



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110325503 B

(45) 授权公告日 2023.05.02

(21) 申请号 201880005979.8

(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 110325503 A

(43) 申请公布日 2019.10.11

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.07.04

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/020605 2018.05.29

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/229859 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 51/12 (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)
C07C 51/44 (2006.01)
C07C 51/42 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1105978 A, 1995.08.02
CN 1105978 A, 1995.08.02
WO 2018078924 A1, 2018.05.03
CN 1473813 A, 2004.02.11
CN 107108433 A, 2017.08.29
US 4204915 A, 1980.05.27
CN 104169249 A, 2014.11.26

审查员 王小英

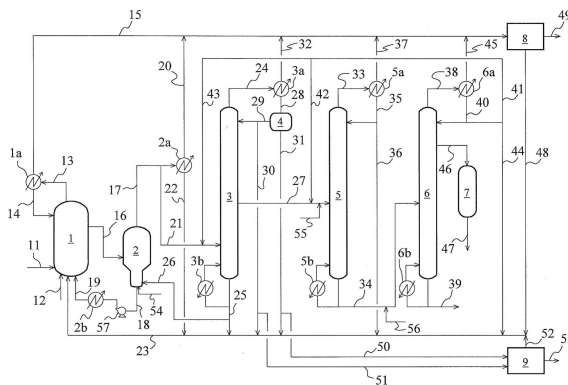
权利要求书7页 说明书52页 附图6页

(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。本发明的乙酸的制备方法包括：羰基化反应工序；分离工序；再循环工序；分液工序；以及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乙醛分离除去工序，其中，在所述分离工序中，将第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为2.2质量ppm以下，并且对所述第1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) 之比 (C_{CR}/C_{ECR}) 进行调节。



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个以上的蒸馏塔,任选还使用1个以上的蒸发槽,从在所述羰基化反应工序中得到的反应混合物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,所述工艺流是使自所述分离工序分离取得的与所述乙酸流相比低沸成分更富集的料流冷凝而得到的料流;

将来自所述至少含有水、乙酸、碘甲烷以及乙醛的工艺流的乙醛分离除去的乙醛分离除去工序;以及

将所述水相和/或有机相的至少一部分不经过所述乙醛分离除去工序而再循环至反应槽的再循环工序;

在所述分液工序中,满足下述(i)~(v)中至少1个条件,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:

(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;

(ii) 分液时的温度为70°C以下;

(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;

(iv) 乙醛分配率,以{水相的乙醛浓度}/{有机相的乙醛浓度}计,为1.1以上,其中所述乙醛浓度为质量%;和

(v) 乙酸甲酯分配率,以{水相的乙酸甲酯浓度}/{有机相的乙酸甲酯浓度}计,为0.25以上,其中所述乙酸甲酯浓度为质量%;或者

满足下述(vi)~(x)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:

(vi) 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;

(vii) 分液时的温度为-5°C以上;

(viii) 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;

(ix) 乙醛分配率,以{水相的乙醛浓度}/{有机相的乙醛浓度}计,为4.1以下,其中所述乙醛浓度为质量%;和

(x) 乙酸甲酯分配率,以{水相的乙酸甲酯浓度}/{有机相的乙酸甲酯浓度}计,为0.8以下,其中所述乙酸甲酯浓度为质量%;

在所述乙醛分离除去工序中,利用蒸馏、萃取或者这些的组合将乙醛分离除去;

所述分离工序具有:利用第1蒸馏塔而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，

在该工序中，对于第1蒸馏塔的运转条件，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、使水相及有机相都回流时将水相及有机相的总的回流比设为1.5以上；将所述第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为2.2质量ppm以下，并且将所述第1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} 调节至50以下。

2. 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个以上的蒸馏塔，任选还使用1个以上的蒸发槽，从在所述羰基化反应工序中得到的反应混合物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，其中所述工艺流是使自所述分离工序分离取得的与所述乙酸流相比低沸成分更富集的料流冷凝而得到的料流；

将来自所述至少含有水、乙酸、碘甲烷以及乙醛的工艺流的乙醛分离除去的乙醛分离除去工序；以及

将所述水相和/或有机相的至少一部分不经过所述乙醛分离除去工序而再循环至反应槽的再循环工序；

在所述分液工序中，满足下述(i)～(v)中至少1个条件，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：

(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；

(ii) 分液时的温度为70℃以下；

(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；

(iv) 乙醛分配率，以{水相的乙醛浓度}/{有机相的乙醛浓度}计，为1.1以上，其中所述乙醛浓度为质量%；和

(v) 乙酸甲酯分配率，以{水相的乙酸甲酯浓度}/{有机相的乙酸甲酯浓度}计，为0.25以上，其中所述乙酸甲酯浓度为质量%；或者

满足下述(vi)～(x)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：

(vi) 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；

(vii) 分液时的温度为-5℃以上；

(viii) 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；

(ix) 乙醛分配率,以{水相的乙醛浓度}/{有机相的乙醛浓度}计,为4.1以下,其中所述乙醛浓度为质量%;和

(x) 乙酸甲酯分配率,以{水相的乙酸甲酯浓度}/{有机相的乙酸甲酯浓度}计,为0.8以下,其中所述乙酸甲酯浓度为质量%,

在所述乙醛分离除去工序中,利用蒸馏、萃取或者这些的组合将乙醛分离除去;

所述分离工序具有:利用第1蒸馏塔而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第1塔顶流的工序;以及,对所述第1乙酸流,利用第2蒸馏塔而分离取得富集水的第2塔顶流、和与第1乙酸流相比乙酸更富集的第2乙酸流的工序,

在所述各工序中,对于第1蒸馏塔的运转条件,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、使水相及有机相都回流时将水相及有机相的总的回流比设为1.5以上;将所述第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为2.2质量ppm以下、和/或将第2蒸馏塔的回流比控制为0.1以上,并且将所述第1乙酸流及所述第2乙酸流中的至少之一中的以质量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} 调节至50以下。

3. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(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1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(i)中,水相中的乙醛浓度为0.045~28.1质量%。

5. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(i)中,有机相中的乙醛浓度为0.013~24.8质量%。

6. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在满足所述(i)的情况下,所述分液中供给的液体中的乙醛浓度为26.0质量%以下。

7. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(ii)中,分液时的温度为-5℃~70℃。

8. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(iii)中,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。

9. 根据权利要求3所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(iii)中,水相中的乙酸甲酯浓度为1.2~12.0质量%。

10. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(iii)中,有机相中的乙酸甲酯浓度为2.2~47.6质量%。

11. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(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%。

12. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(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%。

13. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在满足所述(iii)的情况下,所述分液中供给的液体中的乙醛浓度为38.2质量%以下。

14. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(iv)中,乙醛的分配率为1.1~8.0。

15. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(iv)中,乙醛的分配率为1.1~5.0。

16. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(v)中,乙酸甲酯的分配率为0.26以上。

17. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(v)中,乙酸甲酯的分配率为0.25~0.65。

18. 根据权利要求1或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(i)、(ii)和(iii)。

19. 根据权利要求1或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(i)、(iii)和(iv),并且/或者至少同时满足所述(i)、(iii)和(v)。

20. 根据权利要求1或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(i)、(ii)、(iii)和(iv),并且/或者至少同时满足所述(i)、(ii)、(iii)和(v)。

21. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序满足所述(i)、(ii)、(iii)、(iv)及(v)的全部条件。

22. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(vi)中,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。

23. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(vi)中,水相中的乙醛浓度为0.045~35质量%。

24. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(vi)中,有机相中的乙醛浓度为0.013~30质量%以上。

25. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在满足所述(vi)的情况下,所述分液中供给的液体中的乙醛浓度为0.026质量%以上。

26. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(vii)中,分液时的温度在0°C以上。

27. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(viii)中,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。

28. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(viii)中,水相中的乙酸甲酯浓度为1.2~20质量%。

29. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(viii)中,有机相中的乙酸甲酯浓度为2.2~60质量%。

30. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(viii)中,有机相中的乙酸甲酯浓度为5.8~60质量%。

31. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(viii)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%。

32. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在满足所述(viii)的情况下,所述分液中供给的液体中的乙酸甲酯浓度为2.0~50质量%。

33. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(ix)中,乙醛的分配率为3.35以下。

34. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(x)中,乙酸甲酯的分配率

为0.7以下。

35. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液步骤至少同时满足所述(vi)、(vii)和(viii)。

36. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液步骤至少同时满足所述(vi)、(viii)和(ix),和/或同时满足所述(vi)、(viii)和(x)。

37. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液步骤至少同时满足所述(vi)、(vii)、(viii)和(ix),和/或同时满足所述(vi)、(vii)、(viii)和(x)。

38. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,所述分液工序满足所述(vi)、(vii)、(viii)、(ix)及(x)的全部条件。

39. 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。

40. 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以及乙醛中的至少一种低沸成分的第1塔顶流、作为侧流的富集乙酸的第1乙酸流、和来自塔底的塔釜残液流,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。

41. 根据权利要求40所述的乙酸的制备方法,其中,

所述分离工序进一步具有:将所述第1乙酸流利用第2蒸馏塔而分离为富集水的第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。

42. 根据权利要求41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。

43. 根据权利要求41或42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。

44. 根据权利要求41或42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。

45. 根据权利要求41或42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。

46. 根据权利要求41或42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。

47. 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。

48. 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0.001MPa绝对压力以上。

49. 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。

50. 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2-乙基巴豆醛浓度为3.0质量ppm以下。

51. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,第1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。

52. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,第1乙酸流中的乙酸丁酯浓度为15质量ppm以下。

53. 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。

54. 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为富集一氧化碳的料流和富集乙酸的料流的洗涤工序。

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

56. 根据权利要求2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。

57. 根据权利要求2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。

58. 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2.0质量ppm以下。

59. 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0.5MPa绝对压力以下。

60. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,第1蒸馏塔的回流比为0.5以上。

61. 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。

62. 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100。

63. 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。

64. 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。

65. 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。

66. 根据权利要求40所述的乙酸的制备方法,其中,蒸汽流的巴豆醛浓度为0~5质量ppm。

67. 根据权利要求40所述的乙酸的制备方法,其中,蒸汽流的2-乙基巴豆醛浓度为0~3质量ppm。

68. 根据权利要求40所述的乙酸的制备方法,其中,蒸汽流的乙酸丁酯浓度为0.1~13质量ppm。

69. 根据权利要求2所述的乙酸的制备方法,其中,将所述第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为2.2质量ppm以下,并将所述第2蒸馏塔的回流比控制为0.3以上。

70. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,将反应槽的氢分压设为0.01Mpa绝对压力以上,将反应槽中的巴豆醛氢化,经过丁醇转化为乙酸丁酯。

71. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,将第1蒸馏塔的回流比设为2以上,将所述第1塔顶流冷凝的水相和/或有机相的至少一部分再循环至反应槽,在反应槽内

使巴豆醛与乙醛反应生成2-乙基巴豆醛。

72. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,反应槽反应混合物中的水的浓度相对于反应混合物的液相整体为1~6质量%,将第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制在1.8质量ppm以下。

73. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,反应槽反应混合物中的水的浓度相对于反应混合物的液相整体为1~6质量%,金属催化剂为铑催化剂。

74. 根据权利要求1或2所述的乙酸的制备方法,其中,反应槽反应混合物中的水的浓度相对于反应混合物的液相整体为1~4质量%。

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(甲醇法乙酸工艺)。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)进行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,由此得到制品乙酸。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。因此,例如在专利文献1中,通过利用倾析器使所述脱低沸塔的塔顶流的冷凝液分离为水相和有机相,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,从而将乙醛分离除去。

[0003] 此外,在这样的乙酸制备工艺中,会由于上述乙醛的醛醇缩合而生成巴豆醛。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,巴豆醛与乙醛反应而生成2-乙基巴豆醛。2-乙基巴豆醛也会导致制品乙酸的高锰酸钾试验值劣化,但每单位质量的高锰酸钾试验值劣化的程度比巴豆醛小很多。以往,为了减少巴豆醛、2-乙基巴豆醛,工业上所采取的大致有下述两种方法:(i)通过利用纯化工序将在反应体系中副产的乙醛从碘甲烷中分离除去,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。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特表2001-508405号公报

[0007] 专利文献2:日本特开平07-25813号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 本发明的发明人经过研究发现,在上述专利文献1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。

[0010] 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。

[0011] 因此,本发明的目的在于,考虑到在将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,提供可以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。

[0012] 此外,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高品质乙酸的方法。

[0013] 解决问题的方法

[0014] 本发明人为了达成上述目的而进行了深入研究,结果发现,在甲醇法羰基化工艺中,通过将在脱低沸塔进行脱低沸而得到的乙酸流(第1乙酸流)中的巴豆醛浓度控制在特定值以下、或者使脱水塔的回流比为特定值以上,并且调节第1乙酸流以及在脱水塔脱水得到的第2乙酸流中的至少之一中的巴豆醛浓度 C_{CR} (质量ppm)与2-乙基巴豆醛浓度 C_{ECR} (质量ppm)之比(C_{CR}/C_{ECR}),无需设置大型处理设备即能够在工业上有效地制备高锰酸钾试验值良好的高品质乙酸。

[0015] 此外,本发明的发明人为了实现上述目的,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。本发明基于这些见解和考察而发现了能够合理地确定进行脱乙醛处理的对象。

[0016] 本发明正是基于这些见解和考察、并经过不断的研讨而完成的。

[0017] 即,本发明提供乙酸的制备方法(以下,有时称为“第1乙酸制备方法”),该方法包括:

[0018] 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;

[0019] 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;

[0020] 使所述富集低沸成分的料流冷凝、分液而形成水相和有机相,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；

[0021] 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；以及

[0022] 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，

[0023] 在该制造方法中，

[0024] 所述分离工序具有：利用第1蒸馏塔而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，

[0025] 在该工序中，将所述第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为2.2质量ppm以下，并且对所述第1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）之比（ C_{CR}/C_{ECR} ）进行调节。

[0026] 本发明还提供乙酸的制备方法（以下，有时称为“第2乙酸制备方法”），该方法包括：

[0027] 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；

[0028] 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；

[0029] 使所述富集低沸成分的料流冷凝、分液而形成水相和有机相，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；

[0030] 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；以及

[0031] 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，

[0032] 在该制造方法中，

[0033] 所述分离工序具有：利用第1蒸馏塔而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第1塔顶流的工序；以及对所述第1乙酸流，利用第2蒸馏塔而分离取得富集水的第2塔顶流、和与第1乙酸流相比乙酸更富集的第2乙酸流的工序；

[0034] 在所述各工序中，将所述第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为2.2质量ppm以下、和/或将第2蒸馏塔的回流比控制为0.1以上，并且对所述第1乙酸流及所述第2乙酸流中的至少之一中的巴豆醛浓度 C_{CR} （质量ppm）与2-乙基巴豆醛浓度 C_{ECR} （质量ppm）之比（ C_{CR}/C_{ECR} ）进行调节。

[0035] 在上述第1及第2乙酸制备方法中，所述分液工序优选满足下述(i)～(v)中的至少一个条件，并在所述乙醛分离除去工序中对所述水相的至少一部分进行处理，

[0036] (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；

[0037] (ii)分液时的温度为70℃以下；

[0038] (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；

[0039] (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；

[0040] (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

[0041] 在上述第1及第2乙酸制备方法中,所述分液工序优选满足所述(i)、(ii)、(iii)、(iv)及(v)的全部条件。

[0042] 此外,在上述第1及第2乙酸制备方法中,所述分液工序优选满足下述(vi)~(x)中的至少一个条件,并在所述乙醛分离除去工序中对所述有机相的至少一部分进行处理,

[0043] (vi)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；

[0044] (vii)分液时的温度为-5℃以上；

[0045] (viii)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；

[0046] (ix)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；

[0047] (x)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。

[0048] 在上述第1及第2乙酸制备方法中,所述分液工序优选满足所述(vi)、(vii)、(viii)、(ix)及(x)的全部条件。

[0049] 在上述第1及第2乙酸制备方法中,所述催化体系优选还包含离子性碘化物。

[0050] 在上述第1及第2乙酸制备方法中,所述分离工序优选具有：

[0051] 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

[0052] 将所述蒸气流利用第1蒸馏塔分离为富集选自碘甲烷以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。

[0053] 在上述第1及第2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蒸馏塔而分离为富集水的第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。

[0054] 上述第2乙酸流中的巴豆醛浓度例如为2.0质量ppm以下。

[0055] 上述第2乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度例如为3.0质量ppm以下。

[0056] 上述第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)之比(C_{CR}/C_{ECR})为例如50以下。

- [0057] 上述第2乙酸流中的乙酸丁酯浓度例如为15质量ppm以下。
- [0058] 上述第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) 之比 (C_{CR}/C_{BA}) 例如为2.0以下。
- [0059] 在上述第1及第2乙酸制备方法中, 优选将从所述水相和/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。
- [0060] 关于第1蒸馏塔的运转条件, 可以是: 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。
- [0061] 反应槽的氢分压为例如0.001MPa (绝对压力) 以上。
- [0062] 反应槽的反应混合液中的乙醛浓度为例如500质量ppm以下。
- [0063] 第1乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度为例如3.0质量ppm以下。
- [0064] 第1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) 之比 (C_{CR}/C_{ECR}) 为例如50以下。
- [0065] 第1乙酸流中的乙酸丁酯浓度为例如15质量ppm以下。
- [0066] 第1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) 之比 (C_{CR}/C_{BA}) 为例如2.0以下。
- [0067] 在上述第1及第2乙酸制备方法中, 优选还包括: 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为富集一氧化碳的料流和富集乙酸的料流的洗涤工序。
- [0068] 发明的效果
- [0069] 根据本发明, 通过将在脱低沸塔中得到的乙酸流 (第1乙酸流) 中的巴豆醛浓度控制在特定值以下、或者使脱水塔的回流比为特定值以上, 并且调节第1乙酸流以及在脱水塔进行脱水而得到的第2乙酸流中的至少之一中的巴豆醛浓度 C_{CR} (质量ppm) 与2-乙基巴豆醛浓度 C_{ECR} (质量ppm) 之比 (C_{CR}/C_{ECR}), 即使不设置大规模的脱乙醛设备、臭氧处理设备也能够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

- [0070] [图1] 示出了本发明的一个实施方式的乙酸制备流程图。
- [0071] [图2] 示出了乙醛分离除去系统的一例的示意流程图。
- [0072] [图3] 示出了乙醛分离除去系统的其他实例的示意流程图。
- [0073] [图4] 示出了乙醛分离除去系统的另一实例的示意流程图。
- [0074] [图5] 示出了乙醛分离除去系统的另一实例的示意流程图
- [0075] [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

- [0076] 在本发明的第1乙酸制备方法中, 具备:

[0077] 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;

[0078] 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;

[0079] 使所述富集低沸成分的料流冷凝、分液而形成水相和有机相,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;

[0080] 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;以及

[0081] 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,

[0082] 在该制造方法中,

[0083] 所述分离工序具有:利用第1蒸馏塔而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,

[0084] 在该工序中,将所述第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为2.2质量ppm以下,并对所述第1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)之比(C_{CR}/C_{ECR})进行调节。

[0085] 此外,在本发明的第2乙酸制备方法中,具备:

[0086] 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;

[0087] 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;

[0088] 使所述富集低沸成分的料流冷凝、分液而形成水相和有机相,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;

[0089] 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;以及

[0090] 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,

[0091] 在该制造方法中,

[0092] 所述分离工序具有:利用第1蒸馏塔而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第1塔顶流的工序;以及对所述第1乙酸流,利用第2蒸馏塔而分离取得富集水的第2塔顶流和与第1乙酸流相比乙酸更富集的第2乙酸流的工序;

[0093] 在上述各工序中,将所述第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为2.2质量ppm以下、和/或将第2蒸馏塔的回流比控制为0.1以上,并且对所述第1乙酸流及所述第2乙酸流中的至少

之一中的巴豆醛浓度 C_{CR} (质量ppm) 与2-乙基巴豆醛浓度 C_{ECR} (质量ppm) 之比 (C_{CR}/C_{ECR}) 进行调节。

[0094] 在本发明的第1及第2乙酸制备方法(以下,有时将这些统称为“本发明的乙酸的制备方法”)中,上述催化体系还可以含有离子性碘化物。

[0095] 在上述第1及第2乙酸制备方法中,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富集低沸成分的料流(例如塔顶流,具体为第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)。

[0096] 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。

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 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)、H₂O、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、H₂O、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、H₂O、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。

[0101] 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。

[0102] 通过将上述分离工序中得到的第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为2.2质量ppm以下的低浓度,能够将在脱水工序中分离除去水而得到的第2乙酸流中的巴豆醛浓度降低至例如2.0质量ppm以下,能够提高第2乙酸流的高锰酸钾试验值。因此,能够使以往为了提高高锰酸钾试验值而使用的脱乙醛设备、臭氧处理设备实现小规模化或省略化。另外,由于仅经由脱低沸塔及脱水塔即可得到高锰酸钾试验值高的乙酸,因此能够实现其后的脱高沸塔、制品塔(成品塔)的小规模化或省略。第1乙酸流中的巴豆醛浓度优选为2.0质量ppm以下、更优选为1.8质量ppm以下、进一步优选为1.5质量ppm以下、特别优选为1.2质量ppm以下(例如1.0质量ppm以下、或0.8质量ppm以下、尤其是0.5质量ppm以下)。需要说明的是,将第2蒸馏塔(脱水塔)的回流比控制于0.1以上(特别是0.3以上、例如0.32以上)的情况下,第1乙酸流中的巴豆醛浓度也可以为例如5质量ppm以下(特别是2.5质量ppm以下),但优选在上述范围。

[0103] 作为使第1乙酸流中的巴豆醛浓度降低的方法,可列举例如提高反应槽的氢分压的方法。通过提高反应槽的氢分压,巴豆醛发生氢化,反应混合液(反应混合物中的液相;反

应介质)中的巴豆醛浓度降低,因此第1蒸馏塔进料液中的巴豆醛浓度也降低,由此,在第1蒸馏塔进行脱低沸而得到的第1乙酸流中的巴豆醛浓度也降低。反应槽的氢分压为例如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)]。

[0104] 作为使第1乙酸流中的巴豆醛浓度降低的其他方法,可列举增大脱低沸塔中的回流比的方法。巴豆醛(沸点104℃)由于沸点低于乙酸(沸点117℃),因此通过增大脱低沸塔的回流比,巴豆醛可进一步被浓缩至蒸馏塔的塔顶,因此作为侧流或塔釜残液流而得到的第1乙酸流中的巴豆醛浓度降低。另外,通过增大脱低沸塔的回流比,将巴豆醛被浓缩了的第1塔顶流的冷凝液(水相和/或有机相)再循环至反应槽时,在反应槽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℃),因此如果提高脱低沸塔的回流比,则容易被浓缩至相对于向脱低沸塔的进料液供给位置而言位于下方的侧线流、塔釜残液。

[0105] 关于脱低沸塔的回流比,在使脱低沸塔中仅回流第1塔顶流的冷凝液的水相的情况下,将水相的回流比(水相的回流量/水相的馏出量)设为例如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,在使脱低沸塔中仅回流第1塔顶流的冷凝液的有机相的情况下,将有机相的回流比(有机相的回流量/有机相的馏出量)设为例如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。进一步,在使脱低沸塔中同时回流第1塔顶流的冷凝液的水相及有机相的情况下,将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)设为例如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,在使脱低沸塔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。需要说明的是,在将脱水塔的回流比控制为所述的0.1以上(特别是0.3以上、例如0.32以上)的情况下,无论是使上相还是使下相回流,脱低沸塔的回流比均可以为例如0.5以上。脱低沸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)。

[0106] 作为使第1乙酸流中的巴豆醛浓度降低的另外的其他方法,可列举降低存在于反应槽的反应混合液(反应介质)中的乙醛浓度的方法。通过降低反应槽的反应混合液中的乙醛浓度,可抑制由乙醛的醛醇缩合引起的巴豆醛的生成,因此,第1蒸馏塔进料液中的巴豆醛浓度降低,由此,在第1蒸馏塔进行脱低沸而得到的第1乙酸流中的巴豆醛浓度也降低。反应槽的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)。反应槽的反应混合液中的乙醛浓度例如可通过提高反应槽内的CO分压、或提高反应槽的反应混合液中的乙酸甲酯浓度而得以降低。另外,反应槽的反应混合液中的

乙醛浓度可通过增多在第1蒸馏塔得到的第1塔顶液的冷凝液(水相和/或有机相)中的供给至乙醛分离除去工序的比例、或减少再循环至反应槽的比例而得以降低。

[0107] 另一方面,如果将脱水塔的回流比控制于0.1以上(特别是0.3以上、例如0.32以上),则如上所述,由于巴豆醛的沸点低于乙酸,因此能够将流入脱水塔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了的脱水塔塔顶的第2塔顶流再循环至反应槽,则如上所述,由于巴豆醛可被转化为危害少的2-乙基巴豆醛及无害的乙酸丁酯,因此乙酸的品质会进一步提高。

[0108] 就脱水塔的回流比而言,优选0.1以上(特别是0.3以上、例如0.32以上)、更优选0.35以上、进一步优选0.4以上、特别优选1以上、其中优选2以上。需要说明的是,将上述第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制在2.2质量ppm以下的情况下,脱水塔的回流比可以为例如0.1以上(例如0.2以上、特别是0.3以上)。脱水塔的回流比的上限可以为例如3000(特别是1000)、也可以是100或者10左右。

[0109] 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。

[0110] 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。

[0111] $AD\text{分配率} = \{\text{水相的AD浓度(质量\%)}\} / \{\text{有机相的AD浓度(质量\%)}\}$

[0112] $MA\text{分配率} = \{\text{水相的MA浓度(质量\%)}\} / \{\text{有机相的MA浓度(质量\%)}\}$

[0113] 在上述本发明的第1及第2乙酸制备方法中,所述分液工序满足下述(i)~(v)中的至少一个条件,所述水相的至少一部分在所述乙醛分离除去工序被处理。

[0114] (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;

[0115] (ii) 分液时的温度为70℃以下;

[0116] (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;

[0117] (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;

[0118] (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。

[0119] 在上述(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(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(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。

[0120] 在上述(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。

[0121] 在上述(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(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(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分配率低于例如1.1,因此基于与上述同样的理由,将水相在乙醛分离除去工序进行处理的优点极小。

[0122] 在上述(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,因此进行需要较多能量且也容易导致装置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。

[0123] 在上述(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,也包括乙酸等成分)而变化,这也成为控制乙醛分配率的指标。

[0124] 在本发明的第1以及第2乙酸制备方法中,所述分液工序只要满足(i)~(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。

[0125] 此外,在上述本发明的第1以及第2乙酸制备方法中,所述分液工序满足下述(vi)~(x)中的至少一个条件,并在所述乙醛分离除去工序中对所述有机相的至少一部分进行

处理,

[0126] (vi) 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;

[0127] (vii) 分液时的温度为-5℃以上;

[0128] (viii) 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;

[0129] (ix) 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;

[0130] (x) 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。

[0131] 在上述(vi)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(vi)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(vi)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,在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分配率变为较大的值,因此,将有机相在乙醛分离除去工序进行处理的优点极小。

[0132] 在上述(vii)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,在分液时的温度(液温)低于-5℃的情况下,AD分配率例如会超过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。

[0133] 在上述(viii)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(viii)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(viii)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,在水相中的乙酸甲酯浓度低于1.2质量%的情况、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分配率变为较大的值,因此,将有机相在乙醛分离除去工序进行处理的优点小。

[0134] 在上述(ix)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超过28.1质量%、使得有机相中的乙醛浓度超过24.8质量%、使得分液工序供给液中的乙醛浓度超过26.0质量%、使得分液时的温度超过70℃、使得水相中的乙酸甲酯浓度超过12.0质量%、使得有机相中的乙酸甲酯浓度超过47.6质量%、使得分液工序供给液中的乙酸甲酯浓度超过38.2质量%、等等。

[0135] 在上述(x)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。

[0136] 在本发明的第1以及第2乙酸制备方法中,只要所述分液工序满足(vi)~(x)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。

[0137] 在本发明中,第2乙酸流中的巴豆醛浓度为例如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(例如0.5质量ppm以下)。

[0138] 第2乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度为例如3.0质量ppm以下、优选2.0质量ppm以下、更优选1.0质量ppm以下、进一步优选0.8质量ppm以下(例如0.5质量ppm以下)。

[0139] 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)之比(C_{CR}/C_{ECR})为例如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。上述比的下限可以为例如0.5、0.3、0.1、0.05、0.01。在本发明中,同时控制第2乙酸流中的巴豆醛浓度和2-乙基巴豆醛浓度而调节巴豆醛浓度 C_{CR} (质量ppm)与2-乙基巴豆醛浓度 C_{ECR} (质量ppm)之比(C_{CR}/C_{ECR})。即,在所述分离工序中,在利用与乙酸的沸点差,使巴豆醛在脱水塔(第2蒸馏塔)的塔顶冷凝液中浓缩而使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降低的同时,对2-乙基巴豆醛浓度进行调节。由此,可以同时控制第2乙酸流中的巴豆醛浓度和2-乙基巴豆醛浓度。因此,通过将第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为2.2质量ppm以下、和/或将第2蒸馏塔的回流比控制为0.1以上,并且调节第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)之比(C_{CR}/C_{ECR}),可以使高锰酸钾试验值提高。

[0140] 第2乙酸流中的乙酸丁酯浓度为例如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。

[0141] 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)之比(C_{CR}/C_{BA})为例如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。上述比的下限可以为例如0.1、0.05、0.02、0.01、0.001。

[0142] 在本发明的第1以及第2的乙酸的制备方法中,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。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。通过设置乙醛分离除去工序,能够将在反应体系中生成的乙醛有效地分离除去。此外,通过将分离除去乙醛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。

[0143] 在本发明中,第1乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度为例如3.0质量ppm以下、优选2.0质量ppm以下、更优选1.0质量ppm以下、进一步优选0.8质量ppm以下(例如0.5质量ppm以下)。

[0144] 第1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)之比(C_{CR}/C_{ECR})为例如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。上述比的下限可以为例如0.5、0.3、0.1、0.05、0.01。在本发明中,同时控制第1乙酸流中的巴豆醛浓度与2-乙基巴豆醛浓度,调节巴豆醛浓度 C_{CR} (质量ppm)与2-乙基巴豆醛浓度 C_{ECR} (质量ppm)之比(C_{CR}/C_{ECR})。即,在所述分离工序中,在通过利用与乙酸的沸点差进行有效地分离,使巴豆醛在脱低沸塔(第1蒸馏塔)的塔顶冷凝液中浓缩而使作为侧流或塔釜残液流而得到的第1乙酸流中的巴豆醛浓度降低的同时,对2-乙基巴豆醛浓度进行调节。由此,可以同时控制第1乙酸流中的巴豆醛浓度和2-乙基巴豆醛浓度。因此,通过将第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为特定值以下,并且调节巴豆醛浓度 C_{CR} (质量ppm)与2-乙基巴豆醛浓度 C_{ECR} (质量ppm)之比(C_{CR}/C_{ECR}),可以使高锰酸钾试验值提高。

[0145] 第1乙酸流中的乙酸丁酯浓度为例如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。

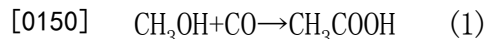
[0146] 第1乙酸流中的巴豆醛浓度 C_{CR} (质量ppm)与乙酸丁酯浓度 C_{BA} (质量ppm)之比(C_{CR}/C_{BA})为例如2.0以下、优选1.5以下、更优选1.0以下、进一步优选0.6以下。上述比的下限可以为例如0.1、0.05、0.02、0.01、0.001。

[0147] 在上述本发明的第1以及第2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为富集一氧化碳的料流和富集乙酸的料流的洗涤工序。

[0148] 以下,针对本发明的一个实施方式进行说明。图1是显示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、乙醛分离除去系统9、冷凝器1a、2a、3a、5a、6a、热交换器2b、再沸器3b、5b、6b、线路11~56、及泵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、以及离子交换树脂塔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、及吸附除去工序。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和乙醛分离除去系统9中,分别进行分液工序和乙醛分离除去(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,特别地,也有例如不附带蒸馏塔6、离子交换树脂塔7的设备的情况。此外,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。

[0149] 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。



[0151] 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。

[0152] 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。

[0153] 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200~5000质量ppm、进一步优选400~3000质量ppm。

[0154] 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)。

[0155] 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。

[0156] 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%。

[0157] 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

化氢的浓度为例如0.01~2质量%。

[0158] 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。

[0159] 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)。反应混合液中的乙醛浓度的下限例如为1质量ppm(或10质量ppm)。

[0160] 反应混合液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。反应混合液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)。反应混合液中的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。反应混合液中的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。

[0161] 在本发明中,如上所述,为了达到使制品乙酸的高锰酸钾试验值提高的目的,将从脱低沸塔提取的第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为特定值以下、或将脱水塔的回流比控制为特定值以上。进而,为了使第1乙酸流中的巴豆醛浓度降低,例如提高反应槽的氢分压、或增大脱低沸塔中的回流比。增大脱低沸塔、脱水塔的回流比时,巴豆醛可被浓缩至各蒸馏塔的塔顶。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。另外,如果提高反应槽的氢分压,则反应槽中的巴豆醛容易发生氢化,从而与上述同样地经丁醇而转化为无害的乙酸丁酯。因此,在本发明中,存在反应混合液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,优选将反应混合液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)。

[0162] 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”。

[0163] 在存在以上这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0.6~1.6MPa(绝对压力)、进一步优选设定为0.9~1.4MPa(绝对压力)。

[0164] 在优选实施方式中,在存在有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2.0~3.5MPa(绝对压力),一氧化碳分压设定为例如0.4~1.8MPa(绝对压力)、优选0.6~1.5MPa(绝对压力)。

[0165] 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中发生的变换反应($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$)而生成。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。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。

[0166] 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,对于从其它冷凝器向洗涤系统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为富集一氧化碳的料流和富集乙酸的料流的洗涤工序。

[0167] 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。

[0168] 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,蒸气流温度例如为100~260℃,优选120~200℃,残液流温度例如为80~200℃,优选100~180℃,槽内压力例如为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)。

[0169] 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、碘己烷以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。所述蒸气流的乙酸浓度例如为50~85质量%、优选55~75质量%,碘甲烷浓度例如为2~50质量%(优选5~30质量%),水浓度例如为0.2~20质量%(优选1~15质量%),乙酸甲酯浓度例如为0.2~50质量%(优选2~30质量%)。所述蒸气流

的巴豆醛浓度为例如0~5质量ppm、优选0.1~3质量ppm、进一步优选0.2~2质量ppm。所述蒸气流体的2-乙基巴豆醛浓度为例如0~3质量ppm、优选0.02~2质量ppm、进一步优选0.03~0.8质量ppm。所述蒸气流体的乙酸丁酯浓度为例如0.1~13质量ppm、优选0.2~12质量ppm、进一步优选0.3~9质量ppm。

[0170] 在优选实施方式中,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。所述蒸气流体的乙酸浓度为例如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%。

[0171] 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),优选连接有用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为例如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。

[0172] 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、甲酸以及丙酸等,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为例如55~90质量%、优选60~85质量%。

[0173] 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、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。

[0174] 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,根据理论塔板数不同,回流比例如为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℃(优选125~160℃)的温度。

[0175] 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120~165℃(优选为125~160℃)。

[0176] 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。

[0177] 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。

[0178] 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、巴豆醛和甲酸等,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、巴豆醛及甲酸等。有机相中包含例如碘甲烷、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、51而被导入至乙醛分离除去系统9,乙醛从线路53被分离除去至体系外。乙醛分离除去后的残液经过线路52、23而再循环至反应槽1。水相的另外的其他部分,可以不经乙醛分离除去系统9,而是经过线路29、30、23再循环至反应槽1。有机相经过线路31、23被导入至反应槽1而再循环。有机相的一部分也可以根据需要,经过线路31、50而被导入至乙醛分离除去系统9。需要说明的是,可以除了水相向蒸馏塔3的回流之外,还使有机相向蒸馏塔3回流,或者是代替水相向蒸馏塔3的回流而使有机相向蒸馏塔3回流。

[0179] 在优选实施方式中,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。

[0180] 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。需要说明的是,在将后述的蒸馏塔5的回流比控制在0.1以上(特别是0.3以上、例如0.32以上)的情况下,就蒸馏塔3的回流比而言,无论是使上相回流、还是使下相回流,都可以是例如0.5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。

[0181] 在使用了乙醛分离除去系统9的乙醛分离除去工序中,可以将有机相和/或水相中所含的乙醛利用公知的方法,例如,利用蒸馏、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。

[0182] 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。

[0183] $AD分配率 = \{水相的AD浓度(质量\%)\} / \{有机相的AD浓度(质量\%)\}$

[0184] $MA分配率 = \{水相的MA浓度(质量\%)\} / \{有机相的MA浓度(质量\%)\}$

[0185] 在上述本发明的第1以及第2乙酸制备方法中,所述分液工序满足下述(i)~(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,

[0186] (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;

[0187] (ii) 分液时的温度为70℃以下;

[0188] (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；

[0189] (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；

[0190] (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。

[0191] 在上述(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(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(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。

[0192] 在上述(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。

[0193] 在上述(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(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(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。

[0194] 在上述(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。

[0195] 在上述(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)的在水相和有机相的分配比例而言,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。

[0196] 在本发明的第1以及第2乙酸制备方法中,只要所述分液工序满足(i)~(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:(i)和(ii)、(i)和(iii)、(i)和(iv)、(i)和(v)、(ii)和(iii)、(ii)和(iv)、(ii)和(v)、(iii)和(iv)、(iii)和(v)、(iv)和(v)、(i)和(ii)和(iii)、(i)和(ii)和(iv)、(i)和(ii)和(v)、(i)和(iii)和(iv)、(i)和(iii)和(v)、(i)和(iv)和(v)、(ii)和(iii)和(iv)、(ii)和(iii)和(v)、(ii)和(iv)和(v)、(iii)和(iv)和(v)、(i)和(ii)和(iii)和(iv)、(i)和(ii)和(iii)和(v)、(i)和(iii)和(iv)和(v)、(ii)和(iii)和(iv)和(v)、以及(i)和(ii)和(iii)和(iv)和(v)。其中,特别优选至少同时满足(i)、(ii)和(iii)、至少同时满足(i)、(ii)、(iii)和(iv)、或者同时满足(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)的全部。

[0197] 另一方面,在上述本发明的第1以及第2乙酸制备方法中,所述分液工序满足下述(vi)~(x)中的至少一个条件,并在所述乙醛分离除去工序中对所述有机相的至少一部分进行处理,

[0198] (vi)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;

[0199] (vii)分液时的温度为-5℃以上;

[0200] (viii)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;

[0201] (ix)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;

[0202] (x)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。

[0203] 在上述(vi)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(vi)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(vi)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,在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分配率变为较大的值,因此,将有机相在乙醛分离除去工序进行处理的优点极小。

[0204] 在上述(vii)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。

[0205] 在上述(viii)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10.0~30.0质量%、特别优选11.0~25.0质量%。在所述(viii)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(viii)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、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分配率变为较大的值,因此,将有机相在乙醛分离除去工序进行处理的优点小。

[0206] 在上述(ix)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超过28.1质量%、使得有机相中的乙醛浓度超过24.8质量%、使得分液工序供给液中的乙醛浓度超过26.0质量%、使得分液时的温度超过70℃、使得水相中的乙酸甲酯浓度超过12.0质量%、使得有机相中的乙酸甲酯浓度超过47.6质量%、使得分液工序供给液中的乙酸甲酯浓度超过38.2质量%等。

[0207] 在上述(x)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。

[0208] 在本发明的第1以及第2乙酸制备方法中,只要所述分液工序满足(vi)~(x)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:(vi)和(vii)、(vi)和(viii)、(vi)和(ix)、(vi)和(x)、(vii)和(viii)、(vii)和(ix)、(vii)和(x)、(viii)和(ix)、(viii)和(x)、(ix)和(x)、(vi)和(vii)和(viii)、(vi)和(vii)和(ix)、(vi)和(vii)和(x)、(vi)和(viii)和(ix)、(vi)和(viii)和(x)、(vi)和(ix)和(x)、(vii)和(viii)和(ix)、(vii)和(viii)和(x)、(vii)和(ix)和(x)、(viii)和(ix)和(x)、(vi)和(vii)和(viii)和(ix)、(vi)和(vii)和(viii)和(x)、(vi)和(viii)和(ix)和(x)、(vii)和(viii)和(ix)和(x)、及(vi)和(vii)和(viii)和(ix)和(x)。其中,特别优选至少同时满足(vi)、(vii)和(viii)、至少同时满足(vi)、(vii)、

(viii)和(ix)、或者同时满足(vi)、(vii)、(viii)、(ix)和(x)的全部。

[0209] 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。

[0210] 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)、H₂O、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、H₂O、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、H₂O、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。

[0211] 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。

[0212] 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,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,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。

[0213] 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,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,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。

[0214] 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。

[0215] 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。

[0216] 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。

[0217] 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。

[0218] 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,将烟卤式塔盘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。

[0219] 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。

[0220] 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,塔釜残液的其它部分经过线路25、23被连续地导入反应槽1而进行再循环。

[0221] 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%、优选为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,碘甲烷浓度为例如0.1~8质量%、优选0.2~5质量%,水浓度为例如0.1~8质量%、优选0.2~5质量%,乙酸甲酯浓度为例如0.1~8质量%、优选0.2~5质量%。

[0222] 在优选实施方式中,从蒸馏塔3作为侧流而连续地被提取的第1乙酸流,与被连续地导入至蒸馏塔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,碘甲烷浓度为例如8质量%以下(例如0.1~8质量%)、优选0.2~5质量%,水浓度为例如8质量%以下(例如0.1~8质量%)、优选0.2~5质量%,乙酸甲酯浓度为例如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。

[0223] 在本发明中,将第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制于2.2质量ppm以下。由此,能够降低在脱水工序中分离除去水而得到的第2乙酸流中的巴豆醛浓度,可提高第2乙酸流的高锰酸钾试验值。由此,能够使以往为了提高高锰酸钾试验值而使用的脱乙醛设备、臭氧处理设备实现小规模化或省略化。另外,由于仅经由脱低沸塔及脱水塔即可得到高锰酸钾试验值高的乙酸,因此能够实现其后的脱高沸塔、制品塔(成品塔)的小规模化或省略。第1乙酸流中的巴豆醛浓度优选为2.0质量ppm以下、更优选为1.8质量ppm以下、进一步优选为1.5质量ppm以下、特别优选为1.2质量ppm以下(例如1.0质量ppm以下、或0.8质量ppm以下、尤其是0.5质量ppm以下)。需要说明的是,将后述的蒸馏塔5的回流比控制于0.1以上(特别是0.3以上、例如0.32以上)的情况下,第1乙酸流中的巴豆醛浓度并不限定于上述,也可以是例如5质量ppm以下(特别是2.5质量ppm以下),但优选为上述范围。

[0224] 第1乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度为例如3.0质量ppm以下、优选2.0质量ppm以下、更优选1.0质量ppm以下、进一步优选0.8质量ppm以下(例如0.5质量ppm以下)。第1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)之比(C_{CR}/C_{ECR})为例如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。上述比的下限可以为例如0.5、0.3、0.1、0.05、0.01。在本发明中,同时控制第1乙酸流中的巴豆醛浓度和2-乙基巴豆醛浓度而调节巴豆醛浓度 C_{CR} (质量ppm)与2-乙基巴豆醛浓度 C_{ECR} (质量ppm)之比(C_{CR}/C_{ECR})。即,在所述分离工序中,通过利用与乙酸的沸点差有效地进行分离,使得巴豆醛在脱低沸塔(第1蒸馏塔)的塔顶冷凝液中浓缩,使作为侧流或塔釜残液流而得到的第1乙酸流中的巴豆醛浓度降低,同时对2-乙基巴豆醛浓度进行调节。由此,可以同时控制第1乙酸流中的巴豆醛浓度和2-乙基巴豆醛浓度。因此,通过将第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为特定值以下、且调节巴豆醛浓度 C_{CR} (质量ppm)与2-乙基巴豆醛浓度 C_{ECR} (质量ppm)之比(C_{CR}/C_{ECR}),能够使高锰酸钾试验值提高。需要说明的是,与2-乙基巴豆醛相比,巴豆醛对高锰酸钾试验值带来的负面影响更大,因此,存在该比(C_{CR}/C_{ECR})越小则制品乙酸的高锰酸钾试验值越提高的倾向。

[0225] 第1乙酸流中的乙酸丁酯浓度为例如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。第1乙酸流中的乙酸丁酯浓度的下限为例如0质量ppm(或者0.1质量ppm)。第1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)之比(C_{CR}/C_{BA})为例如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。

上述比的下限可以为例如0.1、0.05、0.02、0.01、0.001。由于乙酸丁酯对于高锰酸钾试验而言是无害的,因此,存在该比(C_{CR}/C_{BA})越小则制品乙酸的高锰酸钾试验值越提高的倾向。

[0226] 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。就线路27的材质及蒸馏塔5的材质(至少是液体接触部、气体接触部的材质)而言,也可以是不锈钢,但为了抑制由碘化氢、乙酸引起的对配管内部的腐蚀,优选使其材质为镍基合金、锆等高耐腐蚀性金属。

[0227] 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。

[0228] 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。

[0229] 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)]。

[0230] 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。在本发明中,将蒸馏塔5的回流比控制于0.1以上(特别是0.3以上、例如0.32以上)。将蒸馏塔5的回流比控制于0.1以上(特别是0.3以上、例如0.32以上)时,由于巴豆醛的沸点低于乙酸,因此能够将流入脱水塔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。

[0231] 就蒸馏塔5的回流比而言,优选0.1以上(特别是0.3以上、例如0.32以上)、更优选0.35以上、进一步优选0.4以上、特别优选1以上、其中优选2以上。需要说明的是,在将第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为2.2质量ppm以下的情况下,蒸馏塔5的回流比可以为例如0.1以上(例如0.2以上、特别是0.3以上)。蒸馏塔5的回流比的上限可以为例如3000(特别是1000)、也可以是100或者10左右。

[0232] 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)、更优选0.10~0.28MPa(表压)、进一步优选为0.15~0.23MPa(表压)、进一步优选为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,塔顶温度低于175℃(优选低于165℃)、塔底温度低于185℃(优选低于175℃未滿)。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℃。

[0233] 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,其理论塔板数例如为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,将塔顶压力设定例如为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,将塔底温度设定例如设定塔底压力下的乙酸的沸点以上的150~175℃的温度。

[0234] 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。

[0235] 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、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。

[0236] 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。冷凝成分的其它部分被从冷凝器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。

[0237] 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。

[0238] 在优选实施方式中,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。

[0239] 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。

[0240] 在优选实施方式中,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。

[0241] 第2乙酸流中的巴豆醛浓度为例如为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(例如0.5质量ppm以下)。第2乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度为例如3.0质量ppm以下、优选2.0质量ppm以下、更优选1.0质量ppm以下、进一步优选0.8质量ppm以下(例如0.5质量ppm以下)。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)之比(C_{CR}/C_{ECR})为例如50以下、优选35以下、优选25以下、更优选20以下、进一步优选15以下。上述比的下限可以为例如0.5、0.3、0.1、0.05、0.01。在本发明中,同时控制第2乙酸流中的巴豆醛浓度和2-乙基巴豆醛浓度而调节巴豆醛浓度 C_{CR} (质量ppm)与2-乙基巴豆醛浓度 C_{ECR} (质量ppm)之比(C_{CR}/C_{ECR})。即,在所述分离工序中,利用与乙酸的沸点差,使巴豆醛在脱水塔(第2蒸馏塔)的塔顶冷凝液中浓缩,使得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降低,同时对2-乙基巴豆醛浓度进行调节。由此,可以同时控制第2乙酸流中的巴豆醛浓度和2-乙基巴豆醛浓度。因此,通过将第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为2.2质量ppm以下、和/或将第2蒸馏塔的回流比控制为0.1以上,并且调节第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)之比(C_{CR}/C_{ECR}),可以使高锰酸钾试验值提高。需要说明的是,与2-乙基巴豆醛相比,巴豆醛对高锰酸钾试验值带来的负面影响更大,因此,该比(C_{CR}/C_{ECR})越小,制品乙酸的高锰酸钾试验值越高。

[0242] 第2乙酸流中的乙酸丁酯浓度为例如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。第2乙酸流中的乙酸丁酯浓度的下限为例如0质量ppm(或者0.1质量ppm)。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)之比(C_{CR}/C_{BA})为例如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。上述比的下限可以为例如0.1、0.05、0.02、0.01、0.001。由于乙酸丁酯对于高锰酸钾试验而言是无害的,因此该比(C_{CR}/C_{BA})越小,则制品乙酸的高锰酸钾试验值越高。

[0243] 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。

[0244] 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后进一步纯化乙

酸的工序。需要说明的是,本实施方式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。

[0245] 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。

[0246] 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。

[0247] 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。

[0248] 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、以及来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。

[0249] 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。在其它实施方式中,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,通过在蒸馏塔5的蒸馏处理,可以得到高锰酸钾试验值非常高的乙酸,因此能够省略蒸馏塔6。

[0250] 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1m³的乙酸处理量(m³/h)]为例如3~15m³/h·m³(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乙酸流储存于例如图外的制品罐。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、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	0.11	0.20	0.39	0.81	1.62	5.63	21.20	24.80	35.21	0.41	0.39	0.41	0.42
	MeI	132.15	132.02	132.10	132.95	131.91	132.05	128.04	115.06	101.12	66.04	104.03	111.33	112.87	114.12
	MA														
温度 [°C]	H ₂ O	60.09	60.09	60.11	60.23	59.85	60.15	54.01	41.05	29.01	33.99	37.00	39.42	39.90	40.41
	AC														
	合计	192.29	192.22	192.41	193.57	192.57	193.82	187.68	177.31	154.93	135.24	141.44	151.16	153.16	154.95
实际进料 [wt%]	AD	40	40.2	40.1	40.2	40.2	40.2	40.1	40.1	40.2	40.2	70.0	30.6	20.6	11.1
	MeI	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.08	0.10	0.13	0.07	0.03	0.01
	MA	0.026%	0.057%	0.104%	0.201%	0.42%	0.84%	3.0%	12.0%	16.0%	26.0%	0.3%	0.3%	0.3%	0.3%
水相 [wt%]	H ₂ O	68.7%	68.7%	68.7%	68.7%	68.5%	68.1%	68.2%	64.9%	65.3%	48.8%	73.6%	73.7%	73.7%	73.6%
	AC	31.2%	31.3%	31.2%	31.1%	31.1%	31.0%	28.8%	23.2%	18.7%	25.1%	26.2%	26.1%	26.1%	26.1%
	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%	100.0%
有机相 [wt%]	AD	0.045%	0.098%	0.190%	0.371%	0.76%	1.539%	5.22%	16.78%	20.64%	28.10%	0.44%	0.51%	0.54%	0.60%
	MeI	2.45%	2.45%	2.45%	2.46%	2.47%	2.49%	2.53%	3.09%	3.98%	5.43%	2.47%	3.37%	2.40%	2.30%
	MA														
AD分配率(水相/有机相)	H ₂ O	97.50%	97.45%	97.36%	97.17%	96.77%	95.97%	92.24%	80.14%	75.37%	66.47%	97.09%	96.09%	97.10%	97.10%
	AC														
	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%	100.0%
AD分配率(水相/有机相)	AD	0.013%	0.030%	0.058%	0.115%	0.240%	0.495%	1.95%	9.48%	14.06%	24.80%	0.230%	0.181%	0.122%	0.143%
	MeI	99.49%	99.47%	99.44%	99.39%	99.26%	99.01%	97.18%	90.06%	85.18%	73.34%	99.13%	99.45%	99.56%	99.57%
	MA														
AD分配率(水相/有机相)	H ₂ O	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.87%	0.46%	0.77%	1.86%	0.64%	0.40%	0.32%	0.28%
	AC														
	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%	100.0%
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
实际进料量 [g]	AD	0.40	0.41	0.41	0.39	0.40	0.44	0.42	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	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	23.03	39.03	56.00		
	H2O	34.21	34.66	36.72	37.59	39.01	40.50	59.01	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 [wt%]	AD	0.31%	0.31%	0.29%	0.27%	0.27%	0.28%	0.22%	0.28%	0.32%	0.29%	0.23%	0.24%
	MeI	67.8%	67.8%	67.8%	68.0%	67.8%	68.1%	66.8%	62.7%	51.5%	31.4%	62.6%	55.3%
	MA	5.7%	5.7%	5.7%	5.7%	5.7%	5.4%	2.0%	5.0%	15.2%	30.1%		
	H2O	26.2%	26.2%	26.2%	26.0%	26.2%	26.1%	31.0%	32.1%	33.0%	34.0%	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 [wt%]	AD	0.55%	0.60%	0.61%	0.55%	0.54%	0.56%	0.46%	0.41%	0.37%	0.30%	0.40%	0.39%
	MeI	3.72%	2.83%	2.62%	2.58%	2.97%	2.88%	2.31%	1.68%	1.45%	1.20%	3.09%	3.37%
	MA	2.28%	2.18%	2.25%	2.30%	2.48%	2.51%	1.21%	2.56%	6.01%	10.36%		
	H2O	93.45%	94.40%	94.53%	94.57%	94.01%	94.05%	96.03%	94.79%	91.90%	87.82%	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 [wt%]	AD	0.190%	0.194%	0.179%	0.145%	0.132%	0.124%	0.134%	0.21%	0.29%	0.28%	0.127%	0.125%
	MeI	93.00%	93.16%	93.25%	93.45%	93.47%	93.60%	95.71%	79.34%	56.63%	49.15%	98.88%	98.75%
	MA	5.94%	5.92%	5.96%	5.92%	5.99%	5.90%	2.29%	5.81%	19.57%	41.08%		
	H2O	0.87%	0.73%	0.60%	0.48%	0.42%	0.38%	1.87%	0.55%	0.88%	2.00%	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,对实施例进行说明。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[碘甲烷(MeI)7.8%、乙酸甲酯(MA)2.1%、水(H₂O)2.5%、铑络合物910ppm(Rh换算)、碘化锂(LiI)14.1%、乙醛(AD)930ppm、巴豆醛(CR)4.5ppm、2-乙基巴豆醛(2ECR)6.5ppm、丙酸(PA)250ppm、甲酸(FA)40ppm、乙酸丁酯(BA)12.5ppm残余乙酸(但包含微量杂质)]400份进料至蒸发槽,加热蒸发槽使25%蒸发(蒸发率25%)。将蒸发槽的蒸气[组成:碘甲烷28.1%、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,在倾析器[温度40℃、压力0.13MPaG]分离为水相和有机相之后,有机相的一部分直接再循环至反应槽。没有实施将有机相的一部分供给于脱乙醛塔的脱乙醛处理。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。以水相的回流量/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℃]。脱水塔的塔顶蒸气冷凝液的回流比(回流量/馏出量)为0.08。其结果是,从脱水塔的塔底作为塔釜残液而得到制品乙酸46份。制品乙酸中的巴豆醛含量为2.9ppm、2-乙基巴豆醛含量为2.7ppm、乙酸丁酯含量为2.5ppm。对制品乙酸的高锰酸时间(变色时间)进行测定的结果,为5分钟。结果如表3所示。

[0289] 比较例2

[0290] 使反应槽氢分压为0.02MPa、倾析器温度为-5.2℃、脱低沸塔塔顶冷凝液的有机相向脱乙醛塔的供给量为5份、脱水塔的回流比为0.3,除此之外,进行了与比较例1同样的实验。需要说明的是,由于该变更,反应混合液组成、蒸发槽的蒸气组成发生了变化。其结果是,制品乙酸中的巴豆醛含量为2.4ppm、2-乙基巴豆醛含量为1.4ppm、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10分钟。结果示于表3。

[0291] 实施例1

[0292] 使反应槽氢分压为0.04MPa、倾析器温度为-5.0℃、基于脱低沸塔塔顶冷凝液的乙醛分配率、选择有机相且使向脱乙醛塔的供给量为11份,除此之外,进行了与比较例2同样的实验。需要说明的是,由于该变更,反应混合液组成、蒸发槽的蒸气组成发生了变化。其结果是,制品乙酸中的巴豆醛含量为0.95ppm、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60分钟。结果示于表3。

[0293] 实施例2

[0294] 使脱低沸塔的回流比为15、脱水塔的回流比为10、倾析器温度为10.5℃,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,反应混合液组成、蒸发槽的蒸气组成发生了变化。制品乙酸中的巴豆醛含量为0.26ppm、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190分钟。结果示于表3。

[0295] 实施例3

[0296] 使倾析器温度为21.0℃,除此之外,进行了与实施例2同样的实验。需要说明的是,由于该变更,反应混合液组成、蒸发槽的蒸气组成发生了变化。其结果是,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2ppm。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。结果示于表3。

[0297] 实施例4

[0298] 使倾析器的温度为30.1℃,除此之外,进行了与实施例2同样的实验。需要说明的是,由于该变更,反应混合液组成、蒸发槽的蒸气组成发生了变化。其结果是,制品乙酸中的巴豆醛含量为0.21ppm、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250分钟。结果示于表3。

[0299] 实施例5

[0300] 使倾析器的温度为40.3℃,除此之外,进行了与实施例2同样的实验。需要说明的是,由于该变更,反应混合液组成、蒸发槽的蒸气组成发生了变化。其结果是,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1.8ppm。对制品乙酸的高锰酸时间(变色时间)进行测定的结果,为330分钟。结果示于表3。

[0301] 实施例6

[0302] 使倾析器的温度为50.2℃,除此之外,进行了与实施例2同样的实验。需要说明的是,由于该变更,反应混合液组成、蒸发槽的蒸气组成发生了变化。其结果是,制品乙酸中的巴豆醛含量为0.11ppm、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410分钟。结果示于表3。

[0303] 实施例7

[0304] 使倾析器的温度为40.4℃、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2同样的实验。需要说明的是,由于该变更,反应混合液组成、蒸发槽的蒸气组成发生了变化。其结果是,制品乙酸中的巴豆醛含量为0.33ppm、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140分钟。结果示于表4。

[0305] 实施例8

[0306] 使倾析器的温度为40.0℃、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2同样的实验。需要说明的是,由于该变更,反应混合液组成、蒸发槽的蒸气组成发生了变化。其结果是,制品乙酸中的巴豆醛含量为0.25ppm、2-乙基巴豆醛含量为0.56ppm、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210分钟。结果示于表4。

[0307] 实施例9

[0308] 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,除此以外,进行了与实施例2同样的实验。需要说明的是,由于该变更,反应混合液组成、蒸发槽的蒸气组成发生了变化。其结果是,制品乙酸中的巴豆醛含量为0.2ppm、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270分钟。结果示于表4。

[0309] 实施例10

[0310] 使倾析器的温度为40.3℃、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2同样的实验。需要说明的是,由于该变更,反应混合液组成、蒸发槽的蒸气组成发生了变化。其结果是,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1.6ppm。对制品乙酸的高锰酸时间(变色时间)进行测定的结果,为380分钟。结果示于表4。

[0311] 实施例11

[0312] 使倾析器的温度为40.3℃、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2同样的实验。需要说明的是,由于该变更,反应混合液组成、蒸发槽的蒸气组成发生了变化。其结果是,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1.4ppm。对制品乙酸的高锰酸时间(变色时间)进行测定的结果,为500分钟。结果示于表4。

[0313] 实施例12

[0314] 使反应槽氢分压为0.07MPa、倾析器温度为-5.1℃,除此以外,进行了与实施例1同样的实验。需要说明的是,由于该变更,反应混合液组成、蒸发槽的蒸气组成发生了变化。制品乙酸中的巴豆醛含量为0.9ppm、2-乙基巴豆醛含量为0.28ppm、乙酸丁酯含量为0.85ppm。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。结果示于表4。

[0315] 实施例13

[0316] 使倾析器温度为40.1℃,除此以外,进行了与实施例1同样的实验。需要说明的是,由于该变更,反应混合液组成、蒸发槽的蒸气组成发生了变化。制品乙酸中的巴豆醛含量为0.85ppm、2-乙基巴豆醛含量为0.28ppm、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80分钟。结果示于表4。

[0317] 实施例14

[0318] 使倾析器温度为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、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,除此以外,进行了与实施例11同样的实验。需要说明的是,由于该变更,反应混合液组成、蒸发槽的蒸气组成发生了变化。制品乙酸中的巴豆醛含量为0.1ppm、2-乙基巴豆醛含量为0.14ppm、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480分钟。结果示于表4。

[0319] 在表3以及表4中,“ C_{AD} ”表示乙醛浓度、“ C_{CR} ”表示巴豆醛浓度、“ C_{ECR} ”表示2-乙基巴豆醛浓度、“ C_{BA} ”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。

[0320] [表3]

[0321] 表3

[0322]

		比较例		实施例						
		1	2	1	2	3	4	5	6	
反应槽氢分压[MPa]		0.04	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	
脱低沸塔回流比		2	2	2	15	15	15	15	15	
脱水塔回流比		0.08	0.3	0.3	10	10	10	10	10	
反应混合液 [ppm]	C _{AD}	930	620	400	400	400	400	400	400	
	C _{CR}	4.5	3	1.2	1.3	1.1	1.1	1	0.9	
	C _{ECR}	6.5	3.1	1.2	1.4	1.3	1.2	1.2	1	
	C _{BA}	12.5	7.9	4.2	8.8	8.5	8.0	8.0	7.7	
脱低沸塔进料	[ppm]	C _{CR}	5.2	3.5	1.3	1.4	1.1	1	0.9	0.8
		C _{ECR}	1.1	0.45	0.20	0.30	0.25	0.25	0.23	0.22
		C _{BA}	3.1	1.5	1.1	1.2	1.1	1.0	1.0	0.9
		AD	0.16	0.11	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
		MeI	28.0	27.9	28.1	28.3	28.1	27.9	28.0	27.9
	[wt%]	MA	5.0	5.0	5.0	4.8	4.9	4.7	4.8	4.9
		H ₂ O	1.9	1.9	2.0	1.9	2.1	1.8	2.0	2.1
		AC	63.9	63.9	63.7	63.9	63.6	64.6	64.0	64.0
		其他	1.2	1.3	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	100.0
倾析器	温度	[°C]	40.0	-5.2	-5.0	10.5	21.0	30.1	40.3	50.2
	压力	[MPaG]	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
	水相 [wt%]	AD	(备注1)	(备注1)	0.55	0.48	0.42	0.38	0.34	0.30
		MeI	(备注1)	(备注1)	3.2	3.4	3.1	3.3	3.3	3.2
		MA	(备注1)	(备注1)	6.4	6.1	6.3	6.0	6.1	6.3
		H ₂ O	(备注1)	(备注1)	69.8	70.8	70.5	71.6	71.0	70.6
		AC	(备注1)	(备注1)	19.1	18.4	18.8	18.0	18.4	18.8
		其他	(备注1)	(备注1)	0.9	0.8	1.0	0.7	0.8	0.9
		合计	(备注1)	(备注1)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	有机相 [wt%]	AD	(备注1)	(备注1)	0.14	0.15	0.16	0.17	0.17	0.20
		MeI	(备注1)	(备注1)	62.7	63.1	63.3	63.5	63.2	53.1
		MA	(备注1)	(备注1)	14.7	14.6	14.3	14.2	14.4	14.3
		H ₂ O	(备注1)	(备注1)	0.6	0.6	0.7	0.7	0.6	0.6
		AC	(备注1)	(备注1)	20.8	20.1	20.5	20.2	20.5	30.5
		其他	(备注1)	(备注1)	1.1	1.4	1.0	1.2	1.1	1.3
	合计	(备注1)	(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)	(备注1)	3.9	3.2	2.6	2.3	2.0	1.5
	水相MA浓度 + 有机相MA浓度[wt%]		(备注1)	(备注1)	21.1	20.7	20.6	20.2	20.5	20.6
MA分配率(水相/有机相)		(备注1)	(备注1)	0.43	0.42	0.44	0.42	0.43	0.44	
脱低沸塔 侧线流液 [ppm]	C _{CR}	3.5	2.6	1.1	0.5	0.4	0.3	0.3	0.2	
	C _{ECR}	1.9	1	0.2	0.4	0.4	0.3	0.2	0.1	
	C _{BA}	1.9	1.2	0.6	1.6	1.4	1.2	1.1	1.0	
	C _{CR} /C _{ECR}	1.8	2.6	5.5	1.3	1.0	1.0	1.5	2.0	
	C _{CR} /C _{BA}	1.8	2.2	1.8	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	
脱水塔塔釜 残液(制品) [ppm]	C _{CR}	2.9	2.4	0.95	0.26	0.23	0.21	0.18	0.11	
	C _{ECR}	2.7	1.4	0.28	0.56	0.56	0.42	0.28	0.14	
	C _{BA}	2.5	1.8	0.71	2.1	2	1.8	1.8	1.6	
	C _{CR} /C _{ECR}	1.1	1.7	3.4	0.5	0.4	0.5	0.6	0.8	
	C _{CR} /C _{BA}	1.2	1.3	1.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
制品变色时间(分钟)		5	10	60	190	200	250	330	410	

[0323] (备注1):表示未测定。

[0324] 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。

[0325] [表4]

[0326] 表4

		实施例									
		7	8	9	10	11	12	13	14		
反应槽氢分压[MPa]		0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.07	0.04	0.04		
脱低沸塔回流比		15	15	15	15	15	2	2	15		
脱水塔回流比		10	10	10	10	10	0.3	0.3	10		
反应混合液 [ppm]	C _{AD}	400	400	400	400	400	400	400	400		
	C _{CR}	1.3	1.3	1.1	0.9	0.8	1	1.2	0.8		
	C _{ECR}	1.3	1.1	1	1	0.9	1.3	1.3	0.8		
	C _{BA}	8.4	8.2	8.0	7.7	7.5	4.5	4.2	7.3		
脱低沸塔 进料	[ppm]	C _{CR}	1.2	1.2	1	0.8	0.7	1	1.2	0.7	
		C _{ECR}	0.30	0.30	0.28	0.21	0.19	0.20	0.20	0.17	
		C _{BA}	1.1	1.0	1.0	0.9	0.8	1.4	1.1	0.8	
		AD	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	
	[wt%]	MeI	28.1	28.3	27.9	28.0	27.9	28.1	27.8	28.3	
		MA	1.3	2.2	3.1	6.0	6.5	4.7	4.9	6.5	
		H ₂ O	1.9	1.9	2.0	2.1	1.8	2.0	2.0	1.9	
		AC	67.3	66.1	66.0	62.6	62.6	63.9	64.1	62.2	
		其他	1.3	1.4	0.9	1.2	1.1	1.2	1.1	1.0	
		合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
		温度	[°C]	40.4	40.0	40.1	40.3	40.3	-5.1	40.1	40.5
		压力	[MPaG]	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
倾析器	水相 [wt%]	AD	0.62	0.54	0.41	0.28	0.20	0.51	0.34	0.20	
		MeI	3.3	3.4	3.0	3.5	3.2	3.3	3.2	3.2	
		MA	1.7	2.8	4.0	7.7	8.3	6.0	6.3	8.3	
		H ₂ O	88.6	83.8	79.8	64.8	62.4	71.4	70.5	62.4	
		AC	5.0	8.4	11.9	23.0	24.9	18.0	18.8	24.9	
		其他	0.8	1.0	1.0	0.8	1.0	0.8	0.9	1.0	
	合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		
	有机相 [wt%]	AD	0.14	0.15	0.16	0.18	0.19	0.15	0.17	0.19	
		MeI	88.2	81.7	74.9	53.7	46.7	63.6	62.5	46.6	
		MA	2.8	5.6	8.9	20.1	25.8	13.9	14.6	25.7	
H ₂ O		0.6	0.5	0.5	0.8	0.8	0.6	0.7	0.8		
AC		7.3	10.7	14.0	24.1	25.3	20.5	20.9	25.5		
其他	1.0	1.4	1.5	1.1	1.3	1.2	1.1	1.3			
合计	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)		4.3	3.6	2.6	1.6	1.1	3.4	2.0	1.1		
水相MA浓度 + 有机相MA浓度[wt%]		4.5	8.4	12.9	27.8	34.1	19.9	20.9	34.0		
MA分配率(水相/有机相)		0.58	0.49	0.45	0.38	0.32	0.43	0.43	0.32		
脱低沸塔 侧线液 [ppm]	C _{CR}	0.6	0.5	0.3	0.2	0.1	1.0	1.0	0.2		
	C _{ECR}	0.4	0.4	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1		
	C _{BA}	1.5	1.4	1.3	1.0	0.9	0.8	0.6	0.9		
	C _{CR} /C _{ECR}	1.5	1.3	1.5	1.0	1.0	5.0	5.0	2.0		
	C _{CR} /C _{BA}	0.4	0.4	0.2	0.2	0.1	1.3	1.7	0.2		
脱水塔塔 釜残液(制品) [ppm]	C _{CR}	0.33	0.25	0.2	0.15	0.09	0.9	0.85	0.1		
	C _{ECR}	0.56	0.56	0.28	0.28	0.14	0.28	0.28	0.14		
	C _{BA}	2.2	2	1.7	1.6	1.4	0.85	0.68	1.3		
	C _{CR} /C _{ECR}	0.6	0.4	0.7	0.5	0.6	3.2	3.0	0.7		
	C _{CR} /C _{BA}	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	1.1	1.3	0.1		
制品变色时间(分钟)		140	210	270	380	500	70	80	480		

[0327] 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。

[0328] [结果的考察]

[0329] 比较例1是未实施脱AD处理的例子,比较例2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),而是单纯地将有机相的一部分进行了处理的例子。

[0330] 将比较例1与实施例1进行对比。就实施例1而言,可知,基于分液工序的AD分配率等将进行脱AD处理的对象选择为有机相,将第1乙酸流控制为2.2ppm以下,使第2蒸馏塔的回流比为0.1以上,并且调节第1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)之比(C_{CR}/C_{ECR}),由此,变色时间显著提高(12倍)。可以认为,这是由于:实施脱AD工序而将作为副产物的乙醛有效地分离除去、使反应混合液中存在的AD浓度降低、以及将脱水塔的回流比控制为特定值以上,这些之间协同地发挥出了作用。

[0331] 将比较例2与实施例1进行对比可知,如果使反应槽的氢分压升高,则制品变色时

间上升。可以认为,这是由于:如果反应槽的氢分压高,则巴豆醛(CR)发生氢化的量增加,因此,脱低沸塔进料液中的CR浓度、脱低沸塔侧线流液(第1乙酸流)中的CR浓度降低,作为其结果,在脱水塔得到的第2乙酸流中的CR浓度降低,制品变色时间提高。此外,在实施例1的反应混合液中存在的AD浓度低于比较例2,因此,它们之间显示出协同作用。此外,在实施例1的反应混合液中存在的AD浓度低于比较例2,因此,基于AD的二聚化的CR生成降低的影响,也发挥了协同作用。像这样地,表明:通过(1)通过提高反应槽的氢分压而将第1乙酸流控制为2.2ppm以下、(2)基于AD分配率等来合理选择进行脱AD处理的对象(水相或有机相)从而有效地将作为副产物的乙醛分离除去、并且(3)控制第1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)之比(C_{CR}/C_{ECR}),制品变色时间显著提高(6倍)。

[0333] 由实施例1和实施例12的对比可知,如果使反应槽的氢分压升高,则制品变色时间提高至约1.2倍(70分钟)。可以认为,这是由于:如果反应槽的氢分压高,则巴豆醛(CR)发生氢化的量增加,因此,脱低沸塔进料液中的CR浓度、脱低沸塔侧线流液(第1乙酸流)中的CR浓度降低,作为其结果,在脱水塔得到的第2乙酸流中的CR浓度降低,制品变色时间上升。

[0334] 需要说明的是,在实施例2~11中,同时变更了脱低沸塔和脱水塔的回流比,但可知,即使是仅使任何一方的回流比上升,如果CR被浓缩至塔顶,将CR被浓缩了的塔顶冷凝液再循环至反应槽,则脱低沸塔侧线流液(第1乙酸流)以及在脱水塔得到的第2乙酸流中的CR浓度降低,制品变色时间上升。需要说明的是,CR会在反应槽内发生氢化,接下来通过酯化而转化为乙酸丁酯(BA),因而脱低沸塔进料液、脱低沸塔侧线流液(第1乙酸流)以及在脱水塔得到的第2乙酸流中的BA浓度增加,但是BA对于变色时间几乎没有影响。

[0335] 此外,在实施例2~11中,反应槽的氢分压、脱低沸塔的回流比、脱水塔的回流比是共同的,而其结果,第2乙酸流的制品变色时间最小为140分钟(实施例7)、最大为500分钟(实施例11),表现出了约3.6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,与此相对的,最大的实施例11为1.1。运转条件的区别在于,使倾析器的温度变化、和/或使脱低沸塔进料的MA浓度变化的方面。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下),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下),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。

[0336] 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。

[0337] 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。

[0338] 此外,根据实施例1与实施例13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(80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。

[0339] 此外,根据实施例11和14的对比可知,在将AD浓度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。

[0340] 由以上结果可以得知,通过提高反应槽的氢分压、降低反应混合液(反应媒体)中存在的乙醛浓度、或使脱低沸塔的回流比增加而将第1乙酸流中的CR浓度控制为特定值以下,或者,通过将脱水塔的回流比控制为一定值以上,可以提高制品乙酸的变色时间。可以认为,如果提高反应槽的氢分压、降低反应混合液(反应媒体)中存在的乙醛浓度、或使脱低沸塔和/或脱水塔的回流比增加而使CR浓缩至塔顶并再循环至反应槽,则如上所述地,在反应槽内 $CR+AD \rightarrow 2ECR$ 、 $CR+H_2 \rightarrow$ 丁醇、丁醇+乙酸 \rightarrow BA的反应得以进行,巴豆醛发生无害化或者损害降低,其结果是,制品乙酸的变色时间提高。因而确认到了:如果实施脱AD处理,则制品乙酸的品质提高。

[0341] 此外,确认到了:通过将第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为特定值以下、并且调节巴豆醛浓度 C_{CR} (质量ppm)与2-乙基巴豆醛浓度 C_{ECR} (质量ppm)之比(C_{CR}/C_{ECR}),能够使高锰酸钾试验值提高。

[0342] 此外,确认到了:通过将第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为2.2质量ppm以下、和/或将第2蒸馏塔的回流比控制为0.1以上,并且调节第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)之比(C_{CR}/C_{ECR}),能够使高锰酸钾试验值提高。

[0343] 由这些结果可知:通过(1)将在脱低沸塔得到的乙酸流中的巴豆醛浓度控制为特定值以下、或者将脱水塔的回流比控制为特定值以上,并且调节第1乙酸流以及在脱水塔进

行脱水而得到的第2乙酸流中的至少之一中的巴豆醛浓度 C_{CR} (质量ppm) 与2-乙基巴豆醛浓度 C_{ECR} (质量ppm) 之比 (C_{CR}/C_{ECR}) ; (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,能够在工业上更为有效地制备高锰酸钾试验值良好的高品质乙酸。

[0344] 综上所述,本发明的技术方案及其变形附记如下。

[0345] [1]乙酸的制备方法,该方法包括:

[0346] 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;

[0347] 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;

[0348] 使所述富集低沸成分的料流冷凝、分液而形成水相和有机相,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;

[0349] 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;以及

[0350] 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,

[0351] 在该制造方法中,

[0352] 所述分离工序具有:利用第1蒸馏塔而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,

[0353] 在该工序中,将所述第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为2.2质量ppm以下,并且对所述第1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) 之比 (C_{CR}/C_{ECR}) 进行调节。

[0354] [2]乙酸的制备方法,该方法包括:

[0355] 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;

[0356] 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;

[0357] 使所述富集低沸成分的料流冷凝、分液而形成水相和有机相,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;

[0358] 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;以及

[0359] 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,

[0360] 在该制造方法中,

[0361] 所述分离工序具有：利用第1蒸馏塔而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第1塔顶流的工序；以及对所述第1乙酸流，利用第2蒸馏塔而分离取得富集水的第2塔顶流和与第1乙酸流相比乙酸更富集的第2乙酸流的工序；

[0362] 在上述各工序中，将所述第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为2.2质量ppm以下、和/或将第2蒸馏塔的回流比控制为0.1以上，并且对所述第1乙酸流及所述第2乙酸流中的至少之一中的巴豆醛浓度 C_{CR} （质量ppm）与2-乙基巴豆醛浓度 C_{ECR} （质量ppm）之比（ C_{CR}/C_{ECR} ）进行调节。

[0363] [3]上述[1]或[2]所述的乙酸的制备方法，其中，所述分液工序满足下述(i)～(v)中的至少一个条件，在所述乙醛分离除去工序中对所述水相的至少一部分进行处理，

[0364] (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；

[0365] (ii) 分液时的温度为70℃以下；

[0366] (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；

[0367] (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；

[0368] (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。

[0369] [4]上述[3]所述的乙酸的制备方法，其中，在所述(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。

[0370] [5]上述[3]或[4]所述的乙酸的制备方法，其中，在所述(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%））。

[0371] [6]上述[3]～[5]中任一项所述的乙酸的制备方法，其中，在所述(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%）。

[0372] [7]上述[3]～[6]中任一项所述的乙酸的制备方法，其中，在满足所述(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%））。

[0373] [8]上述[3]～[7]中任一项所述的乙酸的制备方法，其中，在所述(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℃））。

[0374] [9]上述[3]～[8]中任一项所述的乙酸的制备方法，其中，在所述(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。

[0375] [10]上述[3]～[9]中任一项所述的乙酸的制备方法，其中，在所述(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%））。

[0376] [11]上述[3]~[10]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(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%))。

[0377] [12]上述[3]~[11]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(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%))。

[0378] [13]上述[3]~[12]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在满足所述(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%)。

[0379] [14]上述[3]~[13]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(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)。

[0380] [15]上述[3]~[14]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(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))。

[0381] [16]上述[3]~[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(i)、(ii)以及(iii)。

[0382] [17]上述[3]~[16]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(i)、(ii)、(iii)以及(iv)。

[0383] [18]上述[3]~[17]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(i)、(ii)、(iii)、(iv)以及(v)的全部条件。

[0384] [19]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(vi)~(x)中的至少一个条件,并在所述乙醛分离除去工序中对所述有机相的至少一部分进行处理,

[0385] (vi)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;

[0386] (vii)分液时的温度为-5℃以上;

[0387] (viii)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;

[0388] (ix)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;

[0389] (x)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。

[0390] [20]上述[19]所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(vi)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。

[0391] [21]上述[19]或[20]所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(vi)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%)。

[0392] [22]上述[19]~[21]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(vi)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%)。

[0393] [23] 上述[19]~[22]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在满足所述(vi)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%)。

[0394] [24] 上述[19]~[23]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(vii)中,分液时的温度(液温)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℃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))。

[0395] [25] 上述[19]~[24]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(viii)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。

[0396] [26] 上述[19]~[25]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(viii)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%)。

[0397] [27] 上述[19]~[26]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(viii)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%)。

[0398] [28] 上述[19]~[27]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(viii)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%(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%)。

[0399] [29] 上述[18]~[28]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在满足所述(viii)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%)。

[0400] [30] 上述[19]~[29]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(ix)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))。

[0401] [31] 上述[19]~[30]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,在所述(x)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))。

[0402] [32] 上述[19]~[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(vi)、(vii)以及(viii)。

[0403] [33] 上述[19]~[32]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(vi)、(vii)、(viii)以及(ix)。

[0404] [34] 上述[19]~[33]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(vi)、(vii)、(viii)、(ix)以及(x)的全部条件。

[0405] [35] 上述[1]~[34]中任一项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。

[0406] [36] 上述[1]~[35]中任一项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

[0407] 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。

[0408] [37]上述[36]所述的乙酸的制备方法,其中,所述分离工序进一步具有:将所述第1乙酸流利用第2蒸馏塔而分离为富集水的第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。

[0409] [38]上述[37]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)。

[0410] [39]上述[37]或[38]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)。

[0411] [40]上述[37]~[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)。

[0412] [41]上述[37]~[40]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)。

[0413] [42]上述[37]~[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2-乙基巴豆醛浓度 C_{ECR} (质量ppm)之比(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)。

[0414] [43]上述[37]~[42]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)。

[0415] [44]上述[37]~[43]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)之比(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)。

[0416] [45]上述[1]~[44]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。

[0417] [46]上述[1]~[45]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,对于第1蒸馏塔的运行条件,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(优选3以上、更优选4以上、进一步优选8以上、特别优选10以上)、仅使有机相回流时将有机相的回流比设为1以上(优选1.5以上、更优选2以上、进一步优选4以上、特别优选5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(优选2.3以上、更优选3以上、进一步优选6以上、特别优选7.5以上)。

[0418] [47]上述[1]~[46]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,反应槽的氢分压为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])。

[0419] [48]上述[1]~[47]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)。

[0420] [49]上述[1]~[48]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,第1乙酸流中的2-乙基巴豆醛浓度为3.0质量ppm以下(优选2.0质量ppm以下、更优选1.0质量ppm以下、进一步优选0.8质量ppm以下、特别优选0.5质量ppm以下)。

[0421] [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 C_{CR} (质量ppm)与2-乙基巴豆醛浓度 C_{ECR} (质量ppm)之比(C_{CR}/C_{ECR})为35以下(优选25以下、更优选20以下、进一步优选15以下)。

[0422] [51]上述[1]~[50]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,第1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)。

[0423] [52]上述[1]~[51]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 C_{CR} (质量ppm)与乙酸丁酯浓度 C_{BA} (质量ppm)之比(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)。

[0424] [53]上述[1]~[52]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,将第1乙酸流中的巴豆醛浓度控制为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1.0质量ppm以下、尤其是0.8质量ppm以下、其中优选0.5质量ppm以下)。

[0425] [54]上述[1]~[53]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,反应槽的氢分压为0.5MPa(绝对压力)以下(优选0.2MPa(绝对压力)以下)。

[0426] [55]上述[1]~[54]中任一项所述的乙酸的制备方法,其中,第1蒸馏塔的回流比为0.5以上。

[0427] [56]上述[1]~[55]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)。

[0428] [57]上述[1]~[56]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)。

[0429] [58]上述[1]~[57]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)。

[0430] [59]上述[1]~[58]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)。

[0431] [60]上述[36]~[59]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)。

[0432] [61]上述[36]~[60]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)。

[0433] [62]上述[36]~[61]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)。

[0434] [63]上述[1]~[62]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为富集一氧化碳的料流和富集乙酸的

料流的洗涤工序。

[0435] 工业实用性

[0436] 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。

[0437] 符号说明

[0438] 1 反应槽

[0439] 2 蒸发槽

[0440] 3、5、6 蒸馏塔

[0441] 4 倾析器

[0442] 7 离子交换树脂塔

[0443] 8 洗涤系统

[0444] 9 乙醛分离除去系统

[0445] 16 反应混合物供给线路

[0446] 17 蒸气流排出线路

[0447] 18、19 残液流再循环线路

[0448] 54 含一氧化碳气体导入线路

[0449] 55,56 氢氧化钾导入线路

[0450] 57 催化剂循环泵

[0451] 91 蒸馏塔(第1脱乙醛塔)

[0452] 92 萃取塔

[0453] 93 蒸馏塔(第2脱乙醛塔)

[0454] 94 蒸馏塔(萃取蒸馏塔)

[0455] 95 倾析器

[0456] 96 倾析器

[0457] 97 蒸馏塔(脱乙醛塔)

[0458] 98 蒸馏塔(萃取蒸馏塔)

[0459] 99 倾析器

[0460] 200 烟囱式塔盘

[0461] 300 液液平衡测定装置。

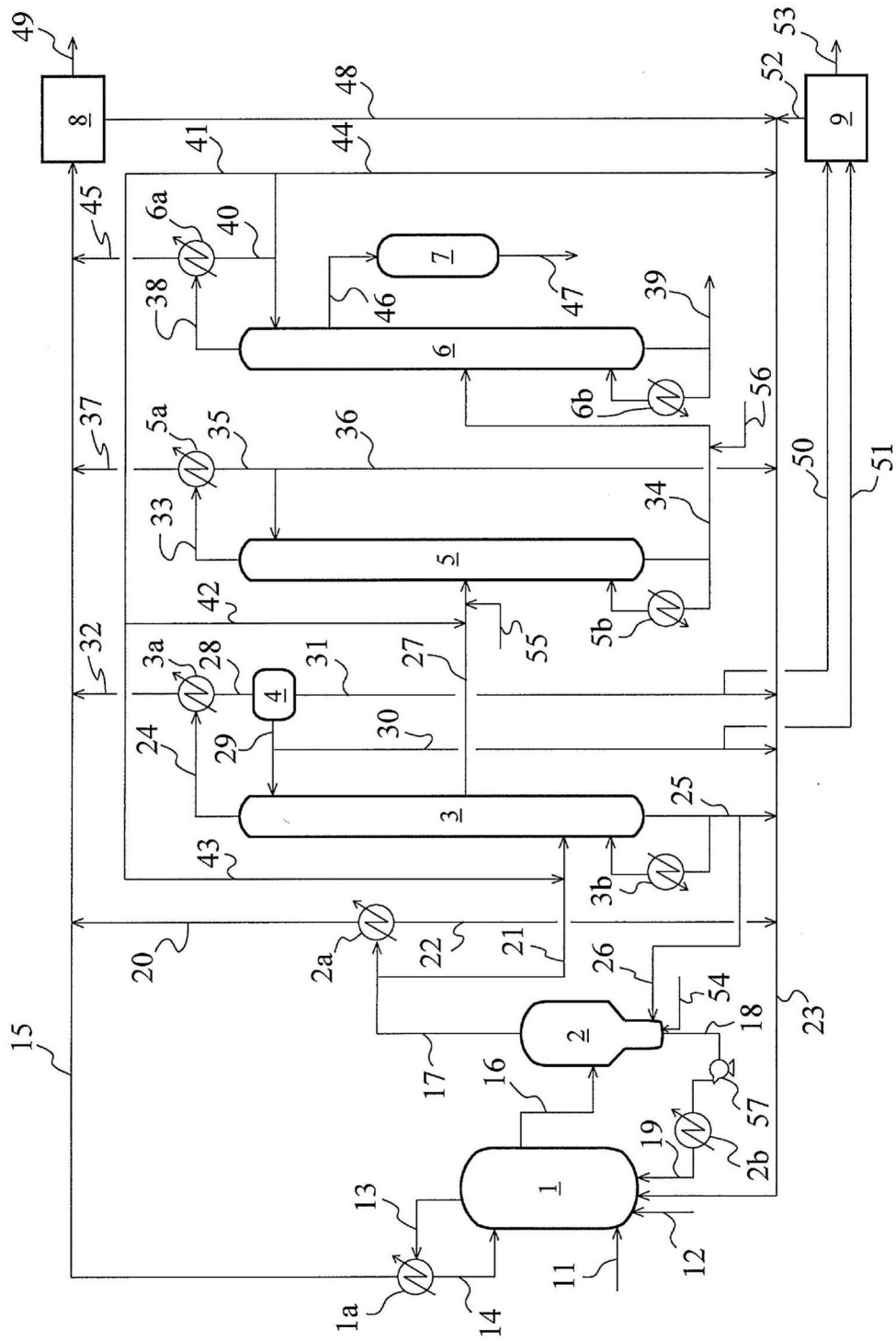


图1

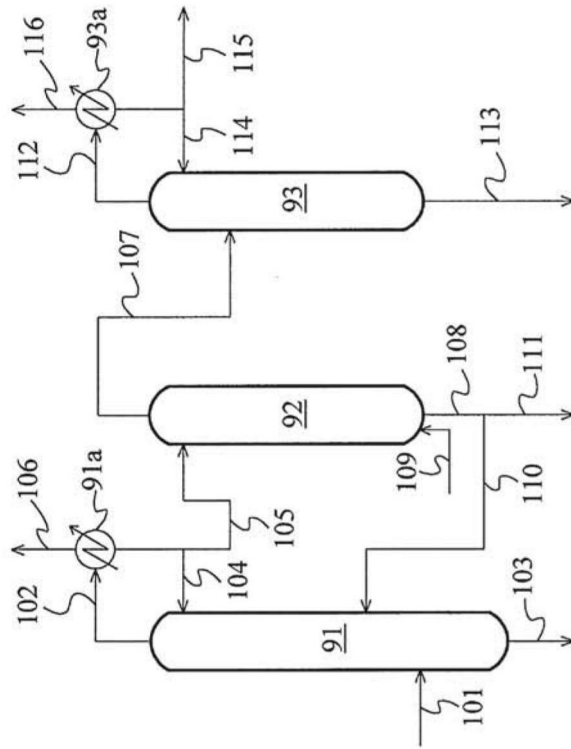


图2

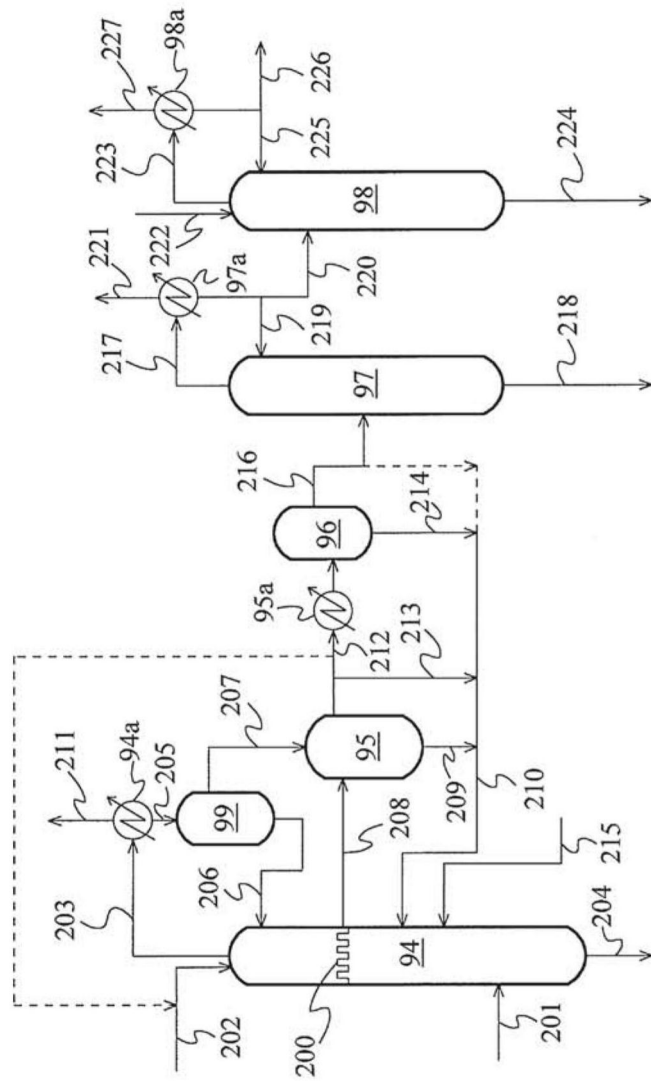


图3

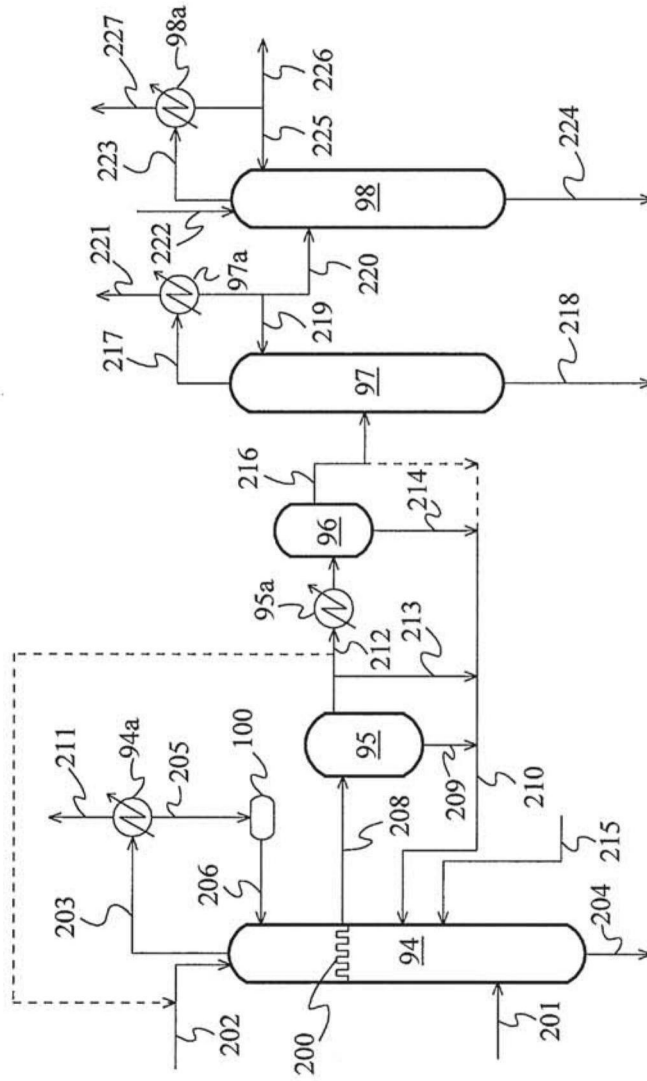


图4

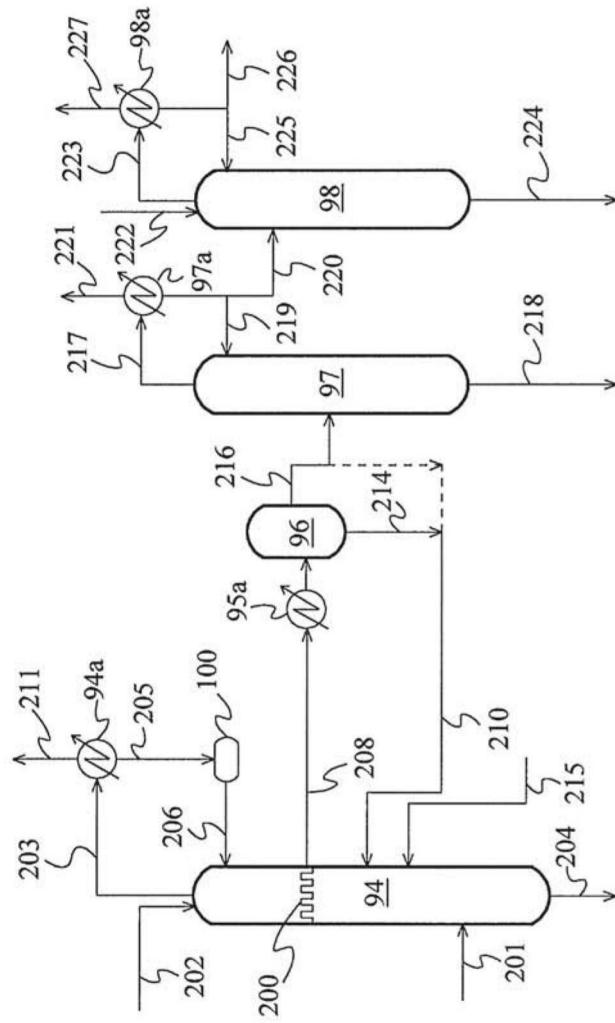


图5

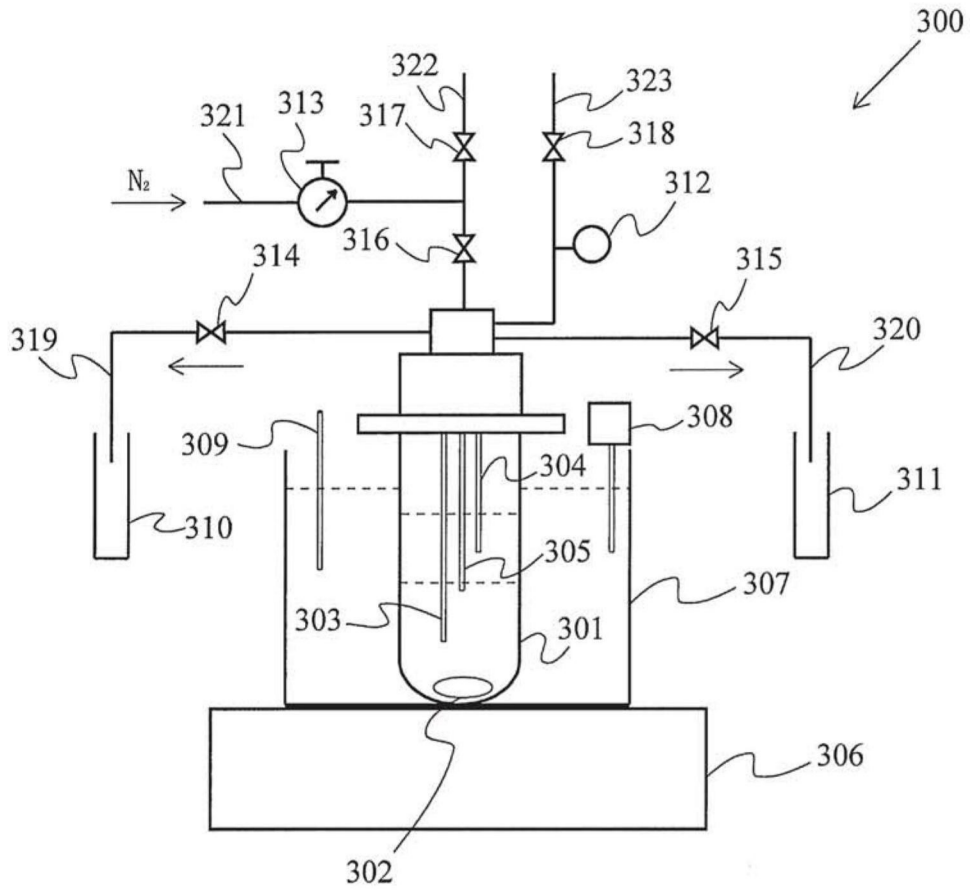


图6