

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5995852号
(P5995852)

(45) 発行日 平成28年9月21日 (2016.9.21)

(24) 登録日 平成28年9月2日 (2016.9.2)

(51) Int.Cl.		F I
C07C 51/48	(2006.01)	C07C 51/48
C07C 51/44	(2006.01)	C07C 51/44
C07C 53/08	(2006.01)	C07C 53/08

請求項の数 15 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2013-534003 (P2013-534003)	(73) 特許権者	512225379
(86) (22) 出願日	平成23年10月13日 (2011.10.13)		セラニーズ・インターナショナル・コーポレーション
(65) 公表番号	特表2014-500856 (P2014-500856A)		アメリカ合衆国 テキサス州 75039
(43) 公表日	平成26年1月16日 (2014.1.16)		,アーヴィング,ダブリュー.ラス コリナス
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/056136		ブルバード 222, スウィート
(87) 国際公開番号	W02012/051411		900エヌ
(87) 国際公開日	平成24年4月19日 (2012.4.19)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成26年10月10日 (2014.10.10)		弁理士 小野 新次郎
(31) 優先権主張番号	61/392,736	(74) 代理人	100075270
(32) 優先日	平成22年10月13日 (2010.10.13)		弁理士 小林 泰
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行
		(74) 代理人	100092967
			弁理士 星野 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン促進剤を回収し、且つ過マンガン酸塩還元性化合物を除去するためのプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粗な酢酸組成物から過マンガン酸塩還元性化合物(PRC)を除去するプロセスであって、軽質留分カラム中で粗な酢酸組成物を、ハロゲン促進剤、水、酢酸、酢酸メチル、メタノール、ジメチルエーテル、及び少なくとも一つのPRCを含む塔頂蒸気流と、酢酸生成物流とに分離する；

前記塔頂蒸気流を重質相及び軽質相に凝縮且つ二相分離する；

前記軽質相を抽出して、酢酸メチルと少なくとも一つのPRCを含む水性流と、ハロゲン促進剤および酢酸メチルを含むラフィネートとを得る；及び

蒸留カラム中で前記水性流を塔頂PRC流と底部流とに分離する、ここで前記塔頂PRC流は、底部流に対してPRCが濃縮される；

各段階を含む前記プロセス。

【請求項 2】

前記軽質相を少なくとも一つの疎水性抽出剤で抽出する、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記少なくとも一つの疎水性抽出剤がC₆~C₁₆アルカンを含む、請求項 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記少なくとも一つの疎水性抽出剤が、デカン、ドデカン、またはその組み合わせを含む、請求項 2 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記プロセスが、回収カラム中で前記ラフィネートを分離して、ハロゲン促進剤を含む蒸留物を生成する；及び

前記蒸留物の少なくとも一部を、粗な酢酸組成物を製造するためのカルボニル化反応器に導入する；

各段階をさらに含む、請求項 2 に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記ラフィネートがさらに、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピル、ヨウ化ブチル、ヨウ化ペンチル、ヨウ化ヘキシル及びその混合物からなる群から選択される少なくとも一つのものを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

10

【請求項 7】

前記水性流が、ハロゲン促進剤10重量%未満を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記軽質相中のハロゲン促進剤の少なくとも70%がラフィネートに抽出される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記軽質相中のハロゲン促進剤の少なくとも95%がラフィネートに抽出される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記底部流がハロゲン促進剤500wppm未満を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

20

【請求項 11】

前記底部流がハロゲン促進剤100wppm未満を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記底部流が、水抽出をすることなく系からパージされる、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 13】

前記塔頂PRC流がハロゲン促進剤500wppm未満を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 14】

前記塔頂PRC流がハロゲン促進剤200wppm未満を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 15】

前記塔頂PRC流がハロゲン促進剤100wppm未満を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[0001]本発明は、酢酸の製造プロセス、特に、ハロゲン促進剤、すなわちヨウ化メチルを回収する、及び酢酸を製造するためのVIII族金属カルボニル化触媒の存在下、メタノールのカルボニル化の間に形成された過マンガン酸塩還元性化合物を除去するための改良プロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

[0002]酢酸を合成するために広く使用され、商業的に成功したプロセスとしては、メタノールの一酸化炭素による触媒カルボニル化が挙げられる。この触媒作用はロジウム及び/またはイリジウムとハロゲン促進剤、通常ヨウ化メチルを含む。この反応は、触媒が溶解している液体反応媒体の中に一酸化炭素を連続的に吹き込むことにより実施する。反応媒体は酢酸メチル、水、酢酸、ヨウ化メチル及び触媒を含む。メタノールのカルボニル化に関する慣用の商業的プロセスとしては、米国特許第3,769,329号(特許文献1)、同第5,01,259号(特許文献2)、同第5,026,908号(特許文献3)及び同第5,144,068号(特許文献4)に記載のものが挙げられる。これらの特許の全て内容及び開示は、本明細書中、参照として含まれる。別の慣用のメタノールカルボニル化プロセスとしては、Cativa(商標)プロセスがあり、これはJones, J.H., "The Cativa™ Process for the Manufacture of Ace

40

50

tic Acid, " Platinum Metals Review, 44(3) : 94-105頁(2002年)(非特許文献1)で検討されており、この文献の全ての内容及び開示は、本明細書中、参照として含まれる。

【0003】

[0003]反応器からの粗な酢酸生成物は精製区分で処理して、不純物を除去し、酢酸を回収する。特に不純物は反応プロセスの中で循環して、中でも時間と共に蓄積することがあるため、微量で存在するかもしれないこれらの不純物は、酢酸の品質に影響を及ぼす。これらの不純物を除去するための慣用の精製法としては、酢酸生成物流を、酸化剤、オゾン、水、メタノール、活性炭、アミン類などで処理することが挙げられる。この処理は、粗な酢酸生成物の蒸留とも組み合わせることができる。しかしながら、最終生成物を追加処理することはプロセスの費用を増大させ、処理済み酢酸生成物を蒸留すると、追加の不純物が形成することがある。

10

【0004】

[0004]これらの不純物を除去するプロセスは、ハロゲン促進剤などの反応媒体中の化合物も除去するかもしれない。放出された流れの処理及び抽出を含む、ハロゲン促進剤を回収するいくつかのプロセスが教えられてきた。

【0005】

[0005]放出された流れを処理することによって、ハロゲン促進剤を回収することができる。たとえば米国特許出願公開第2009/0270651号(特許文献5)は、ベントガス流を受け、スクラパー溶媒(scrubber solvent)でそこからヨウ化メチルを除去するのに適した吸収塔を含むメタノールカルボニル化システムを開示し、この吸収塔は異なる第一及び第二のスクラパー溶媒を供給しえる第一及び第二のスクラパー溶媒供給源に結合されている。またバルブを含む切り替えシステムは、吸収塔に第一または第二のスクラパー溶媒を提供し、使用済溶媒及び吸収された材料をカルボニル化システムに戻して、様々な操作様式に適合させる。

20

【0006】

[0006]抽出により、カルボニル化生成物からハロゲン促進剤を回収することもできる。たとえば米国特許第4,908,477号(特許文献6)は、メタノール、酢酸メチル及びジメチルエーテルのカルボニル化生成物から、並びにそのようなカルボニル化生成物の混合物から、ヨウ素化合物を非芳香族炭化水素で液相抽出により除去するプロセスにより、有機ヨウ素化合物を分離することを開示する。

30

[0007]ハロゲン促進剤を回収する方法では、他の不純物を除去することはできない。特に、酢酸の過マンガン酸塩時間(permanganate time)を低下させる不純物は、ハロゲン促進剤を回収するには除去されない。過マンガン酸塩時間とは、酢酸生成物中に存在する不純物量を測定するために酢酸業界で通常使用される品質試験である。これらの不純物としては、通常、過マンガン酸塩還元性化合物(permanganate reducing compound : PRC)とも呼ばれる飽和及び不飽和カルボニル化合物が挙げられる。PRCとしては、たとえばアセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、ブチルアルデヒド、クロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒドなどの化合物、及びそのアルドール縮合生成物が挙げられえ。これらの化合物は、一つ以上のカラム及び抽出装置により除去される。

40

【0007】

[0008]従来法では、粗な酢酸生成物流に存在するPRCは通常、軽質留分カラムから塔頂流中に濃縮することを開示した。従って、軽質留分カラム塔頂流はアミン化合物(たとえばヒドロキシルアミン)で処理されて、これはカルボニル化合物と反応して、蒸留により残っている塔頂流から分離できる誘導体を形成し、優れた過マンガン酸塩時間で酢酸生成物をもたらす。

【0008】

[0009]本明細書中、その全体が参照として含まれる、米国特許第6,143,930号(特許文献7)及び同第6,339,171号(特許文献8)には、軽質留分カラム塔頂流において多段階精製を実施することにより、酢酸生成物中の不都合な不純物をかなり減らせることが開示された

50

。これらの特許は、軽質留分塔頂流を二度蒸留する精製プロセスを開示し、そのそれぞれの段階ではアセトアルデヒド塔頂を取り、ヨウ化メチルに富んだ残渣(methyl iodide-rich residue)を反応器に戻している。二回の蒸留後に得られたアセトアルデヒドに富んだ蒸留物は場合により水で抽出して、廃棄用にアセトアルデヒドの大部分を除去し、ラフィネート中になりにかなり低濃度のアセトアルデヒドを残し、これを反応器にリサイクルする。

【 0 0 0 9 】

[0010]さらに、本明細書中、その全体が参照として含まれる、米国特許出願公開第2006/0247466号(特許文献9)は、軽質留分塔頂流を一回の蒸留にかけて、塔頂流を得ることにより、酢酸生成物中の不都合な不純物を減らせることを開示した。次いで塔頂流は、選択的にPRCを除去及び/または減らす抽出にかける。

10

【 0 0 1 0 】

[0011]本明細書中、その全体が参照として含まれる、米国特許第7,223,886号(特許文献10)は、(a)軽質相を蒸留して、PRC富化(enriched)塔頂流を得る；及び(b)少なくとも二つの連続した段階で前記塔頂流を水で抽出し、そこからPRCを含む一つ以上の水性流を除去することを含む、凝縮軽質留分塔頂流の軽質相からPRCを除去することにより、ヨウ化アルキルとC₃~C₈カルボン酸が形成するのを減らす方法を開示する。

【 0 0 1 1 】

[0012]抽出装置の流出液は、酢酸製造プロセスから除去されるPRCを含む。この流出液は、反応器での化合物の損失を引き起こし、処理がより高価で困難である流出流になるかもしれない不純物も含むかもしれない。

20

【 0 0 1 2 】

[0013]上記プロセスはカルボニル化システムからPRCを減少させる及び/または除去するのに有効であったが、ハロゲン促進剤を回収するためにさらに改善できる可能性がある。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 3 】

【 特許文献 1 】 米国特許第3,769,329号

【 特許文献 2 】 米国特許第5,001,259号

【 特許文献 3 】 米国特許第5,026,908号

【 特許文献 4 】 米国特許第5,144,068号

30

【 特許文献 5 】 米国特許出願公開第2009/0270651号

【 特許文献 6 】 米国特許第4,908,477号

【 特許文献 7 】 米国特許第6,143,930号

【 特許文献 8 】 米国特許第6,339,171号

【 特許文献 9 】 米国特許公開第2006/0247466号

【 特許文献 10 】 米国特許第7,223,886号

【 非特許文献 】

【 0 0 1 4 】

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

40

【 発明の概要 】

【 0 0 1 5 】

[0014]一態様において、本発明は、粗な酢酸組成物からPRCを除去するためのプロセスに関し、前記プロセスは、軽質留分カラム中の粗な酢酸組成物を、ハロゲン促進剤、水、酢酸、酢酸メチル、メタノール、ジメチルエーテル、及び少なくとも一つのPRCを含む塔頂蒸気流と、酢酸生成物流とに分離する；前記塔頂蒸気流を重質相及び軽質相に凝縮且つ二相分離する；前記軽質相を抽出して、酢酸メチルと少なくとも一つのPRCを含む水性流と、ハロゲン促進剤と酢酸メチルとを含むラフィネートとを得る；及び蒸留カラム中で前記水性流を塔頂PRC流と底部流とに分離する、各段階を含み、ここで前記塔頂PRC流は、底部流に対してPRCが濃縮されている。

50

【 0 0 1 6 】

[0015]別の態様では、本発明は、粗な酢酸組成物からPRCを除去するプロセスに関し、前記プロセスは、軽質留分カラムの粗な酢酸組成物を、ハロゲン促進剤、水、酢酸、酢酸メチル、メタノール、ジメチルエーテル、及び少なくとも一つのPRCを含む塔頂蒸気流と、酢酸生成物流とに分離する；前記塔頂蒸気流を重質相及び軽質相に凝縮且つ二相分離する；前記軽質相を抽出して、酢酸メチルと少なくとも一つのPRCを含む水性流と、ハロゲン促進剤と酢酸メチルとを含むラフィネートとを得る；及び蒸留カラム中で前記水性流を塔頂PRC流と底部流とに分離する、ここで前記塔頂PRC流は、底部流に対してPRCが濃縮されている；回収カラム中の前記ラフィネートを分離して、ハロゲン促進剤を含む蒸留物を生成する；及び前記蒸留物の少なくとも一部を、粗な酢酸組成物を製造するためのカルボニル化反応器に導入する、各段階を含む。

10

【 0 0 1 7 】

- [1] 粗な酢酸組成物から過マンガン酸塩還元性化合物(PRC)を除去するプロセスであって、
軽質留分カラム中で粗な酢酸組成物を、ハロゲン促進剤、水、酢酸、酢酸メチル、メタノール、ジメチルエーテル、及び少なくとも一つのPRCを含む塔頂蒸気流と、酢酸生成物流とに分離する；
前記塔頂蒸気流を重質相及び軽質相に凝縮且つ二相分離する；
前記軽質相を抽出して、酢酸メチルと少なくとも一つのPRCを含む水性流と、ハロゲン促進剤を含むラフィネートと、酢酸メチルとを得る；及び
蒸留カラム中で前記水性流を塔頂PRC流と底部流とに分離する、ここで前記塔頂PRC流は、底部流に対してPRCが濃縮される、各段階を含む前記プロセス。
- [2] 前記軽質相を少なくとも一つの疎水性抽出剤で抽出する、[1]に記載のプロセス。
- [3] 前記少なくとも一つの疎水性抽出剤が $C_6 \sim C_{16}$ アルカンを含む、[2]のプロセス。
- [4] 前記少なくとも一つの疎水性抽出剤が $C_8 \sim C_{12}$ アルカンを含む、[2]のプロセス。
- [5] 前記少なくとも一つの疎水性抽出剤が、デカン、ドデカン、またはその組み合わせを含む、[2]のプロセス。
- [6] 前記少なくとも一つの疎水性抽出剤がデカンを含む、[2]のプロセス。
- [7] 前記プロセスが、回収カラム中で前記ラフィネートを分離して、ハロゲン促進剤を含む蒸留物を生成する；及び
前記蒸留物の少なくとも一部を、粗な酢酸組成物を製造するためのカルボニル化反応器に導入する、各段階をさらに含む、[2]のプロセス。
- [8] 前記ラフィネートがさらに、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピル、ヨウ化ブチル、ヨウ化ペンチル、ヨウ化ヘキシル及び異性体並びにその混合物からなる群から選択される少なくとも一つのヨウ化アルキルを含む、[1]のプロセス。
- [9] 前記水性流がハロゲン促進剤10重量%未満を含む、[1]のプロセス。
- [1 0] 前記水性相がハロゲン促進剤5重量%未満を含む、[1]のプロセス。
- [1 1] 前記軽質相中のハロゲン促進剤の少なくとも70%がラフィネートに抽出される、[1]のプロセス。
- [1 2] 前記軽質相中のハロゲン促進剤の少なくとも85%がラフィネートに抽出される、[1]のプロセス。
- [1 3] 前記軽質相中のハロゲン促進剤の少なくとも95%がラフィネートに抽出される、[1]のプロセス。
- [1 4] 前記ラフィネートが少なくとも一つのPRCを実質的に含まない、[1]のプロセス。
- [1 5] 前記底部流がハロゲン促進剤500wppm未満を含む、[1]のプロセス。
- [1 6] 前記底部流がハロゲン促進剤200wppm未満を含む、[1]のプロセス。

20

30

40

50

- [1 7] 前記底部流がハロゲン促進剤100wppm未満を含む、[1]のプロセス。
- [1 8] 前記底部流が、水抽出をすることなく系からパーズされえる、[1]のプロセス。
- [1 9] 前記塔頂PRC流がハロゲン促進剤500wppm未満を含む、[1]のプロセス。
- [2 0] 前記塔頂PRC流がハロゲン促進剤200wppm未満を含む、[1]のプロセス。
- [2 1] 前記塔頂PRC流がハロゲン促進剤100wppm未満を含む、[1]のプロセス。
- [2 2] 粗な酢酸組成物から過マンガン酸塩還元性化合物(PRC)を除去するプロセスであって、
軽質留分カラム中の粗な酢酸組成物を、ハロゲン促進剤、水、酢酸、酢酸メチル、メタノール、ジメチルエーテル及び少なくとも一つのPRCを含む塔頂蒸気流と、酢酸生成物流とに分離する；
前記塔頂蒸気流を重質相及び軽質相に凝縮且つ二相分離する；
前記軽質相を抽出して、酢酸メチルと少なくとも一つのPRCを含む水性流と、ハロゲン促進剤と酢酸メチルとを含むラフィネートとを得る、各段階を含む前記プロセス。
- [2 3] 前記軽質相が少なくとも一つの疎水性抽出剤で抽出される、[2 2]のプロセス。
- [2 4] 前記少なくとも一つの疎水性抽出剤が $C_6 \sim C_{16}$ アルカンを含む、[2 3]のプロセス。
- [2 5] 前記少なくとも一つの疎水性抽出剤が $C_8 \sim C_{12}$ アルカンを含む、[2 3]のプロセス。
- [2 6] 前記少なくとも一つの疎水性抽出剤が、デカン、ドデカン、またはその組み合わせを含む、[2 3]のプロセス。
- [2 7] 前記少なくとも一つの疎水性抽出剤がデカンを含む、[2 3]に記載のプロセス。
- [2 8] 粗な酢酸組成物から過マンガン酸塩還元性化合物(PRC)を除去するプロセスであって、
粗な酢酸組成物を分離して、凝縮重質相と、 C_{2+} ハロゲン化アルキル、ハロゲン促進剤及び少なくとも一つのPRCを含む凝縮軽質相とを形成する；
前記軽質相を抽出して、酢酸メチルと少なくとも一つのPRCを含む水性流と、ハロゲン促進剤、 C_{2+} ハロゲン化アルキル及び酢酸メチルを含むラフィネートとを得る；ここで前記軽質相に存在するハロゲン促進剤と C_{2+} ハロゲン化アルキルの少なくとも70重量%はラフィネートに抽出される；及び
蒸留カラム中で前記水性流を、塔頂PRC流と底部流とに分離する、各段階を含む、前記プロセス。
- [2 9] 前記抽出では、 $C_6 \sim C_{16}$ アルカンを含む疎水性抽出剤を使用する、[2 8]のプロセス。
- [3 0] 前記ラフィネートを分離して、ハロゲン促進剤を含む蒸留物と、抽出剤を含む残渣とを生成する；及び
粗な酢酸組成物を生成するためのカルボニル化反応器に前記蒸留物をリサイクルする、各段階をさらに含む、[2 8]のプロセス。
- [3 1] 前記粗な生成組成物からの全 C_{2+} ハロゲン化アルキルとハロゲン促進剤回収率は少なくとも70重量%である、[2 8]のプロセス。
- [3 2] 前記ラフィネートが、10重量%未満のPRCと、少量より多い量のハロゲン化促進剤及び C_{2+} ハロゲン化アルキルとを含む、[2 8]のプロセス。
- [3 3] 前記水性流が10重量%未満のハロゲン促進剤及び C_{2+} ハロゲン化アルキルと、少量より多い量のPRCとを含む、[2 8]のプロセス。
- [3 4] 粗な酢酸組成物から過マンガン酸塩還元性化合物(PRC)とを除去するプロセスであって、
0.01~4重量%の少なくとも一つのPRCと0.01~1重量%のハロゲン促進剤とを含むカルボニル化反応プロセス流を提供する；

10

20

30

40

50

抽出により前記カルボニル化プロセス流を分離して、少なくとも一つのPRCとハロゲン促進剤とを含む水性流と、ラフィネートとを形成する；及び
前記水性流の少なくとも一部を分離して、塔頂PRC流と底部流とを形成する、各段階を含む、前記プロセス。

〔35〕前記抽出では、 $C_6 \sim C_{16}$ アルカンを含む疎水性抽出剤を使用する、〔34〕のプロセス。

〔36〕前記ラフィネートを分離して、ハロゲン促進剤を含む蒸留物と、抽出剤を含む残渣とを生成する；及び
前記蒸留物をカルボニル化反応器にリサイクルする、各段階をさらに含む、〔34〕のプロセス。

〔37〕前記カルボニル化反応プロセス流が、0.50～2重量%の少なくとも一つのPRC及び0.05～0.90重量%のハロゲン促進剤を含み、ここで前記水性流は0.50～1.50重量%の少なくとも一つのPRC及び0.03～0.10重量%のハロゲン促進剤を含む、〔34〕のプロセス。

〔38〕前記カルボニル化反応プロセス流が、0.75～1.50重量%の少なくとも一つのPRCと0.10～0.50重量%のハロゲン化促進剤を含み、ここで前記水性流は0.75～1.25重量%の少なくとも一つのPRCと0.04～0.08重量%のハロゲン化促進剤を含む、〔34〕のプロセス。

〔0016〕本発明は、付記の非限定的な図面を考慮してよりよく理解されるだろう。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】〔0017〕図1は、本発明の一態様に従って供給流からPRSへハロゲン促進剤を回収する例示的なPRC除去システム(PRS)を説明する。

【図2】〔0018〕図2は、本発明の一態様に従ってPRSの水性流からハロゲン促進剤を回収する例示的なPRSを説明する。

【発明を実施するための形態】

【0019】

〔0019〕本発明は一般に、カルボニル化プロセスから、アセトアルデヒドなどのPRCを除去する際に、ハロゲン促進剤を回収することに関する。好ましい態様では、ハロゲン促進剤はヨウ化メチル(MeI)である。PRCを除去する際、ハロゲン促進剤は、カルボニル化反応器には戻らないパージ流を通過することができる。パージ流中のハロゲン促進剤の量は比較的少ないかもしれないが、ハロゲン促進剤をパージするのに伴う費用は大きいだろう。本発明の態様は、回収できるハロゲン促進剤の量を都合よく高め、それによって費用を削減し、効率を高め、且つパージ流を処理する必要性を低減する。

【0020】

〔0020〕一態様において、ハロゲン促進剤を回収することに加えて、本発明はさらに、 C_2+ ハロゲン化アルキルを除去することができる。カルボニル化反応の間に形成した副生成物の結果として、特にアセトアルデヒド、他の C_2+ ハロゲン化アルキル、たとえばヨウ化エチル、ヨウ化プロピル、ヨウ化ブチル、ヨウ化ペンチル、ヨウ化ヘキシル及び他の C_2+ ハロゲン化アルキル及びその異性体がプロセス内で蓄積するかもしれない。 C_2+ ハロゲン化アルキルは通常、ハロゲン促進剤ではないハロゲン化物という。ハロゲン化促進剤及び C_2+ ハロゲン化アルキルは、ハロゲン促進剤、ヨウ化メチルを含む幾つかの反応で記載したように、PRSの蒸留部分でヨウ化水素酸を形成することにより、系内に腐食を起こすことがある。一例として、以下のものがある。

【0021】

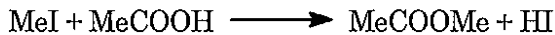
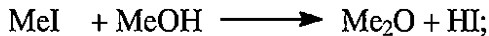
10

20

30

40

【化1】



【0022】

[0021] 特別な理論に縛られるつもりはないが、PRCを除去する前に、ハロゲン促進剤とこれらのC₂₊ハロゲン化アルキルとを除去すると、HIの形成を妨げるので、通常、一般的な腐食が減って、蒸留プロセスにおいて、HIで触媒されたPRCの重合、特にアセトアルデヒドの重合を減らせる。C₂₊ハロゲン化アルキルが除去されない限り、これらの化合物は酢酸生成物と一緒に伴出されるので、一つ以上の保護床などを使用して蒸留後に除去しなければならない。本発明の態様では好都合に、ハロゲン促進剤、すなわちヨウ化メチルを回収すると同時に、これらのC₂₊ハロゲン化アルキルを除去する。

10

【0023】

[0022] 一態様において、抽出剤を使用してハロゲン促進剤は回収される及び/またはC₂₊ハロゲン化アルキルは除去される。抽出剤は好ましくは、C₆~C₁₆アルカン類及びその組み合わせからなる群から選択される。好ましくは、抽出剤は疎水性であり、PRCを抽出しない。態様によっては、抽出剤はC₈~C₁₂アルカンである。態様によっては、抽出剤はデカン、ドデカン、またはその組み合わせである。

20

【0024】

[0023] PRCは好ましくは、一つ以上の蒸留カラムを含むPRC除去システム (PRC removal system: PRS) で除去される。例示的なPRSとしては、その内容及び開示が全て本明細書中、参照として含まれる、米国特許第7,223,886号、同第6,143,930号及び同第6,339,171号並びに米国特許出願公開第2006/0247466号に記載されているものが挙げられる。PRCが濃縮された流れは、酢酸製造プロセスから分離されて、PRSに導入される。この流れは、ハロゲン促進剤及び/またはC₂₊ハロゲン化アルキルも含みえる。一態様において、流れをPRSに導入する前に、ハロゲン促進剤は回収することができ、及び/またはC₂₊ハロゲン化アルキルは除去することができる。好都合には、この態様はPRSからハロゲン促進剤及びC₂₊ハロゲン化アルキルを除去し、PRCを除去する際の効率を改善することができる。別の態様では、ハロゲン促進剤は回収することができるか、及び/またはC₂₊ハロゲン化アルキルはPRSの一つ以上の処理済み流から除去することができる。通常、これらの処理済み流はシステムからパージされる。好都合には、この態様はパージ流からハロゲン促進剤及びC₂₊ハロゲン化アルキルを除去し、パージ流を処理する費用を減じることができる。

30

【0025】

[0024] 本発明の具体例を以下に記載する。簡単にするために、本明細書に実際の全ての特徴が記載されているとは限らない。任意のそのような実際の態様の開発において、システムに関連した、ビジネスに関連した制約の遵守などの開発者の具体的な目的を達成するために、多くの実現-具体的な決断をしなければならず、それは一つの実行から別の実行で変動しえることがもちろん理解されるだろう。さらには、そのような開発努力は、この開示の利益を有する当業者には日常的な作業であると考えられる。

40

【0026】

[0025] 本発明は、酢酸の製造プロセス、特にVIII族金属カルボニル化触媒の存在下で、メタノールのカルボニル化の間に形成した過マンガン酸塩還元性化合物 (PRC) を減じる及び/または除去するための改良プロセスに関するものと理解することができる。PRCとしては、たとえばアセトアルデヒド、メチルエチルケトン、ブチルアルデヒド、クロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒド、及び2-エチルブチルアルデヒドなどの化合物、並びにそのアルドール縮合生成物を挙げることができる。より具体的には、本発明は、粗な酢酸生成物を精製するために使用する酢酸分離システムからPRCまたはその前駆体を減じ

50

る及び/または除去するための改良プロセスに関する。

【0027】

[0026]本発明は、反応溶媒、メタノール及び/またはその反応性誘導体、VIII族触媒、少なくとも有限濃度の水と、場合によりヨウ化物塩を含む均質触媒反応系において、メタノールの一酸化炭素によるカルボニル化に関連して理解することができる。

【0028】

[0027]好適なVIII族触媒としては、ロジウム及び/またはイリジウム触媒が挙げられる。ロジウム触媒を使用するとき、ロジウム触媒は、当業界で公知のように、ロジウムが $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ アニオンを含む平衡混合物として触媒溶液中にあるように、任意の好適な形状で添加することができる。本明細書中に記載のプロセスの反応混合物中に場合により保持されたヨウ化物塩は、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の溶解性塩または四級アンモニウム若しくはホスホニウム塩またはその混合物の形状でありえる。特定の態様では、触媒共促進剤は、ヨウ化リチウム、酢酸リチウム、またはその混合物である。この塩共促進剤は、ヨウ化物塩を生成する非ヨウ化物塩として添加することができる。ヨウ化物触媒安定剤は、直接、反応系に導入することができる。あるいは、反応系の操作条件下では、広範な種類の非ヨウ化物塩前駆体は、反応媒体中でヨウ化メチルまたはヨウ化水素酸と反応して対応する共促進剤ヨウ化物塩安定剤を生成するので、ヨウ化物塩はin-situで生成することができる。態様によっては、液体反応媒体中のロジウム触媒濃度は、100wppm ~ 6000wppmでありえる。ロジウム触媒及びヨウ化物塩生成に関するさらなる詳細に関しては、その全体が本明細書中、参照として含まれる、米国特許第5,001,259号；同第5,026,908号；同第5,144,068号；及び同第7,005,541号を参照されたい。

10

20

【0029】

[0028]イリジウム触媒を使用するとき、イリジウム触媒は、液体反応組成物中で溶解性である、任意のイリジウム含有化合物を含みえる。イリジウム触媒は、液体反応組成物中に溶解するか、溶解形に転換しえる任意の好適な形状で、カルボニル化反応の液体反応組成物に添加することができる。液体反応組成物に添加しえる好適なイリジウム含有化合物の例としては、 IrCl_3 、 IrI_3 、 IrBr_3 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]^- \text{H}^+$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、金属イリジウム、 Ir_2O_3 、 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 、酢酸イリジウム、 $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ 、及びヘキサクロロイリジウム酸 $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$ が挙げられる。酢酸塩、シュウ酸塩及びアセトアセテートなどのイリジウムの塩化物を含まない複合体は、通常、出発物質として使用される。液体反応組成物中のイリジウム触媒濃度は、100 ~ 6000wppmの範囲でありえる。イリジウム触媒を使用するメタノールのカルボニル化は公知であり、通常、その全体が参照として含まれる、米国特許第5,942,460号；同第5,932,764号；同第5,883,295号；同第5,877,348号；同第5,877,347号及び同第5,696,284号に記載されている。

30

【0030】

[0029]ハロゲン促進剤は通常、VIII族の金属触媒成分と組み合わせて使用される。ヨウ化メチルはハロゲン促進剤として好ましい。好ましくは、液体反応組成物中のハロゲン促進剤濃度は、1重量% ~ 50重量%、好ましくは2重量% ~ 30重量%の範囲である。

40

【0031】

[0030]ハロゲン促進剤は、IA族若しくはIIA族の金属の塩、四級アンモニウム、ホスホニウム塩またはその混合物を含みえる、塩安定剤/共促進剤化合物と組み合わせることができる。特に好ましいものは、ヨウ化物または酢酸塩、たとえばヨウ化リチウムまたは酢酸リチウムである。

【0032】

[0031]他の促進剤及び共促進剤は、本明細書中、その全体が参照として含まれる、米国特許第5,877,348号に記載のように、本発明の触媒系の一部として使用することができる。好適な促進剤は、ルテニウム、オスミウム、タングステン、レニウム、亜鉛、カドミウム、インジウム、ガリウム、水銀、ニッケル、プラチナ、バナジウム、チタン、銅、アル

50

ミニウム、スズ、アンチモンから選択され、より好ましくはルテニウム及びオスミウムから選択される。具体的な共促進剤は、本明細書中、その全体が参照として含まれる、米国特許第6,627,770号に記載されている。

【0033】

[0032]促進剤は、液体反応組成物及び/または、酢酸回収段階からカルボニル化反応器にリサイクルされた液体プロセス流中でその溶解限界以下の有効量で存在することができる。使用する場合、促進剤は、促進剤対金属触媒のモル比0.5:1~15:1、好ましくは2:1~10:1、より好ましくは2:1~7.5:1で液体反応組成物中に好適に存在する。好適な促進剤濃度は、400~500wppmである。

【0034】

[0033]一態様において、カルボニル化反応の温度は、約150 ~ 約250、たとえば155 ~ 235、または160 ~ 220の温度で操作される。カルボニル化反応の圧力は10~200バール、好ましくは10~100バール、最も好ましくは15~50バールである。酢酸は通常、約160~220の温度、全圧約20~約50バールで液相反応で製造される。

【0035】

[0034]分離システムは好ましくは、反応器内並びに系内の水及び酢酸含有量を制御し、場合によりPRCの除去を制御する。PRCとしては、たとえばアセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、ブチルアルデヒド、クロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒドなどの化合物及び、そのアルドール縮合生成物を挙げる

【0036】

[0035]図1及び2を参照して、粗な酢酸生成物100は、反応器及びフラッシャーを含む反応区分(図示せず)から精製区分101へ向けられる。酢酸を製造するための反応区分は当業界で公知であり、本明細書中、その全体が参照として含まれる、米国特許第5,942,460号;同第5,932,764号;同第5,883,295号;同第5,877,348号;同第5,877,347号及び同第5,696,284号に開示されている。精製区分101は、PRC除去システム(PRS)102、軽質留分カラム103及び塔頂デカンター104を含む。さらなる態様では、精製区分101は乾燥カラム、保護床、ベントスクラパー及び/または重質留分カラムを含むことができる。保護床は、本明細書中、その全体が参照として含まれる米国特許第4,615,806号、同第4,894,477号、及び同第6,225,498号に記載されている。

【0037】

[0036]軽質留分カラム103では、粗な酢酸生成物100は、塔頂蒸気流105、側流106を通過して除去されるのが好ましい精製酢酸生成物と、任意の軽質留分残渣流107とに分離される。側流106を通過して除去された酢酸は好ましくは、本明細書中、その全内容及び開示が参照として含まれる、米国特許第6,627,770号に記載のように水から酢酸を選択的に分離するための乾燥カラム(図示せず)及び/または任意選択の重質留分カラム(図示せず)、及び任意選択の保護床(図示せず)でさらに精製にかけられる。場合により、側流106の一部は、軽質留分カラムへ(図示せず)、分離を促進するために、側流106が軽質留分カラムから除去されるよりも下の点へ再循環することができる。

【0038】

[0037]軽質留分残渣流107は通常、重質成分、酢酸、水及び同伴触媒を含むだろうが、リサイクル流108を通過してプロセスに軽質留分残渣流107の全てまたは一部をリサイクルするのが有益であるかもしれない。

【0039】

[0038]一つ以上のリサイクル供給流108は、反応器またはカルボニル化プロセスのどこにでも供給することができる。ひとつのリサイクル供給流が図1及び2に示されているが、反応器及び/またはプロセスに別個に供給される複数の流れがあってもよい。以下に記載のように、リサイクル供給流108は反応媒体の成分、並びに残存及び/または同伴触媒及び酢酸を含むことができる。

【0040】

[0039]塔頂蒸気流105は、ハロゲン促進剤；酢酸メチル；水素；水；メタノール；PRC及び酢酸を含む。米国特許第6,143,930号及び同第6,339,171号には、一般に、軽質留分カラム103を出る残渣流107よりも、軽質留分カラム103を出る塔頂蒸気流105に、高濃度のPRC、特にアセトアルデヒドがあると開示している。

【0041】

[0040]塔頂蒸気流105は、好ましくは凝縮されて、塔頂デカンター104により示されているように塔頂相分離ユニットへ向けられる。デカンター104内で一度、塔頂蒸気流105が二相的に軽質相と重質相とに分離するように、条件がプロセス内で維持されるのが望ましい。通常、塔頂蒸気流105は、ハロゲン促進剤、酢酸メチル、PRC、他のカルボニル成分及び水を二相に凝縮し、且つ分離するのに十分な温度に冷却される。凝縮可能でない気体は、

10

【0042】

[0041]デカンター104内の凝縮された重質相は通常、ハロゲン促進剤、ハロゲン化アルキル、酢酸メチル及びPRCを含む。デカンター104内の凝縮された重質液体相は、直接または間接的に、流109を通過してプロセスに好都合に再循環され、リサイクルライン108を通過して反応区分に戻すことができる。

【0043】

[0042]デカンター104内の凝縮された軽質相は、水、酢酸、及びPRC、並びに所定量のハロゲン促進剤、たとえばヨウ化メチル、酢酸メチル、メタノール、及び/またはヨウ化アルキルを含むのが好ましい。軽質相は流110を通過してデカンター104を出る。軽質相流の第一の部分、たとえばアリコート部分は、還流流110'として軽質留分カラム103の上部にリサイクルされる。第二の部分、たとえば軽質相流のアリコート部分は、反応器に追加の水が望ましいまたは必要な場合には、場合により、リサイクル流110"により示されるように、反応器にリサイクルすることができる。

20

【0044】

[0043]図1にも説明されている、本発明の第一の態様に従って、軽質相流110の一部はPRS102に直接または間接的に導入される。PRS102は、抽出器120、抽出剤供給121、除去カラム122、蒸留カラム130、及び任意選択の抽出器140を含む。他の態様では、PRSは二つ以上の蒸留カラムと一つ以上の抽出器を含むことができる。ひとつ以上の抽出器を含む例示的な二段階蒸留PRSは、本明細書中、その全体が参照として含まれる、米国特許第7,223,886号に記載されている。図1及び2に示されているものと似た例示的な一段階PRSは、本明細書中、その全体が参照として含まれる、米国特許出願公開第2006/0247466号に記載されている。

30

【0045】

[0044]抽出器120では、ハロゲン促進剤及び/またはヨウ化アルキルは、抽出剤で軽質相流110から抽出され、抽出剤は抽出剤供給121から抽出器120へ供給される。抽出剤は好ましくは、 $C_6 \sim C_{16}$ アルカン類及びその組み合わせからなる群から選択される。この抽出の結果として、軽質相110は、酢酸メチル、メタノール、酢酸及び少なくとも一つのPRCを含む水性流124と、酢酸メチル、抽出剤及び少なくともハロゲン促進剤及び/またはヨウ化アルキルを含むラフィネート123とに分離される。もし存在する場合には、ヨウ化アルキルは、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピル、ヨウ化ブチル、ヨウ化ペンチル、ヨウ化ヘキシル及び異性体、並びにその混合物から選択されるヨウ化アルキルでありえる。

40

【0046】

[0045]従って、抽出は、抽出器の内容物が液体状態に保持できるように、温度と圧力の組み合わせで実施するのが望ましい。さらに、アセトアルデヒドを含む重合及び凝縮反応の可能性を最小化するために、軽質相流110が暴露される温度を最小化するのが望ましい。態様によっては、抽出は10 ~ 40 の温度で実施する。

【0047】

[0046]ラフィネート123の具体的な組成は広範囲を変動しえるが、ライン110内の軽質相中のハロゲン促進剤及び/またはヨウ化アルキルの大部分は、通過してラフィネート123へ

50

向かう。一態様において、ライン110内の軽質相中のハロゲン促進剤及び/またはヨウ化アルキルの少なくとも70%、たとえばより好ましくは少なくとも85%または少なくとも95%は通過してラフィネート123へ向かう。好ましい態様では、ライン110内の軽質相中のハロゲン促進剤及び/またはヨウ化アルキルの約99%以上は通過してラフィネート123へ向かう。ヨウ化メチルがライン110内の軽質相に存在するとき、ヨウ化メチルの少なくとも70%、より好ましくは少なくとも85%、または少なくとも95%は通過してラフィネート123へ向かう。さらに、ラフィネート123は好ましくは、低い重量%のPRCを含み、たとえばラフィネートの総重量の10重量%未満、より好ましくは5重量%未満はPRCを含む。一態様において、ラフィネート123は好ましくは実質的に全くPRCを含まず、軽質相110中のPRCは水性流124を通過する。

10

【0048】

[0047]ラフィネート123は除去カラム122に向けられて、ハロゲン促進剤を含む蒸留流125と、抽出剤を含む残渣流126とを生成する。残渣流126を最初に冷却し、次いで直接、抽出器120へリサイクルするか、または好ましくは抽出剤供給流121と混合して、抽出器120へ供給する。

【0049】

[0048]蒸留流125は凝縮されて、流127'を通して除去カラムに戻される。凝縮蒸留流の少なくとも一部は還流されて、流127'を通して除去カラムに戻される。蒸留流125は主にハロゲン促進剤を含み、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピル、ヨウ化ブチル、ヨウ化ペンチル、ヨウ化ヘキシル、及び異性体並びにその混合物からなる群から選択される一つ以上のヨウ化アルキルも含むことができる。

20

【0050】

[0049]追加の一態様において、ハロゲン化アルキルパージ流(図示せず)は、除去カラム122からとることができる。ハロゲン化アルキルパージ流は、ハロゲン促進剤及び/またはヨウ化エチル、ヨウ化プロピル、ヨウ化ブチル、ヨウ化ペンチル、ヨウ化ヘキシル、及び異性体並びにその混合物からなる群から選択される一つ以上の C_{2+} ハロゲン化アルキルを含む。態様によっては、ハロゲン化アルキルパージ流は、ホールディングタンク(holding tank)に向けられ、貯蔵することができる(図示せず)。場合により、ハロゲン化アルキルパージ流はさらに処理されてハロゲン促進剤を回収することができ、ここでハロゲン促進剤はプロセスに戻される。

30

【0051】

[0050]抽出器120からの水性流124は主にPRC、酢酸メチル、及びメタノールを含む。水性流124の具体的な組成物は広範囲を変動しえるが、水性流124は好ましくは、ハロゲン促進剤及び/または C_{2+} ハロゲン化アルキル10重量%未満、たとえば5重量%未満または1重量%未満を含む。理論に束縛されるつもりはないが、水性流124は、PRS102において効率的なPRC除去及び蒸留カラム130のために高い容量化を好都合に可能にする低いハロゲン促進剤及び/またはハロゲン化アルキル濃度を有する。

【0052】

[0051]水性流124は好ましくは蒸留カラム130に供給されて、塔頂PRC流131及び底部流132を生成する。塔頂PRC流131は、底部流132に対してPRC、好ましくはアセトアルデヒドが濃縮されている。塔頂流131は、酢酸メチル、メタノール、水及び/または酢酸が少なく、より好ましくは軽質相110に対しては、この四つすべてが少ない。底部流132は、塔頂PRC流131に対して、酢酸メチル、メタノール、水及び/または酢酸(望ましくは三つ全て)が濃縮されている。底部流132は、デカンター104または還流ライン110'を通して軽質留分カラム103にリサイクルすることができ、好ましくはリサイクルされる。

40

【0053】

[0052]上述の通り、蒸留カラム130に供給される水性流124は、殆ど~全くハロゲン促進剤及び/または C_{2+} ハロゲン化アルキルを含まないので、塔頂PRC流131も殆ど~全くハロゲン促進剤及び/または C_{2+} ハロゲン化アルキルを含まない。一態様において、塔頂PRC流は、ハロゲン促進剤及び/または C_{2+} ハロゲン化アルキル10重量%未満、たとえば5重量%未

50

満または1重量%未満を含む。一態様において、塔頂PRC流131は、ハロゲン化促進剤及び/または C_{2+} ハロゲン化アルキル500wppm未満、たとえば200wppm未満または100wppm未満を含む。一態様において、塔頂PRC流131は、水抽出することなくシステムからパージすることができる。

【0054】

[0053]図1に示されるように、塔頂PRC流131は凝縮され、デカンター134で二相的に分離される。凝縮された塔頂PRC流の第一の部分はライン133を通過して蒸留カラム130へ還流することができる。凝縮された塔頂PRC流の第二の部分は、ライン135を通過してさらに処理することなく、システムからパージすることができる。好都合には、これによってライン135の処理を減じて、システムの効率を改善することができる。好ましい態様では、ライン135の内容物は、実質的にハロゲン促進剤及び/または C_{2+} ハロゲン化アルキルを全く含まず、たとえば1重量%未満、または0.5重量%未満を含む。

10

【0055】

[0054]任意の態様では、凝縮された塔頂PRC流の第三の部分はライン136を通過して水抽出器140に供給することができる。ライン136の内容物は場合により、冷却器またはチラー(chiller)(図示せず)内を通過することにより冷却される。PRCは抽出器140で水性パージ流142中に抽出することができる。パージ流142は排水処理設備に向けることができる。抽出器140のラフィネート143は低分子量アルカン類と共にハロゲン促進剤を含むことができる。一態様において、ラフィネート143はさらにヨウ素価に関して処理される。一態様において、 C_{2+} ハロゲン化アルキルは、好ましくは反応器には戻されずに、システムから除去される。抽出器140で使用される水は、反応システム内での水のバランスを維持するために内部流から得ることができる。

20

【0056】

[0055]本発明の別の態様では、図2で説明されるように、軽質相は流110を通過してデカンター104を出る。軽質相流の第一の部分、たとえばアリコート部分は、還流流110'として軽質留分カラム103の上部にリサイクルされる。軽質相流の第二の部分、たとえばアリコート部分は場合により、追加の水が反応器に望ましいまたは必要なとき、リサイクル流110"により示されているように、反応器にリサイクルすることができる。

【0057】

[0056]図2に示されている態様では、軽質相流110は蒸留カラム130に向けられて、塔頂PRC流131及び底部流132を生成する。塔頂PRC流131は、底部流132に対してPRC、好ましくはアセトアルデヒド及びヨウ化メチルが濃縮されている。塔頂PRC流131は、軽質相110に対して酢酸メチル、メタノール、及び酢酸が少なく、より好ましくは、三つ全てが少ない。底部流は、塔頂PRC流131に対して酢酸メチル、メタノール、及び/または酢酸(望ましくはこの三つ全て)が濃縮されている。底部流132は、デカンター104または還流ライン110'のいずれかを通過して、軽質留分カラム103に戻してリサイクルすることができるか、リサイクルするのが好ましい。一態様において、底部流132はハロゲン促進剤及び/または C_{2+} ハロゲン化アルキル500wppm未満、たとえば200wppm未満または100wppm未満を含む。

30

【0058】

[0057]塔頂PRC流131の一部は流133を通過して蒸留カラム130へ還流して戻ることができる。塔頂PRC流の第二の部分は、流134を通過して第一の抽出器140へ向けることができる。塔頂PRC流は第一の抽出剤で抽出されて、ハロゲン促進剤、酢酸メチル、メタノール及び第一の抽出剤を含む第一のラフィネート143と、水、ハロゲン促進剤、メタノール、酢酸メチルと少なくとも一つのPRCを含む水性流142を生成する。前記第一のラフィネートと水性流中のハロゲン促進剤の重量比は、50:1~150:1、たとえば80:1~120:1である。一態様において、水性流142は一つ以上の C_{2+} ハロゲン化アルキルも含むことができる。第一の抽出剤は、第一の抽出剤供給流141を通過して第一の抽出器140に供給される。態様によっては、第一の抽出剤は水である。第一のラフィネート143は、リサイクル流108を通過してプロセスにリサイクルして戻ることができる。態様によっては、第一のラフィネート143は、デカンター104または流109に向けられる。態様によっては、第一のラフィネート143は、

40

50

下流の蒸留システム(図示せず)に向けられる。

【0059】

[0058]第二の抽出器160では、ハロゲン促進剤及び/またはヨウ化アルキルは、第二の抽出剤で第一の水性流142から抽出され、第二の抽出剤は第二の抽出剤供給161から第二の抽出器160へ供給される。第二の抽出剤は好ましくは、第一の抽出剤とは異なる。第二の抽出剤は好ましくは、 $C_6 \sim C_{16}$ アルカン類及びその組み合わせからなる群から選択される。この抽出の結果として、第一の水性流142は、水及び少なくとも一つのPRCを含む第二のラフィネート流163と、抽出剤と少なくともハロゲン促進剤及び/またはヨウ化アルキルを含む抽出流164に分離される。

【0060】

[0059]従って、抽出器の内容物が液体状態に保持することができるように、温度と圧力の組み合わせで抽出を実施するのが望ましい。さらに、第一の水性流142が暴露される温度を最小化して、アセトアルデヒドを含む重合及び縮合反応の可能性を最小化することが望ましい。態様によっては、抽出は10 ~ 40 の温度で実施する。

【0061】

[0060]抽出流164の具体的な組成は非常に広範に変動しえるので、ライン142中の第一の水性相内のハロゲン促進剤及び/またはヨウ化アルキルの大部分が抽出流164へ通過するのが望ましい。一態様において、142中の第一の水性流中のハロゲン促進剤及び/またはヨウ化アルキルの少なくとも70%、たとえばより好ましくは少なくとも85%、または少なくとも95%は、抽出流164へ通過する。好ましい態様では、ライン142中の第一の水性相内のハロゲン促進剤及び/またはヨウ化アルキルの約99%以上は抽出流164へ通過する。ヨウ化メチルが第一の水性相142に存在するとき、ヨウ化メチルの少なくとも70%、たとえばより好ましくは少なくとも85%、または少なくとも95%は抽出流164へ通過する。さらに、抽出流164は好ましくは、低重量パーセントのPRCを含み、たとえば抽出流164の全重量の10重量%未満、より好ましくは5重量%未満はPRCを含む。一態様において、抽出流164は好ましくは実質的に全くPRCを含まず、第一の水性相142中のPRCは第二のラフィネート流163を通過する。

【0062】

[0061]第二のラフィネート163はシステムからパージされ、ここで廃棄物として廃棄するか、さらに処理することができる。態様によっては、第二のラフィネートはさらにアセトアルデヒド生成物に処理することができる。抽出器160からの第二のラフィネート流163は、主にPRC及び酢酸メチルと、水を含む。水性流163の具体的な組成は広範囲を変動しえるが、水性流163は好ましくは、ハロゲン促進剤及び/または C_{2+} ハロゲン化アルキルを2重量%未満、たとえば1重量%未満または0.5重量%未満、または0.1重量%未満含む。抽出流164は除去カラム162へ向けられて、ハロゲン促進剤及び/または C_{2+} ハロゲン化アルキルを含む蒸留流165と、第二の抽出剤を含む残渣流166を生成する。残渣流166は冷却されて第二の抽出器160へ直接リサイクルすることができるか、または好ましくは第二の抽出剤供給流161と混合して、第二の抽出器160へ供給される。

【0063】

[0062]蒸留物流165は凝縮されて、流167を通過してプロセスに戻される。態様によっては、流167はリサイクル流108、流109、デカンター104、流110、または流143を通過してプロセスに戻される。凝縮された蒸留物流の少なくとも一部は、流167'を通過して除去カラムに還流して戻される。蒸留物流165は、主にハロゲン促進剤を含む。

【0064】

[0063]態様によっては、ハロゲン化アルキルパージ流168は除去カラム162からとることができる。ハロゲン化アルキルパージ流168は、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピル、ヨウ化ブチル、ヨウ化ペンチル、ヨウ化ヘキシル及び異性体並びにその混合物からなる群から選択される一つ以上の C_{2+} ハロゲン化アルキルを含む。態様によっては、 C_{2+} ハロゲン化アルキルパージ流168は、ホールディングタンクに向けられ貯蔵される(図示せず)。場合により、 C_{2+} ハロゲン化アルキルパージ流168はさらに処理されて、任意のハロゲン促進剤また

10

20

30

40

50

はパージ流に含まれるHIなどのヨウ素価を回収するために処理することができ、ここでハロゲン促進剤またはヨウ素価はプロセスに戻される。

【0065】

[0064]本開示の恩恵を受ける当業者は、本明細書に記載の蒸留カラムを設計し、操作して、本発明の所望の結果を達成することができる。おそらく時間がかかり、複雑であろうが、それにもかかわらず、そのような努力は本開示の恩恵を受ける当業者には日常的であろう。従って、本発明の実施は、段階の総数、供給地点、還流比、供給温度、還流温度、カラム温度プロファイルなどの、特定の蒸留カラムの具体的な特徴またはその操作の特徴に必ずしも限定されるわけではない。

【0066】

[0065]本明細書に開示された発明をより効率的に理解するために、以下に実施例を提供する。これらの実施例は説明の目的だけのものであり、本発明をいかなるものにも限定するものではないことは理解すべきである。

【実施例】

【0067】

実施例 1

[0066]ヨウ化メチルとアセトアルデヒドとを含む出発流1mLを対応する抽出剤1mLと25で接触させた。この混合物を5分間振盪し、5分間放置した。次いで二つの相を分離し、得られた濃縮物をガスクロマトグラフィーにより測定した。これは、以下の表1に示されているように三つの異なる濃度で実施した。

【0068】

【表1】

表1

		抽出器 160					
		濃度 1 (wt%)		濃度 2 (wt%)		濃度 3 (wt%)	
		AcH	MeI	AcH	MeI	AcH	MeI
出発流							
142		12.41	0.88	24.62	1.24	28.41	1.81
得られる流							
164	抽出剤						
	ペンタン	11.22	0.06	22.00	0.06	24.53	0.07
	ヘキサン	11.47	0.11	22.20	0.07	25.51	0.16
	オクタン	11.20	0.07	23.27	0.09	26.80	0.09
	ノナン	11.85	0.13	22.77	0.05	25.73	0.08
	デカン	11.71	0.13	22.81	0.06	26.75	0.08
	ドデカン	11.90	0.08	22.20	0.05	26.02	0.08
	ケロシン	11.81	0.06	22.51	0.05	25.60	0.08

【0069】

実施例 2

[0067]上記表1の濃度3を使用して、実施例1のように同一手順を行った。この手順は三つの異なる比で実施した。以下の表2に示されているように、比1は、ヨウ化メチルとアセトアルデヒドを含む出発流1mLと接触させた0.5mL抽出剤である。比2は、ヨウ化メチルとアセトアルデヒドを含む出発流1mLと接触させた1mL抽出剤である。比3は、ヨウ化メチルとアセトアルデヒドを含む出発流1mLと接触させた3mL抽出剤である。

【0070】

【表 2】

表 2

		抽出器 160						
		濃度(wt%)		濃度(wt%)		濃度(wt%)		
		AcH	MeI	AcH	MeI	AcH	MeI	
出発流								
142		28.41	1.81	28.41	1.81	28.41	1.81	
得られる流		抽出剤：出発流比						10
164	抽出剤	比 1 (0.5:1)		比 2 (1:1)		比 3 (3:1)		
	ペンタン	26.82	0.12	24.53	0.07	21.52	nd	
	ヘキサン	25.93	0.14	25.51	0.16	23.74	nd	
	オクタン	26.10	0.10	26.80	0.09	24.02	nd	
	ノナン	25.60	0.08	25.73	0.08	24.09	nd	
	デカン	25.34	0.09	26.75	0.08	24.09	nd	
	ドデカン	25.73	0.13	26.02	0.08	24.36	nd	
	ケロシン	26.42	0.10	25.60	0.08	24.42	nd	20

【0071】

実施例 3

[0068] 出発流が出発流110である以外には、実施例 1 と同様に同一手順を行った。

【0072】

【表 3】

表 3

		全 1:1 出発物質：抽出剤					
		抽出器 120					
		AcH	MeI	MeOH	MeOAc	HOAc	
始動流							
110		1.09	0.69	2.60	2.98	11.79	
得られる流							30
124	抽出剤						
	ペンタン	0.98	0.05	2.56	1.52	11.84	
	ヘキサン	1.05	0.06	2.68	1.84	12.11	40
	オクタン	0.99	0.06	2.56	1.85	12.03	
	ノナン	1.01	0.06	2.60	1.94	12.09	
	デカン	1.01	0.06	2.58	1.97	11.95	
	ドデカン	1.02	0.06	2.59	1.97	12.07	
	ケロシン	1.00	0.05	2.59	2.02	12.10	

【0073】

[0069] 本発明を詳細に記載してきたが、当業者には本発明の趣旨及び範囲内での変形が直ちに明らかになるだろう。さらに、本発明の態様及び様々な態様の部分及び以下及び/

フロントページの続き

- (74)代理人 100104374
弁理士 野矢 宏彰
- (74)代理人 100173635
弁理士 吉田 樹里
- (72)発明者 トーレンス, ジー・ポール
アメリカ合衆国テキサス州77573, リーグ・シティ, マスターズ・ドライブ 4206
- (72)発明者 ジノービル, レイモンド
アメリカ合衆国テキサス州77058, ヒューストン, ポイント・ルックアウト・ドライブ 18623
- (72)発明者 オエリンデ, オエエミ
アメリカ合衆国テキサス州77006, ヒューストン, ダンラヴィー・ストリート 4310, アパートメント 527

審査官 村守 宏文

- (56)参考文献 特表2008-539233(JP, A)
特開昭57-158732(JP, A)
特表2001-508405(JP, A)
特表2007-526305(JP, A)
特表平06-501015(JP, A)
特表2007-526310(JP, A)
特表2007-526306(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 53/08
C07C 51/42 - 51/48