



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104884421 B

(45)授权公告日 2018.05.04

(21)申请号 201380067305.8

(22)申请日 2013.12.02

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104884421 A

(43)申请公布日 2015.09.02

(30)优先权数据  
2012-279114 2012.12.21 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.06.19

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2013/082334 2013.12.02

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/097867 JA 2014.06.26

(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 斋藤隆二 三浦裕幸

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

代理人 张涛

(51)Int.Cl.  
C07C 51/12(2006.01)  
B01J 31/16(2006.01)  
C07C 51/44(2006.01)  
C07C 53/08(2006.01)  
C07B 61/00(2006.01)

(56)对比文件

JP 特表2012-508166 A,2012.04.05,说明书[0017]-[0021]段,[0030]-[0031]段.

US 5663430 A,1997.09.02,说明书实施例1-2.

JP 特开2012-46490 A,2012.03.08,说明书实施例.

W0 2012/046593 A1,2012.04.12,说明书[0057],[0127]段.

审查员 李佳博

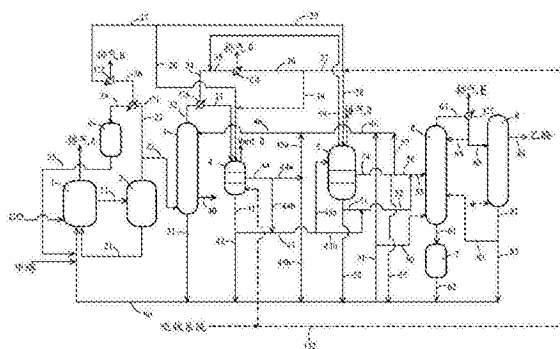
权利要求书3页 说明书26页 附图3页

(54)发明名称

乙酸的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种高效地除去乙醛,稳定地制造高纯度的乙酸的方法。在催化剂体系的存在下使甲醇和一氧化碳在羰基化反应器(1)中连续地反应,将反应混合物连续地供给至闪蒸器(2),生成含有乙酸及碘甲烷的挥发相(2A),将挥发相(2A)连续地供给至分离塔(3),分离成含有碘甲烷及乙醛的塔顶馏出物(3A)和含有乙酸的馏分(3B),将挥发相(2A)和/或塔顶馏出物(3A)在规定冷却温度的第1冷凝器C1、C3中冷却,将非冷凝的气体成分进一步在第2冷凝器C2、C4中冷却而使其冷凝,生成温度更低且乙醛被高浓度浓缩了的浓缩液。将高浓度乙醛浓缩液在蒸馏塔(6)中蒸馏,高效地除去乙醛。



CN 104884421 B

1. 一种制造乙酸的方法,该方法包括:

在含有金属催化剂、卤化金属及碘甲烷的催化剂体系的存在下,使甲醇和一氧化碳在羰基化反应器中连续地反应的反应工序;

将该反应混合物分离成含有生成的乙酸及碘甲烷的挥发相(2A)和含有金属催化剂及卤化金属的低挥发相(2B)的闪蒸工序;

将该挥发相(2A)分离成含有碘甲烷及副产的乙醛的塔顶馏出物(3A)和含有乙酸的馏分(3B)的蒸馏工序;以及

对由这些工序中至少1个工序产生且至少含有乙醛的气相进行冷凝的工序,其中,

在冷凝工序中,使所述气相在多个冷凝器中冷凝,生成冷凝液温度依次降低了的冷凝液,并且,(1)将最初的冷凝液的温度设置为110℃以下,(2)将第2个以后的冷凝液的温度设置为能够冷凝乙醛的温度,从乙醛浓度高的浓缩液中分离乙醛,从而制造乙酸。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,在所述冷凝工序中,(1)将最初的冷凝液的温度设置为110℃以下,(2)将第2个以后的冷凝液的温度设置为45℃以下的温度,从乙醛浓度高的浓缩液中分离乙醛,从而制造乙酸。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,在所述冷凝工序中,(1)将最初的冷凝液的温度设置为110℃以下,(2)将第2个以后的冷凝液的温度设置为低于乙醛沸点的温度,从乙醛浓度高的浓缩液中分离乙醛,从而制造乙酸。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,在多个冷凝器中对闪蒸工序及蒸馏工序中的至少1个工序中产生且至少含有碘甲烷及乙醛的气相进行冷凝。

5. 根据权利要求2所述的方法,其中,在多个冷凝器中对闪蒸工序及蒸馏工序中的至少1个工序中产生且至少含有碘甲烷及乙醛的气相进行冷凝。

6. 根据权利要求3所述的方法,其中,在多个冷凝器中对闪蒸工序及蒸馏工序中的至少1个工序中产生且至少含有碘甲烷及乙醛的气相进行冷凝。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的方法,其中,将选自塔顶馏出物(3A)及挥发相(2A)中的至少1种气相供给至多个冷凝器进行冷却,随着向下游方向行进,冷凝液的温度依次降低,且分离成乙醛被浓缩了的冷凝液和未冷凝的气体成分,从乙醛浓度为高浓度的冷凝液中分离乙醛。

8. 根据权利要求1~6中任一项所述的方法,其中,在多个冷凝器中对气相进行冷凝,将至少第2个以后的冷凝器中冷凝得到的浓缩液贮存在贮存罐中,从该贮存液中分离乙醛。

9. 根据权利要求1~6中任一项所述的方法,其中,在多个冷凝器中对气相进行冷凝,将至少最初的冷凝器中冷凝得到的冷凝液贮存在倾析器中,将至少第2个以后的冷凝器中冷凝得到的浓缩液贮存在贮存罐中,合并来自倾析器的贮存液和贮存罐的贮存液并进行蒸馏,分离含有乙醛的塔顶馏出物。

10. 根据权利要求1~6中任一项所述的方法,其中,在第1蒸馏塔中蒸馏挥发相(2A)而生成第1塔顶馏出物,在多个冷凝器中对作为气相成分的该塔顶馏出物进行冷凝,

(i) 在第2蒸馏塔中对至少第2个以后的冷凝器中冷凝得到的冷凝液进行蒸馏,

(ii) 将至少第2个以后的冷凝器中冷凝得到的冷凝液贮存在贮存罐中,在第2蒸馏塔中对该贮存液进行蒸馏,或

(iii) 将至少最初的冷凝器中冷凝得到的冷凝液贮存在倾析器中,将至少第2个以后的

冷凝器中冷凝得到的冷凝液贮存在贮存罐中,合并来自倾析器的贮存液和贮存罐的贮存液,在第2蒸馏塔中进行蒸馏,

分离富含乙醛的第2塔顶馏出物。

11. 如权利要求9所述的方法,其中,将倾析器内的贮存液和贮存罐内的贮存液以前者/后者=0/100~95/5的重量比例合并,在第2蒸馏塔中进行蒸馏。

12. 根据权利要求10所述的方法,其中,利用水萃取第2塔顶馏出物,分液成含有乙醛的水相和含有碘甲烷的有机相,将分液得到的有机相再循环至反应器。

13. 根据权利要求1~6中任一项所述的方法,其中,在多个冷凝器中对作为气相的挥发相(2A)进行冷凝,在第1蒸馏塔和/或第2蒸馏塔中对在至少第2个以后的冷凝器中冷凝的冷凝液进行蒸馏,生成第1塔顶馏出物和/或第2塔顶馏出物。

14. 根据权利要求1~6中任一项所述的方法,其中,在至少串联配置的2~5个冷凝器中使气相冷凝。

15. 根据权利要求1~6中任一项所述的方法,其中,通过串联配置的2个或3个冷凝器使气相冷凝。

16. 根据权利要求1或4所述的方法,其中,多个冷凝器中的最后的冷凝器产生的冷凝液的温度是能够冷凝乙醛的温度。

17. 根据权利要求2或5所述的方法,其中,多个冷凝器中的最后的冷凝器产生的冷凝液的温度是45℃以下的温度。

18. 根据权利要求3或6所述的方法,其中,多个冷凝器中的最后的冷凝器产生的冷凝液的温度是低于乙醛沸点的温度。

19. 根据权利要求1~6中任一项所述的方法,其中,气相是含有乙酸、乙酸甲酯、碘代甲烷、甲醇、水以及乙醛的混合物。

20. 根据权利要求1~6中任一项所述的方法,其中,对在多个冷凝器中的至少第2个以后的冷凝器中冷凝得到的冷凝液进行蒸馏,分离含有乙醛的塔顶馏出物。

21. 根据权利要求1~6中任一项所述的方法,其中,将气相在第1冷凝器中冷却而分离成第1冷凝液和第1非冷凝气体成分,将第1非冷凝气体成分在冷却温度比第1冷凝器低的第2冷凝器中冷却,分离成温度比第1冷凝液低的第2冷凝液和第2非冷凝气体成分,从至少第2冷凝液中分离乙醛。

22. 根据权利要求1~6中任一项所述的方法,其中,进一步使(5A)反应工序、闪蒸工序、贮存工序及至少1个蒸馏工序中的至少1个工序中产生且至少含有碘甲烷及乙醛的废气与吸收溶剂接触,汽提该吸收溶剂而生成至少含有碘甲烷及乙醛的气相,从该气相中分离乙醛。

23. 根据权利要求1~6中任一项所述的方法,其中,多个冷凝器中最初的冷凝器产生的冷凝液的温度为30~105℃,至少第2个以后的冷凝器产生的冷凝液的温度为-15~40℃,最初的冷凝器产生的冷凝液的温度与至少第2个以后冷凝器产生的冷凝液的温度差为1~60℃。

24. 根据权利要求1~6中任一项所述的方法,其中,多个冷凝器中最初的冷凝器产生的冷凝液的温度为30~80℃,至少第2个以后的冷凝器产生的冷凝液的温度为-10~35℃,最初的冷凝器产生的冷凝液的温度与至少第2个以后冷凝器产生的冷凝液的温度差为

5~60℃。

25. 根据权利要求1~6中任一项所述的方法,其中,多个冷凝器中最初的冷凝器产生的冷凝液的温度为30~70℃,至少第2个以后的冷凝器产生的冷凝液的温度为-5~30℃,最初的冷凝器产生的冷凝液的温度与至少第2个以后冷凝器产生的冷凝液的温度差为5~50℃。

26. 根据权利要求1~6中任一项所述的方法,其中,多个冷凝器中最初的冷凝器产生的冷凝液的温度为30~70℃,至少第2个以后的冷凝器产生的冷凝液的温度为-10~25℃。

27. 根据权利要求1~6中任一项所述的方法,其中,多个冷凝器中最初的冷凝器产生的冷凝液的温度为30~70℃,至少第2个以后的冷凝器产生的冷凝液的温度为-5℃~20℃。

28. 一种方法,其包括:对含有乙酸、乙酸甲酯、碘甲烷、甲醇、水、乙醛的混合物进行蒸馏,分离成至少含有碘甲烷及乙醛的气相和至少含有水及甲醇的液相,使该气相冷凝而分离乙醛,其中,

在冷凝工序中,在多个冷凝器中对该气相进行冷凝,生成冷凝液的温度依次降低了的冷凝液,(1)将最初的冷凝液的温度设置为110℃以下,(2)将第2个以后的冷凝液的温度设置为能够冷凝乙醛的温度,从乙醛浓度高的浓缩液中分离或除去乙醛。

29. 权利要求28所述的方法,其中,在所述冷凝工序中,(1)将最初的冷凝液的温度设置为110℃以下,(2)将第2个以后的冷凝液的温度设置为45℃以下的温度,从乙醛浓度高的浓缩液中分离或除去乙醛。

30. 权利要求28所述的方法,其中,在所述冷凝工序中,(1)将最初的冷凝液的温度设置为110℃以下,(2)将第2个以后的冷凝液的温度设置为低于乙醛沸点的温度,从乙醛浓度高的浓缩液中分离或除去乙醛。

31. 根据权利要求28~30中任一项所述的分离方法,其中,多个冷凝器中最初的冷凝器产生的冷凝液的温度为20~110℃,至少第2个以后的冷凝器产生的冷凝液的温度为-5℃~30℃。

32. 根据权利要求28~30中任一项所述的分离方法,其中,对来自多个冷凝器中至少第2个以后的冷凝器的冷凝液进行蒸馏,生成含有乙醛的塔顶馏出物,对该塔顶馏出物进行水萃取,分离成含有乙醛的水相和有机相。

## 乙酸的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过甲醇的羰基化来制造乙酸的方法,特别是涉及一种用于高效地减少杂质(乙醛)的乙酸制造方法及乙醛的除去方法。

### 背景技术

[0002] 作为乙酸的工业制造方法,已知在水的存在下使用铑催化剂、碘化金属及碘甲烷,在减少了水分的液相中使甲醇和一氧化碳连续地反应,以高生产率工业制造乙酸的方法。但是,在反应液中,也存在微量的副产物(杂质)、例如羰基化合物(例如乙醛、丁醛、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、它们的醛醇缩合物等)、有机碘化物(例如碘乙烷、碘丁烷、碘己烷等C<sub>2-12</sub>烷基碘)等,这些杂质使乙酸的品质变差。例如,在用于调查乙酸中极微量的还原性杂质的存在量的过锰酸还原性物质试验(过锰酸时间)中,检测出即使以目前的高精度的设备分析也难以定量的极小浓度的杂质。另外,在这些等杂质中,也包含会对乙酸的用途造成不良影响的杂质。例如,已知由乙烯和乙酸来制造乙酸乙烯酯时,导致使用的钯系催化剂劣化。然而,乙醛等羰基化合物及C<sub>1-12</sub>烷基碘具有接近的沸点,无法通过蒸馏这样的通常的方法来充分除去。

[0003] 也尝试在连续反应工艺中除去工艺循环流中的羰基化合物。例如,在日本特开平4-266843号公报(专利文献1)中公开了一种使供给至羰基化反应器的碘甲烷再循环流与胺基化合物接触,该胺基化合物与羰基杂质反应而形成水溶性含氮衍生物,从水性衍生物相中分离有机碘甲烷相,对碘甲烷相进行蒸馏而除去羰基杂质的方法。但是,再循环至所述羰基化反应器的有机流中所含的羰基杂质浓度依然高,难以充分地除去羰基杂质。另外,在该文献的方法中,需要除去含氮化合物。

[0004] 在日本特开平8-67650号公报(专利文献2)中公开了一种高纯度乙酸的制造方法,其在铑催化剂、碘化物盐及碘甲烷的存在下使甲醇和一氧化碳连续地反应而制造乙酸,其中,从循环至反应器的工艺液中除去乙醛,由此将反应液中的乙醛浓度保持在400ppm以下而进行反应。该文献着眼于所述杂质的大部分在反应体系中生成,其生成起因于反应体系中副产的乙醛,通过控制反应体系中的乙醛浓度,使羰基化合物或者有机碘化物减少,得到高纯度的乙酸。

[0005] 再者,该文献涉及一种一边除去乙醛一边制造乙酸的方法,公开了将反应液分离成含有乙酸、乙酸甲酯及碘甲烷的挥发性相和含有铑催化剂的低挥发性相,对挥发性相蒸馏,分离成含有乙酸的生成物和含有乙酸甲酯及碘甲烷的塔顶馏出物,使富含羰基杂质(特别是乙醛)的塔顶馏出物与水接触,分离成含有乙酸甲酯和碘甲烷的有机相和含有羰基杂质的水相,使该有机相再循环至反应器的方法。另外,作为从羰基杂质浓缩液中分离碘甲烷的具体方法,记载了优选通过从工艺流中蒸馏分离含有碘甲烷的乙醛流,水萃取得到的乙醛液,选择性地萃取乙醛的方法。

[0006] 另外,在该文献中,将通过挥发性相的蒸馏(第1蒸馏塔)生成的含有乙酸甲酯及碘甲烷的塔顶馏出物(例如使塔顶馏出物分液后的下相液)在蒸馏塔中蒸馏,水萃取来自塔顶

的乙醛浓缩液而除去乙醛,精制乙酸。但是,在全部工艺中,塔顶馏出物虽然使乙醛某种程度浓缩,但由于乙醛浓度不高,在处理低乙醛浓度液体的工艺中,无法提高脱乙醛效率。

[0007] 在W02010/053571(专利文献3)中,记载了在乙酸的制造中,将甲醇羰基化,将反应混合物闪蒸,将生成的低沸点成分在第1蒸馏塔中蒸馏,生成乙酸流和含有轻质馏分(碘甲烷等)和排放气体的醛杂质(乙醛等)的排放气体,以吸收溶剂(乙酸、甲醇等)洗净排放气体,从吸收溶剂中汽提轻质馏分和醛杂质而生成轻质流,通过第2蒸馏塔中蒸馏将轻质流精制而除去醛杂质,利用水萃取而除去醛杂质,使来自轻质流的精制轻质馏分在反应体系中再循环。然而,由于排出气体中所含的乙醛的绝对量少,因此,无法高效地除去乙醛。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开平4-266843号公报(权利要求书)

[0011] 专利文献2:日本特开平8-67650号公报(权利要求书、[0007][0018]、实施例)

[0012] 专利文献3:W02010/053571(权利要求书)

## 发明内容

[0013] 发明所要解决的技术问题

[0014] 因此,本发明的目的在于提供一种可一边高效地除去乙醛一边制造乙酸的方法。

[0015] 本发明的其它目的在于提供一种可一边以简单的操作对乙醛进行浓缩而将其从工艺流中高效地除去一边制造纯度高的乙酸的方法。

[0016] 本发明的又一目的在于提供一种可将乙醛和碘甲烷高浓度浓缩,且高效地除去乙醛的高品质乙酸的制造方法。

[0017] 本发明的另一目的在于提供一种可高效地分液成将乙醛高浓度浓缩了的水相(或上相)和含有碘甲烷的有机相(或下相),可从水相中高效地分离除去乙醛的高品质乙酸的制造方法。

[0018] 用于解决技术问题的技术方案

[0019] 本发明人等着眼于乙酸、乙酸甲酯、碘甲烷、甲醇、水、乙醛中对乙酸的品质造成不良影响的乙醛具有接近碘甲烷的沸点,并且具有最低的沸点这一点,为了解决所述技术问题,进行了潜心研究。其结果发现,

[0020] (a) 在含有金属催化剂、卤化金属及碘甲烷的催化剂体系的存在下,在对由甲醇的羰基化而生成的反应混合物进行闪蒸而生成的挥发相,特别是对挥发相进行蒸馏而生成的塔顶馏出物中含有碘甲烷以及大量乙醛;

[0021] (b) 通过多个冷凝器使冷却温度(冷凝液的温度)依次降低从而冷凝挥发相特别是塔顶馏出物时,可以将乙醛以及碘甲烷进行高浓度浓缩从而以气相或冷凝液形态从工艺流中分离乙醛,与仅仅是对塔顶馏出物蒸馏而直接除去乙醛相比,可以更有效地除去乙醛。

[0022] 例如,将用于蒸馏挥发相的第1蒸馏塔的塔顶气体(塔顶馏出物)在第1冷凝器中冷却,生成规定温度的冷凝液后,将未冷凝的气体成分在温度比第1冷却温度低的第2冷凝器中冷却,生成温度比第1冷凝液的温度低的冷凝液时,在第2冷凝器产生的冷凝液中,与仅仅是将塔顶馏出物的总量在第1冷凝器中进行冷凝的工艺液(冷凝液)相比,低沸点成分即乙醛浓度以高浓度存在。将主要含有该高乙醛浓度的冷凝液(工艺液)进行脱乙醛处理(例如

蒸馏),则可得到更高浓度的乙醛浓缩液,可高效地将乙醛除去至体系外。本发明基于这些见解而完成。

[0023] 即,在本发明中,包含以下工序:在由金属催化剂(铑催化剂等)、卤化金属(碘化金属等)及碘甲烷构成的催化剂体系的存在下,使甲醇和一氧化碳在羰基化反应器中连续地反应的反应工序;将来自所述反应器的反应混合物连续地供给至闪蒸器(或蒸发槽),分离成含有生成的乙酸及碘甲烷的挥发相(低沸点成分)(2A)和含有金属催化剂及卤化金属的低挥发相(高沸点成分)(2B)的闪蒸工序;以及,将所述挥发相(2A)连续地供给到至少1个蒸馏塔,分离成含有碘甲烷及副产的乙醛的塔顶馏出物(低沸点成分)(3A)和含有乙酸的馏分(3B)的蒸馏工序(或乙酸回收工序),其中,将由这些工序中的至少1个工序中产生且至少含有碘甲烷及乙醛的气相进行冷凝而分离乙醛,制造乙酸。在本发明的方法中,在多个冷凝器中对该气相进行冷凝,生成冷凝液的温度依次降低了的冷凝液,从乙醛浓度高的浓缩液中分离或除去乙醛,制造乙酸。

[0024] 至少含有乙醛的气相也可以是在闪蒸工序及蒸馏工序中的至少1个工序中产生的低沸点气体成分。例如,气相也可以是在闪蒸工序中生成的挥发相,还可以是在1个或多个蒸馏工序中生成的塔顶馏出物。优选的气相至少含有塔顶馏出物(特别是高浓度地含有第1蒸馏工序中生成的乙醛的第1塔顶馏出物)。另外,气相也可以是从工艺中所排出的废气(排气)中所含的低沸点气体成分。气相也可以含有乙醛、碘甲烷等。

[0025] 在从塔顶馏出物(3A)中有效地分离除去乙醛时,作为气相的塔顶馏出物(3A)可供应至多个冷凝器而冷却,随着向下游方向行进,冷凝液的温度依次降低,且分离成乙醛被浓缩了的冷凝液和非冷凝气体成分,从乙醛浓度为高浓度的冷凝液中分离乙醛。另外,也可在第1蒸馏塔中蒸馏挥发相(2A)而生成塔顶馏出物,在多个冷凝器中对作为气相的该塔顶馏出物进行冷凝,从乙醛浓度为高浓度的冷凝液中分离乙醛。

[0026] 供给至乙醛的分离工序的成分并不限于上述塔顶馏出物(3A)或其冷凝液,可利用各种工艺流。例如,从在闪蒸器中被分离的挥发相(2A)中有效地分离除去乙醛的情况下,可将作为气相的挥发相(2A)供应至多个冷凝器而冷却,随着向下游方向行进,冷凝液的温度依次降低,且分离成乙醛被浓缩了的冷凝液和未冷凝的气体成分,从乙醛浓度为高浓度的冷凝液中分离乙醛。另外,也可以在多个冷凝器中对作为气相的挥发相(2A)进行冷凝,将在至少第2个以后的冷凝器(换言之,在用 $n$ 个冷凝器进行冷凝时,除第1个以外的第2个以后( $n = \text{第2个} \sim \text{第}n\text{个}$ )的冷凝器)中分液得到的上相和/或下相在第1蒸馏塔和/或第2蒸馏塔中蒸馏,生成第1塔顶馏出物和/或第2塔顶馏出物。

[0027] 另外,也可以在多个冷凝器中对气相进行冷凝,将在至少第2个以后的冷凝器中冷凝得到的浓缩液(例如,乙醛浓度高的浓缩液)贮存在贮存罐中,从该贮存液中分离乙醛。

[0028] 另外,在本发明中,为了能够高效地从工艺流中除去乙醛,还可以将有用成分再循环至工艺工序。例如,可在第1蒸馏塔中对闪蒸器中所分离的挥发相(2A)进行蒸馏从而生成第1塔顶馏出物,在多个冷凝器中对作为气相的该塔顶馏出物进行冷凝,将在至少第2个以后的冷凝器中冷凝得到的冷凝液(在冷凝液分液的情况下为分液形成的上相和/或下相)在第2蒸馏塔中蒸馏,分离富含乙醛的第2塔顶馏出物。在该方法中,可使该第1塔顶馏出物在多个冷凝器中冷凝,将在至少第2个以后的冷凝器中冷凝得到的冷凝液(在冷凝液分液的情况下为分液形成的上相和/或下相)贮存在贮存罐中,将该贮存液在第2蒸馏塔中蒸馏,分离

富含乙醛的第2塔顶馏出物。另外,可在多个冷凝器中对气相进行冷凝,将在至少最初的冷凝器中冷凝得到的冷凝液贮存在倾析器中,将来自至少第2个以后的冷凝器的浓缩液(例如乙醛浓度高的浓缩液)贮存在贮存罐中,将来自倾析器的贮存液和贮存罐的贮存液合并,分离乙醛。例如,可在多个冷凝器中对作为气相的第1塔顶馏出物进行冷凝,将在至少最初的冷凝器中冷凝得到的冷凝液(在冷凝液分液的情况下为分液形成的上相和/或下相)贮存在倾析器中,将在至少第2个以后的冷凝器中冷凝得到的冷凝液(在冷凝液分液的情况下为分液形成的上相和/或下相)贮存在贮存罐中,合并来自倾析器的贮存液和贮存罐的贮存液,在第2蒸馏塔中蒸馏,分离富含乙醛的第2塔顶馏出物。另外,倾析器内的贮存液和贮存罐内的贮存液(浓缩液)可以以前者/后者=0/100~95/5左右的重量比例合并后进行蒸馏。

[0029] 可以利用水对第2塔顶馏出物进行萃取,分液成含有乙醛的水相和含有碘甲烷的有机相,将分液形成的有机相再循环至反应器。例如,可将反应混合物在闪蒸器中分离而生成挥发相(2A),将该挥发相(2A)在第1蒸馏塔中蒸馏而生成第1塔顶馏出物(3A),使所述挥发相(2A)及第1塔顶馏出物(3A)中的至少一种气相在多个冷凝器中进行冷凝并依次降低冷凝液的温度,将在至少第2个以后的冷凝器中冷凝得到的冷凝液(在冷凝液分液的情况下为分液形成的上相和/或下相)在第2蒸馏塔中蒸馏而生成第2塔顶馏出物,利用水对该第2塔顶馏出物(根据需要在冷凝器中冷凝而分液形成的上相和/或下相)进行萃取,将分液形成的有机相(重质相、碘甲烷相)再循环至反应器。

[0030] 就多个冷凝器而言,可至少串联配置2~5个冷凝器,对气相成分进行冷凝。另外,由于乙醛的沸点低,因此,可在多个冷凝器中的至少第2个以后的冷凝器中冷凝得到的冷凝液中分离乙醛。例如在利用2个冷凝器的情况下,将气相在第1冷凝器中冷却而分离成第1冷凝液和第1非冷凝气体成分,将第1非冷凝气体成分在冷却温度比第1冷凝器低的第2冷凝器中冷却,分离成温度比第1冷凝液低的第2冷凝液和第2非冷凝气体成分,从至少第2冷凝液中分离乙醛。

[0031] 另外,也可从来自工艺的尾气(排气)中分离除去乙醛。例如,从反应工序(反应器)中以较高的压力产生排出气体。另外,从用于对闪蒸工序中的挥发相进行冷凝的冷凝器(特别是最终冷凝器)、用于对蒸馏工序中的塔顶馏出物进行冷凝的冷凝器(特别是最终冷凝器)中也产生排出气体。因此,可以使反应工序、闪蒸工序、贮存工序(冷凝液的保存工序)及至少1个蒸馏工序中的至少1个工序中产生且至少含有碘甲烷及乙醛的废气与吸收溶剂接触,汽提该吸收溶剂而生成至少含有碘甲烷及乙醛的气相,从该气相中分离乙醛。在该方法中,还可包含以吸收溶剂回收低沸点成分的回收工序。

[0032] 需要说明的是,还可包括分离·再循环工序:从多个冷凝器生成的乙醛浓缩液的至少一部分(一部分或全部,或者将各浓缩液的一部分或全部混合而成的混合液)中分离乙醛,将分离了乙醛后的分离液再循环至从反应工序到乙醛分离为止的工序中。例如,分离了乙醛后的残留液(例如富含碘甲烷的液体)可以再循环至例如反应器、闪蒸器、分离塔、蒸馏塔等中。

[0033] 多个冷凝器产生的冷凝液的温度是挥发性成分的混合物能够冷凝的温度,例如最初的冷凝器产生的冷凝液的温度可以为乙醛沸点以上的温度,第2个以后(例如最后)的冷凝器产生的冷凝液的温度可以为乙醛能够冷凝的温度(例如低于沸点的温度)。例如,多个冷凝器中最初的冷凝器产生的冷凝液的温度例如可以为110℃以下(例如20~110℃)、优选



可以为105℃以下(例如30~100℃)。另外,第2个以后(例如最后)的冷凝器产生的冷凝液的温度可以为45℃以下(例如-15℃~45℃),优选可以为-10℃~40℃(例如-5℃~30℃)左右。

[0034] 另外,本发明也包含从规定的混合物(或混合液)中分离或除去乙醛的方法。在该方法中,对含有乙酸、乙酸甲酯、碘甲烷、甲醇、水、乙醛的混合物进行蒸馏,分离成至少含有碘甲烷及乙醛的气相和至少含有水及甲醇的液相,使所述气相冷凝而分离乙醛。然后,使所述气相在多个冷凝器中冷凝,生成冷凝液的温度依次降低的冷凝液,从乙醛浓度高的浓缩液中分离或除去乙醛。在该方法中,可蒸馏乙醛浓度高的浓缩液,将乙醛浓缩为更高浓度并分离除去。例如,可对来自多个冷凝器中至少第2个以后的冷凝器的冷凝液进行蒸馏,分离含有乙醛的塔顶馏出物(乙醛被高浓度浓缩的塔顶馏出物)。此时,冷凝液也可通过蒸馏而分离成塔顶馏出物和液体流(或塔底馏出流)。另外,可使气相在多个冷凝器中冷凝,将在至少最初的冷凝器中冷凝得到的冷凝液贮存在倾析器中,将在至少第2个以后(例如最后)的冷凝器中冷凝得到的浓缩液(例如乙醛浓度高的浓缩液)贮存在贮存罐中,合并来自倾析器的贮存液和贮存罐的贮存液,进行蒸馏而分离含有乙醛的塔顶馏出物。为了更有效地分离除去乙醛,可以对来自多个冷凝器中至少第2个以后(例如最后)的冷凝器的冷凝液进行蒸馏,生成含有乙醛的塔顶馏出物(乙醛被高浓度浓缩了的塔顶馏出物),对该塔顶馏出物进行,分离成含有乙醛的水相和有机相,分离除去乙醛。

[0035] 另外,在将冷凝器数设为 $n$  ( $n_1, n_2, n_3, \dots, n_n$ ) 时,所谓“第2个以后的冷凝器”不包含最初的冷凝器( $n_1$ 的冷凝器)而是指第 $n_2, n_3, \dots, n_n$ 个的冷凝器。因此,“第2个以后的冷凝器”也可以称为“可包含最后的冷凝器的第2个以后的冷凝器”。需要说明的是, $n=2$ 时,“第2个以后的冷凝器”是指1个冷凝器(即第2个冷凝器)。

[0036] 术语“气相”也称为“气相成分”。

[0037] 术语“低挥发性相”及“挥发性相”也可分别称为“低挥发相成分”及“挥发相成分”。

[0038] 术语“塔顶馏出物”也称为“塔顶馏出物成分”。

[0039] 术语“冷凝液”也称为“冷凝成分”。

[0040] 只要在上下文中没有特别明确的规定,则在本说明书及权利要求书中使用的单数形“a”、“an”、及“the”也包含复数形。名词之后的字母“s”表示该名词的复数形及单数形两者。

[0041] 发明的效果

[0042] 在本发明中,由于使至少含有乙醛的气相在多个冷凝器中冷凝从而从乙醛浓度高的浓缩液中分离除去乙醛,因此,可一边高效地除去乙醛一边制造乙酸。另外,由于可以在多个冷凝器中使所述气相冷凝而生成冷凝液的温度依次降低的冷凝液,因此,可以以简单的操作将乙醛浓缩而从工艺流中高效地除去,制造纯度高的乙酸。再者,由于在多个冷凝器中对气相进行冷凝,因此,可将沸点接近的乙醛和碘甲烷高浓度地浓缩。因此,可高效地除去乙醛,制造高品质乙酸。进一步地,通过在多个冷凝器中冷凝所述气相,可高效地分液成乙醛被高浓度浓缩了的水相(或上相)和含有碘甲烷的有机相(或下相)。因此,通过组合多个冷凝器产生的浓缩液(或浓缩分液)和蒸馏和/或水萃取,可从水相中高效地除去乙醛,并且可一边将碘甲烷有效地再循环至反应体系一边制造高品质乙酸。

## 附图说明

- [0043] 图1为用于说明本发明的乙酸的制造方法(或制造装置)的一个例子的流程图。
- [0044] 图2为表示图1所示的吸收系统的流程图。
- [0045] 图3为用于说明本发明的乙酸的制造方法(或制造装置)的其它例子的流程图。

## 具体实施方式

[0046] 以下,根据需要参照附图更详细地说明本发明。图1为用于说明本发明的乙酸的制造方法(或制造装置)的一个例子的流程图。

[0047] 在图1所示的例子中,示出了在催化剂体系以及乙酸、乙酸甲酯、有限量的水的存在下,由通过甲醇和一氧化碳的连续羰基化反应而生成的反应混合物来制造乙酸的连续工艺(或制造装置),所述催化剂体系由作为金属催化剂的铑催化剂、助催化剂[作为卤化金属的碘化锂、以及碘甲烷]构成。

[0048] 该工艺(或制造装置)具备:

[0049] 反应器(反应体系)1,用于进行甲醇的羰基化反应;

[0050] 闪蒸器2,用于将含有反应生成的乙酸的反应混合物(反应液)分离成含有生成的乙酸、碘甲烷、乙酸甲酯及水的挥发相(或低沸点成分)(2A)和含有铑催化剂及碘化锂的低挥发相(或高沸点成分)(2B);

[0051] 分离塔(蒸馏塔)3,用于将来自上述闪蒸器2的挥发相(2A)分离成含有碘甲烷、乙酸甲酯、副产的乙醛、水等之塔顶馏出物(或第1塔顶馏出物、气体流、低沸点成分)(3A)、作为侧流的含有乙酸的馏分或乙酸相(3B)以及含有乙酸、水、丙酸等的液体流(塔底馏出流、高沸点成分)(3C);

[0052] 倾析器4,用于对第1塔顶馏出物(3A)冷凝,将冷凝液(液体成分)暂时地保存或储存;

[0053] 缓冲罐5,用于暂时地储存(或滞留)该倾析器4的冷凝液(或冷凝液在倾析器4中分液而成的下相或上相);

[0054] 蒸馏塔(或乙醛分离塔)6,用于将倾析器4和/或缓冲罐5的冷凝液(或在倾析器4和/或缓冲罐5分液而形成的下相或上相)分离成含有乙醛及碘甲烷的第2塔顶馏出物(气体流、低沸点成分)(4A)和含有碘甲烷、乙酸甲酯、水、乙酸等的液体流(塔底馏出流或高沸点成分)(4A);

[0055] 缓冲罐7,用于暂时地储存(或滞留)该蒸馏塔6中所分离的塔底馏出流;以及,

[0056] 萃取塔(萃取装置或萃取器)8,用于利用水对第2塔顶馏出物(4A)进行萃取而分液成含有乙醛的水相(轻质相)和含有碘甲烷的有机相(重质相),并将有机相(重相、萃余液)再循环至反应器1。

[0057] 另外,图1所示的方法(或制造装置)还具备用于储存对来自闪蒸器2的挥发相(2A)进行冷却冷凝而得到的冷凝液,并再循环至反应器1的贮存罐9、用于将由工艺产生的排出气体进行吸收处理的吸收系统。

[0058] 以下,更详细说明图1所示的工艺。

[0059] 使作为液体成分的甲醇和作为气体反应成分的一氧化碳以规定的流量连续地供

给至反应器1。另外,也可以向上述反应器1供给含有羰基化催化剂体系(由铑催化剂等主要的金属催化剂成分和碘化锂、碘甲烷等助催化剂构成的催化剂体系)的催化剂混合物(催化剂液)及水。

[0060] 在反应器1内,液相反应体系和气相体系形成平衡状态,进行甲醇的羰基化反应,液相反应体系含有反应成分和金属催化剂成分(铑催化剂及碘化锂)等高沸点成分,气相体系由一氧化碳及由反应生成的氢、甲烷、二氧化碳以及气化的低沸点成分(碘甲烷、生成的乙酸、乙酸甲酯等)等构成。为了将反应器1内的压力(反应压力、一氧化碳分压、氢分压等)保持固定,从反应器1的塔顶排出排出气体(排气)A,将该排出气体(排气)A供给至吸收系统。

[0061] 在反应器1中生成的反应混合物(粗反应液)中含有乙酸、沸点比乙酸低的低沸点成分或低沸点杂质(作为助催化剂的碘甲烷、乙酸和甲醇的反应生成物的乙酸甲酯、水、作为副反应生成物的乙醛等)、及沸点比乙酸高的高沸点成分或高沸点杂质[金属催化剂成分(铑催化剂等),作为助催化剂的碘化锂、丙酸等的C<sub>3-12</sub>的烷烃羧酸等]等。另外,副源自乙醛的各种副生成物例如巴豆醛、乙基巴豆醛等醛类,并且也会生成碘乙烷、碘丙烷、碘丁烷、碘戊烷、碘己烷等C<sub>2-12</sub>烷基碘。因此,优选从反应混合物中分离除去副生成物的主要成分的乙醛,对于有用的成分(例如碘甲烷等),从工艺流中回收并有效地利用。

[0062] 一边从上述反应器1中连续地抽出反应混合物的一部分,一边通过供给管线11导入或供给至闪蒸器(蒸馏塔或催化剂分离塔)2,进行闪蒸。

[0063] 在闪蒸器(闪蒸塔)2中,将反应混合物分离成挥发相(低沸点流分)(2A)(主要是反应生成物,也包括作为反应溶剂发挥作用的乙酸、乙酸甲酯、碘甲烷、水、甲醇、乙醛等)和低挥发相(高沸点流分)(2B)(主要包含铑催化剂及碘化锂等的金属催化剂成分等),将上述低挥发相(2B)从塔底通过塔底馏出管线21再循环至在反应器1,将来自闪蒸器2的塔顶部或上段部的上述挥发相(主要包含乙酸的流)(2A)通过供给管线22连续地供给或导入至分离塔(或蒸馏塔)3。需要说明的是,在上述低挥发相(2B)中,除了金属催化剂(铑催化剂)、卤化金属(碘化锂)以外,还包含未蒸发而残留的碘甲烷、乙酸甲酯、水及微量的乙酸等。在该例中,闪蒸器2中所分离的挥发相(2A)的体积比例为反应混合物整体的20~40%左右。

[0064] 上述挥发相(2A)的一部分经由管线23供给至设定为规定冷凝温度的第1冷凝器(冷却冷凝器、热交换器)C1,进行冷却而冷凝,分离成第1冷凝液和乙醛浓度高的第1非冷凝气体成分。冷凝液也可以分液成二层。第1冷凝液系供给至后述的贮存罐9。另外,第1非冷凝气体成分经由管线26,供给至温度设定为比第1冷凝器C1低的第2冷凝器(冷却冷凝器、热交换器)C2,分离成乙醛被进一步浓缩的第2冷凝液和第2非冷凝气体成分。该冷凝液也可以分液成二层。通过这样的多个冷凝操作,可生成乙醛浓度高的冷凝液。第2冷凝液通过倾析器管线(管线27与分支管线28),供给至倾析器4,并且通过与上述管线27连接的管线29,供给至缓冲罐(或贮存罐)5。第2冷凝液的至少一部分(一部分或全部)供给至脱乙醛工序[蒸馏塔(脱乙醛塔)6]。即,第2冷凝液通过到达蒸馏塔(脱乙醛塔)6的管线及单元(例如管线27、28、29、倾析器4、缓冲罐5、管线52等),供给至蒸馏塔(脱乙醛塔)6而进行脱乙醛处理。第2非冷凝气体成分作为排出气体B送至吸收系统。

[0065] 在图1所示的例子中,乙酸的制造方法(或制造装置)具备用于贮存将来自闪蒸器2的挥发相(2A)的一部分进行冷却而冷凝而得到的冷凝液的储存器(贮存罐)9,将冷凝液(除

热之后的冷凝成分)再循环至反应器1,控制反应温度。即,将挥发相(2A)的一部分(例如10~30体积%左右)在第1冷凝器(冷却冷凝器、热交换器)C1中冷却(或除热)而冷凝,将生成的冷凝液通过管线24贮存在贮存罐9中,将贮存的冷凝液通过管线25再循环至反应器1。如上所述,若将挥发相(2A)的一部分进行冷凝或除热而使其循环至反应器中,则容易控制产生放热反应的反应器1的温度,并且即使为大型的装置,也可减少对分离塔(蒸馏塔等)3的负荷量,而且由于可冷凝成容积小的液体,因此,可以将分离塔(蒸馏塔等)3等的装置小型化。因此,可以利用省资源节能型的设备以高收率制造高纯度的乙酸。

[0066] 在分离塔(蒸馏塔)3中,将通过闪蒸生成的挥发相(2A)分离成以下成分:

[0067] 自塔顶或塔的上段部通过馏出管线32而馏出的塔顶馏出物(塔顶气体、低沸点馏分或低沸点成分)(3A)(至少包含碘甲烷及乙醛,通常包含碘甲烷、乙酸甲酯、乙醛、水、甲醇、乙酸等);

[0068] 通过供给管线40并通过使其侧线切取(side cut,サイドカット)而回收且主要含有乙酸的侧馏或乙酸相流(乙酸流)(3B);

[0069] 自塔底或塔的下段部通过塔底馏出管线31流出的底部液体流(高沸点馏分或高沸点成分)(3C)(至少含有水及甲醇的液相,通常含有乙酸、水、甲醇、丙酸等的成分)。

[0070] 另外,在该例中,在分离塔3中所分离的塔顶馏出物(3A)的比例为挥发相(2A)整体的35~50重量%左右。另外,如后所述,在将源自后续工序的工艺液循环或再循环至分离塔3时,在分离塔3中,将由闪蒸器2所供给的挥发相(2A)和由后续工序再循环的成分的总量供于蒸馏,以塔顶馏出物(3A)的形成分离。

[0071] 另外,乙酸馏分(3B)通过管线40进一步供给至蒸馏塔(未图示)进行蒸馏、精制。另外,底部液体流(高沸点馏分或高沸点成分)(3C)也可以通过管线31排出,但在该例中,底部液体流(3C)的一部分或全部通过管线90再循环至反应器1。

[0072] 在塔顶馏出物(3A)中,除乙醛、碘甲烷以外,大多还含有乙酸、乙酸甲酯、水、甲醇、其它杂质(醛类或羰基杂质(巴豆醛、丁醛等)、C<sub>2-12</sub>烷基碘、C<sub>3-12</sub>烷烃羧酸等)。来自分离塔3的塔顶气体的塔顶馏出物(3A)通过馏出管线32供给至第1冷凝器C3,在规定的温度冷却·冷凝,分离成第1冷凝液和乙醛浓度高的第1非冷凝气体成分,上述第1冷凝液通过管线33连续地供给至倾析器(倾析器装置、储存器)4,被暂时贮存(储存)。

[0073] 另外,第1非冷凝气体成分通过管线34、35供给至第2冷凝器C4,在该第2冷凝器C4中,在比上述第1冷凝器C3低的温度下被冷却·冷凝,分离成乙醛被浓缩了的第2冷凝液和第2非冷凝气体成分。

[0074] 第2冷凝液通过倾析器管线(在图示的例中为管线36及从该管线分支出来的管线39(该管线39在下游侧与上述管线28合流))供给至倾析器4,并且通过第1缓冲罐管线(在图示的例中,自管线39的分支点起向下游方向延伸的管线37及管线38(在上游侧与上述管线29、36、37合流的管线38))也供给至缓冲罐(或贮存罐)5。倾析器4内的第2冷凝液(分液时为上相和/或下相)也可通过第2缓冲罐管线(在图示的例中,管线41、43a或管线44、44b、43a)供给至缓冲罐(或贮存罐)5。

[0075] 第2冷凝液的至少一部分(全部或一部分)供给至脱乙醛工序[蒸馏塔(脱乙醛塔)6]。即,第2冷凝液通过到达蒸馏塔(脱乙醛塔)6的管线及单元(例如管线39、38、倾析器4、缓冲罐5、管线52、53等),供给至蒸馏塔(脱乙醛塔)6而进行脱乙醛处理。第2非冷凝气体成分

作为排出气体(废气)C送至吸收系统。另外,来自倾析器的非冷凝气体成分也作为排出气体(废气)D送至吸收系统。

[0076] 通过使用多个冷却冷凝器对上述挥发相(2A)及塔顶馏出物进行冷却而冷凝,高效地浓缩乙醛。更详细而言,在上述乙酸的制造中,在挥发相(2A)、塔顶馏出物(3A)等的工艺流(混合物)中含有沸点不同的各种成分,例如乙酸(118℃)、水(100℃)、甲醇(64.1℃)、乙酸甲酯(57.5℃)、碘甲烷(42.5℃)、乙醛(21℃)、二甲基醚(-23.6℃)、碘化氢(-35.4℃)等(括号内表示沸点)。在这些成分中,通常微量存在的碘化氢、二甲基醚的沸点为0℃以下,由于乙醛与碘甲烷的沸点接近,因此,难以仅通过蒸馏从混合物中仅分离除去或优先分离除去乙醛。另外,即使在单一冷却冷凝器中冷却工艺流(蒸气混合物),生成含有乙醛的冷凝液,也由于广泛的各种成分冷凝而液体化,因此,无法从冷凝液中高效地分离乙醛。

[0077] 与此相对,若使用随着向下游方向行另外冷却温度依次降低的多个冷凝器C1及C2、和/或C3及C4,则可根据各冷凝器的冷却温度,将规定的成分冷凝而与气相分离。例如,在冷凝液的温度设定在25~100℃左右的第1冷凝器C1、C3中,可分离成第1冷凝液(例如主要含有乙酸、水、甲醇等的冷凝液)和第1非冷凝成分(例如主要含有乙酸甲酯、碘甲烷、乙醛等的气体成分)。另外,若在冷凝液的温度设定在-10~50℃左右的第2冷凝器C2、C4中进一步冷却第1非冷凝成分(低沸点成分),则可分离成浓缩为规定的低沸点成分浓度的第2冷凝液(例如主要含有乙酸甲酯、碘甲烷、乙醛等的冷凝液)和气态的第2非冷凝成分(例如含有微量的碘甲烷、乙醛等的气体成分)。

[0078] 特别是通过使用多个冷凝器,可得到乙醛被高浓度浓缩了的冷凝液。例如,在使用2个冷凝器C3及C4的例子中,在第1冷凝器C3中冷凝得到的第1冷凝液(在分液的情况下为上相及下相的混合液整体)中的乙醛浓度例如为11~0.2重量%。通过单一冷凝器得到的冷凝液也同样。与此相对,在第2冷凝器C4中冷凝得到的第2冷凝液(在分液的情况下为上相及下相的混合液整体)中,可以将乙醛浓缩至第1冷凝液(上述混合液整体)的1.2倍以上(例如1.5~3倍)的浓度(例如0.15~0.5重量%)。

[0079] 在第1冷凝器C3中冷凝得到的第1冷凝液分液的情况下,上相的乙醛浓度可以为500~5000ppm,优选为1000~4000ppm,进一步优选为1200~3000ppm左右,下相的乙醛浓度可以为200~3000ppm,优选为400~2500ppm,进一步优选为500~2000ppm左右。与此相对,在第2冷凝器C4中冷凝得到的第2冷凝液分液的情况下,上相的乙醛浓度可以为2000~15000ppm,优选为3000~12000ppm(例如5000~10000ppm)左右,下相的乙醛浓度可以为1000~5000ppm,优选为1500~4000ppm左右。

[0080] 在倾析器4内,在第1冷凝器C3中冷凝得到的第1冷凝液并非必须分液,但通常分液成主要含有水及乙醛(及醛类)的上层(水性相)和主要含有碘甲烷的下层(有机相)。另外,即使分液成二层,任一层中均含有不少乙醛及碘甲烷。上层(或水性相)和下层(或有机相)的体积比例例如可以为前者/后者=0.5/1~1.5/1(例如0.7/1~1.3/1)左右。

[0081] 倾析器4内的冷凝液供给至缓冲罐管线(从管线41分支出来的管线43、从该管线43分支出来的管线43a),冷凝液(特别是上相和/或下相,例如下相的有机相)的至少一部分供给至缓冲罐5。

[0082] 贮存来自第1冷凝器C3的第1冷凝液的倾析器4在本发明的工艺中发挥重要的作用。即,通过供给管线33向倾析器4供给来自第1冷凝器C3的第1冷凝液,并且通过管线39供

给通过上述第2冷凝器4进行冷凝且乙醛浓度高的第2冷凝液,这些冷凝液合流并被贮存。因此,通过控制这些管线33、39的冷凝液的流量,可以在稳定地运转包含蒸馏塔6在内的工艺整体的同时提高乙醛的除去效率(乙醛的除去量)。

[0083] 另外,通过上述第2冷凝器C4进行冷凝,乙醛浓度高的第2冷凝液并非必须供给至倾析器4。

[0084] 另外,供给至缓冲罐5的冷凝液的剩余液可通过供给管线(从上述管线43分支出来的管线436)供给至蒸馏塔6。冷凝液也可以经过其它路径供给至蒸馏塔6。例如,倾析器4内的冷凝液根据乙醛浓度或组成的不同,可根据需要通过供给管线(供给管线44、44b和/或供给管线41、43、43b、52等)供给至蒸馏塔6,进行脱乙醛处理。即,冷凝液(特别是上层的水性相)的一部分可通过供给管线(例如管线44、44b)供给至蒸馏塔6。

[0085] 另外,冷凝液可供给至反应器1。例如,倾析器4内的冷凝液(特别是下层的有机相)可经由管线41及42,通过再循环管线90再循环至反应器1。另外,冷凝液的一部分(特别是上相和/或下相,例如上相的水性相)也可通过再循环管线(经由管线44、44a和从该管线44a分支出来的分支管线45b并经由再循环管线90)回到反应器1。

[0086] 另外,冷凝液也可以供给至分离塔3。例如,倾析器4内的冷凝液的一部分(特别是上层的水性相)可通过再循环管线(管线44、由此管线44分支出来的分支管线44a、进一步从该管线443分支出来的分支管线45a、循环管线46)而再循环至分离塔3中。可经由这些再循环管线(管线45a及45b),将冷凝液的一部分(特别是上相的水性相或下相的有机相)分别再循环至分离塔3和反应器1中。

[0087] 在图1的例子中,抑制倾析器4内所贮存的冷凝液的储存量的变动(或液面的高度的变动)。即,使冷凝液的一部分经由再循环管线(例如自管线44的分支管线(副管线)44a或自管线41分出来的分支管线(副管线)42),循环(或再循环)至反应器1和/或分离塔3等,由此,基于供给至倾析器4的冷凝液的流量变动,抑制倾析器4内所保存的冷凝液的储存量的变动(或液面高度的变动)。

[0088] 通过管线38向缓冲罐(贮存罐)5中供给挥发相(2A)和/或塔顶馏出物(3A)的冷凝液,将乙醛浓度高的浓缩液贮存在贮存罐5中。另外,来自倾析器4的冷凝液并非必须供给至缓冲罐5,但来自倾析器4的冷凝液可以通过管线43a供给至贮存罐5。

[0089] 缓冲罐5内的冷凝液至少供给至蒸馏塔(脱醛塔)6,分离出富含乙醛的第2塔顶馏出物。冷凝液,特别是在分液的情况下,上相(水相)和/或下相(有机相)可经由供给管线(管线54、56、管线51、52、53)供给至蒸馏塔(脱醛塔)6。

[0090] 另外,若在缓冲罐5中暂时地滞留来自管线43a的冷凝液并经由规定的管线供给至蒸馏塔6,则可通过缓冲罐5高效地缓和冷凝液的流量变动,自缓冲罐5将冷凝液以规定(或大致一定)的供给量供给至蒸馏塔6。

[0091] 如上所述,由于管线43a中的冷凝液的流量变动被显著抑制,因此,冷凝液可直接供给至蒸馏塔6,但在图1所示的例子中,为了更进一步缓和流量的变动,经由具备缓冲功能的储存器(缓冲罐)5间接地供给至蒸馏塔6。即,管线43a的冷凝液在暂时地滞留在缓冲罐5后,经由规定的管线53供给至蒸馏塔6。因此,可一边高效地缓和从管线43a供给至缓冲罐5的冷凝液的流量变动,一边经由规定的管线53以规定(或大致一定)的供给量将冷凝液稳定地由缓冲罐5供给至蒸馏塔6。

[0092] 贮存来自第2冷凝器C4的第2冷凝液的缓冲罐(或贮存罐)5在本发明的工艺中发挥较大的作用。即,在该供给管线(管线36、37、38,特别是管线38)中,供给来自第2冷凝器C4的第2冷凝液(在分支管线39分支后的冷凝液)的管线37,供给通过上述第2冷凝器C2冷凝得到的挥发相(2A)的第2冷凝液的管线29和供给排出气体A~E的冷凝液的管线112合流。因此,在缓冲罐(或贮存罐)5内可贮存(或保存)乙醛浓度高的浓缩液,通过对该浓缩液进行蒸馏,可在蒸馏塔6中高效地蒸馏除去及除去乙醛。另外,图1所示的装置具备对贮存罐5供给冷凝液的供给管线43a和对蒸馏塔6供给浓缩液的供给管线43b,通过控制这些管线中的流量,可控制乙醛的除去量,也可增大乙醛的除去量。

[0093] 另外,若将乙醛浓度高的浓缩液贮存在贮存罐5中并合并倾析器4的贮存液和贮存罐5的贮存液(浓缩液),在蒸馏塔6中进行蒸馏,则可根据倾析器4的贮存液和贮存罐5的贮存液(浓缩液)的比例,一边稳定地运转蒸馏塔6一边增大乙醛的除去量。例如,通过蒸馏贮存罐5内的贮存液(浓缩液),可显著地增大乙醛的除去量。另外,相对于来自贮存罐5的贮存液(浓缩液),若来自倾析器4的贮存液的比例变大,则与仅从贮存罐的贮存液来分离出乙醛的情况相比,乙醛的除去量减少(但仍比以往的除去量多),但可在稳定地运转蒸馏塔6的同时增大乙醛的总除去量。

[0094] 另一方面,冷凝液也可回到分离塔3或反应器1。例如缓冲罐5内的冷凝液(特别是在分液的情况下例如为上相或水性相)可经由再循环管线(管线54、管线57及循环管线46)再循环至分离塔3中。另外,冷凝液(在分液的情况下例如为下相或有机相)也可经由再循环管线(管线58及90)回到反应器1。另外,冷凝液特别是在分液的情况下的上相或水性相也可经由自管线54分支而到达再循环管线90的循环管线55回到反应器1。

[0095] 来自贮存罐5的废气(排出气体)经由管线59供给至上述第1冷凝器V3和上述第2冷凝器C4之间的供给管线34(第2冷凝器C4的上游侧的管线34),从该管线的连接部起,管线35到达上述第2冷凝器C4。另外,管线59也可连接于上述第1冷凝器C3的上游部。废气也可以根据需要作为排出气体供给至吸收系统。

[0096] 供给至蒸馏塔6的冷凝液(在图1所示的例子中,倾析器4的下相和/或上相及缓冲罐5的下相和/或上相)在蒸馏塔6中分离成除乙醛以外还含有微量的碘甲烷、碘化氢、二甲基醚、一氧化碳、氢等的第2塔顶馏出物(或低沸点馏分或低沸点成分)(4A)和除碘甲烷以外还含有乙酸甲酯、水、乙酸等的底部流(液体流、高沸点馏分或高沸点成分)(4B)。第2塔顶馏出物(4A)通过塔顶或来自塔上段部的管线63供给至冷凝器C5,进行冷却而冷凝,冷凝液通过管线65供给至乙醛萃取装置(水萃取柱)8,并且通过管线64回流返回到蒸馏塔(脱醛塔)6。另外,冷凝器C5中的非冷凝气体成分作为排出气体E供给至吸收系统。

[0097] 另一方面,底部流(高沸点馏分)不会以分离液(塔底馏出液或塔底液)形式通过管线61供给至缓冲罐,而是供给至缓冲罐7,该缓冲罐内的底部流(高沸点馏分)(4B)供给至通往反应器1或分离塔3的管线90。

[0098] 另外,在蒸馏塔6中,也可以不经由倾析器4和/或缓冲罐5而蒸馏冷凝液。

[0099] 在乙醛萃取装置(水萃取柱)8中,在蒸馏塔6中乙醛得以浓缩的第2塔顶馏出物(4A)与水接触(在图1所示的例子中,与从水萃取管柱8下部供给来的水以逆流方式接触),对乙醛进行水萃取,分液成水相流(轻质相、醛水溶液)和含有碘甲烷的有机相(重质相、萃余液(提余液))。有机相(重质相、萃余液)从水萃取管柱8的底部的管线81取出,通过管线82

供给至蒸馏塔6,和/或通过管线83供给至再循环管线90,再循环至反应器1。如上通过有机相(重质相、萃余液)的蒸馏和/或再循环,可进一步提高碘甲烷的回收率。另外,由于蒸馏塔6的底部流(高沸点馏分)(4B)也可通过再循环管线90再循环至反应器1,因此,可有效地利用含碘甲烷的有用成分。高浓度地含有乙醛的水相流(轻质相)通过管线84排出。

[0100] 另外,供给至再循环管线90的有机相(重质相、萃余液)(4B)的至少一部分(一部分或全部)可经由从再循环管线90分支的管线91再循环至分离塔3中,只要在可确保蒸馏塔6稳定运转的范围,供给至管线90或91的有机相(重质相、萃余液)(4B)的至少一部分(一部分或全部)就可以经由管线92供给至蒸馏塔6。

[0101] 在来自反应器1的排出气体(排气)A、来自闪蒸器2的挥发相通过冷却·冷凝而生成的排出气体B(第2气体成分、非冷凝成分)、来自分离塔3的第1塔顶馏出物通过冷却·冷凝而生成的排出气体C(第2气体成分、非冷凝成分)、来自倾析器4或贮存罐5的排出气体D、及来自蒸馏塔6的第2塔顶馏出物的通过冷却·冷凝生成的排出气体E(气体成分、非冷凝成分)中含有微量的乙醛、碘甲烷等。来自加压反应器1的排气(排出气体A)的压力比其它排出气体B~E高。因此,来自反应器1的排出气体(排气)A通过管线105供给至高压吸收塔101,并且与由管线104供给来的吸收溶剂(甲醇和/或乙酸)进行气液接触从而进行吸收处理,生成吸收溶剂中吸收了乙醛、碘甲烷等的混合液。该混合液从高压吸收塔101的塔底馏出管线107抽出,通过管线109供给至解吸塔(汽提塔或汽提器)103。

[0102] 另外,排出气体B~E合流,通过管线106供给至低压吸收塔102,在从管线104供给来的吸收溶剂(甲醇和/或乙酸)中进行气液接触而进行吸收处理,与上述同样地生成在吸收溶剂中吸收了乙醛、碘甲烷等的混合液。该混合液从低压吸收塔102的塔底由管线108抽出,通过上述管线109供给至上述解吸塔(汽提塔)103。

[0103] 而且,在上述解吸塔(汽提塔或汽提器)103中,进行汽提处理,通过来自塔顶的管线111抽出含有乙醛及碘甲烷的气体流(5A)。该气体流(5A)在第1冷凝器C6中冷却,分离成冷凝液和非冷凝气体成分。冷凝液通过管线112供给至蒸馏塔(脱乙醛塔)6。在该例中,冷凝液通过管线112经过倾析器4、贮存罐5、上述规定的管线供给至蒸馏塔(脱乙醛塔)6。

[0104] 为了有效地回收有用成分并从工艺流中有效地分离除去杂质成分,这样的工艺(或制造装置)形成封闭体系的制造工艺。

[0105] 图3为表示本发明的其它例子的流程图。另外,对与上述图1相同的要素附加相同的符号进行说明。

[0106] 在该例中,在不具备缓冲罐5、7、贮存罐9及排出气体A~E的吸收系统这一点,以及不仅具备蒸馏塔(脱乙醛塔)6而且还具备蒸馏塔10这一点与上述图1及图2所示的工艺流程不同。

[0107] 即,向倾析器4中,通过分支供给管线(管线27、28)供给闪蒸器2的挥发相(2A)的冷凝液(在冷凝器C1、C2中依次进行冷却冷凝处理而得到的冷凝液)和通过管线33、39供给分离塔(蒸馏塔的第1塔顶馏出物(3A)的冷凝液(在冷凝器C3、C4中依次进行冷却冷凝处理而得到的冷凝液)。在倾析器4内,冷凝液系分液成二层,含有乙醛的上相(水相)的至少一部分可通过供给管线(管线44、46)供给至分离塔3,可从蒸馏塔3生成第1塔顶馏出物,可通过多个冷凝器C3、C4将乙醛进一步浓缩。另外,上相(水相)的至少一部分通过管线44、56供给至蒸馏塔6,通过在水萃取柱8中对生成的第2塔顶馏出物进行水萃取,可从轻质相(水性流)中



除去乙醛。

[0108] 另外,含有碘甲烷的倾析器4的下相(有机相)的一部分通过再循环管线(管线42、90)再循环至反应器1,并且下相(有机相)的一部分供给至蒸馏塔6,通过在水萃取管柱8中对蒸馏生成的第2塔顶馏出物进行水萃取,将重质相(萃余液)精制,再循环至反应器1。另外,倾析器4的上相和/或下相可供给至蒸馏塔6。

[0109] 而且,自水萃取柱8的上部或塔顶馏出的乙醛供给至脱醛塔10,在该脱醛塔10中分离成来自塔顶或上部的乙醛馏分和来自塔底或下部的水(或水性流),所分离的水(或水性流)通过管线10a利用于上述水萃取柱8中的乙醛的萃取。

[0110] 在这样的工艺中,由于在蒸馏塔6、水萃取柱8及脱醛塔10中对在多个冷凝器中进行了乙醛浓缩的浓缩液(冷凝液)进行蒸馏及水萃取处理,因此,可从工艺流中高效地除去乙醛。另外,由于在浓缩液(冷凝液)中碘甲烷的浓度也被浓缩,因此,碘甲烷的回收效率也提高,可有效地利用碘甲烷。

[0111] 以下对各工序及装置详细地说明。

[0112] [反应工序]

[0113] 在反应工序中,只要在含有羰基化催化剂体系(特别是铑催化剂、含有碘化锂及碘甲烷的助催化剂)和水的反应介质中,将甲醇和一氧化碳连续地羰基化即可,反应介质通常包括乙酸甲酯、乙酸及水。

[0114] 羰基化催化剂体系通常可由金属催化剂(特别是钴催化剂、铑催化剂、铱催化剂等)、助催化剂和促进剂构成。金属催化剂体系也可以以金属单质、金属氧化物(包含复合氧化物)、氢氧化物、碘化物、羧酸盐(乙酸盐等)、无机酸盐(硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐等)、络合物等的形态使用。金属催化剂可以为一种或二种以上组合使用。优选的金属催化剂为铑催化剂及铱催化剂(特别是铑催化剂)。

[0115] 金属催化剂优选在反应介质(反应液)中以可溶的形态(络合物等的形态)使用。作为铑催化剂,优选铑碘络合物(例如 $\text{RhI}_3$ 、 $[\text{RhI}_2(\text{CO})_4]^-$ 、 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 等)、铑羰基络合物等。金属催化剂的浓度例如相对于反应器内的液相整体为100~5000ppm(重量基准、以下相同),优选为200~3000ppm,进一步优选为300~2000ppm,特别优选为500~1500ppm左右。金属催化剂可通过添加碱金属碘化物和/或水而在反应液中稳定化。

[0116] 作为助催化剂或促进剂,可以举出金属碘化物,例如碱金属碘化物(碘化锂、碘化钠、碘化钾等)。作为助催化剂或促进剂,优选碘化锂。金属碘化物(例如碱金属碘化物)作为低水分下的羰基化催化剂(例如铑催化剂等)的稳定剂发挥作用,且可以用于抑制副反应。这些助催化剂或促进剂可单独使用或二种以上组合使用。

[0117] 助催化剂或促进剂的浓度相对于反应器内的液相整体例如为1~25重量%,优选为2~22重量%,进一步优选为3~20重量%左右。另外,反应体系中的碘化物离子的浓度例如可以为0.07~2.5摩尔/升,优选为0.25~1.5摩尔/升。

[0118] 作为构成上述催化剂体系的促进剂,可使用烷基碘(例如碘甲烷、碘乙烷、碘丙烷等 $\text{C}_{1-4}$ 烷基碘)、特别是碘甲烷。由于促进剂的浓度越高越促进反应,因此,可以以经济上有利的浓度使用。烷基碘(特别是碘甲烷)的浓度相对于反应器内的液相整体例如为1~20重量%,优选为5~20重量%,进一步优选6~16重量%(例如8~14重量%)左右。

[0119] 优选的羰基化催化剂体系可由含有铑催化剂、碘化金属(碘化锂)及碘甲烷的助催

化剂构成。

[0120] 反应介质(或液相)通常含有生成的乙酸、由生成的乙酸和原料甲醇的反应而生成的乙酸甲酯、及水。乙酸也作为溶剂发挥作用。另外,反应介质(或液相)通常含有未反应的原料甲醇。乙酸甲酯的含有比例可以为反应液整体的0.1~30重量%,优选为0.3~20重量%,进一步优选为0.5~10重量%(例如0.5~6重量%)左右的比例。反应体系(反应介质中)的水浓度可以为低浓度。反应体系的水浓度相对于反应体系的液相整体例如为0.1~15重量%,优选为0.5~10重量%,进一步优选为0.5~5重量%(例如1~3重量%)左右,通常可以为1~15重量%(例如2~10重量%)左右。在反应体系中,若将金属碘化物(例如碘化锂等碱金属碘化物)及水浓度保持在特定的浓度,则可降低对闪蒸器(蒸发槽)供给的供给液中一氧化碳的溶解度,减少一氧化碳的损失。

[0121] 一氧化碳可使用纯粹的一氧化碳气体,也可用不活泼气体(例如氮、氩、二氧化碳等)稀释后使用。另外,也可将由后续工序得到的含有一氧化碳的排气成分循环至反应体系。反应器中的一氧化碳分压例如可以为2~30大气压,优选为4~15大气压左右。

[0122] 在上述羰基化反应中,通过一氧化碳和水的反应而产生氢。该氢提高催化剂活性。因此,可以根据需要对上述反应器1供给氢。另外,可以将后续工序中所排出的气体成分(包含氢、一氧化碳等)根据需要进行精制后再循环至反应体系,由此供给氢。反应体系的氢分压以绝对压力计例如可以为0.5~250kPa,优选为1~200kPa,进一步优选为5~150kPa(例如10~100kPa)左右。

[0123] 在羰基化反应中,反应温度例如可以为150~250℃,优选为160~230℃,进一步优选为180~220℃左右。另外,反应压力(总反应器压力)包含副生成物的分压在内例如可以为15~40气压左右。

[0124] 在本发明中,由于可高效分离除去乙醛,因此,即使是连续反应,也可降低反应器的乙醛的浓度。例如,反应器中的乙醛浓度可以为反应器内的液相整体的1000ppm以下(例如0或检测限~700ppm),优选为400ppm以下(例如5~300ppm),进一步优选为10~250ppm。

[0125] 在反应器内,也生成源自乙醛的副生成物(例如通过乙醛的醛醇缩合而生成的还原性物质巴豆醛、通过巴豆醛的氢化物和乙醛的醛醇缩合而生成的2-乙基巴豆醛、3分子乙醛进行醛醇缩合,经过氢化、碘化而生成的碘己烷等)。这些副生成物大多与乙醛浓度的2~3次方成比例而副产,通过降低乙醛的浓度,可高效地抑制副生成物的产生。在本发明中,由于可抑制反应器内的乙醛浓度变动,因此,伴随着乙醛浓度的降低,可显著地抑制源自乙醛的副生成物的生成。

[0126] 反应体系中的目标羧酸(乙酸)的时空产率例如可以为5~50mol/Lh,优选为8~40mol/Lh,进一步优选为10~30mol/Lh左右。

[0127] 另外,上述反应体系为伴随放热的放热反应体系,可通过除热而得到的冷凝液的再循环、除热单元或冷却单元(夹套等)等来控制反应温度。

[0128] 另外,为了对反应热的一部分进行除热,可通过冷凝器或热转换器等冷却来自反应器的蒸气成分(排出气体),分离成液体成分(含有乙酸、乙酸甲酯、碘甲烷、乙醛、水等)和气体成分(含有一氧化碳、氢等),将液体成分和/或气体成分再循环至反应器。另外,可从反应器的塔顶抽出蒸气成分(排出气体),也可通过对蒸气成分(排出气体)进行吸收处理而回

收一氧化碳,再循环至反应器。

[0129] [闪蒸工序]

[0130] 在闪蒸工序中,只要是从反应工序中连续地抽出反应混合物,分离成挥发相(含有乙酸及碘甲烷的挥发相)和非挥发相(含有高沸点催化剂成分(金属催化剂成分,例如金属催化剂及卤化金属)的低挥发相)即可,也可以将反应混合物加热或不加热而分离成蒸气成分和液体成分。例如,在隔热闪蒸中,可以通过不加热而是减压,将反应混合物分离成蒸气成分与液体成分,在恒温闪蒸中,可以通过对反应混合物加热、减压,将反应混合物分离成蒸气成分和液体成分,可组合这些闪蒸条件来分离反应混合物。闪蒸例如可在反应混合物的温度80~200℃左右、压力(绝对压力)50~1000kPa(例如100~1000kPa)、优选100~500kPa、进一步优选100~300kPa左右下进行。

[0131] 也可从低挥发相(2B)中以单一或多个工序分离出高沸点催化剂成分(金属催化剂成分)。另外,挥发相(2A)的一部分可通过使用冷凝器或热交换器的方法等而除热及冷凝,再循环至反应器。

[0132] [蒸馏或分离工序(乙酸回收工序)]

[0133] 将挥发相(2A)连续地供给至至少1个分离塔(蒸馏塔),分离成含有碘甲烷及副产的乙醛的塔顶馏出物(3A)和含有乙酸的馏分(3B)而回收乙酸。详细而言,在蒸馏塔中,从来自闪蒸器的挥发相(2A)中,将至少含有碘甲烷及乙醛(通常含有碘甲烷、乙酸甲酯、乙醛、水等)的塔顶馏出物(3A)以蒸气形式分离出来,通过侧线切取馏出含有乙酸的液状馏分(侧线切取馏分、侧流)(3B)。另外,在蒸馏塔中,也可以分离至少含有水及甲醇(通常为乙酸、水、甲醇、丙酸、伴随飞沫混入的金属催化剂成分、卤化金属等)的底部液体流(高沸点成分)(3C)。这样的底部液体流(3C)可从蒸馏塔的塔底除去(塔底馏出),由于含有金属催化剂成分、不蒸发而残留下来的乙酸等有用成分,因此如上述图的例子所示,可再循环至反应器(或反应工序)或闪蒸工序(或蒸馏塔)等中。另外,如后所述,底部液体流(3C)可经由具有缓冲功能的储存器再循环至反应体系等中。

[0134] 另外,在分离塔(蒸馏塔)中,挥发相(2A)的供给口的位置没有特别限制,例如可以是蒸馏塔的上段部、中段部、下段部的任一部。另外,挥发相(2A)可以从蒸馏塔中侧线切取乙酸流的侧流口的上方及下方的任一方来供给。另外,侧线切取乙酸流的侧流口的位置可以为蒸馏塔的上段部、中段部及下段部的任一部,但通常优选为蒸馏塔的中段部或下段部(下段部至中段部)。

[0135] 作为分离塔(蒸馏塔),可使用惯用的蒸馏塔,例如层板塔、填充塔、闪蒸塔等,通常可使用层板塔、填充塔等精馏塔。另外,蒸馏塔的材质没有特别限制,可使用玻璃制、金属制、陶瓷制等,通常多使用金属制蒸馏塔。

[0136] 分离塔中的蒸馏温度及压力可根据蒸馏塔的种类或者是否重点除去低沸点成分及高沸点成分中的任一者等条件来适当选择。例如,在蒸馏塔中,塔内温度(通常为塔顶温度)可通过调整塔内压力而调整,例如可以为20~180℃,优选为50~150℃,进一步优选为100~140℃左右。

[0137] 另外,在使用层板塔时,理论塔板数没有特别限制,根据分离成分的种类为5~50塔板,优选为7~35塔板,进一步优选为8~30塔板左右。另外,在蒸馏塔中,为了高度(或精度良好)地分离乙醛,可以使理论塔板为10~80塔板、优选为20~60塔板、进一步优选25~

50塔板左右。然而,在蒸馏塔中,回流比根据上述理论塔板数,例如从0.5~3000、优选从0.8~2000左右选择,也可增多理论塔板数而降低回流比。

[0138] 塔顶馏出物(3A)除含有碘甲烷、乙醛以外,还含有乙酸甲酯、水、甲醇、乙酸、醛类或羰基杂质(巴豆醛、丁醛等)、C<sub>2-12</sub>烷基碘、C<sub>3-12</sub>烷烃羧酸等。另外,相对于挥发相(2A)整体,塔顶馏出物(3A)的比例例如可以为5~70体积%,优选为10~65体积%,更优选为12~60体积%(例如15~50体积%)左右。

[0139] 需要说明的是,在底部液体流(3C)再循环至反应器(或反应工序)或闪蒸工序(或蒸馏塔)之前,可除去使产品乙酸的品质降低的丙酸等。另外,乙酸流(粗乙酸液)(3B)通常可以进一步在下一个蒸馏塔中进行蒸馏(或脱水),再导入用于分离高沸点分(C<sub>3-12</sub>烷烃羧酸等)及低沸点分的乙酸产品塔中,制成产品乙酸。

[0140] [冷凝·分离工序]

[0141] 在本发明中,在多个冷凝器中对至少含有乙醛的气相(或气相成分),特别是至少含有碘甲烷及乙醛的气相(或气相成分)进行冷却而冷凝,至少将乙醛浓缩,从浓缩液中分离除去乙醛。因此,与对气相进行一次冷凝而除去乙醛的方法(1次冷凝)相比,即使为小型的除去装置(例如蒸馏塔或水萃取装置等)也可高效地除去乙醛。

[0142] 上述气相为含有乙酸、乙酸甲酯、碘甲烷、甲醇、水、乙醛的混合物,大多为含有碘化氢、二甲基醚、上述杂质(巴豆醛等醛类、碘己烷等碘烷类、丙酸等)的混合物。另外,在上述的例子中,对作为气相成分的挥发相(2A)、塔顶馏出物(3A)及排出气体(5A)进行冷却而冷凝,将乙醛浓缩在冷凝液中而分离,但上述气相(或气相成分)也可以是在乙酸的制造工序中的至少1个工序,例如反应工序、闪蒸工序及至少1个蒸馏工序中产生的气相成分。就气相而言,通常大多将闪蒸工序及蒸馏工序中的至少1个工序,特别是至少蒸馏工序中产生的气相进行浓缩处理。更具体而言,乙醛的含量按照(a)来自分离塔的第1塔顶馏出物(3A)、(b)来自闪蒸器的挥发相(2A)及(c)来自蒸馏塔的第2塔顶馏出物以及排出气体的顺序变多。因此,为了高效地分离除去乙醛,作为气相,大多使用闪蒸工序中生成的挥发相(2A)、及第1蒸馏塔中生成的第1塔顶馏出物(3A)中的至少一者的低沸点成分,特别是至少第1塔顶馏出物(3A)。

[0143] 在本发明中,在冷却温度依次降低的多个冷凝器中对上述气相进行冷却,通过依次进行冷凝处理,生成冷凝液的温度低的冷凝液,从乙醛浓度高的浓缩液中分离乙醛。多数情况下,多个冷凝器至少串联地配置,也可以根据需要将并联配置的多个冷凝器进一步朝下游方向以串联配置的形态配置。

[0144] 另外,通过冷凝器冷却时,沸点比冷凝液的温度高的成分冷凝而液化,沸点比冷凝液的温度低的成分维持气体状态。因此,通过使用随着向下游方向行另外冷却温度依次降低的多个冷凝器来冷凝气相,可生成冷凝液的温度依次低的冷凝液,最后可以以冷凝液或气体成分的形式分离气相中的分离除去成分或回收成分(乙醛和/或碘甲烷)。更具体而言,若在串联配置的2个冷凝器中依次冷却上述气相,则第1冷凝器中,可分离成高沸点成分发生冷凝液化而形成的第1冷凝液和乙醛等低沸点成分的浓度被浓缩但未冷凝的第1气体成分,在第2冷凝器中,通过将第1气体成分进一步冷却,可分离成温度比第1冷凝液低且乙醛进一步被浓缩了的第2冷凝液和仍含有低沸点的成分但未冷凝的第2气体成分。

[0145] 另外,在图示的例子中,对于挥发相(2A)、塔顶馏出物(3A),在2个冷凝器中依次进

行冷却而使冷凝,但根据需要,为了进一步分离第2非冷凝气体成分中的乙醛,可以将第2非冷凝气体成分在后续的1或多个冷凝器(例如第3及第4冷凝器)中进一步冷凝而生成乙醛被浓缩了的冷凝液,将冷凝液在蒸馏塔6中脱乙醛处理。另外,由于可根据冷却温度以液状或气体状的形态生成期望的成分,因此并不限于来自第2个冷凝器的冷凝液,也可在多个冷凝器中的适当的冷凝器(例如后段的1或多个冷凝器)中将气体成分冷却而冷凝,收集乙醛被浓缩了的冷凝液,在蒸馏塔6中进行脱乙醛处理。通常,乙醛大多在多个冷凝器中第2个以后(例如第2、第3或第4个)的冷凝器中冷凝。特别是,大多数情况下,将多个冷凝器中至少第2个以后(例如最后)的冷凝器,特别是最后的冷凝器的冷却温度设定在乙醛的冷凝温度(或低于沸点的温度),将乙醛冷凝液化而分离。

[0146] 冷凝器数没有特别限制,通常大多在串联方向上配置2~5个(优选为2~3个)左右的冷凝器对气相进行冷凝处理。多个冷凝器产生的冷凝液的温度可根据上述气相来选择,最初的冷凝器产生的冷凝液的温度可以为乙醛的沸点以上的温度,例如可以为110℃以下(例如20~110℃),优选为105℃以下(例如30~105℃),进一步优选为35~100℃(例如35~90℃)左右,通常可以为30~80℃(例如30~70℃)左右。另外,串联方向的第2个以后(例如最后)的冷凝器产生的冷凝液的温度只要是乙醛的冷凝温度以下即可,也可以为低于乙醛沸点的温度。第2个以后(例如最后)的冷凝器产生的冷凝液的温度例如可以为50℃以下(例如-15℃~50℃),优选为45℃以下(例如-15℃~45℃),进一步优选为40℃以下(-10℃~40℃),特别为-10℃~35℃(例如-5℃~30℃)左右,也可以为-10℃~25℃(例如-5℃~20℃)左右。第2个以后(例如最后)的冷凝器的冷凝液的温度也可以为0~40℃(例如0~30℃)左右。

[0147] 另外,为了一边将乙醛与其它成分分离一边冷凝,在多个冷凝器中,在冷凝液的温度 $T_1=0\sim 50\text{℃}$ 的冷凝器中将气相冷却后,为了冷凝乙醛,优选在冷凝液的温度 $T_2=-15\text{℃}\sim 45\text{℃}$ 的冷凝器中将气相冷却而冷凝液化乙醛。特别优选在温度差 $\Delta(T_1-T_2)=1\sim 60\text{℃}$ (例如5~50℃)下冷凝液化乙醛。为了一边将乙醛与其它成分分离一边冷凝,优选在冷凝液的温度 $T_3=-15\text{℃}\sim 50\text{℃}$ 的冷凝器中对气相进行冷却后,在冷凝液的温度 $T_4=-15\text{℃}\sim 45\text{℃}$ 的冷凝器中对气相进行冷却而冷凝液化碘甲烷。温度差 $\Delta(T_3-T_4)$ 优选为1~60℃(例如5~50℃)左右。

[0148] 作为冷凝器,可列举多管式热交换器、多管圆筒型热交换器、热管型热交换器、气冷热交换器、双管式热交换器、线圈式热交换器、级联式热交换器、板式热交换器、螺旋热交换器等。

[0149] 另外,在来自第2冷凝器以后的冷凝液(浓缩液)可以进行分液时,可将上相(例如含有乙醛的水性相)及下相(例如含有碘甲烷的有机相)中的一者、或上相及下相两者的至少一部分(一部分或总量)进行脱乙醛处理。

[0150] 使用多个冷凝器时,可将来自第2个以后(例如最后)的冷凝器的非冷凝气体成分作为排出气体供给至吸收系统。

[0151] 另外,将上述挥发相(2A)和/或塔顶馏出物(3A)的一部分在冷凝器中冷凝或除热而得到的冷凝液并非必须再循环至反应器1。另外,可根据需要将通过多个冷凝器生成的乙醛浓缩液(冷凝液)的至少一部分(一部分或全部)混合,将乙醛分离(包含通过蒸馏、水萃取等分离除去乙醛),将乙醛被分离掉的分离液再循环至反应工序到乙醛的分离之前的工序

中。例如,并不限于第1冷凝器中冷凝得到的冷凝成分,也可从在第1冷凝器后的1个或多个冷凝器(第2冷凝器等)中冷凝形成的冷凝成分中分离乙醛,例如乙醛被分离之后的残留液(例如富含碘甲烷的液体)可以再循环至例如反应器1、闪蒸器、分离塔3、蒸馏塔6等中。另外,例如在不将挥发相(2A)冷却冷凝时,可将挥发相(2A)全部供给至分离塔(蒸馏塔)3。

[0152] [倾析器及缓冲罐]

[0153] 分液单元

[0154] 倾析器及缓冲罐(或贮存罐)并非必须,但为了通过分液而进一步浓缩乙醛及碘甲烷,大多情况下具备倾析器及缓冲罐(或贮存罐)中的至少1个单元。另外,若利用缓冲罐,则如如上所述抑制流量变动等,可稳定地制造乙酸。另外,可将冷凝液分液成二层的缓冲罐作为倾析器发挥作用。因此,可通过1个倾析器或缓冲罐形成倾析器及缓冲罐。以下,只要没有特别说明,则将倾析器及缓冲罐记载为分液单元,对冷凝液(冷凝成分)的处理进行说明。

[0155] 需要说明的是,分液单元只要为可贮存选自来自闪蒸工序的挥发相(2A)及来自1个或多个蒸馏工序的塔顶馏出物(3A, 4A, …)的至少1个气相的冷凝液即可,通常大多贮存选自挥发相(2A)及第1塔顶馏出物(3A)中的至少1个气相的冷凝液,特别是至少贮存第1塔顶馏出物(3A)的冷凝液。另外,在气相(例如在至少第1塔顶馏出物(3A))的冷凝液中,大多分成来自前面(例如至少最初的)冷凝器的冷凝液和来自至少第2个以后(例如最后)的冷凝器的冷凝液(浓缩液),分别在分液单元中贮存。例如,可以使气相在多个冷凝器中冷凝,将在至少第2个以后(例如最后)的冷凝器中冷凝得到的浓缩液(乙醛浓度高的冷凝液)贮存在贮存罐中,从该贮存液中分离乙醛。另外,可将在前面(例如至少最初的)冷凝器中冷凝得到的冷凝液贮存在倾析器中,如上所述,合并该冷凝液和上述浓缩液并进行蒸馏。

[0156] 为了浓缩塔顶馏出物(3A)的冷凝液中的乙醛,从分液单元(倾析器4、缓冲罐5)导出后并不经过复杂的管线,而是将塔顶馏出物(3A)的冷凝液至少供给至蒸馏塔6而分离除去乙醛。

[0157] 若在分液单元(倾析器4、缓冲罐5)内冷凝液发生分液,则在上相(水性相)中乙醛进一步被浓缩,在下相(有机相)中碘甲烷被浓缩。另外,在上相(水性相)及下相(有机相)两者中分配有乙醛和碘甲烷。

[0158] 为了分离除去乙醛,可将分液形成的上相和/或下相尤其是上相至少在蒸馏塔6中蒸馏。另外,上相和/或下相、特别是下相可至少再循环至反应器1。另外,上相和/或下相、特别是上相的水性相可在分离塔3中蒸馏,进一步在多个冷凝器中浓缩乙醛,并分离乙醛。

[0159] 需要说明的是,除富含乙醛和/或碘甲烷的冷凝液(最浓缩的浓缩液)以外的其它冷凝液(例如上述第1塔顶馏出物(3A)的冷凝液)可供给至分液单元进行分液,但并非必须供给至分液单元。例如,在上述的例子中,在第1冷凝器的冷凝液(例如上述第1塔顶馏出物(3A)的第1冷凝液)并非必须供给至分液单元。

[0160] 倾析器

[0161] 另外,在上述图1所示的例子中,从倾析器4利用下相管线41及上相管线44将冷凝液(冷凝成分)供给至规定的管线或单元,但也可仅利用任一者的管线(单一管线)41或44使冷凝液(冷凝成分)的一部分循环,对供给至管线43a的冷凝液的流量进行调整,该管线43a通往缓冲罐5。另外,与分液相(上层、下层)无关,可经由单一管线将冷凝液供给或排出至规定的管线或单元。

[0162] 倾析器内的冷凝液通常分液成二层。在这样的情况下,可以将来自上层(上相)和/或下层(下相)中任一者的冷凝液供给至反应器、分离塔、蒸馏塔等。

[0163] 可使上层(上层的一部分或全部)或下层(下层的一部分或全部)中任一层再循环至反应体系中,也可将两层都再循环至反应体系中。另外,循环至反应体系等中的冷凝液可根据需要通过惯用方法(例如后述的萃取法等)分离出乙醛而进行再循环。

[0164] 另外,在冷凝液分离成上层(上相)及下层(下相)的情况下,可抑制整体的液面的高度(或保存量)的变动,也可控制上述两层的液面高度(或保存量)的变动。例如,如上述图1的例子中,通过与供给至倾析器的冷凝液流量的变动相适应地调整上层及下层的排出流量,可抑制上层及下层两层的液面的变动。

[0165] 缓冲罐(贮存罐)

[0166] 缓冲罐并非必须,只要根据需要经由倾析器4将挥发相(2A)和/或塔顶馏出物(3A)的冷凝液,即浓缩了醛的冷凝液在蒸馏塔6中蒸馏而分离除去乙醛即可。另外,缓冲罐5的冷凝液可以供给至蒸馏塔6,也可以供给至分离塔3,还可以根据需要再循环至反应器1。在缓冲罐5内贮存在多个冷凝器中至少第2个以后的冷凝器中冷凝且乙醛浓度及碘甲烷浓度高的冷凝液(贮存液),在冷凝液(贮存液)发生分液的情况下,在上相(水性相)中乙醛进一步被浓缩,在下相(有机相或重质相)中碘甲烷被浓缩。因此,例如在缓冲罐5内冷凝液发生分液的情况下,可不将上相(水性相)再循环至分离塔3中、或者将其再循环分离塔3中并且供给至蒸馏塔6和/或反应器1,还可以不将下相(有机相)供给至蒸馏塔6、或者将其供给至蒸馏塔6并且供给至分离塔3和/或反应器1。

[0167] 对于缓冲罐5内的冷凝液,下相或有机相可经由供给管线(管线51、52、53)供给至蒸馏塔6(脱醛塔)。另一方面,缓冲罐5内的上相或水性相可经由再循环管线(管线54、管线57及循环管线46)再循环至分离塔3中。另外,缓冲罐5内的上相或水性相可经由供给管线(管线54、管线56及53)供给至蒸馏塔6。若在蒸馏塔6中蒸馏上相(水性相),则可以第2塔顶馏出物的形式高效地分离除去乙醛。另外,若在蒸馏塔6中蒸馏下相(有机相或重质相),则可以以塔底流的形式高效地回收碘甲烷。

[0168] 另外,在缓冲罐5内的冷凝液中,由于乙醛被最高浓度地浓缩,因此,可以以小型设备从该冷凝液(少量的贮存液)中分离乙醛,在工业上有利。另外,即使从缓冲罐5内的冷凝液(贮存液)中分离分醛,与副反应所副产的乙醛的绝对量相比,有时脱乙醛的绝对量也不充分。因此,将缓冲罐5内的冷凝液(贮存液)与上述倾析器4中贮存的冷凝液的一部分合并而分离乙醛较为有利。若以这样的方法分离乙醛,则与以往的方法相比,可处理乙醛浓度高的处理液(冷凝液),即使使用与以往相同的设备,也可增加脱乙醛量。例如,在蒸馏塔6中蒸馏缓冲罐5内的冷凝液(贮存液)时,若冷凝液对蒸馏塔6的供给量(管线51、54、53)相同,则由于乙醛浓度与以往的方法相比增加,因此,可增加脱乙醛量。

[0169] 合并倾析器内的贮存液和贮存罐内的贮存液,分离乙醛时(例如在第2蒸馏塔中蒸馏时),倾析器内的贮存液和贮存罐内的贮存液的重量比例可以在前者/后者=0/100~95/5左右的范围中选择,可以为0/100~75/25(例如3/97~90/10),优选0/100~85/15(例如5/95~80/20),进一步优选0/100~75/25(例如7/93~70/30)左右,也可以是5/95~50/50左右或者5/95~30/70左右。

[0170] 另外,在贮存在倾析器4和/或贮存罐5中的冷凝液发生分液的情况下,只要从上相

(水相)及下相(有机相)的至少一相中分离乙醛即可。在优选的实施方式中,通过分配从乙醛浓度高的上相(水相)中分离乙醛。例如,为了提高乙醛的除去效率,可合并第1冷凝器C3产生的冷凝液中乙醛浓度高的上相和第2冷凝器C4产生的冷凝液中乙醛浓度高的上相,在蒸馏塔6中蒸馏。

[0171] 需要说明的是,只要从第1塔顶馏出物(3A)的第2冷凝液中分离乙醛即可,但对于冷凝液,在挥发相(2A)的第2冷凝液(管线27、29)、第1塔顶馏出物(3A)的第2冷凝液(管线36、37、38)及来自废气(排气A~E)的吸收系统的冷凝液(管线112)中的乙醛浓度各自不同,第1塔顶馏出物(3A)的第2冷凝液及来自废气(排气A~E)的吸收系统的冷凝液的乙醛浓度较高。因此,对于挥发相(2A)的第2冷凝液,可经过供给管线(管线27、28)将总量贮存在倾析器4中,将第1塔顶馏出物(3A)的第2冷凝液及来自废气(排气A~E)的吸收系统的冷凝液通过供给管线38而保存在缓冲罐5中,对这些冷凝液优选至少缓冲罐5的冷凝液(贮存液)进行处理(脱乙醛处理)时,可分离高浓度的乙醛。

[0172] [脱乙醛·有用成分的再循环工序]

[0173] 在除去乙醛,将有用成分再循环的工序(分离·再循环工序)中,从冷凝液中分离乙醛,并且将分离了乙醛的分离液再循环至从反应体系到乙醛的分离为止的工序中。

[0174] 冷凝液大多含有乙醛、碘甲烷、乙酸、乙酸甲酯、水、甲醇、醛类(巴豆醛、丁醛等)、C<sub>2-12</sub>烷基碘、C<sub>3-12</sub>烷烃羧酸等。在冷凝液中,乙醛的比例可以为0.05~50重量%左右,碘甲烷的比例可以为0.5~90重量%左右,乙酸甲酯的比例可以为0~15重量%左右,乙酸的比例可以为0~80重量%左右,水的比例可以为0.1~40重量%左右。

[0175] 乙醛的分离方法没有特别限定,可利用萃取、蒸馏(将含有乙醛的工艺液在一个或多个蒸馏塔中分离蒸馏的方法等)、它们的组合、萃取蒸馏等惯用的方法。代表而言,将冷凝液(来自挥发相(2A)、塔顶馏出物(3A)和/或排出气体(来自反应器、蒸馏塔、冷凝器的排出气体)的冷凝液)的至少一部分(一部分或全部)供给至蒸馏塔(乙醛分离塔),通过蒸馏而分离成含有乙醛的第2塔顶馏出物(4A)和乙醛被分离掉的分离液(底部流、塔底馏出液或塔底液)。作为乙醛分离塔,例如可使用常用的蒸馏塔,例如层板塔、填充塔、闪蒸塔等,通常可使用层板塔、填充塔等精馏塔。

[0176] 在上述例子中,将冷凝液在1个蒸馏塔中进行脱乙醛(蒸馏)处理,但冷凝液也可进行多个脱乙醛处理,例如在多个蒸馏塔中蒸馏。另外,在蒸馏塔中除去乙醛时,进料液可直接加入,也可分离出进料液中所含的气体(N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>等)等后而加入。此时,可将进给液加热,在分离罐中闪蒸后分离气体,也可加热分离罐而除去气体。由于在若过度加热时,乙醛会伴随气体被除去,进料液中的乙醛浓度降低,因此,可以调整加热温度。

[0177] 在乙醛分离塔中,温度(塔顶温度)及压力(塔顶压力)只要可利用乙醛和其它成分(特别是碘甲烷)的沸点差至少分离乙醛即可,可根据在乙醛及碘甲烷的浓度以及蒸馏塔的种类等来选择。例如,在层板塔的情况,塔顶压力以绝对压力计可以为10~1000kPa,优选为10~700kPa,进一步优选为100~500kPa左右。塔内温度(塔顶温度)例如为10~80℃,优选为20~70℃,进一步优选为40~60℃左右。理论塔板例如可以为5~80塔板,优选为8~60塔板,进一步优选为10~50塔板左右。

[0178] 需要说明的是,可以根据需要将水加入到蒸馏塔(乙醛分离塔)中,提高塔的压力和/或蒸馏温度,抑制三聚乙醛、四聚乙醛的生成。另外,也可改变蒸馏条件而积极地产生醛



缩合物(三聚乙醛、四聚乙醛等),从蒸馏塔中以醛缩合物的形态分离除去乙醛。此时,可在塔内加入溶解有醛缩合物的溶剂(甲醇等),抑制因醛缩合物的结晶化所致的堵塞。

[0179] 通常,将冷凝液蒸馏时,含有作为有用成分的碘甲烷的分离液(高沸点成分(4B))也会以底部流的形式被分离。该分离液可再循环至从反应体系到乙醛分离为止的工序,例如反应工序(或反应器)、闪蒸工序(或闪蒸塔)、乙酸回收工序(或分离塔)等任一工序。分离液大多至少再循环至反应器。

[0180] 如上述图的例子所示,分离液可以在乙醛分离塔中再循环。在乙醛分离塔中,回流比可根据上述理论板数从1~1000、优选10~800、进一步优选50~600(例如100~600)左右中选择。

[0181] [缓冲罐]

[0182] 来自蒸馏塔(脱乙醛塔)的分离液(底部流或高沸点成分(4B))可不经由缓冲罐7而直接再循环至反应体系,也可经由具备缓冲功能的储存器(缓冲罐等)进行再循环。通过使用具备缓冲功能的储存器,即使分离液的流量变动,也缓和在储存器内的流量变动,容易以一定或大致一定的流量再循环分离液,因此,可减少流量变动对供给至再循环的工序所造成的不良影响。

[0183] 即使是具备缓冲功能的储存器,也可与上述冷凝工序的情况同样地基于流量的变动程度等来控制流量,但也可将分离液的滞留时间作为基准。在储存器中,分离液的滞留时间例如可以为1分钟以上(例如2分钟~3小时),优选为3分钟以上(例如4~60分钟),进一步优选为12分钟以上(例如15~40分钟左右)。

[0184] [萃取工序]

[0185] 第2塔顶馏出物(4A)可直接排出,但有些情况下其含有碘甲烷等有用成分。因此,可从第2塔顶馏出物(4A)中回收碘甲烷(或含有碘甲烷的成分,例如含有碘甲烷、乙酸甲酯等的成分)而再循环。

[0186] 作为从第2塔顶馏出物(4A)中分离乙醛和碘甲烷(或含有碘甲烷的成分)的方法,可使用常用的方法(例如萃取、蒸馏等)。代表而言,可以举出:(i)将第2塔顶馏出物(4A)进行蒸馏,分离碘甲烷和乙醛的方法,(ii)将乙醛与水混合,利用碘甲烷和水不混合的性质,利用水萃取第2塔顶馏出物(4A)分离成碘甲烷和乙醛的水萃取法等。从抑制四聚乙醛等醛缩合物的生成的观点考虑,优选为水萃取法(ii)。该方法中,伴随着酯等的分解等而导致的蒸馏液中的氢离子浓度的上升,可抑制醛缩合物(三聚乙醛、四聚乙醛等)的生成,因此,可高效地将乙醛高浓度地浓缩,从工艺流中除去。

[0187] 若利用水萃取第2塔顶馏出物(4A),则可分液或分离成含有乙醛的水相(轻质相或上相)和含碘甲烷的有机相(重质相、碘甲烷相或萃余液)。水萃取可以以单一萃取器进行,也可以以多个萃取器进行。另外,可在多个冷凝器中冷却,将第2段以后的冷凝液(冷却液)的总量,或在分液的情况下仅将上层或下层供给至蒸馏塔(脱醛塔),将来自蒸馏塔的馏出液进行水萃取。

[0188] 在水萃取法中,萃取温度及萃取时间没有特别限定,例如可以为温度0℃~100℃、1秒~1小时左右。萃取压力没有特别限定,可从成本方面等考虑来选择有利的条件。作为萃取器,例如可使用混合器和沉降器的组合、静态混合器和倾析器的组合、RDC(旋转盘接触器,rotated disk contactor)、Karr塔、喷雾塔、填充塔、多孔板塔、挡板塔、脉动塔等。萃取

器(萃取塔)可以为可与水混合而萃取并可进行分液的单次(单级)萃取装置,也可以为级联式地配置该单级萃取装置。例如,可以为使用多个萃取器(理论塔板1的萃取器)依次萃取的多段(多级)萃取装置。另外,还可以为在1个装置内配置多个萃取器的多级萃取装置,还可以是例如具有与多段(多级)萃取装置等效的理论塔板(对应多段萃取的理论塔板)的单一萃取装置。另外,萃取可以以分批式、连续式的任一方式进行,也可以为并流萃取、逆流萃取的任一者。

[0189] 另外,有机相可以排出至体系外。有机相的再循环只要是从反应体系到乙醛分离为止的工序即可,没有特别限定,可以是反应工序(或反应器)、闪蒸工序(或闪蒸塔)、乙酸回收工序(或蒸馏塔)等的任一者,如上述图的例子所示,可以再循环(作为高沸点成分(4B)再循环)至乙醛分离塔中,也可以再循环至多个工序中。有机相(重质相或萃余液)至少再循环至反应器。

[0190] 另一方面,水相(轻质相或上相)可通过管线84进一步供应至脱醛塔,分离成醛馏分和水,对于水而言,可以将其用于上述水萃取柱8中乙醛的萃取,也可以根据需要回到反应器1。

[0191] 另外,可以根据需要在多个冷凝器中对气相进行多段冷却,将乙醛/碘甲烷的浓缩液(冷凝液)供给至水萃取。

[0192] [废气的处理]

[0193] 在本发明中,由乙酸的制造工艺产生的废气(排出气体)至少含有碘甲烷及乙醛。因此,可从废气(排出气体)中至少浓缩或回收碘甲烷及乙醛,进行分离或有效利用。例如,可以使由反应工序、闪蒸工序、至少1个蒸馏工序及至少1个储存(贮存)工序中的至少1个工序产生的废气(排出气体)与吸收溶剂接触,汽提该吸收溶剂而生成至少含有碘甲烷及乙醛的气相(5A),从该气相中分离除去乙醛而制造乙酸。作为吸收溶剂,可利用选自甲醇及乙酸中的至少一种。在这样的方法中,即使废气(排出气体)中的挥发性成分(例如主要为碘甲烷、乙醛、乙酸甲酯、水、乙酸等,特别为乙醛及碘甲烷)的浓度为低浓度,也可通过汽提而进一步提高挥发性成分的浓度。另外,可通过再循环(例如含有碘甲烷的有机相再循环至反应体系)有效地利用有用成分。

[0194] 在图2中,在高压吸收塔101中,可使废气在高压(例如0.7~4MPa,优选为1~3.5MPa)下与吸收溶剂(甲醇和/或乙酸)接触而进行吸收处理,在低压吸收塔102中,可使废气在0~0.2MPa(例如0.05~0.15MPa)下与吸收溶剂接触而进行吸收处理。吸收溶剂的温度可以为0~40℃左右,甲醇的温度可以为0~40℃(例如10~30℃),乙酸的温度例如可以为17~40℃(例如18℃~30℃)左右。在解吸塔(汽提塔)103中的汽提可在压力(例如0~0.2MPa)、塔顶温度(例如50~120℃)、塔底温度(例如90~170℃)左右下进行。例如在使用甲醇的汽提中,可在塔顶温度40~70℃、塔底温度90~110℃左右下进行,在使用乙酸的汽提中,可在塔顶温度100~115℃、塔底温度130~155℃左右下进行。另外,在使用甲醇作为吸收溶剂的情况下,冷凝器C6产生的冷凝液可以在解吸塔(汽提塔)103中回流。另外,在废气的处理中,通过冷凝器进行的浓缩并非必须,但如上所述,也可以根据需要通过冷凝器来浓缩气相(5A)等的废气。

[0195] 另外,废气(排出气体)的处理并非必须。例如,反应器、冷凝器、蒸馏塔等的排出气体可以排放掉。另外,来自反应器1的排出气体A可进一步通过热交换器冷却,分离成液体成

分(含有乙酸、乙酸甲酯、碘甲烷、乙醛、水等)和气体成分(含有一氧化碳、氢等),将上述液体成分再循环至反应器1,排出上述气体成分(排气)。另外,与图1所示的例子不同,只要处理由反应工序、闪蒸工序及至少1个蒸馏工序中的至少1个工序产生的废气(排出气体)即可,例如可处理来自反应工序及闪蒸工序的废气(排出气体),也可以处理来自闪蒸工序及蒸馏工序的废气(排出气体),还可以处理来自多个蒸馏工序的废气(排出气体)。

[0196] 另外,在排出气体的处理中,冷凝器中未液化的非冷凝气体成分进一步通过后续的1或多个冷凝器(例如第2、第3及第4冷凝器)分离成冷凝成分和气体成分,乙醛被浓缩了的流体也可以在脱乙醛塔(脱乙醛工序)中进行处理。在这样的处理中,可将来自至少第2个以后(例如最后)的冷凝器的气体成分作为排出气体供给至吸收系统。

[0197] 实施例

[0198] 以下,基于实施例更详细地说明本发明,但本发明并不受这些实施例限定。

[0199] (比较例1)

[0200] 在比较例1中,对于来自分离塔3的塔顶馏出物(3A),不使用第2冷凝器,将第1冷凝器产生的冷凝液供给至倾析器4进行处理。即,在图1的装置(或工艺)中,将来自分离塔3的塔顶馏出物(3A)的第1冷凝液(温度38℃)供给至倾析器4,使在该倾析器内分液而形成的下层的75体积%经过贮存罐5(管线43a)供给至蒸馏塔6(管线53)。供给至蒸馏塔6的量为供给至倾析器4的塔顶馏出物(3A)的第1冷凝液整体的37体积%。另外,塔顶馏出物(3A)的第1冷凝液的上层(上相)不供给至管线43a或管线43而通过管线46回流至分离塔3,并且通过管线45b再循环至反应器1。

[0201] 即,将供给至倾析器4的塔顶馏出物(3A)的第1冷凝液整体的37体积%经由管线43a蒸馏至蒸馏塔6,将第1冷凝液整体的63体积%再循环至分离塔3和反应器1。再循环的具体工艺是:将供给至倾析器4的塔顶馏出物(3A)的第1冷凝液整体的3体积%[来自上层100体积%,来自下层0体积%]和11体积%(下层)供给至反应器1,将第1冷凝液整体的47体积%供给至分离塔3(另外,剩余为未冷凝的气体成分)。

[0202] 另外,供给至贮存罐5的第1冷凝液组成(管线43a)为碘甲烷86.8重量%、乙酸甲酯11重量%、乙酸0.9重量%、水1.0重量%、乙醛0.163重量%、碘化氢0.001重量%,然后,将贮存罐5的废气通过管线59再循环至管线34中,不使用第2冷凝器,而是进入吸收系统并回收乙醛,然后,经由管线112供给至倾析器4。来自贮存罐5的流出液(管线51、52)的量,即供给至蒸馏塔6的塔顶馏出物(3A)的第1冷凝液为加入至贮存罐5的总量(第1冷凝液(管线43a)的96%,其组成为碘甲烷86.8重量%、乙酸甲酯11重量%、乙酸0.8重量%、水0.9重量%、乙醛0.138重量%、碘化氢0.001重量%)。

[0203] 另外,来自闪蒸工序(蒸发槽)的挥发相(低沸点成分)不供给至倾析器4而经由2个冷凝器(C1、C2)供给至罐9,再循环至反应器1。

[0204] 从80塔板蒸馏塔6的塔顶抽出的第2塔顶馏出物(4A)在萃取器8中通过水萃取而除去乙醛,与含有碘甲烷的提余液分离。而且,提余液从蒸馏塔6下端分配至第10塔板及反应器1,直接再循环。另外,再循环至蒸馏塔6中的量为一定。另外,第2塔顶馏出物(4A)的乙醛萃取率为98%。通过处理上述80塔板蒸馏塔的塔顶抽出液总量51kg/hr,可除去20kg/hr的乙醛。通过这样的工艺,可除去反应器中的乙醛生成量43kg/hr的47%。

[0205] 将以上的工艺连续地进行规定时间(210小时)运转后,测定反应器内的乙醛浓度,

结果为300ppm。得到的产品乙酸的过锰酸时间为290分钟。另外，乙酸中的丙酸浓度为81ppm。

[0206] (实施例1)

[0207] 如图1的装置(或工艺)所示,连续地进行乙酸制造工艺。即,将第1塔顶馏出物(3A)在控制了冷却水温度的第1冷凝器C3中冷却,使第1冷凝液的温度为38℃(第1气体成分的温度也约为38),将第1气体成分在控制了冷却水温度的第2冷凝器C4中冷却,使管线36的温度为12℃,使管线39的流量为0,使来自第2冷凝器C4的第2冷凝液全部通过管线36及38,导入贮存罐(在分液的情况下作为倾析器发挥作用)5中。另外,将第1冷凝液供给至倾析器4,将倾析器4的下层液(下相)通过管线41、43及43(管线43b的流量为0)加入贮存罐5中。另外,在贮存罐5内,保存来自第2冷凝器C4的第2冷凝液和倾析器4的下层液,但没有分液。将贮存罐5内的混合液经由管线51、52、53加入蒸馏塔6中。将管线38连接于代替倾析器4的贮存罐5,通过调整管线43a和管线38的流量,使通过管线53对蒸馏塔6的加入量与比较例1相同,管线28不是连接于罐9而是连接于倾析器4,除此以外,采用与比较例1相同的条件。

[0208] 即,将合并来自分离塔3的塔顶馏出物(3A)的第1冷凝液及第2冷凝液而得到的冷凝液整体(来自管线33及管线36的冷凝液)的37体积%供给至管线53(或蒸馏塔6)。另外,将冷凝液整体(来自管线33及管线36的冷凝液)的13体积%[来自上层3体积%、来自下层10体积%]再循环至反应器1,将冷凝液整体的47体积%供给至分离塔3(另外,剩余为未冷凝的气体成分)。

[0209] 另外,供给至贮存罐5的第1冷凝液(管线43a)的组成为碘甲烷86.8重量%、乙酸甲酯11重量%、乙酸0.9重量%、水1.0重量%、乙醛0.163重量%、碘化氢0.001重量%,第2冷凝液(管线38)的组成为碘甲烷86.1重量%、乙酸甲酯10.8重量%、乙酸0.1重量%、水2.4重量%、乙醛0.338重量%、碘化氢0.001重量%,第1冷凝液和第2冷凝液的加入比率为91.4重量%比8.6重量%。然后,将贮存罐5的废气通过管线59再循环至管线35中,贮存罐5的第1冷凝液和第2冷凝液的混合液的流出量(管线51),即对蒸馏塔6的进料量(管线53)为对贮存罐5的进料总量(第1冷凝液(管线43a)+第2冷凝液(管线38))的87%。另外,对蒸馏塔6的进料组成为碘甲烷86.9重量%、乙酸甲酯11.1重量%、乙酸0.9重量%、水0.8重量%、乙醛0.151重量%、碘化氢0.001重量%。

[0210] 另外,从塔顶抽出的第2塔顶馏出物(4A)在萃取器8中通过水萃取而除去乙醛,与含有碘甲烷的提余液(萃余液)分离。而且,提余液从蒸馏塔6下分配至第10塔板及反应器1,直接再循环。另外,再循环至蒸馏塔6中的量是恒定的。另外,低沸点成分(4A)的乙醛萃取率为98%。通过处理上述80塔板蒸馏塔的塔顶抽出液总量51kg/hr,可除去22kg/hr的乙醛。通过这样的工艺,可除去反应器中的乙醛生成量43kg/hr的51%。

[0211] 连续地进行了以上的工艺,可稳定地运转工艺。另外,进行规定时间(210小时)运转后,测定反应器内的乙醛浓度,结果为250ppm,可知能够一边以高水平除去乙醛一边稳定地运转。该结果,得到的产品乙酸的过锰酸时间为330分钟。另外,乙酸中的丙酸浓度为71ppm。

[0212] (实施例2)

[0213] 将第1冷凝液的温度设为50℃,除此以外,与实施例1同样地进行实验。

[0214] 另外,供给至贮存罐5的第1冷凝液(管线43a)的组成为碘甲烷86.9重量%、乙酸甲

酯10.9重量%、乙酸0.9重量%、水1.0重量%、乙醛0.169重量%、碘化氢0.001重量%，第2冷凝液(管线38)的组成为碘甲烷85.7重量%、乙酸甲酯11.6重量%、乙酸0.2重量%、水2.0重量%、乙醛0.354重量%、碘化氢0.001重量%，第1冷凝液和第2冷凝液的进料比率为84.2重量%比15.8重量%。然后，将贮存罐5的废气通过管线59再循环至管线35中，贮存罐5的第1冷凝液和第2冷凝液的混合液的流出量(管线51)，即对蒸馏塔6的进料量(管线53)为对贮存罐5的进料总量(第1冷凝液(管线43a)+第2冷凝液(管线38))的80%。另外，对蒸馏塔6的进料组成为碘甲烷86.9重量%、乙酸甲酯11.0重量%、乙酸1.0重量%、水0.9重量%、乙醛0.156重量%、碘化氢0.001重量%。

[0215] 另外，低沸点成分(4A)的乙醛萃取率为98%。通过处理上述80塔板蒸馏塔的塔顶抽出液总量51kg/hr，可除去23kg/hr的乙醛。通过这样的工艺，可除去反应器中的乙醛生成量43kg/hr的53%。

[0216] 连续地进行了以上的工艺，可稳定地运转工艺。另外，进行规定时间(250小时)运转后，测定反应器内的乙醛浓度，结果为230ppm，可知能够一边以高水平除去乙醛一边稳定地运转。该结果，得到的产品乙酸的过锰酸时间为350分钟。另外，乙酸中的丙酸浓度为67ppm。

[0217] (实施例3)

[0218] 将第1冷凝液的温度设为63℃，除此以外，与实施例1同样地进行实验。

[0219] 另外，供给至贮存罐5的第1冷凝液(管线43a)为零，第2冷凝液(管线38)的组成为碘甲烷85.2重量%、乙酸甲酯12.3重量%、乙酸0.3重量%、水1.8重量%、乙醛0.212重量%、碘化氢0.001重量%，第1冷凝液和第2冷凝液的进料比率为0重量%比100重量%。然后，将贮存罐5的废气通过管线59再循环至管线35中，贮存罐5的流出量(管线51)，即对蒸馏塔6的进料量(管线53)为对贮存罐5的进料总量(第2冷凝液(管线38))的95%。另外，对蒸馏塔6的进料组成为碘甲烷85.3重量%、乙酸甲酯12.4重量%、乙酸0.3重量%、水1.7重量%、乙醛0.195重量%、碘化氢0.001重量%。

[0220] 蒸馏塔6中的进料量在比较例1及实施例1~3中为完全相同的量，但在实施例3中能够仅以来自第2冷凝器C4的冷凝流出液(管线38)供给蒸馏塔6的进料液。

[0221] 另外，低沸点成分(4A)的乙醛萃取率为98%。通过处理上述80塔板蒸馏塔的塔顶抽出液总量51kg/hr，可除去26kg/hr的乙醛。通过这样的工艺，可除去反应器中的乙醛生成量43kg/hr的60%。

[0222] 连续地进行了以上的工艺，可稳定地运转工艺。另外，进行规定时间(280小时)运转后，测定反应器内的乙醛浓度，结果为190ppm，可知能够一边以高水平除去乙醛一边稳定地运转。该结果，得到的产品乙酸的过锰酸时间为400分钟。另外，乙酸中的丙酸浓度为57ppm。

[0223] 工业上的可利用性

[0224] 本发明可高效地分离除去乙醛，作为稳定地制造高品质的乙酸的工艺极为有用。

[0225] 符号说明

[0226] 1...反应器

[0227] 2...闪蒸器(蒸发槽)

[0228] 3...分离塔(蒸馏塔)

- [0229] 4…倾析器
- [0230] 5、7…缓冲罐
- [0231] 6…蒸馏塔(乙醛分离塔)
- [0232] 8…萃取装置
- [0233] 9…贮存罐

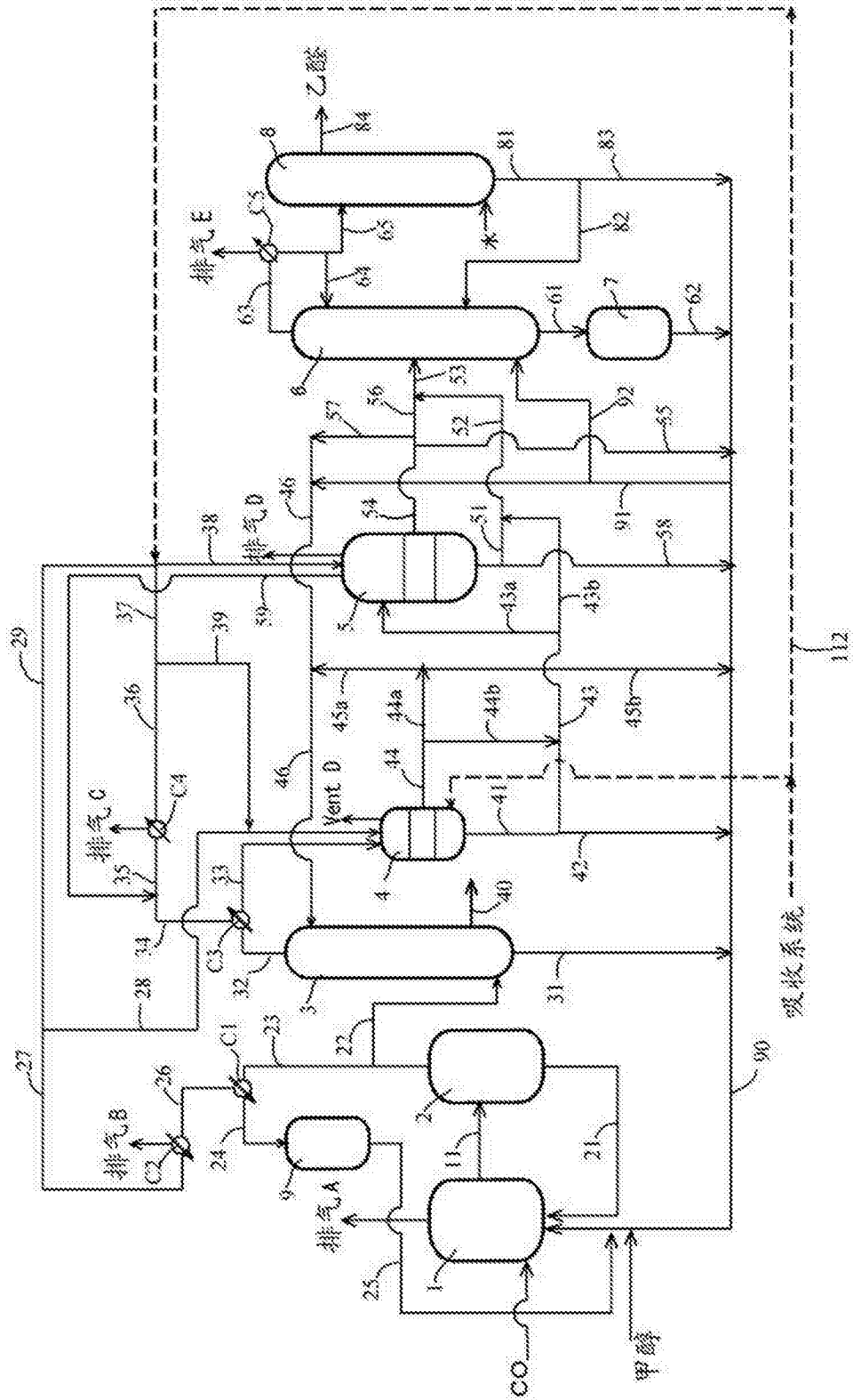


图1

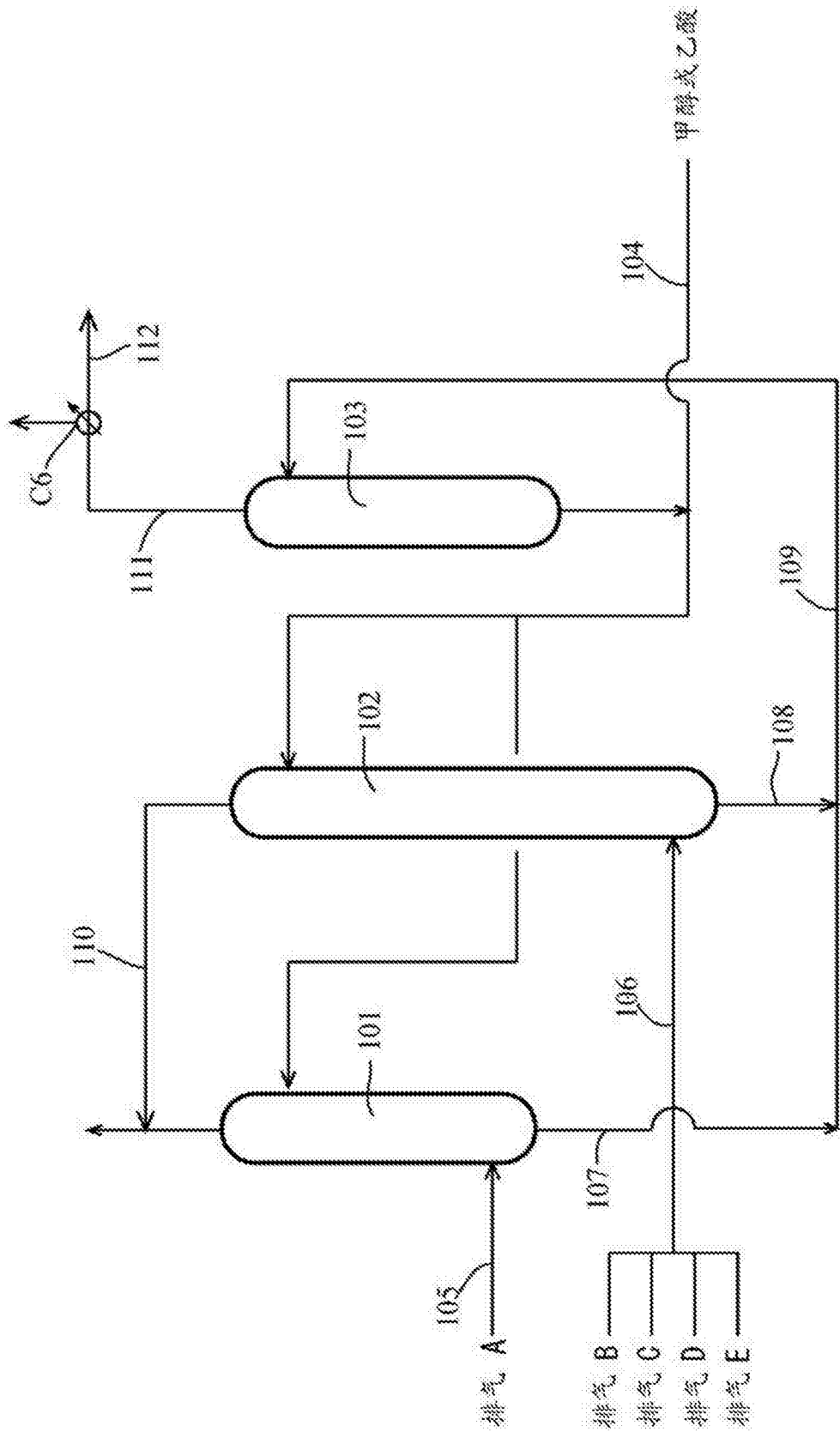


图2



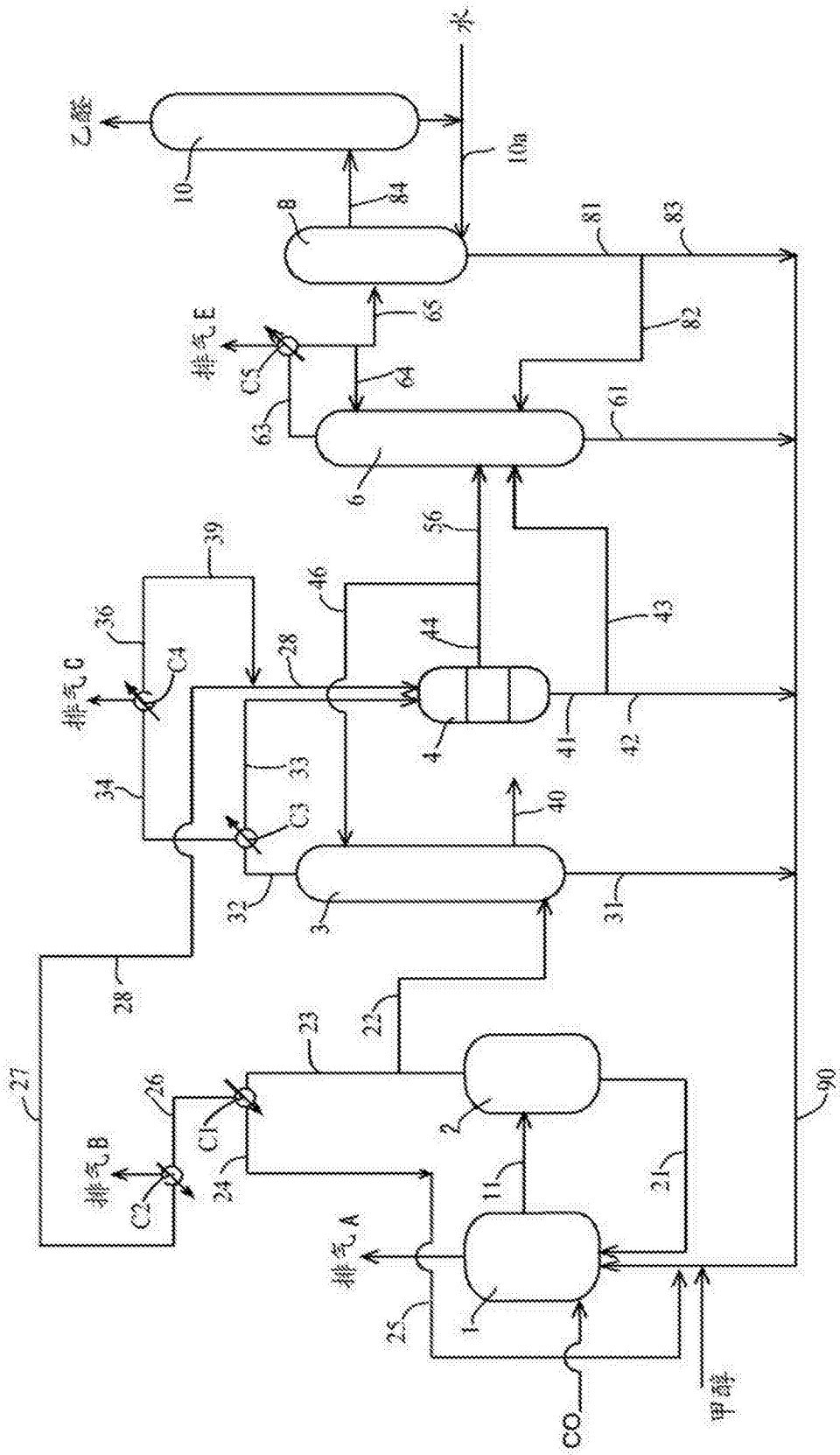


图3