

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5873101号  
(P5873101)

(45) 発行日 平成28年3月1日(2016.3.1)

(24) 登録日 平成28年1月22日(2016.1.22)

(51) Int. Cl.	F 1	
<b>C07C 51/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 51/12
<b>C07C 53/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 53/08
<b>C07C 51/42</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 51/42
<b>C07B 61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C07B 61/00 300

請求項の数 12 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2013-540038 (P2013-540038)	(73) 特許権者	512225379
(86) (22) 出願日	平成23年11月18日 (2011.11.18)		セラニーズ・インターナショナル・コーポレーション
(65) 公表番号	特表2014-504278 (P2014-504278A)		アメリカ合衆国 テキサス州 75039
(43) 公表日	平成26年2月20日 (2014.2.20)		,アーヴィング,ダブリュー.ラス コリナス プールバード 222, スウィート 900エヌ
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/061316	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開番号	W02012/068429		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開日	平成24年5月24日 (2012.5.24)	(74) 代理人	100075270
審査請求日	平成26年11月18日 (2014.11.18)		弁理士 小林 泰
(31) 優先権主張番号	12/950,520	(74) 代理人	100101373
(32) 優先日	平成22年11月19日 (2010.11.19)		弁理士 竹内 茂雄
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100118902
早期審査対象出願			弁理士 山本 修
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 増加した製造速度での酢酸の製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

反応媒体を含む反応器内において、一酸化炭素を少なくとも1種類の反応物質と反応させて酢酸を含む反応生成物を生成させ、ここで、該少なくとも1種類の反応物質は、メタノール、酢酸メチル、ギ酸メチル、ジメチルエーテル、及びこれらの混合物からなる群から選択され、該反応媒体は、水、ハロゲン促進剤、及び触媒を含み；

フラッシュャー内において、該反応生成物を分離して粗生成物流及び液体再循環流を生成させ；

軽質留分カラム内において、該粗生成物流を精製して精製した生成物流を生成させ；

第1の乾燥カラム内において、該精製した生成物流の第1の部分を乾燥し；そして

第2の乾燥カラム内において、該精製した生成物流の第2の部分を乾燥する；

工程を含む、酢酸を製造するカルボニル化方法であって、該第2の乾燥カラム内において該精製した生成物流の該第2の部分の乾燥を推進するのに必要なエネルギーの一部が、該反応から熱を取り出すことによって生成する水蒸気により与えられ、該第2の乾燥カラムが、該第1の乾燥カラムの底部温度よりも低い底部温度を有し、該第1の乾燥カラムの圧力よりも低い圧力を有する方法。

【請求項2】

該水蒸気の少なくとも一部を該第2の乾燥カラムのリボイラーに送る、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

該第 1 の乾燥カラムからの 1 以上の蒸気流を該第 2 の乾燥カラムに送ることを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

該第 2 の乾燥カラムの底部温度が、125 ~ 175 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

該第 2 の乾燥カラムの圧力が、1 bar (絶対圧) ~ 5 bar (絶対圧) である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

該反応器を 190 ~ 225 の上昇させた反応温度で運転する、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 7】

反応媒体を含む反応器内において、一酸化炭素を少なくとも 1 種類の反応物質と反応させて酢酸を含む反応生成物を生成させ、ここで該少なくとも 1 種類の反応物質は、メタノール、酢酸メチル、ギ酸メチル、ジメチルエーテル、及びこれらの混合物からなる群から選択され、該反応媒体は、水、ハロゲン促進剤、及び触媒を含み；

フラッシャー内において、該反応生成物を分離して粗生成物流及び液体再循環流を生成させ；

1 以上の蒸留カラム内において、該粗生成物流を蒸留して酢酸生成物流を生成させ、ここで該 1 以上の蒸留カラムは第 1 の乾燥カラム及び第 2 の乾燥カラムを含み；

20

熱伝達システム内において、該反応生成物を生成する反応の熱から水蒸気を生成させ；そして

該水蒸気の一部を該第 2 の乾燥カラムに送り、ここで、該水蒸気が該第 2 の乾燥カラム内での分離を推進するのに必要なエネルギーの一部を与える；

工程を含む、酢酸製造プロセスにおいて反応温度を制御する方法であって、該第 2 の乾燥カラムが、該第 1 の乾燥カラムの底部温度よりも低い底部温度を有し、該第 1 の乾燥カラムの圧力よりも低い圧力を有する方法。

【請求項 8】

該水蒸気の一部を該第 2 の乾燥カラムのリボイラーに送る、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

該水蒸気の一部を該第 1 の乾燥カラムのリボイラーに送る、請求項 7 に記載の方法。

30

【請求項 10】

該第 2 の乾燥カラムの底部温度が、125 ~ 175 である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】

該第 2 の乾燥カラムの圧力が、1 bar (絶対圧) ~ 5 bar (絶対圧) である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

該反応器を 190 ~ 225 の上昇させた反応温度で運転する、請求項 7 に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[0001]本出願は、2010年11月19日出願の米国出願12,950,520(その全ての内容及び開示事項を参照として本明細書中に包含する)に対する優先権を主張する。

【0002】

[0002]本発明は、一酸化炭素から酢酸を製造する方法、特に第 1 及び第 2 の乾燥カラムを含む改良された方法に関する。本発明はまた、反応の熱から水蒸気を生成させる方法にも関する。

50

## 【背景技術】

## 【0003】

[0003]酢酸を合成するための広範囲に用いられて成功している商業的プロセスは、一酸化炭素によるメタノールの接触カルボニル化を含む。触媒反応は、ロジウム及び/又はイリジウム、並びにハロゲン促進剤、通常はヨウ化メチルを含む。反応は、その中に触媒を溶解させた液体反応媒体を通して一酸化炭素を連続的にバブリングすることによって行う。反応媒体は、酢酸メチル、水、ヨウ化メチル、及び触媒も含む。メタノールをカルボニル化するための従来の商業的プロセスとしては、米国特許3,769,329、5,001,259、5,026,908、及び5,144,068（これらの全ての内容及び開示事項を参照として本明細書中に包含する）に記載されているものが挙げられる。他の従来のメタノールカルボニル化プロセスとしては、Jones, J.H. (2002), "The Cativa Process for the Manufacture of Acetic Acid", Platinum Metals Review, 44 (3): 94-105（この全ての内容及び開示事項を参照として本明細書中に包含する）において議論されているCativa（商標）プロセスが挙げられる。

10

## 【0004】

[0004]酢酸の製造においては、システムの能力に関して幾つかの制限がある可能性がある。一つのかかる制限は、反応からの熱の除去である。メタノールカルボニル化は発熱反応であり、効率的な製造速度を維持するためには熱を調節することが必要である。従来のシステムは、フラッシャーを用いて反応の熱の約半分を除去している。また、米国特許5,364,963においては、間接熱交換によってカルボニル化生成物の一部を冷却することが記載されている。製造が増加すると、除去することが必要な熱も増加する。フラッシャーによって熱の増加を除去することはより効率的でない可能性があり、酢酸の全体的な製造が減少する可能性がある。

20

## 【0005】

[0005]また、反応の熱は回収することもできる。米国特許6,175,039においては、ポンプア라운드流によって加熱される蒸気ボイラーを用いることによって、高い発熱性のプロセスから反応の熱を除去することが開示されている。反応からの熱はまた、他のシステムに送ることもできる。米国特許6,114,576においては、カルボン酸生成物の回収において反応の発熱を高い効率で用いる、固体触媒粒子の存在下でカルボン酸を製造する方法が開示されている。このプロセスは、水蒸気のような更なる熱伝達流体の必要なしに、他の流れに反応の熱を移す間接熱交換を用いている。米国特許7,465,823においては、酢酸の製造中に生成した熱の一部を、酢酸ビニル製造及び/又は精製プロセス及びシステムに送って、酢酸ビニル生成物の製造及び/又は精製を促進させるプロセス及びシステムが開示されている。

30

## 【0006】

[0006]製造速度を増加させることにおいても、精製システムに関する能力の制限が存在する可能性がある。商業的な精製システムにおいて能力を拡大することは、蒸留カラムの寸法を増加させることが必要である。より大きい蒸留カラムはまた、能力を拡大するために、カラム、配管、基礎、及びユーティリティの再構成が必要な可能性がある。能力を増加させることに関連する停止時間によって、より大きい能力の蒸留カラムに対するこれらの改造が経済的に魅力のないものになる。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献1】米国特許3,769,329

【特許文献2】米国特許5,001,259

【特許文献3】米国特許5,026,908

【特許文献4】米国特許5,144,068

【特許文献5】米国特許5,364,963

【特許文献6】米国特許6,175,039

50

【特許文献7】米国特許6,114,576

【特許文献8】米国特許7,465,823

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Jones, J.H. (2002), "The Cativa Process for the Manufacture of Acetic Acid", Platinum Metals Review, 44 (3): 94-105

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

[0007]当業者によって認識されるように、酢酸の製造のための既存のプロセスに対して改良を行う動機付けが常に存在する。本発明は幾つかのかかる改良を与える。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

[0008]第1の態様においては、本発明は、反応媒体を含む反応器内において、一酸化炭素を少なくとも1種類の反応物質と反応させて酢酸を含む反応生成物を生成させ、ここで、少なくとも1種類の反応物質は、メタノール、酢酸メチル、ギ酸メチル、ジメチルエーテル、及びこれらの混合物からなる群から選択され、反応媒体は、水、ハロゲン促進剤、及び触媒を含み；フラッシュ内において、反応生成物を分離して粗生成物流及び液体再循環流を生成させ；軽質留分カラム内において、粗生成物流を精製して精製した生成物流を生成させ；第1の乾燥カラム内において、精製した生成物流の第1の部分を乾燥し；そして、第2の乾燥カラム内において、精製した生成物流の第2の部分を乾燥する；工程を含む、酢酸を製造するカルボニル化方法に関する。

20

【0011】

[0009]第2の態様においては、本発明は、反応媒体を含む反応器内において、一酸化炭素を少なくとも1種類の反応物質と反応させて酢酸を含む反応生成物を生成させ、ここで、少なくとも1種類の反応物質は、メタノール、酢酸メチル、ギ酸メチル、ジメチルエーテル、及びこれらの混合物からなる群から選択され、反応媒体は、水、ハロゲン促進剤、及び触媒を含み；フラッシュ内において、反応生成物を分離して粗生成物流及び液体再循環流を生成させ；軽質留分カラム内において、粗生成物流を精製して精製した生成物流を生成させ；第1の乾燥カラム内において、精製した生成物流の第1の部分を乾燥し；そして、第2の乾燥カラム内において、精製した生成物流の第2の部分を乾燥する；工程を含み；熱伝達システム内において、反応生成物を生成する反応からの熱から水蒸気を生成させ；そして、水蒸気の少なくとも一部を第2の乾燥カラムに送り、ここで水蒸気によって第2の乾燥カラム内での分離を推進するのに必要なエネルギーの一部を与える；ことを更に含む、酢酸を製造するカルボニル化方法に関する。

30

【0012】

[0010]第3の態様においては、本発明は、反応媒体を含む反応器内において、一酸化炭素を少なくとも1種類の反応物質と反応させて酢酸を含む反応生成物を生成させ、ここで少なくとも1種類の反応物質は、メタノール、酢酸メチル、ギ酸メチル、ジメチルエーテル、及びこれらの混合物からなる群から選択され、反応媒体は、水、ハロゲン促進剤、及び触媒を含み；フラッシュ内において、反応生成物を分離して粗生成物流及び液体再循環流を生成させ；1以上の蒸留カラム内において、粗生成物流を蒸留して酢酸生成物流を生成させ；そして、熱伝達システム内において、反応生成物を生成する反応の熱から水蒸気を生成させる；工程を含む、酢酸製造プロセスにおいて反応温度を制御する方法に関する。

40

【0013】

[0011]第4の態様においては、本発明は、反応媒体を含む反応器内において、一酸化炭素を少なくとも1種類の反応物質と反応させて酢酸を含む反応生成物を生成させ、ここで少なくとも1種類の反応物質は、メタノール、酢酸メチル、ギ酸メチル、ジメチルエーテル、及びこれらの混合物からなる群から選択され、反応媒体は、水、ハロゲン促進剤、及

50

び触媒を含み；フラッシュャー内において、反応生成物を分離して粗生成物流及び液体再循環流を生成させ；1以上の蒸留カラム内において、粗生成物流を蒸留して酢酸生成物流を生成させ；そして、熱伝達システム内において、反応生成物を生成する反応の熱から水蒸気を生成させる；工程を含み；水蒸気の一部を1以上の蒸留カラムに送り、ここで、水蒸気によって1以上の蒸留カラム内での分離を推進するのに必要なエネルギーの一部を与える；ことを更に含む、酢酸製造プロセスにおいて反応温度を制御する方法に関する。

【0014】

これらに限定されるものではないが、本発明は以下の態様の発明を包含する。

[1] 反応媒体を含む反応器内において、一酸化炭素を少なくとも1種類の反応物質と反応させて酢酸を含む反応生成物を生成させ、ここで、少なくとも1種類の反応物質は、メタノール、酢酸メチル、ギ酸メチル、ジメチルエーテル、及びこれらの混合物からなる群から選択され、反応媒体は、水、ハロゲン促進剤、及び触媒を含み；

10

フラッシュャー内において、反応生成物を分離して粗生成物流及び液体再循環流を生成させ；

軽質留分カラム内において、粗生成物流を精製して精製した生成物流を生成させ；

第1の乾燥カラム内において、精製した生成物流の第1の部分を乾燥し；そして

第2の乾燥カラム内において、精製した生成物流の第2の部分を乾燥する；

工程を含む、酢酸を製造するカルボニル化方法。

[2] 熱伝達システム内において、反応生成物を生成する反応からの熱から水蒸気を生成させ；そして

20

水蒸気の一部を第2の乾燥カラムに送り、ここで水蒸気によって第2の乾燥カラム内での分離を推進するのに必要なエネルギーの一部を与える；

ことを更に含む、[1]に記載の方法。

[3] 水蒸気の一部を第2の乾燥カラムのリボイラーに送る、[2]に記載の方法。

[4] 熱伝達システムが1以上の熱交換器を更に含む、[2]に記載の方法。

[5] 第1の乾燥カラムからの1以上の蒸気流を第2の乾燥カラムに送ることを更に含む、[1]に記載の方法。

[6] 第2の乾燥カラムが、第1の乾燥カラムの底部温度よりも低い好ましくは125 ~ 175 の底部温度を有する、[1]に記載の方法。

30

[7] 第2の乾燥カラムが、第1の乾燥カラムの圧力よりも低い好ましくは1 bar (絶対圧) ~ 5 bar (絶対圧)の圧力を有する、[1]に記載の方法。

[8] 反応器を約190 ~ 約225 の上昇させた反応温度で運転する、[1]に記載の方法。

[9] 反応媒体を含む反応器内において、一酸化炭素を少なくとも1種類の反応物質と反応させて酢酸を含む反応生成物を生成させ、ここで少なくとも1種類の反応物質は、メタノール、酢酸メチル、ギ酸メチル、ジメチルエーテル、及びこれらの混合物からなる群から選択され、反応媒体は、水、ハロゲン促進剤、及び触媒を含み；

フラッシュャー内において、反応生成物を分離して粗生成物流及び液体再循環流を生成させ；

40

1以上の蒸留カラム内において、粗生成物流を蒸留して酢酸生成物流を生成させ；そして

熱伝達システム内において、反応生成物を生成する反応の熱から水蒸気を生成させ；水蒸気の一部を1以上の蒸留カラムに送り、ここで、水蒸気によって1以上の蒸留カラム内での分離を推進するのに必要なエネルギーの一部を与える；

工程を含む、酢酸製造プロセスにおいて反応温度を制御する方法。

[10] 1以上の蒸留カラムが第1の乾燥カラム及び第2の乾燥カラムを含む、[9]に記載の方法。

[11] 水蒸気の一部を第1の乾燥カラム及び/又は第2の乾燥カラムのリボイラーに送る、[10]に記載の方法。

50

[ 1 2 ] 第 2 の乾燥カラムが、第 1 の乾燥カラムの底部温度よりも低い好ましくは 1 2 5 ~ 1 7 5 の底部温度を有する、[ 1 0 ] に記載の方法。

[ 1 3 ] 第 2 の乾燥カラムが、第 1 の乾燥カラムの圧力よりも低い好ましくは 1 b a r ( 絶対圧 ) ~ 5 b a r ( 絶対圧 ) の圧力を有する、[ 1 0 ] に記載の方法。

[ 1 4 ] 反応器を約 1 9 0 ~ 約 2 2 5 の上昇させた反応温度で運転する、[ 9 ] に記載の方法。

[0012] 下記において、添付の図面を参照して本発明を詳細に説明する。ここで、同様の数字は同様の構成要素を示す。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【図 1】[0013] 図 1 は、本発明の一態様による反応熱から水蒸気を生成させるためのカルボニル化セクションを示す。

【図 2】[0014] 図 2 は、本発明の一態様による複数の乾燥カラムを有するカルボニル化システムを示す。

【図 3】[0015] 図 3 は、本発明の一態様による複数の乾燥カラム及び内部熱統合を有するカルボニル化システムを示す。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

[0016] 本発明は、概して酢酸製造及び酢酸製造における増進に関する。製造を増加させる結果として、反応からの更なる熱及びより多い精製する粗生成物が存在する可能性がある。一態様においては、本発明は、熱伝達システム内においてカルボニル化プロセスから水蒸気を生成させることに関する。他の態様においては、本発明は、軽質留分カラムから排出される酢酸を精製するために複数の並行のカラムを用いることに関する。好ましい態様においては、酢酸製造から生成する水蒸気を複数の並行のカラムの少なくとも 1 つに送って、その中で分離を推進させることができる。好ましくは、生成する水蒸気を、より低い底部温度で運転する並行のカラムに送ることができる。本発明の幾つかの態様は、増加した酢酸の製造速度で効率を向上させるプロセスを提供する。有利なことに、本発明の幾つかの態様は、精製プロセスにおける能力の制限を軽減することができる。

【 0 0 1 7 】

[0017] メタノールのカルボニル化或いはエチレン及びノ又はエタンの接触酸化によって製造される酢酸は発熱性である。従来は、酢酸の製造において生成する反応の相当割合は消散させており、このために生成したエネルギーを失っている。一態様において、本発明の熱伝達システムは、酢酸製造からのエネルギーを水蒸気の形態で回収する。熱伝達システムは、1 ~ 1 5 b a r g、例えば 2 ~ 1 4 b a r g、又は 3 ~ 1 4 b a r g の圧力を有する水蒸気を生成させることができる。好ましくは、熱伝達システムによって生成する水蒸気は、5 b a r g より大きく、例えば 7 b a r g より大きい圧力を有する変化する品質の水蒸気である。低品質の水蒸気も生成する可能性があるが、熱伝達システムは変化する品質の水蒸気を生成することが好ましい。生成した水蒸気は、全部又は一部を、酢酸ビニル製造のような 1 以上の工業化学製造ユニットに送るか、或いは酢酸を精製するために用いる 1 以上の蒸留カラムのリボイラーに供給することができる。

【 0 0 1 8 】

[0018] 一態様においては、酢酸の製造は、複数のカラムを用いて軽質留分カラムから排出される酢酸側流を精製することによって増加させることができる。特に、複数の乾燥カラムを並行で用いることができる。他の態様においては、水蒸気を生成することができるポンプアラウンドループを用いて、カルボニル化反応器の熱を制御することができる。水蒸気の製造はまた、より高い製造速度での更なる反応熱を除去する。好ましくは、生成した水蒸気は、精製セクションにおける 1 以上の蒸留カラム内での分離を推進するのに必要なエネルギーを供給することができる。本発明の幾つかの態様は、有利なことに、システムの増加した能力、及び製造プロセス内でのエネルギーの効率的な伝達を可能にする。1 つの特定の理論には縛られないが、本発明は、プロセスの精製セクションにおける乾燥プ

10

20

30

40

50

ロセスの能力を増加させ、カルボニル化反応の発熱エネルギーをプロセス内に保存することによって、酢酸の全製造を向上させる。

【0019】

[0019]本発明は任意のメタノールカルボニル化プロセスにおいて適用することができる。本発明の幾つかの態様にしたがって用いることができる代表的なカルボニル化システムとしては、米国特許7,223,886、7,005,541、6,657,078、6,339,171、5,731,252、5,144,068、5,026,908、5,001,259、及び4,994,608、並びに米国公開2008/0287706、2008/0293966、2009/0107833、及び2009/0270651（これらの全ての内容及び開示事項を参照として本明細書中に包含する）に記載されているものが挙げられる。カルボニル化システムには、カルボニル化セクション及び精製セクションを含ませることができる。任意の好適な精製セクションを本発明の任意の態様と組み合わせて用いることができる。好適な精製セクションは上記に参照した特許に記載されており、通常は軽質留分カラム、乾燥カラム、過マンガン酸塩還元性化合物（PRC）を除去するための1以上のカラム、保護床、排気スクラバー、及び/又は重質留分カラムを含む。

10

【0020】

[0020]代表的なカルボニル化セクション101を図1に示す。カルボニル化セクション101は、一酸化炭素供給流103、反応物質供給流104、反応器105、及びフラッシャー106を含む。一酸化炭素及び少なくとも1つの反応物質を、それぞれ供給流103及び104によって反応器105の下部部分に供給する。反応物質供給流104は、メタノール、酢酸メチル、ギ酸メチル、ジメチルエーテル、及び/又はこれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1つの反応物質を反応器105に供給する。好ましい態様においては、反応物質供給流104は、メタノール及び酢酸メチルを供給する。場合によっては、反応物質供給流104を、カルボニル化プロセスのための新しい反応物質を貯蔵する1以上の容器（図示せず）に接続することができる。更に、反応条件を維持するために必要に応じて新しいヨウ化メチル及び触媒を供給するために、反応器105に接続されているヨウ化メチル貯蔵容器（図示せず）及び/又は触媒容器（図示せず）を存在させることができる。他の態様においては、反応器105に供給するメタノール及び/又はその反応性誘導体の全部又は一部は、システム内の他の位置からのスクラビングされたメタノールの形態、或いは他のシステムの生成物又は副生成物としてであってよい。

20

30

【0021】

[0021]カルボニル化セクション101からの1以上の再循環供給流は、ライン108を通して反応器105に供給することができる。ここで議論するように、再循環供給流108は、反応媒体の成分、並びに残留及び/又は同伴触媒及び酢酸を含む可能性がある。図1においては1つの再循環供給流108を示しているが、反応器105に別々に供給される複数の流れを存在させることができる。例えば、精製セクション（図示せず）からの1以上の再循環供給流を、ライン108を通して反応器105に供給することができる。好ましくは、ライン108を通して供給される再循環供給流は、反応器105の下部部分内に導入する。

40

【0022】

[0022]本発明の幾つかの態様においては、反応物質供給流104はメタノール及び/又はその反応性誘導体を含む。メタノールの好適な反応性誘導体としては、酢酸メチル、ジメチルエーテル、ギ酸メチル、及びこれらの混合物が挙げられる。一態様においては、メタノール及びメタノールの反応性誘導体の混合物を、本発明方法における反応物質として用いる。好ましくは、メタノール及び/又は酢酸メチルを反応物質として用いる。メタノール及び/又はその反応性誘導体の少なくとも一部が、酢酸生成物又は溶媒との反応によって酢酸メチルに転化し、それによって液体反応組成物中に酢酸メチルとして存在する。液体反応組成物中の酢酸メチルの濃度は、好ましくは、液体反応組成物の全重量の0.5重量%~70重量%、例えば0.5重量%~50重量%、又は1重量%~35重量%の範

50

囲である。

【0023】

[0023]一酸化炭素供給流103は実質的に純粋であってよく、或いは、二酸化炭素、メタン、窒素、水素、希ガス、水、及びC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>パラフィン系炭化水素のような少量の不活性物質及び不純物を含んでいてよい。一酸化炭素中、及び水性ガスシフト反応によってその場で生成する水素の存在は、水素化生成物の形成をもたらす可能性があるため、好ましくは低く（例えば1 barの分圧未満、或いは0.5 barの分圧未満）に維持する。カルボニル化セクション101内での反応中の一酸化炭素の分圧は、好ましくは、1 bar~70 bar、例えば1 bar~35 bar、又は1 bar~15 barの範囲である。

10

【0024】

[0024]本発明の幾つかの態様においては、反応器105内において、反応溶媒、メタノール及び/又はその反応性誘導体、第VII族触媒、少なくとも限定濃度の水、及び場合によってはヨウ化物塩を含む均一接触反応系中でメタノールを一酸化炭素と反応させる。

【0025】

[0025]好適な第VII族触媒としては、ロジウム及び/又はイリジウム触媒が挙げられる。ロジウム触媒を用いる場合には、ロジウム触媒は、ロジウムが、当該技術において周知のように[Rh(CO)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]<sup>-</sup>アニオンを含む平衡混合物として触媒溶液中に存在するような任意の好適な形態で加えることができる。好ましくは、触媒は、好適な樹脂、例えばポリビニルピリジンにイオン結合しているロジウムジオーゾジカルボニルアニオンである。本明細書中に記載するプロセスの反応混合物中に場合によって保持されるヨウ化物塩は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の可溶性塩、或いは第4級アンモニウム又はホスホニウム塩の形態であってよい。幾つかの態様においては、触媒共促進剤は、ヨウ化リチウム、酢酸リチウム、又はこれらの混合物である。塩共促進剤は、ヨウ化物塩を生成する非ヨウ化物塩として加えることができる。ヨウ化物触媒安定剤は、反応システム中に直接導入することができる。或いは、反応システムの運転条件下においては、広範囲の非ヨウ化物塩前駆体がヨウ化メチルと反応して対応する共促進剤のヨウ化物塩安定剤を生成するので、ヨウ化物塩をその場で生成させることができる。ロジウム触媒反応及びヨウ化物塩の生成に関する更なる詳細については、米国特許5,001,259、5,026,908、及び5,144,068（これらの全部を参照として本明細書中に包含する）を参照。

20

30

【0026】

[0026]イリジウム触媒を用いる場合には、イリジウム触媒に、液体反応組成物中に可溶の任意のイリジウム含有化合物を含ませることができる。イリジウム触媒は、液体反応組成物中に溶解するか、或いは可溶性の形態に転化させることができる任意の好適な形態で、カルボニル化反応のための液体反応組成物に加えることができる。液体反応組成物に加えることができる好適なイリジウム含有化合物の例としては、IrCl<sub>3</sub>、IrI<sub>3</sub>、IrBr<sub>3</sub>、[Ir(CO)<sub>2</sub>I]<sub>2</sub>、[Ir(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>、[Ir(CO)<sub>2</sub>Br]<sub>2</sub>、[Ir(CO)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]<sup>-</sup>H<sup>+</sup>、[Ir(CO)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]<sup>-</sup>H<sup>+</sup>、[Ir(CO)<sub>2</sub>I<sub>4</sub>]<sup>-</sup>H<sup>+</sup>、[Ir(CH<sub>3</sub>)I<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>H<sup>+</sup>、Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>、IrCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O、IrBr<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O、イリジウム金属、Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ir(acac)(CO)<sub>2</sub>、Ir(acac)<sub>3</sub>、酢酸イリジウム、[Ir<sub>3</sub>O(OAc)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>][OAc]、及びヘキサクロロイリジウム酸[H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>]が挙げられる。酢酸塩、シュウ酸塩、及びアセト酢酸塩のようなイリジウムの塩素を含まないコンプレックスが、出発材料として通常用いられる。液体反応組成物中のイリジウム触媒の濃度は、一般に100~6000 ppmの範囲である。イリジウム触媒を用いるメタノールのカルボニル化は周知であり、米国特許5,942,460；5,932,764；5,883,295；5,877,348；5,877,347；及び5,696,284（これらの全部を参照として本明細書中に包含する）に概して記載されている。

40

50



## 【 0 0 2 7 】

[0027]第V I I I族金属触媒成分と組み合わせ、ハロゲン共触媒 / 促進剤が一般的に用いられる。ハロゲン促進剤としてはヨウ化メチルが好ましい。好ましくは、液体反応組成物中のハロゲン促進剤の濃度は、1重量% ~ 50重量%、好ましくは2重量% ~ 30重量%の範囲である。

## 【 0 0 2 8 】

[0028]ハロゲン化アルキル促進剤は、塩安定剤 / 共促進剤化合物 (第I A族又は第I I A族の金属の塩、或いは第4級アンモニウム又はホスホニウム塩を挙げることができる) と組み合わせることができる。ヨウ化物又は酢酸塩、例えばヨウ化リチウム又は酢酸リチウムが特に好ましい。

10

## 【 0 0 2 9 】

[0029]E P - 0 8 4 9 2 4 8 (その全部を参照として本明細書中に包含する) に記載されているような他の促進剤及び共促進剤を、本発明の触媒系の一部として用いることができる。好適な促進剤は、ルテニウム、オスミウム、タングステン、レニウム、亜鉛、カドミウム、インジウム、ガリウム、水銀、ニッケル、白金、バナジウム、チタン、銅、アルミニウム、スズ、アンチモンから選択され、より好ましくはルテニウム及びオスミウムから選択される。具体的な共促進剤は、米国特許6, 627, 770 (その全部を参照として本明細書中に包含する) に記載されている。

## 【 0 0 3 0 】

[0030]促進剤は、液体反応組成物、及び / 又は酢酸回収段階から反応器に再循環される任意の液体プロセス流中におけるその溶解度限界以下の有効な量で存在させることができる。用いる場合には、促進剤は、好適には、0.5 : 1 ~ 15 : 1、好ましくは2 : 1 ~ 10 : 1、より好ましくは2 : 1 ~ 7.5 : 1の促進剤と金属触媒とのモル比で液体反応組成物中に存在させる。好適な促進剤濃度は400 ~ 5000 ppmである。

20

## 【 0 0 3 1 】

[0031]例えばメタノール反応物質と酢酸生成物との間のエステル化反応によって、水が液体反応組成物中においてその場で形成される可能性がある。幾つかの態様においては、水は、液体反応組成物の他の成分と一緒に又はこれらとは別々に反応器105に導入する。水は、反応器105から排出される反応組成物の他の成分から分離することができ、制御された量で再循環して液体反応組成物中の水の必要濃度を維持することができる。好ましくは、液体反応組成物中において維持される水の濃度は、反応組成物の全重量の0.1重量% ~ 16重量%、例えば1重量% ~ 14重量%、又は1重量% ~ 10重量%の範囲である。

30

## 【 0 0 3 2 】

[0032]本発明の好ましいカルボニル化プロセスによれば、反応媒体中に、所望のカルボン酸とアルコール、望ましくはカルボニル化において用いるアルコールとのエステル、並びにヨウ化水素として存在するヨウ化物イオンの他に更なるヨウ化物イオンを保持することによって、低い水濃度においても所望の反応速度が得られる。好ましいエステルの例は酢酸メチルである。更なるヨウ化物イオンは望ましくはヨウ化物塩であり、ヨウ化リチウムが好ましい。米国特許5, 001, 259に記載されているように、低い水濃度下においては、酢酸メチル及びヨウ化リチウムは、比較的高い濃度のこれらの成分のそれぞれが存在している場合にのみ速度促進剤として機能し、これらの成分の両方が同時に存在している場合に促進がより高いことが分かっている。ヨウ化物イオン内容物の絶対濃度は、本発明の有用性に対して限定を与えるものではない。

40

## 【 0 0 3 3 】

[0033]反応器105内において、反応媒体を好ましくは自動的に所定のレベルに維持する。この所定のレベルは、通常運転中は実質的に一定に維持することができる。必要に応じて、メタノール、二酸化炭素、及び反応媒体中における水の少なくとも限定濃度を維持するのに十分な水を、反応器105中に連続的に導入することができる。幾つかの態様においては、一酸化炭素 (例えば気体状態) を反応器105中に連続的に導入する。一酸化

50

炭素供給流 103 は、所望の全反応器圧力を維持するのに十分な速度で導入する。反応器 105 の温度は、図 1 に示す態様において示されるように、ポンプアラウンドループにおいて熱交換器を用いて制御することができる。

【0034】

[0034] 酢酸は、通常は、約 160 ~ 約 220 の温度及び約 20 bar ~ 約 50 bar の全圧において液相反応で製造される。本発明の幾つかの態様においては、反応器 105 は、150 ~ 250、例えば 155 ~ 235、又は 160 ~ 220 の温度で運転する。本発明の幾つかの態様は、カルボニル化反応温度を約 190 より高く上昇させた温度において行う酢酸の合成方法に関する。カルボニル化のための代表的な反応温度は、約 190 ~ 約 225、例えば約 200 ~ 約 220 である。上昇させた反応温度によって、反応器触媒濃度を低下させて酢酸製造速度を上昇させることを容易にすることができる。カルボニル化反応の圧力は、好ましくは 10 ~ 200 bar、より好ましくは 10 ~ 100 bar、最も好ましくは 15 ~ 50 bar である。

10

【0035】

[0035] 通常のカルボニル化プロセスにおいては、一酸化炭素は、望ましくは内容物をかき混ぜるために用いることができる攪拌器の下側でカルボニル化反応器中に連続的に導入する。気体供給流は、好ましくはこのかき混ぜられて刺激された攪拌手段によって反応液全体に十分に分散する。気体パージ流 109 を反応器 105 から排気して、気体状副生成物の蓄積を阻止し、所定の全反応器圧力における設定一酸化炭素分圧を維持する。反応器の温度を制御することができ、一酸化炭素供給流は所望の全反応器圧力を維持するのに十分な速度で導入する。気体パージ流 109 は、回収ユニット 107 内で酢酸及び/又はメタノールでスクラビングして低沸点成分を回収することができる。気体パージ流 109 を部分的に凝縮して、非凝縮性部分を回収ユニット 107 に供給することができる。これは流れ 110 を通して低沸点成分を反応器 105 の頂部に戻すことができる。凝縮性成分 110 は、酢酸メチル、水、及び/又はヨウ化メチルを含む可能性がある。気体パージ流中の一酸化炭素は、ライン 111 内でパージするか、或いはライン 112 を通してフラッシャー 106 の底部に供給してロジウム安定性を向上させることができる。

20

【0036】

[0036] カルボニル化生成物を、カルボニル化反応器 105 から、その中の一定のレベルを維持するのに十分な速度で引き抜き、流れ 114 を通してフラッシャー 106 に供給する。フラッシャー 106 内において、熱を加えるか又は加えないで、カルボニル化生成物をフラッシュ分離工程で分離して、酢酸を含む粗生成物流 115、並びに触媒含有溶液を含む液体再循環流（これは好ましく流れ 108 を通して反応器に再循環する）を得る。触媒含有溶液は、上記で議論したように、主として、酢酸、ロジウム触媒、及びヨウ化物塩を、より少量の酢酸メチル、ヨウ化メチル、及び水と共に含む。粗生成物流 115 は、酢酸、ヨウ化メチル、酢酸メチル、水、アルカン、及び PRC を含む。フラッシャー 106 からの粗生成物流 115 は精製セクションに送る。

30

【0037】

[0037] 図 1 を参照すると、本発明の反応セクション 101 に熱伝達システム 120 を更に含ませることができる。反応器溶液流 121 は、図 1 に示すように反応器 105 から直接採取することができ、或いは場合によってはポンプアラウンドループ（図示せず）を通してカルボニル化生成物流 114 から引き抜くことができる。運転中においては、反応器溶液流 121 は、反応温度と実質的に同等で、150 ~ 250 の温度であってよい温度で排出することができる。熱伝達システム 120 には、1 以上の水蒸気発生器 122 及び/又は熱交換器 123 を含ませることができる。明確にする目的で、図 1 には 1 つの水蒸気発生器 122 及び熱交換器 123 を示す。本発明の幾つかの態様においては、更なる水蒸気発生器及び/又は熱交換器を用いることができる。熱伝達システム 120 にはまた、ポンプ、可変速度の電気モーター及び/又は蒸気タービン、バルブ、及び熱伝達システム 120 を通る反応溶液流 121 の流れを調節するための制御装置を含ませることもできる。

40

50

## 【 0 0 3 8 】

[0038]一態様においては、反応器溶液流 1 2 1 は、好ましくは水蒸気発生器 1 2 2 に送って水蒸気生成物 1 2 4 及び排出プロセス流 1 2 5 を生成させる。排出プロセス流 1 2 5 は、随意的なライン 1 2 6 及び戻りライン 1 2 7 を通して反応器に直接戻ることができる。反応溶液流 1 2 1 は反応媒体の成分を含み、好ましくはシステム内に保持してパージしない。水蒸気発生器を通過した後は、排出プロセス流 1 2 5 はカルボニル化反応温度より低く、例えば約 2 0 5 より低く、或いは 1 5 0 ~ 1 8 5 の温度を有してよい。好ましい態様においては、それぞれのポンプア라운드ループによって、少なくとも 5 トン/時、例えば少なくとも 1 5 トン/時、2 0 トン/時、又は 2 5 トン/時の水蒸気が生成される。範囲に関しては、それぞれのア라운드ループによって、5 ~ 3 0 トン/時、例えば 5 ~ 2 5 トン/時、又は 5 ~ 2 0 トン/時を生成させることができる。更に、好ましい態様においては、生成する水蒸気は変動する品質（圧力）を有してよい。圧力は、少なくとも 4 b a r、例えば少なくとも 5 b a r、又は少なくとも 6 b a r であってよい。熱伝達システム 1 2 0 から水蒸気発生器によって生成する水蒸気量は、流速、カルボニル化システム反応器内の制御温度、凝縮物温度、及び生成する水蒸気の圧力品質に基づいて変動する可能性がある。本発明の幾つかの態様によれば、高い量で変動する品質（即ち圧力）の水蒸気を生成させることによって、カルボニル化システムプロセスの精製セクションに関する安定状態の水蒸気需要量の 1 0 0 % 以下、例えば 8 0 % 以下、又は 5 0 % 以下を供給することが可能である。

10

## 【 0 0 3 9 】

[0039]更に、水蒸気生成物 1 2 4 を用いて、タービン駆動ポンプのようなカルボニル化プロセスにおける他のシステムを駆動したり、燃焼させたり、貯蔵タンク及び/又は建造物を加熱したり、吸収冷却システムに供給したりなどを行うことができる。また、水蒸気生成物 1 2 4 は、例えば無水物製造ユニット及び/又はエステルユニットのような他の化学ユニットにおいて用いることができる。幾つかの態様においては、水蒸気生成物 1 2 4 は外部のエネルギーを消費するプロセスに送る。例えば、水蒸気生成物 1 2 4 は、無水酢酸製造プロセス、酢酸ビニル製造プロセス、及びこれらの組み合わせに送ることができる。無水酢酸製造プロセスの非限定的な例は、米国特許 7, 1 9 9, 2 6 3 及び 4, 5 4 4, 5 1 1（これらの開示事項はそれらの全部を参照として本明細書中に包含する）に記載されている。酢酸ビニル製造プロセスの非限定的な例は、米国特許 3, 1 9 0, 9 1 2、3, 6 3 7, 8 1 9, 4, 3 7 0, 4 9 2、4, 9 0 2, 8 2 3、5, 1 8 5, 3 0 8、及び 7, 4 6 5, 8 2 3（これらの開示事項はそれらの全部を参照として本明細書中に包含する）に記載されている。

20

30

## 【 0 0 4 0 】

[0040]好適な水蒸気発生器としては、シェルアンドチューブ交換器、二重管交換器、スパイラルプレート交換器、プレート熱交換器、螺旋コイル、スパイラルコイル、又はタンク熱交換器内のバイオネット管、或いは当該技術において公知の任意の他の好適な熱交換器を挙げることができる。水蒸気発生器のプロセス側は、当該技術において公知の任意の好適な材料、例えば HASTELLOY（商標）B-3 合金（Haynes International）のようなニッケル - モリブデン合金、或いは Zirc（商標）702 合金（United Titanium Inc.）のようなジルコニウム合金で構成することができる。水蒸気発生器の水蒸気（水）側は、炭素鋼、並びにより低グレードのステンレス及び合金鋼などの任意の好適な材料で構成することができる。

40

## 【 0 0 4 1 】

[0041]一態様においては、反応器溶液流 1 2 1 は、随意的なライン 1 2 8 を通して熱交換器 1 2 3 に送って、反応器 1 0 5 の温度調節を与えることができる。熱交換器 1 2 3 の流出流は、戻りライン 1 2 7 を通して反応器に戻ることができる。伝導によって熱を伝達させることができる 2 媒体伝達タイプの熱交換器又は 3 媒体伝達タイプの熱交換器などの任意の好適な間接触熱交換器を、本発明の幾つかの態様にしたがって用いることができる。熱交換器としては、シェルアンドチューブ交換器、スパイラルプレート熱交換器、螺

50

旋コイル交換器、又は当該技術において公知の任意の他の好適な熱交換器を挙げることができる。顕冷却熱交換器が好ましい。これらの熱交換器は、好ましくは、システムのカルボニル化反応から過剰の反応熱を除去するために、全体的な冷却及び／又は調整した冷却を与える。更に、幾つかの態様においては、熱交換器はまた水蒸気を生成させることもできる。更に他の態様においては、始動中においては熱交換器を用いて反応器 105 へ熱を与え、随意的なライン 128 によって水蒸気発生器 122 を迂回させることができる。冷却モードの熱交換器の 1 つを通過した後、流出流は、カルボニル化反応温度より低く、例えば約 175 度より低く、又は 30 度 ~ 175 度の温度を有してよい。

【0042】

[0042]更に、幾つかの態様においては、水蒸気発生器はまた、水蒸気の生成を行うか又は行わないで、カルボニル化反応器の温度調節を与えることもできる。水蒸気発生器と熱交換器を組み合わせ用いて温度調節を与えることができる。例えば、反応器を冷却する場合には、水蒸気発生器によって冷却の約 1/3 を与え、残りの冷却を熱交換器によって与えることができる。

【0043】

[0043]好ましい態様においては、反応器溶液流 121 を水蒸気発生器 122 に送り、排出プロセス流 125 の一部を熱交換器 123 に送って、反応器 105 の調整した冷却を与える。熱交換器 123 の流出流は、ライン 127 を通して反応器 105 に戻ることができる。好ましくは、反応器 105 内の液体レベルより下方において、反応溶液流 121 を排出し、戻りライン 127 を反応器 105 に供給する。幾つかの態様においては、反応溶液流 121 は、カルボニル化生成物 114 を反応器 105 から排出するレベルよりも下方において排出する。一態様においては、反応溶液流 121 及び戻りライン 127 は、同じ高さであるが異なる方向で反応器 105 に接続することができる。

【0044】

[0044]粗生成物流 115 に戻り、精製セクション 102 は、好ましくは、反応器 105 内並びにシステム全体における水及び酢酸の含量を制御し、及び場合によっては過マンガン酸塩還元性化合物 (PRC) の除去を制御する。PRC としては、例えば、アセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、ブチルアルデヒド、クロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒドなど、並びにこれらのアルドール縮合生成物のような化合物を挙げることができる。

【0045】

[0045]ここに示す代表的なカルボニル化システムにはまた、米国特許 7,223,886、7,005,541、6,665,078、6,339,171、5,731,252、5,144,068、5,026,908、5,001,259、4,994,608、及び米国公開 2008/0287706、2008/0293966、2009/0107833、2009/0270651 (これらの全ての内容及び開示事項を参照として本明細書中に包含する) に記載されているものなどの本発明の幾つかの態様にしたがって用いることができる更なるシステム及び構成要素を含ませることもできる。図面において示されているカルボニル化システムは例示のものであり、他の構成要素を本発明の範囲にしたがって用いることができることを理解すべきである。

【0046】

[0046]図 2 を参照すると、反応セクション 101 は、図 1 において上記に記載したように、一酸化炭素供給流 103、反応物質供給流 104、反応器 105、フラッシュャー 106、及び回収ユニット 107 を含む。粗生成物流 115 は、軽質留分カラム 130、塔頂流デカンター 131、第 1 の乾燥カラム 140、及び第 2 の乾燥カラム 150 を含む精製セクション 102 に送る。本発明の幾つかの態様のために好適な精製セクションには、PRC を除去するための 1 以上のカラム、保護床、排気スクラパー/吸収器、及び/又は重質留分カラムを含ませることもできる (図示せず)。PRC 除去カラムは、米国特許 6,143,930、6,339,171、及び 7,223,886、並びに米国公開 2005/0197513、2006/0247466、及び 2006/0293537 (これ

10

20

30

40

50

らの全ての内容及び開示事項を参照として本明細書中に包含する)に記載されている。保護床は、米国特許 4,615,806、4,894,477、及び 6,225,498 (これらの全ての内容及び開示事項を参照として本明細書中に包含する)に記載されている。

【0047】

[0047]一態様においては、反応セクション 101 からの粗生成物流 115 は、軽質留分カラム 130 に供給して、低沸点の塔頂蒸気流 132、生成物側流 133、及び場合によっては塔底流 134 を得る。軽質留分カラム 130 の底部における温度、即ち場合によって排出される塔底流 134 の温度は、好ましくは 120 ~ 170 である。更に、軽質留分カラムの頂部における温度、即ち低沸点の塔頂蒸気流 132 の温度は、好ましくは 100 ~ 145 である。

10

【0048】

[0048]低沸点の塔頂蒸気流 132 は、ヨウ化メチル、酢酸メチル、水、P R C、酢酸、アルカン、及び溶解ガスを含む可能性がある。示されるように、低沸点の塔頂蒸気流 132 は、好ましくは凝縮して、塔頂流デカンタ 131 によって示されるような塔頂相分離ユニットに送る。条件は、望ましくは、低沸点の塔頂蒸気流 132 がデカンタ 131 内にある際に軽質相 135 及び重質相 136 に分離されるように保持する。非凝縮性の気体は、排気流 137 によって取り出して、場合によっては 1 以上のスクラバー (図示せず) に供給して低沸点の成分を回収することができる。

【0049】

[0049]軽質相 135 は、好ましくは、水、酢酸、及び P R C、並びにヨウ化メチル及び酢酸メチルを含む。図 2 に示すように、軽質相 135 は軽質留分カラム 130 に還流することができる。また、軽質相 135 の一部を分離して、1 以上のカラム (図示せず) 内で処理して P R C を除去することもできる。場合によっては、流れ 135' を通して軽質相 135 の一部を反応セクション 101 に戻して、再循環流 108 と一緒に反応器 105 に共供給することもできる。デカンタ 131 からの重質相 136 は、好都合には、再循環流 108 を通して反応器 105 に直接又は間接的に再循環することができる。例えば、重質相 136 の一部を後流 (図示せず) と共に反応器 105 に再循環することができ、一般には少量、例えば 5 ~ 40 体積%、又は 5 ~ 20 体積%の重質相 136 を 1 以上のカラムに送って P R C を除去する (図示せず)。

20

30

【0050】

[0050]軽質留分カラムからの生成物側流 133 は、酢酸及び水を含む可能性がある。生成物側流 133 は、好ましく液相であり、115 ~ 160、例えば 125 ~ 155 の温度で軽質留分カラム 130 から排出される。

【0051】

[0051]定常状態の運転条件下において、乾燥カラムに供給することができる生成物側流の量は制限される可能性がある。1つの可能性がある制限は、生成物側流から水を除去する乾燥カラムの能力である可能性がある。而して、乾燥カラムに供給する生成物側流の量を増加させることはできるが、生成物側流から十分な量の水を除去することは困難である可能性がある。生成物側流を乾燥カラムに供給する際に、頂部トレイにおいて液体の停滞がある可能性がある。本発明の幾つかの態様は、第 1 の乾燥カラム内において生成物側流の第 1 の部分を乾燥し、第 2 の乾燥カラム内において生成物側流の第 2 の部分を乾燥することによって、乾燥プロセスの能力を増加させることができる。幾つかの態様においては、第 2 の乾燥カラムは第 1 の乾燥カラムと独立して運転する、即ち、第 2 の乾燥カラムは第 1 の乾燥カラムよりも低い底部温度及び低い底部圧力で運転する。1つの特定の理論には縛られないが、第 2 の乾燥カラムをより低い底部温度及びより低い底部圧力で運転することによって、第 2 の乾燥カラム内での分離を推進するのに必要な水蒸気の圧力品質が減少する。

40

【0052】

[0052]生成物側流 133 は 2 以上の流れに分割することができ、それぞれの流れを別々

50

の乾燥カラムに供給することができる。一態様においては、生成物側流133の第1の部分は、ライン137を通して第1の乾燥カラム140に供給することができる。生成物側流133の第2の部分は、ライン138を通して第2の乾燥カラムに供給することができる。一態様においては、第1の部分は第2の部分よりも大きくすることができる。

【0053】

[0053]第1の乾燥カラム140は、主として水を含む塔頂流141、及び第1の乾燥した精製生成物流142を分離する。第1の乾燥した精製生成物流142は、好ましくは、90重量%より多く、例えば95重量%より多く、又は98重量%より多い量の酢酸を含む。場合によっては、乾燥した精製生成物流142は、1以上の保護床(図示せず)及び/又は重質留分カラム(図示せず)内で更に処理して、不純物を更に除去することができる。第1の乾燥カラムの塔頂流141は、凝縮して、受容器144内で分離することができる。受容器144からの液体の一部を、ライン145を通して乾燥カラム140に還流することができ、他の部分はライン146を通して反応セクション101に戻して、再循環流108と共に反応器105に共供給することができる。幾つかの態様においては、第1の乾燥カラム140の底部における温度、即ち排出される乾燥した精製生成物流142の温度は、好ましくは130 ~ 185、140 ~ 180、例えば150 ~ 175である。

【0054】

[0054]幾つかの態様においては、第1の乾燥カラム140の頂部における温度、即ち塔頂流141の温度は、好ましくは110 ~ 150、120 ~ 150、例えば130 ~ 145である。幾つかの態様においては、第1の乾燥カラム140内の圧力は、2 bar(絶対圧) ~ 7 bar(絶対圧)、例えば3 bar(絶対圧) ~ 6 bar(絶対圧)、又は4 bar(絶対圧) ~ 5 bar(絶対圧)である。

【0055】

[0055]幾つかの態様においては、第1の乾燥した生成物流142の一部を、第1の乾燥カラム140に接続されているリボイラー143に供給することができる。リボイラー143は、流れ142及び第1の乾燥カラム140への混合液体/蒸気流を加熱し、蒸気によって第1の乾燥カラム内での分離を推進するエネルギーの一部を与える。リボイラー143を駆動するのに必要なエネルギーの一部は、ライン147を通して外部水蒸気によって与えられる。

【0056】

[0056]生成物側流133の第2の部分は、流れ138を通して第2の乾燥カラム150に供給して、主として水を含む塔頂流151、及び第2の乾燥した生成物流152を得ることができる。第2の乾燥した精製生成物流152は、好ましくは、90重量%より多く、例えば95重量%より多く、又は98重量%より多い量の酢酸を含む。場合によっては、乾燥した精製生成物流152は、1以上の保護床(図示せず)及び/又は重質留分カラム(図示せず)内で更に処理して、不純物を更に除去することができる。乾燥した精製生成物流152は、第2のカラム150から規格外の製品を製造する場合に用いることができる。一態様においては、乾燥した精製生成物流142及び乾燥した精製生成物流152を合わせて、共通の保護床内で処理することができる。第2の乾燥カラムの塔頂流151は、凝縮して、受容器154内で分離することができる。受容器154からの液体の一部は、ライン155を通して乾燥カラム150に還流することができ、他の部分は、ライン156を通して反応セクション101に戻して、再循環流108と共に反応器105に共供給することができる。

【0057】

[0057]幾つかの態様においては、第2の乾燥カラムの底部における温度は、第1の乾燥カラムの底部における温度よりも低い。好ましくは、第2の乾燥カラム150の底部における温度、即ち排出される乾燥した精製生成物流152の温度は、好ましくは125 ~ 175、140 ~ 170、例えば155 ~ 165である。幾つかの態様においては、第2の乾燥カラムの頂部における温度は、第1の乾燥カラムの頂部における温度よ

10

20

30

40

50

りも低い。好ましくは、第2の乾燥カラム150の頂部における温度、即ち塔頂流151の温度は、好ましくは100 ~ 140、120 ~ 150、例えば125 ~ 135である。幾つかの態様においては、第2の乾燥カラムの圧力は、第1の乾燥カラムの底部における圧力よりも低い。幾つかの態様においては、第2の乾燥カラム150の底部における圧力は、1 bar (絶対圧) ~ 5 bar (絶対圧)、例えば2 bar (絶対圧) ~ 4 bar (絶対圧)、又は3 bar (絶対圧) ~ 3.5 bar (絶対圧)である。

【0058】

[0058]幾つかの態様においては、第2の乾燥した生成物流152の一部を、第2の乾燥カラム150に接続されたりボイラー153に供給することができる。リボイラー153は、流れ152を加熱し、混合液体/蒸気流を第2の乾燥カラム150に再循環し、こ

10

【0059】

[0059]酢酸の製造中においては、このプロセスは、好ましくは通常の定常状態条件下で連続的に運転する。しかしながら、始動、反応器停止、反応器速度減少、緊急停止、又は蒸留系列の異常のために、製造蒸留プロセスを部分条件下で運転する可能性がある。これらの部分条件下及び通常運転の外側で運転する場合には、ライン137を通して第1の乾燥カラム140に、及び/又はライン138を通して第2の乾燥カラム150に供給される生成物側流133の量を調節して、プロセスの効率を向上させることができる。例えば、通常運転中においては、生成物側流133の大部分を第1の乾燥カラム140に供給し

20

【0060】

[0060]幾つかの状況下においては、第2の乾燥カラム150へ送る部分は第1の乾燥カラム140よりも大きくすることができる。部分運転中においては、生成物側流133の大部分を第2の乾燥カラム150に供給することができ、好ましくは生成物側流133の50重量%より多く、例えば70重量%より多く、80重量%より多く、又は90重量%より多い量を第2の乾燥カラム150に供給する。反応器停止運転中のような幾つかの態

30

【0061】

[0061]本発明の幾つかの態様は、システム内の熱統合によってカルボニル化プロセスの効率を向上させる。例えば、幾つかの態様においては、反応から熱を取り出すことによって水蒸気を生成させ、この水蒸気によって精製セクション内での分離を推進するのに必要なエネルギーの一部を与える。特に、図3に示すように、水蒸気を用いて第2の乾燥カラム内での分離を推進することができる。

40

【0062】

[0062]図3に示すように、熱伝達システム120内で生成する水蒸気生成物124を、第2の乾燥カラム150のリボイラー153に送ることができる。水蒸気生成物124は、第2の乾燥カラム150を駆動するのに必要なエネルギーの全部又は一部を供給することができる。水蒸気生成物124と第2の乾燥カラム150を統合することにより、反応器からの更なる熱を用いて酢酸生成物を分離することによって、製造能力の効率的な向上

50

が与えられる。

【 0 0 6 3 】

[0063]幾つかの態様においては、水蒸気生成物124はまた、精製セクション102の他の部分に送ることもできる。ライン129によって示すように、リボイラー143との統合によって、水蒸気生成物124の一部を用いて第1の乾燥カラム140を駆動することができる。幾つかの態様においては、水蒸気生成物124は、第1の乾燥カラム140及び第2の乾燥カラム150内での分離を推進するのに必要なエネルギーの一部を与える。幾つかの態様においては、水蒸気生成物124は、リボイラー143及びリボイラー153を駆動するのに必要なエネルギーの一部を与える。場合によっては、1以上の蒸気流148を第1の乾燥カラム140から引き抜いて第2の乾燥カラム150に供給する。蒸気流148は、第1の乾燥カラム140のストリッピングセクションから引き抜いて、第2の乾燥カラム150の下部部分で、好ましくは第2の乾燥カラムの底部における液体レベルよりも上方に供給する。1つの特定の理論には縛られないが、場合によって1以上の蒸気流148を第1の乾燥カラム140から第2の乾燥カラム150に供給することによって、エネルギー源として流れ124を用い、第1の乾燥カラム140のリボイラー143のより大きい能力を用いて精製した生成物流133のより高い正味の処理量を取り扱うことを可能にすることができる。

10

【 0 0 6 4 】

[0064]本開示の利益を享受する当業者であれば、本明細書に記載する蒸留カラムを設計及び運転して本発明の所望の結果を達成することができる。かかる努力は、時間がかかり複雑である可能性があるが、それでもなお、本開示の利益を享受する当業者には日常的な業務であろう。したがって、本発明の実施は、特定の蒸留カラムの具体的な特徴、或いは全段数、供給位置、還流比、供給温度、還流温度、カラム温度プロファイルなどのようなその運転特性に必ずしも限定されない。

20

【 0 0 6 5 】

[0065]本発明を詳細に記載したが、本発明の精神及び範囲内の修正は当業者には容易に明らかであろう。上記の議論、当該技術における関連する知識、並びに背景及び詳細な説明に関連して上記で議論した参考文献(それらの開示事項を全て参照として本明細書中に包含する)を考慮すると。更に、上記及び/又は特許請求の範囲において示す本発明の複数の形態並びに種々の態様及び種々の特徴の複数の部分を、完全か又は部分的に結合又は交換することができるという理解すべきである。当業者に認められるように、種々の態様の上記の記載においては他の態様を示すこれらの態様を他の態様と適当に組み合わせることができる。更に、当業者であれば、上記の記載は例示のみの目的であり、本発明を限定することは意図しないことを認識するであろう。

30



【 図 1 】

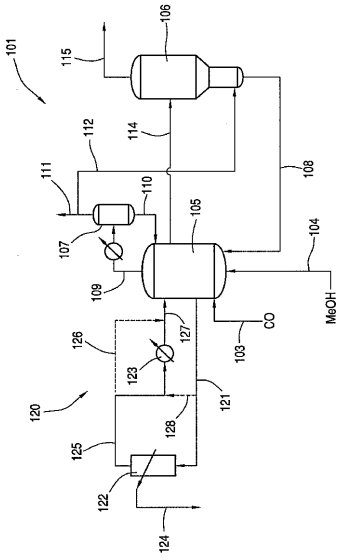


FIG. 1

【 図 2 】

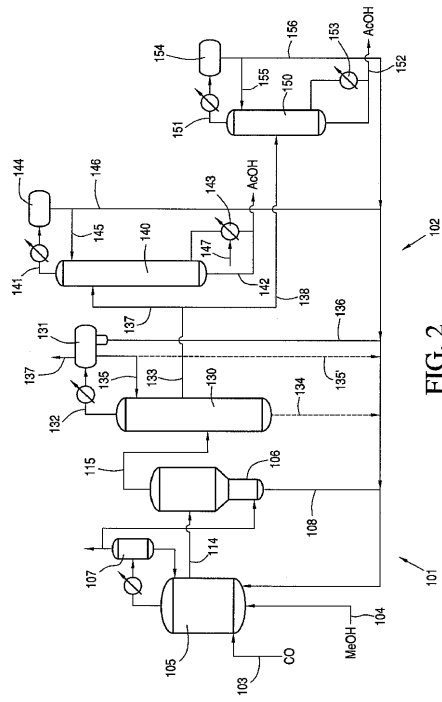


FIG. 2

【 図 3 】

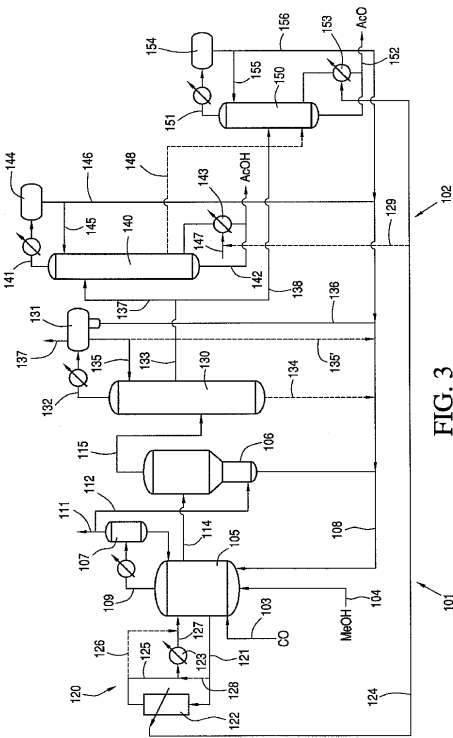


FIG. 3

---

フロントページの続き

(74)代理人 100098590

弁理士 中田 隆

(72)発明者 ジノービル, レイモンド

アメリカ合衆国テキサス州77058, ヒューストン, ポイント・ルックアウト・ドライブ 18  
623

審査官 村守 宏文

(56)参考文献 国際公開第2009/134333(WO, A1)

特表平09-506362(JP, A)

特表平09-503323(JP, A)

特開2000-053609(JP, A)

特表2004-506704(JP, A)

特表2009-520778(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 51/12

C07C 51/42

C07C 53/08