

(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
2015 年 11 月 5 日(05.11.2015)



(10) 国際公開番号

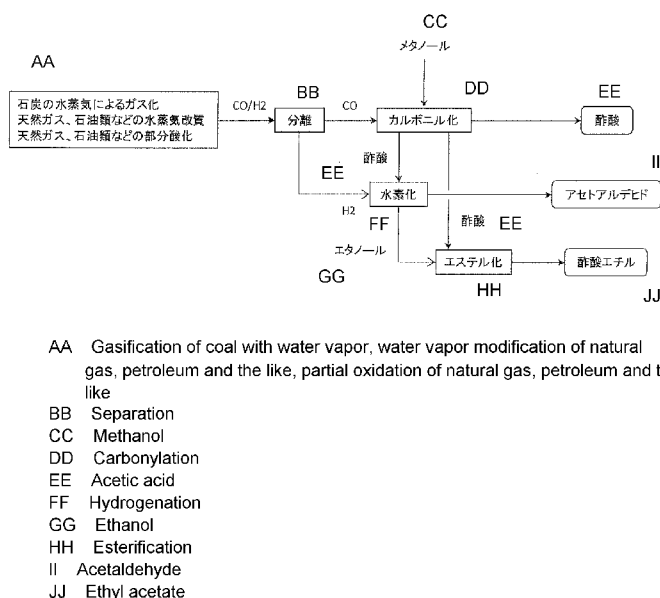
WO 2015/166706 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 45/41 (2006.01) C07C 53/08 (2006.01)
C07C 47/06 (2006.01) C07C 67/08 (2006.01)
C07C 51/12 (2006.01) C07C 69/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056507
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 5 日(05.03.2015)
- (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 2014-092590 2014 年 4 月 28 日(28.04.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町 3 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 河辺正人(KAWABE, Masato); 〒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). 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).
- (74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihiisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号南森町共同ビル 2 階 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ACETIC ACID AND ACETALDEHYDE

(54) 発明の名称: 酢酸及びアセトアルデヒドの製造方法



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a method for producing acetaldehyde by hydrogenating acetic acid, whereby it becomes possible to utilize a raw material efficiently without wasting the raw material and produce acetaldehyde at low cost. The present invention also addresses the problem of providing a method for producing acetic acid and acetaldehyde from methanol on an industrial scale, with high efficiency and at low cost. The method for producing acetic acid and acetaldehyde according to the present invention is a method for producing acetic acid and acetaldehyde from methanol and a synthetic gas, said method being characterized by comprising step (1) of producing the synthetic gas, a step (2) of removing impurities including carbon dioxide from the synthetic gas and separating the synthetic gas into carbon monoxide and hydrogen, step (3) of producing acetic acid from carbon monoxide produced in step (2) and methanol, and step (4) of producing acetaldehyde from hydrogen produced in step (2) and acetic acid produced in step (3).

(57) 要約: 酢酸を水素化してアセトアルデヒドを製造する際に、原料を無駄なく効率的に利用し、低コストでアセトアルデヒドを製造する方法を提供することにある。また、メタ

ノールから酢酸及びアセトアルデヒドを工業的に効率よく低コストで製造する方法を提供することにある。本発明の酢酸とアセトアルデヒドの製造方法は、メタノールと合成ガスから酢酸とアセトアルデヒドを製造する方法であって、合成ガスを製造する工程 1、合成ガスから二酸化炭素などの不純物を除去し、一酸化炭素と水素に分離する工程 2、工程 2 で得られた一酸化炭素とメタノールから酢酸を製造する工程 3、工程 2 で得られた水素と工程 3 で得られた酢酸からアセトアルデヒドを製造する工程 4 を含むことを特徴とする。

WO 2015/166706 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：酢酸及びアセトアルデヒドの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、メタノールから酢酸及びアセトアルデヒドを製造する方法に関する。本願は、2014年4月28日に日本に出願した、特願2014-092590号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 酢酸及びアセトアルデヒドは、工業的に重要な中間体である。酢酸は、酢酸ビニル、無水酢酸、酢酸エチル等の酢酸エステル類の原料として、また、テレフタル酸などを製造する際の溶媒として使用されている。また、アセトアルデヒドは、酢酸エチル、過酢酸、ピリジン誘導体、ペンタエリスリトール、クロトンアルデヒド、パラアルデヒドなどの原料として大量に使用されている。

[0003] 酢酸は、アセトアルデヒドの酸化、アルカンの酸化、エチレンの酸化等で製造されるが、現在では経済的な理由により、メタノールを一酸化炭素でカルボニル化する方法が主流となっている。また、アセトアルデヒドは、主にエチレンのWacker酸化により製造されている。しかし、近年、酢酸がメタノールと一酸化炭素より安価に製造できるようになったことや、エチレン価格の上昇により、酢酸の水素化によるアセトアルデヒドの製造も1つの選択肢になりつつあり、本プロセスが実現できるかは、いかにその経済性を高めることができるかにかかっている。

[0004] 酢酸の水素化によりアセトアルデヒドを製造する方法としては、2.5ないし90重量%のパラジウムを含む酸化鉄触媒上で、酢酸を顆状の水素の存在下で水素化し、アセトアルデヒドを製造する方法が開示されている（特許文献1）。また、触媒担体上に担持された水素化触媒上で、酢酸と水素を反応させてアセトアルデヒドを生成する方法が開示されている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平 1 1－3 2 2 6 5 8 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 2－1 5 3 6 9 8 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 現在、酢酸は、図 1 に示すように合成ガスから分離された一酸化炭素により、メタノールをカルボニル化して製造されている。合成ガスは、メタンや天然ガスや石油類などの炭化水素の水蒸気改質又は部分酸化、石炭の水蒸気によるガス化などにより製造されている。よって、合成ガスの内、酢酸の製造に必要なものは一酸化炭素のみであり、水素は燃焼処分するか、または、他の用途に使用することとなっている。

[0007] 一方、アセトアルデヒドは、図 2 に示す通り、合成ガスから分離された水素により、酢酸を水素化して製造することが検討されている。合成ガスの内、アセトアルデヒドの製造に必要なものは水素のみであり、一酸化炭素は燃焼処分するか、または、他の用途に使用する。

[0008] したがって、上述の酢酸やアセトアルデヒドの製造方法では、合成ガス内の水素及び一酸化炭素を効率的に利用できず、原料である合成ガスの無駄を生じていることが問題である。

[0009] したがって、本発明の目的は、酢酸を水素化してアセトアルデヒドを製造する際に、原料を無駄なく効率的に利用し、低コストでアセトアルデヒドを製造する方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、メタノールから酢酸及びアセトアルデヒドを工業的に効率よく低コストで製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、鋭意検討した結果、酢酸の製造プロセスとアセトアルデヒドの製造プロセスを統合することにより、水素、一酸化炭素などの原料を効

率的に利用できる新たな酢酸とアルデヒドの製造方法を見出し、本発明を完成した。

[0011] すなわち、本発明は、メタノールと合成ガスから酢酸とアセトアルデヒドを製造する方法であって、合成ガスを製造する工程 1、合成ガスから二酸化炭素などの不純物を除去し、一酸化炭素と水素に分離する工程 2、工程 2 で得られた一酸化炭素とメタノールから酢酸を製造する工程 3、工程 2 で得られた水素と工程 3 で得られた酢酸からアセトアルデヒドを製造する工程 4 を含むことを特徴とする酢酸とアセトアルデヒドの製造方法を提供する。

[0012] また、本発明は、工程 3 で製造する酢酸と工程 4 で副生するエタノールから酢酸エチルを製造する工程 5 を含むことを特徴とする前記の酢酸とアセトアルデヒドの製造方法を提供する。

[0013] すなわち、本発明は、以下に関する。

[1] メタノールと合成ガスから酢酸とアセトアルデヒドを製造する方法であって、下記の工程 1 ～ 4 を含むことを特徴とする酢酸とアセトアルデヒドの製造方法。

工程 1：合成ガスを製造する工程

工程 2：工程 1 で得られた合成ガスから二酸化炭素などの不純物を除去し、一酸化炭素と水素に分離する工程

工程 3：工程 2 で得られた一酸化炭素とメタノールから酢酸を製造する工程

工程 4：工程 2 で得られた水素と工程 3 で得られた酢酸からアセトアルデヒドを製造する工程

[2] さらに下記の工程 5 を含む [1] 記載の酢酸とアセトアルデヒドの製造方法。

工程 5：工程 3 で製造した酢酸と工程 4 で副生したエタノールから酢酸エチルを製造する工程

発明の効果

[0014] 本発明によれば、酢酸を水素化してアセトアルデヒドを製造する際に、合成ガス内の水素及び一酸化炭素を無駄なく効率よく使用するため、低コスト

でアセトアルデヒドを製造できる。また、合成ガスとメタノールから、工業的に効率よく低コストで酢酸及びアセトアルデヒドを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]現在の酢酸の製造工程を説明するフロー図である。

[図2]アセトアルデヒドの製造工程を説明するフロー図である。

[図3]本発明の製造方法である酢酸とアセトアルデヒドの製造工程（統合プロセス）を説明するフロー図である。

[図4]本発明のアセトアルデヒド及び酢酸エチルの製造方法の一例を示す概略フロー図〔反応系-1（酢酸と水素の反応）〕である。

[図5]本発明のアセトアルデヒド及び酢酸エチルの製造方法の一例を示す概略フロー図〔精製系及び反応系-2（エタノールと酢酸の反応）；図4の続き〕である。

[図6]本発明のアセトアルデヒド及び酢酸エチルの製造方法の他の例を示す概略フロー図〔精製系及び反応系-2（エタノールと酢酸の反応）；図4の続き〕である。

発明を実施するための形態

[0016] [酢酸とアセトアルデヒドの製造方法]

本発明の酢酸とアセトアルデヒドの製造方法は、メタノールと合成ガスから酢酸とアセトアルデヒドを製造する方法であって、合成ガスを製造する工程1、合成ガスから二酸化炭素などの不純物を除去し、一酸化炭素と水素に分離する工程2、工程2で得られた一酸化炭素とメタノールから酢酸を製造する工程3、工程2で得られた水素と工程3で得られた酢酸からアセトアルデヒドを製造する工程4を含むことを特徴とする。

[0017] また、本発明の酢酸とアセトアルデヒドの製造方法は、工程3で製造する酢酸と工程4で副生するエタノールから酢酸エチルを製造する工程5を含むことを特徴とする。なお、工程5は、必要に応じて設ける任意の工程である。

[0018] 図3は、酢酸の製造プロセスとアセトアルデヒドの製造プロセスを統合したプロセスを示す。アセトアルデヒドの製造プロセスでは、エタノールも副生するため、図3では、このエタノールを酢酸でエステル化して酢酸エチルを製造するプロセスも付加している。言い換えると、上記統合プロセスは、メタノールと合成ガスからの酢酸とアセトアルデヒドを製造するプロセスである。以下、各工程に沿って、必要に応じて図面を参照しつつ詳細に説明する。

[0019] (工程1)

工程1である合成ガスの製造は、特に制限されないが、メタンや天然ガスや石油類などの炭化水素の水蒸気改質又は部分酸化、石炭の水蒸気によるガス化など公知慣用の方法で行われる。これにより、酢酸とアセトアルデヒドの製造で用いる一酸化炭素及び水素ガスなどを含む合成ガスが得られる。

[0020] (工程2)

工程2では、工程1で得られた合成ガスから二酸化炭素などの不純物を除去し、一酸化炭素と水素ガスにそれぞれ分離する。上記分離は、特に制限されないが、深冷分離法、圧カスイング吸着法、膜分離法など公知慣用の方法で行われる。分離された一酸化炭素は、次の工程3で使用され、水素ガスは、工程4のアセトアルデヒドの製造で使用される。

[0021] (工程3)

工程3では、工程2で得られた一酸化炭素とメタノールのカルボニル化反応により、酢酸を製造する。酢酸の製造は、モンサント法、カティバ法など公知慣用の方法で行われる。工程3で得られた酢酸の一部又は全部が工程4に供給される。工程4に供給する以外の残りの酢酸は、製品として市場に流通させることができる。

[0022] (工程4)

工程4では、工程2で得られた水素と工程3で得られた酢酸から、酢酸の水素化反応を行うことにより、アセトアルデヒドを製造する。この水素化反応では、副生成物としてエタノールが得られ、任意の工程である次の工程5

の原料となる。

[0023] 酢酸の水素化反応は、例えば公知の触媒を用いて行うことができる。生成したアセトアルデヒドは、例えば吸収、放散工程などを経て、蒸留することにより精製分離できる。前記蒸留では、塔頂からアセトアルデヒドを流出させ、塔底から未反応酢酸、副生した水やエタノールなどを回収する。未反応の酢酸は、反応系にリサイクルできる。副生したエタノールは、例えば、酢酸と反応させることにより酢酸エチルに変換できる。この酢酸エチルは、未反応酢酸と水の混合液から酢酸と水とを分離する際の共沸溶媒として使用できる。

[0024] 以下、この工程4の1例について、詳細に説明する。

[0025] [反応系－1（酢酸と水素の反応）]

酢酸の水素化反応によるアセトアルデヒドの製造の反応系を図4に示す。図4では、P（工程2で得られた水素の貯蔵設備）から水素ガスがライン1により供給され、コンプレッサー1-1で加圧され、バッファータンクJ-1を経て、ライン2の循環ガスと合流して、ライン3により蒸発器A（酢酸蒸発器）に仕込まれる。蒸発器Aには、K-1（工程3で得られた酢酸の貯蔵タンク）からポンプN-1を用いてライン4より酢酸が供給され、気化した酢酸が水素ガスと共に熱交換器（加熱器）L-1、L-2で加熱され、ライン5より触媒を充填した反応器Bに仕込まれる。蒸発器Aには循環ポンプN-2が備えられている。反応器Bで酢酸は水素化され、主生成物のアルデヒド類のほか、エタノール、非凝縮性のメタン、エタン、エチレン、二酸化炭素、凝縮性のアセトン、酢酸エチル、ジエチルアセタールなどが生成する。

[0026] 酢酸の水素化反応に用いられる触媒としては、酢酸の水素化によりアセトアルデヒドを生成させるものであれば特に限定されず、例えば酸化鉄、酸化ゲルマニウム、酸化スズ、酸化バナジウム、酸化亜鉛等の金属酸化物などを用いることができる。また、これらの金属酸化物に、パラジウム、白金等の貴金属を添加したものを触媒として用いてもよい。この場合の貴金属の添加

量は、触媒全体に対して、例えば0.5～90重量%程度である。中でも、好ましい触媒は、パラジウム、白金等の貴金属を添加した酸化鉄である。触媒は、酢酸の水素化に用いる前に、予め、例えば水素と接触させることにより還元処理を施してもよい。還元処理は、例えば50～500℃、0.1～5 MPaの条件で行われる。

[0027] 水素化の反応温度は、特に制限されないが、200～350℃が好ましく、260～330℃がより好ましい。温度が上記範囲であると、反応速度を一定以上に保ちつつ、アルコール、ケトン、炭化水素類などの副生を抑えることができる。

[0028] 吸収塔Cの缶出液は、精製工程に供給されるライン14と放散塔Dに仕込まれるライン8に分かれる。ライン14の缶出液は反応粗液として反応粗液タンクK-2に貯留され、精製工程に供される。ライン8は放散塔Dで減圧され、ライン10より吸収液に溶解した非凝縮性ガスである水素、メタン、エタン、エチレン、二酸化炭素が放散され、該非凝縮性ガス放散後の液はライン9より吸収塔Cにリサイクルされる。Q-2はベントである。なお、吸収塔Cの缶出液の例えば全量を放散塔Dに仕込み、非凝縮性ガス放散後の液の一部を吸収塔にリサイクルし、残りを精製工程に供される反応粗液としてもよい。

[0029] 上記方法では、非凝縮性ガスを吸収液に溶解させた後、吸収塔の缶出液の圧力を減じて、吸収液に溶解した非凝縮性ガスを放散させるので、水素と他の非凝縮性ガスとを効率よく分離できる。これは、水素と他の非凝縮性ガスの溶解度の違いによる。例えば、30℃において、分圧が1 atmである時の水素およびメタンの酢酸エチルに対する溶解度は、それぞれ、0.01 NL/Lおよび0.48 NL/Lであり、これは、酢酸エチルに対して、メタンが水素よりも48倍溶解しやすいことを示す。そして、上記方法では、さらに、非凝縮性ガス放散後の液を吸収塔にリサイクルするので、水素ガス以外の非凝縮性ガスが効率よく吸収、溶解され、その結果、水素ガスのパージロスを大きく低減できる。

[0030] 吸収塔Cで吸収液に吸収、溶解しなかった非凝縮性ガスは、吸収塔Cの塔頂からライン12によりバッファータンクJ-3を経てコンプレッサーI-2で加圧され、バッファータンクJ-2を経て、ライン2により前記ライン1の水素ガスと合流してライン3より蒸発器Aに供給される。なお、上記非凝縮性ガスは必要に応じてライン13よりパージされる。Q-1はベントである。

[0031] 上記の例では、吸収塔Cで用いる吸収液として、吸収塔Cの缶出液からアセトアルデヒドを分離した後の酢酸と水を含む混合液（酢酸水溶液）から酢酸を回収する工程（未反応の酢酸と副生した水とを共沸蒸留により分離する工程）における酢酸回収塔Fの留出上相液を用いている。この留出上相液は酢酸エチルを多く含む。なお、酢酸回収塔Fの留出下相液は水を多く含み、水相を形成している。

[0032] 吸収塔Cに仕込まれる吸収液としては、吸収塔Cの缶出液（循環液）のみでもよいが、吸収塔Cの缶出液には沸点が21℃と低いアセトアルデヒドが多く含まれているので、アセトアルデヒドの回収率を向上させるため、アセトアルデヒドを含まない吸収液が好ましい。例えば、吸収液としては、上記の例のような、未反応の酢酸と副生した水とを共沸蒸留により分離する際に使用する酢酸エチル含有液（酢酸回収塔Fの留出液をデカンターで分離した、酢酸エチルを多く含む上相液）のほか、吸収塔Cの缶出液からアセトアルデヒドを分離した後の液等の酢酸水溶液（酢酸と水を含む混合液；例えば、後述するアセトアルデヒド製品塔Eの缶出液）が好ましい。また、吸収液としては、酢酸エチルを10重量%以上（好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上、特に好ましくは75重量%以上）含む液が好ましい。

[0033] 吸収液として前記酢酸水溶液を用いる場合、酢酸水溶液中の酢酸の含有量は、例えば、10～95重量%、好ましくは50～90重量%、さらに好ましくは60～80重量%である。

[0034] 非凝縮性ガスの主成分であるメタンは、極性の高い酢酸水溶液よりも極性

の低い酢酸エチルによく溶解するため、吸収液として酢酸エチルが適している。

[0035] 吸収塔Cに供給される前記吸収塔補給液（ライン11）の供給量と反応流体（ライン7）の供給量との比（重量比）は、例えば、前者／後者＝0.1～1.0であり、好ましくは前者／後者＝0.3～2である。また、吸収塔Cに供給される前記循環液（ライン9）の量と反応流体（ライン7）の供給量との比（重量比）は、例えば、前者／後者＝0.05～2.0であり、好ましくは前者／後者＝0.1～1.0である。

[0036] 吸収塔Cの段数（理論段数）は、例えば、1～20、好ましくは3～10である。また、吸収塔Cにおける温度は、例えば、0～70℃であり、吸収塔Cにおける圧力は、例えば、0.1～5 MPa（絶対圧）である。

[0037] 放散塔Dにおける温度は、例えば、0～70℃である。放散塔Dにおける圧力は、吸収塔Cの圧力より低ければよく、例えば、0.05～4.9 MPa（絶対圧）である。吸収塔Cの圧力と放散塔Dの圧力との差（前者－後者）は、非凝縮性ガスの放散効率やアセトアルデヒドのロス抑制の観点から適宜選択できるが、例えば、0.05～4.9 MPa、好ましくは0.5～2 MPaである。

[0038] 反応系で得られた反応粗液は精製工程（精製系）に供給され、アセトアルデヒドが製品として得られる。また、未反応の酢酸や、副生した各成分を回収し、必要に応じて反応器にリサイクルすることができる。

[0039] 本発明において、精製系は、酢酸を水素化して得られた反応粗液から第1蒸留塔でアセトアルデヒドを分離する工程（以下、「アセトアルデヒド精製工程」と称する場合がある）、アセトアルデヒド分離後の液から第2蒸留塔で未反応の酢酸を分離する工程（以下、「酢酸回収工程」と称する場合がある）を含むのが好ましい。

[0040] 前記アセトアルデヒド精製工程では、例えば、前記反応粗液を第1蒸留塔（アセトアルデヒド製品塔）に仕込み、塔頂からアセトアルデヒドを分離、回収する。塔底からは、未反応の酢酸と副生した水（通常、さらにエタノー

ル、酢酸エチル等のその他の生成物を含む)を含む酢酸水溶液が排出される。

[0041] アセトアルデヒド製品塔の段数(理論段数)は、例えば10～50、好ましくは20～40である。蒸留は、常圧、減圧、加圧のいずれの条件で行ってもよい。

[0042] 前記酢酸回収工程では、前記アセトアルデヒド製品塔における塔底液(缶出液)を第2蒸留塔(酢酸回収塔)に仕込むとともに、塔頂部から酢酸エチルを含む液を流入する。塔頂留出液をデカンターに導き(この際、酢酸エチルを補充してもよい)、上相(酢酸エチル相)と下相(水相)に分液させる。留出上相液の一部は、蒸留塔内に還流させるが、前述したように、その一部を前記吸収塔における吸収液として利用してもよい。留出上相液の残り(留出下相液)は、例えば、後述する脱低沸塔に供給される。

[0043] 酢酸回収塔の塔底から、酢酸が回収される。この酢酸は反応系にリサイクルすることができる。

[0044] 酢酸回収塔の段数(理論段数)は、例えば、10～50、好ましくは10～30である。蒸留は、常圧、減圧、加圧のいずれの条件で行ってもよい。

[0045] 反応粗液からアセトアルデヒドと未反応酢酸を分離した後の液には、(a)アセトン等の酢酸エチルよりも沸点の低い低沸点成分、(b)エタノール及び酢酸エチル、(c)水が含まれている。これらの成分を分離する方法として、例えば、以下の2つの方法がある。

[0046] 第1の方法では、前記未反応酢酸分離後の液から、まず、第3蒸留塔で(a)酢酸エチルよりも沸点の低い低沸点成分を分離し(脱低沸工程)、次いで、該低沸点成分分離後の液から第4蒸留塔で(b)エタノール及び酢酸エチルの混合液と(c)水とを分離する(エタノール・酢酸エチル回収工程)。

[0047] 前記脱低沸工程では、前記酢酸回収塔の留出上相液の一部(必要に応じて)と留出下相液を第3蒸留塔(脱低沸塔)に仕込み、塔頂から低沸点成分を回収し、塔底からエタノールと酢酸エチルと水を含む液を排出させる。塔底

液は、後述する第4蒸留塔（エタノール・酢酸エチル回収塔）に供給される。

[0048] 第3蒸留塔（脱低沸塔）の段数（理論段数）は、例えば、10～50、好ましくは20～40である。蒸留は、常圧、減圧、加圧のいずれの条件で行ってもよい。

[0049] 前記エタノール・酢酸エチル回収工程では、前記第3蒸留塔（脱低沸塔）の塔底液を第4蒸留塔（エタノール・酢酸エチル回収塔）に仕込み、塔頂から、エタノール及び酢酸エチルの混合液を回収し、塔底から水を排出する。

[0050] 第4蒸留塔（エタノール・酢酸エチル回収塔）の段数（理論段数）は、例えば、5～50、好ましくは10～20である。蒸留は、常圧、減圧、加圧のいずれの条件で行ってもよい。

[0051] 第2の方法では、前記未反応酢酸分離後の液から、まず、第3蒸留塔で（c）水を分離し（水分離工程）、水分離後の液から第4蒸留塔で（a）酢酸エチルよりも沸点の低い低沸点成分と（b）エタノール及び酢酸エチルの混合液とを分離する（低沸点成分回収工程）。

[0052] 前記水分離工程では、前記第2蒸留塔（酢酸回収塔）の留出上相液の一部（必要に応じて）と留出下相液を第3蒸留塔（水分離塔）に仕込み、塔頂から酢酸エチルよりも沸点の低い低沸点成分とエタノールと酢酸エチルとを留出させ、塔底から水を排出させる。塔頂液は、後述する第4蒸留塔（低沸点成分回収塔）に供給される。

[0053] 第3蒸留塔（水分離塔）の段数（理論段数）は、例えば、5～50、好ましくは10～20である。蒸留は、常圧、減圧、加圧のいずれの条件で行ってもよい。

[0054] 前記低沸点成分回収工程では、前記第3蒸留塔（水分離塔）の塔頂液を第4蒸留塔（低沸点成分回収塔）に仕込み、塔頂から、アセトン等の酢酸エチルよりも沸点の低い低沸点成分を回収し、塔底からエタノールと酢酸エチルの混合液を回収する。

[0055] 第4蒸留塔（低沸点成分回収塔）の段数（理論段数）は、例えば、10～

50、好ましくは20～40である。蒸留は、常圧、減圧、加圧のいずれの条件で行ってもよい。

[0056] (工程5)

工程5では、工程3で製造する酢酸と工程4で副生するエタノールから酢酸エチルを製造する。以下、任意の工程である工程5の反応系の1例について、詳細に説明する。

[0057] [反応系-2 (エタノールと酢酸の反応)]

前述したように、エタノールと酢酸エチルが共沸するため、副生するエタノール及び酢酸エチルの混合液からエタノールと酢酸エチルを分離するためには、煩雑なプロセスが必要となり、有価物として得られるエタノールおよび酢酸エチルのコストが高くなる。

[0058] これらの問題を解決するため、反応粗液から、蒸留により、アセトアルデヒド、未反応の酢酸及び水を分離した後のエタノール及び酢酸エチルの混合液の一部または全部に酢酸を加え、酸性触媒の存在下、該エタノールを酢酸エチルに変換することが好ましい。エタノールを酢酸エチルに変換する方法は、英国特許 第710,803号、旧ソ連邦特許 第857,109等に例示されている。

[0059] 前記エタノール及び酢酸エチルの混合液としては、例えば、前記第1の方法における第4蒸留塔の塔頂から得られるエタノール及び酢酸エチルの混合液、前記第2の方法における第4蒸留塔の塔底から得られるエタノールと酢酸エチルの混合液、第3蒸留塔の塔頂から得られる低沸点成分を含んだエタノール及び酢酸エチルの混合液などが挙げられる。

[0060] 酸性触媒は、エタノールと酢酸をエステル化する能力のある酸性触媒であれば、均一触媒でも固体触媒でもよい。均一触媒の場合、硫酸やリン酸などの鉱酸やパラトルエンスルホン酸やメタンスルホン酸などの有機酸が選ばれ、固体触媒の場合、イオン交換樹脂やゼオライトなどが選ばれる。

[0061] 反応器は、完全混合槽でもプラグフローでも、これらを組み合わせたものでもよく、さらに、より反応を進めるため、途中で生成物である水や酢酸エ

チルの一部または全部を分離してもよい。また、反応器は、固体触媒を充填した固定床でもよく、蒸留塔内に触媒を存在させ、エステル化反応と生成物の分離を同時に行ってもよい。エステル化反応液に酸性触媒を含んでいる場合には、酸性触媒を常法により分離できる。

[0062] エステル化反応における反応温度は、例えば、30～150℃、好ましくは40～100℃である。反応は減圧下、常圧下、加圧下のいずれの条件で行ってもよい。

[0063] エステル化反応後の反応液からは、通常の酢酸エチル反応液の分離・精製方法を使用して、未反応原料を回収・リサイクルし、製品酢酸エチルを得ることができる。

[0064] 図5は、前記第1の方法を含む精製系（前記反応系-2を含む）を示す概略フロー図であり、図6は、前記第2の方法を含む精製系（前記反応系-2を含む）を示す概略フロー図である。

[0065] 図5に示す例では、反応粗液は、反応粗液タンクK-2からポンプN-4を用いてライン16より第1蒸留塔（アセトアルデヒド製品塔）Eに仕込まれる。第1蒸留塔（アセトアルデヒド製品塔）Eでは、塔頂からライン17より非凝縮性ガスをパージし、ライン18より製品アセトアルデヒドが留出する。第1蒸留塔（アセトアルデヒド製品塔）Eの缶出液はライン19により第2蒸留塔（酢酸回収塔）Fに供される。M-5及びM-6は冷却器、R-1は受器、N-5、N-6はポンプ、Q-3はベント、O-1はリボイラー、K-3は製品アセトアルデヒドタンクである。

[0066] 第2蒸留塔（酢酸回収塔）Fにおいて、塔頂にはライン23より酢酸エチル含有液が仕込まれ、ライン24の缶出液から未反応の酢酸が回収されて、回収酢酸タンクK-4に貯留され、反応系にリサイクルされる。第2蒸留塔（酢酸回収塔）Fの塔頂にはアセトン、エタノール、酢酸エチル、水が留出し、デカンターSで分液後、ライン20の上相液の一部（必要に応じて）とライン21の下相水が第3蒸留塔（脱低沸塔）Gに仕込まれる。デカンターSには、酢酸エチルタンクK-5中の酢酸エチルがライン25より供給され

る。デカンターSの上相液の一部は、ライン22より吸収液タンクK-6に貯留され、前述したようにライン15およびライン11から吸収塔Cにも仕込まれ、アセトアルデヒドを吸収する。デカンターSの上相液の一部はライン23により蒸留塔内に還流される。M-7は冷却器、N-7、N-8、N-9、N-10、N-11はポンプ、O-2はリボイラーである。

[0067] 第3蒸留塔（脱低沸塔）Gの塔頂からライン26よりアセトン等の低沸点成分が留出し、ライン28の缶出液は第4蒸留塔（エタノール・酢酸エチル回収塔）Hに仕込まれる。塔頂留出液の一部はライン27により蒸留塔内に還流される。M-8は冷却器、R-2は受器、N-12、N-13はポンプ、O-3はリボイラー、K-7は低沸点成分タンクである。

[0068] 第4蒸留塔（エタノール・酢酸エチル回収塔）Hの塔頂からライン29よりエタノール及び酢酸エチルの混合液を回収し、塔底液（水）はライン31より排水される。塔頂留出液の一部はライン30により蒸留塔内に還流される。M-9、M-10は冷却器、R-3は受器、N-14、N-15はポンプ、O-4はリボイラー、K-8は回収エタノール／酢酸エチルタンクである。

[0069] ライン35のエタノール／酢酸エチル混合物の一部または全部は、ライン36より酢酸を加え、加熱器O-5によりエステル化反応温度に昇温して、ライン37から酸性触媒が存在するエステル化反応器Vに供給し、エタノールをエステル化した後、ライン38により酢酸エチル精製工程Xに供給され、通常の酢酸エチル反応液の分離精製方法を使用して未反応原料を回収し、製品酢酸エチルを得ることができる。

[0070] 図6に示す例では、反応粗液は、反応粗液タンクK-2からポンプN-4を用いてライン16より第1蒸留塔（アセトアルデヒド製品塔）Eに仕込まれる。第1蒸留塔（アセトアルデヒド製品塔）Eでは、塔頂からライン17より非凝縮性ガスをパージし、ライン18より製品アセトアルデヒドが留出する。第1蒸留塔（アセトアルデヒド製品塔）Eの缶出液はライン19により第2蒸留塔（酢酸回収塔）Fに供される。M-5及びM-6は冷却器、R

ー 1 は受器、N-5、N-6 はポンプ、Q-3 はベント、O-1 はリボイラー、K-3 は製品アセトアルデヒドタンクである。

[0071] 第2蒸留塔（酢酸回収塔）Fにおいて、塔頂にはライン23より酢酸エチル含有液が仕込まれ、ライン24の缶出液から未反応の酢酸が回収されて、回収酢酸タンクK-4に貯留され、反応系にリサイクルされる。第2蒸留塔（酢酸回収塔）Fの塔頂にはアセトン、エタノール、酢酸エチル、水が留出し、デカンターSで分液後、ライン20の上相液の一部（必要に応じて）とライン21の下相水が第3蒸留塔（この場合は、水分離塔として機能する）Gに仕込まれる。デカンターSには、酢酸エチルタンクK-5中の酢酸エチルがライン25より供給される。デカンターSの上相液の一部は、ライン22より吸収液タンクK-6に貯留され、前述したようにライン15およびライン11から吸収塔Cにも仕込まれ、アセトアルデヒドを吸収する。デカンターSの上相液の一部はライン23により蒸留塔内に還流される。M-7は冷却器、N-7、N-8、N-9、N-10、N-11はポンプ、O-2はリボイラーである。

[0072] 第3蒸留塔（水分離塔）Gの塔頂からライン26よりアセトン等の低沸点成分、エタノール、酢酸エチルが留出し、第4蒸留塔（この場合は、低沸点成分回収塔として機能する）Hに仕込まれる。塔底液（水）はライン31より排水される。塔頂留出液の一部はライン27により蒸留塔内に還流される。M-8、M-10は冷却器、R-2は受器、N-13、N-14はポンプ、O-3はリボイラーである。

[0073] 第4蒸留塔（低沸点成分回収塔）Hの塔頂からライン29よりアセトン等の低沸点成分を回収し、塔底からライン28よりエタノール及び酢酸エチルの混合液が回収される。塔頂留出液の一部はライン30により蒸留塔内に還流される。M-9は冷却器、R-3は受器、N-12、N-15はポンプ、O-4はリボイラー、K-7は低沸点成分タンク、K-8は回収エタノール／酢酸エチルタンクである。

[0074] ライン39のエタノール／酢酸エチル混合物の一部または全部は、ライン

４０より酢酸を加え、加熱器Ｏ－５によりエステル化反応温度に昇温して、ライン４１から酸性触媒が存在するエステル化反応器Ｖに供給し、エタノールをエステル化した後、ライン４２により酢酸エチル精製工程Ⅹに供給され、通常の酢酸エチル反応液の分離精製方法を使用して未反応原料を回収・リサイクルし、製品酢酸エチルが得られる。

産業上の利用可能性

[0075] 本発明によれば、合成ガス内の水素及び一酸化炭素を無駄なく効率よく使用するため、合成ガスとメタノールから、工業的に効率よく低コストで工業的に重要な中間体である酢酸及びアセトアルデヒドを製造できる。

符号の説明

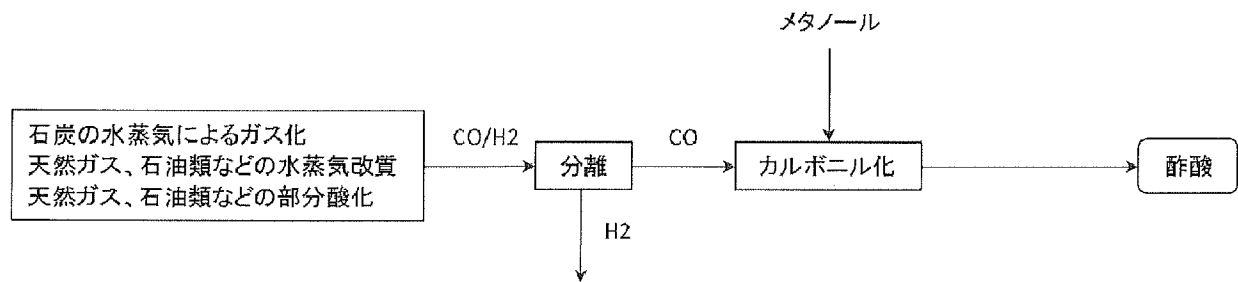
- [0076] A 蒸発器
 B 反応器
 C 吸収塔
 C－１ スクラバー
 D 放散塔
 E 第１蒸留塔（アセトアルデヒド製品塔）
 F 第２蒸留塔（酢酸回収塔）
 G 第３蒸留塔
 H 第４蒸留塔
 I－１～I－２ コンプレッサー
 J－１～J－３ バッファータンク
 K－１ 酢酸タンク（工程３で得られた酢酸の貯蔵タンク）
 K－２ 反応粗液タンク
 K－３ アセトアルデヒド製品タンク
 K－４ 回収酢酸タンク
 K－５ 酢酸エチルタンク
 K－６ 吸収液タンク
 K－７ 低沸点成分タンク

K-8 回収エタノール／酢酸エチルタンク
K-9 吸収液タンク
L-1～L-2 加熱器
M-1～M-12 冷却器（クーラー）
N-1～N-18 ポンプ（送液ポンプ）
O-1～O-4 リボイラー
O-5 加熱器
P 水素設備（工程2で得られた水素の貯蔵設備）
Q-1～Q-3 ベント
R-1～R-3 受器（タンク）
S デカンター
T 排水設備
U 気液分離器
V エステル化反応器
W 酢酸
X 酢酸エチル精製工程
1～42 ライン

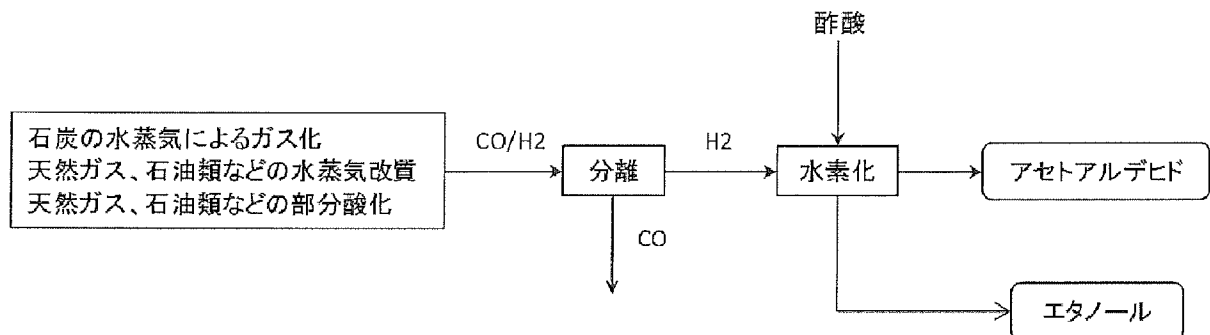
請求の範囲

- [請求項1] メタノールと合成ガスから酢酸とアセトアルデヒドを製造する方法であって、合成ガスを製造する工程1、合成ガスから二酸化炭素などの不純物を除去し、一酸化炭素と水素に分離する工程2、工程2で得られた一酸化炭素とメタノールから酢酸を製造する工程3、工程2で得られた水素と工程3で得られた酢酸からアセトアルデヒドを製造する工程4を含むことを特徴とする酢酸とアセトアルデヒドの製造方法。
- [請求項2] 工程3で製造する酢酸と工程4で副生するエタノールから酢酸エチルを製造する工程5を含むことを特徴とする請求項1記載の酢酸とアセトアルデヒドの製造方法。

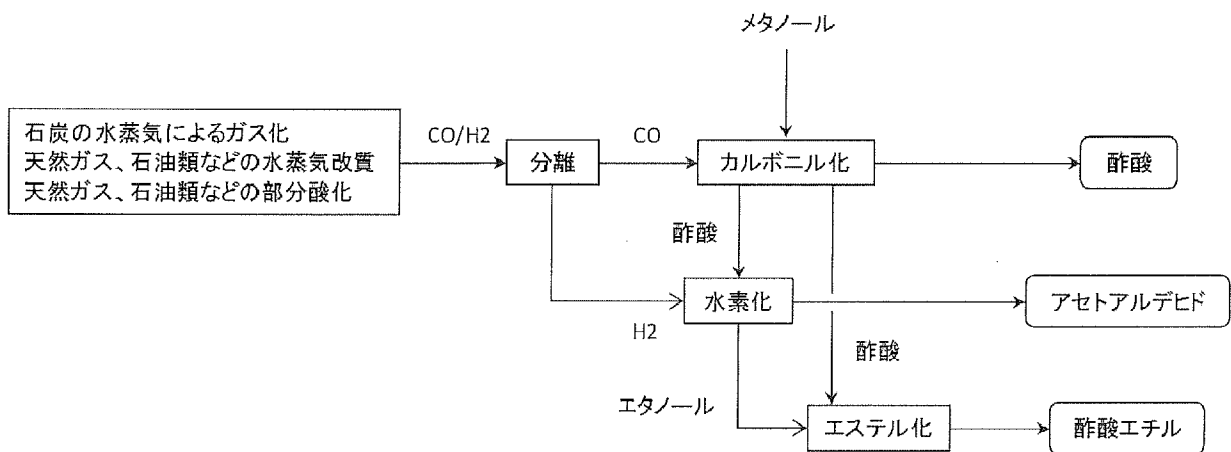
[図1]



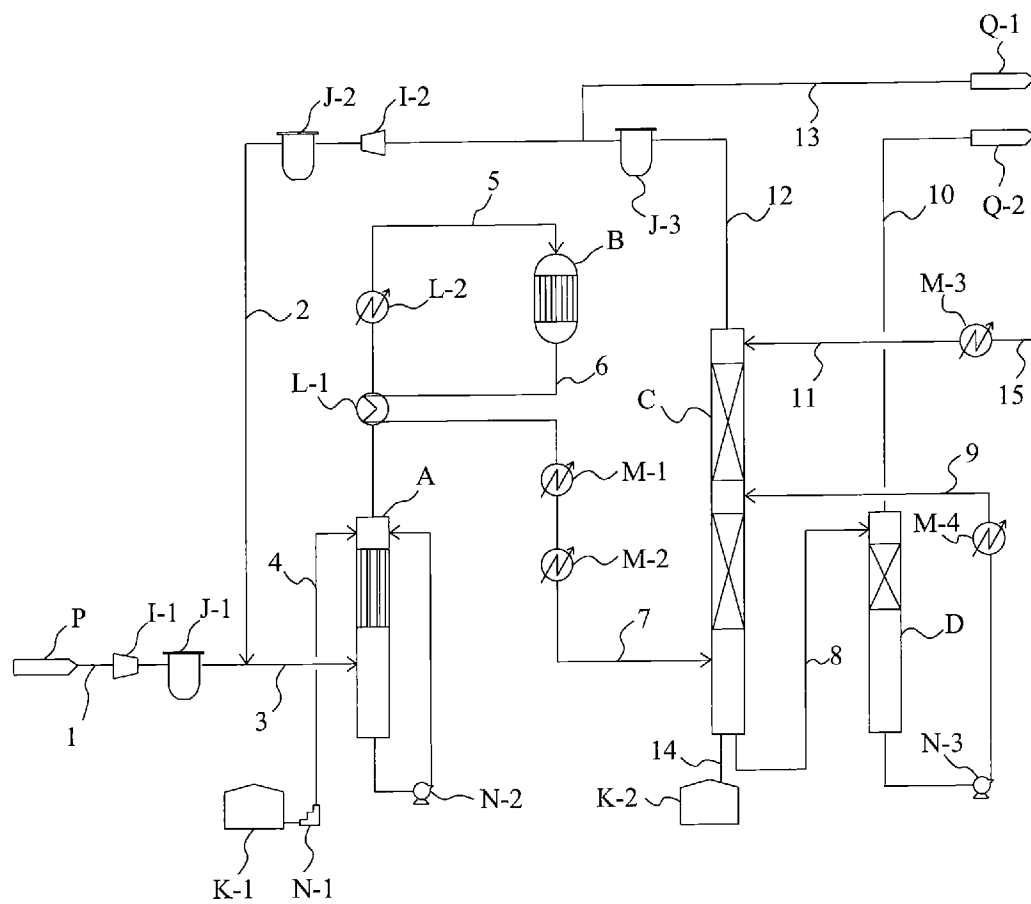
[図2]



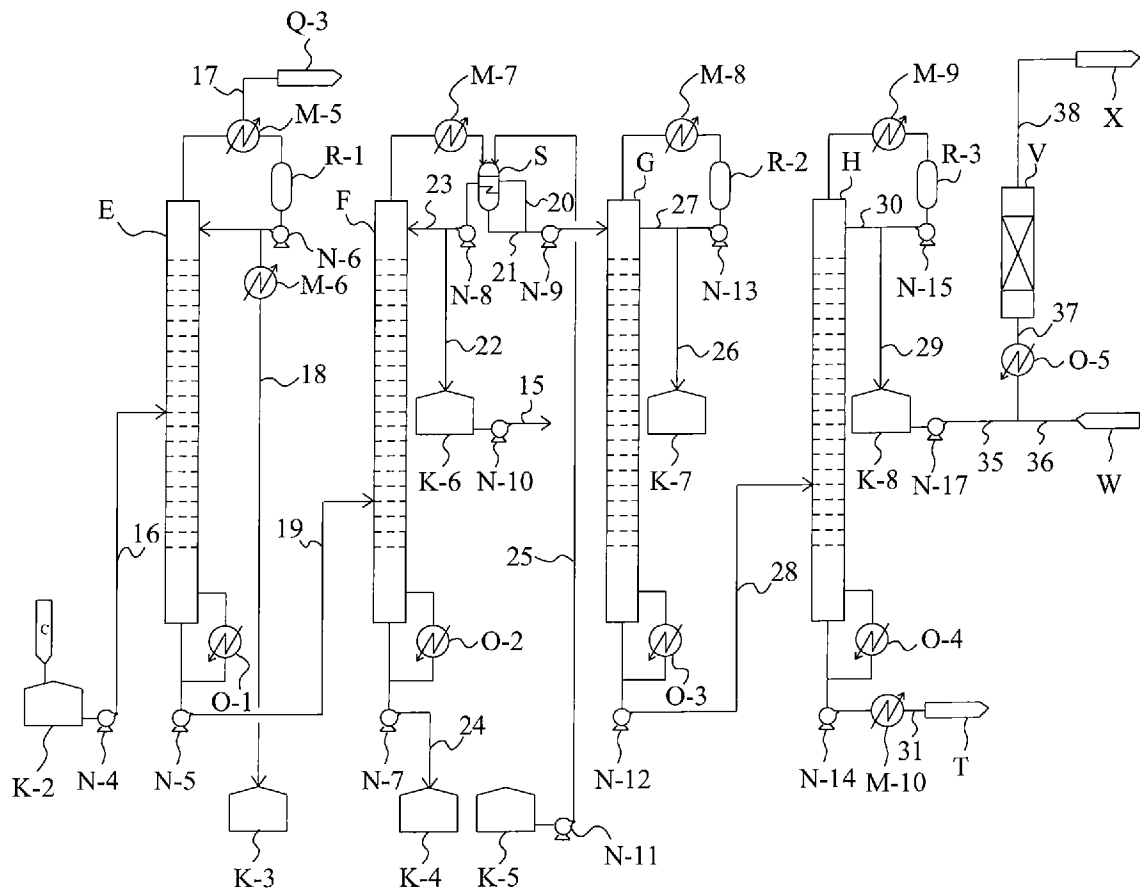
[図3]



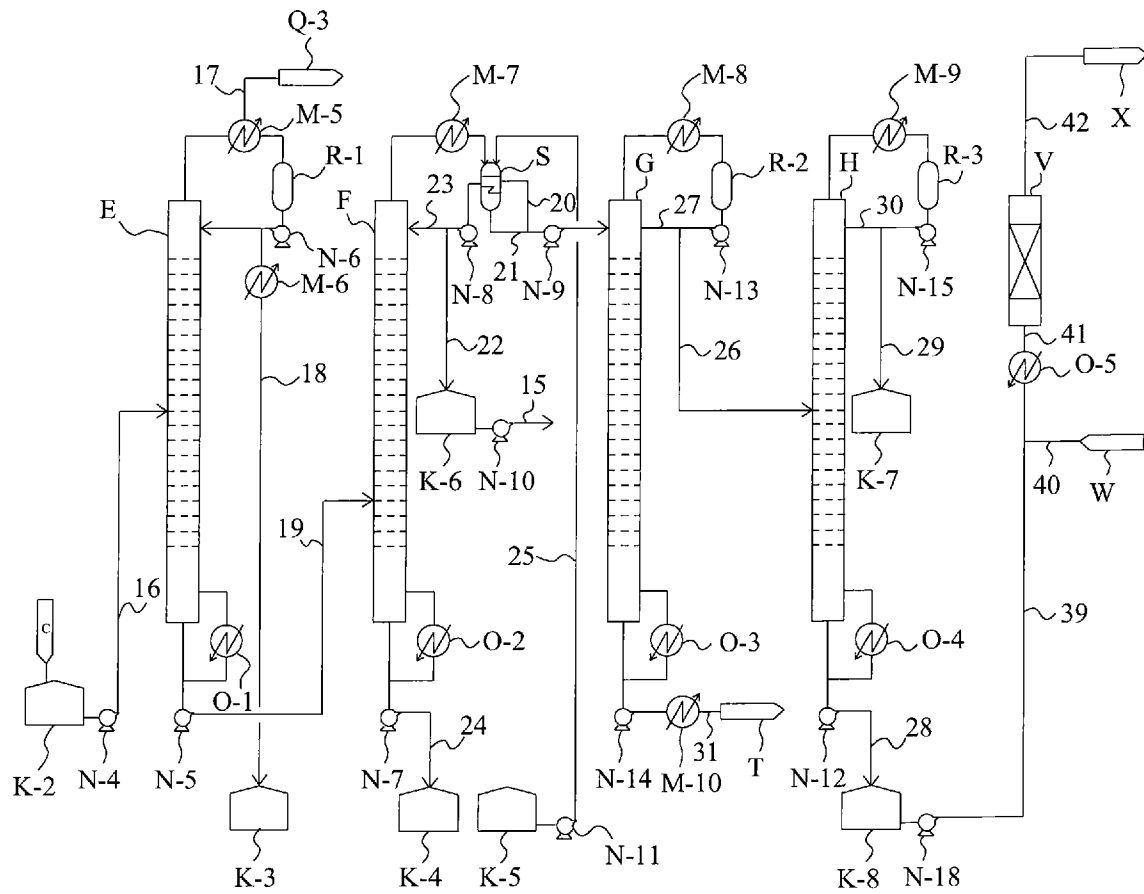
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056507

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C45/41(2006.01)i, C07C47/06(2006.01)i, C07C51/12(2006.01)i, C07C53/08(2006.01)i, C07C67/08(2006.01)i, C07C69/14(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)

C07C45/41, C07C47/06, C07C51/12, C07C53/08, C07C67/08, C07C69/14

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y	JP 2011-529494 A (Celanese International Corp.), 08 December 2011 (08.12.2011), claim 1; examples, paragraph [0048] & US 2010/0029993 A1 & WO 2010/014146 A2 & EP 2318348 A & AU 2009277184 A & CA 2732364 A & AR 74714 A & IL 210947 D & KR 10-2011-0047209 A & CN 102143932 A & TW 201012785 A & RU 2011107273 A & CO 6541516 A	1-2
Y	WO 2010/071016 A1 (Daicel Corp.), 24 June 2010 (24.06.2010), paragraph [0003] & AU 2009328027 A & CN 102056885 A & SG 171695 A & KR 10-2011-0106268 A & MY 150844 A	1-2



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
18 May 2015 (18.05.15)

Date of mailing of the international search report
02 June 2015 (02.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056507

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-241765 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 28 October 2010 (28.10.2010), paragraph [0032]; example 1 & KR 10-2010-0112534 A	2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07C45/41(2006.01)i, C07C47/06(2006.01)i, C07C51/12(2006.01)i, C07C53/08(2006.01)i, C07C67/08(2006.01)i, C07C69/14(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. C07C45/41, C07C47/06, C07C51/12, C07C53/08, C07C67/08, C07C69/14			
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 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	
Y	JP 2011-529494 A（セラニーズ・インターナショナル・コーポレーション）2011.12.08, 請求項1、実施例【0048】 & US 2010/0029993 A1 & WO 2010/014146 A2 & EP 2318348 A & AU 2009277184 A & CA 2732364 A & AR 74714 A & IL 210947 D & KR 10-2011-0047209 A & CN 102143932 A & TW 201012785 A & RU 2011107273 A & CO 6541516 A	1 - 2	
☒ 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 1 8 . 0 5 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 0 2 . 0 6 . 2 0 1 5	
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） 吉田 直裕 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4 H 3 0 2 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*	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	WO 2010/071016 A1 (株式会社ダイセル) 2010.06.24, 【0003】 & AU 2009328027 A & CN 102056885 A & SG 171695 A & KR 10-2011-0106268 A & MY 150844 A	1 - 2
Y	JP 2010-241765 A (ダイセル化学工業株式会社) 2010.10.28, 【0032】、実施例1 & KR 10-2010-0112534 A	2