



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I544956 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：100141382

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 11 日

(51)Int. Cl. : **B01D53/68 (2006.01)****C01B9/06 (2006.01)**

(30)優先權：2010/11/12 美國

61/413,212

(71)申請人：伊士曼化學公司 (美國) EASTMAN CHEMICAL COMPANY (US)
美國(72)發明人：廉 唐納德 韋恩 LANE, DONALD WAYNE (US)；康納威 藍度 李
CONAWAY, RANDALL LEE (US)；帕汀 里 雷諾得 PARTIN, LEE REYNOLDS
(US)；布雷 傑瑞 李 BEWLEY, JERRY LEE (US)；瓊斯 威廉 克萊佛 JONES,
WILLIAM CRAWFORD (US)；貝斯 約瑟 納桑尼爾 BAYS, JOSEPH
NATHANIEL (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

EP 0075730A1

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：59 項 圖式數：1 共 33 頁

(54)名稱

處理羰化製程所產生之氣態流

PROCESSING GASEOUS STREAMS RESULTING FROM CARBONYLATION PROCESS

(57)摘要

本發明提供自含有至少一種含碘化合物之氣態流中回收含碘化合物的方法。該方法包括：(a)使氣態流與液體乙酸甲酯在第一洗滌區中接觸，產生經乙酸甲酯洗滌之氣態流及第一已用洗滌劑，該第一已用洗滌劑含有乙酸甲酯、乙酸及碘化物化合物；及(b)使至少一些經乙酸甲酯洗滌之氣態流與液體乙酸在第二洗滌區中接觸，產生經乙酸洗滌之氣態流及第二已用洗滌劑，該第二已用洗滌劑含有乙酸甲酯及乙酸。該方法可進一步包括第三洗滌器步驟，其包括使至少一些經乙酸洗滌之氣態流與水在第三洗滌區中接觸，產生經水洗滌之氣態流及第三已用洗滌劑，該第三已用洗滌劑含有水及乙酸。氣態流亦可含有其他組分，例如氫氣、一氧化碳、乙酸甲酯、乙酸、乙酸酐、氮氣、二乙酸亞乙酯、甲烷、氫氣或前述兩者或兩者以上之組合。視情況可在使使用乙酸與水之混合物的化學製程中合併至少一些第三已用洗滌劑與反應物。

The invention provides methods for recovering iodine-containing compounds from a gaseous stream that contain at least one iodine-containing compound. The method includes: (a) contacting the gaseous stream with liquid methyl acetate in a first scrubbing zone to produce a methyl acetate-scrubbed gaseous stream and a first used scrubbant, the first used scrubbant containing methyl acetate, acetic acid, and the iodide compound; and (b) contacting at least some of the methyl acetate-scrubbed gaseous stream with liquid acetic acid in a second scrubbing zone to produce an acetic acid-scrubbed gaseous stream and a second used scrubbant, the second used scrubbant containing methyl acetate and acetic acid. The method may further include a third scrubber step that includes contacting at least some of the acetic acid-scrubbed gaseous stream with water in a third scrubbing zone to produce a water-scrubbed gaseous stream and a third used scrubbant,

the third used scrubbant containing water and acetic acid. The gaseous stream may also contain other components, for example hydrogen, carbon monoxide, methyl acetate, acetic acid, acetic anhydride, nitrogen, ethylidene diacetate, methane, argon or a combination of two or more of the foregoing. Optionally, at least some of the third used scrubbant with reactants may be combined in a chemical process that uses mixtures of acetic acid and water.

指定代表圖：

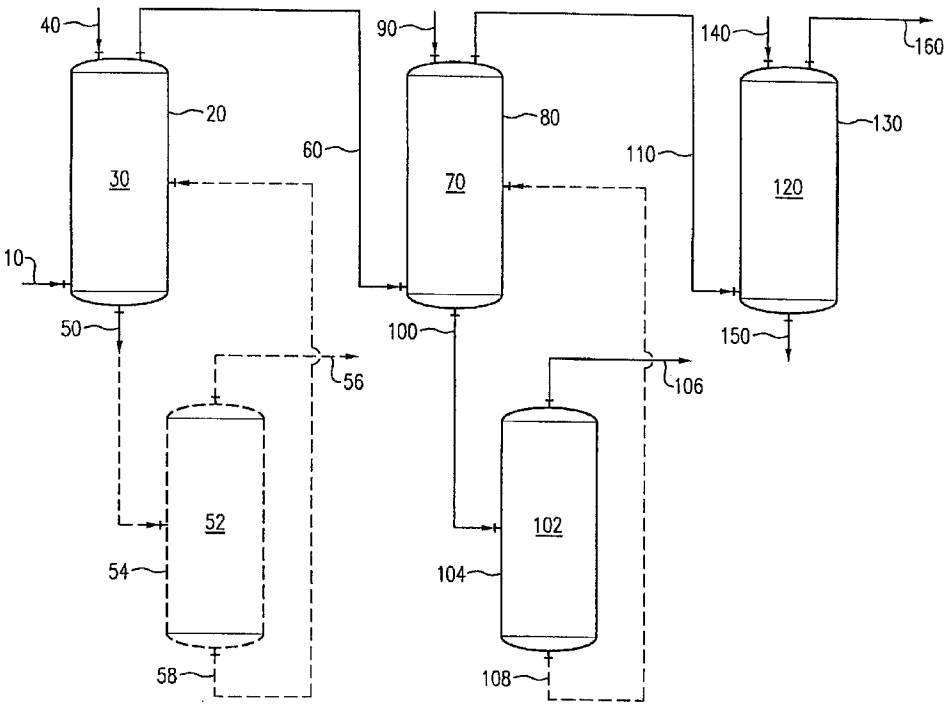


圖1

符號簡單說明：

- 10 . . . 氣態流
- 20 . . . 洗滌器容器
- 30 . . . 第一洗滌區
- 40 . . . 乙酸甲酯液體饋料流
- 50 . . . 已用洗滌劑流
- 52 . . . 蒸餾區
- 54 . . . 容器
- 56 . . . 塔頂流
- 58 . . . 底流
- 60 . . . 經乙酸甲酯洗滌之氣態流
- 70 . . . 第二洗滌區
- 80 . . . 單一洗滌容器
- 90 . . . 液流
- 100 . . . 已用洗滌劑流
- 102 . . . 蒸餾區/塔
- 104 . . . 容器
- 106 . . . 塔頂流
- 108 . . . 底流
- 110 . . . 經乙酸洗滌之氣態流
- 120 . . . 第三洗滌區
- 130 . . . 單一洗滌容器
- 140 . . . 水性液流
- 150 . . . 已用洗滌劑流

160 . . . 經乙酸洗滌
之氣態流

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100141382

※申請日：100.11.11

※IPC 分類：~~B01J~~

B01D 53/68 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C1B 1/56 (2006.01)

處理羧化製程所產生之氣態流

PROCESSING GASEOUS STREAMS RESULTING FROM
CARBONYLATION PROCESS

二、中文發明摘要：

本發明提供自含有至少一種含碘化合物之氣態流中回收含碘化合物的方法。該方法包括：(a)使氣態流與液體乙酸甲酯在第一洗滌區中接觸，產生經乙酸甲酯洗滌之氣態流及第一已用洗滌劑，該第一已用洗滌劑含有乙酸甲酯、乙酸及碘化物化合物；及(b)使至少一些經乙酸甲酯洗滌之氣態流與液體乙酸在第二洗滌區中接觸，產生經乙酸洗滌之氣態流及第二已用洗滌劑，該第二已用洗滌劑含有乙酸甲酯及乙酸。該方法可進一步包括第三洗滌器步驟，其包括使至少一些經乙酸洗滌之氣態流與水在第三洗滌區中接觸，產生經水洗滌之氣態流及第三已用洗滌劑，該第三已用洗滌劑含有水及乙酸。氣態流亦可含有其他組分，例如氫氣、一氧化碳、乙酸甲酯、乙酸、乙酸酐、氮氣、二乙酸亞乙酯、甲烷、氫氣或前述兩者或兩者以上之組合。視情況可在使用乙酸與水之混合物的化學製程中合併至少一些第三已用洗滌劑與反應物。

三、英文發明摘要：

The invention provides methods for recovering iodine-containing compounds from a gaseous stream that contain at least one iodine-containing compound. The method includes: (a) contacting the gaseous stream with liquid methyl acetate in a first scrubbing zone to produce a methyl acetate-scrubbed gaseous stream and a first used scrubbant, the first used scrubbant containing methyl acetate, acetic acid, and the iodide compound; and (b) contacting at least some of the methyl acetate-scrubbed gaseous stream with liquid acetic acid in a second scrubbing zone to produce an acetic acid-scrubbed gaseous stream and a second used scrubbant, the second used scrubbant containing methyl acetate and acetic acid. The method may further include a third scrubber step that includes contacting at least some of the acetic acid-scrubbed gaseous stream with water in a third scrubbing zone to produce a water-scrubbed gaseous stream and a third used scrubbant, the third used scrubbant containing water and acetic acid. The gaseous stream may also contain other components, for example hydrogen, carbon monoxide, methyl acetate, acetic acid, acetic anhydride, nitrogen, ethylidene diacetate, methane, argon or a combination of two or more of the foregoing. Optionally, at least some of the third used scrubbant with reactants may be combined in a chemical process that uses mixtures of acetic acid and water.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	氣態流
20	洗滌器容器
30	第一洗滌區
40	乙酸甲酯液體饋料流
50	已用洗滌劑流
52	蒸餾區
54	容器
56	塔頂流
58	底流
60	經乙酸甲酯洗滌之氣態流
70	第二洗滌區
80	單一洗滌容器
90	液流
100	已用洗滌劑流
102	蒸餾區/塔
104	容器
106	塔頂流
108	底流
110	經乙酸洗滌之氣態流
120	第三洗滌區
130	單一洗滌容器

- 140 水性液流
- 150 已用洗滌劑流
- 160 經乙酸洗滌之氣態流

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【先前技術】

已廣泛報導藉由在銑催化劑存在下使含有乙酸甲酯及/或二甲醚與碘代甲烷之混合物與一氧化碳在液相中接觸來製備乙酸酐。該製程產生大量含有副產物及原材料未用部分的氣態流。舉例而言，在某些驟蒸分離中，產物流冷凝，藉此與含有副產物及未用原材料的氣態流分離。氣態組分亦可存在於羰化反應器中，提供其他氣態副產物。此外，輔助羰化操作之設備(諸如貯槽)及催化劑回收製程亦產生氣態副產物流。此等氣態流需要進一步處理，且較佳回收該等氣態流之有用組分。因為含碘化合物(諸如碘代甲烷)為羰化反應饋料之一部分，所以其通常存在於一些此等氣態流中。出於許多原因，需要自氣態流中回收含碘化合物，該等原因包括降低購買其他含碘化合物之需要及減輕由適當處置此等副產物帶來的負擔。因此，在此項技術中持續需要改良自該等氣態流回收含碘化合物之效率。

【發明內容】

本發明提供自含有至少一種含碘化合物之氣態流中回收含碘化合物的方法。該方法包括：(a)使氣態流與含有乙酸甲酯的液體在第一洗滌區中接觸，產生經乙酸甲酯洗滌之氣態流及第一已用洗滌劑，第一已用洗滌劑含有乙酸甲酯、乙酸及含碘化合物；及(b)使至少一些經乙酸甲酯洗滌之氣態流與含有乙酸的液體在第二洗滌區中接觸，產生經乙酸洗滌之氣態流及第二已用洗滌劑，第二已用洗滌劑含

有乙酸甲酯及乙酸。該方法可進一步包括第三洗滌器步驟，其包括使至少一些經乙酸洗滌之氣態流與含水液體在第三洗滌區中接觸，產生經水洗滌之氣態流及第三已用洗滌劑，第三已用洗滌劑含有水及乙酸。氣態流亦可含有其他組分，例如氫氣、一氧化碳、乙酸甲酯、乙酸、乙酸酐、氮氣、二乙酸亞乙酯、甲烷、氫氣或以上兩者或兩者以上之組合。視情況，可在可使用乙酸與水之混合物的化學製程中合併至少一些第三已用洗滌劑與反應物。

在某些實施例中，方法包括在羰化反應區中合併至少一些第一已用洗滌劑與羰化反應物，例如藉由在將反應物饋料引入羰化反應區之前將至少一些第一已用洗滌劑與一或多種反應物饋料合併至羰化反應區中來達成。此可例如藉由進行以下步驟來完成：(a)在第一蒸餾區中處理至少一些第一已用洗滌劑，產生含有乙酸甲酯及至少一種含碘化合物的第一蒸餾塔頂餾出物及含有乙酸甲酯的第一蒸餾底流；(b)在羰化反應區中合併至少一些第一蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物；及(c)將至少一些第一蒸餾底流再循環至第一洗滌區。在某些實施例中，在將反應物饋料引入羰化反應區之前，將至少一些第一蒸餾塔頂餾出物與一或多種反應物饋料合併至羰化反應區中。

在某些實施例中，方法包括在第二蒸餾區中分離第二已用洗滌劑，產生含有乙酸甲酯之第二蒸餾塔頂餾出物及含有乙酸之第二蒸餾底流。至少一些第二蒸餾底流可視情況再循環至第二洗滌區。在某些實施例中，至少一些第二蒸

餾塔頂餾出物可與羰化反應物在羰化反應區中合併。此可藉由在將反應物饋料引入羰化反應區之前將至少一些第二蒸餾塔頂餾出物與一或多種反應物饋料合併至羰化反應區、將至少一些第二蒸餾塔頂餾出物饋入第一洗滌區或兩者皆有來完成。在某些實施例中，第二蒸餾塔頂餾出物可饋入第一蒸餾區。

在某些實施例中，含碘化合物係選自C1-C12烷基碘、元素碘、乙醯基碘、乙酸碘甲酯、碘乙酸甲酯、碘丙酮、碘乙酸或以上兩者或兩者以上之任何組合。

本發明允許使用饋料(乙酸甲酯)作為洗滌劑，但使用第二乙酸洗滌步驟自氣流中回收乙酸甲酯，因此克服損失一部分原料之缺點。乙酸同樣被回收且因此可用於其他用途。本發明進一步提供允許再使用已用洗滌劑且將其與羰化及其他製程整合的各種實施例。

本發明提供許多增強製程效率及整合的優點。乙酸甲酯為許多含碘化合物(尤其是碘代甲烷)之極有效的洗滌劑。因為碘代甲烷用於乙酸甲酯羰化，所以含有乙酸甲酯及碘代甲烷之所得洗滌劑流可隨後用於乙酸甲酯羰化以及大量其他製程中。使用乙酸洗滌劑自所得氣流中回收乙酸甲酯同樣地回收有用物質且解決乙酸甲酯之存在(在某些行政管轄中將其規定為空氣污染物)。乙酸為乙酸甲酯之極有效洗滌劑，且所得洗滌劑流亦具有大量如下所述允許整合於整個乙醯基製程中且增強效率的用途。在將水用作第三洗滌劑之實施例中，本發明進一步提供乙酸回收及產生可

整合至各種乙醯基製程中的又一流。

【實施方式】

本發明提供自羰化製程及輔助製程所產生之氣態流中回收化合物的方法。羰化製程包括將乙酸甲酯、二甲醚或兩種反應物饋入反應器的羰化製程，該反應器視情況包括甲醇以及其他組分，諸如催化劑、碘代甲烷或其他含碘化合物及溶劑。在一系列至少兩個洗滌區中處理氣態流。在第一洗滌區中，以含有乙酸甲酯之流洗滌氣體來回收洗滌劑中之含碘化合物。隨後在含有乙酸之第二區中洗滌氣體以回收乙酸甲酯。視情況，隨後將氣體置於第三洗滌區中，其中以水洗滌該氣體。已用洗滌劑可隨後以各種方式(包括允許與羰化製程及其他化學製程整合的方式)加以進一步處理或使用。

待處理氣態流

本發明之方法可用於處理羰化製程以及輔助設備及製程所產生之氣流。在某些實施例中，一些氣流直接來自一或多個羰化反應器(直接、經由羰化反應器下游之一或多個驟蒸容器，或兩者)。在某些實施例中，氣態流可包括來自一或多個相關組件或製程之沖洗氣體或廢氣。實例包括來自以下之氣態流：與饋料、中間物或產物儲存有關之儲存槽；與此等儲存槽有關之洗滌器；與產物精煉、真空系統、釋放系統設備有關之冷凝器及排氣冷凝器；及與催化劑回收有關的設備。在某些實施例中，進入洗滌系列之氣體含有0.5%至50%一氧化碳、5%至25%氫氣、5%至50%氮

氣、2%至10%乙酸甲酯、1%至10%甲烷、0.5%至15%含碘化合物及痕量乙酸、丙酮、乙酸酐、二乙酸亞乙酯及存在於空氣中的惰性氣體。此合併之蒸氣流的典型溫度及壓力接近環境及大氣條件。溫度可視上游冷凝冷卻器之冷卻水溫度而變化，該冷卻水溫度又受環境條件的影響。壓力可視所控制之製程而在環境上下變化。在正常操作期間氣態流之流動速率可包括較小部分未反應之CO、饋入製程中之氣體饋料中的雜質，外加在整個製程中用於各種目的的惰性氣體。流動速率可基於操作模式而廣泛變化，但在某些實施例中，氣態流之流動速率可自每小時30 kmol總蒸氣至每小時200 kmol總蒸氣變化。

在某些實施例中，在羧化反應器未操作之時間期間使用洗滌系統。因此，即使製程未產生新的羧化產物，仍將來自貯槽、貯槽洗滌器、冷凝器及排氣冷凝器及催化劑回收設備之廢氣排至洗滌系統。在此等模式期間，以上組成數量可在以上範圍以外廣泛變化。舉例而言，在某些情況下CO含量可高達70%，且在停機時之設備沖洗期間氮氣含量可接近100%。

含碘化合物

如本申請案中所用，「含碘化合物」意謂包括至少一個碘原子之任何化合物。實例包括C1-C12烷基碘(例如碘代甲烷、碘代乙烷、丙基碘、碘代丁烷等)、元素碘、乙基碘、乙酸碘甲酯、碘乙酸甲酯、碘丙酮及碘乙酸。

「含碘化合物」亦可為以上任何兩者或兩者以上之組合。

在某些實施例中，含碘化合物為一或多種有機碘化物。在某些實施例中，含碘化合物為具有足夠高揮發度以便藉由沸騰與乙酸甲酯至少部分分離之一或多種有機碘化物。在某些實施例中，含碘化合物為一或多種烷基碘。在某些實施例中，含碘化合物包括碘代甲烷。

洗滌步驟

各洗滌步驟在洗滌區中發生。可使用任何有效洗滌區。在某些實施例中，洗滌區可為個別容器或兩個或兩個以上洗滌區可安置作為單一容器之部分。在各洗滌步驟中，在有效洗滌來自氣態流之某些組分之所需部分的條件下使氣態流與液流接觸。對於各洗滌步驟，洗滌劑之必要流速可基於洗滌劑及氣流之特徵及所需洗滌程度藉由使用模擬程式(諸如可購自 Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts 者)進行標準工程計算或數學模型化來輕易決定。在某些實施例中，洗滌步驟係在接近環境條件的溫度及壓力下發生，以使洗滌器有效且經濟，且不因較極端條件而造成經濟損失。可使用在蒸氣與液體之間提供有效接觸之任何有效的洗滌器幾何形狀。若需要提高洗滌器效率，則可藉助於內部或外部冷卻器向洗滌器提供冷卻，但此並非必需。

可使用洗滌技術之任何有效類型及組態。洗滌器之某些實例包括填充床洗滌器、含有塔盤或填料之塔、擋板塔盤洗滌器、噴霧塔及文氏管(venturi)洗滌器。填料之某些實例包括拉西環(Raschig ring)、巴耳環(Pall ring)及規整填料。塔盤實例包括閘盤、篩盤及泡帽。因為可使用可提供

所需結構穩定性及耐腐蝕性的任何材料，所以洗滌器之構造材料並非關鍵。某些實例包括不鏽鋼及鎳合金。洗滌器可包括或可不包括液體分配組件(諸如蓮蓬頭、噴霧嘴或液體分配塔盤)。

第一洗滌步驟使用含有乙酸甲酯之液流作為洗滌劑。此液流之流動速率應足以回收所需含碘化合物部分。在某些實施例中，乙酸甲酯可包括使用乙酸甲酯與含碘化合物之製程(諸如羰化製程)的乙酸甲酯饋料流之全部或部分。乙酸甲酯之濃度並非關鍵，且可使用任何有效濃度之乙酸甲酯。在某些實施例中，洗滌劑含有至少50%乙酸甲酯。在某些實施例中，洗滌劑含有至少75%乙酸甲酯。在某些實施例中，洗滌劑含有至少90%乙酸甲酯。在某些實施例中，洗滌劑含有至少95%乙酸甲酯。乙酸甲酯有效地將含碘化合物之至少一部分自氣態流中洗滌至液體洗滌劑中。洗滌劑可含有不會不當減損其洗滌含碘化合物之能力或在所用洗滌劑或經洗滌氣流中產生不期望組分的其他物質。舉例而言，洗滌液可為含有99%乙酸甲酯及小於1%水或甲醇之商業純品質的乙酸甲酯。或者，洗滌液可為非商業純的，但具有在羰化製程中適用作饋料之可接受品質的乙酸甲酯，諸如含有小於5%濃度之甲醇作為雜質或共饋料的乙酸甲酯。此洗滌步驟之所得為含有乙酸甲酯及含碘化合物的第一已用洗滌劑及經乙酸甲酯洗滌之氣態流。氣態流含有未由洗滌製程移除的氣體，而且含有在第一洗滌製程期間已蒸發的乙酸甲酯(且可能含有來自進入洗滌器之氣

態流的乙酸甲酯)。來自第一洗滌區之氣態流被轉移至第二洗滌步驟。

第二洗滌步驟使用含有甲酸、甲酸酐或該兩者之混合物的洗滌劑。酸及酐之濃度並非關鍵，且可使用任何有效濃度之乙酸。如本申請案中所用，參照組合物或組合物之組分的術語「酸/酸酐」應用以描述作為乙酸、乙酸酐或兩者組合的組合物或組合物之組分，且參照組合物或組合物之組分的術語「乙酸/乙酸酐」應用以描述作為乙酸、乙酸酐或兩者組合的組合物或組合物之組分。在某些實施例中，洗滌劑含有至少50%乙酸/乙酸酐。在某些實施例中，洗滌劑含有至少75%乙酸/乙酸酐。在某些實施例中，洗滌劑含有至少90%乙酸/乙酸酐。在某些實施例中，洗滌劑含有至少95%乙酸/乙酸酐。在某些實施例中，乙酸/乙酸酐為至少70%乙酸。在某些實施例中，乙酸/乙酸酐為至少80%乙酸。在某些實施例中，乙酸/乙酸酐為至少90%乙酸。在某些實施例中，乙酸/乙酸酐為至少95%乙酸。在某些實施例中，第二洗滌劑含有乙酸。其他組分可以不會不當干擾洗滌系統之功能或對構造材料造成問題的量存在。含酸流有效地自氣態流洗滌乙酸甲酯之至少一部分。此液流之流動速率應足以回收所需乙酸甲酯部分。所得為含有乙酸甲酯及乙酸之第二已用洗滌劑及經乙酸洗滌之氣態流。氣態流含有未由洗滌製程移除的氣體，而且含有在第一洗滌製程期間已蒸發的乙酸(且可能含有來自進入洗滌器之氣態流的乙酸)。來自第二洗滌區之氣態流隨後被轉

移至第三洗滌步驟。

在某些實施例中，採用使用含水液體作為洗滌劑的第三洗滌步驟。水不必為純水或去離子水，但應不含將損害洗滌製程或產生受不當污染之已用洗滌劑的污染物。水自氣態流中有效洗滌乙酸/乙酸酐之至少一部分。此液流之流動速率應足以回收所需酸/酸酐部分。所得為含有水及乙酸之第三已用洗滌劑及經水洗滌之氣態流。氣態流含有未由洗滌製程移除的氣體以及水及任何殘餘量之其他洗滌劑。

第三洗滌步驟所產生之經水洗滌之氣態流可按需要處理。在某些實施例中，例如藉由灼燒或燃燒來棄掉該流。在某些實施例中，進一步處理該流以回收其他氣態組分(諸如一氧化碳)。

進一步處理已用洗滌劑

各洗滌製程產生已用洗滌劑，且本發明提供再循環或以其他方式使用洗滌劑之各種有價值方式。

舉例而言，來自乙酸甲酯洗滌製程之第一已用洗滌劑含有乙酸甲酯及經回收之含碘化合物。因此，可將其轉移至使用乙酸甲酯及含碘化合物之製程(諸如羰化製程)中。在某些實施例中，第一已用洗滌劑可經受自己用洗滌劑流中分離一些乙酸甲酯之製程。舉例而言，可在第一蒸餾區中處理第一已用洗滌劑來產生含有部分乙酸甲酯及大部分或所有含碘化合物的塔頂餾出物及含有乙酸甲酯及較低含量含碘化合物的底流。舉例而言，在某些實施例中，塔頂流

可經精煉為40%或40%以上濃度之碘代甲烷(例如40%至80%、50%至60%等),組合物其餘部分之大部分為乙酸甲酯,同時底流可藉由適當蒸餾減少至1 ppm或1 ppm以下(可能甚至在偵測極限以下)之MeI含量。在該等實施例中,可減少送至反應器饋料之量且底流可再循環至洗滌器,藉此降低洗滌製程之總乙酸甲酯需求。

來自乙酸/乙酸酐洗滌製程之第二已用洗滌劑含有乙酸/乙酸酐及乙酸甲酯。因此,可將其轉移至乙酸甲酯與乙酸/乙酸酐之混合物可用作饋料之任意數目的製程中。一些實例包括羧化製程、藉由與甲醇反應將乙酸轉化為乙酸甲酯之製程及將乙酸甲酯水解為乙酸及甲醇的製程。在某些實施例中,第二已用洗滌劑可經受自己用洗滌劑流中分離一些乙酸/乙酸酐之製程。舉例而言,可在第二蒸餾區中處理第二已用洗滌劑來產生含有部分乙酸/乙酸酐及濃縮乙酸甲酯的塔頂餾出物及含有較高濃度之乙酸/乙酸酐的底流。底流可再循環至洗滌器製程來減少製程中乙酸/乙酸酐的需求量。可將塔頂餾出物再循環至乙酸甲酯洗滌器或第一洗滌器與第一蒸餾塔之迴路中之位置以再使用乙酸甲酯。

本發明可由以下實例進一步說明,但將應瞭解除非另外特定指示,否則此等實例僅出於說明之目的而經包括且並非意欲限制本發明之範疇。

由圖說明之某些實例實施例

參照圖1,含有來自羧化反應器及驟蒸分離製程以及輔

助製程之氣體的流10進入第一洗滌區30之底部。在此實施例中，第一洗滌區30含於單一洗滌容器20中，但此並非限制性的。含有99%乙酸甲酯(以及含有少量水、甲醇及雜質)之液流40在有效允許將來自氣態流10中之至少一些碘代甲烷洗滌至來自液流40之液體乙酸甲酯中的條件下進入第一洗滌區30的頂部。含有至少一些碘代甲烷之已用洗滌劑的液流50及經乙酸甲酯洗滌之氣態流60離開洗滌器。因為組態可能視所用洗滌區之類型而變化，所以流10及流40之進入點及流50及流60之離去點不應視為限制性的。

經乙酸甲酯洗滌之氣態流60隨後進入第二洗滌區70之底部。在此實施例中，第二洗滌區70含於單一洗滌容器80中，但此並非限制性的。含有95%乙酸、5%乙酸酐(及少量雜質)之液流90在有效允許將來自氣態經乙酸甲酯洗滌之氣態流60中的至少一些乙酸甲酯洗滌至來自液流90之液體乙酸中的條件下亦進入第二洗滌區70中。含有一些乙酸甲酯之已用洗滌劑的液流100及經乙酸洗滌之氣態流110離開洗滌器。因為組態可能視所用洗滌區之類型而變化，所以流60及流90之進入點及流100及流110之離去點不應視為限制性的。

經乙酸洗滌之氣態流110隨後進入第三洗滌區120之底部。視情況，第三洗滌區為一系列垂直配置的填充床，且水在各床中再循環來增加液體滯留以允許在將過低而不易於在填料表面上分佈的供水速率下有效發生質量傳遞。在此實施例中，第三洗滌區120含於單一洗滌容器130中，但

此並非限制性的。水性液流140亦在有效允許將來自經乙酸洗滌之氣態流110中的至少一些乙酸洗滌至來自水性液流140之水中的條件下進入第三洗滌區120的頂部。含有一些乙酸之已用洗滌劑的液流150及經乙酸洗滌之氣態流160離開洗滌器。因為組態可能視所用洗滌區之類型而變化，所以流110及流140之進入點及流150及流160之離去點不應視為限制性的。儘管展示三個洗滌區30、70及120出現在個別容器20、80及130中，但此配置並非限制性的，此係因為可將兩個或兩個以上洗滌區組態在單一容器內之故。

洗滌製程不限於移除特定量組分的實施例，且可經操作來按需要獲得各種移除速率。

因此，此製程產生三個可各自經進一步處理、用於其他製程或兩者皆可的已用洗滌劑流50、100及150。含有乙酸甲酯及碘代甲烷之已用洗滌劑流50可例如藉由將材料直接以管輸送至羰化區(未圖示)或藉由將材料以管輸送至含有一或多種待用於甲基羰化製程之反應物或饋料的儲存容器(未圖示)中而饋入羰化製程。

視情況，流50可在蒸餾區52中分離成兩個個別流來進一步濃縮乙酸甲酯流中之碘代甲烷(及視情況選用之其他含碘化合物)。在此圖中，蒸餾區52為塔。儘管圖中未示，但該塔可視情況在底部具有再沸器以及在塔頂具有回流釜及冷凝器。蒸餾有效濃縮底流58中之乙酸甲酯及塔頂流56中之碘代甲烷，但本發明不限於完全分離的實施例，且存在碘代甲烷存在於底流58中且乙酸甲酯存在於塔頂流56中

的實施例。在某些實施例中，自乙酸甲酯中蒸餾碘代甲烷極具溫度敏感性，使得其可適用於維持相對平坦的溫度。該等流中之相對濃度將部分取決於蒸餾製程的設計及操作參數，諸如塔盤數目、回流比及流56及流58之所需濃度。在此實施例中，蒸餾區52含於容器54(諸如蒸餾塔)中，但此並非限制性的。在此視情況選用之實施例中，流56可隨後饋入羧化製程(未圖示)或與饋料合併至該羧化製程中。視情況，流58再循環(未圖示)至第一洗滌區30中。在某些實施例中，流58與乙酸甲酯液體饋料流40合併至第一洗滌區30中。視情況，流58可用於需要與流50相比具有更高純度乙酸甲酯之乙酸甲酯流的任何製程(未圖示)中。在某些實施例中，流58為含有85%至95%乙酸甲酯、5%至15%乙酸及小於1 ppm碘代甲烷之流。

在塔52中處理流50的某些實施例中，流50之沖洗氣(purge)(未圖示)取消且與羧化反應之饋料合併以自由洗滌區30及蒸餾區52及其相關管路組成的迴路中移除高沸化合物(諸如乙酸)。在某些實施例中，此沖洗氣佔穿過迴路之總體積的1%至10%，但此並非限制性的。

含有乙酸甲酯於乙酸中之流100可例如在蒸餾區102中分離以產生含有乙酸的底流108及含有乙酸甲酯的塔頂流106。在此圖中，蒸餾區102為塔。儘管圖中未示，但該塔可視情況在底部具有再沸器以及在塔頂具有回流釜及冷凝器。蒸餾有效濃縮底流108中之乙酸及塔頂流106中之乙酸甲酯，但本發明不限於完全分離的實施例，且存在乙酸甲

酯存在於底流108中且乙酸存在於塔頂流106中的實施例。該等流中之相對濃度將部分取決於蒸餾製程的設計及操作參數，諸如塔盤數目、回流比及流108及流106之所需濃度。在此實施例中，蒸餾區102含於容器104(諸如蒸餾塔)中，但此並非限制性的。乙酸甲酯及乙酸流可以任何所需方式使用。在某些實施例中，底流108饋入如圖1中所示之洗滌區70中。在某些實施例中(未圖示)，底流108可與流90合併饋入洗滌區70中。在某些實施例中，塔頂流106饋入使用乙酸的製程中。在某些實施例中，含有乙酸之底流108饋入乙酸與甲醇反應產生乙酸甲酯的製程中。在某些實施例中，塔頂流106例如藉由將材料直接以管輸送至羧化區(未圖示)或藉由將材料以管輸送至含有一或多種待用於甲基羧化製程之反應物或饋料的儲存容器(未圖示)而饋入羧化製程。在某些實施例中，塔頂流106饋入洗滌區30。在某些實施例中，塔頂流106與饋入洗滌區30之乙酸甲酯流40合併。在某些實施例中，塔頂流106與流50合併或饋入蒸餾區52中。

含有水及乙酸之流150可用於乙酸於水中之稀流適用的任何製程(未圖示)中。一些實例包括經由乙酸酐水解產生乙酸之製程以及自醇及羧酸產生酯之製程(例如，乙酸與甲醇反應產生乙酸甲酯或與丁醇反應產生乙酸丁酯的製程)。

在某些實施例中，冷卻洗滌器之一或多種饋料來改良洗滌效率。舉例而言，第一洗滌器之乙酸甲酯饋料可冷卻至

5°C 與 30°C 之間(在某些實施例中為 15°C 與 25°C 之間)的溫度。作為另一實例，第二洗滌器之乙酸饋料可冷卻至凝固點以上至多 30°C (在某些實施例中為 20°C 與 25°C 之間)的溫度。在某些實施例中亦可冷卻再循環流。若冷卻賦予系統洗滌效率以益處，則可冷卻任一再循環流。舉例而言，來自塔 52 之底流 58 可在進入洗滌器 30 之前冷卻至 5°C 與 30°C 之間(在某些實施例中為 15°C 與 25°C 之間)的溫度。作為另一實例，來自塔 102 之底流 108 可在進入洗滌器 70 之前冷卻至凝固點以上至多 50°C 的溫度。在某些實施例中，使第二洗滌器之乙酸饋料與底流 108 首先混合，隨後冷卻至凝固點以上至多 50°C 的溫度，隨後進入洗滌器 70 中。

實例

實例 1

在以下實例中，依據容積(體積/分鐘)及質量(份/分鐘)提供所選流動速率。作為關聯此等量測之基礎，可假定液體水在 25°C 下將具有約 0.9947 質量份/體積之密度。

來自乙酸甲酯羧化反應器、驟蒸系列及相關設備之氣態流含有 28% 含碘化合物、34% 一氧化碳、24% 乙酸甲酯、8% 氫氣、4% 丙酮、各小於 1% 或不可偵測含量的氫氣、乙酸、乙酸酐、二乙酸亞乙酯及甲烷。將該流插入具有兩個填充床之填充床洗滌器的底部。底部床填料為 1.5 吋直徑 316L 不鏽鋼巴耳環且頂部床以兩種填料填充。頂部填充床的下部四分之一以 1.5 吋直徑赫史特合金(Hastelloy)G 巴耳環填充且上部四分之三以 1.5 吋直徑 316L 不鏽鋼巴耳環填

充。在真空下在735托下且在環境溫度下操作該塔。使用98%乙酸甲酯以100體積/分鐘之流動速率洗滌氣體。將含有約95%乙酸甲酯及4%碘代甲烷之已用洗滌劑液體傳輸至羰化反應器之饋料槽中以便在羰化反應器中再使用。

隨後將來自第一填充洗滌器之以約27.2份/分鐘之速率流動的經乙酸甲酯洗滌之氣態流插入第二填充床洗滌器的底部，其中以含有98%乙酸及2%乙酸酐的液流洗滌該氣態流。此洗滌器含有三個垂直配置的床。底部填充床以IMTP® 50 316L不鏽鋼散堆填料填充，且中部及上部床以IMTP® 25 316L不鏽鋼散堆填料填充。對於各填充床，安裝液體分配器，其針對在該位置之預定液體流速而設計。在環境溫度下洗滌劑流以50體積/分鐘之正常速率饋入塔頂。較大再循環系統經設定將250體積/分鐘之液體自洗滌器底部送回至底部與中部填充床之間的饋料點以冷卻洗滌器，此過程改良洗滌器之效率。將流之溫度控制在25℃下。

將含有11%乙酸甲酯、87%乙酸及2%乙酸酐之來自第二洗滌器的已用洗滌劑以50體積/分鐘之正常速率插入填充蒸餾塔的中部，該填充蒸餾塔具有26體積/分鐘的底流速率、24體積/分鐘的餾出物流動速率及12體積/分鐘的回流速率。塔包括三個具有1.5" 316L不鏽鋼巴耳環之填充床且在100℃至125℃之底座溫度及90℃至110℃之頂部溫度下操作。將含有48%乙酸甲酯及50%乙酸之來自蒸餾塔的塔頂餾出物以管輸送至羰化反應器之饋料槽中以便在羰化製

程中再使用。將含有約1%乙酸甲酯及97%乙酸之來自第一蒸餾塔的底流作為乙酸饋料之部分再循環至第二填充床洗滌器的中部。

隨後將來自第二填充洗滌器之經乙酸洗滌之氣態流以約16份/分鐘之速率插入第三填充床洗滌器的底部，其中該氣態流經約3體積/分鐘至5體積/分鐘饋入的製程水流洗滌至洗滌器頂部。此為具有1.5吋直徑316L不鏽鋼巴耳環填料的單床洗滌器。隨後灼燒經水洗滌之氣態流。將含有70%水及29%乙酸及乙酸甲酯之來自第三洗滌器之已用洗滌劑與反應性蒸餾塔之饋料合併，以便自甲醇及乙酸產生乙酸甲酯或將乙酸酐水解為乙酸。

實例2

採用實例1之組態，但將含有乙酸甲酯及碘代甲烷之來自第一洗滌器的已用洗滌劑在第二蒸餾塔中分離成含有大部分(例如大於99%)碘代甲烷於乙酸甲酯中的塔頂流及含有乙酸甲酯的底流。塔以75之近似回流比操作，具有30個理論級(排除冷凝器及再沸器)且以IMTP 40毫米散堆填料填充。填料排列於具有以下之床中：赫史特合金外殼，及朝向塔頂之填料及朝向底部之不鏽鋼。此使得以管輸送至羧化反應器饋料槽中之塔頂流中的碘代甲烷濃縮以便再用於羧化製程中。因此，將含有約99%乙酸甲酯之來自第二蒸餾塔的底流饋入第一填充床洗滌器，由此降低洗滌器所需之組成乙酸甲酯之量。此產生碘代甲烷值低於偵測極限且乙酸甲酯值近似的底流。塔頂餾出物具有50%與60%之

間的碘代甲烷含量，且其餘為MeOAc。

視情況，將來自第二蒸餾塔之含有乙酸甲酯之塔頂流(濃縮來自乙酸洗滌劑之乙酸甲酯)與第一蒸餾製程組合。舉例而言，該流可在進入第一蒸餾塔之前與來自第一洗滌器之已用洗滌劑流合併，直接以管輸送至第一蒸餾塔中，或與來自第一蒸餾塔底流之經純化乙酸甲酯流合併。

在圖式及說明書中，已揭示本發明之典型較佳實施例，且儘管採用特定術語，但其僅以一般及描述性含義使用且不用於限制目的，本發明之範疇在以下申請專利範圍中闡述。

【圖式簡單說明】

圖1為描繪某些本發明之實施例的製程圖。

【主要元件符號說明】

10	氣態流
20	洗滌器容器
30	第一洗滌區
40	乙酸甲酯液體饋料流
50	已用洗滌劑流
52	蒸餾區
54	容器
56	塔頂流
58	底流
60	經乙酸甲酯洗滌之氣態流
70	第二洗滌區

80	單一洗滌容器
90	液流
100	已用洗滌劑流
102	蒸餾區
104	容器
106	塔頂流
108	底流
110	經乙酸洗滌之氣態流
120	第三洗滌區
130	單一洗滌容器
140	水性液流
150	已用洗滌劑流
160	經乙酸洗滌之氣態流

七、申請專利範圍：

1. 一種自包含至少一種含碘化合物之氣態流中回收含碘化合物的方法，該方法包含：

接收由羰化製程所得之包含至少一種含碘化合物、乙酸甲酯及乙酸之氣態副產物，

使包含該至少一種含碘化合物、乙酸甲酯及乙酸之氣態流與包含乙酸甲酯之液體在第一洗滌區中接觸，產生經乙酸甲酯洗滌之氣態流及第一已用洗滌劑，該第一已用洗滌劑包含乙酸甲酯、乙酸及該含碘化合物；及

使至少一些該經乙酸甲酯洗滌之氣態流與包含乙酸的液體在第二洗滌區中接觸，產生經乙酸洗滌之氣態流及第二已用洗滌劑，該第二已用洗滌劑包含乙酸甲酯及乙酸。

2. 如請求項 1 之方法，其中該方法進一步包含使至少一些該經乙酸洗滌之氣態流與含水液體在第三洗滌區中接觸，產生經水洗滌之氣態流及第三已用洗滌劑，該第三已用洗滌劑包含水及乙酸。
3. 如請求項 1 之方法，其中該氣態流包含經由以下獲得之氣態組分：羰化反應器；羰化反應器下游之驟蒸容器；來自一或多個有關於羰化製程之組件或製程之沖洗氣體或廢氣；來自用於羰化製程之與饋料、中間物或產物儲存有關之儲存槽之氣態流；與羰化產物精煉、真空系統、釋放系統設備有關之冷凝器及排氣冷凝器；與催化劑回收有關的設備；或以上兩者或兩者以上之組合。

4. 如請求項3之方法，其中該方法進一步包含使至少一些該經乙酸洗滌之氣態流與含水液體在第三洗滌區中接觸，產生經水洗滌之氣態流及第三已用洗滌劑，該第三已用洗滌劑包含水及乙酸。
5. 如請求項4之方法，其進一步包含在可使用乙酸與水之混合物的化學製程中合併至少一些該第三已用洗滌劑與反應物。
6. 如請求項5之方法，其中該可使用乙酸與水之混合物的化學製程係選自由醇及羧酸產生酯的製程及經由乙酸酐水解產生乙酸的製程。
7. 如請求項5之方法，其中該可使用乙酸與水之混合物的化學製程為自甲醇及乙酸產生乙酸甲酯的製程。
8. 如請求項1之方法，其中該氣態流進一步包含一或多種選自以下之組分：氫氣、一氧化碳、乙酸甲酯、乙酸、乙酸酐、氮氣、二乙酸亞乙酯、甲烷、氫氣或以上兩者或兩者以上之組合。
9. 如請求項1之方法，其中該至少一種含碘化合物係選自C1-C12烷基碘、元素碘、乙醯基碘、乙酸碘甲酯、碘乙酸甲酯、碘丙酮、碘乙酸或以上兩者或兩者以上之任何組合。
10. 如請求項1之方法，其中該至少一種含碘化合物包含碘代甲烷。
11. 如請求項1之方法，其進一步包含在羧化反應區中合併至少一些該第一已用洗滌劑與羧化反應物。

12. 如請求項11之方法，其中在羰化反應區中合併至少一些該第一已用洗滌劑與羰化反應物包含：

在第一蒸餾區中處理至少一些該第一已用洗滌劑，產生包含乙酸甲酯及至少一種含碘化合物的第一蒸餾塔頂餾出物及包含乙酸甲酯的第一蒸餾底流；

在該羰化反應區中合併至少一些該第一蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物；及

將至少一些該第一蒸餾底流再循環至該第一洗滌區。

13. 如請求項12之方法，其中在該羰化反應區中合併至少一些該第一蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物包含在將該等反應物饋料引入該羰化反應區之前將該至少一些第一蒸餾塔頂餾出物與一或多種反應物饋料合併至該羰化反應區。

14. 如請求項11之方法，其中在羰化反應區中合併至少一些該第一已用洗滌劑與羰化反應物包含在將該等反應物饋料引入該羰化反應區之前，將該至少一些第一已用洗滌劑與一或多種反應物饋料合併至該羰化反應區中。

15. 如請求項12之方法，其中在羰化反應區中合併至少一些該第一已用洗滌劑與羰化反應物包含在將該等反應物饋料引入該羰化反應區之前，將該至少一些第一已用洗滌劑與一或多種反應物饋料合併至該羰化反應區中。

16. 如請求項13之方法，其中在該羰化反應區中合併至少一些該第一蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物包含在將該等反應物饋料引入該羰化反應區之前將該至少一些第一蒸餾

塔頂餾出物與一或多種反應物饋料合併至該羰化反應區。

17. 如請求項1之方法，其進一步包含在第二蒸餾區中分離該第二已用洗滌劑，產生包含乙酸甲酯之第二蒸餾塔頂餾出物及包含乙酸之第二蒸餾底流。
18. 如請求項17之方法，其進一步包含在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物。
19. 如請求項18之方法，其中在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物包含在將該等反應物饋料引入該羰化反應區之前將該至少一些第二蒸餾塔頂餾出物與一或多種反應物饋料合併至該羰化反應區。
20. 如請求項17之方法，其進一步包含將至少一些該第二蒸餾底流再循環至該第二洗滌區。
21. 如請求項20之方法，其進一步包含在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物。
22. 如請求項21之方法，其中在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物包含在將該等反應物饋料引入該羰化反應區之前將該至少一些第二蒸餾塔頂餾出物與一或多種反應物饋料合併至該羰化反應區。
23. 如請求項11之方法，其進一步包含在第二蒸餾區中分離該第二已用洗滌劑，產生包含乙酸甲酯之第二蒸餾塔頂餾出物及包含乙酸之第二蒸餾底流。
24. 如請求項23之方法，其進一步包含在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物。

25. 如請求項24之方法，其中在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物包含在將該等反應物饋料引入該羰化反應區之前將該至少一些第二蒸餾塔頂餾出物與一或多種反應物饋料合併至該羰化反應區。
26. 如請求項23之方法，其進一步包含將至少一些該第二蒸餾底流再循環至該第二洗滌區。
27. 如請求項26之方法，其進一步包含在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物。
28. 如請求項27之方法，其中在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物包含在將該等反應物饋料引入該羰化反應區之前將該至少一些第二蒸餾塔頂餾出物與一或多種反應物饋料合併至該羰化反應區。
29. 如請求項12之方法，其進一步包含在第二蒸餾區中分離該第二已用洗滌劑，產生包含乙酸甲酯之第二蒸餾塔頂餾出物及包含乙酸之第二蒸餾底流。
30. 如請求項29之方法，其進一步包含在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物。
31. 如請求項30之方法，其中在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物包含在將該等反應物饋料引入該羰化反應區之前將該至少一些第二蒸餾塔頂餾出物與一或多種反應物饋料合併至該羰化反應區。
32. 如請求項29之方法，其進一步包含將至少一些該第二蒸餾底流再循環至該第二洗滌區。
33. 如請求項32之方法，其進一步包含在羰化反應區中合併

至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物。

34. 如請求項33之方法，其中在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物包含在將該等反應物饋料引入該羰化反應區之前將該至少一些第二蒸餾塔頂餾出物與一或多種反應物饋料合併至該羰化反應區。
35. 如請求項13之方法，其進一步包含在第二蒸餾區中分離該第二已用洗滌劑，產生包含乙酸甲酯之第二蒸餾塔頂餾出物及包含乙酸之第二蒸餾底流。
36. 如請求項35之方法，其進一步包含在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物。
37. 如請求項36之方法，其中在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物包含在將該等反應物饋料引入該羰化反應區之前將該至少一些第二蒸餾塔頂餾出物與一或多種反應物饋料合併至該羰化反應區。
38. 如請求項35之方法，其進一步包含將至少一些該第二蒸餾底流再循環至該第二洗滌區。
39. 如請求項38之方法，其進一步包含在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物。
40. 如請求項39之方法，其中在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物包含在將該等反應物饋料引入該羰化反應區之前將該至少一些第二蒸餾塔頂餾出物與一或多種反應物饋料合併至該羰化反應區。
41. 如請求項14之方法，其進一步包含在第二蒸餾區中分離該第二已用洗滌劑，產生包含乙酸甲酯之第二蒸餾塔頂

餾出物及包含乙酸之第二蒸餾底流。

42. 如請求項41之方法，其進一步包含在羧化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羧化反應物。
43. 如請求項42之方法，其中在羧化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羧化反應物包含在將該等反應物饋料引入該羧化反應區之前將該至少一些第二蒸餾塔頂餾出物與一或多種反應物饋料合併至該羧化反應區。
44. 如請求項41之方法，其進一步包含將至少一些該第二蒸餾底流再循環至該第二洗滌區。
45. 如請求項44之方法，其進一步包含在羧化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羧化反應物。
46. 如請求項45之方法，其中在羧化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羧化反應物包含在將該等反應物饋料引入該羧化反應區之前將該至少一些第二蒸餾塔頂餾出物與一或多種反應物饋料合併至該羧化反應區。
47. 如請求項15之方法，其進一步包含在第二蒸餾區中分離該第二已用洗滌劑，產生包含乙酸甲酯之第二蒸餾塔頂餾出物及包含乙酸之第二蒸餾底流。
48. 如請求項47之方法，其進一步包含在羧化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羧化反應物。
49. 如請求項48之方法，其中在羧化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羧化反應物包含在將該等反應物饋料引入該羧化反應區之前將該至少一些第二蒸餾塔頂餾出物與一或多種反應物饋料合併至該羧化反應區。

50. 如請求項47之方法，其進一步包含將至少一些該第二蒸餾底流再循環至該第二洗滌區。
51. 如請求項50之方法，其進一步包含在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物。
52. 如請求項51之方法，其中在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物包含在將該等反應物饋料引入該羰化反應區之前將該至少一些第二蒸餾塔頂餾出物與一或多種反應物饋料合併至該羰化反應區。
53. 如請求項16之方法，其進一步包含在第二蒸餾區中分離該第二已用洗滌劑，產生包含乙酸甲酯之第二蒸餾塔頂餾出物及包含乙酸之第二蒸餾底流。
54. 如請求項53之方法，其進一步包含在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物。
55. 如請求項54之方法，其中在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物包含在將該等反應物饋料引入該羰化反應區之前將該至少一些第二蒸餾塔頂餾出物與一或多種反應物饋料合併至該羰化反應區。
56. 如請求項53之方法，其進一步包含將至少一些該第二蒸餾底流再循環至該第二洗滌區。
57. 如請求項56之方法，其進一步包含在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物。
58. 如請求項57之方法，其中在羰化反應區中合併至少一些該第二蒸餾塔頂餾出物與羰化反應物包含在將該等反應物饋料引入該羰化反應區之前將該至少一些第二蒸餾塔

頂餾出物與一或多種反應物饋料合併至該羰化反應區。

59. 一種製造乙酸酐之方法，其包含羰化反應，其中在該方法中產生包含乙酸酐及氣態副產物流之產物流，該氣態副產物流包含至少一種含碘化合物、乙酸甲酯及乙酸，且其中該方法包含使用如請求項1至58中任一項定義之方法，自包含該至少一種含碘化合物、乙酸甲酯及乙酸之該氣態副產物流中回收含碘化合物。

八、圖式：

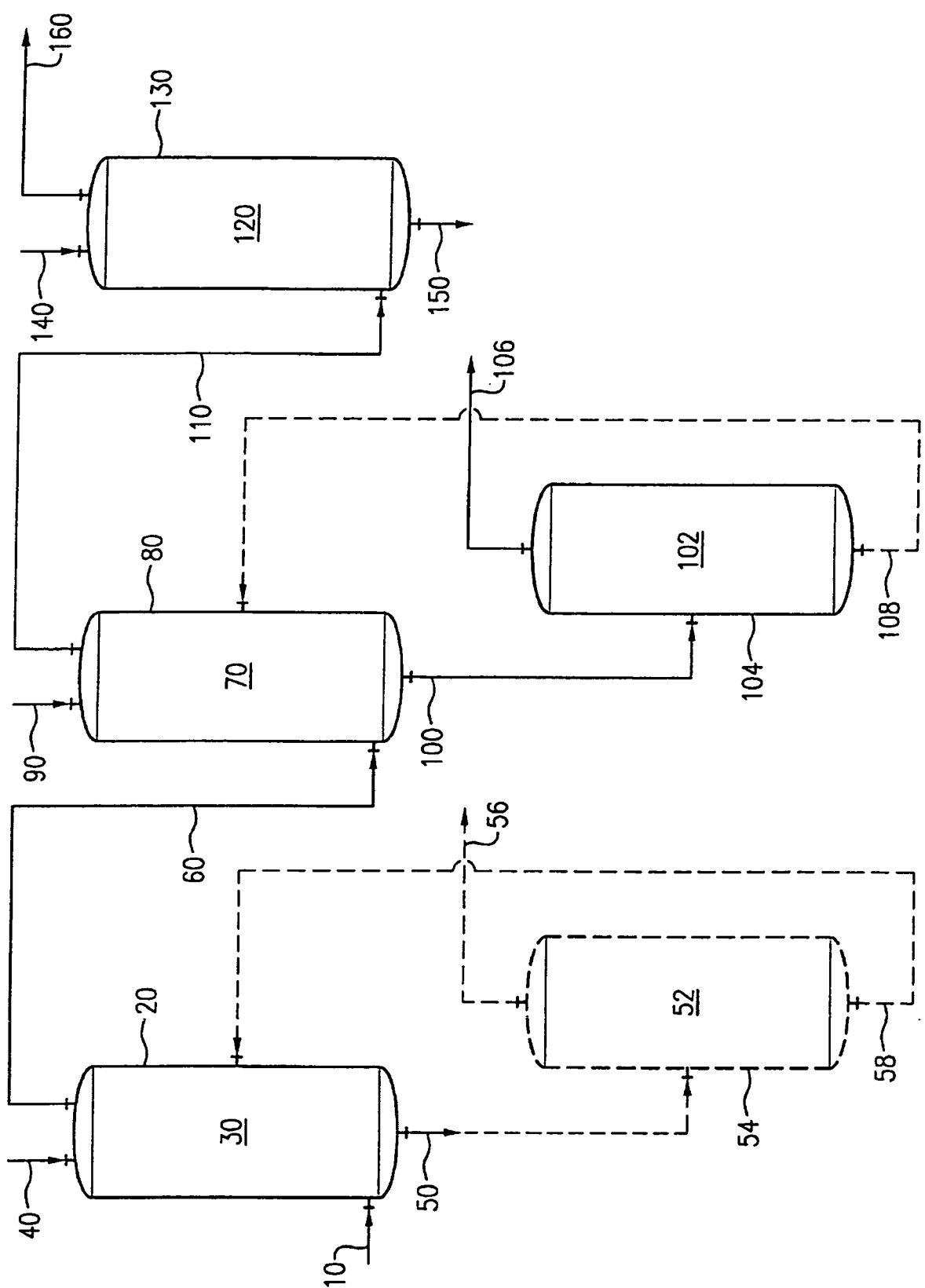


圖 1