



(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 I833768 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：108121989

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 24 日

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

C07C51/44 (2006.01)

C07C53/08 (2006.01)

(30)優先權：2018/07/02 世界智慧財產權組織 PCT/JP2018/025077

(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：清水雅彦 SHIMIZU, MASAHIKO (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

審查人員：簡正芳

申請專利範圍項數：2 項 圖式數：4 共 52 頁

(54)名稱

醋酸之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種能夠以簡易之操作順利地進行醋酸之減產或增產，即便醋酸之生產量產生變化，亦可保持品質，並且於工業上高效率且穩定地製造醋酸之方法。

本發明之醋酸之製造方法包括於包含金屬觸媒及碘甲烷之觸媒系統、以及醋酸、醋酸甲酯、水之存在下，使甲醇與一氧化碳以連續式進行反應的羰基化反應步驟，於上述羰基化反應步驟中，將反應槽以並列 2 個以上之方式來使用。

無



I833768

【發明摘要】

【中文發明名稱】 醋酸之製造方法

【英文發明名稱】 METHOD FOR PRODUCING ACETIC ACID

【中文】

本發明提供一種能夠以簡易之操作順利地進行醋酸之減產或增產，即便醋酸之生產量產生變化，亦可保持品質，並且於工業上高效率且穩定地製造醋酸之方法。

本發明之醋酸之製造方法包括於包含金屬觸媒及碘甲烷之觸媒系統、以及醋酸、醋酸甲酯、水之存在下，使甲醇與一氧化碳以連續式進行反應的羰基化反應步驟，於上述羰基化反應步驟中，將反應槽以並列2個以上之方式來使用。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 醋酸之製造方法

【英文發明名稱】 METHOD FOR PRODUCING ACETIC ACID

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種醋酸之製造方法。

【先前技術】

【0002】 於甲醇法醋酸製程中，通常，向反應槽導入中原料甲醇與原料一氧化碳、及自蒸發槽底部再循環之觸媒液（包含金屬觸媒之醋酸溶液）與自純化系統再循環之作為輔觸媒之碘甲烷，並藉由原料甲醇與一氧化碳之反應而生成醋酸（例如專利文獻1）。

【0003】 於廠房設計（plant design）時，為了使設備費最佳化，反應槽之容量、蒸發槽之容量、碘甲烷貯存槽（例如傾析器）之容量與符合醋酸之計劃生產量之規模相比並未較大地留有餘裕，僅設計得大1成左右。

【0004】 且說，於連續式製程之現狀之廠房中，於欲使醋酸之生產量改變（例如減產或增產）之情形時，通常改變原料甲醇與原料一氧化碳之供給量，並且調整反應速度而變更醋酸之每單位時間之製造量。例如，於欲減少醋酸之生產量之情形時（減產時），藉由降低反應槽中之觸媒及輔觸媒之濃度，或降低反應溫度，而延遲反應速度，降低醋酸之生成速度。

【0005】 然而，如上所述，例如蒸發槽之容量係配合計劃最初之生產量而設計，故而即便欲降低醋酸之蒸發量，增加蒸發槽之液量，使低濃度之金屬觸媒之溶液再循環而降低反應槽中之觸媒濃度，亦充其量為1成左右。

【0006】 又，於欲藉由變更反應溫度，而改變反應速度之情形時，若反應

溫度過低，則無法於蒸發槽中使醋酸蒸發所需量，若反應溫度過高，則於蒸發槽中觸媒之飛沫伴隨增加而導致觸媒之損耗。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 [專利文獻1]日本特開平07-25813號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】 於以往之醋酸之製造方法中，如上所述，無法較大地改變反應槽中之觸媒濃度或輔觸媒濃度，或較大地改變反應溫度，故而無法順利地進行醋酸之減產或增產。

【0009】 因此，本發明之目的在於提供一種能夠以簡易之操作順利地進行醋酸之減產或增產，即便醋酸之生產量產生變化，亦可保持品質，並且於工業上高效率地穩定地製造醋酸之方法。

[解決課題之技術手段]

【0010】 本發明者等人為了達成上述目的而進行努力研究，結果發現，於包括於包含金屬觸媒及碘甲烷之觸媒系統、以及醋酸、醋酸甲酯、水之存在下，使甲醇與一氧化碳以連續式反應之羰基化反應步驟的醋酸之製造方法中，於上述羰基化反應步驟中，若將反應槽以並列2個以上之方式來使用，則能夠以簡易之操作順利地進行醋酸之減產或增產，即便醋酸之生產量產生變化，亦可保持品質，並且於工業上高效率地穩定地製造醋酸，從而完成本發明。

【0011】 即，本發明提供一種醋酸之製造方法（以下存在稱為「第1醋酸之製造方法」之情形），其包括於包含金屬觸媒及碘甲烷之觸媒系統、以及醋酸、醋酸甲酯、水之存在下，使甲醇與一氧化碳以連續式反應的羰基化反應步驟，

於上述羰基化反應步驟中，將反應槽以並列2個以上之方式來使用。

【0012】 於上述第1醋酸之製造方法中，亦可除上述羰基化步驟以外，且具有將於上述羰基化反應步驟中所獲得之反應混合物於蒸發槽中分離為蒸氣流與殘液流的蒸發步驟，

將被連接之反應槽與蒸發槽之組合以並列2個以上之方式來使用。

【0013】 於上述第1醋酸之製造方法中，亦可除上述羰基化步驟以外，且具有如下步驟：

蒸發步驟，其將於上述羰基化反應步驟中所獲得之反應混合物於蒸發槽中分離為蒸氣流與殘液流；及

脫低沸步驟，其利用蒸餾塔對上述蒸氣流進行蒸餾，分離為富有選自碘甲烷及乙醛中之至少一種低沸成分之塔頂（overhead）流、及富有醋酸之醋酸流，並且使上述塔頂流冷凝，利用傾析器進行分液而獲得水相與有機相；

將被連接之反應槽、蒸發槽及蒸餾塔之組合以並列2個以上之方式來使用。

【0014】 於上述第1醋酸之製造方法中，亦可增減並列設置之2個以上之反應槽之中的運轉反應槽數，藉此增減醋酸之生產量。

【0015】 於上述第1醋酸之製造方法中，較佳為於伴有增減運轉反應槽之數量之運行期間中，

運轉反應槽中之反應溫度為170°C以上，且不依賴於運轉反應槽數，滿足下述（i）～（vii）中之至少1個條件。

（i）運轉反應槽中之金屬觸媒濃度及碘甲烷濃度之變動為±50%以內

（ii）上述觸媒系統進而包含碘化物鹽，運轉反應槽中之碘化物鹽濃度之變動為±50%以內

（iii）運轉反應槽中之反應溫度之變動為±20°C以內

（iv）運轉反應槽中之醋酸濃度、及/或醋酸甲酯濃度、及/或水濃度之變動

為 $\pm 50\%$ 以內

(v) 運轉反應槽中之氫分壓之變動為 $\pm 50\%$ 以內

(vi) 運轉反應槽中之反應速度之變動為 $\pm 50\%$ 以內

(vii) 運轉反應槽中之醋酸之時空產率之變動為 $\pm 40\%$ 以內

【0016】 於上述第1醋酸之製造方法中，較佳為於運轉反應槽數之增減切換前後，滿足上述(i)～(vii)中之至少1個條件。

【0017】 上述第1醋酸之製造方法進而較佳為

除上述羰基化步驟以外，且

具有將於上述羰基化反應步驟中所獲得之反應混合物於蒸發槽中分離為蒸氣流與殘液流的蒸發步驟，並且

相對於並列設置之反應槽之總液量100容量份，蒸發槽之液量（於並列設置之情形時為其總液量）為1～100容量份。

【0018】 上述第1醋酸之製造方法進而較佳為

除上述羰基化反應步驟以外，且具有如下步驟：

蒸發步驟，其將於上述羰基化反應步驟中所獲得之反應混合物於蒸發槽中分離為蒸氣流與殘液流；及

脫低沸步驟，其利用蒸餾塔對上述蒸氣流進行蒸餾，分離為富有選自碘甲烷及乙醛中之至少一種低沸成分之塔頂流、及富有醋酸之醋酸流，並且使上述塔頂流冷凝，利用傾析器進行分液而獲得水相與有機相；

相對於並列設置之反應槽之總液量100容量份，上述傾析器之液量（於並列設置之情形時為其總液量）為1～100容量份。

【0019】 上述第1醋酸之製造方法進而較佳為

除上述羰基化反應步驟以外，且具有如下步驟：

蒸發步驟，其將於上述羰基化反應步驟中所獲得之反應混合物於蒸發槽中

分離為蒸氣流與殘液流；及

脫低沸步驟，其對上述蒸氣流進行蒸餾，分離為富有選自碘甲烷及乙醛中之至少一種低沸成分之塔頂流、及富有醋酸之醋酸流，並且使上述塔頂流冷凝，利用傾析器進行分液而獲得水相與有機相；

於伴有增減運轉反應槽之數量之運行期間中，

運轉反應槽中之反應溫度為 170°C 以上，且不依賴於運轉反應槽數，滿足下述(viii)～(x)中之至少1個條件。

(viii) 運轉反應槽中之液面之變動為 $\pm 20\%$ 以內

(ix) 運轉蒸發槽中之液面之變動為 $\pm 20\%$ 以內

(x) 運轉傾析器中之液面之變動為 $\pm 20\%$ 以內

【0020】 又，本發明提供一種醋酸之製造方法（以下，存在稱為「第2醋酸之製造方法」之情形），其包括於包含金屬觸媒及碘甲烷之觸媒系統、以及醋酸、醋酸甲酯、水之存在下，使甲醇與一氧化碳以連續式反應的羰基化反應步驟，

於將醋酸之生產量減產至 $30\sim 90\%$ 時，將上述羰基化反應步驟中之醋酸之时空產率之變動維持為 $\pm 40\%$ 以內。

【0021】 上述第2醋酸之製造方法較佳為將反應槽以並列2個以上之方式來使用，減少運轉反應槽數。

[發明之效果]

【0022】 根據本發明，由於將反應槽以並列2個以上之方式來使用，故而能夠以簡易之操作順利地進行醋酸之減產或增產，即便醋酸之生產量產生變化，雜質之生成量之變化亦較少，可保持品質，並且於工業上高效率地穩定地製造醋酸。

【圖式簡單說明】**【0023】**

圖1係表示本發明之一實施形態之醋酸製造流程圖。

圖2係表示連接並列地連接之2個反應槽與2個蒸發槽之一例之概略流程圖。

圖3係表示連接並列地連接之2個反應槽、2個蒸發槽、及2個蒸餾塔之一例之概略流程圖。

圖4係表示以往之一實施形態之醋酸製造流程圖。

【實施方式】

【0024】 以下，視需要一面參照隨附圖式，一面更詳細地說明本發明。再者，本發明並不受以下所說明之實施形態所限定。

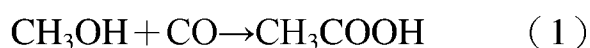
【0025】 圖1係表示本發明之一實施形態之醋酸製造流程圖（以連續式反應之甲醇法羰基化製程）之一例。該醋酸製造流程之醋酸製造裝置係以如下方式構成，即具備：反應槽1A、1B；蒸發槽2；蒸餾塔3；傾析器4；蒸餾塔5；蒸餾塔6；離子交換樹脂塔7；洗滌器系統8；乙醛分離去除系統9；冷凝器1a、2a、3a、5a、6a；熱交換器2b；再沸器3b、5b、6b；線路11～56；及泵57，且能夠連續地製造醋酸。於本實施形態之醋酸之製造方法中，於反應槽1A、1B、蒸發槽2、蒸餾塔3、蒸餾塔5、蒸餾塔6、及離子交換樹脂塔7中，分別進行反應步驟、蒸發步驟（閃蒸步驟）、第1蒸餾步驟、第2蒸餾步驟、第3蒸餾步驟、及吸附去除步驟。第1蒸餾步驟亦稱為脫低沸步驟，第2蒸餾步驟亦稱為脫水步驟，第3蒸餾步驟亦稱為脫高沸步驟。再者，於本發明中，步驟並不限定於上述，例如存在不附帶蒸餾塔6、離子交換樹脂塔7、乙醛分離去除系統9（脫乙醛塔等）之設備之情形。又，如下所述，可於離子交換樹脂塔7之下游設置製品塔。

【0026】 第1醋酸之製造方法包括於包含金屬觸媒及碘甲烷之觸媒系統、

以及醋酸、醋酸甲酯、水之存在下，使甲醇與一氧化碳以連續式進行反應的羰基化反應步驟，於上述羰基化反應步驟中，將反應槽以並列2個以上之方式來使用。藉此，視醋酸之生產量之變化（例如減產或增產）而增減運轉反應槽數，藉此可增減醋酸之生產量。再者，於本說明書中，所謂「運行」係指「運轉」。

【0027】 如圖1所示，於將反應槽1A、1B並列使用之情形時，於將醋酸之生產量設為通常之1/2量之情形時，只要於整個製程中將原料甲醇與原料一氧化碳之添加量分別設為1/2量，並使反應槽1A、1B之任一個運行（半載）即可。藉由如此切換為1槽運行，即便添加量成為一半，反應組成亦與2槽運行時（滿載時）相同，因此可實現高效率之運行。再者，於使用2個以上之反應槽之情形時，若串聯地連接，則無法視醋酸之生產量而增減運轉反應槽數，因此無法獲得本發明之效果。又，本發明之羰基化反應必須為連續式。其原因在於：於批次式或半批次式時，由於每次可自由地變更原料或觸媒系統之量，故而並不需要將反應槽以並列2個以上之方式來使用。

【0028】 反應槽1A、1B係用以進行反應步驟之單元。該反應步驟係用以藉由下述化學式（1）所表示之反應（甲醇之羰基化反應）連續地生成醋酸之步驟。於醋酸製造裝置之恒定運轉狀態下，於反應槽1A、1B內例如存在利用攪拌機被攪拌之反應混合物。反應混合物包含作為原料之甲醇及一氧化碳、金屬觸媒、輔觸媒、水、作為製造目標之醋酸、及各種副產物，且液相與氣相處於平衡狀態。



【0029】 反應混合物中之原料為液體狀之甲醇及氣體狀之一氧化碳。甲醇係自甲醇貯存部（圖示省略）通過線路11以特定之流量連續地供給至反應槽1A、1B。

【0030】 一氧化碳係自一氧化碳貯存部（圖示略）通過線路12以特定之流

量連續地供給至反應槽1A、1B。一氧化碳可未必為純粹之一氧化碳，例如亦可包含少量（例如為5質量%以下，較佳為1質量%以下）之氮、氫、二氧化碳、氧等其他氣體。

【0031】 反應混合物中之金屬觸媒係用於促進甲醇之羰基化反應者，例如可使用銑觸媒或銱觸媒。作為銑觸媒，例如可使用化學式 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$ 所表示之銑錯合物。作為銱觸媒，例如可使用化學式 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]$ 所表示之銱錯合物。作為金屬觸媒，較佳為金屬錯合物觸媒。反應混合物中之觸媒之濃度（金屬換算）相對於反應混合物之液相整體，例如為100～10000質量ppm，較佳為200～5000質量ppm，進而較佳為400～2000質量ppm。

【0032】 輔觸媒係用以輔助上述觸媒之作用之碘化物，例如使用碘甲烷或離子性碘化物。碘甲烷可顯示出促進上述觸媒之觸媒作用之作用。關於碘甲烷之濃度，相對於反應混合物之液相整體，例如為1～20質量%。離子性碘化物係於反應液中產生碘化物離子之碘化物（尤其是離子性金屬碘化物），可顯示出使上述觸媒穩定之作用、或抑制副反應之作用。作為離子性碘化物，例如可列舉：碘化鋰、碘化鈉、碘化鉀等鹼金屬碘化物等。關於反應混合物中之離子性碘化物之濃度，相對於反應混合物之液相整體，例如為1～25質量%，較佳為5～20質量%。又，於例如使用銱觸媒等之情形時，作為輔觸媒，亦可使用鈳化合物或鐵化合物。該等化合物之使用量以總和計，例如相對於銱1莫耳（金屬換算）為0.1～30莫耳（金屬換算），較佳為0.5～15莫耳（金屬換算）。

【0033】 反應混合物中之水係於甲醇之羰基化反應之反應機構上產生醋酸所必需之成分，又，係為了反應系統之水溶性成分之可溶化亦必需之成分。關於反應混合物中之水之濃度，相對於反應混合物之液相整體，例如為0.1～15質量%，較佳為0.8～10質量%、進而較佳為1～6質量%，尤佳為1.5～4質量%。關於水濃度，於抑制醋酸之純化過程中之水之去除所需之能量而促進醋酸製造

之效率化之方面，較佳為15質量%以下。為了控制水濃度，可對反應槽1A、1B連續地供給特定流量之水。

【0034】 反應混合物中之醋酸包含於醋酸製造裝置之運轉前預先添加至反應槽1A、1B內之醋酸、及作為甲醇之羰基化反應之主產物所產生之醋酸。此種醋酸可於反應系統中作為溶劑而發揮功能。關於反應混合物中之醋酸之濃度，相對於反應混合物之液相整體，例如為50～90質量%，較佳為60～80質量%。

【0035】 作為反應混合物中所含之主要副產物，例如可列舉醋酸甲酯。該醋酸甲酯可藉由醋酸與甲醇之反應而產生。關於反應混合物中之醋酸甲酯之濃度，相對於反應混合物之液相整體，例如為0.1～30質量%，較佳為1～10質量%。作為反應混合物中所含之副產物，亦可列舉碘化氫。該碘化氫於使用如上所述之觸媒或輔觸媒之情形時，於甲醇之羰基化反應之反應機構上無法避免地產生。關於反應混合物中之碘化氫之濃度，相對於反應混合物之液相整體，例如為0.01～2質量%。

【0036】 又，作為副產物，例如可列舉：氫、甲烷、二氧化碳、乙醛、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、醋酸丁酯、二甲醚、烷烴類、甲酸及丙酸、以及碘乙烷、碘化丙烷、碘化丁烷、碘化己烷及碘化癸烷等碘化烷等。

【0037】 又，於反應混合物中，可包含因裝置之腐蝕而產生之鐵、鎳、鉻、錳、鋁等金屬[腐蝕金屬（亦稱為腐蝕性金屬）]、及作為其他金屬之鈷或鋅、銅等。存在將上述腐蝕金屬與其他金屬一併稱為「腐蝕金屬等」之情形。

【0038】 於存在如上所述之反應混合物之反應槽1A、1B內，反應溫度例如為170℃以上（例如171℃以上），較佳為175℃以上（例如176℃），更佳為180℃以上（例如181℃以上），進而較佳為182℃以上（例如183℃以上），尤佳為184℃以上（例如185℃以上），尤其為186℃以上（例如187℃以上）。藉由反應溫度為170℃以上，可於後續之閃蒸步驟中使醋酸充分地蒸發。再者，若反應溫度過

高（例如超過250℃），則向蒸餾塔之蒸氣流之飛沫伴隨增加，而導致觸媒或輔觸媒之損耗，故而欠佳。

【0039】 又，作為整體壓力之反應壓力例如係設定為1.5～5 MPa（例如2.0～3.5 MPa）（絕對壓），一氧化碳分壓例如係設定為0.2～2.5 MPa（例如0.4～1.8 MPa（絕對壓）、較佳為0.6～1.6 MPa（絕對壓）、進而較佳為0.9～1.4 MPa（絕對壓））。

【0040】 於裝置運轉時之反應槽1A、1B內之氣相部之蒸氣中，例如包含一氧化碳、氫、甲烷、二氧化碳、氮、氧、碘甲烷、碘化氫、水、醋酸甲酯、醋酸、二甲醚、甲醇、乙醛、甲酸及丙酸等。氫除了包含於用作原料之一氧化碳中以外，且藉由於反應槽1A、1B中產生之轉化反應（ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ）而生成。反應槽1A、1B中之氫分壓例如為0.001 MPa（絕對壓）以上[例如為0.005 MPa以上]，較佳為0.01 MPa（絕對壓）以上[例如為0.015 MPa以上]，更佳為0.02 MPa（絕對壓）以上，進而較佳為0.04 MPa（絕對壓）以上，尤佳為0.06 MPa（絕對壓）以上[例如為0.07 MPa（絕對壓）以上]。再者，反應槽之氫分壓之上限例如為0.5 MPa（絕對壓）[尤其是0.2 MPa（絕對壓）]。若過度提高反應槽之氫分壓，則導致乙醛生成量之增加、由醇醛縮合所引起之巴豆醛之增加，反之若過少，則幾乎不會產生巴豆醛→丁醇之反應，但因氫之微小之變動，反應速度較大地變動，運行變得不穩定。反應槽1A、1B內之氣相部之蒸氣可自反應槽1A、1B內通過線路13抽出。藉由蒸氣之抽出量之調節，可控制反應槽1A、1B內之壓力，例如，反應槽1A、1B內之壓力係維持為一定。自反應槽1A、1B內抽出之蒸氣係向冷凝器1a導入。

【0041】 於本發明之醋酸之製造方法中，亦可於伴有增減運轉反應槽之數量之運行期間中，運轉反應槽中之反應溫度為170℃以上，且不依賴於運轉反應槽數，滿足下述（i）～（vii）中之至少1個條件。

(i) 運轉反應槽中之金屬觸媒濃度及碘甲烷濃度之變動為 $\pm 50\%$ 以內

(ii) 上述觸媒系統進而包含碘化物鹽，運轉反應槽中之碘化物鹽濃度之變動為 $\pm 50\%$ 以內

(iii) 運轉反應槽中之反應溫度之變動為 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ 以內

(iv) 運轉反應槽中之醋酸濃度、及/或醋酸甲酯濃度、及/或水濃度之變動為 $\pm 50\%$ 以內

(v) 運轉反應槽中之氫分壓之變動為 $\pm 50\%$ 以內

(vi) 運轉反應槽中之反應速度之變動為 $\pm 50\%$ 以內

(vii) 運轉反應槽中之醋酸之時空產率之變動為 $\pm 40\%$ 以內

【0042】 觀測上述變動之期間例如為5天、10天、30天、半年或1年。

【0043】 又，亦可於運轉反應槽數之增減切換前後，滿足上述(i)～(vii)中之至少1個條件。

【0044】 再者，於本說明書中，所謂運轉反應槽數之增減切換前後之變動，係指增減切換後之特定期間（例如5天、10天、30天、半年或1年）之平均值相對於增減切換前之特定期間（例如5天、10天、30天、半年或1年）之平均值的變動。

【0045】 於上述(i)中，運轉反應槽中之金屬觸媒濃度之變動例如為 $\pm 50\%$ 以內，較佳為 $\pm 40\%$ 以內，更佳為 $\pm 30\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 20\%$ 以內，尤佳為 $\pm 10\%$ 以內，尤其為 $\pm 5\%$ 以內。再者，金屬觸媒濃度之變動之下限值為 $\pm 0\%$ ，通常為 $\pm 0.001\%$ 以上。又，運轉反應槽中之碘甲烷濃度之變動例如為 $\pm 50\%$ 以內，較佳為 $\pm 40\%$ 以內，更佳為 $\pm 30\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 20\%$ 以內，尤佳為 $\pm 10\%$ 以內，尤其為 $\pm 5\%$ 以內。再者，碘甲烷濃度之變動之下限值為 $\pm 0\%$ ，通常為 $\pm 0.001\%$ 以上。藉由不依賴於運轉反應槽數，將運轉反應槽中之金屬觸媒濃度或碘甲烷濃度之變動抑制為 $\pm 50\%$ 以內，有助於在工業上有效率之反應速度之維持。

【0046】 例如，所謂運轉反應槽數之增減切換前後之運轉反應槽中之金屬觸媒濃度之變動為 $\pm 50\%$ 以內，可列舉如下情形：於圖1中，於使反應槽1A、1B之兩者均運轉後，僅使反應槽1A運轉。於該情形時，係指運轉反應槽數切換後之反應槽1A之金屬觸媒濃度相對於運轉反應槽數切換前之反應槽1A之金屬觸媒濃度、及反應槽1B之金屬觸媒濃度之變動為 $\pm 50\%$ 以內。再者，運轉反應槽數切換前之反應槽1A之金屬觸媒濃度與1B之金屬觸媒濃度大致相同。又，亦同樣地考慮運轉反應槽數之增減切換前後之運轉反應槽中之碘甲烷濃度之變動。

【0047】 於上述(ii)中，於上述觸媒系統進而包含碘化物鹽之情形時，運轉反應槽中之碘化物鹽濃度之變動例如為 $\pm 50\%$ 以內，較佳為 $\pm 40\%$ 以內，更佳為 $\pm 30\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 20\%$ 以內，尤佳為 $\pm 10\%$ 以內，尤其為 $\pm 5\%$ 以內。再者，碘化物鹽濃度之變動之下限值為 $\pm 0\%$ ，通常為 $\pm 0.001\%$ 以上。藉由不依賴於運轉反應槽數，將運轉反應槽中之碘化物鹽濃度之變動抑制為 $\pm 50\%$ 以內，有助於在工業上有效率之反應速度之維持。又，運轉反應槽數之增減切換前後之運轉反應槽中之碘化物鹽濃度之變動為 $\pm 50\%$ 以內之含義係與上述金屬觸媒濃度之例同樣。

【0048】 於上述(iii)中，運轉反應槽中之反應溫度之變動例如為 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ 以內，較佳為 $\pm 15^{\circ}\text{C}$ 以內，更佳為 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 以內，進而較佳為 $\pm 8^{\circ}\text{C}$ 以內，尤佳為 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以內，尤其為 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 以內。再者，反應溫度之變動之下限值為 $\pm 0^{\circ}\text{C}$ ，通常成為 $\pm 0.001^{\circ}\text{C}$ 以上。藉由不依賴於運轉反應槽數，將運轉反應槽中之反應溫度之變動抑制為 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ 以內，有助於在工業上有效率之反應速度之維持。又，運轉反應槽數之增減切換前後之運轉反應槽中之反應溫度之變動為 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ 以內之含義係與上述金屬觸媒濃度之例同樣。

【0049】 於上述(iv)中，運轉反應槽中之醋酸濃度之變動例如為 $\pm 50\%$ 以內，較佳為 $\pm 40\%$ 以內，更佳為 $\pm 30\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 20\%$ 以內，尤佳為 $\pm 10\%$

以內，尤其為 $\pm 5\%$ 以內。再者，醋酸濃度之變動之下限值為 $\pm 0\%$ ，通常為 $\pm 0.001\%$ 以上。又，運轉反應槽中之醋酸甲酯濃度之變動例如為 $\pm 50\%$ 以內，較佳為 $\pm 40\%$ 以內，更佳為 $\pm 30\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 20\%$ 以內，尤佳為 $\pm 10\%$ 以內，尤其為 $\pm 5\%$ 以內。再者，醋酸甲酯濃度之變動之下限值為 $\pm 0\%$ ，通常為 $\pm 0.001\%$ 以上。又，運轉反應槽中之水濃度之變動例如為 $\pm 50\%$ 以內，較佳為 $\pm 40\%$ 以內，更佳為 $\pm 30\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 20\%$ 以內，尤佳為 $\pm 10\%$ 以內，尤其為 $\pm 5\%$ 以內。再者，水濃度之變動之下限值為 $\pm 0\%$ ，通常為 $\pm 0.001\%$ 以上。藉由不依賴於運轉反應槽數，將運轉反應槽中之醋酸濃度、醋酸甲酯濃度、及水濃度之變動抑制為 $\pm 50\%$ 以內，有助於在工業上有效率之反應速度之維持。又，運轉反應槽數之增減切換前後之運轉反應槽中之醋酸濃度、醋酸甲酯濃度、及水濃度之變動為 $\pm 50\%$ 以內之含義係與上述金屬觸媒濃度之例同樣。

【0050】 於上述(v)中，運轉反應槽中之氫分壓之變動例如為 $\pm 50\%$ 以內，較佳為 $\pm 40\%$ 以內，更佳為 $\pm 30\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 20\%$ 以內，尤佳為 $\pm 10\%$ 以內，尤其為 $\pm 5\%$ 以內。再者，氫分壓之變動之下限值為 $\pm 0\%$ ，通常為 $\pm 0.001\%$ 以上。藉由不依賴於運轉反應槽數，將運轉反應槽之氫分壓之變動抑制為 $\pm 50\%$ 以內，有助於在工業上有效率之反應速度之維持。通常，若過度提高反應槽之氫分壓，則導致乙醛生成量之增加、由醇醛縮合所引起之巴豆醛之增加，反之若過少，則幾乎不會產生巴豆醛 $\rightarrow$ 丁醇之反應，但因氫之微小之變動，反應速度較大地變動，運行變得不穩定。根據本發明之醋酸之製造方法，可抑制氫分壓之變動，維持為一定範圍，故而存在有助於穩定運行之優點。又，運轉反應槽數之增減切換前後之運轉反應槽中之氫分壓之變動為 $\pm 50\%$ 以內之含義係與上述金屬觸媒濃度之例同樣。

【0051】 於上述(vi)中，運轉反應槽中之反應速度之變動例如為 $\pm 50\%$ 以內，較佳為 $\pm 40\%$ 以內，更佳為 $\pm 30\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 20\%$ 以內，尤佳為 $\pm 10\%$

以內，尤其為 $\pm 5\%$ 以內。再者，反應速度之變動之下限值為 $\pm 0\%$ ，通常為 $\pm 0.001\%$ 以上。通常反應速度可藉由適當選擇反應溫度、觸媒濃度（金屬觸媒濃度、碘甲烷濃度等）、一氧化碳濃度（或一氧化碳之分壓）、氫分壓、醋酸甲酯、水等而加以調整，但於本發明中，存在不依賴於運轉反應槽數，將該等參數維持為一定範圍，可抑制大幅之變動之優點。又，運轉反應槽數之增減切換前後之運轉反應槽中之反應速度之變動為 $\pm 50\%$ 以內之含義係與上述金屬觸媒濃度之例同樣。

【0052】 於上述（vii）中，運轉反應槽中之醋酸之時空產率（亦稱為醋酸之生成速度）之變動例如為 $\pm 40\%$ 以內、 $\pm 35\%$ 以內、 $\pm 30\%$ 以內、 $\pm 25\%$ 以內、 20% 以內，較佳為 $\pm 15\%$ 以內，更佳為 $\pm 10\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 8\%$ 以內，尤佳為 $\pm 5\%$ 以內，尤其為 $\pm 3\%$ 以內。再者，醋酸之時空產率之變動之下限值為 $\pm 0\%$ ，通常為 $\pm 0.001\%$ 以上。又，運轉反應槽數之增減切換前後之運轉反應槽中之醋酸之時空產率之變動為 $\pm 40\%$ 以內之含義係與上述金屬觸媒濃度之例同樣。

【0053】 再者，由於反應速度與時空產率為同等，故而上述（vi）中之運轉反應槽中之反應速度之變動與上述（vii）中之運轉反應槽中之醋酸之時空產率之變動通常表示相同之值（變動率）。

【0054】 於本發明之製造方法中，可滿足上述（i）～（vii）之至少1個條件，亦可同時滿足上述條件中之2個以上。作為較佳為同時滿足之2個以上之條件之組合，可列舉如下組合：（i）與（ii）；（i）與（iii）；（i）與（iv）；（i）與（v）；（i）與（vi）；（i）與（vii）；（ii）與（iii）；（ii）與（iv）；（ii）與（v）；（ii）與（vi）；（ii）與（vii）；（iii）與（iv）；（iii）與（v）；（iii）與（vi）；（iii）與（vii）；（iv）與（v）；（iv）與（vi）；（iv）與（vii）；（v）與（vi）；（v）與（vii）；（vi）與（vii）；（i）、（ii）及（iii）；（i）、（ii）及（iv）；（i）、（ii）及（v）；（i）、（ii）及（vi）；（i）、（ii）及（vii）；（i）、（iii）、及（iv）；（i）、（iii）及（v）；（i）、（iii）

及 (vi); (i)、(iii) 及 (vii); (i)、(iv) 及 (v); (i)、(iv) 及 (vi); (i)、(iv) 及 (vii); (i)、(v) 及 (vi); (i)、(v) 及 (vii); (ii)、(iii) 及 (iv); (ii)、(iii) 及 (v); (ii)、(iii) 及 (vi); (ii)、(iii) 及 (vii); (ii)、(iv) 及 (v); (ii)、(iv) 及 (vi); (ii)、(iv) 及 (vii); (iii)、(iv) 及 (v); (iii)、(iv) 及 (vi); (iii)、(iv) 及 (vii); (i)、(ii)、(iii) 及 (iv); (i)、(ii)、(iii) 及 (v); (i)、(ii)、(iii) 及 (vi); (i)、(ii)、(iii) 及 (vii); (i)、(iii)、(iv)、(v)、(vi)、(ii)、(iii)、(iv)、(v) 及 (vi); 及 (i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)、(vi) 及 (vii)。其中，尤佳為至少同時滿足 (i)、(ii) 及 (iii); 至少同時滿足 (i)、(ii)、(iii) 及 (iv); 或同時滿足 (i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)、(vi)、(vii) 之全部。

【0055】 如圖1所示，於並列地使用反應槽1A、1B之情形時，於將醋酸之生產量設為通常之1/2量之情形時，例如，於整個製程中將原料甲醇與原料一氧化碳之添加量分別設為1/2量，並僅使反應槽1A、1B中之任一個運行（半載）。如此切換為1槽運行，即藉由運轉反應槽數之減少，即便添加量成為一半，反應槽內之反應混合物之組成亦成為與2槽運行（滿載）時大致相同，可抑制變動。又，將各反應槽之氫分壓、反應溫度、反應速度及時空產率維持為一定範圍，抑制大幅之變動亦基於同樣之原因。例如，存在藉由蒸發槽之液面調整（即增加液量），使低濃度之金屬觸媒之溶液再循環，而無需降低反應槽中之觸媒濃度之優點。

【0056】 第2醋酸之製造方法包括於包含金屬觸媒及碘甲烷之觸媒系統、以及醋酸、醋酸甲酯、水之存在下，使甲醇與一氧化碳以連續式反應的羰基化反應步驟，

於將醋酸之生產量減產至30~90%時，將上述羰基化反應步驟中之醋酸之時空產率之變動維持為±40%以內。

【0057】 又，於第2醋酸之製造方法中，能夠將反應槽以並列2個以上之方

式來使用，減少運轉反應槽數。

【0058】 例如，藉由並列設置之2個以上之反應槽中之運轉反應槽數之增減，即便於將醋酸之生產量減產至30~90%（例如35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%）之情形時，亦可於滿載時維持近似之一定範圍之時空產率。時空產率之變動例如為 $\pm 40\%$ 以內、 $\pm 35\%$ 以內、 $\pm 30\%$ 以內、 $\pm 25\%$ 以內，較佳為 $\pm 15\%$ 以內，更佳為 $\pm 10\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 8\%$ 以內，尤佳為 $\pm 5\%$ 以內，尤其為 $\pm 3\%$ 以內。再者，時空產率之變動之下限值為 $\pm 0\%$ ，通常為0.001%以上。再者，反應系統中之醋酸之時空產率例如可為5~50 mol/L·h、較佳為8~40 mol/L·h、進而較佳為10~30 mol/L·h左右。

【0059】 冷凝器1a藉由使源自反應槽1A、1B之蒸氣冷卻，使之部分冷凝，而分成冷凝成分與氣體成分。冷凝成分例如包含碘甲烷、碘化氫、水、醋酸甲酯、醋酸、二甲醚、甲醇、乙醛、甲酸及丙酸等，自冷凝器1a通過線路14而向反應槽1A、1B導入，並進行再循環。氣體成分例如包含一氧化碳、氫、甲烷、二氧化碳、氮、氧、碘甲烷、碘化氫、水、醋酸甲酯、醋酸、二甲醚、甲醇、乙醛及甲酸等，且自冷凝器1a通過線路15而向洗滌器系統8供給。於洗滌器系統8中，自源自冷凝器1a之氣體成分分離回收有用成分（例如碘甲烷、水、醋酸甲酯、醋酸等）。於該分離回收時，於本實施形態中利用濕式法，其係使用用以捕獲氣體成分中之有用成分之吸收液而進行。作為吸收液，較佳為至少包含醋酸及/或甲醇之吸收溶劑。於吸收液中可包含醋酸甲酯。例如，作為吸收液，可使用源自下述蒸餾塔6之蒸氣之冷凝成分。於分離回收時，可利用壓力變動吸附法。經分離回收之有用成分（例如碘甲烷等）係自洗滌器系統8通過再循環線路48而向反應槽1A、1B導入，並進行再循環。捕獲有用成分後之氣體係通過線路49而廢棄。再者，自線路49排出之氣體可用作向下述蒸發槽2之底部或殘液流再循環線路18、19導入之CO源。關於利用洗滌器系統8之處理及其後之於反應槽

1A、1B中之再循環及廢棄，對自其他冷凝器向洗滌器系統8供給之下述氣體成分亦同樣。於本發明之製造方法中，較佳為具有如下之洗滌步驟：利用至少包含醋酸之吸收溶劑對源自製程之廢氣進行吸收處理，並對富有一氧化碳之流與富有醋酸之流進行分離。

【0060】 於裝置運轉時之反應槽1A、1B內，如上所述般連續地生成醋酸。包含此種醋酸之反應混合物係連續地自反應槽1A、1B內以特定之流量抽出，並通過線路16而向其後之蒸發槽2導入。

【0061】 蒸發槽2係用以進行蒸發步驟（閃蒸步驟）之單元。該蒸發步驟係用於藉由使通過線路16（反應混合物供給線路）連續地導入至蒸發槽2中之反應混合物部分蒸發而分成蒸氣流（揮發相）與殘液流（低揮發相）之步驟。可藉由不加熱反應混合物地減少壓力而產生蒸發，亦可藉由一面加熱反應混合物一面減少壓力而產生蒸發。於蒸發步驟中，蒸氣流之溫度例如為100～260℃，較佳為120～200℃，殘液流之溫度例如為80～200℃，較佳為100～180℃，槽內壓力例如為50～1000 kPa（絕對壓）。又，關於在蒸發步驟中分離之蒸氣流及殘液流之比率，以質量比計，例如為10/90～50/50（蒸氣流/殘液流）。

【0062】 於本步驟中產生之蒸氣例如包含碘甲烷、碘化氫、水、醋酸甲酯、醋酸、二甲醚、甲醇、乙醛、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、醋酸丁酯、甲酸及丙酸、以及碘乙烷、碘化丙烷、碘化丁烷、碘化己烷及碘化癸烷等碘化烷等，自蒸發槽2內連續地抽出至線路17（蒸氣流排出線路）中。自蒸發槽2內抽出之蒸氣流之一部分被連續地導入至冷凝器2a中，該蒸氣流之另一部分通過線路21而向其後之蒸餾塔3連續地導入。上述蒸氣流之醋酸濃度例如為40～85質量%（較佳為50～85質量%），進而較佳為50～75質量%（例如55～75質量%），碘甲烷濃度例如為2～50質量%（較佳為5～30質量%），水濃度例如為0.2～20質量%（較佳為1～15質量%），醋酸甲酯濃度例如為0.2～50質量%（較佳為2～30質量%）。

【0063】 於本步驟中產生之殘液流包含反應混合物中所包含之觸媒及輔觸媒（碘甲烷、碘化鋰等）、或於本步驟中未揮發而殘留之水、醋酸甲酯、醋酸、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、醋酸丁酯、甲酸及丙酸等，且使用泵57，連續地自蒸發槽2通過線路18而向熱交換器2b導入。熱交換器2b將源自蒸發槽2之殘液流冷卻。降溫之殘液流係連續地自熱交換器2b通過線路19而向反應槽1A、1B導入，並進行再循環。再者，將線路18與線路19一併稱為殘液流再循環線路。上述殘液流之醋酸濃度例如為55～90質量%，較佳為60～85質量%。

【0064】 較佳為於蒸發槽2之底部及/或殘液流再循環線路（線路18及/或線路19）上連接用以導入含一氧化碳之氣體之含一氧化碳之氣體導入線路54。藉由向儲存於蒸發槽2之下部之殘液、或通過殘液流再循環線路18、19（尤其是線路18）之殘液流中導入一氧化碳，殘液流中之一氧化碳溶存量增大而觸媒之穩定性增加，可防止觸媒之沈降、蓄積。所導入之含一氧化碳之氣體中之一氧化碳之含量例如為10質量%以上，較佳為20質量%以上，進而較佳為40質量%以上，尤佳為60質量%以上。

【0065】 於第1醋酸之製造方法中，亦可除上述羰基化步驟以外，且具有將於上述羰基化反應步驟中所獲得之反應混合物於蒸發槽中分離為蒸氣流與殘液流的蒸發步驟，將被連接之反應槽與蒸發槽之組合以並列2個以上之方式來使用。

【0066】 於將反應槽以並列2個以上之方式來使用，將連接之蒸發槽設為1個之情形時，存在隨著自各反應槽導入之製程流之壓力或流量等之變動，蒸發槽之運行變得不穩定之情形。藉由以並列2個以上之方式使用被連接之反應槽與蒸發槽之組合，運行更加穩定。再者，於本說明書中，所謂「製程流」，係指進行醋酸製造裝置中之反應、蒸發、蒸餾、冷卻、冷凝、分液、貯存、吸收等製程單元操作時之步驟、或用以進行製程單元操作之裝置或設備內之液相或氣

相。例如可列舉配管、反應槽、蒸發槽、蒸餾塔內之液相或氣相。

【0067】 又，第1醋酸之製造方法亦可除上述羰基化步驟以外，且具有如下步驟：蒸發步驟，其將於上述羰基化反應步驟中所獲得之反應混合物於蒸發槽中分離為蒸氣流與殘液流；及

脫低沸步驟，其利用蒸餾塔對上述蒸氣流進行蒸餾，分離為富有選自碘甲烷及乙醛中之至少一種低沸成分之塔頂流、及富有醋酸之醋酸流，並且使上述塔頂流冷凝，利用傾析器進行分液而獲得水相與有機相；將被連接之反應槽、蒸發槽及蒸餾塔之組合以並列2個以上之方式來使用。其原因在於，儘可能應對傳播或波及至進行脫低沸步驟（第1蒸餾步驟）之脫低沸塔（第1蒸餾塔）之製程流之壓力或流量等的負載變動。

【0068】 藉此，運行更加穩定。再者，其後之步驟（例如脫水步驟（第2蒸餾步驟）、脫高沸步驟（第3蒸餾步驟）、脫醛步驟、吸附去除步驟、吸收步驟等）中所使用之塔（設備）未必需要以與脫低沸塔組合之並列2個以上之方式使用。其原因在於，於其後之步驟中，不斷進行醋酸之純化，由製程條件之變動、雜質之生成量之變動等所引起之不良情況並不大。

【0069】 又，第1醋酸之製造方法亦可除上述羰基化步驟以外，且具有將於上述羰基化反應步驟中所獲得之反應混合物於蒸發槽中分離為蒸氣流與殘液流的蒸發步驟，並且相對於並列設置之反應槽之總液量100容量份，蒸發槽之液量（於並列設置之情形時為其總液量）為1～100容量份。

【0070】 於較佳之態樣中，相對於並列設置之反應槽之總液量100容量份，蒸發槽之液量（於並列設置之情形時為其總液量）例如可為1～100容量份，較佳為1～70容量份，更佳為1～50容量份，進而較佳為1～30容量份，尤佳為1～20容量份，尤其為1～10容量份。蒸發槽之氣相中之一氧化碳分壓極微小，液中的一氧化碳溶存量極微小，故而未進行蒸發槽中之反應，故而容量可小至液

面變動並不大之程度。其原因在於，由蒸發槽液中之較低之一氧化碳濃度引起之觸媒之沈降由於液量越少則被抑制得越低，因此毋寧說少量時優點較大。

【0071】 冷凝器2a藉由將源自蒸發槽2之蒸氣流冷卻，使之部分冷凝，而分成冷凝成分與氣體成分。冷凝成分例如包含碘甲烷、碘化氫、水、醋酸甲酯、醋酸、二甲醚、甲醇、乙醛、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、醋酸丁酯、甲酸及丙酸等，自冷凝器2a通過線路22、23而向反應槽1A、1B導入，並進行再循環。氣體成分例如包含一氧化碳、氫、甲烷、二氧化碳、氮、氧、碘甲烷、碘化氫、水、醋酸甲酯、醋酸、二甲醚、甲醇、乙醛及甲酸等，且自冷凝器2a通過線路20、15而向洗滌器系統8供給。上述反應步驟中之醋酸之生成反應為發熱反應，結果反應混合物中所蓄積之熱之一部分於蒸發步驟（閃蒸步驟）中，轉移至由反應混合物產生之蒸氣中。該蒸氣之藉由冷凝器2a中之冷卻所產生之冷凝成分向反應槽1A、1B中進行再循環。即，於該醋酸製造裝置中，甲醇之羰基化反應中所產生之熱係利用冷凝器2a而高效率地去除。

【0072】 蒸餾塔3係用以進行第1蒸餾步驟之單元，於本實施形態中，係位於所謂脫低沸塔。第1蒸餾步驟係對連續地導入至蒸餾塔3之蒸氣流進行蒸餾處理而將低沸成分分離去除之步驟。更具體而言，於第1蒸餾步驟中，對上述蒸氣流進行蒸餾，而分離為富有選自碘甲烷及乙醛中之至少一種低沸成分之塔頂流、及富有醋酸之醋酸流。蒸餾塔3例如由層板塔及填充塔等精餾塔所構成。於採用層板塔作為蒸餾塔3之情形時，其理論塔板例如為5～50塔板，且回流比視理論塔板數而例如為0.5～3000。於蒸餾塔3之內部，塔頂壓力例如設定為80～160 kPa（錶壓），塔底壓力高於塔頂壓力，例如設定為85～180 kPa（錶壓）。於蒸餾塔3之內部，塔頂溫度例如為低於設定塔頂壓力下之醋酸之沸點之溫度，並設定為90～130℃，塔底溫度例如為設定塔底壓力下之醋酸之沸點以上之溫度，並設定為120～160℃。

【0073】 源自蒸發槽2之蒸氣流係通過線路21而對蒸餾塔3連續地導入，作為塔頂流之蒸氣係自蒸餾塔3之塔頂部連續地抽出至線路24中。底部殘留物係自蒸餾塔3之塔底部連續地抽出至線路25中。3b為再沸器。作為側流之醋酸流（第1醋酸流；液體）係自蒸餾塔3中之塔頂部與塔底部之間之高度位置利用線路27連續地抽出。

【0074】 自蒸餾塔3之塔頂部抽出之蒸氣與源自蒸餾塔3之上述底部殘留物及側流相比較多地包含沸點低於醋酸之成分（低沸點成分），例如包含碘甲烷、碘化氫、水、醋酸甲酯、二甲醚、甲醇、乙醛、巴豆醛及甲酸等。於該蒸氣中亦包含醋酸。此種蒸氣係通過線路24而向冷凝器3a連續地導入。

【0075】 冷凝器3a係藉由將源自蒸餾塔3之蒸氣冷卻，使之部分冷凝，而分成冷凝成分與氣體成分。冷凝成分例如包含碘甲烷、碘化氫、水、醋酸甲酯、醋酸、二甲醚、甲醇、乙醛、巴豆醛及甲酸等，自冷凝器3a通過線路28而向傾析器4連續地導入。導入至傾析器4中之冷凝成分係分液為水相（上相）與有機相（碘甲烷相；下相）。於水相中包含水、及例如碘甲烷、碘化氫、醋酸甲酯、醋酸、二甲醚、甲醇、乙醛、巴豆醛及甲酸等。於有機相中，包含例如碘甲烷、及例如碘化氫、水、醋酸甲酯、醋酸、二甲醚、甲醇、乙醛、巴豆醛及甲酸等。於本實施形態中，水相之一部分係通過線路29而回流至蒸餾塔3，水相之另一部分係通過線路29、30、51而導入至乙醛分離去除系統9中，乙醛係自線路53分離去除至系統外。乙醛分離去除後之殘液係通過線路52、23而再循環至反應槽1A、1B中。水相之進而另一部分可不經過乙醛分離去除系統9，通過線路29、30、23而再循環至反應槽1A、1B中。有機相係通過線路31、23而導入至反應槽1A、1B中並進行再循環。有機相之一部分視需要可通過線路31、50而導入至乙醛分離去除系統9中。再者，除水相向蒸餾塔3之回流以外，或代替其，可使有機相回流至蒸餾塔3中。

【0076】 又，第1醋酸之製造方法亦可除上述羰基化反應步驟以外，且具有如下步驟：蒸發步驟，其將於上述羰基化反應步驟中所獲得之反應混合物於蒸發槽中分離為蒸氣流與殘液流；及脫低沸步驟，其利用蒸餾塔對上述蒸氣流進行蒸餾，分離為富有選自碘甲烷及乙醛中之至少一種低沸成分之塔頂流、及富有醋酸之醋酸流，並且使上述塔頂流冷凝，利用傾析器進行分液而獲得水相與有機相；相對於並列設置之反應槽之總液量100容量份，上述傾析器之液量（於並列設置之情形時為其總液量）為1～100容量份。

【0077】 於較佳之態樣中，相對於並列設置之反應槽之總液量100容量份，上述傾析器之液量（於並列設置之情形時為其總液量）例如可為1～100容量份，較佳為1～70容量份，更佳為1～50容量份，進而較佳為1～30容量份，尤佳為1～20容量份，尤其為1～10容量份。關於傾析器之容量，藉由將液面變動保持為一定值以下，於可進行塔之穩定運行之程度下，較小時抑制設備費之增加，故而較佳。其中，於較小之情形時，於調整反應槽中之碘甲烷濃度時，無法增減傾析器之有機相量，故而限制反應速度之調整。

【0078】 又，第1醋酸之製造方法亦可除上述羰基化反應步驟以外，且具有如下步驟：蒸發步驟，其將於上述羰基化反應步驟中所獲得之反應混合物於蒸發槽中分離為蒸氣流與殘液流；及

脫低沸步驟，其對上述蒸氣流進行蒸餾，分離為富有選自碘甲烷及乙醛中之至少一種低沸成分之塔頂流、及富有醋酸之醋酸流，並且使上述塔頂流冷凝，利用傾析器進行分液而獲得水相與有機相；

於伴有增減運轉反應槽之數量之運行期間中，

運轉反應槽中之反應溫度為170℃以上，且不依賴於運轉反應槽數，滿足下述（viii）～（x）中之至少1個條件。

（viii）運轉反應槽中之液面之變動為±20%以內

(ix) 運轉蒸發槽中之液面之變動為 $\pm 20\%$ 以內

(x) 運轉傾析器中之液面之變動為 $\pm 20\%$ 以內

【0079】 觀測上述變動之期間例如為5天、10天、30天、半年或1年。

【0080】 又，亦可於運轉反應槽數之增減切換前後，滿足上述(viii)～(x)中之至少1個條件。

【0081】 再者，於本說明書中，所謂運轉反應槽數之增減切換前後之變動，係指增減切換後之特定期間（例如5天、10天、30天、半年或1年）之平均值相對於增減切換前之特定期間（例如5天、10天、30天、半年或1年）之平均值之變動。

【0082】 例如，所謂運轉反應槽數之增減切換前後之運轉反應槽中之液面之變動為 $\pm 20\%$ 以內，可列舉如下情形：於圖1中，於使反應槽1A、1B之兩者均運轉後，僅使反應槽1A運轉。於該情形時，係指運轉反應槽數切換後之反應槽1A之液面相對於運轉反應槽數切換前之反應槽1A之液面及反應槽1B之液面之變動為 $\pm 20\%$ 以內。再者，運轉反應槽數切換前之反應槽1A之液面與1B之液面大致相同。又，亦同樣地考慮運轉反應槽數之增減切換前後之運轉蒸發槽、運轉傾析器之變動。

【0083】 於上述(viii)中，運轉反應槽中之液面之變動例如為 $\pm 20\%$ 以內，較佳為 $\pm 15\%$ 以內，更佳為 $\pm 10\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 8\%$ 以內，尤佳為 $\pm 5\%$ 以內，尤其為 $\pm 3\%$ 以內。再者，運轉反應槽中之液面之變動之下限值為 $\pm 0\%$ ，通常為0.001%以上。於本發明之醋酸之製造方法中，不依賴於運轉反應槽數，運轉反應槽之液面不會大幅變動，故而反應系統之金屬觸媒或輔觸媒之量係維持為一定，可進行穩定且有效率之運行。

【0084】 於上述(ix)中，運轉蒸發槽中之液面之變動例如為 $\pm 20\%$ 以內，較佳為 $\pm 15\%$ 以內，更佳為 $\pm 10\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 8\%$ 以內，尤佳為 $\pm 5\%$ 以內，

尤其為 $\pm 3\%$ 以內。再者，運轉蒸發槽中之液面之變動之下限值為 $\pm 0\%$ ，通常為 0.001% 以上。於本發明之醋酸之製造方法中，不依賴於運轉反應槽數，運轉蒸發槽之液面不會大幅變動，故而可進行穩定且有效率之運行。

【0085】 於上述(x)中，運轉傾析器中之液面之變動例如為 $\pm 20\%$ 以內，較佳為 $\pm 15\%$ 以內，更佳為 $\pm 10\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 8\%$ 以內，尤佳為 $\pm 5\%$ 以內，尤其為 $\pm 3\%$ 以內。再者，運轉傾析器中之液面之變動之下限值為 $\pm 0\%$ ，通常為 0.001% 以上。於本發明之醋酸之製造方法中，不依賴於運轉反應槽數，運轉傾析器之液面不會大幅變動，故而可進行穩定且有效率之運行。再者，於本說明書中，所謂運轉傾析器之液面，係指經分液之水相（上相）與有機相（碘甲烷相；下相）之中的有機相之液面。

【0086】 以往，於醋酸之減產時，藉由使反應槽、蒸發槽、或傾析器之液面上升，而調節於反應槽內再循環之金屬觸媒或輔觸媒之量，但連續式製程中之液面調節之效果較微小，反應槽內之觸媒濃度僅可減少1成左右。又，就設備費之最佳化之觀點而言，反應槽之容量、蒸發槽之容量、碘甲烷貯存槽（例如傾析器）之容量設計得僅較符合醋酸之計劃生產量之規模大1成左右。因此，依賴於液面調整之方法存在極限，又，於連續式製程中，亦存在導致不穩定運行之風險。於該方面，不依賴於液面調整之本發明之醋酸之製造方法即便醋酸之生產量產生變化，亦可進行穩定且有效率之連續運行。

【0087】 於第1醋酸之製造方法中，可滿足上述(viii)～(x)之至少1個條件，亦可同時滿足上述條件中之2個以上。作為較佳為同時滿足之2個以上之條件之組合，可列舉：(viii)與(ix)；(ix)與(x)；(viii)與(x)；及(viii)、(ix)及(x)之組合。其中，尤佳為至少同時滿足(viii)與(ix)、至少同時滿足(ix)與(x)、或同時滿足(viii)、(ix)及(x)之全部。

【0088】 於使用乙醛分離去除系統9之乙醛分離去除步驟中，藉由公知之

方法例如蒸餾、萃取或該等之組合將有機相及/或水相中所含之乙醛分離去除。所分離之乙醛係通過線路53而向裝置外排出。又，有機相及/或水相中所含之有用成分（例如碘甲烷等）係通過線路52、23而向反應槽1A、1B中再循環，並進行再利用。

【0089】 圖2係表示連接並列地連接之2個反應槽與2個蒸發槽之一例之概略流程圖。於該例中，反應槽1A與蒸發槽2A並列地連接，反應槽1B與蒸發槽2B並列地連接，並與1個蒸餾塔3連接。除此以外，與圖1之例相同。

【0090】 圖3係表示連接並列地連接之2個反應槽、2個蒸發槽、及2個蒸餾塔之一例之概略流程圖。於該例中，反應槽1A、蒸發槽2A及蒸餾塔3A並列地連接，反應槽1B、蒸發槽2B及蒸餾塔3B並列地連接。源自蒸餾塔3A、3B之蒸氣係藉由冷凝器3a進行冷卻，使之部分冷凝，而分成冷凝成分與氣體成分。冷凝成分例如包含碘甲烷、碘化氫、水、醋酸甲酯、醋酸、二甲醚、甲醇、乙醛、巴豆醛及甲酸等，自冷凝器3a通過線路28而向傾析器4A、4B連續地導入。除此以外，與圖1之例相同。

【0091】 於上述圖1中，冷凝器3a中所產生之氣體成分例如包含一氧化碳、氫、甲烷、二氧化碳、氮、氧、碘甲烷、碘化氫、水、醋酸甲酯、醋酸、二甲醚、甲醇、乙醛及甲酸等，且自冷凝器3a通過線路32、15而向洗滌器系統8供給。到達至洗滌器系統8中之氣體成分中之碘甲烷、碘化氫、水、醋酸甲酯、醋酸、二甲醚、甲醇、乙醛及甲酸等於洗滌器系統8中經吸收液吸收。碘化氫藉由與吸收液中之甲醇或醋酸甲酯之反應而產生碘甲烷。並且，含有該碘甲烷等有用成分之液體成分係自洗滌器系統8通過再循環線路48、23而向反應槽1A、1B中再循環，並進行再利用。

【0092】 自蒸餾塔3之塔底部抽出之底部殘留物與源自蒸餾塔3之上述塔頂流及側流相比，較多地包含沸點高於醋酸之成分（高沸點成分），例如包含丙

酸、以及伴有飛沫之上述觸媒或輔觸媒。於該底部殘留物中，亦包含醋酸、碘甲烷、醋酸甲酯、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、醋酸丁酯及水等。於本實施形態中，此種底部殘留物之一部分係通過線路25、26而向蒸發槽2連續地導入並進行再循環，底部殘留物之另一部分係通過線路25、23而向反應槽1A、1B連續地導入並進行再循環。

【0093】 自蒸餾塔3作為側流連續地抽出之第1醋酸流與連續地導入至蒸餾塔3中之蒸氣流相比富含醋酸。即，第1醋酸流之醋酸濃度高於上述蒸氣流之醋酸濃度。第1醋酸流之醋酸濃度例如為90～99.9質量%，較佳為93～99質量%。又，第1醋酸流除醋酸以外，例如包含碘甲烷、碘化氫、水、醋酸甲酯、二甲醚、甲醇、乙醛、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、醋酸丁酯、甲酸及丙酸、以及碘乙烷、碘化丙烷、碘化丁烷、碘化己烷及碘化癸烷等碘化烷等。於第1醋酸流中，碘甲烷濃度例如為0.1～8質量%，較佳為0.2～5質量%，水濃度例如為0.1～8質量%，較佳為0.2～5質量%，醋酸甲酯濃度例如為0.1～8質量%，較佳為0.2～5質量%。

【0094】 再者，線路27對於蒸餾塔3之連結位置亦可於蒸餾塔3之高度方向上，如圖示般，較線路21對於蒸餾塔3之連結位置更靠上方，但亦可較線路21對於蒸餾塔3之連結位置更靠下方，亦可與線路21對於蒸餾塔3之連結位置相同。源自蒸餾塔3之第1醋酸流係以特定之流量連續地通過線路27而被導入至其後之蒸餾塔5。再者，作為蒸餾塔3之側流而抽出之第1醋酸流、或蒸餾塔3之塔底液或者蒸餾塔3之塔底部之蒸氣之冷凝液可直接作為製品醋酸，又，亦可不經過蒸餾塔5，直接向蒸餾塔6連續地導入。線路27之材質、蒸餾塔5之材質（至少液體接觸部、氣體接觸部之材質）亦可為不鏽鋼。為了抑制由碘化氫或醋酸引起之配管內部之腐蝕，較佳為設為鎳基合金或鈳等高耐腐蝕性金屬。

【0095】 可通過線路55（氫氧化鉀導入線路）而向於線路27中流通之第1醋酸流供給或添加氫氧化鉀。氫氧化鉀例如能夠以水溶液等溶液之形式供給或

添加。藉由向第1醋酸流供給或添加氫氧化鉀，可減少第1醋酸流中之碘化氫。具體而言，碘化氫與氫氧化鉀反應而產生碘化鉀與水。藉此，可減少由碘化氫引起之蒸餾塔等裝置之腐蝕。再者，氫氧化鉀可向本製程中存在碘化氫之適當場所供給或添加。再者，於製程中所添加之氫氧化鉀亦與醋酸反應而產生醋酸鉀。

【0096】 蒸餾塔5係用以進行第2蒸餾步驟之單元，於本實施形態中，係位於所謂脫水塔。第2蒸餾步驟係用以對供連續地導入至蒸餾塔5之第1醋酸流進行蒸餾處理而進一步純化醋酸之步驟。蒸餾塔5例如由層板塔及填充塔等精餾塔所構成。於採用層板塔作為蒸餾塔5之情形時，其理論塔板例如為5～50塔板，且回流比係視理論塔板數例如為0.2～3000。於存在於第2蒸餾步驟中之蒸餾塔5之內部，塔頂壓力例如設定為150～250 kPa（錶壓），塔底壓力高於塔頂壓力，例如設定為160～290 kPa（錶壓）。於存在於第2蒸餾步驟中之蒸餾塔5之內部，塔頂溫度例如為高於設定塔頂壓力下之水之沸點且低於醋酸之沸點的溫度，並設定為130～160℃，塔底溫度例如為設定塔底壓力下之醋酸之沸點以上之溫度，並設定為150～175℃。

【0097】 自蒸餾塔5之塔頂部將作為塔頂流之蒸氣連續地抽出至線路33中。自蒸餾塔5之塔底部將底部殘留物連續地抽出至線路34中。5b為再沸器。亦可自蒸餾塔5中之塔頂部與塔底部之間之高度位置將側流（液體或氣體）連續地抽出至線路34中。

【0098】 自蒸餾塔5之塔頂部抽出之蒸氣相較於源自蒸餾塔5之上述底部殘留物，包含較多沸點低於醋酸之成分（低沸點成分），例如包含碘甲烷、碘化氫、水、醋酸甲酯、醋酸、二甲醚、甲醇、乙醛、巴豆醛及甲酸等。此種蒸氣係通過線路33而被連續地導入至冷凝器5a。

【0099】 冷凝器5a係藉由將源自蒸餾塔5之蒸氣進行冷卻，使之部分冷

凝，而分成冷凝成分與氣體成分。冷凝成分例如包含水及醋酸等。冷凝成分之一部分係自冷凝器5a通過線路35而連續地回流至蒸餾塔5。冷凝成分之另一部分係自冷凝器5a通過線路35、36、23而被連續地導入至反應槽1A、1B，並進行再循環。又，冷凝器5a中所產生之氣體成分例如包含一氧化碳、氫、甲烷、二氧化碳、氮、氧、碘甲烷、碘化氫、水、醋酸甲酯、醋酸、二甲醚、甲醇、乙醛及甲酸等，並自冷凝器5a通過線路37、15而供給至洗滌器系統8。到達至洗滌器系統8中之氣體成分中之碘化氫於洗滌器系統8中被吸收液吸收，藉由吸收液中之碘化氫與甲醇或醋酸甲酯之反應而產生碘甲烷，然後，將含有該碘甲烷等有用成分之液體成分自洗滌器系統8通過再循環線路48、23而向反應槽1A、1B中再循環，從而進行再利用。

【0100】 自蒸餾塔5之塔底部抽出之底部殘留物（或側流）相較於源自蒸餾塔5之上述塔頂流，包含較多沸點高於醋酸之成分（高沸點成分），例如包含丙酸、醋酸鉀（將氫氧化鉀供給至線路27等之情形）、以及伴有飛沫之上述觸媒或輔觸媒等。於該底部殘留物中亦可包含醋酸。此種底部殘留物係通過線路34形成第2醋酸流而被連續地導入至其後之蒸餾塔6。

【0101】 自蒸餾塔5之塔底部抽出之底部殘留物或自塔之中間位置抽出之側流（第2醋酸流）較連續地導入至蒸餾塔5之第1醋酸流富含醋酸。即，第2醋酸流之醋酸濃度高於第1醋酸流之醋酸濃度。第2醋酸流之醋酸濃度只要高於第1醋酸流之醋酸濃度，則例如為99.1～99.99質量%。又，如上所述，第2醋酸流除醋酸以外，例如可包含丙酸、碘化氫等。於本實施形態中，於抽出側流之情形時，源自蒸餾塔5之側流之抽出位置於蒸餾塔5之高度方向上，低於向蒸餾塔5導入第1醋酸流之位置。

【0102】 可向於線路34中流通之第2醋酸流中，通過線路56（氫氧化鉀導入線路），供給或添加氫氧化鉀。氫氧化鉀例如能夠以水溶液等溶液之形式供給

或添加。藉由對於第2醋酸流之氫氧化鉀之供給或添加，可減少第2醋酸流中之碘化氫。具體而言，碘化氫與氫氧化鉀反應而產生碘化鉀與水。藉此，可減少由碘化氫引起之蒸餾塔等裝置之腐蝕。

【0103】 蒸餾塔6係用以進行第3蒸餾步驟之單元，於本實施形態中，係位於所謂脫高沸塔。第3蒸餾步驟係用以對連續地導入至蒸餾塔6之第2醋酸流進行純化處理而進而對醋酸進行純化之步驟。再者，於本實施形態中，該第3蒸餾步驟並非必需之步驟。蒸餾塔6例如由層板塔及填充塔等精餾塔所構成。於採用層板塔作為蒸餾塔6之情形時，其理論塔板例如為5～50塔板，且回流比視理論塔板數而例如為0.2～3000。於存在於第3蒸餾步驟中之蒸餾塔6之內部，塔頂壓力例如設定為-100～150 kPa(錶壓)，塔底壓力高於塔頂壓力，例如設定為-90～180 kPa(錶壓)。於存在於第3蒸餾步驟中之蒸餾塔6之內部，塔頂溫度例如為高於設定塔頂壓力下之水之沸點且低於醋酸之沸點之溫度，並設定為50～150℃，塔底溫度例如為高於設定塔底壓力下之醋酸之沸點之溫度，並設定為70～160℃。

【0104】 作為塔頂流之蒸氣係自蒸餾塔6之塔頂部連續地抽出至線路38中。底部殘留物係自蒸餾塔6之塔底部連續地抽出至線路39中。6b為再沸器。側流(液體或氣體)係自蒸餾塔6中之塔頂部與塔底部之間之高度位置連續地抽出至線路46中。於蒸餾塔6之高度方向，如圖所示，線路46相對於蒸餾塔6之連結位置可較線路34相對於蒸餾塔6之連結位置更靠上方，可較線路34相對於蒸餾塔6之連結位置更靠下方，亦可與線路34相對於蒸餾塔6之連結位置相同。

【0105】 自蒸餾塔6之塔頂部抽出之蒸氣與源自蒸餾塔6之上述底部殘留物相比，較多地包含低於醋酸沸點之成分(低沸點成分)，除醋酸以外，例如包含碘甲烷、碘化氫、水、醋酸甲酯、二甲醚、甲醇及甲酸等。此種蒸氣係通過線路38而向冷凝器6a連續地導入。

【0106】 冷凝器6a係藉由使源自蒸餾塔6之蒸氣冷卻，使之部分冷凝，而

分成冷凝成分與氣體成分。冷凝成分除醋酸以外，例如包含碘甲烷、碘化氫、水、醋酸甲酯、二甲醚、甲醇及甲酸等。關於冷凝成分之至少一部分，自冷凝器6a通過線路40而向蒸餾塔6連續地回流。關於冷凝成分之一部分（餾出成分），可自冷凝器6a通過線路40、41、42，向導入至蒸餾塔5前之線路27中之第1醋酸流中進行再循環。與其一併或代替其，冷凝成分之一部分（餾出成分）可自冷凝器6a通過線路40、41、43，向導入至蒸餾塔3前之線路21中之蒸氣流中進行再循環。又，冷凝成分之一部分（餾出成分）亦可自冷凝器6a通過線路40、44、23，向反應槽1A、1B中進行再循環。進而，關於源自冷凝器6a之餾出成分之一部分，可如上所述般向洗滌器系統8供給而於該系統內用作吸收液。於洗滌器系統8中，吸收有用成分後之氣體成分被排出至裝置外，並且包含有用成分之液體成分自洗滌器系統8通過再循環線路48、23而向反應槽1A、1B中導入或再循環，並進行再利用。並且，關於源自冷凝器6a之餾出成分之一部分，可通過圖外之線路向於裝置內運轉之各種泵（圖示略）導入，而用作該泵之密封液。進而，關於源自冷凝器6a之餾出成分之一部分，可通過附設於線路40之抽出線路，恒定地向裝置外抽出，亦可非恒定地於必要時向裝置外抽出。於冷凝成分之一部分（餾出成分）自蒸餾塔6中之蒸餾處理系統去除之情形時，其餾出成分之量（餾出量）為於冷凝器6a中所產生之冷凝液之例如0.01～30質量%、較佳為0.1～10質量%、更佳為0.3～5質量%、更佳為0.5～3質量%。另一方面，於冷凝器6a中所產生之氣體成分例如包含一氧化碳、氫、甲烷、二氧化碳、氮、氧、碘甲烷、碘化氫、水、醋酸甲酯、醋酸、二甲醚、甲醇、乙醛及甲酸等，且自冷凝器6a通過線路45、15而向洗滌器系統8供給。

【0107】 自蒸餾塔6之塔底部通過線路39抽出之底部殘留物與源自蒸餾塔6之上述塔頂流相比，較多地包含沸點高於醋酸之成分（高沸點成分），例如包含丙酸、醋酸鉀等醋酸鹽（向線路34等供給氫氧化鉀等鹼之情形）等。又，自

蒸餾塔6之塔底部通過線路39抽出之底部殘留物亦包含於該醋酸製造裝置之構成構件之內壁產生並游離之金屬等腐蝕金屬等、及源自腐蝕性碘之碘與該腐蝕金屬等之化合物。此種底部殘留物於本實施形態中被排出至醋酸製造裝置外。

【0108】 自蒸餾塔6連續地抽出至線路46中之側流係作為第3醋酸流而連續地導入至其後之離子交換樹脂塔7。該第3醋酸流與連續地導入至蒸餾塔6之第2醋酸流相比富含醋酸。即，第3醋酸流之醋酸濃度高於第2醋酸流之醋酸濃度。只要第3醋酸流之醋酸濃度高於第2醋酸流之醋酸濃度，則例如為99.8～99.999質量%。於本實施形態中，源自蒸餾塔6之側流之抽出位置於蒸餾塔6之高度方向上，高於向蒸餾塔6導入第2醋酸流之位置。於另一實施形態中，源自蒸餾塔6之側流之抽出位置於蒸餾塔6之高度方向上，與向蒸餾塔6導入第2醋酸流之位置相同或低於其。再者，蒸餾塔6亦可利用單蒸餾器（蒸發器）代用，又，若於蒸餾塔5中充分地進行雜質去除，則可省略蒸餾塔6。

【0109】 離子交換樹脂塔7係用以進行吸附去除步驟之純化單元。該吸附去除步驟係用以吸附去除於連續地導入至離子交換樹脂塔7之第3醋酸流中微量地包含之主要之碘化烷（碘化己烷或碘化癸烷等）而進而對醋酸進行純化之步驟。於離子交換樹脂塔7中，對碘化烷具有吸附能力之離子交換樹脂被填充至塔內而形成離子交換樹脂床。作為此種離子交換樹脂，例如可列舉：成為交換基之磺酸基、羧基、膦酸基等中之脫離性之質子之一部分經銀或銅等金屬取代所得之陽離子交換樹脂。於吸附去除步驟中，例如第3醋酸流（液體）於填充有此種離子交換樹脂之離子交換樹脂塔7之內部流通，於該流通過程中，第3醋酸流中之碘化烷等雜質被離子交換樹脂吸附而自第3醋酸流中去除。於吸附去除步驟中所存在之離子交換樹脂塔7中，內部溫度例如為18～100℃，醋酸流之通液速度[樹脂容積每1 m³之醋酸處理量（m³/h）]例如為3～15 m³/h・m³（樹脂容積）。

【0110】 自離子交換樹脂塔7之下端部向線路47連續地導出第4醋酸流。第

4醋酸流之醋酸濃度高於第3醋酸流之醋酸濃度。即，第4醋酸流與連續地導入至離子交換樹脂塔7之第3醋酸流相比富含醋酸。只要第4醋酸流之醋酸濃度高於第3醋酸流之醋酸濃度，則例如為99.9～99.999質量%或其以上。於本製造方法中，該第4醋酸流可貯存於圖外之製品槽中。

【0111】 於該醋酸製造裝置中，作為用以進而對源自離子交換樹脂塔7之上述第4醋酸流進行純化之純化單元，亦可設置作為蒸餾塔之所謂製品塔或最後處理塔。於設置此種製品塔之情形時，該製品塔例如由層板塔及填充塔等精餾塔所構成。於採用層板塔作為製品塔之情形時，其理論塔板例如為5～50塔板，且回流比視理論塔板數而例如為0.5～3000。於存在於純化步驟中之製品塔之內部，塔頂壓力例如設定為-195～150 kPa（錶壓），塔底壓力高於塔頂壓力，例如設定為-190～180 kPa（錶壓）。於製品塔之內部，塔頂溫度例如為高於設定塔頂壓力下之水之沸點且低於醋酸之沸點之溫度，並設定為50～150℃，塔底溫度例如為高於設定塔底壓力下之醋酸之沸點之溫度，並設定為70～160℃。再者，製品塔或最後處理塔亦可以單蒸餾器（蒸發器）來代用。

【0112】 於設置製品塔之情形時，將源自離子交換樹脂塔7之第4醋酸流（液體）之全部或一部分連續地導入至製品塔。自此種製品塔之塔頂部，連續地抽出包含微量之低沸點成分（例如碘甲烷、水、醋酸甲酯、二甲醚、巴豆醛、乙醛及甲酸等）之作為塔頂流之蒸氣。該蒸氣係利用特定之冷凝器分成冷凝成分與氣體成分。冷凝成分之一部分係向製品塔連續地回流，冷凝成分之另一部分係向反應槽1A、1B中再循環，或廢棄至系統外，或可為其兩者，氣體成分係向洗滌器系統8供給。自製品塔之塔底部連續地抽出包含微量之高沸點成分之底部殘留物，該底部殘留物例如向導入至蒸餾塔6之前之線路34中之第2醋酸流再循環。自製品塔中之塔頂部與塔底部之間之高度位置將側流（液體）作為第5醋酸流連續地抽出。源自製品塔之側流之抽出位置於製品塔之高度方向上，例如

低於向製品塔導入第4醋酸流之位置。第5醋酸流較連續地導入至製品塔之第4醋酸流富含醋酸。即，第5醋酸流之醋酸濃度高於第4醋酸流之醋酸濃度。只要第5醋酸流之醋酸濃度高於第4醋酸流之醋酸濃度，則例如為99.9～99.999質量%或其以上。該第5醋酸流例如貯存於圖外之製品槽中。再者，離子交換樹脂塔7亦可設置於製品塔之下游以代替設置於蒸餾塔6之下游（或除了設置於蒸餾塔6之下游以外亦設置於製品塔之下游）而對源自製品塔之醋酸流進行處理。

[實施例]

【0113】 以下，列舉實施例為例而進行說明。本實施例係基於一試驗運行例者，實施時之成分組成、運行條件等雖列舉極具體之數值，但本發明並不限定於該等數值。又，系統內之成分組成受到氫或氧等之影響而進行反應，上述組成存在略微產生變動之情形。因此，表所示之實施例之數值表示於實施時之某時點之數值。

【0114】 再者，份、%、ppm均為重量基準。水濃度係藉由卡耳-費雪水分測定法進行測定，金屬離子濃度係藉由ICP分析（或原子吸光分析）進行測定，其他成分之濃度係藉由氣相層析法進行測定。

【0115】 比較例1

於連續式之甲醇法醋酸先導工廠（pilot plant）中，進行以下之實驗（參照圖4）。

於全壓2.7 MPaG（錶壓）下，向反應槽（容量1份）中添加甲醇1重量份與一氧化碳1重量份，以表1所示之組成進行羰基化反應。反應後，進行蒸發槽、脫低沸塔、脫水塔之運行，自脫低沸塔與脫水塔之塔頂將低沸物再循環至反應系統中。測定脫水塔底部殘留物之丙酸濃度，結果為588質量ppm，脫高沸塔蒸氣比為1，且製品丙酸濃度為160 ppm。將結果示於表1。再者，反應槽之其他雜質為二甲醚、腐蝕金屬、甲酸等有機羧酸、烷烴、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、碘乙

烷等有機碘化物等。

【0116】 比較例2

將甲醇與一氧化碳之添加量設為比較例1之一半，降低反應溫度、銻觸媒濃度、碘甲烷濃度，僅使運轉反應槽之液面變動，於將比較例1設為100時，於比較例2中設為110，除此以外，進行同樣之實驗。其結果為，於其後之閃蒸步驟中醋酸無法充分地蒸發，運行變得不穩定。將結果示於表1。

【0117】 比較例3

將甲醇與一氧化碳之添加量設為比較例1之一半，降低反應溫度，除此以外，進行同樣之實驗。其結果為，若反應溫度為170℃，則醋酸蒸發勉強運行，無法穩定地製造醋酸。將結果示於表1。

【0118】 比較例4

將甲醇與一氧化碳之添加量設為比較例1之一半，僅使運轉反應槽之液面變動，於將比較例1設為100時，於比較例4中設為120，除此以外，進行同樣之實驗。將結果示於表1。

【0119】 比較例5

將甲醇與一氧化碳之添加量設為比較例1之一半，僅使運轉蒸發槽之液面變動，於將比較例1設為100時，於比較例5中設為120，除此以外，進行同樣之實驗。將結果示於表1。

【0120】 比較例6

將甲醇與一氧化碳之添加量設為比較例1之一半，僅使運轉傾析器有機相之液面變動，於將比較例1設為100時，於比較例6中設為120，除此以外，進行同樣之實驗。將結果示於表1。

【0121】 比較例7

將甲醇與一氧化碳之添加量設為比較例1之一半，使運轉反應槽與運轉傾析

器有機相之液面變動，於將比較例1設為100時，於比較例7中，分別設為120，除此以外，進行同樣之實驗。將結果示於表1。

【0122】 實施例1

將反應槽之容量設為比較例1、2之一半，並列地使用2個反應槽，除此以外，進行與比較例1同樣之實驗（參照圖1）。結果脫水塔底部殘留物之丙酸濃度為586質量ppm，脫高沸塔蒸氣比與比較例1同樣。將結果示於表1。

【0123】 實施例2

將反應槽之容量設為比較例1、2之一半，使並列地連接之2個反應槽中之1個運行，除此以外，進行與比較例1（或者實施例1）同樣之實驗。結果脫水塔底部殘留物之丙酸濃度為589質量ppm，脫高沸塔蒸氣比與比較例1、實施例1同樣。將結果示於表1。

【0124】 於表1中，「CO」表示一氧化碳，「MeOH」表示甲醇，「LiI」表示碘化鋰，「Rh」表示銻觸媒，「MeI」表示碘甲烷，「PCO」表示一氧化碳分壓，「PH₂」表示氫分壓，「STY」表示時空產率，「AC」表示醋酸，「PA」表示丙酸。

【0125】 再者，甲醇與一氧化碳之量無法相對地進行比較。於換算為莫耳數之情形時，甲醇之莫耳數成為將一氧化碳莫耳數乘以0.9所得之數（即CO添加量莫耳數×0.9）。又，脫水塔之底部殘留物之醋酸量成為將甲醇之添加量莫耳數乘以99.9%所得之數（即添加量莫耳數×99.9%）。

【0126】 ◎[表1]

表1

		實施 例1	實施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
設置之反應槽之數量		2槽	2槽	1槽	1槽	1槽	1槽	1槽	1槽	1槽
反應槽每1槽之容量		0.5	0.5	1	1	1	1	1	1	1
運轉反應槽之數量		2	1	1	1	1	1	1	1	1
總反應槽容量份		0.5×2 =1	0.5×1 =0.5	1	1	1	1	1	1	1
反應槽 內之反 應混合 物	CO重量份 ^(註1)	1	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	MeOH重量份 ^(註1)	1	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	反應溫度[℃]	187.9	188.1	188	180	170	188	179	178	188
	水[重量%]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	AC[重量%]	剩餘	剩餘	剩餘	剩餘	剩餘	剩餘	剩餘	剩餘	剩餘
	其他[重量%]	0.8	0.9	0.9	0.8	0.9	0.7	0.8	0.9	0.8
	LiI[重量%]	15.0	15.0	15.0	13.5	15.0	12.0	14.5	15.0	12.0
	MA[重量%]	2.00	2.00	2.00	1.00	2.00	0.90	0.85	0.85	1.30
	Rh[重量ppm]	902	898	899	809	899	719	791	899	719
	MeI[重量%]	8.0	8.0	8.0	7.2	8.0	6.4	8.0	7.0	5.6
	PCO[MPa]（絕對壓）	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	PH2[MPa]（絕對壓）	0.07	0.07	0.07	0.08	0.05	0.08	0.09	0.1	0.06
運轉反應槽之液面之變動 ^(註2)		100	100	100	110	100	120	100	100	120
運轉蒸發槽之液面之變動 ^(註2)		100	100	100	100	100	100	120	100	100
運轉傾析器之液面之變動 ^(註2)		100	100	100	100	100	100	100	120	120
醋酸STY（反應速度） ^(註3)		100	100	100	50	50	50	50	50	50
脫水塔底部殘留PA濃度[重量ppm]		586	589	588	942	415	1062	1162	1152	667
脫高沸塔蒸氣比 ^(註4)		1.0	1.0	1.0	1.8	0.8	2.1	2.3	2.3	1.3
製品PA濃度[重量ppm]		158	155	160	162	160	162	163	161	161
醋酸生產量 ^(註3)		100	50	100	50	50	50	50	50	50

（註1）表示將比較例1設為1時之值。

（註2）關於比較例，表示將比較例1設為100時之值，關於實施例，表示將實施例1設為100時之值。

（註3）表示將比較例1設為100時之值。

（註4）脫高沸塔蒸氣比係根據蒸氣量/醋酸STY求出。

【0127】 [結果之考察]

比較例1～7係將反應槽設為1槽之運行例，實施例1與2係將反應槽設為2槽且並列地使用之運行例。

【0128】 對比較例1與2進行對比。比較例2係將甲醇與一氧化碳之添加量設為比較例1之一半，降低反應溫度、鉍觸媒濃度、碘甲烷濃度而降低反應速度

之運行例，結果脫水塔底部殘留物之丙酸濃度為942 ppm而變得非常高。因此，若不將脫高沸塔蒸氣量設為1.8份，則作為製品丙酸濃度無法確保162 ppm。即，可知需要大量蒸氣，純化需要能量。再者，於將比較例1設為100時，使運轉反應槽之液面上升至110，故而銻觸媒濃度、碘甲烷濃度、碘化鋰濃度可較比較例1略微降低，避免無法反應之顯著之反應速度之降低。然而，無法避免負載減少，反應液醋酸甲酯濃度較比較例1降低，其結果為，轉化反應增加而反應槽氫分壓上升。該醋酸甲酯濃度降低與氫分壓上升互起作用而帶來雙重影響，引起繼乙醛生成之後之丙酸之生成增加。藉此，認為脫水塔底部殘留物之丙酸濃度上升至約2倍。即，於如比較例2之以往之醋酸之製造方法中，可知，於醋酸之生產量降低至一半之情形時，反應系統之觸媒或輔觸媒量無法較大地變動，故而於生產相同品質之醋酸時，需要追加之能量或成本。

【0129】 比較例3係未進行液面調節，且將反應槽內之反應溫度設為170℃之例。其結果為，成為於運轉蒸發槽內醋酸蒸發之極限之運行，無法穩定地製造醋酸。反應槽之氫分壓亦較比較例1降低。由該等情況可知，於僅降低反應溫度，控制蒸發率之方法中，對穩定之運行帶來影響，故而無法謂之較佳之製造條件。

【0130】 其次著眼於作為以往技術之液面調節之效果，對比較例2、4~7之結果進行考察。比較例2與4係於將比較例1設為100時，分別使運轉反應槽之液面上升至110、120之例。其結果為，與液面上升之大小成比例，銻觸媒濃度、碘甲烷濃度、碘化鋰濃度較比較例1降低。然而，無法避免負載減少，為了調節醋酸製造量，若將反應液醋酸甲酯濃度降低至比較例1之約一半，則轉化反應增加而反應槽氫分壓上升。該醋酸甲酯濃度降低與氫分壓上升互起作用而帶來雙重影響，引起繼乙醛生成之後之丙酸之生成增加。因此，若不將脫高沸塔蒸氣量設為約2份，則作為製品丙酸濃度無法確保162 ppm。即，成為需要大量蒸氣，

純化需要能量之結果。

【0131】 又，比較例5係於將比較例1設為100時，使運轉蒸發槽之液面上升至120之例。其結果為，銻觸媒濃度、碘化鋰濃度較比較例1降低。然而，無法避免負載減少，為了調節醋酸製造量，若將反應液醋酸甲酯濃度降低至比較例1之約一半，則轉化反應增加而反應槽氫分壓上升。該醋酸甲酯濃度降低與氫分壓上升互起作用而帶來雙重影響，引起繼乙醛生成之後之丙酸之生成增加。因此，若不將脫高沸塔蒸氣量設為2.3份，則作為製品丙酸濃度無法確保163 ppm。即，成為需要大量蒸氣，純化需要能量之結果。

【0132】 又，比較例6係於將比較例1設為100時，使運轉傾析器之有機相（碘甲烷相）液面上升至120之例。其結果為，反應液碘甲烷濃度較比較例1降低。然而，無法避免負載減少，為了調節醋酸製造量，若將反應液醋酸甲酯濃度降低至比較例1之約一半，則轉化反應增加而反應槽氫分壓上升。該醋酸甲酯濃度降低與氫分壓上升互起作用而帶來雙重影響，引起繼乙醛生成之後之丙酸之生成增加。因此，若不將脫高沸塔蒸氣量設為2.3份，則作為製品丙酸濃度無法確保161 ppm。即，成為需要大量蒸氣，純化需要能量之結果。

【0133】 又，比較例7係於將比較例1設為100時，使運轉反應槽與運轉傾析器有機相之液面分別上升至120之例。其結果為，銻觸媒濃度、碘甲烷濃度、碘化鋰濃度較比較例1降低。然而，無法避免負載減少，為了調節醋酸製造量，需要使反應液醋酸甲酯濃度較比較例1降低。再者，無反應槽之氫分壓之較大之上升，但引起丙酸之生成增加。因此，若不將脫高沸塔蒸氣量設為1.3份，則作為製品丙酸濃度無法確保161 ppm。即，成為純化需要能量之結果。

【0134】 根據以上之比較例之效果證實，於連續式製程之現狀之廠房中，改變原料甲醇與原料一氧化碳之供給量，並且降低反應槽中之觸媒及輔觸媒之濃度，或調節反應溫度，或使反應槽、蒸發槽、或傾析器之液面上升，藉此即

便調節於反應槽內再循環之金屬觸媒或輔觸媒之量，其效果亦較微小。毋寧說，可知，若直接使通常之廠房設備運轉，僅將醋酸之製造量減產至通常時之一半，則需要追加之能量或成本，缺點較大。

【0135】 相對於此，實施例1與2之脫水塔底部殘留物之丙酸濃度與脫高沸塔蒸氣比係與作為以往之運行例之比較例1同等之結果。即，可知，能夠以簡便之操作高效率地生產與以往同等之品質之醋酸。

【0136】 對實施例1與2進行對比。實施例1與2於將反應槽設為並列2槽之方面相同，於將運轉反應槽之數量設為2或1之方面不同。對反應槽中之金屬觸媒（鉑觸媒）濃度、碘甲烷濃度、碘化物鹽濃度、醋酸濃度、水濃度、醋酸甲酯濃度、氫分壓、及反應溫度之變動進行評價，結果可知，無由運轉反應槽之數量所引起之變動，或極少，醋酸之反應速度亦相同。

【0137】 根據以上之結果可知，於羰基化反應步驟中，根據將反應槽以並列2個以上之方式來使用之本發明之醋酸之製造方法，能夠以簡易之操作順利地進行醋酸之減產或增產，即便醋酸之生產量產生變化，亦可保持品質，並且於工業上高效率地穩定地製造醋酸。又，可知，不取決於運轉反應槽之數量，反應槽內之反應混合物濃度、反應溫度、氫分壓不會較大地變動而維持為一定。

【0138】 又，可知，根據本發明之醋酸之製造方法，不取決於運轉反應槽之數量，運轉反應槽、運轉蒸發槽、及運轉傾析器之液面不變動而維持為一定。

【0139】 又，可知，根據本發明之醋酸之製造方法，即便將醋酸之生產量減產至50%，亦將上述羰基化反應步驟中之醋酸之時空產率維持為一定。

【0140】 作為以上之彙總，預先將本發明之構成及其變化附記於以下。

[1]一種醋酸之製造方法，其包括於包含金屬觸媒及碘甲烷之觸媒系統、以及醋酸、醋酸甲酯、水之存在下，使甲醇與一氧化碳以連續式反應的羰基化反應步驟，

於上述羰基化反應步驟中，將反應槽以並列2個以上之方式來使用。

[2]如[1]所記載之醋酸之製造方法，其中，除上述羰基化步驟以外，且具有將於上述羰基化反應步驟中所獲得之反應混合物於蒸發槽中分離為蒸氣流與殘液流的蒸發步驟，

將被連接之反應槽與蒸發槽之組合以並列2個以上之方式來使用。

[3]如[1]或[2]所記載之醋酸之製造方法，其中，除上述羰基化步驟以外，且具有如下步驟：

蒸發步驟，其將於上述羰基化反應步驟中所獲得之反應混合物於蒸發槽中分離為蒸氣流與殘液流；及

脫低沸步驟，其利用蒸餾塔對上述蒸氣流進行蒸餾，分離為富有選自碘甲烷及乙醛中之至少一種低沸成分之塔頂流、及富有醋酸之醋酸流，並且使上述塔頂流冷凝，利用傾析器進行分液而獲得水相與有機相；

將被連接之反應槽、蒸發槽及蒸餾塔之組合以並列2個以上之方式來使用。

[4]如[1]至[3]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，增減並列設置之2個以上之反應槽之中的運轉反應槽數，藉此增減醋酸之生產量。

[5]如[1]至[4]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，於伴有增減運轉反應槽之數量之運行期間中，運轉反應槽中之反應溫度為 170°C 以上，且不依賴於運轉反應槽數，滿足下述(i)～(vii)中之至少1個條件。

(i) 運轉反應槽中之金屬觸媒濃度及碘甲烷濃度之變動為 $\pm 50\%$ 以內

(ii) 上述觸媒系統進而包含碘化物鹽，運轉反應槽中之碘化物鹽濃度之變動為 $\pm 50\%$ 以內

(iii) 運轉反應槽中之反應溫度之變動為 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ 以內

(iv) 運轉反應槽中之醋酸濃度、及/或醋酸甲酯濃度、及/或水濃度之變動為 $\pm 50\%$ 以內

(v) 運轉反應槽中之氫分壓之變動為 $\pm 50\%$ 以內

(vi) 運轉反應槽中之反應速度之變動為 $\pm 50\%$ 以內

(vii) 運轉反應槽中之醋酸之時空產率之變動為 $\pm 40\%$ 以內

[6]如[5]所記載之醋酸之製造方法，其中，於上述(i)中，運轉反應槽中之金屬觸媒濃度之變動為 $\pm 40\%$ 以內（較佳為 $\pm 30\%$ 以內，更佳為 $\pm 20\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 10\%$ 以內，尤佳為 $\pm 5\%$ 以內）。

[7]如[5]或[6]所記載之醋酸之製造方法，其中，於上述(i)中，運轉反應槽中之碘甲烷濃度之變動為 $\pm 40\%$ 以內（較佳為 $\pm 30\%$ 以內，更佳為 $\pm 20\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 10\%$ 以內，尤佳為 $\pm 5\%$ 以內）。

[8]如[5]至[7]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，於上述(ii)中，運轉反應槽中之碘化物鹽濃度之變動為 $\pm 40\%$ 以內（較佳為 $\pm 30\%$ 以內，更佳為 $\pm 20\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 10\%$ 以內，尤佳為 $\pm 5\%$ 以內）。

[9]如[5]至[8]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，於上述(iii)中，運轉反應槽中之反應溫度之變動為 $\pm 15^{\circ}\text{C}$ 以內（較佳為 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 以內，更佳為 $\pm 8^{\circ}\text{C}$ 以內，進而較佳為 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以內，尤佳為 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 以內）。

[10]如[5]至[9]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，於上述(iv)中，運轉反應槽中之醋酸濃度之變動為 $\pm 40\%$ 以內（較佳為 $\pm 30\%$ 以內，更佳為 $\pm 20\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 10\%$ 以內，尤佳為 $\pm 5\%$ 以內）。

[11]如[5]至[10]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，於上述(iv)中，運轉反應槽中之醋酸甲酯濃度之變動為 $\pm 40\%$ 以內（較佳為 $\pm 30\%$ 以內，更佳為 $\pm 20\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 10\%$ 以內，尤佳為 $\pm 5\%$ 以內）。

[12]如[5]至[11]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，於上述(iv)中，運轉反應槽中之水濃度之變動為 $\pm 40\%$ 以內（較佳為 $\pm 30\%$ 以內，更佳為 $\pm 20\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 10\%$ 以內，尤佳為 $\pm 5\%$ 以內）。

[13]如[5]至[12]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，於上述(v)中，運轉反應槽中之氫分壓之變動為 $\pm 40\%$ 以內（較佳為 $\pm 30\%$ 以內，更佳為 $\pm 20\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 10\%$ 以內，尤佳為 $\pm 5\%$ 以內）。

[14]如[5]至[13]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，於上述(vi)中，運轉反應槽中之反應速度之變動為 $\pm 40\%$ 以內（較佳為 $\pm 30\%$ 以內，更佳為 $\pm 20\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 10\%$ 以內，尤佳為 $\pm 5\%$ 以內）。

[15]如[5]至[14]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，於上述(vii)中，運轉反應槽中之醋酸之時空產率（亦稱為醋酸之生成速度）之變動為 $\pm 35\%$ 以內（例如為 $\pm 30\%$ 以內、 $\pm 25\%$ 以內、 $\pm 20\%$ 以內，較佳為 $\pm 15\%$ 以內，更佳為 $\pm 10\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 8\%$ 以內，尤佳為 $\pm 5\%$ 以內，尤其為 $\pm 3\%$ 以內）。

[16]如[5]至[15]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，於運轉反應槽數之增減切換前後，至少滿足上述(i)～(vii)之1個條件。

[17]如[5]至[16]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，於運轉反應槽數之增減切換前後，至少同時滿足上述(i)、(ii)及(iii)。

[18]如[5]至[17]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，於運轉反應槽數之增減切換前後，至少同時滿足上述(i)、(ii)、(iii)及(iv)。

[19]如[5]至[18]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，於運轉反應槽數之增減切換前後，至少同時滿足上述(i)、(ii)、(iii)、(iv)及(v)。

[20]如[5]至[19]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，於運轉反應槽數之增減切換前後，至少同時滿足上述(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)及(vi)。

[21]如[5]至[20]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，於運轉反應槽數之增減切換前後，滿足上述(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)、(vi)及(vii)之全部條件。

[22]如[1]至[21]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，除上述羰基化步

驟以外，且

具有將於上述羰基化反應步驟中所獲得之反應混合物於蒸發槽中分離為蒸氣流與殘液流的蒸發步驟，

相對於並列設置之反應槽之總液量100容量份，蒸發槽之液量（於並列設置之情形時為其總液量）為1～100容量份（例如1～70容量份，較佳為1～50容量份，更佳為1～30容量份，進而較佳為1～20容量份，尤佳為1～10容量份）。

[23]如[1]至[22]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，除上述羰基化反應步驟以外，且具有如下步驟：

蒸發步驟，其將於上述羰基化反應步驟中所獲得之反應混合物於蒸發槽中分離為蒸氣流與殘液流；及

脫低沸步驟，其利用蒸餾塔對上述蒸氣流進行蒸餾，分離為富有選自碘甲烷及乙醛中之至少一種低沸成分之塔頂流、及富有醋酸之醋酸流，並且使上述塔頂流冷凝，利用傾析器進行分液而獲得水相與有機相；

相對於並列設置之反應槽之總液量100容量份，上述傾析器之液量（於並列設置之情形時為其總液量）為1～100容量份（例如1～70容量份，較佳為1～50容量份，更佳為1～30容量份，進而較佳為1～20容量份，尤佳為1～10容量份）。

[24]如[1]至[23]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，除上述羰基化反應步驟以外，且具有如下步驟：

蒸發步驟，其將於上述羰基化反應步驟中所獲得之反應混合物於蒸發槽中分離為蒸氣流與殘液流；及

脫低沸步驟，其對上述蒸氣流進行蒸餾，分離為富有選自碘甲烷及乙醛中之至少一種低沸成分之塔頂流、及富有醋酸之醋酸流，並且使上述塔頂流冷凝，利用傾析器進行分液而獲得水相與有機相；

於伴有增減運轉反應槽之數量之運行期間中，

運轉反應槽中之反應溫度為 170°C 以上，且不依賴於運轉反應槽數而滿足下述 (viii) ~ (x) 之至少1個條件。

(viii) 運轉反應槽中之液面之變動為 $\pm 20\%$ 以內

(ix) 運轉蒸發槽中之液面之變動為 $\pm 20\%$ 以內

(x) 運轉傾析器中之液面之變動為 $\pm 20\%$ 以內

[25]如[24]所記載之醋酸之製造方法，其中，於上述 (viii) 中，運轉反應槽中之液面之變動為 $\pm 15\%$ 以內（較佳為 $\pm 10\%$ 以內，更佳為 $\pm 8\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 5\%$ 以內，尤佳為 $\pm 3\%$ 以內）。

[26]如[24]或[25]所記載之醋酸之製造方法，其中，於上述 (ix) 中，運轉蒸發槽中之液面之變動為 $\pm 15\%$ 以內（較佳為 $\pm 10\%$ 以內，更佳為 $\pm 8\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 5\%$ 以內，尤佳為 $\pm 3\%$ 以內）。

[27]如[24]至[26]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，於上述 (x) 中，運轉傾析器中之液面之變動為 $\pm 15\%$ 以內（較佳為 $\pm 10\%$ 以內，更佳為 $\pm 8\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 5\%$ 以內，尤佳為 $\pm 3\%$ 以內）。

[28]如[24]至[27]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，於運轉反應槽數之增減切換前後，至少滿足上述 (viii) ~ (x) 之1個條件。

[29]如[24]至[28]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，於運轉反應槽數之增減切換前後，至少同時滿足上述 (viii) 及 (ix)。

[30]如[24]至[29]中任一項所記載之醋酸之製造方法，其中，於運轉反應槽數之增減切換前後，滿足上述 (viii)、(ix) 及 (x) 之全部條件。

[31]一種醋酸之製造方法，其包括於包含金屬觸媒及碘甲烷之觸媒系統、以及醋酸、醋酸甲酯、水之存在下，使甲醇與一氧化碳以連續式進行反應的羰基化反應步驟，

於將醋酸之生產量減產至 $30\sim 90\%$ （例如 35% 、 40% 、 45% 、 50% 、 55% 、

60%、65%、70%、75%、80%、85%)時，將上述羰基化反應步驟中之醋酸之時空產率之變動維持為 $\pm 40\%$ 以內(例如為 $\pm 35\%$ 以內、 $\pm 30\%$ 以內、 $\pm 25\%$ 以內、 $\pm 20\%$ 以內，較佳為 $\pm 15\%$ 以內，更佳為 $\pm 10\%$ 以內，進而較佳為 $\pm 8\%$ 以內，尤佳為 $\pm 5\%$ 以內，尤其為 $\pm 3\%$ 以內)。

[32]如[30]所記載之醋酸之製造方法，其中，將反應槽以並列2個以上之方式來使用，減少運轉反應槽數。

[產業上之可利用性]

【0141】 本發明之醋酸之製造方法可用作利用甲醇法羰基化製程(甲醇法醋酸製程)之醋酸之工業製造法。

【符號說明】

【0142】

1A、1B：反應槽

2A、2B：蒸發槽

3A、3B、5、6、10：蒸餾塔

4：傾析器

7：離子交換樹脂塔

8：洗滌器系統

9：乙醛分離去除系統

16：反應混合物供給線路

17：蒸氣流排出線路

18、19：殘液流再循環線路

54：含一氧化碳之氣體導入線路

55、56：氫氧化鉀導入線路

57：觸媒循環泵

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種醋酸之製造方法，其包括於包含金屬觸媒及碘甲烷之觸媒系統、以及醋酸、醋酸甲酯、水之存在下，使甲醇與一氧化碳以連續式進行反應的羰基化反應步驟，

進一步包括進而將於上述羰基化反應步驟中所獲得之反應混合物於蒸發槽中分離為蒸氣流與殘液流的蒸發步驟，

於將醋酸之生產量減產至30~90%時，將上述羰基化反應步驟中之醋酸之时空產率之變動維持為 $\pm 40\%$ 以內。

【第2項】如請求項1所述之醋酸之製造方法，其中，將反應槽以並列2個以上之方式來使用，減少運轉反應槽數。

【發明圖式】

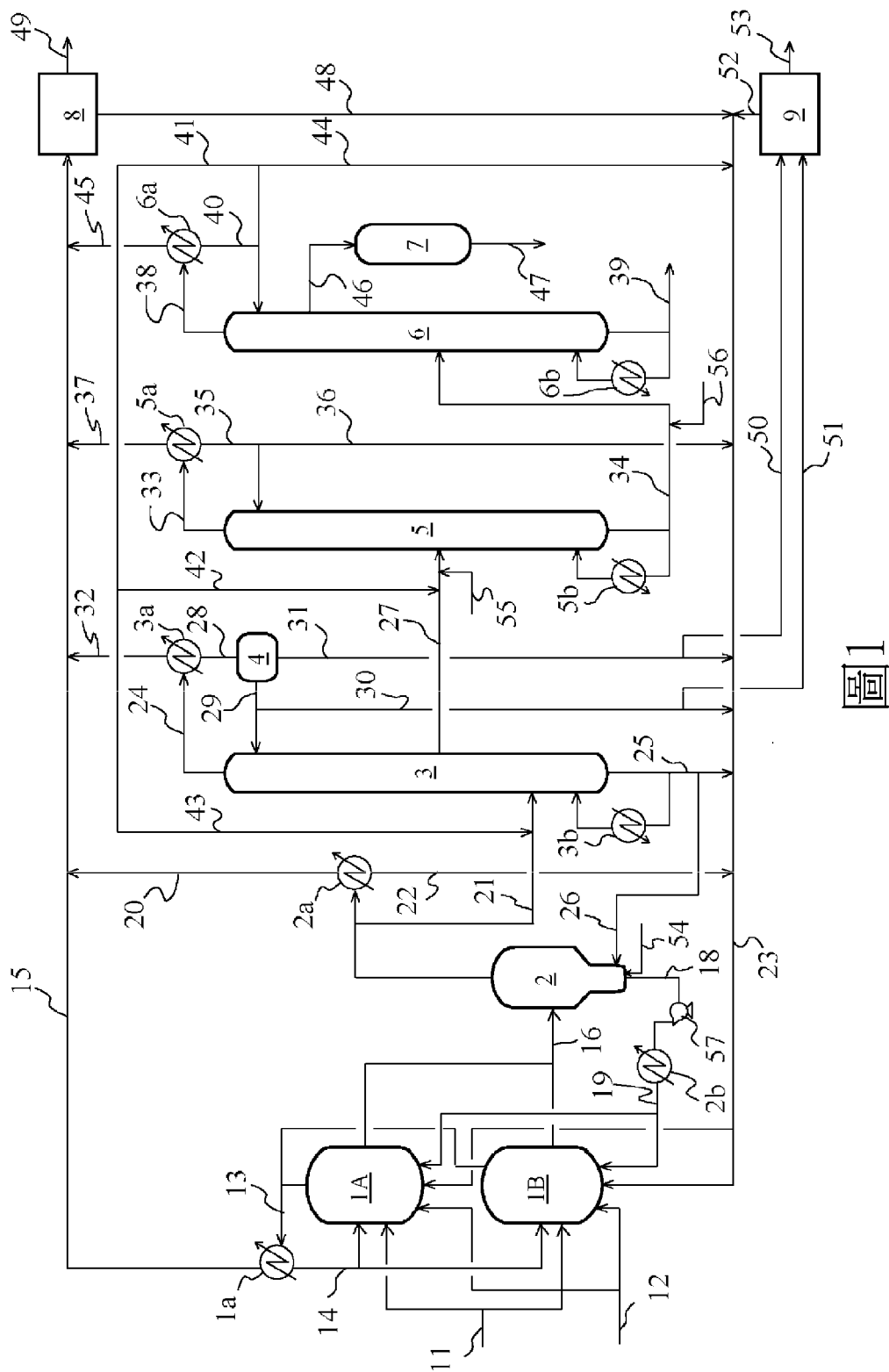


圖1

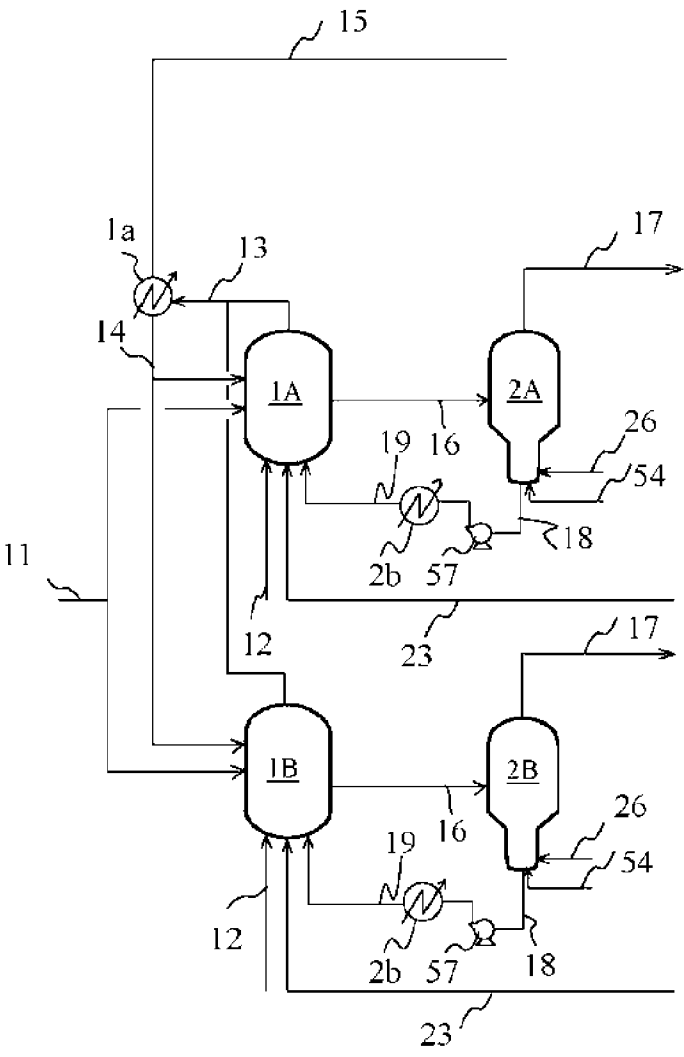
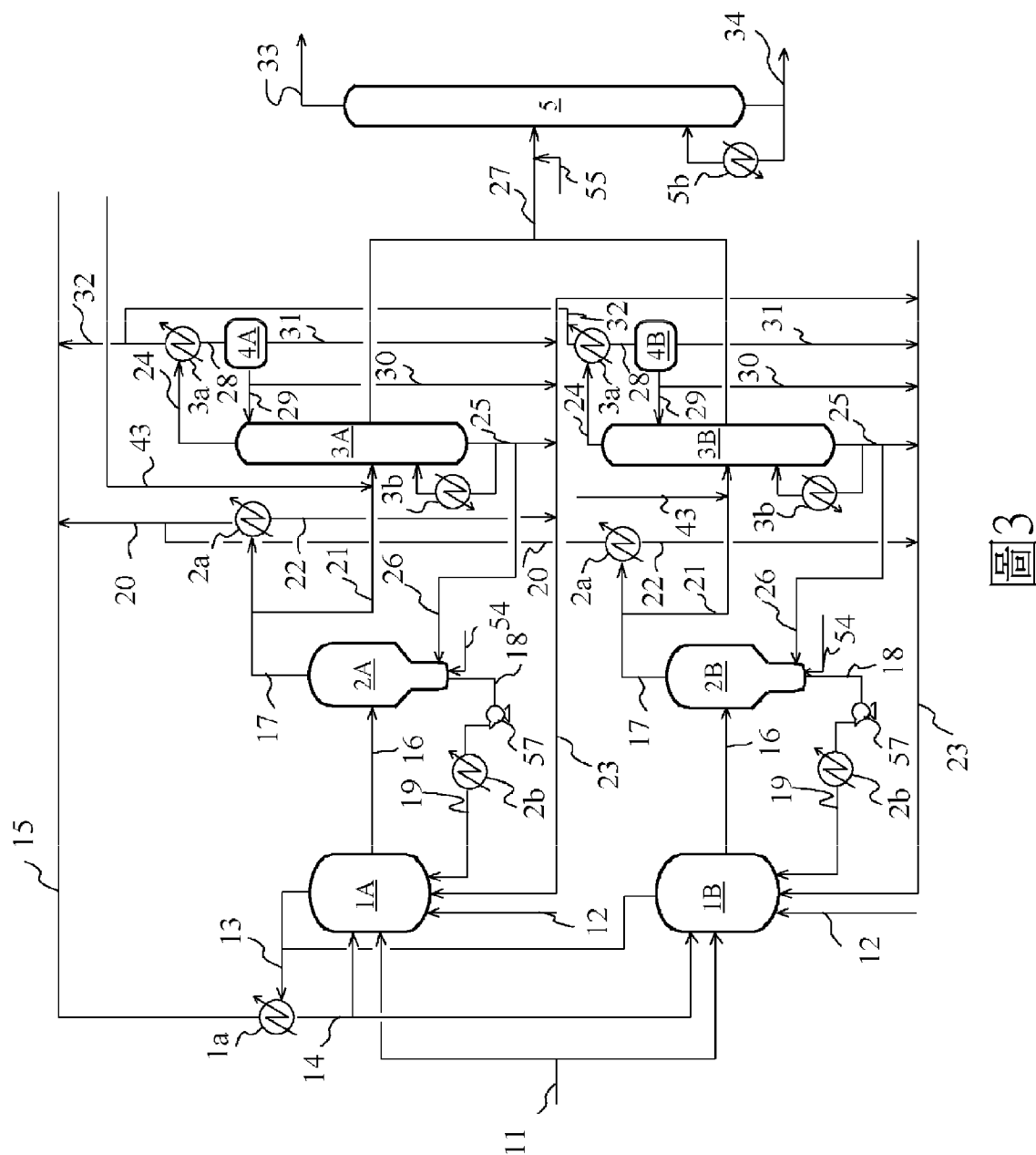


圖2



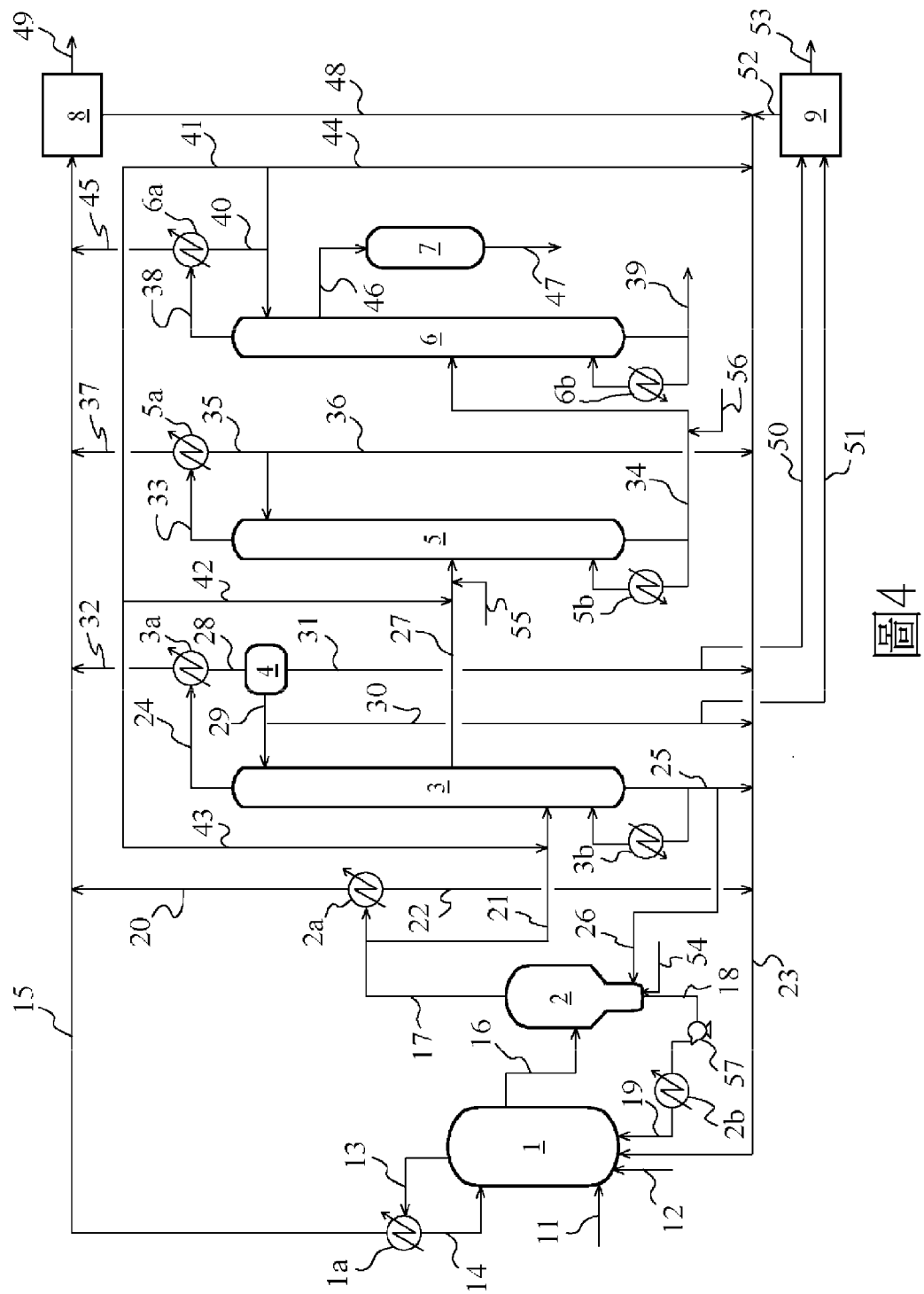


圖4