

發明專利說明書

公告本

(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：96120444

※ 申請日期：96.6.7

※IPC 分類：C07C⁵¹/₁₂ (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07C⁵³/₀₈ (2006.01)

醋酸及醋酸與醋酸酐之混合物之製造

C07C⁵³/₁₂ (2006.01)PRODUCTION OF ACETIC ACID AND MIXTURES OF ACETIC ACID
AND ACETIC ANHYDRIDE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商伊士曼化學公司

EASTMAN CHEMICAL COMPANY

代表人：(中文/英文)

麥可 J 布萊克

BLAKE, MICHAEL J.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國田納西州金斯普特市南威爾克斯大道200號

200 SOUTH WILCOX DRIVE, KINGSPORT, TENNESSEE 37660, U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 羅伯 史特林 克萊
KLINE, ROBERT STERLING
2. 葛瑞格里 艾伯特 威爾曼二世
WELLMAN, GREGORY ABBOTT JR.
3. 布蘭登 泰勒 厄爾斯
EARLS, BRANDON TYLER
4. 傑瑞 李 布雷
BEWLEY, JERRY LEE

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年06月09日；11/423,383

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種以羧基化法製造醋酸或醋酸與醋酸酐之混合物的方法，其中在液相下使包含醋酸甲酯及/或二甲醚及碘代甲烷之混合物與一氧化碳在羧基化催化劑之存在下在高溫高壓下接觸。在閃蒸區內將甲醇、水或其混合物添加至含醋酸酐之流中以便將醋酸酐之一些或全部轉化成醋酸及視情況之醋酸甲酯，且提供熱以便將由羧基化法所產生之產物流出物的一部分予以蒸發。

六、英文發明摘要：

Disclosed is a process for the production of acetic acid or mixtures of acetic acid and acetic anhydride in a carbonylation process wherein a mixture comprising methyl acetate and/or dimethyl ether and methyl iodide is contacted in the liquid phase with carbon monoxide in the presence of a carbonylation catalyst at elevated pressures and temperatures. Methanol, water, or a mixture thereof is added to an acetic anhydride-containing stream within a flash evaporation zone to convert some or all of the acetic anhydride to acetic acid and optionally methyl acetate and to provide heat for the evaporation of a portion of the product effluent produced by the carbonylation process.

七、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：

2	導管
4	導管
6	導管
8	導管
9	氣體噴頭
10	羰基化反應器
12	導管
13	減壓閥
14	導管
16	導管
18	導管
20	蒸發容器
22	導管
24	導管
26	導管
30	催化劑再循環槽

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於醋酸及醋酸與醋酸酐之混合物之製造。

【先前技術】

專利文獻中已對藉由在液相下使包含醋酸甲酯及/或二甲醚及碘代甲烷之混合物與一氧化碳在羰基化催化劑存在下在高溫高壓下接觸來製備醋酸酐進行了廣泛的報導。參見例如，美國專利 3,927,078、4,046,807、4,115,444、4,252,741、4,374,070、4,430,273、4,559,183、5,003,104、5,292,948及5,922,911及歐洲專利 8396、87,869及87,870。該等專利揭示：若催化劑系統包括諸如某些胺類及四級銨化合物、膦類及磷化合物之促進劑及諸如鹼金屬鹽(例如碘化鋰)之無機化合物，則反應速率會增加。通常，反應(製程)混合物及粗產物大體上為於諸如醋酸之情性溶劑中的包含反應物及催化劑組份之溶液之無水均質液體。因此，由於使用醋酸作為製程溶劑，所以由該醋酸酐方法獲得之液體粗產物通常包含醋酸酐與醋酸之混合物。

在該方法中可藉由向生產系統中饋入甲醇及/或水來共生產醋酸，例如藉由向含有醋酸酐之加工再循環流中及/或向羰基化反應器中饋入甲醇及/或水。參見例如，US 5,380,929、US 6,130,355、EP-00087869-B1及EP-00087870-B1。US 4,374,070揭示向含醋酸酐之再循環流中添加甲醇的可能性。

上述製造醋酸酐之方法係藉由以下操作來進行：向含有

(i)原料化合物，其係選自醋酸甲酯、二甲醚或其混合物；
(ii)碘代甲烷；及(iii)羰基化催化劑，諸如VIII族金屬或金屬化合物及視情況之一或多種促進劑之液體混合物的反應區中饋入一氧化碳。一氧化碳通常係以精細分開之形式(例如)經由氣體噴淋設備在液體混合物表面以下饋入，以使反應混合物中的一氧化碳濃度最大。通常，該方法係藉由向維持於高溫高壓下之反應區中連續饋入原料化合物、碘代甲烷、諸如醋酸之惰性溶劑及溶於醋酸酐及/或醋酸中之催化劑或催化劑組份及一氧化碳且自該反應區連續移除包含醋酸酐及醋酸之粗產物混合物來操作。該粗產物混合物亦含有原料化合物、碘代甲烷、醋酸溶劑、二醋酸亞乙酯、丙酮、催化劑組份及溶於粗產物中之一氧化碳。

通常將粗產物連續饋入一第一分離區中，其中壓力下降且粗產物經閃蒸以得到(i)一蒸汽流出物，包含原料化合物、碘代甲烷、醋酸溶劑或產物、醋酸酐產物、少量副產物二醋酸亞乙酯及丙酮及一氧化碳；以及(ii)一液體流出物，包含溶於醋酸酐、醋酸及例如原料化合物、碘代甲烷及丙酮之少量低沸化合物之混合物中之催化劑或催化劑組份。該蒸汽流出物通常包含約20至60重量%饋入該第一分離區中之粗產物。將該液體流出物再循環至該反應區且將該蒸汽流出物饋入一產物回收區中，其中將醋酸酐(及任何共生產之醋酸)分離且自生產系統中移除。通常將其他可冷凝組份(醋酸甲酯、碘代甲烷及醋酸溶劑)回收且再循環至該反應區。可回收共生產之醋酸且將其自該製程中移

除。

例如，如 US 5,380,929 及 US 6,130,355 中所述，在醋酸與醋酸酐之共生產中，將甲醇及醋酸甲酯饋入第一羰基化反應器中，且在 CO 存在下以一步反應生產產物。在該等方法中，在單一反應步驟中釋放全部反應熱，且在諸如後續閃蒸步驟之生產系統中無法直接利用反應熱。甲醇羰基化之反應熱相當高，例如為醋酸甲酯羰基化之反應熱的約兩倍。因此，大量熱必須在高壓及腐蝕性環境之嚴格條件下自該第一羰基化反應器中移除。此外，無法將該等反應排序以獲得反應平衡之有益移動。

【發明內容】

吾人已開發一種藉由向閃蒸區內之含醋酸酐流添加甲醇、水或其混合物來製造醋酸或醋酸與醋酸酐之混合物的方法，其中醋酸酐之一些或全部轉化成醋酸或醋酸及醋酸甲酯，且醋酸酐/甲醇及/或醋酸酐/水反應之熱係用於蒸發醋酸/醋酸酐產物或醋酸產物。因此，本發明提供一種在大體無水條件下於液相中共生產醋酸酐及/或醋酸之方法，其包括：

- (1) 向反應區中連續饋入：
(i) 原料化合物，其係選自醋酸甲酯、二甲醚或其混合物；
(ii) 碘代甲烷；
(iii) 溶解催化劑組份；
(iv) 醋酸；以及
(v) 一氧化碳，其中該原料化合物在約 100°C 至 300°C 之溫度下及約 21 至 276 巴 (bar gauge) 之(總)壓力下將轉化成醋酸酐，以產生包含下列各物之液體反應混合物：
(i) 原料化合物，其係選自醋酸

甲酯、二甲醚或其混合物；(ii)碘代甲烷；(iii)溶解催化劑組份；(iv)醋酸；(v)溶解一氧化碳；及(vi)醋酸酐產物；

(2)將一液體羰基化產物流出物自反應區饋入一包含至少一個蒸發容器之蒸發區，其中(總)壓力為約1至10巴；

(3)自該蒸發區移除占饋入該蒸發區中之液體反應混合物約30重量%至90重量%且包含原料化合物、碘代甲烷、醋酸及視情況之醋酸酐的蒸汽產物流出物；以及

(4)自該蒸發區移除占饋入該蒸發區中之液體反應混合物約10重量%至70重量%且包含醋酸、溶解催化劑組份及視情況之醋酸酐的液體產物流出物；

其中甲醇、水或其混合物係與(i)饋入該蒸發區中及/或(ii)在該蒸發區內的液體羰基化產物流出物組合且與醋酸酐進行放熱反應，以產生醋酸或醋酸與醋酸甲酯之混合物，且甲醇/醋酸酐及/或水/醋酸酐反應之熱使自該蒸發區移除的蒸汽產物之重量百分比提高。

【實施方式】

本發明係與用於製造、純化及回收醋酸或醋酸酐與醋酸之混合物的生產系統結合使用。生產系統之合成或羰基化部分包含向反應區中饋入(i)原料化合物，其係選自醋酸甲酯、二甲醚或其混合物；(ii)碘代甲烷；(iii)溶解之催化劑或催化劑組份；(iv)醋酸；以及(v)一氧化碳。在約100°C至300°C之溫度下及約21至276巴之總壓力下將該原料化合物轉化成醋酸酐，以產生包含下列各物之液體反應混合

物：(i)原料化合物，其係選自醋酸甲酯、二甲醚或其混合物；(ii)碘代甲烷；(iii)溶解之催化劑組份；(iv)醋酸；(v)溶解之一氧化碳；及(vi)醋酸酐產物。該液體反應混合物通常亦含有低濃度之丙酮、二醋酸亞乙酯、乙醯碘及其他副產物或共產物。本發明之方法之羰基化部分的一些或全部係在大體上無水之條件下操作，亦即，在無法偵測到水或可偵測到僅有痕量水之穩態操作條件下。任何饋入該方法之羰基化部分中的水通常係由存在之醋酸酐所消耗。饋入該反應區中之饋料通常包含約30重量%至80重量%的原料化合物、約5重量%至20重量%的碘代甲烷及約5重量%至30重量%的醋酸。該饋料亦可含有高達約10重量%的作為再循環催化劑流之組份的醋酸酐。原料化合物與碘代甲烷之莫耳比通常係在約4:1至10:1之範圍內。

該反應區可包含一或多個壓力容器，其可具有攪拌構件。該容器設計可為管式反應器、柱、槽、攪拌槽或其他設計。該反應區較佳包含至少一個通常為柱狀的具有一或多個內擋板之容器，該等擋板與一氧化碳氣體噴淋饋入設備組合，產生高速攪拌的再循環之反應混合物。反應物在第一反應區內的滯留時間為至少20分鐘，且較佳係在約30至50分鐘之範圍內。

原料化合物、碘代甲烷及一氧化碳係在反應區中反應，以形成醋酸酐，從而得到包含下列各物的液體反應混合物：(i)反應化合物，其係選自醋酸甲酯、二甲醚或其混合物；(ii)碘代甲烷；(iii)溶解之催化劑或催化劑組份，通常

為 VIII 族金屬或金屬化合物及一或多個促進劑；(iv) 醋酸；(v) 溶解之一氧化碳；以及 (vi) 醋酸酐產物。該反應區較佳係維持在約 175 至 220°C 之溫度及 37 至 106 巴之(總)壓力下。饋入該羰基化區中之氣體可大體上由一氧化碳或一氧化碳與氫氣之混合物組成，例如一氧化碳與高達 7 體積 % 氫氣之混合物。

該反應區中所用之羰基化催化劑可為任何已知催化劑以促進一氧化碳與原料及碘代甲烷的反應。催化劑通常為 VIII 族金屬或金屬化合物，諸如貴金屬或貴金屬化合物。催化劑較佳為銨、鉍或其混合物，最佳為銨化合物。催化劑系統可以各種方式向該方法供應，該等形式係諸如鹽，例如三氯化銨或三碘化銨、氫氧化銨或羰基銨錯合物，例如 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ ，自其可形成催化活性之可溶錯合物。參見，例如，於美國專利 4,374,070 及 Roth 等人 Chem. Tech., 1971，第 600 頁中之催化劑描述。催化劑金屬於反應區中所含液體混合物中的濃度通常為約 250 至 1300 ppm，雖然通常使用的濃度為 400 至 1000 ppm。

催化劑系統之促進劑組份可為 (1) 無機碘化物鹽，諸如碘化鋰或四級有機磷或有機氮化合物之碘化物鹽；或 (2) 在羰基化區中形成碘化物鹽之無機化合物或有機磷或有機氮化合物。有機磷或有機氮碘化物可選自：碘化磷、碘化銨及至少一個環雜原子為四級氮原子的雜環芳族化合物。該等含磷、含氮碘化物之實例包括碘化四(煙基)磷，諸如碘化三丁基(甲基)磷、碘化四丁基磷、碘化四辛基磷、碘化

三苯基(甲基)磷、碘化四苯基磷及其類似物；碘化四(烴基)銨，諸如碘化四丁基銨及碘化三丁基(甲基)銨；及雜環芳族化合物，諸如碘化N-甲基吡啶鎰、碘化N,N'-二甲基咪唑鎰、碘化N-甲基-3-甲基吡啶鎰、碘化N-甲基-2,4-二甲基吡啶鎰、碘化N-甲基-2,4-二甲基吡啶鎰及碘化N-甲基-喹啉鎰。較佳之碘化物鹽促進劑包含鹼金屬碘化物，例如碘化鋰及碘化鈉，及碘化四烷基磷、碘化三苯基(烷基)磷、碘化四烷基銨及碘化N,N'-二烷基咪唑鎰，其中烷基含有高達8個碳原子。

促進劑化合物之一部分或全部可以於羰基化區中形成碘化物鹽之化合物形式饋入。因此，促進劑化合物最初可以其相應醋酸鹽、氫氧化物、氯化物或溴化物的形式饋入，或者含磷及含氮促進劑可以其中磷原子或氮原子為三價之化合物形式饋入，該等化合物係例如三丁基磷、三丁基胺、吡啶、咪唑、N-甲基咪唑及其類似物，其係由存在於羰基化區中之碘代甲烷季銨化。

存在於羰基化區中之碘化物化合物促進劑的量可大體上隨多種因素而變化，尤其是隨所用特定促進劑而變化。舉例而言，反應混合物中碘化鋰之濃度可在175至5000 ppm Li之範圍內，較佳在1500至3700 ppm Li之範圍內，而含磷及含氮促進劑可以0.5重量%至25重量%之濃度存在，該濃度係以其碘化物鹽且基於反應混合物之總重量(亦即，羰基化區之含量)計算。反應混合物中存在的其他材料(例如醋酸、醋酸酐、碘代甲烷、醋酸甲酯及/或二甲醚)之量大

體上隨例如羰基化速率、滯留時間及碘化物鹽促進劑及醋酸溶劑之濃度而變化。

將液體羰基化產物流出物自羰基化區移除且饋入一蒸發區中，其中將該液體產物分離成一蒸汽餾份及一液體餾分。該液體羰基化產物流出物可包含約15重量%至50重量%醋酸酐、約5重量%至60重量%醋酸、約15重量%至40重量%原料化合物、約5重量%至20重量%碘代甲烷、溶解之催化劑或催化劑組份及少量丙酮、二醋酸亞乙酯、乙醯碘及加工焦油。蒸汽餾份包含醋酸及低沸組份，諸如碘代甲烷、醋酸甲酯及/或二甲醚。蒸汽餾份亦可含有藉由添加甲醇及/或水而未轉化成醋酸、醋酸甲酯或其混合物之醋酸酐。蒸汽餾份亦含有少量副產物，諸如二醋酸亞乙酯、丙酮、乙醯碘等。蒸汽餾份較佳包含高達約40重量%醋酸酐、約15重量%至50重量%醋酸、約30重量%至55重量%低沸組份及約1重量%至6重量%副產物/共產物。液體餾份包含催化劑或催化劑組份於醋酸或醋酸與醋酸酐之混合物中形成的溶液。通常將該液體餾份再循環至該羰基化區且藉由一系列蒸餾將該蒸汽餾份分離成其組成部分。

在一蒸發區中進行將該液體羰基化產物流出物(產物)分離成蒸汽餾份及液體餾份之初始分離，其中產物壓力降至約1至10巴且部分蒸發係在一或多個蒸發容器中進行。可藉由向饋入閃蒸容器中之液體產物饋入流提供額外熱來提高蒸發材料之量(閃蒸深度)。根據本發明，提高閃蒸深度所需的額外熱之一些或全部係藉由液體產物饋料與甲醇接

觸以引起甲醇及/或水與存在於該產物流中之醋酸酐的放熱反應來提供。添加甲醇及/或水亦使羰基化法所產生之醋酸增加。添加至該液體羰基化產物流出物中的甲醇及/或水之總量可大體上視所需醋酸及/或醋酸酐與醋酸之量而變化。舉例而言，所添加之甲醇及/或水的總量可自每莫耳存在於產物流中之醋酸酐約0.1莫耳甲醇及/或水變化至1莫耳甲醇及/或水。在一較佳實施例中，每莫耳存在於該產物流中之醋酸酐添加約0.3至0.6莫耳甲醇。在該蒸發區內進行放熱反應之點視構成該蒸發區之特定裝置(及其配置)而定。在本發明之一實施例中(如圖1所示)，將甲醇、水或其混合物饋入一減壓產物流中且將所得混合物饋入一蒸發容器中。視諸如來自羰基化區之產物之溫度、蒸發區內之減壓及所添加的甲醇及/或水之量的變量而定，使用該蒸發容器可達成之閃蒸深度，亦即蒸發物質之重量百分比，可自約30%變化至80%。將產物蒸汽饋入一精製系統中，其中回收低沸化合物以再循環至該羰基化區且分離並回收醋酸及視情況之醋酸酐。

在本發明之第二實施例(如圖2所示)中，將一減壓產物流饋入一第一蒸發容器中，其中將液體饋料之一部分絕熱蒸發，且經由一導管將液體殘留物(未蒸發之物質)轉移至一添加有甲醇及/或水之第二蒸發容器中。甲醇/醋酸酐及/或水/醋酸酐反應產生的熱使額外物質被蒸發。視上述變量而定，根據該使用兩個蒸發容器之第二實施例可達成之總閃蒸深度可自約30%變化至80%。本發明之第三實施例

(如圖3所示)與第二實施例類似，除了例如藉由熱交換器加熱來自該第二蒸發容器之液體殘留物，且饋入一額外物質被蒸發之第三蒸發容器中。視上述變量及來自該第二蒸發容器之液體殘留物的加熱程度而定，根據使用三個蒸發容器之第三實施例可達成之閃蒸深度可自約30%變化至90%。

參考附圖1，經由導管12將液體羰基化產物流出物自羰基化反應器10移除且穿過減壓閥13。經由導管14及18將減壓羰基化產物轉移至蒸發容器20。經由導管16將甲醇、水或其混合物饋入導管14中，其中甲醇與醋酸酐發生放熱反應以產生醋酸或醋酸與醋酸甲酯之混合物。添加甲醇及/或水產生的熱有助於蒸發饋入蒸發器20中之物質的約30重量%至80重量%。藉由導管22將包含醋酸、視情況之醋酸酐及諸如醋酸甲酯、一氧化碳及碘代甲烷之低沸化合物的蒸汽自蒸發器20移除且轉移至產物分離及回收區(未圖示)中。藉由導管24將包含醋酸、視情況之醋酸酐及催化劑或催化劑組份之液體殘留物自蒸發器20移除且饋入催化劑再循環槽30中。經由導管26將羰基化法所需之物質(例如醋酸甲酯、碘代甲烷及催化劑，包括在產物分離及回收區回收之低沸組份)饋入槽30中。經由導管2及6將槽30之內容物饋入羰基化反應器10中。可經由導管4將甲醇饋入管線2中，以將再循環醋酸酐轉化成醋酸甲酯及醋酸。經由導管8及氣體噴頭9將視情況含有少量氫之一氧化碳饋入羰基化反應器10中。

附圖2為圖1所示及以上所述之方法的變體。經由導管12將液體羰基化產物流出物自羰基化反應器10中移除，使其穿過減壓閥13，且經由導管14饋入蒸發容器20中。約30重量%至45重量%的饋入蒸發器20中之產物被絕熱蒸發，且經由導管22移除蒸汽。經由導管24及26將液體殘留物自蒸發器20移除且轉移至第二蒸發容器40中。經由導管28將甲醇、水或其混合物饋入導管24中，其中甲醇及/或水與醋酸酐進行放熱反應以產生醋酸或醋酸與醋酸甲酯之混合物。添加甲醇及/或水所產生之熱有助於蒸發經由導管26饋入蒸發器40中之物質的10重量%至50重量%。經由導管42將蒸汽自蒸發器40移除且在導管44中與導管22之蒸汽組合，將其饋入產物分離及回收區(未圖示)中。藉由導管44將包含醋酸、視情況之醋酸酐及催化劑或催化劑組份之液體殘留物自蒸發器40移除且饋入催化劑再循環槽30中。經由導管46將羰基化法所需之物質饋入槽30中。經由導管2及6將槽30之內容物饋入羰基化反應器10中。可經由導管4將甲醇饋入管線2中，以將再循環之醋酸酐轉化成醋酸甲酯及醋酸。經由導管8及氣體噴頭9將視情況含有少量氫之一氧化碳饋入羰基化反應器10中。

附圖3為描述圖1及2所示及上述方法的變體的製程流程圖。經由導管12將液體羰基化產物流出物自羰基化反應器10移除，使其穿過減壓閥13，且經由導管14饋入蒸發容器20中。約30重量%至55重量%的饋入蒸發器20中之粗羰基化產物被絕熱蒸發，且經由導管22移除蒸汽。經由導管24

及26將液體殘留物自蒸發器20移除且轉移至第二蒸發容器40中。經由導管28將甲醇、水或其混合物饋入導管24中，其中甲醇及/或水與醋酸酐進行放熱反應以產生醋酸或醋酸與醋酸甲酯之混合物。添加甲醇及/或水所產生之熱有助於蒸發經由導管26饋入蒸發器40中之物質的10重量%至50重量%。經由導管42將蒸汽自蒸發器40移除且在導管44中與來自導管22之蒸汽組合。藉由導管46將包含醋酸、視情況之醋酸酐及催化劑或催化劑組份之液體殘留物自蒸發器40移除且經由熱交換器47及導管48饋入第三蒸發容器50中。熱交換器47所提供之熱使經由導管48饋入蒸發器50中之物質的約20重量%至60重量%蒸發。經由導管52將蒸汽自蒸發器50移除，且在導管54中與來自導管44之蒸汽組合。將經組合之蒸汽流饋入產物分離及回收區(未圖示)中。經由導管56將包含醋酸、視情況之醋酸酐及催化劑或催化劑組份的液體殘留物自蒸發器50移除，且饋入催化劑再循環槽30中。經由導管58將羰基化法所需之物質饋入槽30中。經由導管2及6將槽30之內容物饋入羰基化反應器10中。可經由導管4將甲醇饋入管線2中，以將再循環醋酸酐轉化成醋酸甲酯及醋酸。經由導管8及氣體噴頭9將視情況含有少量氫之一氧化碳饋入羰基化反應器10中。

本發明亦提供一種純化羰基化產物混合物之方法，其包含(i)製造包含醋酸酐、醋酸甲酯、碘代甲烷及催化劑組份之羰基化產物混合物；(ii)將該羰基化產物混合物饋入一蒸發區中；(iii)使該羰基化產物混合物與水、甲醇或其混

合物接觸以使醋酸酐之至少一部分轉化成醋酸、醋酸甲酯或其混合物及熱；及(iv)使用步驟(iii)之熱使該羰基化產物混合物之至少一部分蒸發；及(v)自該蒸發區回收一包含碘代甲烷及醋酸、醋酸甲酯或其混合物之蒸汽產物流出物及一包含醋酸、催化劑組份及視情況之醋酸酐的液體產物流出物。應瞭解，該方法包括上述及以任何組合形式之羰基化產物混合物及組份、催化劑、促進劑、蒸發器，各種加工條件及單元操作、溫度、壓力、原料及加工流的各種實施例。

實例

藉由下列實例進一步說明本新穎方法，其中除非另外說明，否則所有份數及百分數係以重量計。實例使用與US 5,922,911中所述之生產系統類似的圖3所示之分離系統及自反應區獲得之液體羰基化產物流出物。在195°C之溫度及22巴之壓力下以每小時100份之速率經由導管12將液體羰基化產物流出物自羰基化區移除。藉由降壓閥13將產物流之壓力降至3巴且將該流經由導管14饋入蒸發器20中，其中約29%之饋料流被蒸發且經由導管22以每小時29份之速率將蒸汽自蒸發器20移除。以每小時71份之速率將液體殘留物自蒸發器20移除，且經由導管24及26饋入蒸發器40中。經由導管28以每小時3.5份之速率將甲醇饋入導管24中。經由導管42以每小時17份之速率將蒸汽自蒸發器40移除。以每小時58份之速率將液體殘留物自蒸發器40移除且首先饋入熱交換器47中，且接著經由導管48饋入蒸發器50

中。熱交換器47提供足夠熱以於蒸發器50內蒸發且經由導管52以每小時37份之速率移除蒸汽。以每小時21份之速率自蒸發器50移除液體殘留物，且將其轉移至催化劑再循環槽30中。在蒸發區中所蒸發的且經由導管22、42、44、52及54收集的包含液體羰基化產物流出物之物質加上所添加甲醇之總量平均為約80%。

下表中展示根據實例之一些流之近似平均組成(重量%)，其中 Ac_2O 為醋酸酐， HOAc 為醋酸， MeOAc 為醋酸甲酯， MeI 為碘代甲烷，且其他為催化劑及諸如丙酮、二醋酸亞乙酯、乙醯碘及焦油之副產物的混合物。

表

導管編號	Ac_2O	HOAc	MeOAc	MeI	其他
12	24	36	20	11	9
22	12	25	34	24	5
26	3	55	26	4	12
42	2	37	48	10	3
48	15	50	18	4	13
52	1	38	48	10	1
56	19	46	6	1	28

雖然本發明已特別參考其較佳實施例來詳細描述，但應瞭解可在本發明之精神及範疇內進行改變或修改。

【圖式簡單說明】

附圖1至3為說明使本發明之原理具體化之系統的製程流程圖。雖然本發明容許多種形式之實施例，但係以隨附圖式展示且此後在本發明之較佳實施例中詳細描述。

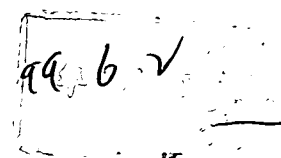
【主要元件符號說明】

2

導管

4	導管
6	導管
8	導管
9	氣體噴頭
10	羰基化反應器
12	導管
13	減壓閥
14	導管
16	導管
18	導管
20	蒸發容器
22	導管
24	導管
26	導管
28	導管
30	催化劑再循環槽
40	第二蒸發容器
42	導管
44	導管
46	導管
47	熱交換器
48	導管
50	第三蒸發容器
52	導管

54	導 管
56	導 管
58	導 管



十、申請專利範圍：

公告本

1. 一種在液相下製造醋酸及醋酸與醋酸酐之混合物的法，包含：

- (1)連續向一反應區中饋入(i)原料化合物，其係選自醋酸甲酯、二甲醚或其混合物；(ii)碘代甲烷；(iii)溶解之催化劑組份；(iv)醋酸；及(v)一氧化碳，其中在100至300°C之溫度下及21至276巴(bar gauge)之總壓力下將該原料化合物轉化成醋酸酐，以產生包含下列各物之液體羰基化產物混合物：(i)該原料化合物，其係選自醋酸甲酯、二甲醚或其混合物；(ii)碘代甲烷；(iii)溶解之催化劑組份；(iv)醋酸；(v)溶解之一氧化碳；及(vi)醋酸酐產物；
- (2)將液體羰基化產物流出物自該反應區饋入一包含至少一個蒸發容器之蒸發區，其中總壓力為1至10巴；
- (3)自該蒸發區移除占饋入該蒸發區中之液體羰基化產物30重量%至90重量%且包含該原料化合物、碘代甲烷、醋酸及視情況之醋酸酐的蒸汽產物流出物；及
- (4)自該蒸發區移除占饋入該蒸發區中之液體反應混合物10重量%至70重量%且包含醋酸、視情況之醋酸酐及溶解之催化劑組份的液體產物流出物；
- 其中甲醇、水或其混合物係與(i)饋入該蒸發區及/或(ii)在該蒸發區內之液體羰基化產物流出物組合且與醋酸酐進行放熱反應，以產生醋酸或醋酸與醋酸甲酯之混合物，且甲醇/醋酸酐及/或水/醋酸酐反應之熱使自該蒸發

區移除的蒸汽產物之重量百分比提高。

2. 如請求項1之方法，其中與饋入該蒸發區中之該液體羰基化產物流出物組合的甲醇及/或水之總量為每莫耳存在於該產物流中之醋酸酐0.1至1莫耳甲醇。
3. 如請求項1之方法，其中與饋入該蒸發區中之該液體羰基化產物流出物組合的甲醇及/或水之總量為每莫耳存在於該產物流中之醋酸酐0.3至0.6莫耳甲醇。
4. 如請求項1之方法，其中將甲醇與饋入該蒸發區中之該液體羰基化產物流出物組合且將所得混合物饋入一蒸發容器中；將占饋入該蒸發容器中之該液體羰基化產物30重量%至80重量%且包含該原料化合物、碘代甲烷、醋酸及醋酸酐的蒸汽產物流出物自該蒸發容器移除；將該蒸汽產物饋入一精製系統中，其中回收低沸化合物且分離並回收醋酸與醋酸酐；及使一包含醋酸、醋酸酐及溶解之催化劑組份之液體產物流出物再循環至該反應區。
5. 如請求項1之方法，其中：

將該液體羰基化產物流出物饋入一第一蒸發容器中，以產生一包含該原料化合物、碘代甲烷、醋酸及醋酸酐之蒸汽產物流出物及一包含醋酸、醋酸酐及溶解之催化劑組份的液體產物流出物；

將甲醇與來自該第一蒸發容器之液體產物流出物組合且將所得混合物饋入一第二蒸發容器中，以產生一包含該原料化合物、碘代甲烷、醋酸及醋酸酐之蒸汽產物流出物及一包含醋酸、醋酸酐及溶解之催化劑組份的液體

產物流出物；

將占饋入該蒸發區中之該液體羰基化產物30重量%至80重量%的來自該第一及第二蒸發容器且自該第二蒸發容器移除的包含該原料化合物、碘代甲烷、醋酸及醋酸酐之蒸汽產物流出物饋入一精製系統中，其中回收低沸化合物且分離並回收醋酸及醋酸酐；

且使包含醋酸、醋酸酐及溶解之催化劑組份的來自該第二蒸發容器之液體產物流出物再循環至該反應區。

6. 如請求項1之方法，其中：

將液體羰基化產物流出物饋入一第一蒸發容器中，以產生一包含該原料化合物、碘代甲烷、醋酸及醋酸酐之蒸汽產物流出物及一包含醋酸、醋酸酐及溶解之催化劑組份的液體產物流出物；

將甲醇與來自該第一蒸發容器之液體產物流出物組合且將所得混合物饋入一第二蒸發容器中，以產生一包含該原料化合物、碘代甲烷、醋酸及醋酸酐之蒸汽產物流出物及一包含醋酸、醋酸酐及溶解之催化劑組份的液體產物流出物；

加熱來自該第二蒸發容器之液體產物流出物且將其饋入一第三蒸發容器中，以產生一包含該原料化合物、碘代甲烷、醋酸及醋酸酐之蒸汽產物流出物及一包含醋酸、醋酸酐及溶解之催化劑組份的液體產物流出物；

將占饋入該蒸發區中之該液體羰基化產物30重量%至90重量%的來自該第一、第二及第三蒸發容器且自該第

三蒸發容器移除的包含該原料化合物、碘代甲烷、醋酸及醋酸酐之蒸汽產物流出物饋入一精製系統中，其中回收低沸化合物且分離並回收醋酸及醋酸酐；以及

使包含醋酸、醋酸酐及溶解之催化劑組份之來自該第二蒸發容器的液體產物流出物再循環至該反應區。

7. 如請求項1之方法，其中：

將水與饋入該蒸發區中之該液體羰基化產物流出物組合且將所得混合物饋入一蒸發容器中；

將占饋入該蒸發容器中之該液體羰基化產物30重量%至80重量%且包含該原料化合物、碘代甲烷、醋酸及視情況之醋酸酐的蒸汽產物流出物自該蒸發容器移除；

將該蒸汽產物流出物饋入一精製系統中，其中回收低沸化合物且分離並回收醋酸及視情況之醋酸酐；以及

使包含醋酸、視情況之醋酸酐及溶解之催化劑組份的液體產物流出物再循環至該反應區。

8. 如請求項1之方法，其中：

將該液體羰基化產物流出物饋入一第一蒸發容器中，以產生一包含該原料化合物、碘代甲烷、醋酸及醋酸酐之蒸汽產物流出物及一包含醋酸、視情況之醋酸酐及溶解之催化劑組份的液體產物流出物；

將水與來自該第一蒸發容器之液體產物流出物組合且將所得混合物饋入一第二蒸發容器中，以產生一包含該原料化合物、碘代甲烷、醋酸及視情況之醋酸酐的蒸汽產物流出物及一包含醋酸、視情況之醋酸酐及溶解之催

化劑組份的液體產物流出物；

將占饋入該蒸發區中之該液體羰基化產物30重量%至80重量%的來自該第一及第二蒸發容器且自該第二蒸發容器移除的包含該原料化合物、碘代甲烷、醋酸及視情況之醋酸酐之蒸汽產物流出物饋入一精製系統中，其中回收低沸化合物且分離並回收醋酸及視情況之醋酸酐；以及

使包含醋酸、視情況之醋酸酐及溶解之催化劑組份的來自該第二蒸發容器之液體產物流出物再循環至該反應區。

9. 如請求項1之方法，其中：

將液體羰基化產物流出物饋入一第一蒸發容器中以產生一包含該原料化合物、碘代甲烷、醋酸及醋酸酐之蒸汽產物流出物及一包含醋酸、醋酸酐及溶解之催化劑組份的液體產物流出物；

將水與來自該第一蒸發容器之液體產物流出物組合且將所得混合物饋入一第二蒸發容器中，以產生一包含該原料化合物、碘代甲烷、醋酸及視情況之醋酸酐之蒸汽產物流出物及一包含醋酸、視情況之醋酸酐及溶解之催化劑組份的液體產物流出物；

加熱來自該第二蒸發容器之液體產物流出物且將其饋入一第三蒸發容器中，以產生一包含該原料化合物、碘代甲烷、醋酸及視情況之醋酸酐之蒸汽產物流出物及一包含醋酸、視情況之醋酸酐及溶解之催化劑組份的液體

產物流出物；

將占饋入該蒸發區中之該液體羰基化產物30重量%至90重量%的來自該第一、第二及第三蒸發容器且自該第三蒸發容器移除的包含該原料化合物、碘代甲烷、醋酸及視情況之醋酸酐之蒸汽產物流出物饋入一精製系統中，其中回收低沸化合物且分離並回收醋酸及醋酸酐；以及

使來自該第二蒸發容器的包含醋酸、視情況之醋酸酐及溶解之催化劑組份之液體產物流出物再循環至該反應區。

10. 如請求項1之方法，其中：

步驟(1)之該溶解之催化劑組份(iii)係選自銻、鉍及其化合物，且步驟(1)之該原料化合物在175至220℃之溫度下及37至106巴之總壓力下轉化為醋酸酐；

步驟(3)之該蒸汽流出物占饋入該蒸發區中之該液體羰基化產物的約30重量%至90重量%且包含該原料化合物、碘代甲烷及醋酸酐；

步驟(4)之該液體產物流出物占饋入該蒸發區中之該液體反應混合物的10重量%至70重量%且包含醋酸、醋酸酐及溶解之催化劑組份；且

將甲醇與(i)饋入該蒸發區中及/或(ii)該蒸發區內的液體羰基化產物流出物組合且與醋酸酐進行放熱反應，以產生醋酸及醋酸甲酯，且甲醇/醋酸酐反應之熱使自該蒸發區移除的蒸汽產物之重量百分比提高，且其中與饋入

該蒸發區中之該液體羰基化產物流組合的甲醇之總量為每莫耳存在於該產物流中之醋酸酐0.3至0.6莫耳甲醇。

11. 如請求項1之方法，其中：

步驟(1)之該溶解之催化劑組份(iii)係選自銻、鉍及其化合物，步驟(1)之該原料化合物在175至220°C之溫度下及37至106巴之總壓力下轉化為醋酸酐；且

水與(i)饋入該蒸發區中及/或(ii)在該蒸發區內的液體羰基化產物流出物組合且與醋酸酐進行放熱反應，以產生醋酸，且甲醇/醋酸酐反應之熱使自該蒸發區移除的蒸汽產物之重量百分比提高，且其中與饋入該蒸發區中之液體羰基化產物流組合的水之總量為每莫耳存在於該產物流中之醋酸酐0.1至1.0莫耳水。

12. 如請求項1、10或11之方法，其中饋入該蒸發區中之液體羰基化產物流出物包含15重量%至50重量%醋酸酐。

十一、圖式：

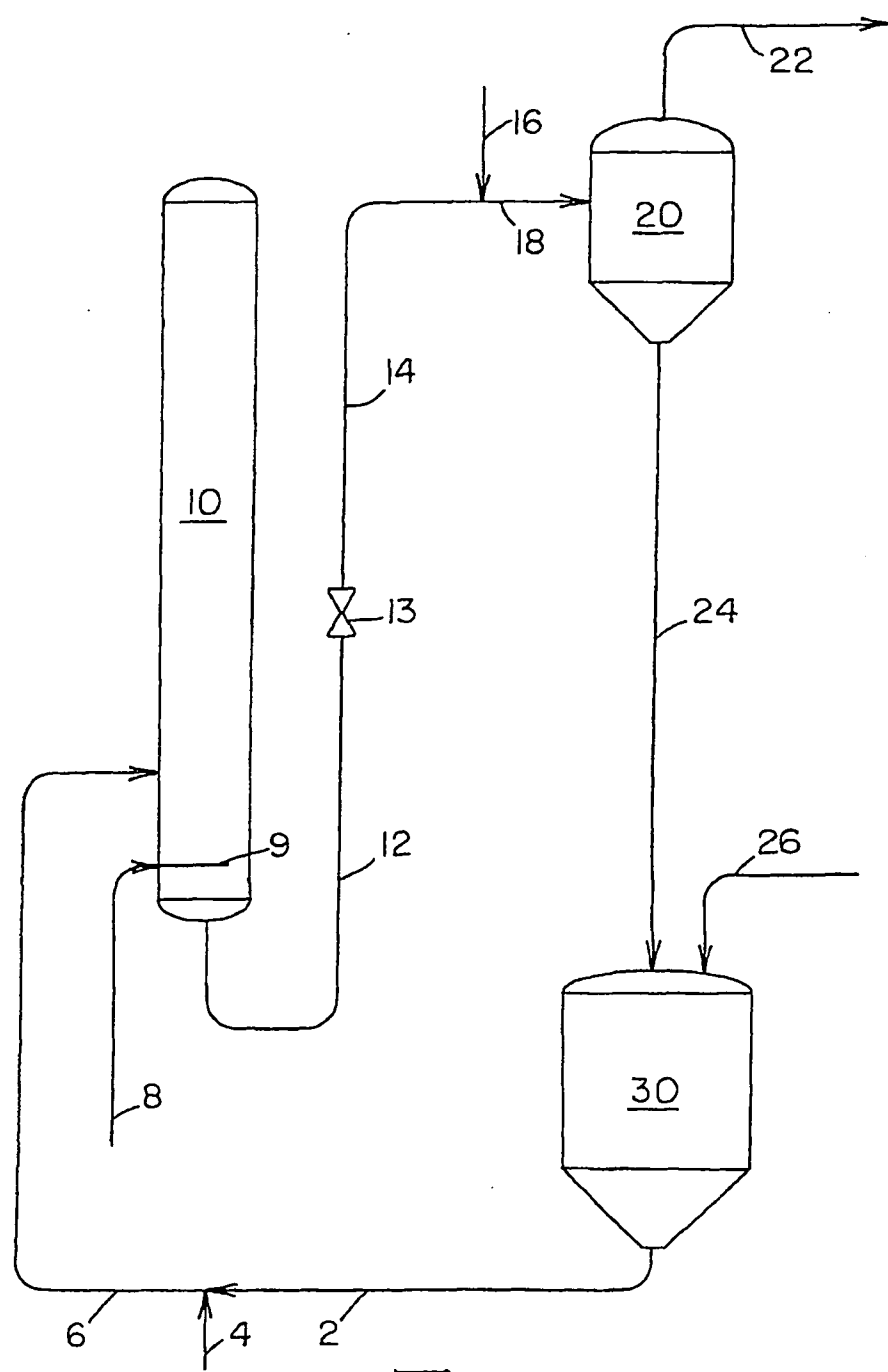


圖 1

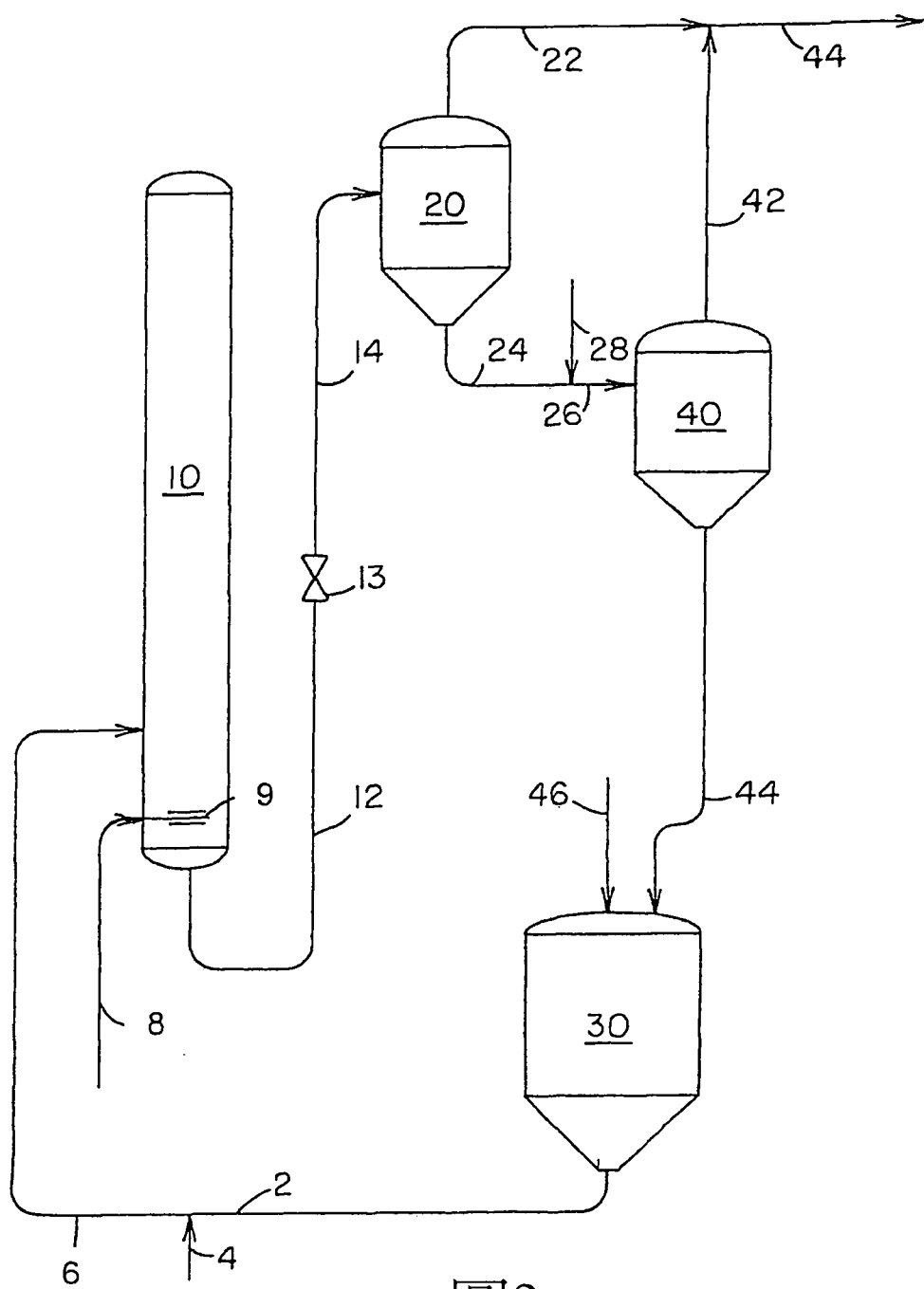


圖2

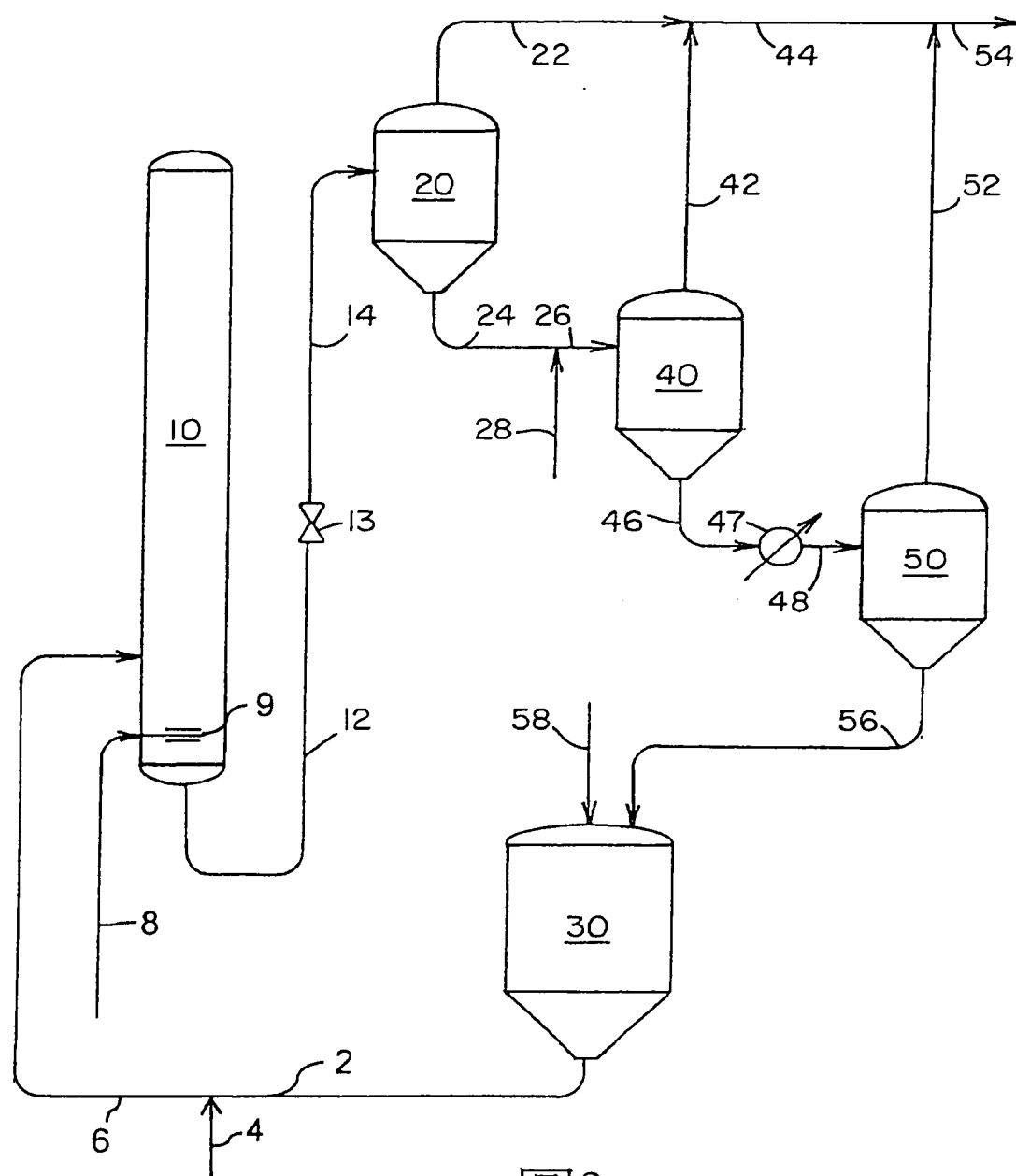


圖3