



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110785397 B

(45) 授权公告日 2022. 12. 02

(21) 申请号 201880006880.X

(22) 申请日 2018.05.29

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110785397 A

(43) 申请公布日 2020.02.11

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.07.12

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2018/020604 2018.05.29

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/229858 JA 2019.12.05

(73) 专利权人 株式会社大赛璐  
地址 日本大阪府

(72) 发明人 清水雅彦

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494  
专利代理师 罗天乐

(51) Int.Cl.  
C07C 51/44 (2006.01)  
C07C 53/08 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 103249705 A, 2013.08.14  
CN 1063865 A, 1992.08.26  
CN 104169249 A, 2014.11.26

审查员 陈瑜

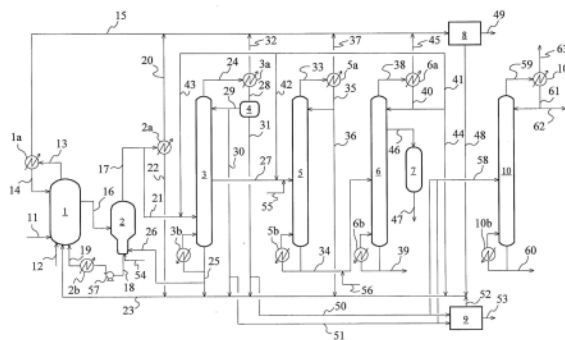
权利要求书8页 说明书54页 附图6页

(54) 发明名称

乙酸的制备方法

(57) 摘要

本发明提供无需花费高额成本即能够在工业上有效地制备高锰酸钾试验值良好的乙酸的方法。在该乙酸的制备方法中,乙醛分离除去工序中包括以工业上有利的方式分离除去作为副产物的乙醛、并且将脱低沸塔塔顶冷凝液的水相和/或有机相利用脱巴豆醛塔进行蒸馏的工序,将脱低沸塔的回流比设为2以上(使水相回流的情况),并且以满足下述(a-i)~(a-iii)中的至少一个条件的方式操作脱巴豆醛塔:(a-i)使该蒸馏塔的回流比为0.01以上;(a-ii)使该蒸馏塔的馏出液中的巴豆醛浓度(质量ppm)与进料液中的巴豆醛浓度(质量ppm)之比(前者/后者)低于1;(a-iii)使该蒸馏塔的塔釜残液中的巴豆醛浓度(质量ppm)与进料液中的巴豆醛浓度(质量ppm)之比(前者/后者)大于1。



1. 乙酸的制备方法,其包括:

在包含金属催化剂及碘甲烷的催化体系、以及乙酸、乙酸甲酯、水的存在下,使甲醇和一氧化碳在反应槽中反应而生成乙酸的羰基化反应工序;

使用1个以上的蒸发槽和/或1个以上的蒸馏塔,从在所述羰基化反应工序中得到的反应混合物中分离取得含有金属催化剂的料流、富集乙酸的乙酸流、及与所述乙酸流相比低沸成分更富集的料流的分离工序;

使至少含有水、乙酸、碘甲烷及乙醛的工艺流分液为水相和有机相的分液工序;

将来自所述工艺流的乙醛分离除去的乙醛分离除去工序,在该工序中,基于所述分液工序中的分液时的液温、水相和/或有机相的乙醛浓度、乙醛分配率、水相和/或有机相的乙酸甲酯浓度、或乙酸甲酯分配率,从水相和/或有机相的至少一部分中选择其处理对象进行处理;

将所述水相和/或有机相的至少一部分再循环至反应槽的再循环工序;以及

将所述水相和/或有机相的至少其他一部分利用蒸馏塔进行处理而将巴豆醛分离除去的脱巴豆醛工序,

在该制造方法中,

所述分离工序具有利用第1蒸馏塔分离取得富集乙酸的第1乙酸流、和与所述第1乙酸流相比低沸成分更富集的塔顶流的工序,对于第1蒸馏塔的回流比,在该第1蒸馏塔中仅使水相回流时将水相的回流比设为2以上、仅使有机相回流时将有机相的回流比设为1以上、使水相及有机相均回流时将水相及有机相的总的回流比设为1.5以上,并且,在所述脱巴豆醛工序中,以满足下述(a-i)~(a-iii)中的至少1个条件的方式操作蒸馏塔:

(a-i) 使该蒸馏塔的回流比为0.01以上;

(a-ii) 使该蒸馏塔的馏出液中的以质量ppm计的巴豆醛浓度与进料液中的以质量ppm计的巴豆醛浓度之比低于1;

(a-iii) 使该蒸馏塔的塔釜残液中的以质量ppm计的巴豆醛浓度与进料液中的以质量ppm计的巴豆醛浓度之比大于1。

2. 根据权利要求1所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序满足下述(b-i)~(b-v)中的至少一个条件,且将所述水相的至少一部分在所述乙醛分离除去工序进行处理,

(b-i) 水相中的乙醛浓度为28.1质量%以下,和/或,有机相中的乙醛浓度为24.8质量%以下;

(b-ii) 分液时的温度为70°C以下;

(b-iii) 水相中的乙酸甲酯浓度为12.0质量%以下,和/或,有机相中的乙酸甲酯浓度为47.6质量%以下,和/或,水相中的乙酸甲酯浓度与有机相中的乙酸甲酯浓度之和为59.6质量%以下;

(b-iv) 乙醛分配率,即,{水相的以质量%计的乙醛浓度}/ {有机相的以质量%计的乙醛浓度} 为1.1以上;以及

(b-v) 乙酸甲酯分配率,即,{水相的以质量%计的乙酸甲酯浓度}/ {有机相的以质量%计的乙酸甲酯浓度} 为0.25以上。

3. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b-i)中,水相中的乙醛浓度为28.1质量%以下,并且有机相中的乙醛浓度为24.8质量%以下。

4. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b-i)中,水相中的乙醛浓度为0.045~28.1质量%。

5. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b-i)中,水相中的乙醛浓度为0.098~10质量%。

6. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b-i)中,水相中的乙醛浓度为0.098~3.0质量%。

7. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b-i)中,有机相中的乙醛浓度为0.013~24.8质量%。

8. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b-i)中,有机相中的乙醛浓度为0.030~2.0质量%。

9. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b-i)中,有机相中的乙醛浓度为0.030~0.50质量%。

10. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,在满足所述(b-i)的情况下,供给于所述分液的液体中的乙醛浓度为26.0质量%以下。

11. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b-ii)中,分液时的温度为-5℃~70℃。

12. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b-ii)中,分液时的温度为-5℃~60℃。

13. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b-ii)中,分液时的温度为-5℃~51℃。

14. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b-iii)中,水相中的乙酸甲酯浓度为12.0质量%以下,并且有机相中的乙酸甲酯浓度为47.6质量%以下。

15. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b-iii)中,水相中的乙酸甲酯浓度为1.2~12.0质量%。

16. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b-iii)中,有机相中的乙酸甲酯浓度为2.2~47.6质量%。

17. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b-iii)中,水相中的乙酸甲酯浓度与有机相中的乙酸甲酯浓度之和为4.2~59.6质量%。

18. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b-iii)中,水相中的乙酸甲酯浓度为5.0~12.0质量%,和/或有机相中的乙酸甲酯浓度为8.0~47.6质量%,和/或水相中的乙酸甲酯浓度与有机相中的乙酸甲酯浓度之和为14.0~59.6质量%。

19. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,在满足所述(b-iii)的情况下,供给于所述分液的液体中的乙酸甲酯浓度为38.2质量%以下。

20. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b-iv)中,乙醛分配率为1.1~8.0。

21. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b-iv)中,乙醛分配率为1.1~5.0。

22. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b-v)中,乙酸甲酯分配率为0.26以上。

23. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b-v)中,乙酸甲酯分配率为0.25~0.65。

24. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序至少同时满足所述(b-i)、(b-ii)及(b-iii)。

25. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序至少同时满足所述(b-i)、(b-iii)及(b-iv),和/或至少同时满足所述(b-i)、(b-ii)及(b-v)。

26. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序至少同时满足所述(b-i)、(b-ii)、(b-iii)及(b-iv),和/或至少同时满足所述(b-i)、(b-ii)、(b-iii)及(b-v)。

27. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序满足所述(b-i)、(b-ii)、(b-iii)、(b-iv)以及(b-v)的全部条件。

28. 根据权利要求1所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序满足下述(b'-i)~(b'-v)中的至少一个条件,且将所述有机相的至少一部分在所述乙醛分离除去工序进行处理,

(b'-i) 水相中的乙醛浓度为0.045质量%以上,和/或,有机相中的乙醛浓度为0.013质量%以上;

(b'-ii) 分液时的温度为-5℃以上;

(b'-iii) 水相中的乙酸甲酯浓度为1.2质量%以上,和/或,有机相中的乙酸甲酯浓度为2.2质量%以上,和/或,水相中的乙酸甲酯浓度与有机相中的乙酸甲酯浓度之和为3.4质量%以上;

(b'-iv) 乙醛分配率,即,{水相的以质量%计的乙醛浓度}/ {有机相的以质量%计的乙醛浓度} 为4.1以下;以及

(b'-v) 乙酸甲酯分配率,即,{水相的以质量%计的乙酸甲酯浓度}/ {有机相的以质量%计的乙酸甲酯浓度} 为0.8以下。

29. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b'-i)中,水相中的乙醛浓度为0.045质量%以上,并且有机相中的乙醛浓度为0.013质量%以上。

30. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b'-i)中,水相中的乙醛浓度为0.045~35质量%。

31. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b'-i)中,水相中的乙醛浓度为0.15~10质量%。

32. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b'-i)中,水相中的乙醛浓度为0.2~2.0质量%。

33. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b'-i)中,有机相中的乙醛浓度为0.013~30质量%。

34. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b'-i)中,有机相中的乙醛浓度为0.05~5.0质量%。

35. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b'-i)中,有机相中的乙醛浓度为0.1~1.0质量%。

36. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,在满足所述(b'-i)的情况下,供给于所述分液的液体中的乙醛浓度为0.026质量%以上。

37. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,在满足所述(b'-i)的情况下,供给于所述分液的液体中的乙醛浓度为0.026~32质量%。

38. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,在满足所述(b'-i)的情况下,供给于所述分液的液体中的乙醛浓度为0.10~8.0质量%。

39. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,在满足所述(b'-i)的情况下,供给于所述分液的液体中的乙醛浓度为0.15~1.8质量%。

40. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b'-ii)中,分液时的温度为0℃以上。

41. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,(b'-iii)中,水相中的乙酸甲酯浓度为1.2质量%以上,并且有机相中的乙酸甲酯浓度为2.2质量%以上。

42. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b'-iii)中,水相中的乙酸甲酯浓度为1.2~20质量%。

43. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b'-iii)中,有机相中的乙酸甲酯浓度为2.2~60质量%。

44. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b'-iii)中,有机相中的乙酸甲酯浓度为5.8~60质量%。

45. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b'-iii)中,水相中的乙酸甲酯浓度与有机相中的乙酸甲酯浓度之和为3.4~75质量%。

46. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,在满足所述(b'-iii)的情况下,供给于所述分液的液体中的乙酸甲酯浓度为2.0~50质量%。

47. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b'-iv)中,乙醛分配率为3.35以下。

48. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b'-v)中,乙酸甲酯分配率为0.7以下。

49. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b'-v)中,乙酸甲酯分配率为0.20~0.70。

50. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b'-v)中,乙酸甲酯分配率为0.6以下。

51. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述(b'-v)中,乙酸甲酯分配率为0.20~0.60。

52. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序至少同时满足所述(b'-i)、(b'-ii)及(b'-iii)。

53. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序至少同时满足所述(b'-i)、(b'-iii)及(b'-iv),和/或至少同时满足所述(b'-i)、(b'-ii)及(b'-v)。

54. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序至少同时满足所述(b'-i)、(b'-ii)、(b'-iii)及(b'-iv),和/或至少同时满足所述(b'-i)、(b'-ii)、(b'-iii)及(b'-v)。

55. 根据权利要求28所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序满足所述(b'-i)、(b'-ii)、(b'-iii)、(b'-iv)以及(b'-v)的全部条件。

56. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,所述分离工序具有:

将在所述羰基化反应工序中得到的反应混合物在蒸发槽中分离为蒸气流和残液流的蒸发工序;和

将所述蒸气流利用第1蒸馏塔分离为富集选自碘甲烷及乙醛中的至少一种低沸成分的第1塔顶流、和富集乙酸的第1乙酸流,并且使所述第1塔顶流冷凝、分液而得到水相和有机相的脱低沸工序。

57. 根据权利要求56所述的乙酸的制备方法,其还包括:将所述第1乙酸流利用第2蒸馏塔分离为富集水的第2塔顶流、和与第1乙酸流相比乙酸更富集的第2乙酸流的脱水工序。

58. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,将第2蒸馏塔的回流比设为0.1以上。

59. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2蒸馏塔的回流比设为0.3以上。

60. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2蒸馏塔的回流比设为1.0以上。

61. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2蒸馏塔的回流比的上限为3000。

62. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2蒸馏塔的回流比的上限为100。

63. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的巴豆醛浓度为0.98质量ppm以下、和/或2-乙基巴豆醛浓度为1.0质量ppm以下、和/或乙酸丁酯浓度为15质量ppm以下。

64. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的巴豆醛浓度为0.80质量ppm以下和/或2-乙基巴豆醛浓度为0.50质量ppm以下和/或乙酸丁酯浓度为10质量ppm以下。

65. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的巴豆醛浓度为0.7质量ppm以下。

66. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的巴豆醛浓度为0.5质量ppm以下。

67. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度为0.7质量ppm以下。

68. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度为0.5质量ppm以下。

69. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的以质量ppm计的巴豆醛浓度 $C_{CR}$ 与以质量ppm计的2-乙基巴豆醛浓度 $C_{ECR}$ 之比 $C_{CR}/C_{ECR}$ 为50以下。

70. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的以质量ppm计的巴豆醛浓度 $C_{CR}$ 与以质量ppm计的2-乙基巴豆醛浓度 $C_{ECR}$ 之比 $C_{CR}/C_{ECR}$ 为25以下。

71. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的以质量ppm计的巴豆醛浓度 $C_{CR}$ 与以质量ppm计的2-乙基巴豆醛浓度 $C_{ECR}$ 之比 $C_{CR}/C_{ECR}$ 为15以下。

72. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的乙酸丁酯浓度为12质量ppm以下。

73. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的乙酸丁酯浓度为10质量ppm以下。

74. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的乙酸丁酯浓度为8质

量ppm以下。

75. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的以质量ppm计的巴豆醛浓度 $C_{CR}$ 与以质量ppm计的乙酸丁酯浓度 $C_{BA}$ 之比 $C_{CR}/C_{BA}$ 为2.0以下。

76. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的以质量ppm计的巴豆醛浓度 $C_{CR}$ 与以质量ppm计的乙酸丁酯浓度 $C_{BA}$ 之比 $C_{CR}/C_{BA}$ 为1.5以下。

77. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流的高锰酸钾试验值超过50分钟。

78. 根据权利要求57所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流的高锰酸钾试验值为60分钟以上。

79. 根据权利要求56所述的乙酸的制备方法,其中,供给于第1蒸馏塔的所述蒸气流中的巴豆醛浓度为0~5.0质量ppm、和/或2-乙基巴豆醛浓度为0~3.0质量ppm、和/或乙酸丁酯浓度为0.1~13.0质量ppm。

80. 根据权利要求56所述的乙酸的制备方法,其中,供给至第1蒸馏塔的所述蒸气流中的巴豆醛浓度为0.01~4.0质量ppm、和/或2-乙基巴豆醛浓度为0.01~2.5质量ppm和/或乙酸丁酯浓度为0.2~12.0质量ppm。

81. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,第1乙酸流中的巴豆醛浓度为1.3质量ppm以下、和/或2-乙基巴豆醛浓度为1.0质量ppm以下、和/或乙酸丁酯浓度为15质量ppm以下。

82. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,第1乙酸流中的巴豆醛浓度为1.0质量ppm以下和/或2-乙基巴豆醛浓度为0.50质量ppm以下和/或乙酸丁酯浓度为10质量ppm以下。

83. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,催化体系还包含离子性碘化物。

84. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,将从所述水相和/或所述有机相的至少一部分中分离除去乙醛后的残液的至少一部分再循环至反应槽。

85. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,所述脱巴豆醛工序中的蒸馏塔进料液中的巴豆醛浓度为0.01~50质量ppm。

86. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,所述脱巴豆醛工序中的蒸馏塔进料液中的巴豆醛浓度为0.1~50质量ppm。

87. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,所述脱巴豆醛工序中的蒸馏塔进料液中的巴豆醛浓度为0.3~30质量ppm。

88. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,所述脱巴豆醛工序中的蒸馏塔进料液中的巴豆醛浓度为0.5~10质量ppm。

89. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,所述脱巴豆醛工序中的蒸馏塔进料液中的巴豆醛浓度为0.8~7.0质量ppm。

90. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,所述脱巴豆醛工序中的蒸馏塔进料液中的巴豆醛浓度为1.0~5.0质量ppm。

91. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述脱巴豆醛工序中,以满足上述(a-i)~(a-iii)中全部条件的方式操作蒸馏塔。

92. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述脱巴豆醛工序中,以间歇

处理进行蒸馏。

93. 根据权利要求56所述的乙酸的制备方法,其中,相对于供给至第1蒸馏塔的蒸气流的质量100质量份,脱巴豆醛工序中的蒸馏塔的处理量为0.0001~50质量份。

94. 根据权利要求56所述的乙酸的制备方法,其中,脱巴豆醛工序中的蒸馏塔的处理量相对于供给至第1蒸馏塔的蒸气流的质量100质量份为0.001~30质量份。

95. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其还包括:将来自工艺的废气用至少含有乙酸的吸收溶剂进行吸收处理而分离成富集一氧化碳的料流和富集乙酸的料流的洗涤工序。

96. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,反应槽的氢分压为绝对压力0.001MPa以上。

97. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,反应槽的反应混合液中的乙醛浓度为500质量ppm以下。

98. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,将脱巴豆醛工序中的蒸馏塔的塔顶冷凝液再循环至所述水相和/或有机相和/或反应槽。

99. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,对于第1蒸馏塔的回流比,在仅使水相向所述第1蒸馏塔回流的情况下,将水相的回流比设为3以上。

100. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,对于第1蒸馏塔的回流比,在仅使有机相向所述第1蒸馏塔回流的情况下,将有机相的回流比设为1.5以上。

101. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,对于第1蒸馏塔的回流比,在使第1蒸馏塔中水相及有机相均向所述第1蒸馏塔回流的情况下,将水相及有机相的总的回流比设为2.3以上。

102. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,第1蒸馏塔的回流比的上限为3000。

103. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(a-i)中,将蒸馏塔的回流比设为0.05以上。

104. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(a-i)中,蒸馏塔的回流比的上限为1000。

105. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(a-ii)中,将蒸馏塔的馏出液中的以质量ppm计的巴豆醛浓度与进料液中的以质量ppm计的巴豆醛浓度之比设为0.95以下。

106. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,所述(a-iii)中,将蒸馏塔的塔釜残液中的以质量ppm计的巴豆醛浓度与进料液中的以质量ppm计的巴豆醛浓度之比设为1.2以上。

107. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,将巴豆醛浓缩至脱巴豆醛工序中的蒸馏塔的塔底,与乙酸一起作为塔釜残液排出至体系外。

108. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,反应槽中的氢分压的上限为绝对压力0.5MPa。

109. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在脱巴豆醛工序中,在以连续式进行蒸馏时向蒸馏塔进料供给液的进料位置为蒸馏塔的高度方向的自上方起向下2/10~



8/10。

110. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在脱巴豆醛工序中,将蒸馏塔的塔顶蒸气的冷凝液的至少一部分回流至蒸馏塔,将所述冷凝液的至少其他一部分作为馏出液而提取,再循环至所述水相和/或有机相和/或反应槽。

111. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在脱巴豆醛工序中,从蒸馏塔的塔底提取含有巴豆醛的塔釜残液。

112. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,反应槽的反应混合液中的巴豆醛浓度为5质量ppm以下。

113. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,反应槽的反应混合液中的2-乙基巴豆醛浓度为5质量ppm以下。

114. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,反应槽的反应混合液中的乙酸丁酯浓度为0.1~15质量ppm。

115. 根据权利要求56所述的乙酸的制备方法,其中,蒸气流的巴豆醛浓度为0~5质量ppm。

116. 根据权利要求56所述的乙酸的制备方法,其中,蒸气流的2-乙基巴豆醛浓度为0~3质量ppm。

117. 根据权利要求56所述的乙酸的制备方法,其中,蒸气流的乙酸丁酯浓度为0.1~13质量ppm。

## 乙酸的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及制备乙酸的方法。

### 背景技术

[0002] 作为乙酸的工业制备法已知有甲醇法羰基化工艺。在该工艺中,例如通过在反应槽中、在催化剂的存在下使甲醇和一氧化碳反应而生成乙酸,将得到的反应混合物在蒸发槽中分离为含有乙酸和低沸成分的蒸气相、和含有乙酸和催化剂的残液相,并将所述蒸气相利用蒸馏塔(脱低沸塔)蒸馏而分离为含有低沸成分的塔顶流和乙酸流,将所述乙酸流进一步纯化,从而得到制品乙酸。在该工艺中,反应中副产乙醛,该乙醛成为导致制品乙酸的品质下降的原因。

[0003] 此外,上述碘甲烷经还原而生成的乙醛会通过醛醇缩合而转变为巴豆醛,导致制品乙酸的高锰酸钾试验值(高锰酸时间)劣化。进一步,巴豆醛与乙醛发生醛醇缩合而转变为2-乙基巴豆醛,而2-乙基巴豆醛也会导致制品乙酸的高锰酸钾试验值劣化。但巴豆醛与2-乙基巴豆醛相比,每单位质量的高锰酸钾试验值劣化的程度更大,在制品乙酸中含有巴豆醛的情况下,品质的劣化会变得更为显著。

[0004] 以往,为了减少乙醛、巴豆醛、2-乙基巴豆醛,工业上所采取的大致有下述两种方法:(i)通过使上述脱低沸塔的塔顶流的冷凝液利用倾析器分液为水相和有机相、将其中的水相利用脱乙醛塔蒸馏、将其塔顶流的冷凝液(含有乙醛和碘甲烷)用水萃取而分离除去乙醛,减少再循环至反应体系的碘甲烷中的乙醛,由此抑制反应体系中巴豆醛的生成的方法;以及(ii)直接使用臭氧将在纯化工序的过程中得到的粗乙酸中所含的巴豆醛氧化分解的方法(专利文献1及2)。然而,乙醛的分离除去设备及臭氧处理设备均价格高昂。以往,为了使制品乙酸的高锰酸钾试验值提高,要完全依赖这些方法,而这会引起设备费的增加。

[0005] 另外,已知在甲醇法乙酸工艺中,会生成作为杂质的烷烃类。该烷烃类是碳原子数为3以上、且沸点高于碘甲烷及乙酸甲酯的杂质。主要是饱和或不饱和的烃,但也有时会在分子内包含氧原子、碘原子。在日本特开平4-295445号公报中公开了下述技术:为了除去该烷烃类,将脱低沸塔的塔顶冷凝液中的有机相利用蒸馏塔(脱烷烃塔)进行蒸馏,将包含碘甲烷、乙酸甲酯及羰基杂质的塔顶馏出液再循环至反应器、或供给至脱乙醛塔,并且向包含烷烃类、水及乙酸的塔底塔釜残液中加入水而进行萃取,将包含乙酸的水相再循环至反应器、将包含烷烃类的有机相作为废弃物。然而,在该文献中,不存在任何关于如何提高制品乙酸的高锰酸钾试验值的公开或启示。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平07-25813号公报

[0009] 专利文献2:日本特表2001-508405号公报

[0010] 专利文献3:日本特开平4-295445号公报

## 发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 本发明的发明人经过研究发现,在上述专利文献2中记载的那样的将利用脱低沸塔的倾析器分液而成的两相中的水相利用脱乙醛塔进行蒸馏的方法中,一般而言,具有由于在水相中比在有机相中乙醛浓度高因而分离效率变高的倾向。然而,在该方法中,由于要蒸馏含有大量蒸发潜热大的水的液体,因此不仅处理能量变大,而且由于在水相中少量含有的碘甲烷水解而生成的碘化氢容易腐蚀蒸馏装置,因而需要耐腐蚀性极高的昂贵材质的蒸馏装置。需要说明的是,由于水相中存在相当量的碘甲烷,因而为了除了进行水的分离之外,还进行沸点之差小的碘甲烷和乙醛的分离,需要与后述的将有机相(碘甲烷相)利用脱乙醛塔进行蒸馏的情形相同程度的蒸馏塔板数。

[0013] 另一方面,还已知有通过将利用所述脱低沸塔的倾析器分液而成的两相中的有机相利用脱乙醛塔进行蒸馏、并将其塔顶流的冷凝液用水萃取而将乙醛分离除去的方法。在该方法中,存在以下优点:有机相的主成分是蒸发潜热小的碘甲烷因此处理能量小,与处理水相的情形相比腐蚀的问题也不容易发生。然而,如上所述,本发明的发明人经过研究发现以下缺点:一般而言,由于有机相中比水相中乙醛浓度低,因此分离效率低。这样,将水相进行脱乙醛处理的方法与将有机相进行脱乙醛处理的方法都存在优点和缺点。

[0014] 因此,本发明的目的在于提供无需花费高额成本即能够在工业上有效地制备高锰酸钾试验值良好的乙酸的方法。

[0015] 此外,本发明的目的在于,考察在使甲醇法羰基化工艺中的工艺流分液为水相和有机相的分液工序中将水相进行脱乙醛处理的方法和将有机相进行脱乙醛处理的方法的优点和缺点,从而提供能够将作为副产物的乙醛以工业上有利的方式分离除去的方法。

[0016] 解决问题的方法

[0017] 本发明的发明人发现,通过使脱低沸塔的回流比为特定值以上,并设置对脱低沸塔的塔顶冷凝液的有机相进行处理的蒸馏塔(脱巴豆醛塔),规定该脱巴豆醛塔的操作条件,由此能够降低脱水塔塔釜残液中的巴豆醛浓度,能够大幅提高该塔釜残液的高锰酸钾试验值。更具体而言,由于巴豆醛的沸点(104℃)低于乙酸的沸点(117℃),因此若提高脱低沸塔的回流比,可将巴豆醛浓缩至蒸馏塔的塔顶。如果将该经过了浓缩的巴豆醛再循环至反应槽,则在反应槽内会与乙醛反应而生成2-乙基巴豆醛。另外,巴豆醛在反应槽内会与氢反应而生成丁醇,该丁醇与乙酸反应而得到乙酸丁酯。2-乙基巴豆醛与巴豆醛相比,对高锰酸钾试验值的影响小,而丁醇、乙酸丁酯对于高锰酸钾试验值完全不造成影响,是无害的。因此,存在乙酸的品质进一步提高的倾向。需要说明的是,2-乙基巴豆醛、乙酸丁酯的沸点分别为137℃、126℃,高于乙酸的沸点(117℃),因此若提高脱低沸塔的回流比,则会使这些成分的塔顶浓度进一步降低,从脱低沸塔的塔釜残液再循环至反应体系并发生浓缩,或一部分从比进料液供给位置高的侧线流被送往后续工序,包含在制品乙酸中。另一方面,通过对巴豆醛被浓缩的脱低沸塔塔顶冷凝液进行与脱乙醛处理不同的蒸馏处理,可以将有用的碘甲烷与不需要的巴豆醛有效地分离。即,如果对例如脱低沸塔塔顶冷凝液中的有机相进行蒸馏处理,则可以和乙酸甲酯共同地作为塔顶馏出液而得到碘甲烷。其可以再循环至贮存脱低沸塔塔顶冷凝液的倾析器、反应槽。另外,可以与其他高沸点杂质(2-乙基巴豆醛、乙酸丁酯、烷烃类等)及乙酸共同地作为塔底塔釜残液而得到巴豆醛。该塔釜残液被除去至体

系外并进行废弃处理。对于水,可以将其浓缩至塔顶也可以从塔底提取。需要说明的是,也可以将现有公知的脱烷烃塔用作脱巴豆醛塔。就脱烷烃塔而言,有时进行一直运转,但在烷烃类的生成速度慢的情况下,也有时以间歇式进行运转。以间歇式运转的情况下,制品乙酸的高锰酸钾试验值下降,因此需要通过变更脱乙醛处理、臭氧处理、运转条件等来保持制品品质。需要说明的是,2-乙基巴豆醛也会极微少地存在于脱低沸塔塔顶,其也与巴豆醛同样地,可通过上述操作而排出至体系外,由此可使高锰酸钾试验值提高,但由于高沸点的2-乙基巴豆醛难以在脱低沸塔的塔顶发生浓缩,因此其效果是有限的。需要说明的是,向脱巴豆醛塔供给的主要是脱低沸塔塔顶冷凝液中的有机相,但也可以除其以外还、或是代替其而将脱低沸塔塔顶冷凝液中的水相供给至脱巴豆醛塔。这样一来,由于可以简易地使制品乙酸的高锰酸钾试验值提高,因此可谋求脱乙醛设备、臭氧处理设备的削除或者小规模化、蒸气及电费的削减。

[0018] 另外,本发明的发明人为了实现上述目的而进行深入研究的结果,着眼于分液工序中在各种条件下的乙醛的分配率(水相中的乙醛浓度/有机相中的乙醛浓度),进行了设计脱低沸塔的塔顶流的冷凝液组成的液液平衡实验。结果发现,利用脱低沸塔的倾析器分液而得的水相中的乙醛浓度和有机相中的乙醛浓度、分液时的液温、以及水相中的乙酸甲酯浓度和有机相中的乙酸甲酯浓度,与乙醛的分配率之间,存在一定的相关性。如上述那样,由于将水相进行脱乙醛处理的方法和将有机相进行脱乙醛处理的方法分别存在优点和缺点,因此在乙醛分配率高至一定程度的情况下(乙醛较多地分配在水相中的情况)采用前者的方法,在乙醛分配率低至一定程度的情况下(乙醛较多地分配在有机相中的情况)采用后者的方法,在中间区域采用两者的方法,这样在工业上是有利的。特别是,当采用对水相进行脱乙醛处理的方法时,由于需要使用高耐腐蚀性的昂贵的装置和设备,因此需要严格认准乙醛分配率。

[0019] 本发明正是基于这些见解、并经过进一步地研讨而完成的。

[0020] 即,本发明提供乙酸的制备方法,其包括:

[0021] 在包含金属催化剂及碘甲烷的催化体系、以及乙酸、乙酸甲酯、水的存在下,使甲醇和一氧化碳在反应槽中反应而生成乙酸的羰基化反应工序;

[0022] 使用1个以上的蒸发槽和/或蒸馏塔,从在所述羰基化反应工序中得到的反应混合物中分离取得含有金属催化剂的料流、富集乙酸的乙酸流、及与所述乙酸流相比低沸成分更富集的料流的分离工序;

[0023] 使至少含有水、乙酸、碘甲烷及乙醛的工艺流分液为水相和有机相的分液工序;

[0024] 将来自所述工艺流的乙醛分离除去的乙醛分离除去工序,在该工序中,基于所述分液工序中的分液时的液温、水相和/或有机相的乙醛浓度、乙醛分配率、水相和/或有机相的乙酸甲酯浓度、或乙酸甲酯分配率,从水相和/或有机相的至少一部分中选择其处理对象进行处理;

[0025] 将所述水相和/或有机相的至少一部分再循环至反应槽的再循环工序;以及

[0026] 将所述水相和/或有机相的至少其他一部分利用蒸馏塔进行处理而将巴豆醛分离除去的脱巴豆醛工序,

[0027] 在该制造方法中,

[0028] 所述分离工序具有利用第1蒸馏塔分离取得富集乙酸的第1乙酸流、和与所述第1

乙酸流相比低沸成分更富集的塔顶流的工序,对于第1蒸馏塔的回流比,在该第1蒸馏塔中仅使水相回流时将水相的回流比设为2以上、仅使有机相回流时将有机相的回流比设为1以上、使水相及有机相均回流时将水相及有机相的总的回流比设为1.5以上,并且,在所述脱巴豆醛工序中,以满足下述(a-i)~(a-iii)中的至少1个条件的方式操作蒸馏塔:

[0029] (a-i) 使该蒸馏塔的回流比为0.01以上;

[0030] (a-ii) 使该蒸馏塔的馏出液中的巴豆醛浓度(质量ppm)与进料液中的巴豆醛浓度(质量ppm)之比(前者/后者)低于1;

[0031] (a-iii) 使该蒸馏塔的塔釜残液中的巴豆醛浓度(质量ppm)与进料液中的巴豆醛浓度(质量ppm)之比(前者/后者)大于1。

[0032] 在本发明的乙酸的制备方法中,优选所述分液工序满足下述(b-i)~(b-v)中的至少一个条件,且将所述水相的至少一部分在所述乙醛分离除去工序进行处理,

[0033] (b-i) 水相中的乙醛浓度为28.1质量%以下,和/或,有机相中的乙醛浓度为24.8质量%以下;

[0034] (b-ii) 分液时的温度为70℃以下;

[0035] (b-iii) 水相中的乙酸甲酯浓度为12.0质量%以下,和/或,有机相中的乙酸甲酯浓度为47.6质量%以下,和/或,水相中的乙酸甲酯浓度与有机相中的乙酸甲酯浓度之和为59.6质量%以下;

[0036] (b-iv) 乙醛分配率 $[\{\text{水相的乙醛浓度(质量\%)}\} / \{\text{有机相的乙醛浓度(质量\%)}\}]$ 为1.1以上;以及

[0037] (b-v) 乙酸甲酯分配率 $[\{\text{水相的乙酸甲酯浓度(质量\%)}\} / \{\text{有机相的乙酸甲酯浓度(质量\%)}\}]$ 为0.25以上。

[0038] 在本发明的乙酸的制备方法中,优选所述分液工序满足所述(b-i)、(b-ii)、(b-iii)、(b-iv)以及(b-v)的全部条件。

[0039] 在本发明的乙酸的制备方法中,优选所述分液工序满足下述(b'-i)~(b'-v)中的至少一个条件,且将所述有机相的至少一部分在所述乙醛分离除去工序进行处理,

[0040] (b'-i) 水相中的乙醛浓度为0.045质量%以上,和/或,有机相中的乙醛浓度为0.013质量%以上;

[0041] (b'-ii) 分液时的温度为-5℃以上;

[0042] (b'-iii) 水相中的乙酸甲酯浓度为1.2质量%以上,和/或,有机相中的乙酸甲酯浓度为2.2质量%以上,和/或,水相中的乙酸甲酯浓度与有机相中的乙酸甲酯浓度之和为3.4质量%以上;

[0043] (b'-iv) 乙醛分配率 $[\{\text{水相的乙醛浓度(质量\%)}\} / \{\text{有机相的乙醛浓度(质量\%)}\}]$ 为4.1以下;以及

[0044] (b'-v) 乙酸甲酯分配率 $[\{\text{水相的乙酸甲酯浓度(质量\%)}\} / \{\text{有机相的乙酸甲酯浓度(质量\%)}\}]$ 为0.8以下。

[0045] 在本发明的乙酸制备方法中,所述分液工序优选满足所述(b'-i)、(b'-ii)、(b'-iii)、(b'-iv)以及(b'-v)的全部条件。

[0046] 在本发明的乙酸制备方法中,所述分离工序优选具有:

[0047] 将在所述羰基化反应工序中得到的反应混合物在蒸发槽中分离为蒸气流和残液

流的蒸发工序;和

[0048] 将所述蒸气流利用第1蒸馏塔分离为富集选自碘甲烷及乙醛中的至少一种低沸成分的第1塔顶流、和富集乙酸的第1乙酸流,并且使所述第1塔顶流冷凝、分液而得到水相和有机相的脱低沸工序。

[0049] 在上本发明的乙酸制备方法中,所述分离工序优选进一步具有:将所述第1乙酸流利用第2蒸馏塔分离为富集水的第2塔顶流、和与第1乙酸流相比乙酸更富集的第2乙酸流的脱水工序。

[0050] 上述第2蒸馏塔的回流比为例如0.1以上。

[0051] 可以是:上述第2乙酸流中的巴豆醛浓度为0.98质量ppm以下、和/或2-乙基巴豆醛浓度为1.0质量ppm以下、和/或乙酸丁酯浓度为15质量ppm以下。

[0052] 上述第2乙酸流的高锰酸钾试验值优选超过50分钟。

[0053] 在本发明的乙酸的制备方法中,可以是:供给于第1蒸馏塔的所述蒸气流中的巴豆醛浓度为0~5.0质量ppm、和/或2-乙基巴豆醛浓度为0~3.0质量ppm、和/或乙酸丁酯浓度为0.1~13.0质量ppm。

[0054] 可以是:上述第1乙酸流中的巴豆醛浓度为1.3质量ppm以下、和/或2-乙基巴豆醛浓度为1.0质量ppm以下、和/或乙酸丁酯浓度为15质量ppm以下。

[0055] 在本发明的乙酸制备方法中,所述催化体系还可以包含离子性碘化物。

[0056] 在本发明的乙酸的制备方法中,可以将从所述水相和/或所述有机相的至少一部分中分离除去乙醛后的残液的至少一部分再循环至反应槽。

[0057] 上述脱巴豆醛工序中的蒸馏塔进料液中的巴豆醛浓度例如为0.01~50质量ppm。

[0058] 在上述脱巴豆醛工序中,优选以满足上述(a-i)~(a-iii)中全部条件的方式操作蒸馏塔。

[0059] 在上述脱巴豆醛工序中,优选通过间歇处理进行蒸馏。

[0060] 相对于供给至第1蒸馏塔的蒸气流的质量100质量份,上述脱巴豆醛工序中的蒸馏塔的处理量例如为0.0001~50质量份

[0061] 在本发明的乙酸制备方法中,还可以包括:将来自工艺的废气用至少含有乙酸的吸收溶剂进行吸收处理而分离成富集一氧化碳的料流和富集乙酸的料流的洗涤工序。

[0062] 发明的效果

[0063] 根据本发明,由于使脱低沸塔的回流比在特定值以上,并可通过脱巴豆醛工序而有效地除去巴豆醛,因此即使不设置大规模的脱乙醛设备、臭氧处理设备也能够在工业上有效地制备高锰酸钾试验值(也称为“高锰酸时间”、“变色时间”)良好的高品质乙酸。此外,根据本发明,由于在乙醛分离除去工序中基于分液工序中的分液时的液温、水相和/或有机相的乙醛浓度、乙醛分配率、水相和/或有机相的乙酸甲酯浓度、或乙酸甲酯分配率,从水相和/或有机相的至少一部分中选择其处理对象进行处理,因此能够以工业上有利的方式有效地除去在甲醇法羰基化工艺中副产的乙醛。

## 附图说明

[0064] [图1]示出了本发明的一个实施方式的乙酸制备流程图。

[0065] [图2]示出了乙醛分离除去系统的一例的示意流程图。

- [0066] [图3]示出了乙醛分离除去系统的其他实例的示意图。
- [0067] [图4]示出了乙醛分离除去系统的另一实例的示意图。
- [0068] [图5]示出了乙醛分离除去系统的另一实例的示意图。
- [0069] [图6]本发明的实验例中所用的液液平衡测定装置的示意图。

### 具体实施方式

- [0070] 在本发明的乙酸的制备方法中,提供一种乙酸的制备方法,其包括:
- [0071] 在包含金属催化剂及碘甲烷的催化体系、以及乙酸、乙酸甲酯、水的存在下,使甲醇和一氧化碳在反应槽中反应而生成乙酸的羰基化反应工序;
- [0072] 使用1个以上的蒸发槽和/或蒸馏塔,从在所述羰基化反应工序中得到的反应混合物中分离取得含有金属催化剂的料流、富集乙酸的乙酸流、及与所述乙酸流相比低沸成分更富集的料流的分离工序;
- [0073] 使至少含有水、乙酸、碘甲烷及乙醛的工艺流分液为水相和有机相的分液工序;
- [0074] 将来自所述工艺流的乙醛分离除去的乙醛分离除去工序,在该工序中,基于所述分液工序中的分液时的液温、水相和/或有机相的乙醛浓度、乙醛分配率、水相和/或有机相的乙酸甲酯浓度、或乙酸甲酯分配率,从水相和/或有机相的至少一部分中选择其处理对象进行处理;
- [0075] 将所述水相和/或有机相的至少一部分再循环至反应槽的再循环工序;以及
- [0076] 将所述水相和/或有机相的至少其他一部分利用蒸馏塔进行处理而将巴豆醛分离除去的脱巴豆醛工序,
- [0077] 在该制造方法中,
- [0078] 所述分离工序具有利用第1蒸馏塔分离取得富集乙酸的第1乙酸流、和与所述第1乙酸流相比低沸成分更富集的塔顶流的工序,对于第1蒸馏塔的回流比,在该第1蒸馏塔中仅使水相回流时将水相的回流比设为2以上、仅使有机相回流时将有机相的回流比设为1以上、使水相及有机相均回流时将水相及有机相的总的回流比设为1.5以上,并且,在所述脱巴豆醛工序中,以满足下述(a-i)~(a-iii)中的至少1个条件的方式操作蒸馏塔:
- [0079] (a-i)使该蒸馏塔的回流比为0.01以上;
- [0080] (a-ii)使该蒸馏塔的馏出液中的巴豆醛浓度(质量ppm)与进料液中的巴豆醛浓度(质量ppm)之比(前者/后者)低于1;
- [0081] (a-iii)使该蒸馏塔的塔釜残液中的巴豆醛浓度(质量ppm)与进料液中的巴豆醛浓度(质量ppm)之比(前者/后者)大于1。
- [0082] 在上述本发明的乙酸的制备方法中,分离工序优选具有例如:将在上述羰基化反应工序中得到的反应混合物在蒸发槽中分离为蒸气流和残液流的蒸发工序;将上述蒸气流进行蒸馏而分离为与第1乙酸流相比低沸成分更富集的料流(例如,塔顶流,具体而言,第1塔顶流)和富集乙酸的第1乙酸流的脱低沸工序;以及将上述第1乙酸流进行蒸馏而分离为富集水的塔顶流(第2塔顶流)和与第1乙酸流相比乙酸更富集的第2乙酸流的脱水工序。需要说明的是,有时将在脱低沸工序中使用的蒸馏塔称为第1蒸馏塔(脱低沸塔)、将在脱水工序中使用的蒸馏塔称为第2蒸馏塔(脱水塔)。
- [0083] 需要说明的是,就上述分离工序而言,也可以代替上述蒸发工序以及脱低沸工序

而具有将在上述羰基化反应工序中得到的反应混合物分离为含有上述金属催化剂的料流、富集上述低沸成分的料流(例如塔顶流)、以及富集乙酸的第1乙酸流的工序(蒸发脱低沸工序)。此外,就上述分离工序而言,也可以代替上述脱低沸工序以及脱水工序而具有还具备上述脱水工序的功能的脱低沸工序(所谓的脱低沸脱水工序),即将上述蒸气流进行蒸馏而分离为富集低沸成分的料流(例如塔顶流)、和脱水至与上述第2乙酸流同等的水浓度为止的乙酸流的工序。由此,上述蒸发脱低沸工序也可以是还具备上述脱水工序功能的工序(蒸发脱低沸脱水工序)。由脱低沸脱水工序以及蒸发脱低沸脱水工序得到的富集乙酸的乙酸流,相当于上述第2乙酸流。需要说明的是,上述蒸发脱低沸工序、脱低沸脱水工序以及蒸发脱低沸脱水工序中所用的蒸馏塔相当于第1蒸馏塔。

[0084] 上述乙醛分离除去工序是将来自所述工艺流的乙醛分离除去的工序,是基于所述分液工序中的分液时的液温、水相和/或有机相的乙醛浓度、乙醛分配率、水相和/或有机相的乙酸甲酯浓度、或乙酸甲酯分配率,从水相和/或有机相的至少一部分中选择其处理对象进行处理的工序。

[0085] 需要说明的是,在本说明书中,“工艺流”是指,乙酸制备装置中的进行反应、蒸发、蒸馏、冷却、冷凝、分液、贮留、吸收等工艺单元操作时的工序、或用于进行工艺单元操作的装置或者设备内的液相或气相。例如,可以列举配管、反应槽、蒸发槽、蒸馏塔内的液相或气相。

[0086] 需要说明的是,水相和有机相中的乙醛浓度、乙酸甲酯浓度,由供给于分液的液体(以下,有时称为“分液工序供给液”)的组成、以及分液时的温度决定。分液工序供给液中的乙醛浓度越高,则水相和有机相中的乙醛浓度越高;分液工序供给液中的乙酸甲酯浓度越高,则水相和有机相中的乙酸甲酯浓度越高。需要说明的是,如实施例所示,分液时的温度越高,则乙醛在有机相中的分配比例相对地越高。进而,分液工序供给液中的乙醛浓度和乙酸甲酯浓度可根据例如反应槽中的反应条件、蒸发槽中的蒸发条件、蒸馏塔中的蒸馏条件而进行控制。一般而言,反应混合物中的乙醛浓度、乙酸甲酯浓度越高,则分液工序供给液中的乙醛浓度、乙酸甲酯浓度分别变得越高。就反应混合物中的乙醛浓度而言,显示出下述倾向:反应体系中的反应温度、氢分压、碘甲烷浓度、水浓度、催化剂浓度、碘化锂浓度各自越高,则越增大,CO分压、乙酸甲酯浓度各自越高,则越下降(参照日本特开2006-182691号公报)。进一步地,由于乙酸甲酯是通过乙酸和甲醇的酯化反应而生成的,因此就反应混合物中的乙酸甲酯浓度而言,反应体系中的乙酸浓度、甲醇浓度各自越高,则越增大,水浓度越高,则越下降。像这样,通过调节反应槽中的反应条件、和分液工序之前进行的蒸发工序、蒸馏工序的操作条件,可以调整分液工序供给液的组成、进而调整水相和有机相中的乙醛浓度和乙酸甲酯浓度。本发明人发现,利用脱低沸塔的倾析器进行分液而得到的水相中的乙醛浓度和有机相中的乙醛浓度、分液时的液温、以及水相中的乙酸甲酯浓度和有机相中的乙酸甲酯浓度,与乙醛的分配率之间,存在一定的相关性。如上述那样,由于将水相进行脱乙醛处理的方法和将有机相进行脱乙醛处理的方法分别存在优点和缺点,因此在乙醛分配率高至一定程度的情况下(乙醛较多地分配在水相中的情况)采用前者的方法,在乙醛分配率低至一定程度的情况下(乙醛较多地分配在有机相中的情况)采用后者的方法,在中间区域采用两者的方法,这样在工业上是有利的。

[0087] 此外,就脱低沸塔进料的乙酸甲酯浓度的控制而言,可通过控制反应槽的乙酸甲



酯浓度而进行调整。对于反应槽的乙酸甲酯浓度,可通过例如在使甲醇和CO进料量一定的条件下上下浮动反应槽内的温度、铑络合物(Rh)、碘甲烷(MeI)、H<sub>2</sub>O、氢分压、一氧化碳分压、碘化锂(LiI)等对反应速度产生影响的因子而进行调整。即,如果增加温度、Rh、MeI、H<sub>2</sub>O、氢分压、一氧化碳分压、LiI等,则反应槽的乙酸甲酯浓度降低,如果减少,则乙酸甲酯浓度增加。此外,如果在使这些条件一定的基础上,即,在使温度、Rh、MeI、H<sub>2</sub>O、氢分压、一氧化碳分压、LiI等条件一定的基础上,增加甲醇和CO进料量,则乙酸甲酯浓度上升,如果减少,则乙酸甲酯浓度降低。就使反应液在蒸发槽中蒸发而得到的蒸气(脱低沸塔的进料)中的乙酸甲酯浓度而言,由于是在一定条件下进行运转,因此蒸发率与反应液中的乙酸甲酯浓度成比例地变化。需要说明的是,在将蒸发槽进行加热、冷却的情况下,由于蒸发率变化,因此乙酸甲酯浓度也发生变化。例如,在加热的情况下,蒸发槽蒸气中的乙酸浓度上升、乙酸甲酯浓度降低。另一方面,在冷却的情况下,就成为其相反现象,即,蒸发槽蒸气中的乙酸浓度降低、乙酸甲酯浓度上升。

[0088] 上述再循环工序也可以具有:使所述第1塔顶流冷凝而得的水相和/或有机相的至少一部分、和/或所述第2塔顶流的一部分再循环至反应槽的塔顶流再循环工序。

[0089] 在本发明中,提高第1蒸馏塔的回流比而将巴豆醛浓缩至塔顶,将巴豆醛被浓缩的脱低沸塔塔顶冷凝液的水相和/或有机相的至少一部分再循环至反应槽。由于巴豆醛被浓缩至塔顶,因此第1乙酸流中的巴豆醛浓度降低,其结果,可得到高锰酸钾试验值良好的制品乙酸。另外,被再循环至反应槽的巴豆醛通过巴豆醛+乙醛→2-乙基巴豆醛、巴豆醛+氢→丁醇、丁醇+乙酸→乙酸丁酯的反应而转变为对高锰酸钾试验值的影响小的2-乙基巴豆醛、或完全没有影响的乙酸丁酯,因此能够使制品乙酸的品质提高。另外,在本发明中,对上述巴豆醛被浓缩的脱低沸塔塔顶冷凝液的水相和/或有机相的至少其他一部分利用脱巴豆醛塔进行处理的结果,由于巴豆醛的沸点较高、为104℃,因此会作为高沸点化合物而与乙酸、烷烃类共同地被提取至塔釜残液侧,并排出至体系外,由此能够使制品乙酸的高锰酸钾试验值进一步提高。脱巴豆醛塔的塔顶冷凝液由于包含有用成分(例如,碘甲烷、乙酸甲酯等),因此可再循环至贮存脱低沸塔塔顶冷凝液的倾析器、反应槽。

[0090] 关于上述第1蒸馏塔的回流比,在使第1蒸馏塔中仅回流上述水相的情况下,水相的回流比(水相的回流量/水相的馏出量)为2以上、优选为3以上、更优选为5以上、进一步优选为8以上、特别优选为12以上。另外,在使第1蒸馏塔中仅回流上述有机相的情况下,有机相的回流比(有机相的回流量/有机相的馏出量)为1以上、优选为1.5以上、更优选为2以上、进一步优选为4以上、特别优选为5以上。此外,在使第1蒸馏塔中上述水相及有机相均回流的情况下,水相及有机相的总的回流比(水相及有机相的回流量的总和/水相及有机相的馏出量的总和)为1.5以上、优选为2.3以上、更优选为3.5以上、进一步优选为6以上、特别优选为8.5以上。另外,在使第1蒸馏塔中回流上述水相的情况下,水相的回流比(水相的回流量/水相的馏出量)优选为2以上、更优选为3以上、进一步优选为5以上、特别优选为8以上、尤其优选12以上。第1蒸馏塔的回流比的上限在任意情况下均可以为例如3000(特别是1000),或者可以为100(特别是30)。

[0091] 在上述(a-i)中,脱巴豆醛塔的回流比优选为0.05以上、更优选为0.5以上、进一步优选为5以上、特别优选为20以上(例如为30以上)。脱巴豆醛塔的回流比的上限例如为1000。在上述(a-ii)中,脱巴豆醛塔的馏出液中的巴豆醛浓度(质量ppm)与进料液中的巴豆

醛浓度(质量ppm)之比(前者/后者)优选为0.95以下、更优选为0.80以下、进一步优选为0.70以下、特别优选为0.60以下(例如为0.50以下、尤其优选0.30以下、其中优选为0.20以下)。在上述(a-iii)中,脱巴豆醛塔的塔釜残液中的巴豆醛浓度(质量ppm)与进料液中的巴豆醛浓度(质量ppm)之比(前者/后者)优选为1.2以上、更优选为1.5以上、进一步优选为2.0以上、特别优选为3.0以上(例如为4.0以上、尤其优选为5.0以上)、尤其是10以上(例如为20以上)。如果以满足上述(a-i)~(a-iii)中的至少一个条件的方式操作脱巴豆醛塔,则巴豆醛被浓缩至塔底,可与烷烃等其他高沸点杂质及乙酸共同作为塔釜残液被排出至体系外。

[0092] 需要说明的是,在本说明书中,蒸馏塔中的“回流比”是指“回流量/馏出量”。在此,“回流量”是指,蒸馏塔的塔顶液中的返回到该蒸馏塔的液体的量,“馏出量”是指,蒸馏塔的塔顶液中的没有返回该蒸馏塔而是排出至蒸馏塔外的液体的量。

[0093] 此外,在本发明中,基于在将至少含有水、乙酸(AC)、碘甲烷(MeI)和乙醛(AD)的工艺流分为水相和有机相的分液工序(例如利用倾析器4的分液)中的水相中的乙醛浓度、有机相中的乙醛浓度、水相中的乙酸甲酯浓度、有机相中的乙酸甲酯浓度、水相中的乙酸甲酯浓度与有机相中的乙酸甲酯浓度之和、分液时的温度(液温)、由下式求出的乙醛分配率(AD分配率)、或者由下式求出的乙酸甲酯分配率(MA分配率),可确定应当供给于乙醛分离除去工序的相。从另一侧面,可显示出将有机相供给于乙醛分离除去工序时的适合的分液条件、以及将水相供给于乙醛分离除去工序时的适合的分液条件。

[0094]  $AD分配率 = \{水相的AD浓度(质量\%)\} / \{有机相的AD浓度(质量\%)\}$

[0095]  $MA分配率 = \{水相的MA浓度(质量\%)\} / \{有机相的MA浓度(质量\%)\}$

[0096] 在上述本发明的乙酸制备方法中,所述分液工序满足下述(b-i)~(b-v)中的至少一个条件,且将所述水相的至少一部分在所述乙醛分离除去工序进行处理,

[0097] (b-i) 水相中的乙醛浓度为28.1质量%以下,和/或,有机相中的乙醛浓度为24.8质量%以下;

[0098] (b-ii) 分液时的温度为70℃以下;

[0099] (b-iii) 水相中的乙酸甲酯浓度为12.0质量%以下,和/或,有机相中的乙酸甲酯浓度为47.6质量%以下,和/或,水相中的乙酸甲酯浓度和有机相中的乙酸甲酯浓度之和为59.6质量%以下;

[0100] (b-iv) 乙醛分配率 $[\{水相的乙醛浓度(质量\%)\} / \{有机相的乙醛浓度(质量\%)\}]$ 为1.1以上;以及

[0101] (b-v) 乙酸甲酯分配率 $[\{水相的乙酸甲酯浓度(质量\%)\} / \{有机相的乙酸甲酯浓度(质量\%)\}]$ 为0.25以上。

[0102] 在上述(b-i)中,水相中的乙醛浓度为例如0.045~28.1质量%、优选0.098~10质量%、进一步优选0.098~3.0质量%、特别优选0.098~1.0质量%(例如0.15~0.9质量%)。此外,有机相中的乙醛浓度为例如0.013~24.8质量%、优选0.030~2.0质量%、进一步优选0.030~0.50质量%、特别优选0.030~0.24质量%。在所述(b-i)中,优选水相中的乙醛浓度为28.1质量%以下、且有机相中的乙醛浓度为24.8质量%以下。在所述(b-i)中,分液工序供给液(例如供给于倾析器4的液体)中的乙醛浓度为例如26.0质量%以下(例如0.026~26.0质量%)、优选0.057~10质量%、进一步优选0.057~3.0质量%、特别优选0.057~1.0质量%(例如0.057~0.42质量%)。需要说明的是,在水相中的乙醛浓度超过

28.1质量%的情况下、或有机相中的乙醛浓度超过24.8质量%的情况下,AD分配率变小(例如低于1.1),因此,如果比较考量乙醛的回收量和使用耐腐蚀性极高的昂贵装置的必要性,则将水相在乙醛分离除去工序进行处理的优点极小。

[0103] 在上述(b-ii)中,分液时的温度(液温)为例如-5℃~70℃、优选-5℃~60℃、更优选-5℃~51℃(例如,-5℃~45℃)、进一步优选-5℃~41℃(例如-5℃~31℃)。需要说明的是,分液时的温度(液温)超过70℃的情况下,由于AD分配率变得非常小,因此将水相在乙醛分离除去工序进行处理的优点极小。

[0104] 在上述(b-iii)中,水相中的乙酸甲酯浓度为例如1.2~12.0质量%、优选2.0~12.0质量%、进一步优选5.0~12.0质量%(例如6.0~12.0质量%)。此外,有机相中的乙酸甲酯浓度为例如2.2~47.6质量%、优选5.0~42质量%、进一步优选8.0~35质量%(例如10.0~30质量%)。在所述(b-iii)中,优选水相中的乙酸甲酯浓度为12.0质量%以下、且有机相中的乙酸甲酯浓度为47.6质量%以下。此外,水相中的乙酸甲酯浓度(质量%)与有机相中的乙酸甲酯浓度(质量%)之和为例如59.6质量%以下(例如4.2~59.6质量%)、优选6.0~54质量%、更优选8.0~54质量%、进一步优选10.0~54质量%、特别优选14.0~47质量%(例如16.0~42质量%)。在所述(b-iii)中,分液工序供给液(例如供给于倾析器4的液体)中的乙酸甲酯浓度为例如38.2质量%以下(例如2.0~38.2质量%)、优选5.0~31质量%、更优选8.0~25质量%、进一步优选10.0~25质量%)。需要说明的是,水相中的乙酸甲酯浓度超过12.0质量%的情况下、有机相中的乙酸甲酯浓度超过47.6质量%的情况下、或水相中的乙酸甲酯浓度(质量%)与有机相中的乙酸甲酯浓度(质量%)之和超过59.6质量%的情况下,由于AD分配率例如低于1.1,因此基于与上述同样理由,将水相在乙醛分离除去工序进行处理的优点极小。

[0105] 在上述(b-iv)中,AD分配率为例如1.1~8.0、优选1.5~6.0、进一步优选1.9~5.0。AD分配率低于1.1的情况下,由于水相中的乙醛浓度低,进行需要较多能量且装置也容易腐蚀的水相的脱乙醛处理在工业上是极为不利的,但是如果AD分配率为1.1以上(优选1.5以上、进一步优选1.9以上),则即使使用耐腐蚀性高的装置,提高乙醛的分离除去效率的优点仍然很大。

[0106] 在上述(b-v)中,MA分配率为0.25以上(例如0.25~0.70)、优选0.26以上(例如0.26~0.65)、进一步优选0.28以上(例如0.28~0.60)。如上所述,就乙酸甲酯(MA)在水相和有机相中的分配比例而言,根据温度、组成(除水、碘甲烷之外,也含有乙酸等成分)而变化,这也成为控制乙醛分配率的指标。

[0107] 在本发明的乙酸的制备方法中,只要所述分液工序满足(b-i)~(b-v)中的至少一个条件即可,也可以同时满足上述条件中的2个以上。

[0108] 此外,在本发明的乙酸的制备方法中,所述分液工序满足下述(b'-i)~(b'-v)中的至少一个条件,且将所述有机相的至少一部分在所述乙醛分离除去工序进行处理,

[0109] (b'-i)水相中的乙醛浓度为0.045质量%以上,和/或,有机相中的乙醛浓度为0.013质量%以上;

[0110] (b'-ii)分液时的温度为-5℃以上;

[0111] (b'-iii)水相中的乙酸甲酯浓度为1.2质量%以上,和/或,有机相中的乙酸甲酯浓度为2.2质量%以上,和/或,水相中的乙酸甲酯浓度与有机相中的乙酸甲酯浓度之和为

3.4质量%以上;

[0112] (b'-iv) 乙醛分配率[ {水相的乙醛浓度(质量%)} / {有机相的乙醛浓度(质量%)} ]为4.1以下;以及

[0113] (b'-v) 乙酸甲酯分配率[ {水相的乙酸甲酯浓度(质量%)} / {有机相的乙酸甲酯浓度(质量%)} ]为0.8以下。

[0114] 在上述(b'-i)中,水相中的乙醛浓度为例如0.045~35质量%、优选0.15~10质量%、进一步优选0.2~2.0质量%。此外,有机相中的乙醛浓度为例如0.013~30质量%、优选0.05~5.0质量%、进一步优选0.1~1.0质量%。在所述(b'-i)中,优选水相中的乙醛浓度为0.045质量%以上、且有机相中的乙醛浓度为0.013质量%以上。在所述(b'-i)中,分液工序供给液(例如供给于倾析器4的液体)中的乙醛浓度为例如0.026质量%以上(例如0.026~32质量%)、优选0.10~8.0质量%、进一步优选0.15~1.8质量%。需要说明的是,水相中的乙醛浓度低于0.045质量%的情况、或有机相中的乙醛浓度低于0.013质量%的情况下,AD分配率变为大的值,因此,将有机相在乙醛分离除去工序进行处理的优点极小。

[0115] 在上述(b'-ii)中,分液时的温度(液温)为-5℃以上(例如-5℃~90℃)、优选0℃以上(例如0~90℃)、更优选10℃以上(例如10~90℃)、进一步优选20℃以上(例如25~90℃)、高于30℃的温度(例如超过30℃且为90℃以下)、高于35℃的温度(例如超过35℃且为90℃以下)、高于40℃的温度(例如超过40℃且为90℃以下)、特别优选高于70℃的温度(例如超过70℃且为90℃以下)。需要说明的是,分液时的温度(液温)为低于-5℃的情况下,AD分配率例如超过4.3,因此,将有机相在乙醛分离除去工序进行处理的优点极小。

[0116] 在上述(b'-iii)中,水相中的乙酸甲酯浓度为例如1.2~20质量%、优选2.5~18质量%、更优选4.0~15质量%、进一步优选6.0~13质量%、特别优选7.0~12质量%。此外,有机相中的乙酸甲酯浓度为例如2.2~60质量%、优选5.8~48质量%、更优选8.0~40质量%、进一步优选10.0~30质量%、特别优选11.0~25质量%。在所述(b'-iii)中,优选水相中的乙酸甲酯浓度为1.2质量%以上、且有机相中的乙酸甲酯浓度为2.2质量%以上。此外,水相中的乙酸甲酯浓度(质量%)与有机相中的乙酸甲酯浓度(质量%)之和为例如3.4~75质量%、优选8.3~60质量%(例如10~40质量%)、更优选15.0~50质量%、进一步优选25~53质量%。在所述(b'-iii)的情况下,分液工序供给液(例如供给于倾析器4的液体)中的乙酸甲酯浓度为例如2.0~50质量%、优选5.0~38质量%、更优选8.0~35质量%、进一步优选10.0~32质量%。需要说明的是,水相中的乙酸甲酯浓度低于1.2质量%的情况、或有机相中的乙酸甲酯浓度低于2.2质量%的情况、或水相中的乙酸甲酯浓度(质量%)与有机相中的乙酸甲酯浓度(质量%)之和低于3.4质量%的情况下,AD分配率变为大的值,因此,将有机相在乙醛分离除去工序进行处理的优点小。

[0117] 在上述(b'-iv)中,AD分配率为4.1以下(例如0.5~4.1)、优选3.35以下(例如0.6~3.35)、更优选3以下(0.7~3)、进一步优选2.8以下(例如0.8~2.8)、特别优选2.5以下(例如0.8~2.5)、尤其是2.3以下(例如0.9~2.3)、其中优选2.0以下(例如1.0~2.0)。AD分配率超过4.1的情况下,有机相中的乙醛浓度极低,因此,将有机相在乙醛分离除去工序进行处理的优点极小。作为实现最适合有机相脱乙醛处理的AD分配率(低于1.1)的方法,包括例如:使得水相中的乙醛浓度为超过28.1质量%、使得有机相中的乙醛浓度为超过24.8质量%、使得分液工序供给液中的乙醛浓度为超过26.0质量%、使得分液时的温度为超过70

℃、使得水相中的乙酸甲酯浓度为超过12.0质量%、使得有机相中的乙酸甲酯浓度为超过47.6质量%、使得分液工序供给液中的乙酸甲酯浓度为超过38.2质量%等。

[0118] 在上述(b'-v)中,MA分配率为0.8以下(例如0.15~0.80)、优选0.7以下(例如0.20~0.70)、更优选0.6以下(例如0.20~0.60)、进一步优选0.44以下(例如0.20~0.44)、特别优选低于0.25(例如0.20以上且低于0.25)。乙酸甲酯(MA)在水相和有机相中的分配比例根据温度、组成(除水、碘甲烷之外,还包含乙酸等成分)而变化,这也成为控制乙醛分配率的指标。

[0119] 在本发明的乙酸的制备方法中,所述分液工序只要满足(b'-i)~(b'-v)中的至少一个条件即可,也可以同时满足上述条件中的2个以上。

[0120] 需要说明的是,水相和有机相中的乙醛浓度、乙酸甲酯浓度,由供给于分液的液体的组成、以及分液时的温度决定。分液工序供给液中的乙醛浓度越高,则水相和有机相中的乙醛浓度越高;分液工序供给液中的乙酸甲酯浓度越高,则水相和有机相中的乙酸甲酯浓度越高。需要说明的是,如实施例所示,分液时的温度越高,则乙醛在有机相中的分配比例相对地越高。进而,分液工序供给液中的乙醛浓度和乙酸甲酯浓度可根据例如反应槽1中的反应条件、蒸发槽2中的蒸发条件、蒸馏塔3中的蒸馏条件而进行控制。一般而言,反应混合物中的乙醛浓度、乙酸甲酯浓度越高,则分液工序供给液中的乙醛浓度、乙酸甲酯浓度分别变得越高。就反应混合物中的乙醛浓度而言,显示出下述倾向:反应体系中的反应温度、氢分压、碘甲烷浓度、水浓度、催化剂浓度、碘化锂浓度各自越高,则越增大,CO分压、乙酸甲酯浓度各自越高,则越下降(参照日本特开2006-182691号公报)。进一步地,由于乙酸甲酯是通过乙酸和甲醇的酯化反应而生成的,就反应混合物中的乙酸甲酯浓度而言,反应体系中的乙酸浓度、甲醇浓度各自越高,则越增大,水浓度越高,则越下降。像这样,通过调节反应槽中的反应条件、和分液工序之前进行的蒸发工序、蒸馏工序的操作条件,可以调整分液工序供给液的组成、进而调整水相和有机相中的乙醛浓度和乙酸甲酯浓度。

[0121] 上述分离工序可以具有:将在上述羰基化反应工序中得到的反应混合物在蒸发槽中分离为蒸气流和残液流的蒸发工序;和将所述蒸气流利用第1蒸馏塔分离为富集选自碘甲烷及乙醛中的至少一种低沸成分的第1塔顶流、和富集乙酸的第1乙酸流,并且使所述第1塔顶流冷凝、分液而得到水相和有机相的脱低沸工序。

[0122] 上述分离工序也可以进一步具有将上述第1乙酸流利用第2蒸馏塔分离为富集水的第2塔顶流、和与第1乙酸流相比乙酸更富集的第2乙酸流的脱水工序。通过将第1乙酸流利用第2蒸馏塔进行脱水,可以从塔底或塔的中间部位作为塔釜残液或侧线流液而得到水含量少的第2乙酸流。第2乙酸流可以直接、或根据需要通过进一步进行纯化而得到制品乙酸。

[0123] 第2蒸馏塔的回流比例例如为0.1以上、优选0.3以上(例如0.32以上)、更优选1.0以上、进一步优选5.0以上、特别优选10以上(例如12以上)。第2蒸馏塔的回流比的上限例如可以为3000(或1000)、或200(或100)左右。通过将第2蒸馏塔的回流比提高至0.1以上,可以提高第2乙酸流的纯度及高锰酸钾试验值。

[0124] 第2乙酸流中的巴豆醛浓度例如为0.98质量ppm以下、优选为0.80质量ppm以下、更优选为0.50质量ppm以下、进一步优选为0.30质量ppm以下。通过使第2乙酸流中的巴豆醛浓度为0.98质量ppm以下,可以显著降低第2乙酸流中的巴豆醛浓度,同时可以大幅提高第2乙

酸流的高锰酸钾试验值。第2乙酸流中的巴豆醛浓度的下限值也可以为0质量ppm,但也可以为例如0.01质量ppm(或0.10质量ppm)。

[0125] 第2乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度例如为1.00质量ppm以下、优选为0.50质量ppm以下、更优选为0.30质量ppm以下、进一步优选为0.20质量ppm以下。通过使第2乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度为1.0质量ppm以下,可以进一步提高第2乙酸流的高锰酸钾试验值。第2乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度的下限值例如可以为0质量ppm、或0.01质量ppm(例如0.10质量ppm)。

[0126] 第2乙酸流中的乙酸丁酯浓度例如为15质量ppm以下、优选为10质量ppm以下、更优选为8质量ppm以下、特别优选为5质量ppm以下(例如3质量ppm以下)。通过使第2乙酸流中的乙酸丁酯浓度为15质量ppm以下,可以提高第2乙酸流的纯度。第2乙酸流中的乙酸丁酯浓度的下限值例如可以为0质量ppm、或0.1质量ppm(例如0.3质量ppm或1.0质量ppm)。

[0127] 第2乙酸流的高锰酸钾试验值优选超过50分钟、更优选为60分钟以上、进一步优选为100分钟以上、特别优选为120分钟以上(例如180分钟以上、尤其优选为240分钟以上、其中优选为360分钟以上)。需要说明的是,就高锰酸钾试验值而言,作为管理制品乙酸的品质一个指标,也被规定在日本工业标准(JIS)中。像这样,高锰酸钾试验值是在制品乙酸的品质管理方面在工业上也广泛采用的,可以说是能够简便地确认制品乙酸的纯度的优选的指标。高锰酸钾试验可以按照JIS K1351(1993年版)的目视比色法的规则测定。

[0128] 供给至第1蒸馏塔的上述蒸气流中的巴豆醛浓度例如为0~5.0质量ppm(例如0.01~4.0质量ppm)、优选为0.1~3.0质量ppm、进一步优选为0.2~2.0质量ppm。上述蒸气流的2-乙基巴豆醛浓度例如为0~3.0质量ppm(例如0.01~2.5质量ppm)、优选为0.02~2.0质量ppm、进一步优选为0.03~0.8质量ppm。上述蒸气流的乙酸丁酯浓度例如为0.1~13.0质量ppm、优选为0.2~12.0质量ppm、进一步优选为0.3~9.0质量ppm。

[0129] 第1乙酸流中的巴豆醛浓度例如为1.3质量ppm以下、优选为1.0质量ppm以下、更优选为0.85质量ppm以下、特别优选为0.5质量ppm以下(例如0.25质量ppm以下)。通过使第1乙酸流中的巴豆醛浓度为1.3质量ppm以下,可显著降低第2乙酸流中的巴豆醛浓度,同时能够大幅提高第2乙酸流的高锰酸钾试验值。第1乙酸流中的巴豆醛浓度的下限值也可以为0质量ppm,但也可以是例如0.01质量ppm(或0.10质量ppm)。

[0130] 第1乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度例如为1.0质量ppm以下、优选0.50质量ppm以下。通过使得第1乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度为1.0质量ppm以下,能够进一步提高第2乙酸流的高锰酸钾试验值。第1乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度的下限值可以为例如0质量ppm、或者0.01质量ppm(或0.10质量ppm)。

[0131] 第1乙酸流中的乙酸丁酯浓度例如为15质量ppm以下、优选10质量ppm以下、更优选8质量ppm以下、特别优选5质量ppm以下(例如3质量ppm以下)。通过使得第1乙酸流中的乙酸丁酯浓度为15质量ppm以下,能够提高第2乙酸流的纯度。第2乙酸流中的乙酸丁酯浓度的下限值可以为例如0质量ppm、或者0.1质量ppm(例如0.3质量ppm或1.0质量ppm)。

[0132] 上述催化体系还可以含有离子性碘化物。离子性碘化物作为助催化剂发挥作用。

[0133] 上述的乙酸的制备方法具有乙醛分离除去工序。所述乙醛分离除去工序是将来自上述工艺流的乙醛进行分离除去的工序,是基于所述分液工序中的分液时的液温、水相和/或有机相的乙醛浓度、乙醛分配率、水相和/或有机相的乙酸甲酯浓度、或乙酸甲酯分配率,

从水相和/或有机相的至少一部分中选择其处理对象进行处理的工序。在优选实施方式中,具有用于将使所述第1塔顶流冷凝而得到的水相和/或有机相中的至少一部分进行蒸馏而将乙醛分离去除的乙醛分离去除工序。这种情况下,也可以将从所述水相和/或所述有机相的至少一部分中分离去除乙醛后的残液的至少一部分,再循环至反应槽。通过设置乙醛分离去除工序,能够将在反应体系中生成的乙醛有效地分离去除。此外,通过将乙醛分离去除之后的残液再循环至反应槽,能够有效地利用有用的碘甲烷等。

[0134] 脱巴豆醛工序中的蒸馏塔进料液中的巴豆醛浓度通常为0.01~50质量ppm(例如0.1~50质量ppm)、优选为0.3~30质量ppm、更优选为0.5~10质量ppm、进一步优选为0.8~7.0质量ppm(例如1.0~5.0质量ppm)。

[0135] 在脱巴豆醛工序中,优选以满足上述(a-i)~(a-iii)中全部条件的方式操作蒸馏塔。通过以满足上述(a-i)~(a-iii)中全部条件的方式操作脱巴豆醛塔,能够显著提高巴豆醛的除去效率,能够显著提高制品乙酸的高锰酸钾试验值。

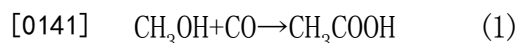
[0136] 另外,在脱巴豆醛工序中,也可以通过间歇处理进行蒸馏。如果在上述水相和/或有机相中一定程度地蓄积有巴豆醛的时刻以间歇式进行蒸馏处理,则能够节约能量成本。

[0137] 上述脱巴豆醛工序中的蒸馏塔的处理量相对于供给至第1蒸馏塔的蒸气流的质量100质量份,例如为0.0001~50质量份、优选为0.001~30质量份(例如0.01~10质量份、特别是0.1~5质量份)。

[0138] 在上述本发明的乙酸的制备方法中,还可以包括:将来自工艺的废气用至少含有乙酸的吸收溶剂进行吸收处理而分离成富集一氧化碳的料流和富集乙酸的料流的洗涤工序。

[0139] 以下,针对本发明的一个实施方式进行说明。图1是示出了本发明的一个实施方式的乙酸制备流程图(甲醇法羰基化工艺)的一个实例。该乙酸制备流程涉及的乙酸制备装置具备反应槽1、蒸发槽2、蒸馏塔3、倾析器4、蒸馏塔5、蒸馏塔6、离子交换树脂塔7、洗涤系统8、乙醛分离去除系统9、蒸馏塔10、冷凝器1a, 2a, 3a, 5a, 6a, 10a、热交换器2b、再沸器3b, 5b, 6b, 10b、线路11~56、58~63、泵57,以能够连续制备乙酸的方式构成。在本实施方式的乙酸的制备方法中,在反应槽1、蒸发槽2、蒸馏塔3、蒸馏塔5、蒸馏塔6、蒸馏塔10、及离子交换树脂塔7中,分别进行反应工序、蒸发工序(闪蒸工序)、第1蒸馏工序、第2蒸馏工序、第3蒸馏工序、脱巴豆醛工序、及吸附去除工序。第1蒸馏工序也称为脱低沸工序、第2蒸馏工序也称为脱水工序、第3蒸馏工序也称为脱高沸工序。此外,在倾析器4、以及乙醛分离去除系统9中,分别进行分液工序、以及乙醛分离去除(脱乙醛处理)工序。需要说明的是,在本发明中,工序不局限于上述,例如,包括不附带蒸馏塔5、蒸馏塔6、离子交换树脂塔7的设备的情况。另外,也可以如后述那样,在离子交换树脂塔7的下游设置制品塔。

[0140] 反应槽1为用于进行反应工序的单元。该反应工序为用于通过下述反应式(1)所示的反应(甲醇的羰基化反应)使乙酸连续地生成的工序。在乙酸制备装置的正常运转状态下,在反应槽1内,存在例如利用搅拌机搅拌着的反应混合物。反应混合物包含作为原料的甲醇及一氧化碳、金属催化剂、助催化剂、水、作为制备目标的乙酸、及各种副产物,液相与气相处于平衡状态。



[0142] 反应混合物中的原料为液体状的甲醇及气体状的一氧化碳。甲醇从甲醇储存部

(图示省略)经过线路11对反应槽1以给定的流量连续地供给。

[0143] 一氧化碳从一氧化碳储存部(图示省略)经过线路12对反应槽1以给定的流量连续地供给。一氧化碳并不必须是纯粹的一氧化碳,也可以少量含有(例如5质量%以下、优选1质量%以下)例如氮、氢、二氧化碳、氧等其他气体。

[0144] 反应混合物中的金属催化剂是用于促进甲醇的羰基化反应的物质,可以使用例如铑催化剂、铱催化剂。作为铑催化剂,可以使用例如以化学式 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 表示的铑络合物。作为铱催化剂,可以使用例如以化学式 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 表示的铱络合物。作为金属催化剂,优选金属络合物催化剂。相对于反应混合物的液相整体,反应混合物中的催化剂的浓度(以金属换算)例如为100~10000质量ppm、优选为200~5000质量ppm、进一步优选为400~3000质量ppm。

[0145] 助催化剂为用于辅助上述催化剂的作用的碘化物,可使用例如碘甲烷、离子性碘化物。碘甲烷可显示出促进上述催化剂的催化作用的作用。相对于反应混合物的液相整体,碘甲烷的浓度例如为1~20质量%。离子性碘化物为在反应液中生成碘化物离子的碘化物(特别是离子性金属碘化物),可显示出使上述催化剂稳定的作用、抑制副反应的作用。作为离子性碘化物,可列举例如碘化锂、碘化钠及碘化钾等碱金属碘化物等。相对于反应混合物的液相整体,反应混合物中的离子性碘化物的浓度例如为1~25质量%,优选5~20质量%。此外,在使用例如铱催化剂等的情况,作为助催化剂,也可以使用钨化合物、钼化合物。这些化合物的使用量以总和计,例如相对于铱1摩尔(以金属换算)为0.1~30摩尔(以金属换算)、优选0.5~15摩尔(以金属换算)。

[0146] 反应混合物中的水在甲醇的羰基化反应的反应机理方面,是对于生成乙酸而言必要的成分,另外,对于反应体系的水溶性成分的可溶化而言也是必要的成分。相对于反应混合物的液相整体,反应混合物中的水的浓度例如为0.1~15质量%,优选0.8~10质量%、更优选1~6质量%、特别优选1.5~4质量%。在抑制乙酸纯化过程中除去水所需要的能量、促进乙酸制备的效率化的方面,水浓度优选为15质量%以下。为了控制水浓度,也可以对反应槽1连续地供给给定流量的水。

[0147] 反应混合物中的乙酸包括:在乙酸制备装置运转前被预先投料至反应槽1内的乙酸、及作为甲醇的羰基化反应的主产物而生成的乙酸。这样的乙酸可在反应体系中作为溶剂发挥作用。相对于反应混合物的液相整体,反应混合物中的乙酸的浓度例如为50~90质量%,优选为60~80质量%。

[0148] 作为反应混合物中包含的主要副产物,可列举例如乙酸甲酯。该乙酸甲酯可通过乙酸与甲醇的反应而生成。相对于反应混合物的液相整体,反应混合物中的乙酸甲酯的浓度例如为0.1~30质量%,优选1~10质量%。作为反应混合物中包含的副产物,也可列举碘化氢。从甲醇的羰基化反应的反应机理方面考虑,在使用上述那样的催化剂、助催化剂的情况下是不可避免地会产生该碘化氢的。相对于反应混合物的液相整体,反应混合物中的碘化氢的浓度例如为0.01~2质量%。

[0149] 另外,作为副产物,也可列举例如:氢、甲烷、二氧化碳、乙醛、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、乙酸丁酯、二甲醚、烷烃类、甲酸及丙酸、以及碘乙烷、碘丙烷、碘丁烷、碘己烷及碘癸烷等碘代烷等。

[0150] 反应混合液中的乙醛浓度例如为500质量ppm以下、优选为450质量ppm以下、更优



选为400质量ppm以下、进一步优选为350质量ppm以下、特别优选为300质量ppm以下(例如250质量ppm以下)。反应混合物中的乙醛浓度的下限例如为1质量ppm(或10质量ppm)。

[0151] 反应混合物中的巴豆醛浓度例如为5质量ppm以下、优选为3质量ppm以下、进一步优选为2质量ppm以下。反应混合物中的巴豆醛浓度的下限为0ppm,但也可以是例如0.1质量ppm(或0.2质量ppm)。反应混合物中的2-乙基巴豆醛浓度例如为5质量ppm以下、优选为3质量ppm以下、进一步优选为2质量ppm以下。反应混合物中的2-乙基巴豆醛浓度的下限为0ppm,但也可以是例如0.1质量ppm或0.2质量ppm。

[0152] 在本发明中,如上所述,为了使制品乙酸的高锰酸钾试验值提高,将脱低沸塔的回流比控制为特定值以上。如果增大脱低沸塔的回流比,则可使巴豆醛被浓缩至塔顶。如果将该经过浓缩后的巴豆醛再循环至反应槽,则巴豆醛发生氢化而转变为丁醇,进一步,该丁醇与乙酸反应而转化为乙酸丁酯,相对于高锰酸钾试验变得无害。因此,在本发明中,存在反应混合物中的乙酸丁酯浓度上升的倾向。然而,乙酸丁酯浓度的上升有时会引起制品乙酸纯度的降低。因此,优选将反应混合物中的乙酸丁酯浓度控制为例如0.1~15质量ppm(特别是1~12质量ppm、尤其优选2~9质量ppm)。

[0153] 另外,在反应混合物中可包括由于装置的腐蚀而产生的铁、镍、铬、锰、钼等金属[腐蚀金属(也称为腐蚀性金属)]、以及作为其他金属的钴、锌、铜等。也将上述腐蚀金属与其他金属统称为“腐蚀金属等”。

[0154] 在存在以上那样的反应混合物的反应槽1内,反应温度可设定为例如150~250℃,以整体压力计的反应压力可设定为例如2.0~3.5MPa(绝对压力),一氧化碳分压可设定为例如0.4~1.8MPa(绝对压力)、优选设定为0.6~1.5MPa(绝对压力)。

[0155] 在优选实施方式中,在存在以上那样的反应混合物的反应槽1内,反应温度设定为例如150~250℃,以整体压力计的反应压力设定为例如0.4~1.8MPa(绝对压力)、优选0.6~1.6MPa(绝对压力)、进一步优选0.9~1.4MPa(绝对压力)。

[0156] 在装置运转时的反应槽1内的气相部的蒸气中,包括例如:一氧化碳、氢、甲烷、二氧化碳、氮、氧、碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛、甲酸及丙酸等。该蒸气可以从反应槽1内经过线路13而被提取。通过调节蒸气的提取量,能够控制反应槽1内的压力,例如可使反应槽1内的压力保持恒定。从反应槽1内提取出的蒸气被导入冷凝器1a。

[0157] 在优选实施方式中,在装置运转时的反应槽1内的气相部的蒸气中,包括例如:一氧化碳、氢、甲烷、二氧化碳、氮、氧、碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛、甲酸及丙酸等。氢除了包含在被用作原料的一氧化碳中之外,还会通过在反应槽1中发生变换反应( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ )而生成。反应槽1的氢分压为例如0.001MPa(绝对压力)以上[例如0.005MPa以上]、优选0.01MPa(绝对压力)以上[例如0.015MPa以上]、更优选0.02MPa(绝对压力)以上、进一步优选0.04MPa(绝对压力)以上、特别优选0.06MPa(绝对压力)以上[例如0.07MPa(绝对压力)以上]。需要说明的是,反应槽的氢分压的上限例如为0.5MPa(绝对压力)[特别是0.2MPa(绝对压力)]。如果过度提高反应槽的氢分压,则会导致乙醛生成量的增加、由醛醇缩合引起的巴豆醛的增加,相反,如果过少,则几乎不会发生巴豆醛→丁醇的反应,但反应速度会因氢的微小变动而发生大幅变动,运转变得不稳定。反应槽1内的气相部的蒸气可以从反应槽1内经过线路13而被提取。通过调节蒸气的提取量,能够控制反应槽1内的压力,例如可使反应槽1内的压力保持恒定。从反应槽1内提取出的蒸气被导入冷凝

器1a。

[0158] 冷凝器1a通过将来自反应槽1的蒸气冷却而使其部分冷凝,从而分为冷凝成分和气体成分。冷凝成分包括例如碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛、甲酸和丙酸等,从冷凝器1a经过线路14被导入至反应槽1并进行再循环。气体成分包括例如一氧化碳、氢、甲烷、二氧化碳、氮、氧、碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛和甲酸等,从冷凝器1a经过线路15被供给至洗涤系统8。在洗涤系统8中,从来自冷凝器1a的气体成分中分离回收有用成分(例如碘甲烷、水、乙酸甲酯、乙酸等)。在本实施方式中,该分离回收可利用湿式法,所述湿式法是使用用于捕获气体成分中的有用成分的吸收液而进行的。作为吸收液,优选至少含有乙酸和/或甲醇的吸收溶剂。吸收液中也可以含有乙酸甲酯。例如,作为吸收液,可以使用来自后述的蒸馏塔6的蒸气的冷凝部分。分离回收也可以利用压力变动吸附法。分离回收的有用成分(例如碘甲烷等)从洗涤系统8经过再循环线路48被导入至反应槽1而进行再循环。捕获了有用成分之后的气体经由线路49而被废弃。需要说明的是,从线路49排出的气体,可以作为向后述的蒸发槽2的底部或残液流再循环线路18,19导入的CO源而被利用。关于在洗涤系统8中的处理以及其后的向反应槽1的再循环和废弃,对于从其他冷凝器向洗涤系统8供给的后述的气体成分而言也是同样的。在本发明的制备方法中,优选具有将来自工艺的废气用至少含有乙酸的吸收溶剂进行吸收处理而分离成富集一氧化碳的料流和富集乙酸的料流的洗涤工序。

[0159] 在装置运转时的反应槽1内,如上所述地连续地生成乙酸。这样的包含乙酸的反应混合物被连续地从反应槽1内以给定的流量提取出后,经过线路16而被导入至后续的蒸发槽2。

[0160] 蒸发槽2为用于进行蒸发工序(闪蒸工序)的单元。该蒸发工序为用于通过线路16(反应混合物供给线路)使连续地导入蒸发槽2的反应混合物部分地蒸发而分成蒸气流(挥发相)和残液流(低挥发相)的工序。可以通过对反应混合物进行减压而不进行加热来使其发生蒸发,也可以通过对反应混合物边加热边减压来使其发生蒸发。在蒸发工序中,蒸气流温度为例如100~260℃,优选120~200℃,残液流的温度为例如80~200℃,优选100~180℃,槽内压力为例如50~1000kPa(绝对压力)。另外,关于在蒸发工序中分离的蒸气流及残液流的比例,以质量比计例如为10/90~50/50(蒸气流/残液流)。

[0161] 本工序中生成的蒸气包含例如碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛、甲酸以及丙酸等,从蒸发槽2内被连续地提取至线路17(蒸气流排出线路)。从蒸发槽2内提取出的蒸气流的一部分被连续地导入冷凝器2a,该蒸气流的其他部分经过线路21而被连续地导入至后续的蒸馏塔3。所述蒸气流乙酸浓度为例如40~85质量%(优选50~85质量%)、进一步优选50~75质量%(例如55~75质量%),碘甲烷浓度为例如2~50质量%(优选5~30质量%),水浓度为例如0.2~20质量%(优选1~15质量%),乙酸甲酯浓度为例如0.2~50质量%(优选2~30质量%)。本工序中生成的残液流包含反应混合物中含有的催化剂及助催化剂(碘甲烷、碘化锂等)、在本工序中未挥发而残存的水、乙酸甲酯、乙酸、甲酸和丙酸等,使用泵57,连续地从蒸发槽2经过线路18而被导入至热交换器2b。热交换器2b对来自蒸发槽2的残液流进行冷却。降温后的残液流被连续地从热交换器2b经过线路19导入至反应槽1而进行再循环。需要说明的是,将线路18和线路19一并称为残液流再循环线路。所述残液流的乙酸浓度为例如55~90质量%、优选60~85质量%。

[0162] 在优选实施方式中,本工序中产生的蒸气包含例如碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、乙酸丁酯、甲酸丙酸、以及碘乙烷、碘丙烷、碘丁烷、碘己烷及碘癸烷等碘代烷等,从蒸发槽2内被连续地提取至线路17(蒸气流排出线路)。从蒸发槽2内提取出的蒸气流的一部分被连续地导入冷凝器2a,该蒸气流的其他部分经过线路21而被连续地导入至后续的蒸馏塔3。上述蒸气流的乙酸浓度例如为50~85质量%、优选为55~75质量%,碘甲烷浓度例如为2~50质量%(优选为5~30质量%),水浓度例如为0.2~20质量%(优选为1~15质量%),乙酸甲酯浓度例如为0.2~50质量%(优选为2~30质量%)。上述蒸气流的巴豆醛浓度例如为0~5.0质量ppm(例如0.01~4.0质量ppm)、优选为0.1~3.0质量ppm、进一步优选为0.2~2.0质量ppm。上述蒸气流的2-乙基巴豆醛浓度例如为0~3.0质量ppm(例如0.01~2.5质量ppm)、优选为0.02~2.0质量ppm、进一步优选为0.03~0.8质量ppm。上述蒸气流的乙酸丁酯浓度例如为0.1~13质量ppm、优选为0.2~12质量ppm、进一步优选为0.3~9质量ppm。

[0163] 本工序中生成的残液流包含反应混合物中含有的催化剂及助催化剂(碘甲烷、碘化锂等)、在本工序中未挥发而残存的水、乙酸甲酯、乙酸、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、乙酸丁酯、甲酸及丙酸等,使用泵57,连续地从蒸发槽2经过线路18而被导入至热交换器2b。热交换器2b对来自蒸发槽2的残液流进行冷却。降温后的残液流被连续地从热交换器2b经过线路19导入至反应槽1而进行再循环。需要说明的是,将线路18和线路19一并称为残液流再循环线路。所述残液流的乙酸浓度例如为55~90质量%、优选60~85质量%。

[0164] 在蒸发槽2的底部和/或残液流再循环线路(线路18和/或线路19),优选连接有助于导入含一氧化碳气体的含一氧化碳气体导入线路54。通过向储存在蒸发槽2的下部的残液、在残液流再循环线路18、19(特别是线路18)中通过的残液流中导入一氧化碳,残液流中的一氧化碳溶存量增大,催化剂的稳定性增加,可以防止催化剂的沉降、蓄积。导入的含一氧化碳气体中的一氧化碳的含量例如为10质量%以上、优选20质量%以上、进一步优选40质量%以上、特别优选60质量%以上。

[0165] 冷凝器2a通过将来自蒸发槽2的蒸气流冷却而使其部分冷凝,从而分成冷凝成分和气体成分。冷凝成分包含例如碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛、甲酸及丙酸等,从冷凝器2a经过线路22、23被导入至反应槽1并进行再循环。气体成分包含例如一氧化碳、氢、甲烷、二氧化碳、氮、氧、碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛和甲酸等,从冷凝器2a经过线路20、15被供给至洗涤系统8。上述反应工序中的乙酸的生成反应为放热反应时,蓄积于反应混合物的热的一部分在蒸发工序(闪蒸工序)中会转移至由反应混合物产生的蒸气。该蒸气的通过在冷凝器2a中冷却而产生的冷凝成分被再循环至反应槽1。即,在该乙酸制备装置中,可利用冷凝器2a效率良好地除去在甲醇的羰基化反应中产生的热。

[0166] 在优选实施方式中,冷凝器2a通过将来自蒸发槽2的蒸气流冷却而使其部分冷凝,由此分成冷凝成分和气体成分。冷凝成分包含例如碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、乙酸丁酯、甲酸和丙酸等,从冷凝器2a经过线路22、23被导入至反应槽1并进行再循环。气体成分包含例如一氧化碳、氢、甲烷、二氧化碳、氮、氧、碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛和甲酸等,从冷凝器2a经过线路20、15被供给至洗涤系统8。上述反应工序中的乙酸的生成反应为放热反应时,蓄积于

反应混合物的热的一部分在蒸发工序(闪蒸工序)中会转移至由反应混合物产生的蒸气。该蒸气的通过在冷凝器2a中冷却而产生的冷凝成分被再循环至反应槽1。即,在该乙酸制备装置中,可利用冷凝器2a效率良好地除去在甲醇的羰基化反应中产生的热。

[0167] 蒸馏塔3为用于进行第1蒸馏工序的单元,在本实施方式中可视为所谓的脱低沸塔。第1蒸馏工序为用于对连续地导入至蒸馏塔3的蒸气流进行蒸馏处理而分离除去低沸成分的工序。更具体而言,在第1蒸馏工序中,将所述蒸气流蒸馏,分离为富集了选自碘甲烷和乙醛中的至少一种低沸成分的塔顶流、和富集了乙酸的乙酸流。蒸馏塔3包括例如塔板塔及填充塔等精馏塔。采用塔板塔作为蒸馏塔3时,其理论塔板数为例如5~50层,回流比根据理论塔板数而例如为0.5~3000。在蒸馏塔3的内部,将塔顶压力设定为例如80~160kPa(表压),将塔底压力设定得高于塔顶压力,例如为85~180kPa(表压)。在蒸馏塔3的内部,将塔顶温度设定为例如比设定塔顶压力下的乙酸的沸点低的90~130℃的温度,将塔底温度设定为例如在设定塔底压力下的乙酸的沸点以上的120~160℃。

[0168] 在优选实施方式中,在蒸馏塔3的内部,将塔顶压力设定为例如80~160kPa(表压),将塔底压力设定得高于塔顶压力,例如为85~180kPa(表压)。在蒸馏塔3的内部,将塔顶温度设定为例如比设定塔顶压力下的乙酸的沸点低的90~130℃的温度,将塔底温度设定为例如在设定塔底压力下的乙酸的沸点以上的115~165℃(优选120~160℃)。

[0169] 来自蒸发槽2的蒸气流经过线路21而被连续地导入蒸馏塔3,而从蒸馏塔3的塔顶部,作为塔顶流的蒸气被连续地提取至线路24。从蒸馏塔3的塔底部,塔釜残液被连续地提取至线路25。3b是再沸器。从在蒸馏塔3的塔顶部和塔底部之间的高度位置,作为侧流的乙酸流(第1乙酸流;液体)被从线路27连续地提取。

[0170] 与来自蒸馏塔3的上述塔釜残液和侧流相比,在从蒸馏塔3的塔顶部提取出的蒸气中更多地包含沸点低于乙酸的成分(低沸点成分),包括例如:碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、二甲醚、甲醇、乙醛、及甲酸等。该蒸气中也包含乙酸。这样的蒸气经过线路24被连续地导入至冷凝器3a。

[0171] 在优选实施方式中,与来自蒸馏塔3的上述塔釜残液和侧流相比,在从蒸馏塔3的塔顶部提取出的蒸气中更多地包含沸点低于乙酸的成分(低沸点成分),包括例如:碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、二甲醚、甲醇、乙醛、巴豆醛以及甲酸等。该蒸气中也包含乙酸。这样的蒸气经过线路24被连续地导入至冷凝器3a。

[0172] 冷凝器3a通过将来自蒸馏塔3的蒸气冷却而使其部分冷凝,从而分成冷凝成分和气体成分。冷凝成分包含例如碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛以及甲酸等,从冷凝器3a经过线路28被连续地导入倾析器4。被导入倾析器4的冷凝成分被分液为水相(上相)和有机相(碘甲烷相;下相)。水相中包含水、和例如碘甲烷、碘化氢、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛以及甲酸等。有机相中包含碘甲烷、和例如碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛以及甲酸等。在本实施方式中,水相的一部分经过线路29被回流至蒸馏塔3,水相的其它部分经过线路29、30、23导入至反应槽1而再循环。有机相的一部分经过线路31、23被导入至反应槽1而再循环。有机相的其他一部分、和/或、水相的其他一部,通过线路31,50、和/或、线路30,51导入至乙醛分离除去系统9。

[0173] 在优选实施方式中,冷凝器3a通过将来自蒸馏塔3的蒸气冷却而使其部分冷凝,从而分成冷凝成分和气体成分。冷凝成分包含例如碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲

醚、甲醇、乙醛、巴豆醛以及甲酸等,从冷凝器3a经过线路28被连续地导入倾析器4。被导入倾析器4的冷凝成分被分液为水相(上相)和有机相(碘甲烷相;下相)。水相中包含水、和例如碘甲烷、碘化氢、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛、巴豆醛以及甲酸等。有机相中包含碘甲烷、和例如碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛、巴豆醛以及甲酸等。

[0174] 在本发明中,基于在将至少含有水、乙酸(AC)、碘甲烷(MeI)及乙醛(AD)的工艺流分液为水相和有机相的分液工序(例如利用倾析器4的分液)中的水相中的乙醛浓度、有机相中的乙醛浓度、水相中的乙酸甲酯浓度、有机相中的乙酸甲酯浓度、水相中的乙酸甲酯浓度和有机相中的乙酸甲酯浓度之和、分液时的温度(液温)、由下式求出的乙醛分配率(AD分配率)、或者由下式求出的乙酸甲酯分配率(MA分配率),可确定应供给于乙醛分离除去工序的相。从另一侧面,可显示出将有机相供给于乙醛分离除去工序时的适合的分液条件、以及将水相供给于乙醛分离除去工序时的适合的分液条件。

[0175]  $AD\text{分配率} = \{\text{水相的AD浓度(质量\%)}\} / \{\text{有机相的AD浓度(质量\%)}\}$

[0176]  $MA\text{分配率} = \{\text{水相的MA浓度(质量\%)}\} / \{\text{有机相的MA浓度(质量\%)}\}$

[0177] 在上述本发明的第乙酸的制备方法中,所述分液工序满足下述(b-i)~(b-v)中的至少一个条件,且所述水相的至少一部分在所述乙醛分离除去工序被处理,

[0178] (b-i) 水相中的乙醛浓度为28.1质量%以下,和/或,有机相中的乙醛浓度为24.8质量%以下;

[0179] (b-ii) 分液时的温度为70℃以下;

[0180] (b-iii) 水相中的乙酸甲酯浓度为12.0质量%以下、和/或、有机相中的乙酸甲酯浓度为47.6质量%以下、和/或、水相中的乙酸甲酯浓度与有机相中的乙酸甲酯浓度之和为59.6质量%以下;

[0181] (b-iv) 乙醛分配率 $[\{\text{水相的乙醛浓度(质量\%)}\} / \{\text{有机相的乙醛浓度(质量\%)}\}]$ 为1.1以上;

[0182] (b-v) 乙酸甲酯分配率 $[\{\text{水相的乙酸甲酯浓度(质量\%)}\} / \{\text{有机相的乙酸甲酯浓度(质量\%)}\}]$ 为0.25以上。

[0183] 在上述(b-i)中,水相中的乙醛浓度为例如0.045~28.1质量%、优选0.098~10质量%、进一步优选0.098~3.0质量%、特别优选0.098~1.0质量%(例如0.15~0.9质量%)。此外,有机相中的乙醛浓度为例如0.013~24.8质量%、优选0.030~2.0质量%、进一步优选0.030~0.50质量%、特别优选0.030~0.24质量%。在所述(b-i)中,优选水相中的乙醛浓度为28.1质量%以下、且有机相中的乙醛浓度为24.8质量%以下。在所述(b-i)中,分液工序供给液(例如供给于倾析器4的液体)中的乙醛浓度为例如26.0质量%以下(例如0.026~26.0质量%)、优选0.057~10质量%、进一步优选0.057~3.0质量%、特别优选0.057~1.0质量%(例如0.057~0.42质量%)。需要说明的是,在水相中的乙醛浓度超过28.1质量%的情况下、或有机相中的乙醛浓度超过24.8质量%的情况下,AD分配率变小(例如低于1.1),因此,如果比较考量乙醛的回收量和使用耐腐蚀性极高的昂贵装置的必要性,则将水相在乙醛分离除去工序进行处理的优点极小。

[0184] 在上述(b-ii)中,分液时的温度(液温)为例如-5℃~70℃、优选-5℃~60℃、更优选-5℃~51℃(例如,-5℃~45℃)、进一步优选-5℃~41℃(例如-5℃~31℃)。需要说明的是,分液时的温度(液温)超过70℃的情况下,由于AD分配率变得非常小,因此将水相在乙醛

分离除去工序进行处理的优点极小。

[0185] 在上述 (b-iii) 中,水相中的乙酸甲酯浓度为例如1.2~12.0质量%、优选2.0~12.0质量%、进一步优选5.0~12.0质量% (例如6.0~12.0质量%)。此外,有机相中的乙酸甲酯浓度为例如2.2~47.6质量%、优选5.0~42质量%、进一步优选8.0~35质量% (例如10.0~30质量%)。在所述 (b-iii) 中,优选水相中的乙酸甲酯浓度为12.0质量%以下、且有机相中的乙酸甲酯浓度为47.6质量%以下。此外,水相中的乙酸甲酯浓度(质量%)与有机相中的乙酸甲酯浓度(质量%)之和为例如59.6质量%以下 (例如4.2~59.6质量%)、优选6.0~54质量%、更优选8.0~54质量%、进一步优选10.0~54质量%、特别优选14.0~47质量% (例如16.0~42质量%)。在所述 (b-iii) 中,分液工序供给液 (例如供给于倾析器4的液体) 中的乙酸甲酯浓度为例如38.2质量%以下 (例如2.0~38.2质量%)、优选5.0~31质量%、更优选8.0~25质量%、进一步优选10.0~25质量%)。需要说明的是,在水相中的乙酸甲酯浓度超过12.0质量%的情况下、有机相中的乙酸甲酯浓度超过47.6质量%的情况下、或水相中的乙酸甲酯浓度(质量%)与有机相中的乙酸甲酯浓度(质量%)之和超过59.6质量%的情况下,由于AD分配率例如低于1.1,因此基于与上述同样理由,将水相在乙醛分离除去工序进行处理的优点极小。

[0186] 在上述 (b-iv) 中,AD分配率为例如1.1~8.0、优选1.5~6.0、进一步优选1.9~5.0。AD分配率低于1.1的情况下,由于水相中的乙醛浓度低,进行需要较多能量且装置也容易腐蚀的水相的脱乙醛处理在工业上是极为不利的,但是如果AD分配率为1.1以上 (优选1.5以上、进一步优选1.9以上),则即使使用耐腐蚀性高的装置,提高乙醛的分离除去效率的优点仍然很大。

[0187] 在上述 (b-v) 中,MA分配率为0.25以上 (例如0.25~0.70)、优选0.26以上 (例如0.26~0.65)、进一步优选0.28以上 (例如0.28~0.60)。如上所述,就乙酸甲酯(MA)在水相和有机相中的分配比例而言,根据温度、组成(除水、碘甲烷之外,也含有乙酸等成分)而变化,这也成为控制乙醛分配率的指标。

[0188] 在本发明的乙酸的制备方法中,只要所述分液工序满足 (b-i) ~ (b-v) 中的至少一个条件即可,但也可以同时满足上述条件中的2个以上。作为优选同时满足的2个以上条件的组合,可以列举以下组合:(b-i) 和 (b-ii)、(b-i) 和 (b-iii)、(b-i) 和 (b-iv)、(b-i) 和 (b-v)、(b-ii) 和 (b-iii)、(b-ii) 和 (b-iv)、(b-ii) 和 (b-v)、(b-iii) 和 (b-iv)、(b-iii) 和 (b-v)、(b-iv) 和 (b-v)、(b-i) 和 (b-ii) 和 (b-iii)、(b-i) 和 (b-ii) 和 (b-iv)、(b-i) 和 (b-ii) 和 (b-v)、(b-i) 和 (b-iii) 和 (b-iv)、(b-i) 和 (b-iii) 和 (b-v)、(b-i) 和 (b-iv) 和 (b-v)、(b-ii) 和 (b-iii) 和 (b-iv)、(b-ii) 和 (b-iii) 和 (b-v)、(b-ii) 和 (b-iv) 和 (b-v)、(b-iii) 和 (b-iv) 和 (b-v)、(b-i) 和 (b-ii) 和 (b-iii) 和 (b-iv)、(b-i) 和 (b-ii) 和 (b-iii) 和 (b-v)、(b-i) 和 (b-iii) 和 (b-iv) 和 (b-v)、(b-ii) 和 (b-iii) 和 (b-iv) 和 (b-v)、以及 (b-i) 和 (b-ii) 和 (b-iii) 和 (b-iv) 和 (b-v) 的组合。其中,特别优选至少同时满足 (b-i)、(b-ii) 以及 (b-iii)、至少同时满足 (b-i)、(b-ii)、(b-iii) 以及 (b-iv)、或者同时满足 (b-i)、(b-ii)、(b-iii)、(b-iv) 以及 (b-v) 的全部。

[0189] 另一方面,在上述本发明的乙酸的制备方法中,所述分液工序满足下述 (b'-i) ~ (b'-v) 中的至少一个条件,且将所述有机相的至少一部分在所述乙醛分离除去工序进行处理,

[0190] (b'-i) 水相中的乙醛浓度为0.045质量%以上,和/或,有机相中的乙醛浓度为0.013质量%以上;

[0191] (b'-ii) 分液时的温度为-5℃以上;

[0192] (b'-iii) 水相中的乙酸甲酯浓度为1.2质量%以上,和/或,有机相中的乙酸甲酯浓度为2.2质量%以上,和/或,水相中的乙酸甲酯浓度与有机相中的乙酸甲酯浓度之和为3.4质量%以上;

[0193] (b'-iv) 乙醛分配率 $[\{\text{水相的乙醛浓度(质量\%)}\} / \{\text{有机相的乙醛浓度(质量\%)}\}]$ 为4.1以下;以及

[0194] (b'-v) 乙酸甲酯分配率 $[\{\text{水相的乙酸甲酯浓度(质量\%)}\} / \{\text{有机相的乙酸甲酯浓度(质量\%)}\}]$ 为0.8以下。

[0195] 在上述(b'-i)中,水相中的乙醛浓度为例如0.045~35质量%、优选0.15~10质量%、进一步优选0.2~2.0质量%。此外,有机相中的乙醛浓度为例如0.013~30质量%、优选0.05~5.0质量%、进一步优选0.1~1.0质量%。在所述(b'-i)中,优选水相中的乙醛浓度为0.045质量%以上、且有机相中的乙醛浓度为0.013质量%以上。在所述(b'-i)中,分液工序供给液(例如供给于倾析器4的液体)中的乙醛浓度为例如0.026质量%以上(例如0.026~32质量%)、优选0.10~8.0质量%、进一步优选0.15~1.8质量%。需要说明的是,水相中的乙醛浓度低于0.045质量%的情况、或有机相中的乙醛浓度低于0.013质量%的情况下,AD分配率变为大的值,因此,将有机相在乙醛分离除去工序进行处理的优点极小。

[0196] 在上述(b'-ii)中,分液时的温度(液温)为-5℃以上(例如-5℃~90℃)、优选0℃以上(例如0~90℃)、更优选10℃以上(例如10~90℃)、进一步优选20℃以上(例如25~90℃)、高于30℃的温度(例如超过30℃且为90℃以下)、高于35℃的温度(例如超过35℃且为90℃以下)、高于40℃的温度(例如超过40℃且为90℃以下)、特别优选高于70℃的温度(例如超过70℃且为90℃以下)。需要说明的是,分液时的温度(液温)低于-5℃的情况下,AD分配率为例如超过4.3,因此,将有机相在乙醛分离除去工序进行处理的优点极小。

[0197] 在上述(b'-iii)中,水相中的乙酸甲酯浓度为例如1.2~20质量%、优选2.5~18质量%、更优选4.0~15质量%、进一步优选6.0~13质量%、特别优选7.0~12质量%。此外,有机相中的乙酸甲酯浓度为例如2.2~60质量%、优选5.8~48质量%、更优选8.0~40质量%、进一步优选10.0~30质量%、特别优选11.0~25质量%。在所述(b'-iii)中,优选水相中的乙酸甲酯浓度为1.2质量%以上、且有机相中的乙酸甲酯浓度为2.2质量%以上。此外,水相中的乙酸甲酯浓度(质量%)与有机相中的乙酸甲酯浓度(质量%)之和为例如3.4~75质量%、优选8.3~60质量%(例如10~40质量%)、更优选15.0~50质量%、进一步优选25~53质量%。在所述(b'-iii)的情况下,分液工序供给液(例如供给于倾析器4的液体)中的乙酸甲酯浓度为例如2.0~50质量%、优选5.0~38质量%、更优选8.0~35质量%、进一步优选10.0~32质量%、特别优选15.0~31质量%。需要说明的是,在水相中的乙酸甲酯浓度低于1.2质量%的情况、或有机相中的乙酸甲酯浓度低于2.2质量%的情况、或水相中的乙酸甲酯浓度(质量%)与有机相中的乙酸甲酯浓度(质量%)之和低于3.4质量%的情况下,AD分配率变为大的值,因此,将有机相在乙醛分离除去工序进行处理的优点小。

[0198] 在上述(b'-iv)中,AD分配率为4.1以下(例如0.5~4.1)、优选3.35以下(例如0.6~3.35)、更优选3以下(0.7~3)、进一步优选2.8以下(例如0.8~2.8)、特别优选2.5以下

(例如0.8~2.5)、尤其是2.3以下(例如0.9~2.3)、其中优选2.0以下(例如1.0~2.0)。AD分配率超过4.1的情况下,有机相中的乙醛浓度极低,因此,将有机相在乙醛分离除去工序进行处理的优点极小。作为实现最适合有机相脱乙醛处理的AD分配率(低于1.1)的方法,包括例如:使得水相中的乙醛浓度为超过28.1质量%、使得有机相中的乙醛浓度为超过24.8质量%、使得分液工序供给液中的乙醛浓度为超过26.0质量%、使得分液时的温度为超过70℃、使得水相中的乙酸甲酯浓度为超过12.0质量%、使得有机相中的乙酸甲酯浓度为超过47.6质量%、使得分液工序供给液中的乙酸甲酯浓度为超过38.2质量%等。

[0199] 在上述(b'-v)中,MA分配率为0.8以下(例如0.15~0.80)、优选0.7以下(例如0.20~0.70)、更优选0.6以下(例如、0.20~0.60)、进一步优选0.44以下(例如0.20~0.44)、特别优选低于0.25(例如0.20以上且低于0.25)。乙酸甲酯(MA)在水相和有机相中的分配比例根据温度、组成(除水、碘甲烷之外,还包含乙酸等成分)而变化,这也成为控制乙醛分配率的指标。

[0200] 在本发明的乙酸的制备方法中,只要所述分液工序满足(b'-i)~(b'-v)中的至少一个条件即可,也可以同时满足上述条件中的2个以上。作为优选同时满足的2个以上条件的组合,可以列举以下组合:(b'-i)和(b'-ii)、(b'-i)和(b'-iii)、(b'-i)和(b'-iv)、(b'-i)和(b'-v)、(b'-ii)和(b'-iii)、(b'-ii)和(b'-iv)、(b'-ii)和(b'-v)、(b'-iii)和(b'-iv)、(b'-iii)和(b'-v)、(b'-iv)和(b'-v)、(b'-i)和(b'-ii)和(b'-iii)、(b'-i)和(b'-ii)和(b'-iv)、(b'-i)和(b'-ii)和(b'-v)、(b'-i)和(b'-iii)和(b'-iv)、(b'-i)和(b'-iii)和(b'-v)、(b'-i)和(b'-iv)和(b'-v)、(b'-ii)和(b'-iii)和(b'-iv)、(b'-ii)和(b'-iii)和(b'-v)、(b'-ii)和(b'-iv)和(b'-v)、(b'-iii)和(b'-iv)和(b'-v)、(b'-i)和(b'-ii)和(b'-iii)和(b'-iv)和(b'-v)、(b'-i)和(b'-ii)和(b'-iii)和(b'-v)、(b'-i)和(b'-ii)和(b'-iv)和(b'-v)、以及(b'-i)和(b'-ii)和(b'-iii)和(b'-iv)和(b'-v)的组合。其中,特别优选至少同时满足(b'-i)、(b'-ii)以及(b'-iii)、至少同时满足(b'-i)、(b'-ii)、(b'-iii)以及(b'-iv)、或者同时满足(b'-i)、(b'-ii)、(b'-iii)、(b'-iv)以及(b'-v)的全部。

[0201] 需要说明的是,水相和有机相中的乙醛浓度、乙酸甲酯浓度,由分液工序供给液的组成、以及分液时的温度决定。分液工序供给液中的乙醛浓度越高,则水相和有机相中的乙醛浓度越高;分液工序供给液中的乙酸甲酯浓度越高,则水相和有机相中的乙酸甲酯浓度越高。需要说明的是,如实施例所示,分液时的温度越高,则乙醛在有机相中的分配比例相对地越高。进而,分液工序供给液中的乙醛浓度和乙酸甲酯浓度可根据例如反应槽1中的反应条件、蒸发槽2中的蒸发条件、蒸馏塔3中的蒸馏条件而进行控制。一般而言,反应混合物中的乙醛浓度、乙酸甲酯浓度越高,则分液工序供给液中的乙醛浓度、乙酸甲酯浓度分别变得越高。就反应混合物中的乙醛浓度而言,显示出下述倾向:反应体系中的反应温度、氢分压、碘甲烷浓度、水浓度、催化剂浓度、碘化锂浓度各自越高,则越增大,CO分压、乙酸甲酯浓度各自越高,则越下降(参照日本特开2006-182691号公报)。进一步地,由于乙酸甲酯是通过乙酸和甲醇的酯化反应而生成的,就反应混合物中的乙酸甲酯浓度而言,反应体系中的乙酸浓度、甲醇浓度各自越高,则越增大,水浓度越高,则越下降。像这样,通过调节反应槽中的反应条件、和分液工序之前进行的蒸发工序、蒸馏工序的操作条件,可以调整分液工序供给液的组成、进而调整水相和有机相中的乙醛浓度和乙酸甲酯浓度。



[0202] 此外,就脱低沸塔进料的乙酸甲酯浓度的控制而言,可通过控制反应槽的乙酸甲酯浓度而调整。对于反应槽的乙酸甲酯浓度,例如可通过在使甲醇和CO进料量一定的条件下上下浮动反应槽内的温度、铑络合物(Rh)、碘甲烷(MeI)、H<sub>2</sub>O、氢分压、一氧化碳分压、碘化锂(LiI)等对反应速度产生影响的因子而进行调整。即,如果增加温度、Rh、MeI、H<sub>2</sub>O、氢分压、一氧化碳分压、LiI等,则反应槽的乙酸甲酯浓度降低,如果减少,则乙酸甲酯浓度增加。此外,如果在使这些条件一定、即在使温度、Rh、MeI、H<sub>2</sub>O、氢分压、一氧化碳分压、LiI等条件一定的基础上,使甲醇和CO进料量增加,则乙酸甲酯浓度上升,如果减少,则乙酸甲酯浓度降低。就使反应液在蒸发槽中蒸发而得到的蒸气(脱低沸塔的进料)中的乙酸甲酯浓度而言,由于是在一定条件下进行运转,因此蒸发率与反应液中的乙酸甲酯浓度成比例地变化。需要说明的是,在将蒸发槽进行加热、冷却的情况下,由于蒸发率变化,乙酸甲酯浓度也变化。例如,在进行加热的情况下,蒸发槽蒸气中的乙酸浓度上升、乙酸甲酯浓度降低。另一方面,在进行冷却的情况下,则成为其相反现象,即,蒸发槽蒸气中的乙酸浓度降低、乙酸甲酯浓度上升。

[0203] 在使用了乙醛分离除去系统9的乙醛分离除去工序中,将上述的来自至少含有水、乙酸(AC)、碘甲烷(MeI)和乙醛(AD)的工艺流的乙醛分离除去。作为乙醛的分离除去方法,可以使用公知的方法。例如,利用蒸馏、萃取或者这些的组合而将乙醛分离除去。分离出的乙醛经过线路53而被排出到装置外。此外,有机相和/或水相中含有的有用成分(例如碘甲烷等)经过线路52、23再循环至反应槽1而被再利用。

[0204] 在本实施方式中,水相的一部分经过线路29被回流至蒸馏塔3,水相的其它部分经过线路29、30、23被导入反应槽1而进行再循环。有机相的一部分经过线路31、23被导入反应槽1而进行再循环。有机相的其它部分和/或水相的其他部分经过线路31、50、和/或线路30、51被导入到乙醛分离除去系统9。需要说明的是,也可以除了使水相回流以外还、或是代替使水相回流而使有机相的一部分回流至蒸馏塔3。

[0205] 针对蒸馏塔3的回流比说明如下。在使蒸馏塔3中仅回流塔顶流(第1塔顶流)的冷凝成分的水相的情况下,优选使水相的回流比(水相的回流量/水相的馏出量)为例如2以上、优选为3以上、更优选为4以上、进一步优选为8以上、特别优选为10以上。另外,在使蒸馏塔3中仅回流塔顶流的冷凝成分的有机相的情况下,优选使有机相的回流比(有机相的回流量/有机相的馏出量)为例如1以上、优选为1.5以上、更优选为2以上、进一步优选为4以上、特别优选为5以上。此外,在使蒸馏塔3中塔顶流的冷凝成分的水相及有机相均回流的情况下,优选使水相及有机相的总的回流比(水相及有机相的回流量的总和/水相及有机相的馏出量的总和)为例如1.5以上、优选为2.3以上、更优选为3以上、进一步优选为6以上、特别优选为7.5以上。另外,在使蒸馏塔3中回流水相的情况下,水相的回流比(水相的回流量/水相的馏出量)优选为2以上、更优选为3以上、进一步优选为5以上、特别优选为8以上、尤其优选12以上。蒸馏塔3的回流比的上限在任意情况下均可以为例如3000(特别是1000)、或者可以为100(特别是30)。巴豆醛(沸点104℃)由于沸点低于乙酸(沸点117℃),因此通过增大蒸馏塔3的回流比,巴豆醛可进一步被浓缩至蒸馏塔3的塔顶,因此例如作为侧流而得到的第1乙酸流中的巴豆醛浓度降低。另外,通过增大蒸馏塔3的回流比,将巴豆醛被浓缩的第1塔顶流的冷凝成分(水相和/或有机相)再循环至反应槽1时,在反应槽1内巴豆醛会与乙醛反应而生成2-乙基巴豆醛。另外,巴豆醛在反应槽1内会与氢反应而生成丁醇,该丁醇与乙酸反应

而得到乙酸丁酯。2-乙基巴豆醛与巴豆醛相比,对高锰酸钾试验值造成的影响更小,乙酸丁酯完全不会对高锰酸钾试验值造成影响。因此,存在乙酸的品质进一步提高的倾向。需要说明的是,2-乙基巴豆醛、乙酸丁酯的沸点分别为137℃、126℃,高于乙酸的沸点(117℃),因此如果提高蒸馏塔3的回流比,则塔顶浓度下降,因而容易被浓缩至位于相对于蒸馏塔3的进料液供给位置的上方的侧线流、塔釜残液。

[0206] 进而,在本实施方式中,将有机相的一部分经由线路31、50、58而导入蒸馏塔10(脱巴豆醛塔),并通过蒸馏而分离除去巴豆醛。该蒸馏可以通过连续式(连续运转)、间歇式(间歇处理)中的任意方式进行。在反应体系中的巴豆醛的生成非常少的情况下,为了节约能量成本等,优选在上述水相、有机相中一定程度地蓄积有巴豆醛的时刻通过间歇处理而将巴豆醛分离除去。另外,进行连续运转的情况下,也可以使处理量(进料量)改变而兼顾品质的保持和蒸气的节省。就蒸馏塔10(脱巴豆醛塔)中的处理量而言,将蒸馏塔3(第1蒸馏塔;脱低沸塔)进料量设为100质量份的情况下,例如可以为0.0001~50质量份(例如0.001~30质量份)、或者可以为0.01~10质量份(例如0.1~5质量份)。蒸馏塔10包括例如塔板塔及填充塔等精馏塔。蒸馏塔10的理论塔板例如为1~100层、优选为2~50层、更优选为4~30层、进一步优选为5~20层(例如6~15层)。以连续式进行蒸馏的情况下,向蒸馏塔10进料供给液的进料位置优选在蒸馏塔的高度方向的中间位置(塔顶下方第1层与塔底上方第1层之间),但也可以在从上方起向下20%~80%(2/10~8/10)左右。如果进料位置过于向下,则会导致碘甲烷的损失增加,如果过于向上,则会导致巴豆醛除去量(及烷烃类除去量)降低。相对于蒸馏塔10的供给液(进料液)中的巴豆醛浓度通常为0.01~50质量ppm(例如0.1~50质量ppm)、优选为0.3~30质量ppm、更优选为0.5~10质量ppm、进一步优选为0.8~7.0质量ppm(例如1.0~5.0质量ppm)。蒸馏塔10的塔顶蒸气经由线路59而被导入冷凝器10a进行冷凝。冷凝液的一部分经由线路61而被回流至蒸馏塔10,冷凝液的余量经由线路62而作为馏出液被提取。馏出液主要包含碘甲烷、乙酸甲酯,也包含二甲醚、低沸烷烃类等。对于馏出液,例如可以再循环至倾析器4、反应槽1。塔顶蒸气中未经冷凝器10a冷凝的气体成分经由线路63被送往例如洗涤系统8。从蒸馏塔10的塔底,可经由线路60而提取出塔釜残液。塔釜残液主要包含巴豆醛、2-乙基巴豆醛、乙酸丁酯、烷烃类等高沸点杂质、及乙酸。该塔釜残液通常被废弃。有机相中微量含有的水可以被浓缩至塔顶、也可以从塔底提取。需要说明的是,也可以除了将有机相导入蒸馏塔10以外还、或者代替将有机相导入蒸馏塔10,将水相经由线路30、51、58而导入蒸馏塔10。此时,从蒸馏塔10的塔顶可得到包含水的馏出液,从塔底可得到包含巴豆醛等高沸点杂质、及乙酸的塔釜残液。这样,通过将上述水相和/或有机相在蒸馏塔10进行处理,能够有效地除去巴豆醛,由此可以提高制品乙酸的高锰酸钾试验值,因此能够谋求臭氧处理设备大规模设备的撤销或小规模化、蒸气费、电费的削减。蒸馏塔10的回流比(回流量/馏出量)例如为0.01以上、优选为0.05以上、更优选为0.5以上、进一步优选为5以上、特别优选为20以上(例如30以上)。蒸馏塔10的回流比的上限例如为1000(或100)。蒸馏塔10的回流比过大时,会导致已在塔底发生了浓缩的巴豆醛反而被浓缩至塔顶,沸点更高的乙酸的浓度增高,因此优选蒸馏塔10的回流比在100以下。由于从塔底提取巴豆醛,因此蒸馏塔10的馏出液中的巴豆醛浓度(质量ppm)与进料液中的巴豆醛浓度(质量ppm)之比(前者/后者)例如低于1、优选为0.95以下、更优选为0.80以下、进一步优选为0.70以下、特别优选为0.60以下(例如0.50以下、尤其是0.30以下、其中为0.20以下)。另外,蒸馏塔10的

塔釜残液中的巴豆醛浓度(质量ppm)与进料液中的巴豆醛浓度(质量ppm)之比(前者/后者)例如大于1、优选为1.2以上、更优选为1.5以上、进一步优选为2.0以上、特别优选为3.0以上(例如4.0以上、尤其是5.0以上)、尤其是10以上(例如20以上)。

[0207] 在优选实施方式中,在使用了乙醛分离除去系统9的乙醛分离除去工序中,将有机相和/或水相中所含的乙醛利用公知的方法,例如蒸馏、萃取或者这些的组合而分离除去。分离出的乙醛经过线路53而被排出到装置外。此外,有机相和/或水相中含有的有用成分(例如碘甲烷等)经过线路52、23再循环至反应槽1而被再利用。

[0208] 图2为示出了乙醛分离除去系统的一例的示意流程图。根据该流程,例如在将所述有机相在乙醛分离除去工序进行处理的情况下,将有机相经过线路101而供给至蒸馏塔(第1脱乙醛塔)91进行蒸馏而分离为富集乙醛的塔顶流(线路102)、和富集碘甲烷的残液流(线路103)。利用冷凝器91a使所述塔顶流冷凝,使冷凝液的一部分回流至蒸馏塔91的塔顶部(线路104),将冷凝液的其他部分供给至萃取塔92(线路105)。对于供给至所述萃取塔92的冷凝液,利用由线路109导入的水进行萃取处理。经萃取处理得到的萃取液经过线路107而被供给至蒸馏塔(第2脱乙醛塔)93进行蒸馏而分离为富集乙醛的塔顶流(线路112)和富集水的残液流(线路113)。然后,利用冷凝器93a使富集乙醛的塔顶流冷凝,使冷凝液的一部分回流至蒸馏塔93的塔顶部(线路114),冷凝液的其他部分排出到系统外(线路115)。此外,作为第1脱乙醛塔91的塔釜残液的富集碘甲烷的残液流、在萃取塔92得到的富集碘甲烷的萃余液(线路108)、以及作为第2脱乙醛塔93的塔釜残液的富集水的残液流,各自经过线路103、111、113被再循环至反应槽1,或者再循环至工艺的适宜部位而被再利用。例如,在萃取塔92得到的富集碘甲烷的萃余液,可以经过线路110被再循环至蒸馏塔91。113的液体通常作为排水而被排出至外部。在冷凝器91a、93a没有被冷凝的气体(线路106、116),在洗涤系统8被进行吸收处理、或者被进行废弃处理。

[0209] 此外,在根据图2的流程将上述水相在乙醛分离除去工序进行处理的情况下,例如,将水相通过线路101而供给于蒸馏塔(第1脱乙醛塔)91进行蒸馏而分离为富集乙醛的塔顶流(线路102)、和富集水的残液流(线路103)。利用冷凝器91a使所述塔顶流冷凝,使冷凝液的一部分回流至蒸馏塔91的塔顶部(线路104),将冷凝液的其他部分供给至萃取塔92(线路105)。对于所述供给于萃取塔92的冷凝液,利用由线路109导入的水进行萃取处理。经萃取处理而得到的萃取液经过线路107而被供给至蒸馏塔(第2脱乙醛塔)93进行蒸馏而分离为富集乙醛的塔顶流(线路112)和富集水的残液流(线路113)。然后,利用冷凝器93a使富集乙醛的塔顶流冷凝,使冷凝液的一部分回流至蒸馏塔93的塔顶部(线路114),冷凝液的其他部分排出到系统外(线路115)。此外,作为第1脱乙醛塔91的塔釜残液的富集水的残液流、在萃取塔92得到的富集碘甲烷的萃余液(线路108)、以及作为第2脱乙醛塔93的塔釜残液的富集水的残液流,各自经过线路103、111、113被再循环至反应槽1,或者再循环至工艺的适宜部位而被再利用。例如,在萃取塔92得到的富集碘甲烷的萃余液,可以经过线路110被再循环至蒸馏塔91。113的液体通常作为排水而被排出至外部。在冷凝器91a、93a没有被冷凝的气体(线路106、116),在洗涤系统8被进行吸收处理,或者被进行废弃处理。

[0210] 就上述的来自至少含有水、乙酸(AC)、碘甲烷(MeI)和乙醛(AD)的工艺流的乙醛而言,除了上述方法之外,还可以利用萃取蒸馏而分离除去。例如,可以通过将使所述工艺流分液而得到的有机相和/或水相(进料液)供给于蒸馏塔(萃取蒸馏塔),并将萃取溶剂(通常

为水) 导入到蒸馏塔内的碘甲烷和乙醛被浓缩的浓缩域(例如,从塔顶至进料液供给位置的空间),将从所述浓缩域降下的液体(萃取液)作为侧流(侧线流)而提取,使该侧流分液为水相和有机相,并对所述水相进行蒸馏而将乙醛排出到系统外。需要说明的是,在蒸馏塔内存在较多水的情况下,也可以将从所述浓缩域降下的液体作为侧流提取、而不将所述萃取溶剂导入到蒸馏塔。例如,可以在该蒸馏塔配置能够接收从上述浓缩域降下的液体(萃取液)的单元(烟囱式塔盘等),将在该单元接收的液体(萃取液)作为侧流提取。萃取溶剂的导入位置优选在所述进料液的供给位置的上方,更优选为塔顶附近。就侧流的提取位置而言,优选在塔的高度方向上,为萃取溶剂的导入位置的下方、且所述进料液的供给位置的上方。根据该方法,可以利用萃取溶剂(通常为水)而从碘甲烷和乙醛的浓缩物中以高浓度萃取出乙醛,同时,由于可以将萃取溶剂的导入部位和侧流部位之间作为萃取域而利用,因此可以以少量的萃取溶剂而效率良好地萃取乙醛。因此,例如与从蒸馏塔(萃取蒸馏塔)的塔底部提取基于萃取蒸馏的萃取液的方法相比,可以大幅减少蒸馏塔的层数,同时也可以减少蒸气负荷。此外,由于使用少量的萃取溶剂,与将上述图2的脱乙醛蒸馏和水萃取进行组合的方法相比可以减小水萃取液中碘甲烷相对于乙醛的比例(MeI/AD比),因此可以在抑制碘甲烷向体系外的损失的条件下去除乙醛。所述侧流中的乙醛浓度显著高于所述进料液和塔釜残液(塔底液)中的乙醛浓度。此外,就所述侧流中乙醛相对于碘甲烷的比例而言,大于进料液和塔釜残液中乙醛相对于碘甲烷的比例。需要说明的是,可以将使所述侧流分液而得到的有机相(碘甲烷相)再循环至该蒸馏塔。这种情况下,就使所述侧流分液而得到的有机相的再循环位置而言,在塔的高度方向上,优选在所述侧流提取位置的下方,优选在所述进料液的供给位置的上方。此外,可以将针对构成由所述工艺流分液得到的有机相的成分(例如乙酸甲酯等)的混和性溶剂导入到该蒸馏塔(萃取蒸馏塔)中。作为所述混和性溶剂,可以列举例如乙酸、乙酸乙酯等。就所述混和性溶剂的导入位置而言,在塔的高度方向,优选在所述侧流提取位置的下方,优选在所述进料液的供给位置的上方。此外,就所述混和性溶剂的导入位置而言,在将使上述侧流分液而得到的有机相再循环至该蒸馏塔的情况下,优选在其再循环位置的下方。通过将使所述侧流分液而得到的有机相再循环至蒸馏塔、或将所述混和性溶剂导入至蒸馏塔,可以降低作为侧流提取的萃取液中的乙酸甲酯浓度,可以降低使所述萃取液分液而得到的水相中的乙酸甲酯浓度,从而可以抑制碘甲烷向水相的混入。

[0211] 所述蒸馏塔(萃取蒸馏塔)的理论塔板为例如1~100层、优选2~50层、进一步优选3~30层、特别优选5~20层,与现有的用于脱乙醛的蒸馏塔、萃取蒸馏塔的80~100层相相比,可以以少的层数效率良好地将乙醛分离除去。萃取溶剂的流量与进料液(使工艺流分液而得到的有机相和/或水相)的流量的质量比例(前者/后者)可以选自0.0001/100~100/100的范围,通常为0.0001/100~20/100、优选0.001/100~10/100、更优选0.01/100~8/100、进一步优选0.1/100~5/100。所述蒸馏塔(萃取蒸馏塔)的塔顶温度例如为15~120℃、优选20~90℃、更优选20~80℃、进一步优选25~70℃。塔顶压力以绝对压力计,例如为0.1~0.5MPa程度。所述蒸馏塔(萃取蒸馏塔)的其他条件可以与现有的用于脱乙醛的蒸馏塔、萃取蒸馏塔相同。

[0212] 图3是示出了上述的利用了萃取蒸馏的乙醛分离除去系统的一例的示意流程图。在该实例中,将使所述工艺流分液而得到的有机相和/或水相(进料液)经过供给线路201而供给于蒸馏塔94的中段(塔顶与塔底之间的位置),并从塔顶附近将水经过线路202而导入,

在蒸馏塔94(萃取蒸馏塔)内进行萃取蒸馏。在蒸馏塔94的所述进料液的供给位置的上方,配置有用于接收从塔内的碘甲烷和乙醛被浓缩的浓缩域降下的液体(萃取液)的烟囱式塔盘200。在该萃取蒸馏中,优选全量提取烟囱式塔盘200上的液体,经过线路208而导入至倾析器95进行分液。将倾析器95中的水相(含乙醛)通过线路212导入至冷却器95a而冷却,使水相中溶解的碘甲烷进行二相分离,并利用倾析器96而使其分液。将倾析器96中的水相通过线路216而供给至蒸馏塔97(脱乙醛塔)进行蒸馏,将塔顶的蒸气通过线路217导入至冷凝器97a而冷凝,使冷凝液(主要是乙醛和碘甲烷)的一部分回流至蒸馏塔97的塔顶,剩余物或者废弃、或者经过线路220而供给至蒸馏塔98(萃取蒸馏塔)。从蒸馏塔98的塔顶附近将水经过线路222而导入,进行萃取蒸馏。塔顶的蒸气经过线路223导入至冷凝器98a而冷凝,使冷凝液(主要是碘甲烷)的一部分回流至塔顶部,剩余物经过线路226再循环至反应体系,但也有排出系统外的情况。对于倾析器95中的有机相(碘甲烷相),优选将全部量经过线路209、210再循环至蒸馏塔94的烟囱式塔盘200的位置的下方。倾析器95的水相的一部分、以及倾析器96的有机相分别经过线路213、210、线路214、210再循环至蒸馏塔94,但也有不再循环的情况。倾析器95的水相的一部分可以作为蒸馏塔94中的萃取溶剂(水)而利用。倾析器96的水相的一部分可以经过线路210再循环至蒸馏塔94。根据情况(例如,在所述进料液中含有乙酸甲酯的情况等),可以将相对于构成由所述工艺流分液得到的有机相的成分(例如乙酸甲酯等)的混和性溶剂(乙酸、乙酸乙酯等)经过线路215进料至蒸馏塔94,使蒸馏效率提高。就混和性溶剂向蒸馏塔94的供给位置而言,在所述进料液供给部(线路201的连接部)的上方、且在再循环线路210的连接部的下方。蒸馏塔94的塔釜残液再循环至反应体系。使蒸馏塔94的塔顶的蒸气经过线路203导入至冷凝器94a而冷凝,使冷凝液在倾析器99分液,有机相经过线路206回流至蒸馏塔94的塔顶部,水相经过线路207导入至倾析器95。蒸馏塔97的塔釜残液(水为主要成分)、蒸馏塔98(萃取蒸馏塔)的塔釜残液(含有少量的乙醛)分别经过线路218、224除去至体系外、或者再循环至反应体系。在冷凝器94a、97a、98a没有冷凝的气体(线路211、221、227)在洗涤系统8经过吸收处理、或者经过废弃处理。

[0213] 图4是示出了上述的利用了萃取蒸馏的乙醛分离除去系统的其他实例的示意流程图。在该实例中,将蒸馏塔94的塔顶的蒸气的冷凝液导入至贮留罐100,将其全部量经过线路206回流至蒸馏塔94的塔顶部。除此之外,与图3的实例同样地进行。

[0214] 图5是示出了上述的利用了萃取蒸馏的乙醛分离除去系统的另一实例的示意流程图。在该实例中,将烟囱式塔盘200上的液体进行全量提取,经过线路208、而不经倾析器95地直接导入至冷却器95a进行冷却,供给至倾析器96。除此之外,与图4的实例同样地进行。

[0215] 在上述图1中,在冷凝器3a生成的气体部分含有例如一氧化碳、氢、甲烷、二氧化碳、氮、氧、碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛和甲酸等,从冷凝器3a经过线路32、15供给至洗涤系统8。到达洗涤系统8的气体部分中的碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛和甲酸等在洗涤系统8被吸收液吸收。碘化氢利用与吸收液中的甲醇或者乙酸甲酯的反应而生成碘甲烷。然后,含有该碘甲烷等有用成分的液体部分从洗涤系统8经过再循环线路48、23再循环至反应槽1而被再利用。

[0216] 在从蒸馏塔3的塔底部提取出的塔釜残液中,与来自蒸馏塔3的上述塔顶流和侧流相比更多地包含有沸点高于乙酸的成分(高沸点成分),包含例如丙酸、以及雾沫夹带的上

述催化剂、助催化剂。在该塔釜残液中,也包含乙酸、碘甲烷、乙酸甲酯、及水等。在本实施方式中,这样的塔釜残液的一部分经过线路25、26被连续地导入蒸发槽2而进行再循环,塔釜残液的其他部分经过线路25、23被连续地导入反应槽1而进行再循环。

[0217] 在优选实施方式中,在从蒸馏塔3的塔底部提取出的塔釜残液中,与来自蒸馏塔3的上述塔顶流和侧流相比更多地包含有沸点高于乙酸的成分(高沸点成分),包含例如丙酸、以及雾沫夹带的上述催化剂、助催化剂。在该塔釜残液中,也包含乙酸、碘甲烷、乙酸甲酯、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、乙酸丁酯以及水等。在本实施方式中,这样的塔釜残液的一部分经过线路25、26被连续地导入蒸发槽2而进行再循环,塔釜残液的其他部分经过线路25、23被连续地导入反应槽1而进行再循环。

[0218] 从蒸馏塔3以侧流形式被连续地提取出的第1乙酸流,与被连续地导入蒸馏塔3的蒸气流相比,乙酸更富集。即,第1乙酸流的乙酸浓度高于所述蒸气流的乙酸浓度。第1乙酸流的乙酸浓度例如为90~99.9质量%、优选93~99质量%。另外,第1乙酸流中除了乙酸以外,还可包含例如碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、二甲醚、甲醇、乙醛、甲酸和丙酸等。在第1乙酸流中,碘甲烷浓度例如为8质量%以下(例如0.1~8质量%)、优选0.2~5质量%,水浓度例如为8质量%以下(例如0.1~8质量%)、优选0.2~5质量%,乙酸甲酯浓度例如为8质量%以下(例如0.1~8质量%)、优选0.2~5质量%。需要说明的是,就线路27相对于蒸馏塔3的连接位置而言,在蒸馏塔3的高度方向上,可以如图所示地,在相对于蒸馏塔3的线路21的连接位置的上方,但也可以是在相对于蒸馏塔3的线路21的连接位置的下方,还可以是与相对于蒸馏塔3的线路21的连接位置相同。来自蒸馏塔3的第1乙酸流以给定的流量被连续地经过线路27而向后续的蒸馏塔5导入。需要说明的是,作为蒸馏塔3的侧流而提取的第1乙酸流、蒸馏塔3的塔底液或蒸馏塔3的塔底部的蒸气的冷凝液,既可以直接作为制品乙酸,或者也可以不经过蒸馏塔5而是直接连续地导入蒸馏塔6。

[0219] 在优选实施方式中,从蒸馏塔3以侧流形式被连续地提取出的第1乙酸流,与被连续地导入蒸馏塔3的蒸气流相比,乙酸更富集。即,第1乙酸流的乙酸浓度高于所述蒸气流的乙酸浓度。第1乙酸流的乙酸浓度例如为90~99.9质量%、优选93~99质量%。另外,第1乙酸流中除了乙酸以外,还可包含例如碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、二甲醚、甲醇、乙醛、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、乙酸丁酯、甲酸及丙酸、以及碘乙烷、碘丙烷、碘丁烷、碘己烷及碘癸烷等碘代烷等。在第1乙酸流中,碘甲烷浓度例如为0.1~8质量%、优选为0.2~5质量%,水浓度例如为0.1~8质量%、优选为0.2~5质量%,乙酸甲酯浓度例如为0.1~8质量%、优选为0.2~5质量%。

[0220] 在本发明中,由于使第1蒸馏塔的回流比为特定值以上,因此巴豆醛被浓缩至该蒸馏塔的塔顶部。因此,作为第1蒸馏塔的侧流而被提取的第1乙酸流中的巴豆醛浓度低。第1乙酸流中的巴豆醛浓度例如为1.3质量ppm以下、优选为1.0质量ppm以下、更优选为0.85质量ppm以下、特别优选为0.5质量ppm以下(例如0.25质量ppm以下)。通过使第1乙酸流中的巴豆醛浓度为1.3质量ppm以下,能够显著降低后述的第2乙酸流中的巴豆醛浓度,同时能够大幅提高第2乙酸流的高锰酸钾试验值。第1乙酸流中的巴豆醛浓度的下限值也可以为0质量ppm,但也可以是例如0.01质量ppm(或0.10质量ppm)。第1乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度例如为1.0质量ppm以下、优选为0.50质量ppm以下。通过使第1乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度为1.0质量ppm以下,能够进一步提高后述的第2乙酸流的高锰酸钾试验值。第1乙酸流中的

2-乙基巴豆醛浓度的下限值例如可以为0质量ppm、或0.01质量ppm(或0.10质量ppm)。第1乙酸流中的乙酸丁酯浓度例如为15质量ppm以下、优选为10质量ppm以下、更优选为8质量ppm以下、特别优选为5质量ppm以下(例如3质量ppm以下)。通过使第1乙酸流中的乙酸丁酯浓度为15质量ppm以下,可以提高后述的第2乙酸流的纯度。第1乙酸流中的乙酸丁酯浓度的下限值例如可以为0质量ppm、或0.1质量ppm(例如0.3质量ppm或1.0质量ppm)。

[0221] 需要说明的是,在优选实施方式中,就线路27相对于蒸馏塔3的连接位置而言,在蒸馏塔3的高度方向上,可以如图所示地,在相对于蒸馏塔3的线路21的连接位置的上方,但也可以是在相对于蒸馏塔3的线路21的连接位置的下方,还可以是与相对于蒸馏塔3的线路21的连接位置相同。来自蒸馏塔3的第1乙酸流以给定的流量被连续地经过线路27而向后续的蒸馏塔5导入。

[0222] 需要说明的是,在优选实施方式中,只要品质是能够被容许的,则从蒸馏塔3的塔底部被提取出的塔釜残液、或从蒸馏塔3作为侧流而被提取出的第1乙酸流也可以直接作为制品乙酸。

[0223] 在流经线路27的第1乙酸流中,可以经过线路55(氢氧化钾导入线路)供给或者添加氢氧化钾。氢氧化钾可以以例如水溶液等溶液形式供给或者添加。通过对第1乙酸流供给或者添加氢氧化钾,可以减少第1乙酸流中的碘化氢。具体而言,碘化氢与氢氧化钾反应而生成碘化钾和水。由此,可以减少由于碘化氢而造成的蒸馏塔等装置的腐蚀。需要说明的是,氢氧化钾可以供给或添加至本工艺中存在碘化氢的适宜场所。需要说明的是,对于在工艺中添加的氢氧化钾,使其也与乙酸反应而生成乙酸钾。

[0224] 蒸馏塔5是用于进行第2蒸馏工序的单元,在本实施方式中可被视为所谓的脱水塔。第2蒸馏工序为用于对连续地导入至蒸馏塔5的第1乙酸流进行蒸馏处理而进一步纯化乙酸的工序。优选使蒸馏塔5的材质(至少液体接触部、气体接触部的材质)为镍基合金或锆。通过使用这样的材质,可抑制由碘化氢、乙酸引起的对蒸馏塔内部的腐蚀,可抑制腐蚀金属离子的溶出。

[0225] 蒸馏塔5的进料液包含第1乙酸流的至少一部分(线路27),也可以加入第1乙酸流以外的料流[例如来自下游工序的再循环流(例如线路42)]。

[0226] 蒸馏塔5包括例如塔板塔及填充塔等精馏塔。采用塔板塔作为蒸馏塔5的情况下,其理论塔板例如为5~50层。蒸馏塔5的回流比例例如为0.1以上、优选0.3以上(例如0.32以上)、更优选1.0以上、进一步优选5.0以上、特别优选10以上(例如12以上)。蒸馏塔5的回流比的上限例如可以为3000(或1000)、或200(或100)左右。使蒸馏塔5的回流比为0.1以上时,由于巴豆醛的沸点低于乙酸,因此能够将流入蒸馏塔5内的巴豆醛浓缩至塔顶,能够显著降低作为侧流或塔釜残液流而得到的第2乙酸流中的巴豆醛浓度。另外,如果将巴豆醛被浓缩的蒸馏塔5塔顶的塔顶流(第2塔顶流)再循环至反应槽1,则如上所述,巴豆醛可转换为对高锰酸钾试验值而言危害少的2-乙基巴豆醛及无害的乙酸丁酯,因此乙酸的品质进一步提高。

[0227] 在存在于第2蒸馏工序的蒸馏塔5的内部,塔顶压力例如为0.01~0.50MPa(表压)、优选0.10~0.28MPa(表压)、更优选0.15~0.23MPa(表压)、进一步优选0.17~0.21MPa(表压)。塔底压力高于塔顶压力,例如为0.13~0.31MPa(表压)、优选为0.18~0.26MPa(表压)、进一步优选为0.20~0.24MPa(表压)。在存在于第2蒸馏工序的蒸馏塔5的内部,优选塔顶温

度低于175℃(优选低于165℃)、塔底温度低于185℃(优选低于175℃)。通过使蒸馏塔5的塔顶温度及塔底温度在上述范围,可进一步抑制由碘化氢、乙酸引起的对蒸馏塔内部的腐蚀,可进一步抑制腐蚀金属离子的溶出。塔顶温度更优选低于163℃、进一步优选低于161℃、特别优选低于160℃、尤其优选低于155℃。塔顶温度的下限例如为110℃。塔底温度更优选低于173℃、进一步优选低于171℃、特别优选低于166℃。塔底温度的下限例如为120℃。

[0228] 在优选实施方式中,蒸馏塔5为用于进行第2蒸馏工序的单元,在本实施方式中可视为所谓的脱水塔。第2蒸馏工序为用于对连续地导入蒸馏塔5的第1乙酸流进行蒸馏处理而进一步纯化乙酸的工序。蒸馏塔5包括例如塔板塔及填充塔等精馏塔。采用塔板塔作为蒸馏塔5时,其理论塔板数为例如5~50层,根据理论塔板数不同,回流比例例如为0.2~3000。在存在于第2蒸馏工序的蒸馏塔5的内部,将塔顶压力设定为例如150~250kPa(表压),将塔底压力设定为高于塔顶压力,例如为160~290kPa(表压)。在存在于第2蒸馏工序的蒸馏塔5的内部,将塔顶温度设定为例如高于设定塔顶压力下的水的沸点且低于乙酸的沸点的130~160℃的温度,将塔底温度设定为例如设定塔底压力下的乙酸的沸点以上的150~175℃的温度。

[0229] 从蒸馏塔5的塔顶部,作为塔顶流(第2塔顶流)的蒸气被连续地提取至线路33。从蒸馏塔5的塔底部,塔釜残液被连续地提取至线路34。5b是再沸器。从蒸馏塔5中的塔顶部和塔底部之间的高度位置,侧流(液体或气体)也可以被连续地提取至线路34。

[0230] 在从蒸馏塔5的塔顶部提取出的蒸气中,与来自蒸馏塔5的上述塔釜残液相比更多包含有沸点低于乙酸的成分(低沸点成分),包括例如:碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛以及甲酸等。这样的蒸气经过线路33被连续地导入至冷凝器5a。

[0231] 在优选实施方式中,在从蒸馏塔5的塔顶部提取出的蒸气中,与来自蒸馏塔5的上述塔釜残液相比更多地包含有沸点低于乙酸的成分(低沸点成分),包括例如:碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛、巴豆醛及甲酸等。这样的蒸气经过线路33被连续地导入至冷凝器5a。

[0232] 冷凝器5a通过将来自蒸馏塔5的蒸气冷却而使其部分冷凝,从而分成冷凝成分和气体成分。冷凝成分包含例如水和乙酸等。冷凝成分的一部分从冷凝器5a经过线路35连续地被回流至蒸馏塔5。冷凝成分的其他部分被从冷凝器5a经过线路35、36、23连续地导入至反应槽1而进行再循环。另外,在冷凝器5a生成的气体成分包含例如:一氧化碳、氢、甲烷、二氧化碳、氮、氧、碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛和甲酸等,从冷凝器5a经过线路37、15被供给至洗涤系统8。到达洗涤系统8的气体成分中的碘化氢在洗涤系统8被吸收液吸收,通过吸收液中的碘化氢与甲醇或乙酸甲酯的反应生成碘甲烷,然后,含有该碘甲烷等有用成分的液体成分从洗涤系统8经过再循环线路48、23被再循环至反应槽1而进行再利用。

[0233] 在从蒸馏塔5的塔底部提取出的塔釜残液(或者侧流)中,与来自蒸馏塔5的上述塔顶流相比更多地包含有沸点高于乙酸的成分(高沸点成分),包括例如丙酸、乙酸钾(向线路27等供给了氢氧化钾的情况下)、以及雾沫夹带的上述催化剂、助催化剂等。该塔釜残液中也可包含乙酸。这样的塔釜残液经过线路34成为第2乙酸流而被连续地导入后续的蒸馏塔6。

[0234] 第2乙酸流与被连续地导入蒸馏塔5的第1乙酸流相比,乙酸更富集。即,第2乙酸流



的乙酸浓度高于第1乙酸流的乙酸浓度。第2乙酸流的乙酸浓度在高于第1乙酸流的乙酸浓度的范围内,例如为99.1~99.99质量%。另外,第2乙酸流中如上所述,除了乙酸以外还包含例如丙酸、碘化氢等。在本实施方式中,在提取侧流的情况下,来自蒸馏塔5的侧流的提取位置在蒸馏塔5的高度方向上,低于向蒸馏塔5导入第1乙酸流的导入位置。

[0235] 在优选实施方式中,从蒸馏塔5的塔底部被提取出的塔釜残液或者从塔的中间位置被提取出的侧流(第2乙酸流)与被连续地导入蒸馏塔5的第1乙酸流相比,乙酸更富集。即,第2乙酸流的乙酸浓度高于第1乙酸流的乙酸浓度。第2乙酸流的乙酸浓度在高于第1乙酸流的乙酸浓度的范围内,例如为99.1~99.99质量%。在本实施方式中,在提取侧流的情况下,来自蒸馏塔5的侧流的提取位置在蒸馏塔5的高度方向上,低于向蒸馏塔5导入第1乙酸流的导入位置。

[0236] 在本发明中,第2乙酸流由于具有高的高锰酸钾试验值,因此可以直接作为制品乙酸。但可包含微量的杂质[例如,巴豆醛、2-乙基巴豆醛、乙酸丁酯、丙酸、乙酸钾(向线路27等供给了氢氧化钾的情况下)、碘化氢、以及雾沫夹带的上述催化剂、助催化剂等]。因此,可以将该塔釜残液或者侧流经过线路34而连续地导入蒸馏塔6进行蒸馏。

[0237] 第2乙酸流中的巴豆醛浓度例如为0.98质量ppm以下、优选为0.80质量ppm以下、更优选为0.50质量ppm以下、进一步优选为0.30质量ppm以下、特别优选为0.17质量ppm以下。通过使第2乙酸流中的巴豆醛浓度为0.98质量ppm以下,可以在使第2乙酸流中的巴豆醛浓度显著降低的同时,大幅提高第2乙酸流的高锰酸钾试验值。第2乙酸流中的巴豆醛浓度的下限值也可以为0质量ppm,但还可以是例如0.01质量ppm(或0.10质量ppm)。第2乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度例如为1.0质量ppm以下、优选为0.50质量ppm以下、更优选为0.30质量ppm以下、进一步优选为0.20质量ppm以下。通过使第2乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度为1.0质量ppm以下,能够进一步提高第2乙酸流的高锰酸钾试验值。第2乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度的下限值例如可以为0质量ppm、或0.01质量ppm(例如0.10质量ppm)。

[0238] 第2乙酸流中的乙酸丁酯浓度例如为15质量ppm以下、优选为10质量ppm以下、更优选为8质量ppm以下、特别优选为5质量ppm以下(例如3质量ppm以下)。通过使第2乙酸流中的乙酸丁酯浓度为15质量ppm以下,可提高第2乙酸流的纯度。第2乙酸流中的乙酸丁酯浓度的下限值例如可以为0质量ppm、或0.1质量ppm(例如0.3质量ppm或1.0质量ppm)。

[0239] 第2乙酸流的高锰酸钾试验值优选超过50分钟、更优选为60分钟以上、进一步优选为100分钟以上、特别优选为120分钟以上(例如为180分钟以上、尤其是240分钟以上、其中更优选360分钟以上)。

[0240] 在流经线路34的第2乙酸流中,可以经过线路56(氢氧化钾导入线路)供给或者添加氢氧化钾。氢氧化钾可以以例如水溶液等溶液形式供给或者添加。通过对第2乙酸流供给或者添加氢氧化钾,可以减少第2乙酸流中的碘化氢。具体而言,碘化氢与氢氧化钾反应而生成碘化钾和水。由此,可以减少由于碘化氢而造成的蒸馏塔等装置的腐蚀。

[0241] 蒸馏塔6为用于进行第3蒸馏工序的单元,在本实施方式中被视为所谓的脱高沸塔。第3蒸馏工序为用于对连续地导入蒸馏塔6的第2乙酸流进行纯化处理而进一步纯化乙酸的工序。需要说明的是,在本实施方式中,并不一定是必要的工序。蒸馏塔6包括例如塔板塔及填充塔等精馏塔。采用塔板塔作为蒸馏塔6时,其理论塔板数为例如5~50层,根据理论塔板数不同,回流比例例如为0.2~3000。在存在于第3蒸馏工序的蒸馏塔6的内部,将塔顶压

力设定为例如-100~150kPa(表压),将塔底压力设定为高于塔顶压力,例如为-90~180kPa(表压)。在存在于第3蒸馏工序的蒸馏塔6的内部,将塔顶温度设定为例如高于设定塔顶压力下的水的沸点且低于乙酸的沸点的50~150℃的温度,将塔底温度设定为例如高于设定塔底压力下的乙酸的沸点的70~160℃的温度。

[0242] 从蒸馏塔6的塔顶部,作为塔顶流的蒸气被连续地提取至线路38。从蒸馏塔6的塔底部,塔釜残液被连续地提取至线路39。6b是再沸器。从蒸馏塔6中的塔顶部和塔底部之间的高度位置,侧流(液体或气体)被连续地提取至线路46。在蒸馏塔6的高度方向上,线路46相对于蒸馏塔6的连接位置可以是图示那样的在线路34相对于蒸馏塔6的连接位置的上方,但也可以是在线路34相对于蒸馏塔6的连接位置的下方,还可以与线路34相对于蒸馏塔6的连接位置相同。

[0243] 在从蒸馏塔6的塔顶部提取出的蒸气中,与来自蒸馏塔6的上述塔釜残液相比更多包含有沸点低于乙酸的成分(低沸点成分),除了乙酸之外,还包括例如,碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、二甲醚、甲醇和甲酸等。这样的蒸气经过线路38而被连续地导入冷凝器6a。

[0244] 冷凝器6a通过将来自蒸馏塔6的蒸气冷却而使其部分冷凝,从而分成冷凝成分和气体成分。冷凝成分除了乙酸之外,还包含例如碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、二甲醚、甲醇和甲酸等。关于冷凝成分的至少一部分,从冷凝器6a经过线路40而被连续地回流至蒸馏塔6。关于冷凝成分的一部分(馏出成分),可以从冷凝器6a经过线路40、41、42而被再循环至向蒸馏塔5导入前的线路27中的第1乙酸流而可以再循环。与此同时或者代替地,关于冷凝部分的一部分(馏出成分),可以从冷凝器6a经过线路40、41、43,而被再循环至导入蒸馏塔3之前的线路21中的蒸气流。此外,关于冷凝部分的一部分(馏出成分),可以从冷凝器6a经过线路40、44、23再循环至反应槽1。进一步地,关于来自冷凝器6a的馏出成分的一部分,可以如前所述地被供给至洗涤系统8而在该系统内作为吸收液使用。在洗涤系统8中,吸收了有用成分之后的气体成分被排出到装置外,进而,包含有用成分的液体成分从洗涤系统8经过再循环线路48、23被导入或再循环至反应槽1而进行再利用。此外,关于来自冷凝器6a的馏出成分的一部分,可以经过图外的线路而导向在装置内运转的各种泵(图示省略)并作为该泵的密封液使用。进一步,关于来自冷凝器6a的馏出成分的一部分,可以经过附设于线路40的提取线路而被定常地提取至装置外,也可以以不定常的形式在必要时提取至装置外。冷凝部分的一部分(馏出成分)从在蒸馏塔6的蒸馏处理体系中被除去的情况下,其馏出成分的量(馏出量)为在冷凝器6a生成的冷凝液的例如0.01~30质量%,优选0.1~10质量%、更优选0.3~5质量%、更优选0.5~3质量%。另一方面,冷凝器6a中生成的气体成分包含例如一氧化碳、氢、甲烷、二氧化碳、氮、氧、碘甲烷、碘化氢、水、乙酸甲酯、乙酸、二甲醚、甲醇、乙醛和甲酸等,从冷凝器6a经过线路45、15被供给至洗涤系统8。

[0245] 在从蒸馏塔6的塔底部经过线路39被提取出的塔釜残液中,与来自蒸馏塔6的上述塔顶流相比更多包含有沸点高于乙酸的成分(高沸点成分),包括例如丙酸、乙酸钾(向线路34等供给了氢氧化钾的情况下)等。另外,在从蒸馏塔6的塔底部经过线路39提取出的塔釜残液中,也包含在乙酸制备装置的构成构件的内壁产生并游离的金属等腐蚀性金属、以及源自腐蚀性碘的碘与该腐蚀性金属的化合物。这样的塔釜残液在本实施方式中被排出到乙酸制备装置外。

[0246] 在优选实施方式中,在从蒸馏塔6的塔底部经过线路39被提取出的塔釜残液中,与

来自蒸馏塔6的上述塔顶流相比更多地包含有沸点高于乙酸的成分(高沸点成分),包括例如丙酸、乙酸钾等乙酸盐(向线路34等供给了氢氧化钾等碱的情况下)等。另外,在从蒸馏塔6的塔底部经过线路39提取出的塔釜残液中,也包含在乙酸制备装置的构成构件的内壁产生并游离的金属等腐蚀性金属、以及源自腐蚀性碘的碘与该腐蚀性金属的化合物。这样的塔釜残液在本实施方式中被排出到乙酸制备装置外。

[0247] 从蒸馏塔6连续地被提取至线路46的侧流作为第3乙酸流,被连续地导入至后续的离子交换树脂塔7。该第3乙酸流与被连续地导入蒸馏塔6的第2乙酸流相比,乙酸更富集。即,第3乙酸流的乙酸浓度高于第2乙酸流的乙酸浓度。第3乙酸流的乙酸浓度在高于第2乙酸流的乙酸浓度的范围内,例如为99.8~99.999质量%。在本实施方式中,来自蒸馏塔6的侧流的提取位置,在蒸馏塔6的高度方向上高于第2乙酸流向蒸馏塔6的导入位置。在其他实施方式中,来自蒸馏塔6的侧流的提取位置,在蒸馏塔6的高度方向上低于或者与第2乙酸流向蒸馏塔6的导入位置相同。需要说明的是,蒸馏塔6可以用单式蒸馏器(蒸发器)代替,此外,如果用蒸馏塔5可以充分除去杂质,则蒸馏塔6可以省略。

[0248] 在优选实施方式中,从蒸馏塔6连续地被提取至线路46的侧流作为第3乙酸流,被连续地导入至后续的离子交换树脂塔7。该第3乙酸流与被连续地导入蒸馏塔6的第2乙酸流相比,乙酸更富集。即,第3乙酸流的乙酸浓度高于第2乙酸流的乙酸浓度。第3乙酸流的乙酸浓度在高于第2乙酸流的乙酸浓度的范围内,例如为99.8~99.999质量%。在本实施方式中,来自蒸馏塔6的侧流的提取位置,在蒸馏塔6的高度方向上高于第2乙酸流向蒸馏塔6的导入位置。在其他实施方式中,来自蒸馏塔6的侧流的提取位置,在蒸馏塔6的高度方向上低于或者与第2乙酸流向蒸馏塔6的导入位置相同。需要说明的是,蒸馏塔6可以用单式蒸馏器(蒸发器)代替。特别是,在本发明中,由于可通过在蒸馏塔5的蒸馏处理而得到高锰酸钾试验值非常高的乙酸,因此可将蒸馏塔6省略。

[0249] 离子交换树脂塔7为用于进行吸附除去工序的纯化单元。该吸附除去工序为用于将连续地被导入至离子交换树脂塔7的第3乙酸流中微量包含的主要是碘代烷(碘乙烷、碘丙烷、碘丁烷、碘己烷、碘癸烷等)吸附除去而进一步纯化乙酸的工序。在离子交换树脂塔7中,向塔内填充对碘代烷具有吸附能力的离子交换树脂而形成离子交换树脂床。作为这样的离子交换树脂,可列举例如:作为交换基团的磺酸基、羧基、膦酸基等中的离去性质子的一部分被银、铜等金属置换而成的阳离子交换树脂。在吸附除去工序中,例如使第3乙酸流(液体)在填充有这样的离子交换树脂的离子交换树脂塔7的内部流通,在该流通过程中,第3乙酸流中的碘代烷等杂质吸附于离子交换树脂而被从第3乙酸流除去。在存在于吸附除去工序的离子交换树脂塔7中,内部温度为例如18~100℃,乙酸流的通液速度[树脂容积每1m<sup>3</sup>的乙酸处理量(m<sup>3</sup>/h)]为例如3~15m<sup>3</sup>/h·m<sup>3</sup>(树脂容积)。

[0250] 在优选实施方式中,离子交换树脂塔7为用于进行吸附除去工序的纯化单元。该吸附除去工序为用于将连续地被导入至离子交换树脂塔7的第3乙酸流中微量包含的主要是碘代烷(例如,碘乙烷、碘丙烷、碘丁烷、碘己烷、碘癸烷等)吸附除去而进一步纯化乙酸的工序。需要说明的是,也可以省略蒸馏塔6、将来自蒸馏塔5的第2乙酸流供给至离子交换树脂塔7。另外,也可以不必设置使用离子交换树脂塔7的吸附除去工序。

[0251] 在优选实施方式中,在离子交换树脂塔7中,向塔内填充对碘代烷具有吸附能力的离子交换树脂而形成离子交换树脂床。作为这样的离子交换树脂,可列举例如:作为交换基

团的磺酸基、羧基、膦酸基等中的离去性质子的一部分被银、铜等金属置换而成的阳离子交换树脂。在吸附除去工序中,例如使第3乙酸流(液体)在填充有这样的离子交换树脂的离子交换树脂塔7的内部流通,在该流通过程中,第3乙酸流中的碘代烷等杂质吸附于离子交换树脂而被从第3乙酸流除去。在存在于吸附除去工序的离子交换树脂塔7中,内部温度为例如18~100℃,乙酸流的通液速度[树脂容积每1m<sup>3</sup>的乙酸处理量(m<sup>3</sup>/h)]为例如3~15m<sup>3</sup>/h·m<sup>3</sup>(树脂容积)。

[0252] 从离子交换树脂塔7的下端部连续地向线路47导出第4乙酸流。第4乙酸流的乙酸浓度高于第3乙酸流的乙酸浓度。即,第4乙酸流与被连续地导入离子交换树脂塔7的第3乙酸流相比,乙酸更富集。第4乙酸流的乙酸浓度在高于第3乙酸流的乙酸浓度范围内,例如为99.9~99.999质量%或其以上。在本制备方法中,可以将该第4乙酸流储存于图外的制品罐。

[0253] 在该乙酸制备装置中,作为用于对来自离子交换树脂塔7的上述第4乙酸流进一步进行纯化的纯化单元,也可以设置作为蒸馏塔的所谓制品塔或成品塔。在设置这样的制品塔的情况下,该制品塔包含例如塔板塔及填充塔等精馏塔。采用塔板塔作为制品塔的情况下,其理论塔板数为例如5~50层,根据理论塔板数不同,回流比例例如为0.5~3000。在纯化工序中的制品塔的内部,将塔顶压力例如设定为-195~150kPa(表压),将塔底压力设定为高于塔顶压力,例如为-190~180kPa(表压)。在制品塔的内部,将塔顶温度例如设定为高于设定塔顶压力下的水的沸点且低于乙酸的沸点的50~150℃的温度,将塔底温度设定为例如高于设定塔底压力下的乙酸的沸点的70~160℃的温度。需要说明的是,制品塔或者成品塔也可以用单式蒸馏器(蒸发器)代替。

[0254] 在设置制品塔的情况下,来自离子交换树脂塔7的第4乙酸流(液体)的全部或部分被连续地导入至制品塔。从这样的制品塔的塔顶部,作为含有微量的低沸点成分(例如,碘甲烷、水、乙酸甲酯、二甲醚、巴豆醛、乙醛和甲酸等)的塔顶流的蒸气被连续地提取。该蒸气用给定的冷凝器分成冷凝成分和气体成分。冷凝成分的一部分被连续地回流至制品塔,冷凝成分的其他的一部分被循环至反应槽1、或者废弃至体系外、或者可以是这两者,气体部分被供给至洗涤系统8。从制品塔的塔底部,含有微量的高沸点成分的塔釜残液被连续地提取,该塔釜残液再循环至例如在导入蒸馏塔6之前的线路34中的第2乙酸流。从制品塔中的塔顶部和塔底部之间的高度位置,侧流(液体)作为第5乙酸流被连续地提取。就从制品塔的侧流的提取位置而言,在制品在塔的高度方向上,例如比第4乙酸流向制品塔的导入位置低。就第5乙酸流而言,与连续地导入至制品塔的第4乙酸流相比,乙酸更富集。即,第5乙酸流的乙酸浓度比第4乙酸流的乙酸浓度高。第5乙酸流的乙酸浓度在高于第4乙酸流的乙酸浓度范围内,例如为99.9~99.999质量%或其以上。该第5乙酸流例如可储存于图外的制品罐。需要说明的是,就离子交换树脂塔7而言,作为设置于蒸馏塔6的下游的替代方案(或者是除了设置于蒸馏塔6的下游以外还),还可以设置于制品塔的下游,对出自制品塔的乙酸流进行处理。

[0255] 实施例

[0256] 以下,结合实施例对本发明进行更为详细的说明,但本发明并不限于这些实施例。需要说明的是,份、%、ppm、ppb均为质量基准。水浓度是利用卡尔费休(Karl Fischer)水分测定法、金属离子浓度是利用ICP分析(或原子吸光分析)、高锰酸钾试验值是按照JIS

K 1351 (1993年版)的目视比色法的步骤、其他成分的浓度是利用气相色谱法进行测定的。需要说明的是,“AD”表示乙醛,“MeI”表示碘甲烷,“MA”表示乙酸甲酯,“AC”表示乙酸。在水相和有机相中的AD分配率、以及在水相和有机相中的MA分配率根据下式求得。

[0257]  $AD\text{分配率} = \{\text{水相的AD浓度(质量\%)}\} / \{\text{有机相的AD浓度(质量\%)}\}$

[0258]  $MA\text{分配率} = \{\text{水相的MA浓度(质量\%)}\} / \{\text{有机相的MA浓度(质量\%)}\}$

[0259] 首先,为了探讨分液工序的条件,进行了以下的实验。

[0260] 实验例1~10

[0261] 实验例1~10是采用图6中所示的加压体系对应的液液平衡测定装置300,使供给于分液工序的进料液(分液工序供给液)中的AD浓度发生变化,从而考察水相和有机相中的各成分浓度和AD分配率的实验。在图6中,301是耐压玻璃容器(内容积100cc),302是搅拌子(橄榄球状),303是下相提取管,304是上相提取管,305是温度计,306是磁力搅拌器,307是水浴,308是温度调节器、309是温度计,310是下相取样管,311是上相取样管,312是压力计,313是压力调整阀,314、315、316和317是阀门,318是安全阀,319是下相提取线路,320是上相提取线路,321是氮气导入线路,322是压力释放线路,323是排气线路。虚线表示液面或者界面。

[0262] 在耐压玻璃容器301中加入表1的“实际进料量”栏中所示的量的AD、MeI和水,放入搅拌子302并盖盖,将内部用氮置换后,利用水浴307调节至表1的“温度”栏中所示的温度,以300rpm搅拌30分钟。停止搅拌后,放置10分钟,使分液完全后,对水相和有机相(碘甲烷相)分别利用取样管311和310进行取样,分别测定AD、MeI、和水的浓度,并求出AD分配率。结果示于表1。

[0263] 实验例11~15

[0264] 实验例11~15是使进料液中的AD浓度恒定,考察使得分液工序的温度(液温)变化时的水相和有机相中的各成分浓度和AD分配率的实验。

[0265] 使向耐压玻璃容器301中加入的AD、MeI和水的进料量和温度为表1中所示的值,进行与实验例1~10同样的操作,测定在水相和有机相中的各成分浓度,并求得AD分配率。结果示于表1。

[0266] 实验例16~21

[0267] 实验例16~21是使进料液中的AD浓度和MA浓度恒定,考察使得分液工序的温度(液温)变化时的水相和有机相中的各成分浓度和AD分配率及MA分配率的实验。

[0268] 使向耐压玻璃容器301中加入的AD、MeI、MA和水的进料量和温度为表2中所示的值,进行与实验例1~10同样的操作,测定在水相和有机相中的各成分浓度,并求得AD分配率及MA分配率。结果示于表2。

[0269] 实验例22~26

[0270] 实验例22~26是使进料液中的MA浓度变化,考察水相和有机相中的各成分浓度和AD分配率及MA分配率的实验。

[0271] 使向耐压玻璃容器301中加入的AD、MeI、MA和水的进料量和温度为表2中所示的值,进行与实验例1~10同样的操作,测定在水相和有机相中的各成分浓度,并求得AD分配率及MA分配率。结果示于表2。

[0272] 参考例1~2

[0273] 参考例1~2是使进料液中的AC浓度变化,考察水相和有机相中的各成分浓度和AD分配率的实验。

[0274] 使向耐压玻璃容器301中加入的AD、MeI、水和AC的进料量和温度为表2中所示的值,进行与实验例1~10同样的操作,测定在水相和有机相中的各成分浓度,并求得AD分配率。结果示于表2。

[0275] [表1]

[0276]

表1

实验例	实验例1	实验例2	实验例3	实验例4	实验例5	实验例6	实验例7	实验例8	实验例9	实验例10	实验例11	实验例12	实验例13	实验例14	实验例15
实际进料量 [g]	AD 0.05 MeI 132.15 MA 60.09	AD 0.11 MeI 132.02 MA 60.09	AD 0.20 MeI 132.10 MA 60.11	AD 0.39 MeI 132.95 MA 60.23	AD 0.81 MeI 131.91 MA 59.85	AD 1.62 MeI 132.05 MA 60.15	AD 5.63 MeI 128.04 MA 54.01	AD 21.20 MeI 115.06 MA 41.05	AD 24.80 MeI 101.12 MA 29.01	AD 35.21 MeI 66.04 MA 33.99	AD 0.41 MeI 104.03 MA 37.00	AD 0.39 MeI 104.03 MA 37.00	AD 0.41 MeI 111.33 MA 39.42	AD 0.39 MeI 112.87 MA 39.90	AD 0.42 MeI 114.12 MA 40.41
温度 [°C]	40	40.2	40.1	40.2	40.2	40.2	40.1	40.1	40.2	40.2	70.0	50.0	30.6	20.6	11.1
压力 [MPaG]	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.08	0.10	0.13	0.13	0.07	0.03	0.01
实际进料 [wt%]	AD 0.026% MeI 68.7% MA 68.7%	AD 0.057% MeI 68.7% MA 68.7%	AD 0.104% MeI 68.7% MA 68.7%	AD 0.201% MeI 68.7% MA 68.7%	AD 0.42% MeI 68.5% MA 68.5%	AD 0.84% MeI 68.1% MA 68.1%	AD 3.0% MeI 68.2% MA 68.2%	AD 12.0% MeI 64.9% MA 64.9%	AD 16.0% MeI 65.3% MA 65.3%	AD 26.0% MeI 48.8% MA 48.8%	AD 0.3% MeI 73.6% MA 73.6%	AD 0.3% MeI 73.6% MA 73.6%	AD 0.3% MeI 73.7% MA 73.7%	AD 0.3% MeI 73.7% MA 73.7%	AD 0.3% MeI 73.6% MA 73.6%
水相 [wt%]	H2O 31.2% AC 31.3%	H2O 31.2% AC 31.3%	H2O 31.2% AC 31.2%	H2O 31.1% AC 31.1%	H2O 31.1% AC 31.1%	H2O 31.0% AC 31.0%	H2O 28.8% AC 28.8%	H2O 23.2% AC 23.2%	H2O 18.7% AC 18.7%	H2O 25.1% AC 25.1%	H2O 26.2% AC 26.2%	H2O 26.2% AC 26.2%	H2O 26.1% AC 26.1%	H2O 26.1% AC 26.1%	H2O 26.1% AC 26.1%
有机相 [wt%]	AD 97.50% MeI 97.45% MA 97.36%	AD 97.45% MeI 97.45% MA 97.36%	AD 97.36% MeI 97.36% MA 97.36%	AD 97.17% MeI 97.17% MA 97.17%	AD 96.77% MeI 96.77% MA 96.77%	AD 95.97% MeI 95.97% MA 95.97%	AD 92.24% MeI 92.24% MA 92.24%	AD 80.14% MeI 80.14% MA 80.14%	AD 75.37% MeI 75.37% MA 75.37%	AD 66.47% MeI 66.47% MA 66.47%	AD 97.09% MeI 97.09% MA 97.09%	AD 97.03% MeI 97.03% MA 97.03%	AD 96.09% MeI 96.09% MA 96.09%	AD 97.10% MeI 97.10% MA 97.10%	AD 97.10% MeI 97.10% MA 97.10%
AD分配率(水相/有机相)	3.35	3.30	3.26	3.22	3.17	3.11	2.68	1.8	1.5	1.1	1.9	2.8	3.5	4.1	4.2

[0277] [表2]

[0278]

表2

实验例	实验例16	实验例17	实验例18	实验例19	实验例20	实验例21	实验例22	实验例23	实验例24	实验例25	实验例26	参考例1	参考例2
AD	0.40	0.41	0.41	0.39	0.40	0.44	0.42	0.40	0.43	0.42	0.42	0.41	0.40
MeI	88.49	89.68	94.94	98.18	101.08	105.53	127.09	109.12	78.01	46.03	46.03	113.01	92.02
MA	7.43	7.55	7.98	8.21	8.55	8.43	3.80	8.68	23.03	39.03	56.00		
H2O	34.21	34.66	36.72	37.59	39.01	40.50	59.01	55.97	50.01	44.02	44.02	58.00	57.00
AC												9.01	17.02
合计	130.53	132.30	140.05	144.37	149.04	154.90	190.32	174.17	151.48	129.50	146.47	180.43	166.44
温度 [°C]	50.3	40.6	30.5	21.0	11.3	-5.1	40.3	40.3	40.3	40.5	40.5	40.0	40.0
压力 [MPaG]	0.14	0.11	0.07	0.05	0.02	0.02	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
实际进料	AD	0.31%	0.29%	0.27%	0.27%	0.28%	0.22%	0.23%	0.28%	0.32%	0.29%	0.23%	0.24%
[wt%]	MeI	67.8%	67.8%	68.0%	68.0%	68.1%	66.8%	62.7%	51.5%	35.5%	31.4%	62.6%	55.3%
	MA	5.7%	5.7%	5.7%	5.7%	5.4%	2.0%	5.0%	15.2%	30.1%	38.2%		
	H2O	26.2%	26.2%	26.0%	26.2%	26.1%	31.0%	32.1%	33.0%	34.0%	30.1%	32.1%	34.2%
	AC											5.0%	10.2%
合计	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
水相	AD	0.55%	0.60%	0.61%	0.55%	0.54%	0.46%	0.42%	0.41%	0.37%	0.30%	0.40%	0.39%
[wt%]	MeI	3.72%	2.83%	2.62%	2.56%	2.97%	2.31%	2.23%	1.68%	1.45%	1.20%	3.09%	3.37%
	MA	2.28%	2.18%	2.25%	2.30%	2.48%	1.21%	2.56%	6.01%	10.36%	12.00%		
	H2O	93.45%	94.40%	94.53%	94.57%	94.01%	96.03%	94.79%	91.90%	87.82%	86.50%	84.90%	73.89%
	AC											11.61%	22.35%
合计	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
有机相	AD	0.190%	0.194%	0.179%	0.145%	0.132%	0.134%	0.136%	0.21%	0.29%	0.28%	0.127%	0.125%
[wt%]	MeI	93.00%	93.16%	93.25%	93.45%	93.47%	95.71%	93.50%	79.34%	56.63%	49.15%	98.88%	98.75%
	MA	5.94%	5.92%	5.96%	5.92%	5.99%	2.29%	5.81%	19.57%	41.08%	47.57%		
	H2O	0.87%	0.73%	0.60%	0.48%	0.42%	1.87%	0.55%	0.88%	2.00%	3.00%	0.24%	0.28%
	AC											0.75%	0.85%
合计	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
AD分配率(水相/有机相)	2.9	3.1	3.4	3.8	4.1	4.5	3.4	3.1	1.9	1.3	1.1	3.1	3.1
水相MA浓度 + 有机相MA浓度 [wt%]	8.22%	8.01%	8.21%	8.22%	8.47%	8.41%	3.50%	8.37%	25.58%	51.44%	59.57%		
MA分配率(水相/有机相)	0.38	0.37	0.38	0.39	0.41	0.43	0.53	0.44	0.31	0.25	0.25		

[0279] [结果的考察]

[0280] 由实验例1~10的结果可知下述倾向：进料液中的AD浓度越高，水相、有机相的AD浓度越高，则AD分配率越小，AD在有机相中的分配比例越是相对地变高。即，从乙醛的除去效率的观点来考虑，在水相、有机相的AD浓度高的情况下，将有机相进行脱AD处理的优点大，在水相、有机相的AD浓度低的情况下，将有机相进行脱AD处理的优点小。另一方面，在水

相、有机相的AD浓度低的情况下,将水相进行脱AD处理的优点大,在水相、有机相的AD浓度高的情况下,将水相进行脱AD处理的优点小。从其他观点来考虑,采用将有机相进行脱AD处理的工序、设备的情况下,优选通过调节例如在反应槽中的反应条件、在蒸发器中的蒸发条件、在蒸发工序中得到的蒸气流的蒸馏条件等,来提高分液工序中的水相和/或有机相的AD浓度。此外,采用将水相进行脱AD处理的工序、设备的情况下,优选通过调节例如在反应槽中的反应条件、在蒸发器中的蒸发条件、在蒸发工序中得到的蒸气流的蒸馏条件等,来降低分液工序中的水相和/或有机相的AD浓度。

[0281] 由实验例11~15的结果可知以下倾向:在AD浓度恒定的条件下,分液时的温度越高,则AD分配率越小,AD在有机相中的分配比例越是相对地变高。即,从乙醛的除去效率的观点考虑,分液时的温度高的情况下,将有机相进行脱AD处理的优点大,分液时的温度低的情况下,将有机相进行脱AD处理的优点小。另一方面,分液时的温度低的情况下,将水相进行脱AD处理的优点大,分液时的温度高的情况下,将水相进行脱AD处理的优点小。

[0282] 此外,由实验例16~21的结果可知以下倾向:在AD浓度和MA浓度恒定的条件下,分液时的温度越高,则AD分配率越小,即使是有乙酸甲酯存在的体系,也是温度越高,则AD在有机相中的分配比例越是相对地变高。即,从乙醛的除去效率的观点考虑,分液时的温度高的情况下,将有机相进行脱AD处理的优点大,分液时的温度低的情况下,将有机相进行脱AD处理的优点小。另一方面,即使是有乙酸甲酯存在的体系,在分液时的温度低的情况下,将水相进行脱AD处理的优点大,在分液时的温度高的情况下,将水相进行脱AD处理的优点小。从其他的观点考虑,无论乙酸甲酯有无,采用将有机相进行脱AD处理的工序、设备的情况下,均优选将分液工序中的分液时的液温设定为高值。此外,采用将水相进行脱AD处理的工序、设备的情况下,优选将分液工序中的分液时的液温设定为低值。

[0283] 由实验例22~26和实验例4、17的结果可知以下倾向:进料液中的MA浓度越高,水相、有机相的MA浓度越高,则AD分配率越小,AD在有机相中的分配比例越是相对地变高。即,从乙醛的除去效率的观点考虑,水相、有机相的MA浓度高的情况下,将有机相进行脱AD处理的优点大,水相、有机相的MA浓度低的情况下,将有机相进行脱AD处理的优点小。另一方面,水相、有机相的MA浓度低的情况下,将水相进行脱AD处理的优点大,水相、有机相的MA浓度高的情况下,将水相进行脱AD处理的优点小。从另一方面来看,采用将有机相进行脱AD处理的工序、设备的情况下,优选通过调节例如在反应槽中的反应条件、在蒸发器中的蒸发条件、在蒸发工序中得到的蒸气流的蒸馏条件等,来提高分液工序中的水相和/或有机相的MA浓度。此外,采用将水相进行脱AD处理的工序、设备的情况下,优选通过调节例如在反应槽中的反应条件、在蒸发器中的蒸发条件、在蒸发工序中得到的蒸气流的蒸馏条件等,来降低分液工序中的水相和/或有机相的MA浓度。需要说明的是,由实验例22~26的结果可知,进料液中的MA浓度越高,水相、有机相的MA浓度越高,则不仅是AD分配率,MA分配率也越小。

[0284] 由参考例1、2的结果可知,根据进料液、水相、有机相的AC浓度不同,AD分配率没有太大的变化。即,就所述AC浓度而言,从乙醛的除去效率的观点考虑,在比较将有机相进行脱AD处理的方法和将水相进行脱AD处理的方法的优点时,没有太大的意义。

[0285] 接下来,列举实施例为例进行说明。本实施例基于一试验运转例,尽管实施中的成分组成、运转条件等都列举了极为具体的数值,但本发明并不局限于这些数值。此外,就体系内的成分组成而言,存在受到氢、氧等的影响而发生反应、所述组成发生些许变动的情



况。因此,表中所示的实施例的数值,表示在实施时的某个时间点的数值。

#### [0286] 比较例1

[0287] 在甲醇法乙酸中试工厂(pilot plant)进行了以下实验(参见图1)。

[0288] 将在反应槽[总压2.8MPa(绝对压力)、一氧化碳分压1.4MPa(绝对压力)、氢分压0.04MPa(绝对压力)、反应温度187℃]中得到的反应混合液[组成:碘甲烷(MeI)7.8%、乙酸甲酯(MA)2.1%、水(H<sub>2</sub>O)2.5%、铑络合物910ppm(Rh换算)、碘化锂(LiI)14.1%、乙醛(AD)250ppm、巴豆醛(CR)1.4ppm、2-乙基巴豆醛(2ECR)1.6ppm、丙酸(PA)250ppm、甲酸(FA)40ppm、乙酸丁酯(BA)4.8ppm、残余乙酸(但包含微量杂质)]400份进料至蒸发槽,加热蒸发槽而使25%蒸发(蒸发率25%)。将蒸发槽的蒸气[组成:碘甲烷28.0%、乙酸甲酯4.9%、水1.9%、乙醛651ppm、巴豆醛1.5ppm、2-乙基巴豆醛0.23ppm、丙酸73ppm、甲酸85ppm、乙酸丁酯0.7ppm、残余乙酸(但包含微量杂质)]100份进料至脱低沸塔[实际塔板数20层、进料位置自下方起2层、塔顶压250kPa(绝对压力)、塔顶温度140℃],使塔顶蒸气冷凝,利用倾析器[温度40℃、压力0.13MPaG]分离为水相和有机相之后,将有机相的一部分(11份)送至脱乙醛塔[实际塔板数80层、进料位置自下方起11层、塔顶压280kPa(绝对压力)、塔顶温度52℃],将乙醛分离并除去至体系外,将除去乙醛后的塔釜残液(与进料液基本等同的11份)再循环至反应体系。将有机相的余量(41份)直接再循环至反应槽。将水相的一部分回流至脱低沸塔,将余量(1.5份)作为馏出液再循环至反应槽。将水相的回流量/馏出量作为回流比,使回流比为2。从脱低沸塔的塔底作为塔釜残液而提取3份,再循环至反应体系。从脱低沸塔的中间部(自下方起4层)作为侧线流(SC)而提取65份,进料至脱水塔[实际塔板数50层、进料位置自下方起34层、塔顶压295kPa(绝对压力)、塔顶温度150℃]。将脱水塔的塔顶蒸气冷凝液的一部分回流(再循环)至脱水塔,将余量(19份)作为馏出液而再循环至反应体系。使脱水塔的回流比(回流量/馏出量)为0.3。其结果,从脱水塔的塔底作为塔釜残液而得到了制品乙酸46份。制品乙酸中的巴豆醛含量为0.99ppm、2-乙基巴豆醛含量为0.29ppm、乙酸丁酯含量为0.76ppm。对制品乙酸的高锰酸时间(变色时间)进行测定的结果,为50分钟。结果如表3所示。

#### [0289] 实施例1

[0290] 在上述比较例1中,使得倾析器的温度为-5.2℃,分离为水相和有机相后,基于乙醛分配率,将(有机相)的一部分(11份)送至脱乙醛塔[实际塔板数80层、进料位置自下方起11层、塔顶压280kPa(绝对压力)、塔顶温度52℃],将乙醛分离并除去至体系外,将除去乙醛后的塔釜残液(与进料液基本等同的11份)再循环至反应体系。将直接再循环至反应槽的有机相[组成:烷烃类0.3%、乙醛1300ppm、乙酸甲酯12.5%、水0.7%、乙酸1.9%、巴豆醛1.7ppm、2-乙基巴豆醛0.1ppm、乙酸丁酯0.3ppm、残余碘甲烷(但包含微量杂质)]41份中的20份进料至脱巴豆醛塔[填充塔;理论塔板数10层、进料位置自下方起以理论塔板计为5层、塔顶压280kPa(绝对压力)、塔顶温度52℃](将有机相21份直接再循环至反应槽),以回流比0.01蒸馏出19.48份[馏出组成:乙醛1305ppm、乙酸甲酯12.5%、水0.7%、乙酸0.1%、巴豆醛1.5ppm、2-乙基巴豆醛0.05ppm、乙酸丁酯0.2ppm、残余碘甲烷(但包含微量杂质)],将其循环至倾析器,并从塔底提取了塔釜残液[塔釜残液组成:乙酸甲酯2.1%、水1.5%、碘甲烷5.5%、巴豆醛6.5ppm、2-乙基巴豆醛13.3ppm、乙酸丁酯6.9ppm、烷烃类1.2%、残余乙酸(但包含微量杂质)]0.52份,除此以外,与比较例1进行了同样的实验。需要说明的是,通过该变

更,各工艺液的组成发生了变化。其结果,从脱水塔的塔底作为塔釜残液而得到的制品乙酸中的巴豆醛含量为0.92ppm、2-乙基巴豆醛含量为0.28ppm、乙酸丁酯含量为0.71ppm。对制品乙酸的高锰酸时间(变色时间)进行测定的结果,为70分钟。结果如表3所示。

[0291] 实施例2

[0292] 使倾析器的温度为11.0℃,将脱低沸塔的回流比变更为15、将脱水塔的回流比变更为10,除此以外,与实施例1进行了同样的实验。需要说明的是,通过该变更,各工艺液的组成发生了变化。其结果,从脱水塔的塔底得到的制品乙酸中的巴豆醛含量为0.23ppm、2-乙基巴豆醛含量为0.56ppm、乙酸丁酯含量为2.1ppm。对制品乙酸的高锰酸时间(变色时间)进行测定的结果,为200分钟。结果如表3所示。

[0293] 实施例3

[0294] 除了使倾析器的温度为22℃、将脱巴豆醛塔的回流比变更为0.1以外,与实施例2进行了同样的实验。需要说明的是,通过该变更,各工艺液的组成发生了变化。另外,脱巴豆醛塔的馏出液量及塔釜残液量分别变化为19.52份及0.48份。这是在塔顶蒸馏出的水的分离提高、被从塔釜残液分离的结果。其结果,从脱水塔的塔底得到的制品乙酸中的巴豆醛含量为0.21ppm、2-乙基巴豆醛含量为0.55ppm、乙酸丁酯含量为2ppm。对制品乙酸的高锰酸时间(变色时间)进行测定的结果,为220分钟。结果如表3所示。

[0295] 实施例4

[0296] 除了使倾析器的温度为29℃、将脱巴豆醛塔的回流比变更为1以外,与实施例2进行了同样的实验。需要说明的是,通过该变更,各工艺液的组成发生了变化。另外,脱巴豆醛塔的馏出液量及塔釜残液量分别变化为19.56份及0.44份。这是在塔顶蒸馏出的水的分离进一步提高、被从塔釜残液分离的结果。其结果,从脱水塔的塔底得到的制品乙酸中的巴豆醛含量为0.19ppm、2-乙基巴豆醛含量为0.42ppm、乙酸丁酯含量为1.8ppm。对制品乙酸的高锰酸时间(变色时间)进行测定的结果,为280分钟。结果如表3所示。

[0297] 实施例5

[0298] 除了使倾析器的温度为40.8℃、将脱巴豆醛塔的回流比变更为10以外,与实施例2进行了同样的实验。需要说明的是,通过该变更,各工艺液的组成发生了变化。另外,脱巴豆醛塔的馏出液量及塔釜残液量分别变化为19.6份及0.4份。这是在塔顶蒸馏出的水的分离进一步提高、被从塔釜残液分离的结果。其结果,从脱水塔的塔底得到的制品乙酸中的巴豆醛含量为0.15ppm、2-乙基巴豆醛含量为0.28ppm、乙酸丁酯含量为1.8ppm。对制品乙酸的高锰酸时间(变色时间)进行测定的结果,为360分钟。结果如表3所示。

[0299] 实施例6

[0300] 除了使倾析器的温度为49.9℃、将脱巴豆醛塔的回流比变更为50以外,与实施例2进行了同样的实验。需要说明的是,通过该变更,各工艺液的组成发生了变化。另外,脱巴豆醛塔的馏出液量变化为19.6份及塔釜残液量变化为0.4份。这是在塔顶蒸馏出的水的分离进一步提高、被从塔釜残液分离的结果。其结果,从脱水塔的塔底得到的制品乙酸中的巴豆醛含量为0.09ppm、2-乙基巴豆醛含量为0.14ppm、乙酸丁酯含量为1.6ppm。对制品乙酸的高锰酸时间(变色时间)进行测定的结果,为450分钟。结果如表3所示。

[0301] 实施例7

[0302] 使倾析器的温度为40.2℃,基于脱低沸塔塔顶冷凝液的分液时的温度,选择有机

相并使得向脱乙醛塔的供给量为11份,使脱低沸塔进料的乙酸甲酯浓度变化、使倾析器的乙酸甲酯浓度、AD分配率变化,除此以外,进行了与实施例5进行了同样的实验。需要说明的是,由于该变更,各工艺液的组成发生了变化。其结果是,从脱水塔的塔底作为塔釜残液得到的制品乙酸中的巴豆醛含量为0.3ppm、2-乙基巴豆醛含量为0.56ppm、乙酸丁酯含量为2.2ppm。对制品乙酸的高锰酸时间(变色时间)进行测定的结果,为150分钟。结果示于表4。

[0303] 实施例8

[0304] 使倾析器的温度为40.5℃、使脱低沸塔进料的乙酸甲酯浓度变化,使倾析器的乙酸甲酯浓度、AD分配率变化,除此之外,进行了与实施例5同样的实验。需要说明的是,由于该变更,各工艺液的组成发生了变化。其结果是,从脱水塔的塔底作为塔釜残液得到的制品乙酸中的巴豆醛含量为0.22ppm、2-乙基巴豆醛含量为0.55ppm、乙酸丁酯含量为2ppm。对制品乙酸的高锰酸时间(变色时间)进行测定的结果,为220分钟。结果示于表4。

[0305] 实施例9

[0306] 使倾析器的温度为39.9℃、使脱低沸塔进料的乙酸甲酯浓度变化,使倾析器的乙酸甲酯浓度、AD分配率变化,除此之外,进行了与实施例5同样的实验。需要说明的是,由于该变更,各工艺液的组成发生了变化。其结果是,从脱水塔的塔底作为塔釜残液得到的制品乙酸中的巴豆醛含量为0.18ppm、2-乙基巴豆醛含量为0.28ppm、乙酸丁酯含量为1.7ppm。对制品乙酸的高锰酸时间(变色时间)进行测定的结果,为290分钟。结果示于表4。

[0307] 实施例10

[0308] 使倾析器的温度为40.7℃、使脱低沸塔进料的乙酸甲酯浓度变化,使倾析器的乙酸甲酯浓度、AD分配率变化,除此之外,进行了与实施例5同样的实验。需要说明的是,由于该变更,各工艺液的组成发生了变化。其结果是,从脱水塔的塔底作为塔釜残液得到的制品乙酸中的巴豆醛含量为0.12ppm、2-乙基巴豆醛含量为0.28ppm、乙酸丁酯含量为1.6ppm。对制品乙酸的高锰酸时间(变色时间)进行测定的结果,为400分钟。结果示于表4。

[0309] 实施例11

[0310] 使倾析器的温度为40.1℃、使脱低沸塔进料的乙酸甲酯浓度变化,使倾析器的乙酸甲酯浓度、AD分配率变化,除此之外,进行了与实施例5同样的实验。需要说明的是,由于该变更,各工艺液的组成发生了变化。其结果是,从脱水塔的塔底作为塔釜残液得到的制品乙酸中的巴豆醛含量为0.07ppm、2-乙基巴豆醛含量为0.14ppm、乙酸丁酯含量为1.4ppm。对制品乙酸的高锰酸时间(变色时间)进行测定的结果,为超过540分钟。结果示于表4。

[0311] 实施例12

[0312] 使倾析器的温度为40.1℃,除此之外,进行了与实施例1同样的实验。需要说明的是,由于该变更,各工艺液的组成发生了变化。其结果是,从脱水塔的塔底作为塔釜残液得到的制品乙酸中的巴豆醛含量为0.8ppm、2-乙基巴豆醛含量为0.29ppm、乙酸丁酯含量为0.68ppm。对制品乙酸的高锰酸时间(变色时间)进行测定的结果,为90分钟。结果示于表4。

[0313] 实施例13

[0314] 使倾析器温度为40.3℃、基于脱低沸塔塔顶冷凝液的乙醛分配率,选择水相并且向脱乙醛塔的供给量为11份,使脱低沸塔进料的乙酸甲酯浓度变化、使倾析器的乙酸甲酯浓度、AD分配率变化,除此以外,进行了与实施例6同样的实验。需要说明的是,由于该变更,各工艺液的组成发生了变化。其结果是,从脱水塔的塔底作为塔釜残液得到的制品乙酸中

的巴豆醛含量为0.08ppm、2-乙基巴豆醛含量为0.12ppm、乙酸丁酯含量为1.3ppm。对制品乙酸的高锰酸时间(变色时间)进行测定的结果,为530分钟。结果示于表4。

[0315] 在表3中,“C<sub>CR</sub>”表示巴豆醛浓度、“C<sub>ECR</sub>”表示2-乙基巴豆醛浓度、“C<sub>BA</sub>”表示乙酸丁酯浓度、“AD”表示乙醛、“MeI”表示碘甲烷、“MA”表示乙酸甲酯、“AC”表示乙酸。此外,各成分栏的数值表示浓度。馏出液[CR]/进料液[CR]表示馏出液中的巴豆醛浓度(质量ppm)与进料液中的巴豆醛浓度(质量ppm)之比(前者/后者)。塔釜残液[CR]/进料液[CR]表示塔釜残液中的巴豆醛浓度(质量ppm)与进料液中的巴豆醛浓度(质量ppm)之比(前者/后者)。

[0316] [表3]

[0317] 表3

[0318]

		比较例	实施例						
		1	2	3	4	5	6		
脱低沸塔回流比		2	2	15	15	15	15	15	
脱水塔回流比		0.3	0.3	10	10	10	10	10	
脱巴豆醛塔回流比		(备注2)	0.01	0.01	0.1	1	10	50	
反应混合液 [ppm]	C <sub>CR</sub>	1.4	1.1	1.1	1	1	0.9	0.8	
	C <sub>ECR</sub>	1.6	1.4	1.4	1.3	1.3	1.2	1.1	
	C <sub>BA</sub>	4.8	4.4	9.0	8.7	8.2	8.0	7.8	
脱低沸塔进料	[ppm]	C <sub>CR</sub>	1.5	1.4	1.3	1.1	1.1	1	0.9
		C <sub>ECR</sub>	0.23	0.22	0.33	0.30	0.29	0.28	0.26
		C <sub>BA</sub>	0.7	1.2	1.4	1.3	1.1	1.1	1.0
	[wt%]	AD	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
		MeI	28.0	28.4	27.9	28.0	27.8	28.2	27.8
		MA	4.9	5.0	4.8	4.9	4.7	4.8	4.9
		H <sub>2</sub> O	1.9	2.0	1.9	2.1	1.8	2.0	2.1
		AC	63.9	63.4	64.3	63.7	64.7	63.8	64.1
		其他	1.2	1.1	1.0	1.2	0.9	1.1	1.0
		合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
温度 [°C]	40.0	-5.2	11.0	22.0	29.0	40.8	49.9		
压力 [MPaG]	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13		
倾析器	水相 [wt%]	AD	(备注1)	0.55	0.48	0.42	0.38	0.34	0.30
		MeI	(备注1)	3.2	3.4	3.1	3.3	3.3	3.2
		MA	(备注1)	6.4	6.1	6.3	6.0	6.1	6.3
		H <sub>2</sub> O	(备注1)	69.8	70.8	70.5	71.6	71.0	70.6
		AC	(备注1)	19.1	18.4	18.8	18.0	18.4	18.8
		其他	(备注1)	0.9	0.8	1.0	0.7	0.8	0.9
	有机相 [wt%]	AD	(备注1)	0.15	0.16	0.16	0.17	0.17	0.18
		MeI	(备注1)	62.2	63.0	63.1	63.8	63.5	62.8
		MA	(备注1)	14.8	14.5	14.4	14.2	14.3	14.4
		H <sub>2</sub> O	(备注1)	0.7	0.6	0.7	0.6	0.6	0.6
AC		(备注1)	21.0	20.3	20.7	20.0	20.3	20.7	
其他	(备注1)	1.1	1.4	1.0	1.2	1.1	1.3		
合计	(备注1)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		
AD分配率(水相/有机相)		(备注1)	3.6	3.0	2.6	2.3	2.0	1.7	
水相MA浓度 + 有机相MA浓度 [wt%]		(备注1)	21.2	20.6	20.7	20.2	20.4	20.7	
MA分配率(水相/有机相)		(备注1)	0.43	0.42	0.43	0.42	0.43	0.43	
脱低沸塔侧 线流液 [ppm]	C <sub>CR</sub>	1.1	1.0	0.4	0.4	0.3	0.2	0.1	
	C <sub>ECR</sub>	0.2	0.2	0.4	0.4	0.3	0.2	0.1	
	C <sub>BA</sub>	0.6	0.6	1.6	1.4	1.2	1.1	1.0	
脱巴豆醛塔 [ppm]	进料液CR	(备注2)	1.7	2.8	2.8	2.8	2.7	2.6	
	馏出液CR	(备注2)	1.5	2.6	2.4	1	0.3	0.01	
	塔釜残液CR	(备注2)	6.5	7.7	18	82	109	120	
	馏出液[CR]/进料液[CR]	(备注2)	0.88	0.93	0.86	0.36	0.11	0.04	
	塔釜残液[CR]/进料液[CR]	(备注2)	3.8	2.8	6.4	29	40	48	
脱水塔塔釜 残液(制品) [ppm]	C <sub>CR</sub>	0.99	0.92	0.23	0.21	0.19	0.15	0.09	
	C <sub>ECR</sub>	0.29	0.28	0.56	0.55	0.42	0.28	0.14	
	C <sub>BA</sub>	0.76	0.71	2.1	2	1.8	1.8	1.6	
制品变色时间(分钟)		50	70	200	220	280	360	450	

[0319] (备注1):表示未测定。

[0320] (备注2):表示未实施该工序。

[0321] 需要说明的是,合计值未达100[wt%]的情况,是由于将有效数字以下进行了四舍五入的影响而造成的。

[0322] [表4]

[0323] 表4

[0324]

		实施例							
		7	8	9	10	11	12	13	
脱低沸塔回流比		15	15	15	15	15	2	15	
脱水塔回流比		10	10	10	10	10	0.3	10	
脱巴豆醛塔回流比		10	10	10	10	10	0.01	50	
反应混合液 [ppm]	C <sub>CR</sub>	1.2	1.1	1	0.8	0.7	1.1	0.7	
	C <sub>ECR</sub>	1.5	1.3	1.2	1.1	1	1.4	1	
	C <sub>BA</sub>	8.5	8.3	8.2	7.9	7.6	4.4	7.5	
脱低沸塔进料	[ppm]	C <sub>CR</sub>	1.3	1.2	1.1	0.9	0.7	1.4	0.8
		C <sub>ECR</sub>	0.33	0.34	0.30	0.25	0.21	0.22	0.20
		C <sub>BA</sub>	1.2	1.2	1.1	1.0	0.9	1.2	0.9
	[wt%]	AD	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
		MeI	28.4	28.0	27.7	27.7	28.4	28.2	28.5
		MA	1.3	2.2	3.1	6.0	6.5	4.9	6.5
		H <sub>2</sub> O	1.9	1.9	2.0	2.1	1.8	2.0	1.9
		AC	67.0	66.4	66.2	62.9	62.1	63.7	62.0
		其他	1.3	1.4	0.9	1.2	1.1	1.1	1.0
	合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
倾析器	温度	[°C]	40.2	40.5	39.9	40.7	40.1	40.1	40.3
	压力	[MPaG]	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
	水相 [wt%]	AD	0.62	0.54	0.41	0.28	0.20	0.34	0.20
		MeI	3.3	3.4	3.0	3.5	3.2	3.2	3.2
		MA	1.7	2.8	4.0	7.7	8.3	6.3	8.3
		H <sub>2</sub> O	88.6	83.8	79.8	64.8	62.4	70.5	62.4
		AC	5.0	8.4	11.9	23.0	24.9	18.8	24.9
		其他	0.8	1.0	1.0	0.8	1.0	0.9	1.0
	合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
	有机相 [wt%]	AD	0.14	0.15	0.17	0.18	0.19	0.17	0.19
MeI		88.3	81.3	74.7	53.5	45.9	62.9	45.9	
MA		2.9	5.7	8.8	20.2	25.9	14.5	25.9	
H <sub>2</sub> O		0.5	0.5	0.5	0.7	0.8	0.7	0.8	
AC		7.2	10.9	14.3	24.3	25.9	20.7	25.9	
其他		1.0	1.4	1.5	1.1	1.3	1.1	1.3	
合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		
AD分配率(水相/有机相)		4.3	3.6	2.5	1.6	1.1	2.0	1.1	
水相MA浓度 + 有机相MA浓度[wt%]		4.5	8.5	12.8	27.8	34.2	20.8	34.2	
MA分配率(水相/有机相)		0.58	0.49	0.45	0.38	0.32	0.43	0.32	
脱低沸塔侧 线流液 [ppm]	C <sub>CR</sub>	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.9	0.1	
	C <sub>ECR</sub>	0.4	0.4	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	
	C <sub>BA</sub>	1.5	1.4	1.3	1.0	0.9	0.6	0.9	
脱巴豆醛塔 [ppm]	进料液CR	2.6	2.6	2.6	2.5	2.5	1.7	2.5	
	馏出液CR	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.5	0.1	
	塔釜残液CR	119	118	120	119	120	6.5	119	
	馏出液[CR]/进料液[CR]	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.88	0.04	
塔釜残液[CR]/进料液[CR]		48	48	48	48	48	3.8	48	
脱水塔塔釜残液 (制品) [ppm]	C <sub>CR</sub>	0.3	0.22	0.18	0.12	0.07	0.8	0.08	
	C <sub>ECR</sub>	0.56	0.55	0.28	0.28	0.14	0.29	0.12	
	C <sub>BA</sub>	2.2	2	1.7	1.6	1.4	0.68	1.3	
制品变色时间(分钟)		150	220	290	400	540<	90	530	

[0325] 其中,合计值未达100[wt%]的情况,是由于将有效数字以下进行了四舍五入的影响而造成的。

[0326] [结果的考察]

[0327] 比较例1是没有基于分液时的温度、AD分配率等来选择进行脱AD处理的对象(水相或有机相)、而是单纯地选择有机相的一部分进行了处理,并且没有进行脱巴豆醛塔的运转的例子。

[0328] 由比较例1与实施例1的对比可知,如果基于分液工序的AD分配率等,选择进行脱

AD处理的对象,使得脱低沸塔的回流比为特定值以上,并且在特定的条件下操作脱巴豆醛塔,则制品乙酸中的巴豆醛浓度降低、制品变色时间也提高(1.4倍)。这可以认为是:基于分液工序的AD分配率等选择进行脱AD处理的对象、将作为副产物的乙醛有效地分离除去、使得脱低沸塔的回流比为特定值以上并且在特定的条件下操作脱巴豆醛塔,这些之间发挥了协同的作用。

[0329] 由实施例1与实施例2的对比可知,即使在相同的脱巴豆醛塔运转条件下,在增加脱低沸塔及脱水塔的回流比时,制品变色时间也会显著提高(约3倍)。根据实施例2~6,即使在脱低沸塔的回流比相同的条件下,在提高脱巴豆醛塔的回流比、使巴豆醛在脱巴豆醛塔的塔底进一步浓缩时,废弃的巴豆醛量也会增加,制品乙酸的变色时间提高。

[0330] 需要说明的是,实施例1、2中脱巴豆醛塔的回流比为0.01,与通常的蒸馏相比极低,但本蒸馏由于几乎使进料液全部馏出,因此馏出量与进料液量基本等同,非常多,即使是低回流量也有助于巴豆醛的分离。需要说明的是,实施例6的塔釜残液的碘甲烷浓度降低到了极限,也抑制了有用的碘甲烷的排出量。

[0331] 此外,由实施例1~6的结果可知,在脱低沸塔进料液中的AD浓度以及MA浓度一定的条件下,分液时的温度越高,则AD分配率越小,即使是乙酸甲酯存在的体系,也存在越是高温则AD向有机相的分配比例相对地越高的倾向。即,从乙醛的除去效率的观点考虑,在分液时的温度高的情况下,将有机相进行脱AD处理的优点大,而在分液时的温度低的情况下,将有机相进行脱AD处理的优点小。另一方面,即使是乙酸甲酯存在的体系,也是在分液时的温度低的情况下,将水相进行脱AD处理的优点大,而在分液时的温度高的情况下,将水相进行脱AD处理的优点小。如果从其他观点考虑,无论有无乙酸甲酯,在采用将有机相进行脱AD处理的工序、设备的情况下,优选将分液工序中的分液时的液温设定为高值。此外,在采用将水相进行脱AD处理的工序、设备的情况下,优选将分液工序中的分液时的液温设定为低值。

[0332] 由实施例7~11的结果可知存在下述倾向:越是脱低沸塔进料液中的MA浓度高、水相、有机相的MA浓度增高,则AD分配率越小,AD向有机相的分配比例相对地越高。即,从乙醛的除去效率的观点考虑,水相、有机相的MA浓度高的情况下,将有机相进行脱AD处理的优点大,而在水相、有机相的MA浓度低的情况下,将有机相进行脱AD处理的优点小。另一方面,在水相、有机相的MA浓度低的情况下,将水相进行脱AD处理的优点大,而在水相、有机相的MA浓度高的情况下,将水相进行脱AD处理的优点小。如果从其他方面考虑,在采用将有机相进行脱AD处理的工序、设备的情况下,优选通过例如调节在反应槽的反应条件、在蒸发器的蒸发条件、在蒸发工序中得到的蒸气流的蒸馏条件等,使得分液工序中的水相和/或有机相的MA浓度升高。此外,在采用将水相进行脱AD处理的工序、设备的情况下,优选通过例如调节在反应槽的反应条件、在蒸发器的蒸发条件、在蒸发工序中得到的蒸气流的蒸馏条件等,使得分液工序中的水相和/或有机相的MA浓度降低。需要说明的是,由实施例7~11的结果可知,越是进料液中的MA浓度高、水相、有机相的MA浓度增高,则不只是AD分配率、MA分配率也越小。

[0333] 在实施例5、7~11中,反应槽的氢分压、脱低沸塔的回流比、脱水塔的回流比、脱巴豆醛塔的回流比、分液时的液温、以及脱AD处理的运转条件是共同的,其结果,第2乙酸流的制品变色时间最小为150分钟(实施例7)、最大为540分钟(实施例11),表现出了约4倍的差。

这里,如果着眼于AD分配率,则制品变色时间最小的实施例7为4.3,与此相对,最大的实施例11为1.1。运转条件的区别在于,使脱低沸塔进料的MA浓度变化这点。由此,倾析器内(水相以及有机相)的MA浓度发生变化、与此相伴地AD分配率也发生变化。在AD分配率高至一定程度的情况下(乙醛较多地分配在水相中的情况),将水相进行脱AD处理是有利的,在AD分配率低至一定程度的情况下(乙醛较多地分配在有机相中的情况),将有机相进行脱AD处理是有利的,基于此可知,通过将分液工序中的AD分配率作为实施AD分离除去工序的一个指标而有效利用,能够从水相和/或有机相的至少一部分合理地选择进行脱AD处理的对象进行处理,因此可以更加有效地以工业上有利的方式分离除去作为副产物的AD。此外也可知,与此相伴地,有助于制品变色时间的提高。

[0334] 此外,根据实施例1与实施例12的对比可知,如果使倾析器温度上升、倾析器的有机相中的AD浓度上升,则脱AD量增加、巴豆醛生成量降低,因此制品变色时间提高至约1.3倍(90分钟)。这表明,倾析器时的温度条件(分液时的液温)的控制是在效率良好的脱AD处理中有效的参数之一。

[0335] 根据实施例11和13的对比可知,在将AD浓度为几乎同等的有机相以及水相分别进行了脱AD处理的情况下,制品乙酸的巴豆醛、2-乙基巴豆醛浓度、变色时间均得到了几乎同等的结果。即,可知,在这样的中间区域的AD浓度的情况下,将水相或有机相中的任一者作为脱AD处理的对象都是可以的。需要说明的是,在实施例11和13中,反应槽的氢分压、脱低沸塔的回流比、以及脱水塔的回流比是共同的,仅是脱巴豆醛塔的回流比,实施例13为5倍大(回流比50)。然而,制品变色时间几乎无差异,这可以认为是由于制品乙酸的纯度极高,因此脱巴豆醛塔的回流比的效果在回流比10的情况(实施例11)和回流比50(实施例13)之间难以表现出差异。此外显示出,如果使脱巴豆醛塔的回流比上升,则由于巴豆醛的分离效率接近于恒定值,因此即使使回流比无限上升,效果也没有变化。

[0336] 综上所述,如果使脱低沸塔和/或脱水塔的回流比增加、使巴豆醛浓缩至塔顶并再循环至反应槽,在反应槽内将巴豆醛转变为2-乙基巴豆醛、乙酸丁酯(巴豆醛+乙醛 $\rightarrow$ 2-乙基巴豆醛、巴豆醛+氢 $\rightarrow$ 丁醇、丁醇+乙酸 $\rightarrow$ 乙酸丁酯),并使脱低沸塔的回流比增加而将巴豆醛浓缩至塔顶,并在此基础上对塔顶液(例如有机相)进行蒸馏处理而有效地除去巴豆醛,则利用他们的协同效果,能够进行超过预期的品质改善。

[0337] 进一步地,通过兼具(1)使脱低沸塔的回流比为特定值以上并利用脱巴豆醛工序将巴豆醛有效地除去;(2)基于分液工序的乙醛分配率等来决定进行脱乙醛处理的对象,能够在工业上极为有效地制备高锰酸钾试验值良好的高品质的乙酸。

[0338] 综上所述,本发明的技术方案及其变形附记如下。

[0339] [1]乙酸的制备方法,其包括:

[0340] 在包含金属催化剂及碘甲烷的催化体系、以及乙酸、乙酸甲酯、水的存在下,使甲醇和一氧化碳在反应槽中反应而生成乙酸的羰基化反应工序;

[0341] 使用1个以上的蒸发槽和/或蒸馏塔,从在所述羰基化反应工序中得到的反应混合物中分离取得含有金属催化剂的料流、富集乙酸的乙酸流、及与所述乙酸流相比低沸成分更富集的料流的分离工序;

[0342] 使至少含有水、乙酸、碘甲烷及乙醛的工艺流分液为水相和有机相的分液工序;

[0343] 将来自所述工艺流的乙醛分离除去的乙醛分离除去工序,在该工序中,基于所述

分液工序中的分液时的液温、水相和/或有机相的乙醛浓度、乙醛分配率、水相和/或有机相的乙酸甲酯浓度、或乙酸甲酯分配率,从水相和/或有机相的至少一部分中选择其处理对象进行处理;

[0344] 将所述水相和/或有机相的至少一部分再循环至反应槽的再循环工序;以及

[0345] 将所述水相和/或有机相的至少其他一部分利用蒸馏塔进行处理而将巴豆醛分离除去的脱巴豆醛工序,

[0346] 在该制造方法中,

[0347] 所述分离工序具有利用第1蒸馏塔分离取得富集乙酸的第1乙酸流、和与所述第1乙酸流相比低沸成分更富集的塔顶流的工序,对于第1蒸馏塔的回流比,在该第1蒸馏塔中仅使水相回流时将水相的回流比设为2以上、仅使有机相回流时将有机相的回流比设为1以上、使水相及有机相均回流时将水相及有机相的总的回流比设为1.5以上,并且,在所述脱巴豆醛工序中,以满足下述(a-i)~(a-iii)中的至少1个条件的方式操作蒸馏塔:

[0348] (a-i)使该蒸馏塔的回流比为0.01以上;

[0349] (a-ii)使该蒸馏塔的馏出液中的巴豆醛浓度(质量ppm)与进料液中的巴豆醛浓度(质量ppm)之比(前者/后者)低于1;

[0350] (a-iii)使该蒸馏塔的塔釜残液中的巴豆醛浓度(质量ppm)与进料液中的巴豆醛浓度(质量ppm)之比(前者/后者)大于1。

[0351] [2]上述[1]所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序满足下述(b-i)~(b-v)中的至少一个条件,且将所述水相的至少一部分在所述乙醛分离除去工序进行处理,

[0352] (b-i)水相中的乙醛浓度为28.1质量%以下,和/或,有机相中的乙醛浓度为24.8质量%以下;

[0353] (b-ii)分液时的温度为70℃以下;

[0354] (b-iii)水相中的乙酸甲酯浓度为12.0质量%以下,和/或,有机相中的乙酸甲酯浓度为47.6质量%以下,和/或,水相中的乙酸甲酯浓度与有机相中的乙酸甲酯浓度之和为59.6质量%以下;

[0355] (b-iv)乙醛分配率 $[\{\text{水相的乙醛浓度(质量\%)}\}/\{\text{有机相的乙醛浓度(质量\%)}\}]$ 为1.1以上;以及

[0356] (b-v)乙酸甲酯分配率 $[\{\text{水相的乙酸甲酯浓度(质量\%)}\}/\{\text{有机相的乙酸甲酯浓度(质量\%)}\}]$ 为0.25以上。

[0357] [3]上述[1]或[2]所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b-i)中,水相中的乙醛浓度为28.1质量%以下、并且、有机相中的乙醛浓度为24.8质量%以下。

[0358] [4]上述[1]~[3]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b-i)中,水相中的乙醛浓度为0.045~28.1质量%(优选0.098~10质量%、进一步优选0.098~3.0质量%、特别优选0.098~1.0质量%(例如0.15~0.9质量%))。

[0359] [5]上述[1]~[4]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b-i)中,有机相中的乙醛浓度为0.013~24.8质量%(优选0.030~2.0质量%、进一步优选0.030~0.50质量%、特别优选0.030~0.24质量%)。

[0360] [6]上述[1]~[5]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在满足所述(b-i)的情况下,供于所述分液的液体中的乙醛浓度为26.0质量%以下(例如0.026~26.0质量%、优



选0.057~10质量%、进一步优选0.057~3.0质量%、特别优选0.057~1.0质量% (例如0.057~0.42质量%)。

[0361] [7]上述[1]~[6]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b-ii)中,分液时的温度为-5℃~70℃(优选-5℃~60℃、更优选-5℃~51℃(例如、-5℃~45℃)、进一步优选-5℃~41℃(例如-5℃~31℃))。

[0362] [8]上述[1]~[7]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b-iii)中,水相中的乙酸甲酯浓度为12.0质量%以下、并且、有机相中的乙酸甲酯浓度为47.6质量%以下。

[0363] [9]上述[1]~[8]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b-iii)中,水相中的乙酸甲酯浓度为1.2~12.0质量%(优选2.0~12.0质量%、进一步优选5.0~12.0质量%(例如6.0~12.0质量%))。

[0364] [10]上述[1]~[9]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b-iii)中,有机相中的乙酸甲酯浓度为2.2~47.6质量%(优选5.0~42质量%、进一步优选8.0~35质量%(例如10.0~30质量%))。

[0365] [11]上述[1]~[10]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b-iii)中,水相中的乙酸甲酯浓度与有机相中的乙酸甲酯浓度之和为4.2~59.6质量%(优选6.0~54质量%、更优选8.0~54质量%、进一步优选10.0~54质量%、特别优选14.0~47质量%(例如16.0~42质量%))。

[0366] [12]上述[1]~[11]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在满足所述(b-iii)的情况下,供于所述分液的液体中的乙酸甲酯浓度为38.2质量%以下(例如2.0~38.2质量%、优选5.0~31质量%、更优选8.0~25质量%、进一步优选10.0~25质量%)。

[0367] [13]上述[1]~[12]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b-iv)中,乙醛分配率为1.1~8.0(优选1.5~6.0、进一步优选1.9~5.0)。

[0368] [14]上述[1]~[13]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b-v)中,乙酸甲酯分配率为0.26以上(例如0.26~0.65、优选0.28以上(例如0.28~0.60))。

[0369] [15]上述[1]~[14]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序至少同时满足所述(b-i)、(b-ii)以及(b-iii)。

[0370] [16]上述[1]~[15]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序至少同时满足所述(b-i)、(b-ii)、(b-iii)以及(b-iv)。

[0371] [17]上述[1]~[16]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序满足所述(b-i)、(b-ii)、(b-iii)、(b-iv)以及(b-v)中的全部条件。

[0372] [18]上述[1]所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序满足下述(b'-i)~(b'-v)中的至少一个条件,将所述有机相的至少一部分在所述乙醛分离除去工序进行处理,

[0373] (b'-i)水相中的乙醛浓度为0.045质量%以上,和/或,有机相中的乙醛浓度为0.013质量%以上;

[0374] (b'-ii)分液时的温度为-5℃以上;

[0375] (b'-iii)水相中的乙酸甲酯浓度为1.2质量%以上,和/或,有机相中的乙酸甲酯浓度为2.2质量%以上,和/或,水相中的乙酸甲酯浓度与有机相中的乙酸甲酯浓度之和为3.4质量%以上;

[0376] (b'-iv)乙醛分配率 $\left[ \frac{\text{水相的乙醛浓度(质量\%)}}{\text{有机相的乙醛浓度(质}} \right.$

量%}}]为4.1以下;以及

[0377] (b'-v) 乙酸甲酯分配率[ {水相的乙酸甲酯浓度(质量%)} / {有机相的乙酸甲酯浓度(质量%)} ]为0.8以下。

[0378] [19] 上述[18]所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b'-i)中,水相中的乙醛浓度为0.045质量%以上、并且有机相中的乙醛浓度为0.013质量%以上。

[0379] [20] 上述[18]或[19]所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b'-i)中,水相中的乙醛浓度为0.045~35质量%(优选0.15~10质量%、进一步优选0.2~2.0质量%)。

[0380] [21] 上述[18]~[20]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b'-i)中,有机相中的乙醛浓度为0.013~30质量%(优选0.05~5.0质量%、进一步优选0.1~1.0质量%)。

[0381] [22] 上述[18]~[21]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在满足所述(b'-i)的情况下,供于所述分液的液体中的乙醛浓度为0.026质量%以上(例如0.026~32质量%、优选0.10~8.0质量%、进一步优选0.15~1.8质量%)。

[0382] [23] 上述[18]~[22]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b'-ii)中,分液时的温度为0℃以上(例如0~90℃、优选10℃以上(例如10~90℃)、更优选10℃以上(例如10~90℃)、进一步优选20℃以上(例如25~90℃)、高于30℃的温度(例如超过30℃并且为90℃以下)、高于35℃的温度(例如超过35℃且为90℃以下)、高于40℃的温度(例如超过40℃且为90℃以下)、特别优选高于70℃的温度(例如超过70℃且为90℃以下)。

[0383] [24] 上述[18]~[23]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b'-iii)中,水相中的乙酸甲酯浓度为1.2质量%以上、并且有机相中的乙酸甲酯浓度为2.2质量%以上。

[0384] [25] 上述[18]~[24]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b'-iii)中,水相中的乙酸甲酯浓度为1.2~20质量%、优选2.5~18质量%、更优选4.0~15质量%、进一步优选6.0~13质量%、特别优选7.0~12质量%)。

[0385] [26] 上述[18]~[25]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b'-iii)中,有机相中的乙酸甲酯浓度为2.2~60质量%(优选5.8~48质量%、更优选8.0~40质量%、进一步优选10.0~30质量%、特别优选11.0~25质量%)。

[0386] [27] 上述[18]~[26]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b'-iii)中,水相中的乙酸甲酯浓度与有机相中的乙酸甲酯浓度的和为3.4~75质量%(优选8.3~60质量%(例如10.0~40质量%))、更优选15.0~50质量%、进一步优选25.0~53质量%)。

[0387] [28] 上述[18]~[27]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在满足所述(b'-iii)的情况下,供于所述分液的液体中的乙酸甲酯浓度为2.0~50质量%(优选5.0~38质量%、更优选8.0~35质量%、进一步优选10.0~32质量%、特别优选15~31质量%)。

[0388] [29] 上述[18]~[28]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b'-iv)中,乙醛分配率为3.35以下((例如0.6~3.35)、更优选3以下(0.7~3)、进一步优选2.8以下(例如0.8~2.8)、特别优选2.5以下(例如0.8~2.5)、尤其是2.3以下(例如0.9~2.3)、其中优选2.0以下(例如1.0~2.0))。

[0389] [30] 上述[18]~[29]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(b'-v)中,乙酸甲酯分配率为0.7以下((例如0.20~0.70)、更优选0.6以下(例如、0.20~0.60)、进一步

优选0.44以下(例如0.20~0.44)、特别优选低于0.25(例如0.20以上且低于0.25))。

[0390] [31]上述[18]~[30]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序至少同时满足所述(b'-i)、(b'-ii)以及(b'-iii)。

[0391] [32]上述[18]~[31]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序至少同时满足所述(b'-i)、(b'-ii)、(b'-iii)以及(b'-iv)。

[0392] [33]上述[18]~[32]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序满足所述(b'-i)、(b'-ii)、(b'-iii)、(b'-iv)以及(b'-v)中的全部条件。

[0393] [34]上述[1]~[33]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,所述分离工序具有:

[0394] 将在所述羰基化反应工序中得到的反应混合物在蒸发槽中分离为蒸气流和残液流的蒸发工序;和

[0395] 将所述蒸气流利用第1蒸馏塔分离为富集选自碘甲烷及乙醛中的至少一种低沸成分的第1塔顶流、和富集乙酸的第1乙酸流,并且使所述第1塔顶流冷凝、分液而得到水相和有机相的脱低沸工序。

[0396] [35]上述[34]所述的乙酸的制备方法,其中,所述分离工序还包括:将所述第1乙酸流利用第2蒸馏塔分离为富集水的第2塔顶流、和与第1乙酸流相比乙酸更富集的第2乙酸流的脱水工序。

[0397] [36]上述[35]所述的乙酸的制备方法,其中,将第2蒸馏塔的回流比控制为0.1以上(特别是0.3以上、例如0.32以上、优选、0.35以上、更优选0.4以上、进一步优选1以上、特别优选2以上)。

[0398] [37]上述[36]所述的乙酸的制备方法,其中,第2蒸馏塔的回流比的上限为3000(优选1000、更优选100、进一步优选10左右)。

[0399] [38]上述[35]~[37]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的巴豆醛浓度为2.0质量ppm以下(优选1.8质量ppm以下、更优选1.5质量ppm以下、进一步优选1.2质量ppm以下、特别优选0.7质量ppm以下、尤其是0.5质量ppm以下)。

[0400] [39]上述[35]~[38]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度为3.0质量ppm以下(优选1.8质量ppm以下、更优选1.5质量ppm以下、进一步优选1.2质量ppm以下、特别优选0.7质量ppm以下、尤其是0.5质量ppm以下)。

[0401] [40]上述[35]~[39]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的巴豆醛浓度 $C_{CR}$ (质量ppm)与2-乙基巴豆醛浓度 $C_{ECR}$ (质量ppm)的比( $C_{CR}/C_{ECR}$ )为50以下(优选、35以下、更优选25以下、进一步优选20以下、特别优选15以下)。

[0402] [41]上述[35]~[40]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的乙酸丁酯浓度为15质量ppm以下(优选12质量ppm以下、更优选10质量ppm以下、进一步优选8质量ppm以下)。

[0403] [42]上述[35]~[41]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的巴豆醛浓度 $C_{CR}$ (质量ppm)与乙酸丁酯浓度 $C_{BA}$ (质量ppm)的比( $C_{CR}/C_{BA}$ )为2.0以下(优选1.5以下、更优选1.0以下、进一步优选0.6以下)。

[0404] [43]上述[1]~[42]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,催化体系还含有离子性碘化物。

[0405] [44]上述[1]~[43]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,将从所述水相和/或

所述有机相的至少一部分中分离除去乙醛后的残液的至少一部分,再循环至反应槽。

[0406] [45]上述[1]~[44]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,反应槽的氢分压为例如0.001MPa(绝对压力)以上(优选、0.005MPa以上、更优选0.01MPa(绝对压力)以上[例如0.015MPa以上]、进一步优选0.02MPa(绝对压力)以上、特别优选0.04MPa(绝对压力)以上、尤其是0.06MPa(绝对压力)以上[例如0.07MPa(绝对压力)以上])。

[0407] [46]上述[1]~[45]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,反应槽的反应混合液中的乙醛浓度为500质量ppm以下(优选450质量ppm以下、更优选400质量ppm以下、进一步优选350质量ppm以下、特别优选300质量ppm以下、尤其是250质量ppm以下)。

[0408] [47]上述[35]~[46]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流中的巴豆醛浓度为0.98质量ppm以下(优选0.80质量ppm以下、更优选0.50质量ppm以下、进一步优选0.30质量ppm以下)和/或2-乙基巴豆醛浓度为1.0质量ppm以下(优选0.50质量ppm以下、更优选0.30质量ppm以下、进一步优选0.20质量ppm以下)和/或乙酸丁酯浓度为15质量ppm以下(优选10质量ppm以下、更优选8质量ppm以下、进一步优选5质量ppm以下、特别优选3质量ppm以下)。

[0409] [48]上述[35]~[47]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,第2乙酸流的高锰酸钾试验值超过50分钟(优选60分钟以上、更优选100分钟以上、进一步优选120分钟以上、特别优选180分钟以上、尤其是240分钟以上、其中优选360分钟以上)。

[0410] [49]上述[34]~[48]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,供给于第1蒸馏塔的所述蒸气流中的巴豆醛浓度为0~5.0质量ppm(优选0.01~4.0质量ppm、更优选0.1~3.0质量ppm、进一步优选0.2~2.0质量ppm)和/或2-乙基巴豆醛浓度为0~3.0质量ppm(优选0.01~2.5质量ppm、更优选0.02~2.0质量ppm、进一步优选0.03~0.8质量ppm)和/或乙酸丁酯浓度为0.1~13.0质量ppm(优选0.2~12.0质量ppm、更优选0.3~9.0质量ppm)。

[0411] [50]上述[1]~[49]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,第1乙酸流中的巴豆醛浓度为1.3质量ppm以下(优选1.0质量ppm以下、更优选0.85质量ppm以下、进一步优选0.5质量ppm以下、特别优选0.25质量ppm以下)和/或2-乙基巴豆醛浓度为1.0质量ppm以下(优选0.50质量ppm以下)和/或乙酸丁酯浓度为15质量ppm以下(优选10质量ppm以下、更优选8质量ppm以下、进一步优选5质量ppm以下、特别优选3质量ppm以下)。

[0412] [51]上述[1]~[50]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,所述脱巴豆醛工序中的蒸馏塔进料液中的巴豆醛浓度为0.01~50质量ppm(优选0.1~50质量ppm、更优选0.3~30质量ppm、进一步优选0.5~10质量ppm、特别优选0.8~7.0质量ppm、尤其是1.0~5.0质量ppm)。

[0413] [52]上述[1]~[51]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述脱巴豆醛工序中,以满足所述(a-i)~(a-iii)中的全部条件的方式操作蒸馏塔。

[0414] [53]上述[1]~[52]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述脱巴豆醛工序中,以间歇处理进行蒸馏。

[0415] [54]上述[1]~[53]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,相对于供给于第1蒸馏塔的蒸气流100质量份,脱巴豆醛工序中的蒸馏塔的处理量为0.0001~50质量份(优选0.001~30质量份、更优选0.01~10质量份、进一步优选0.1~5质量份)。

[0416] [55]上述[1]~[54]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,将脱巴豆醛工序中的

蒸馏塔的塔顶冷凝液再循环至所述水相和/或有机相和/或反应槽。

[0417] [56]上述[1]~[55]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,关于第1蒸馏塔的回流比,该第1蒸馏塔中仅使水相回流时将水相的回流比设为3以上(优选5以上、更优选8以上、进一步优选12以上)。

[0418] [57]上述[1]~[56]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,关于第1蒸馏塔的回流比,该第1蒸馏塔中仅使有机相回流时将有机相的回流比设为1.5以上(优选2以上、更优选4以上、进一步优选5以上)。

[0419] [58][1]~[57]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,关于第1蒸馏塔的回流比,该第1蒸馏塔中使水相及有机相均回流时将水相及有机相的总的回流比设为2.3以上(优选3.5以上、更优选6以上、进一步优选8.5以上)。

[0420] [59]上述[1]~[58]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,第1蒸馏塔的回流比的上限为3000(优选1000、更优选100、进一步优选30)。

[0421] [60]上述[1]~[59]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(a-i)中,将蒸馏塔的回流比设为0.05以上(优选0.5以上、更优选5以上、进一步优选20以上、特别优选30以上)。

[0422] [61]上述[1]~[60]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(a-i)中,蒸馏塔的回流比的上限为1000。

[0423] [62]上述[1]~[61]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(a-ii)中,使蒸馏塔的馏出液中的巴豆醛浓度(质量ppm)与进料液中的巴豆醛浓度(质量ppm)的比(前者/后者)为0.95以下(优选0.80以下、更优选0.70以下、进一步优选0.60以下、特别优选0.50以下、尤其是0.30以下、其中优选0.20以下)。

[0424] [63]上述[1]~[62]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(a-iii)中,使蒸馏塔的塔釜残液中的巴豆醛浓度(质量ppm)与进料液中的巴豆醛浓度(质量ppm)的比(前者/后者)为1.2以上(优选1.5以上、更优选2.0以上、进一步优选3.0以上、特别优选4.0以上、尤其是5.0以上、其中优选10以上、其中优选20以上)。

[0425] [64]上述[1]~[63]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,将巴豆醛浓缩至脱巴豆醛工序中的蒸馏塔的塔底,与乙酸一起作为塔釜残液排出至体系外。

[0426] [65]上述[1]~[64]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,反应槽中的氢分压的上限为0.5MPa(绝对压力)(优选0.2MPa(绝对压力))。

[0427] [66]上述[1]~[65]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在脱巴豆醛工序中,在以连续式进行蒸馏时向蒸馏塔进料供给液的进料位置为蒸馏塔的高度方向的自上方起向下20%~80%(2/10~8/10)。

[0428] [67]上述[1]~[66]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在脱巴豆醛工序中,将蒸馏塔的塔顶蒸气的冷凝液的至少一部分回流至蒸馏塔,将所述冷凝液的至少其他一部分作为馏出液而提取,再循环至所述水相和/或有机相和/或反应槽。

[0429] [68]上述[1]~[67]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在脱巴豆醛工序中,从蒸馏塔的塔底提取含有巴豆醛的塔釜残液。

[0430] [69]上述[1]~[68]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,反应槽的反应混合液中的巴豆醛浓度为5质量ppm以下(优选3质量ppm以下、更优选2质量ppm以下)。

[0431] [70]上述[1]~[69]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,反应槽的反应混合液中的2-乙基巴豆醛浓度为5质量ppm以下(优选3质量ppm以下、更优选2质量ppm以下)。

[0432] [71]上述[1]~[70]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,反应槽的反应混合液中的乙酸丁酯浓度为0.1~15质量ppm(优选1~12质量ppm、更优选2~9质量ppm)。

[0433] [72]上述[34]~[71]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,蒸气流中的巴豆醛浓度为0~5质量ppm(优选0.1~3质量ppm、更优选0.2~2质量ppm)。

[0434] [73]上述[34]~[72]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,蒸气流中的2-乙基巴豆醛浓度为0~3质量ppm(优选0.02~2质量ppm、更优选0.03~0.8质量ppm)。

[0435] [74]上述[34]~[73]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,蒸气流中的乙酸丁酯浓度为0.1~13质量ppm(优选0.2~12质量ppm、更优选0.3~9质量ppm)。

[0436] [75]上述[1]~[74]中任一项所述的乙酸的制备方法,其还包括:将来自工艺的废气用至少含有乙酸的吸收溶剂进行吸收处理而分离成富集一氧化碳的料流和富集乙酸的料流的洗涤工序。

[0437] 工业实用性

[0438] 本发明的乙酸的制备方法可以作为利用甲醇法羰基化工艺(甲醇法乙酸工艺)的乙酸的工业制备方法加以利用。

[0439] 符号说明

[0440] 1 反应槽

[0441] 2 蒸发槽

[0442] 3、5、6、10 蒸馏塔

[0443] 4 倾析器

[0444] 7 离子交换树脂塔

[0445] 8 洗涤系统

[0446] 9 乙醛分离除去系统

[0447] 16 反应混合物供给线路

[0448] 17 蒸气流排出线路

[0449] 18、19 残液流再循环线路

[0450] 54 含一氧化碳气体导入线路

[0451] 55、56 氢氧化钾导入线路

[0452] 57 催化剂循环泵

[0453] 91 蒸馏塔(第1脱乙醛塔)

[0454] 92 萃取塔

[0455] 93 蒸馏塔(第2脱乙醛塔)

[0456] 94 蒸馏塔(萃取蒸馏塔)

[0457] 95 倾析器

[0458] 96 倾析器

[0459] 97 蒸馏塔(脱乙醛塔)

[0460] 98 蒸馏塔(萃取蒸馏塔)

[0461] 99 倾析器

[0462] 200 烟囱式塔盘

[0463] 300 液液平衡测定装置

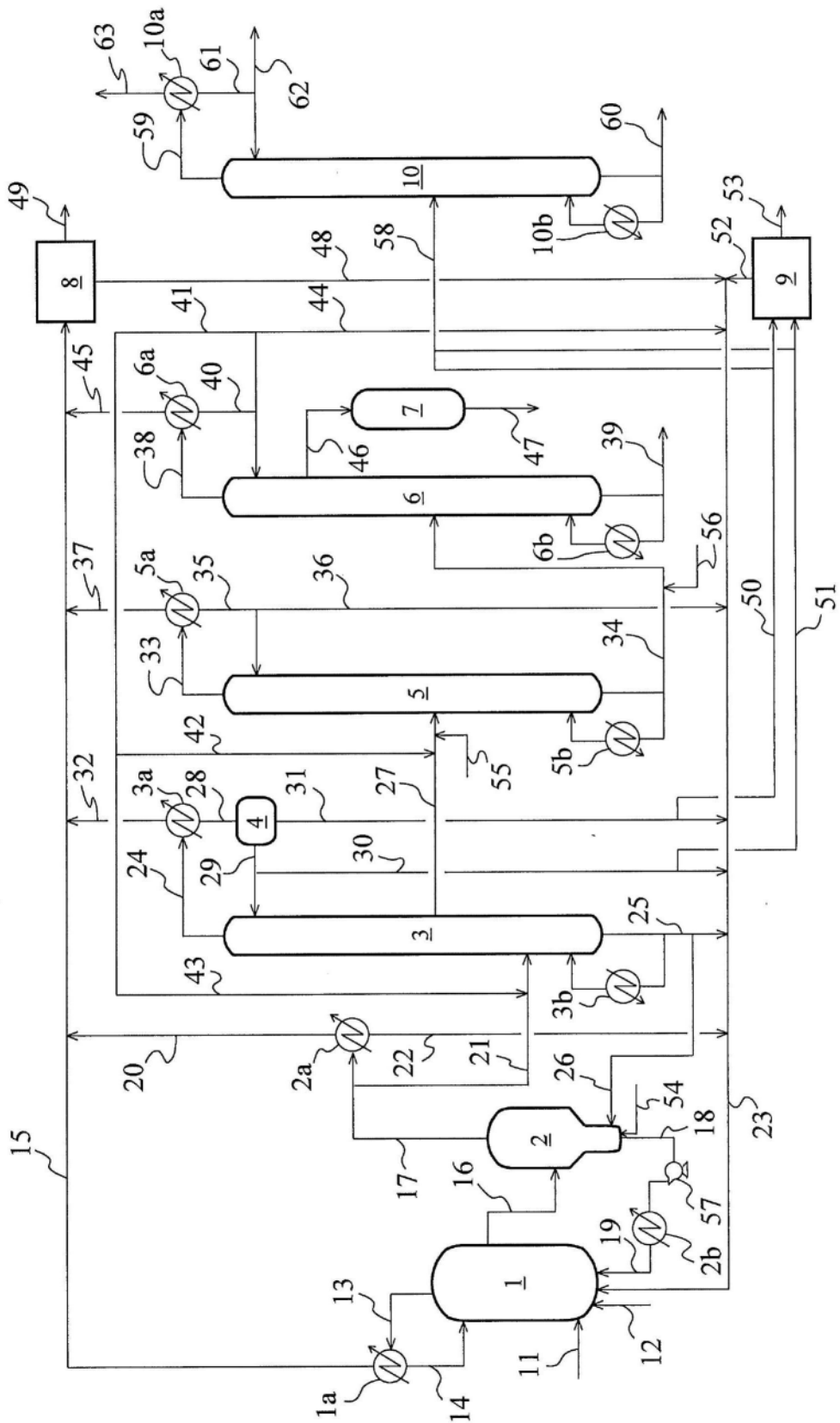


图1



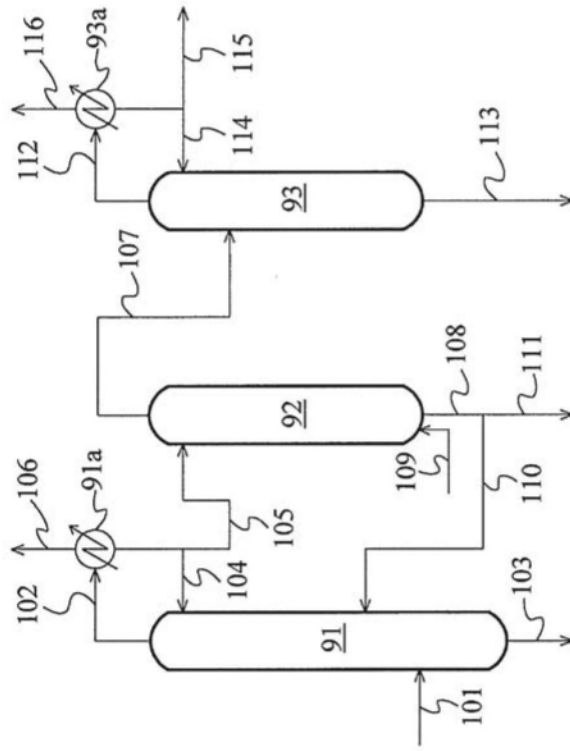


图2

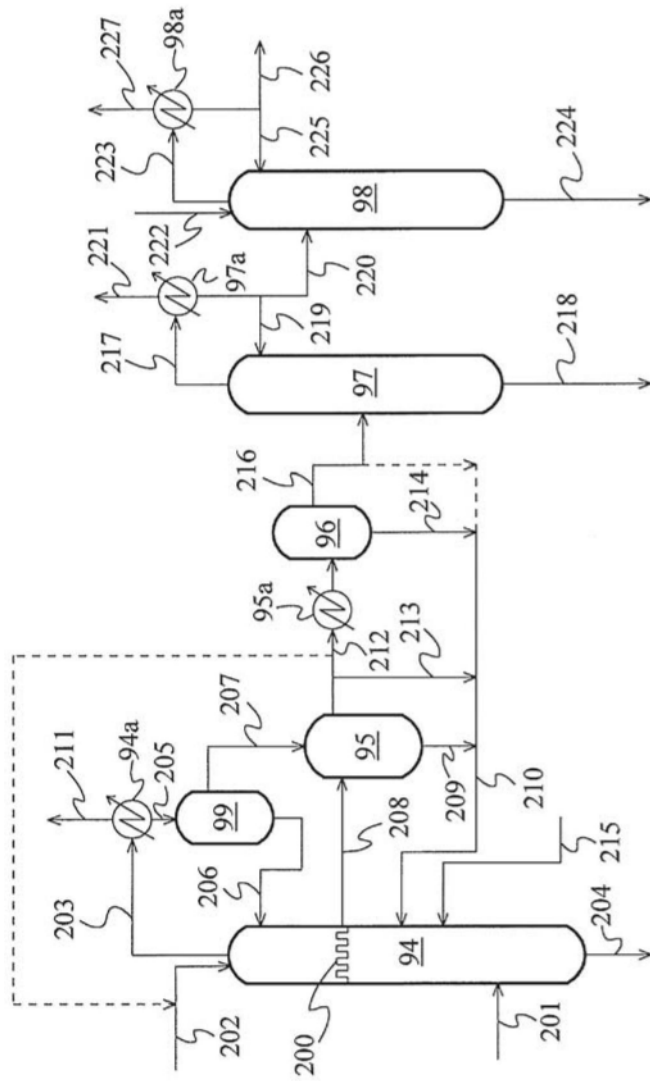


图3

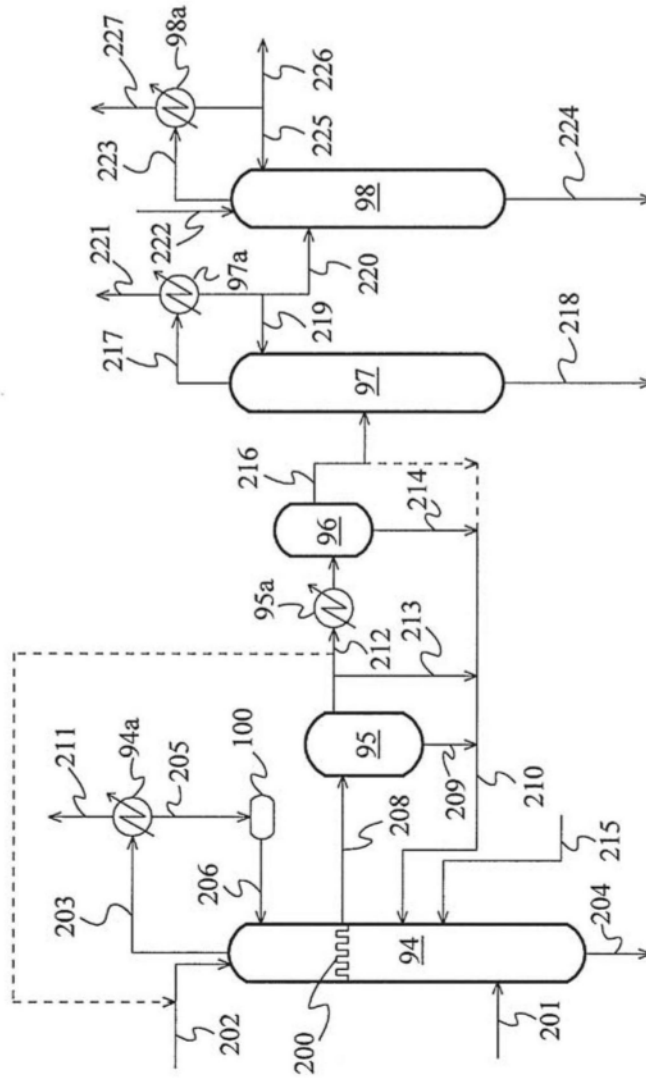


图4

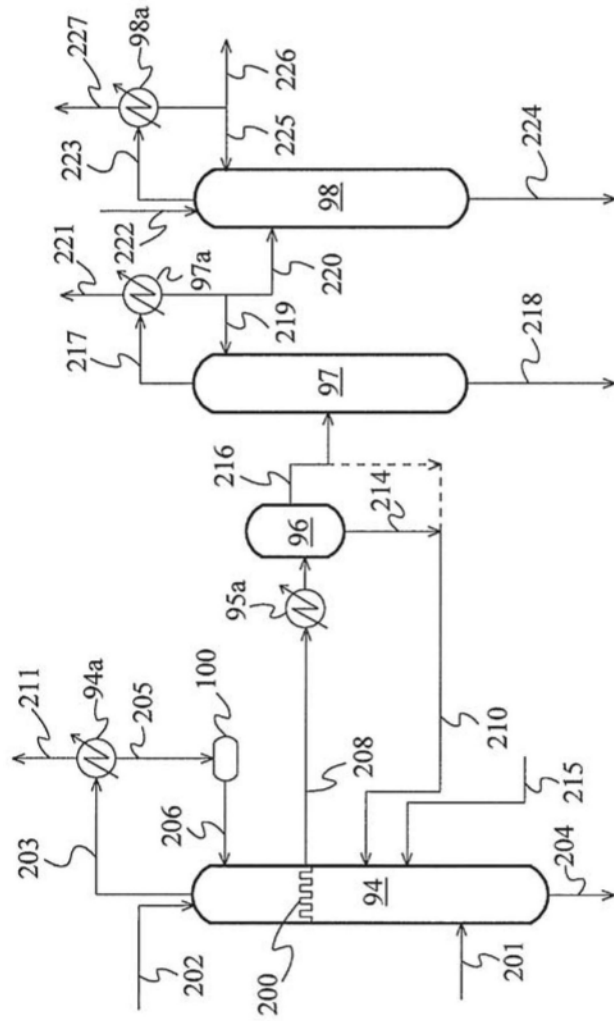


图5

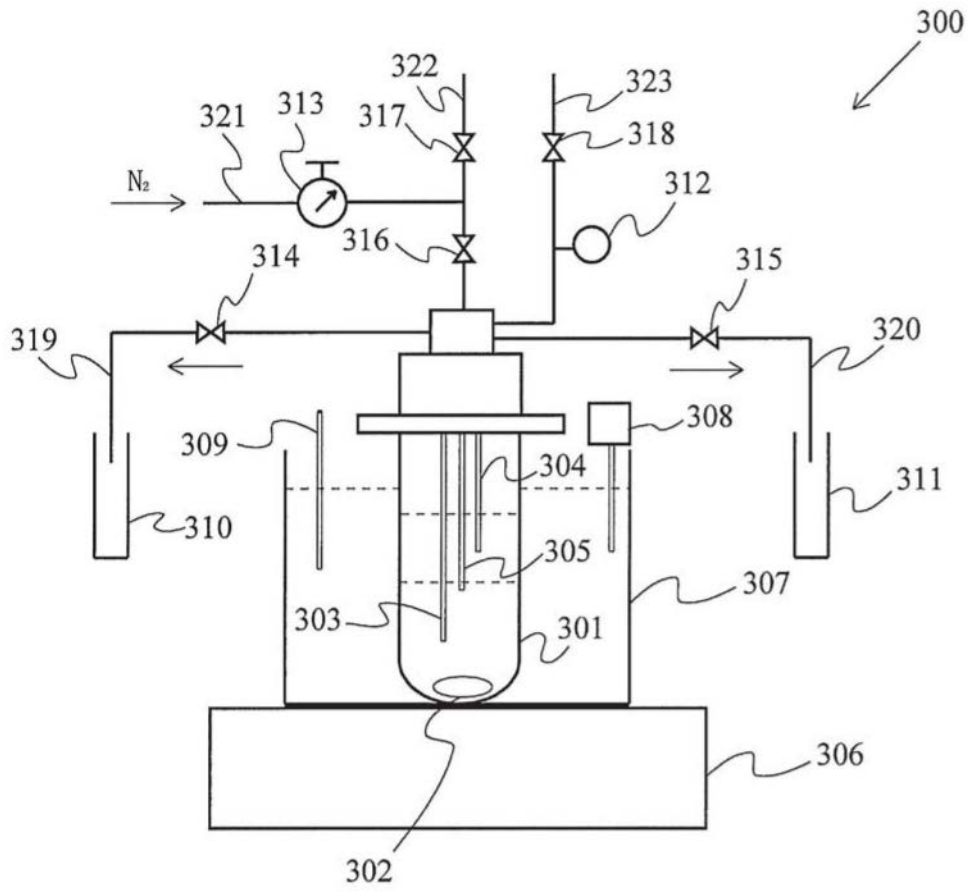


图6