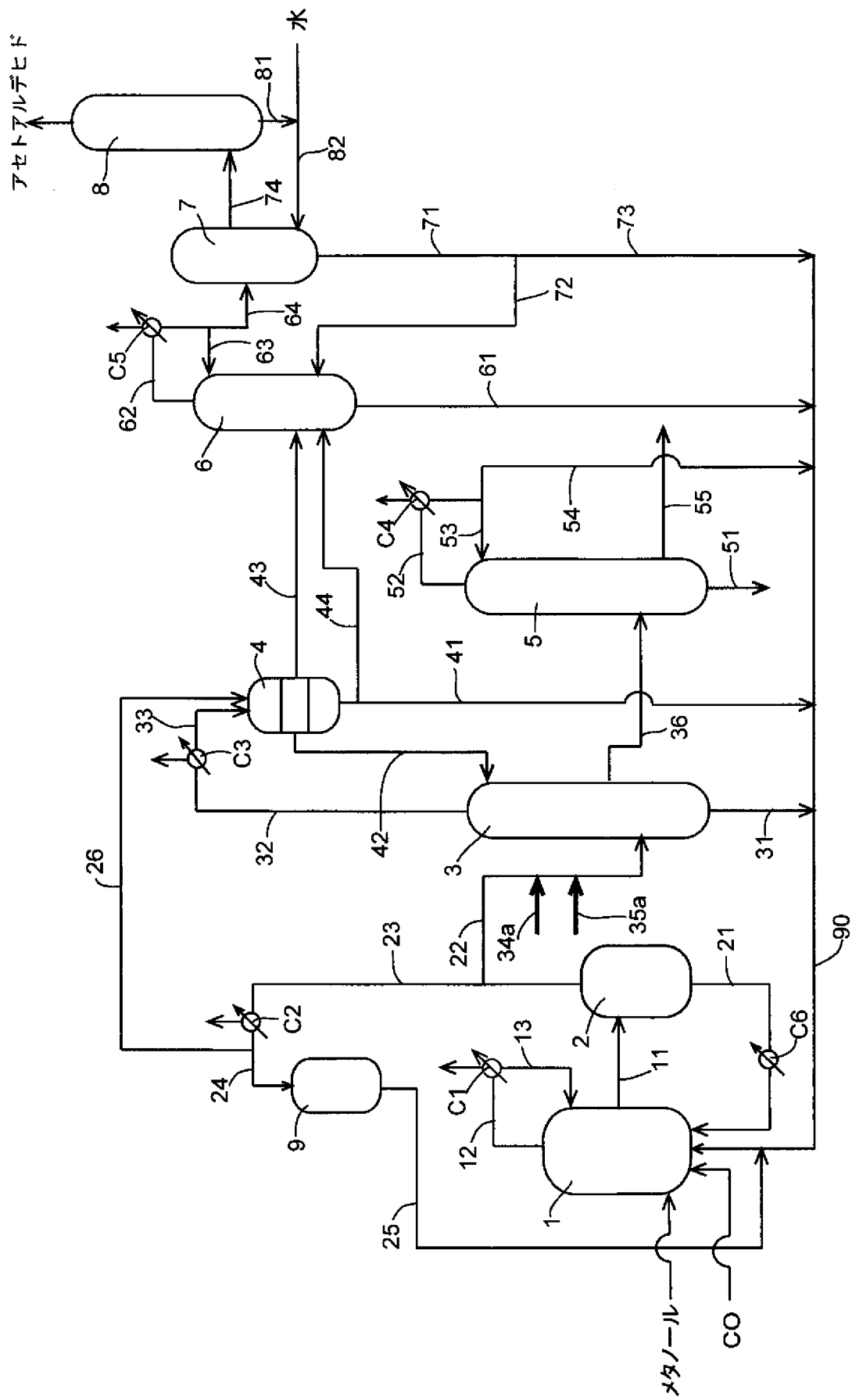
[請求項11] ヨウ化水素濃度100～10000ppmの混合物を蒸留し、ヨウ化水素濃度1～350ppmのサイドカット流を分離する請求項1～10いずれかに記載の製造方法。

[請求項12] 分液した下相中の酢酸メチル濃度が1～15重量%、上相中の酢酸メチル濃度が0.4～8重量%である請求項1～11のいずれかに記載の方法。

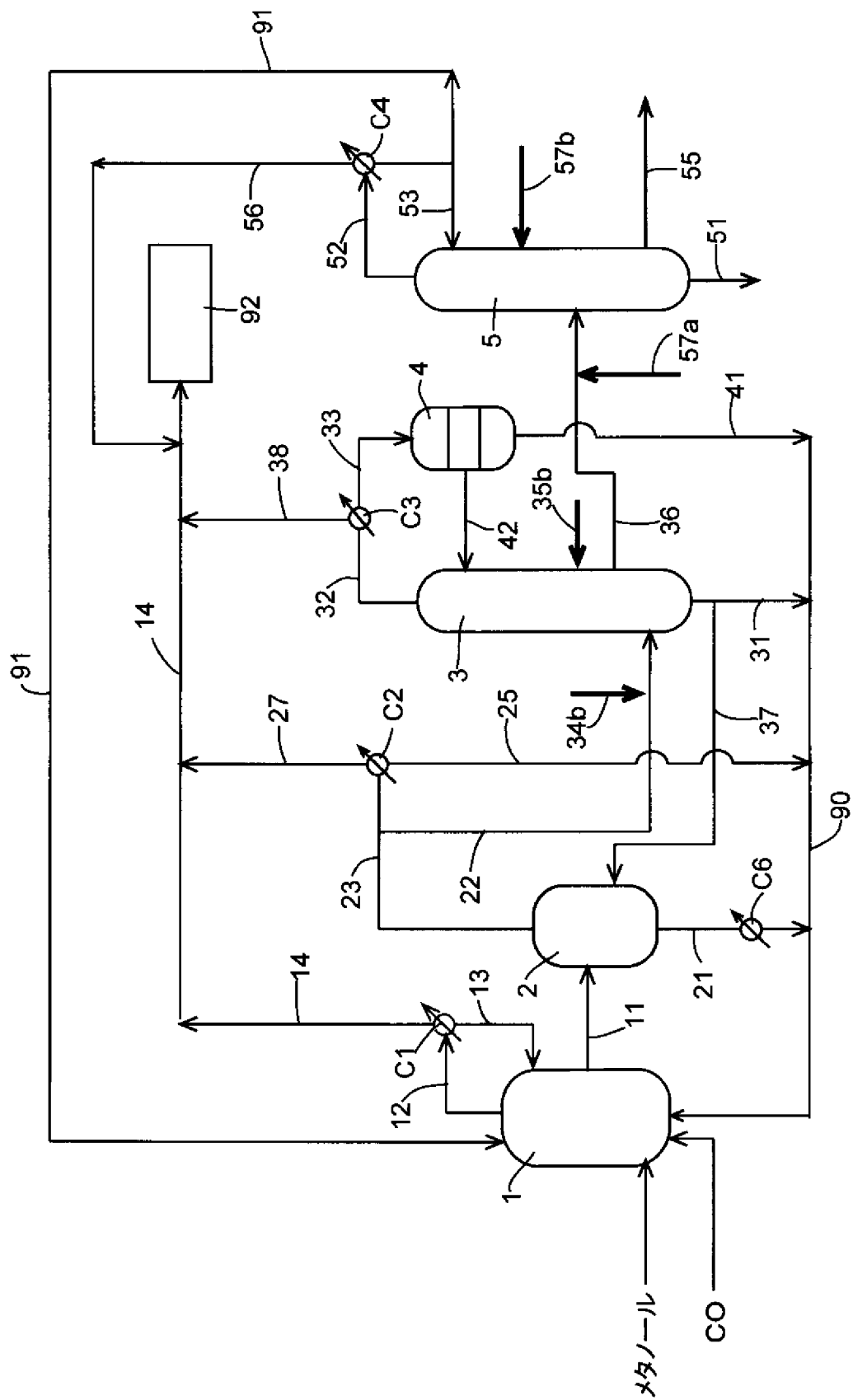
[請求項13] ヨウ化水素、水、ヨウ化メチル、酢酸及び酢酸メチルを含む混合物を蒸留し、この混合物から低沸点成分を含むオーバーヘッドを分離し、このオーバーヘッドを凝縮させ、この凝縮液を分液する方法であって、濃度5重量%以下の有効量の水と濃度0.5～9重量%の酢酸メチルとを含む混合物を蒸留し、オーバーヘッド及びサイドカット流中のヨウ化水素濃度を低減するとともに、凝縮液の分液性を改善する方法。

- [請求項14] 混合物中の酢酸メチル濃度を0.5～8重量％に調整し、オーバーヘッド及びサイドカット流中のヨウ化水素濃度を低減する請求項13記載の方法。
- [請求項15] 分液した下相中のヨウ化メチル濃度を76～98重量％、酢酸メチル濃度を1～15重量％（但し、下相中の成分の合計は100重量％である）、上相中の水濃度を50～90重量％、酢酸メチル濃度を0.4～8重量％（但し、上相中の成分の合計は100重量％である）にコントロールし、凝縮液の分液性を改善する請求項13又は14記載の方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056766

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

C07C51/44, 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 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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.
A	JP 2006-160645 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 22 June 2006 (22.06.2006), claims; paragraphs [0030] to [0031], [0041] to [0045] & CN 101072744 A & EP 1819657 A1 & KR 10-2007-0091004 A & MY 139819 A & US 2008/0214866 A1 & WO 2006/062216 A1	1-15
A	JP 2009-501129 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), claims; paragraphs [0032], [0043], [0078] to [0082] & CN 101223124 A & EP 1912926 A2 & KR 10-2008-0037022 A & MY 142335 A & US 2009/0036710 A1 & WO 2007/007891 A2	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
20 May, 2013 (20.05.13)Date of mailing of the international search report
28 May, 2013 (28.05.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056766

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/33965 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 31 October 1996 (31.10.1996), claims; page 3, line 1 to page 4, line 7 & CN 1152301 A & DE 69609796 D & EP 768295 A1 & US 5723660 A & WO 1996/033965 A1	1-15
A	JP 2005-289936 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), claims (Family: none)	1-15
A	JP 48-056610 A (Monsanto Co.), 09 August 1973 (09.08.1973), claims; page 2, lower right column, line 9 to page 3, upper left column, line 17 & AU 4227472 A & CA 965375 A & DE 2223541 A & FR 2159241 A & GB 1350726 A & NL 7206475 A & US 3791935 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C51/44(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. C07C51/44, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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
A	JP 2006-160645 A（ダイセル化学工業株式会社）2006.06.22, 特許請求の範囲、段落 0030～0031、0041～0045 & CN 101072744 A & EP 1819657 A1 & KR 10-2007-0091004 A & MY 139819 A & US 2008/0214866 A1 & WO 2006/062216 A1	1-15
A	JP 2009-501129 A（ダイセル化学工業株式会社）2009.01.15, 特許請求の範囲、段落 0032、0043、0078～0082 & CN 101223124 A & EP 1912926 A2 & KR 10-2008-0037022 A & MY 142335 A & US 2009/0036710 A1 & WO 2007/007891 A2	1-15

☒ 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

20.05.2013

国際調査報告の発送日

28.05.2013

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100-8915

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）

目代 博茂

4H

9630

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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
A	WO 96/33965 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 1996. 10. 31, 請求の範囲、第 3 頁 1 行～第 4 頁 7 行 & CN 1152301 A & DE 69609796 D & EP 768295 A1 & US 5723660 A & WO 1996/033965 A1	1-15
A	JP 2005-289936 A (ダイセル化学工業株式会社) 2005. 10. 20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 48-056610 A (モンサント・カンパニー) 1973. 08. 09, 特許請求の範囲、第 2 頁右下欄 9 行～第 3 頁左上欄 17 行 & AU 4227472 A & CA 965375 A & DE 2223541 A & FR 2159241 A & GB 1350726 A & NL 7206475 A & US 3791935 A	1-15