



(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 I634103 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：100133171

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 15 日

(51)Int. Cl. : C07C51/12 (2006.01) C07C53/08 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/24 美國 12/890,383

(71)申請人：瑟蘭斯國際股份有限公司 (美國) CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION
(US)

美國

(72)發明人：依諾伯 雷蒙德 J ZINOBILE, RAYMOND J. (US)

(74)代理人：陳哲宏；翁雅欣

(56)參考文獻：

US 5917089

審查人員：魏鳳鳳

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：1 共 25 頁

(54)名稱

周圍有泵的醋酸生產反應器

PUMP AROUND REACTOR FOR PRODUCTION OF ACETIC ACID

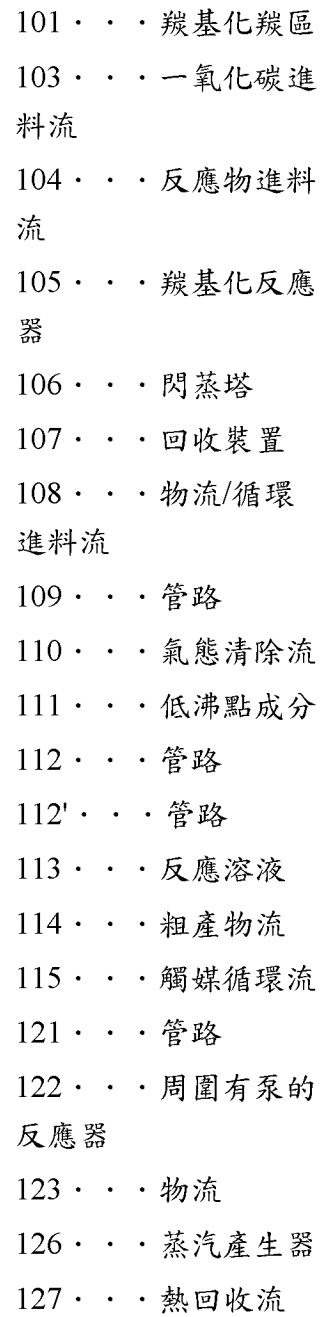
(57)摘要

本發明涉及用於醋酸生產改進的製程。周圍有泵的反應器是用於產生更多的生產蒸汽用之熱量。周圍有泵的反應器接受由羰基化反應器產生的部分反應溶液，並進一步使該部分和一氧化碳和/或反應物進行反應。

The present invention relates to improved processes for the manufacture of acetic acid. A pump around reactor is used to produce additional heat for the production of steam. The pump around reactor receives a portion of the reaction solution produced by the carbonylation reactor and further reacts that portion with additional carbon monoxide and/or reactants.

指定代表圖：

符號簡單說明：



六、發明說明：

優先權主張（相關申請案之參照）

本發明申請案主張優先權基於 2010 年 9 月 24 日提出之美國實用專利申請案號第 12/890,383 號，其整個內容和揭露在此納入參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及改進的醋酸生產方法，特別是，醋酸生產系統的改進，其包括添加側流回收循環和/或一個或多個周圍有側流泵的反應器。

【先前技術】

一種廣泛應用的和成功的醋酸合成商業化製程涉及甲醇與一氧化碳的催化羰基化反應。其中觸媒包含銨和/或鉍和鹵素促進劑，該鹵素促進劑通常為甲基碘。該反應是使一氧化碳不斷地冒泡通過溶解觸媒之液體反應介質。反應介質包含醋酸甲酯、水、醋酸、甲基碘和觸媒。傳統的甲醇羰基化商業化製程描述於美國專利號 3,769,329, 5,001,259, 5,026,908 和 5,144,068，其全部內容及揭露在此納入參考。另一種傳統的甲醇羰基化製程包括 Cativa™製程，其討論於 J.H. Jones, "*The Cativa™ Process for the Manufacture of Acetic Acid*," "製造醋酸的 Cativa™製程": 44 (3) 期, 94-105 頁, (2002 年), 其全部內容及揭露在此納入參考。

來自羰基化反應器的反應溶液中含有未反應的原料以及包含觸媒的反應介質成分。美國專利第 5,672,744 號揭露一種醋酸的生產製程，其中包括在含有銨觸媒、甲基碘、鹽碘、醋酸甲酯和水的反應流體存在下，於羰基化反應器（“第一反應器”）中使甲醇和一氧化碳進行反應，同時不斷地從第一反應器移出反應溶液，並引入閃蒸區，以分離成為蒸發部分和未蒸發部分，其特徵在於第一反應器和閃蒸區之間提供第二反應器。甲醇是在第二反應器以溶解在流體中狀態的一氧化碳進行羰基化，在 150°C 至 250 °C 的滯留時間為 7 到 120 秒，而由第一反應器移出的呈

溶解於反應流體中狀態的一氧化碳可在第二反應器中藉由和第一反應器相同的羰基化轉換成醋酸，而能有效利用和高回收一氧化碳。

羰基化反應放熱，而反應熱必須加以調整，以控制反應溫度。該反應熱通常是隨著反應溶液轉移到閃蒸塔。閃蒸塔在比羰基化反應器較低的壓力下操作，這導致反應溶液的溫度下降。

也可以回收反應熱。美國專利第 6,175,039 號揭露藉由泵周圍流加熱的蒸汽鍋爐從高度放熱製程移除反應熱。來自反應的熱也可轉移到其他系統。美國專利第 6,114,576 號揭露在固體觸媒顆粒存在下生產羧酸的製程，其中在回收羧酸過程中高效率地利用放熱反應之熱量。本製程採用間接熱交換以轉移反應熱到另一物流，而無需額外的熱傳導流體，例如蒸汽。美國專利第 7,465,823 號揭露的製程和系統包含將醋酸生產製程中部分所產生的熱量轉移到醋酸乙烯酯生產和/或純化製程和系統中，以幫助醋酸乙烯酯生產和/或純化。

對此領域之熟悉技藝者即知對於現有的醋酸生產製程需要激勵和改善。本發明提供一些此類的改善。在此提供的文獻全部內容及揭露均可納入參考。

【發明內容】

本發明實施方式涉及用於醋酸生產的改良方法。在一本發明的實施方式提供用於生產醋酸的製程，包括以下步驟：在含反應介質的第一反應器中使一氧化碳和至少一種反應物反應產生反應溶液，其包含至少一種反應物選自包含甲醇、醋酸甲酯、甲酸甲酯、二甲醚及其混合物之群組，以及其中反應介質包含水、醋酸、甲基碘和觸媒，並引入至少部分的反應溶液到第二反應器，以產出第一熱回收流，並將第一熱回收流引入第一反應器。

依據另一實施方式，本發明提供一種生產醋酸的製程，包括以下步驟：在含反應介質的第一反應器中，使一氧化碳與至少一種反應物進行反

應，以產生包含醋酸的反應溶液，其中至少一種反應物選自包含甲醇、醋酸甲酯、甲酸甲酯、二甲醚及其混合物之群組，以及其中反應介質包含水、醋酸、甲基碘和觸媒；引入至少部分的反應溶液到第二反應器，而產出第一熱回收流，並使第一熱回收流通過蒸汽產生器。

在另一實施方式中，提供用於生產醋酸的製程，包括以下步驟：在包含反應介質的第一反應器使一氧化碳與至少一種反應物進行反應，而產生包含醋酸的反應溶液，其中至少有一種反應物選自包含甲醇、醋酸甲酯、甲酸甲酯、二甲醚及其混合物之群組，以及其中反應介質包含水、醋酸、甲基碘和觸媒；分離至少部分的反應溶液形成第一熱回收流；分離至少部分的熱回收流；並引入分離部分的第一熱回收流到第二反應器，以產生的第二熱回收流。

本發明的再一實施方式有關於一種生產醋酸的系統，其包含：供一氧化碳反應的第一反應器，至少一種反應物及包含醋酸中產生的第一反應溶液；分離反應溶液成為多支衍生熱回收流的分離器；以及供一氧化碳、至少一種反應物和反應介質進行反應的第二反應器，以便從至少一熱回收流回收蒸汽和/或熱量，其中至少一種反應物選自包含甲醇、醋酸甲酯、甲酸甲酯、二甲醚及其混合物之群組，以及其中反應介質包含水、醋酸、甲基碘和觸媒。

【發明說明】

詳而言之，本發明涉及用於醋酸生產的改進製程。特別是，本發明提供在周圍有泵的反應器或延伸反應器回收反應熱之製程。周圍有泵的反應器較佳者為位於羧基化反應器的側流，且將來自羧基化反應器的反應溶液饋入周圍有泵的反應器。將一氧化碳和選自包含甲醇、醋酸甲酯、甲酸甲酯、二甲醚和/或它們的混合物之群組的反應物饋入周圍有泵的反應器中。在一實施方式中，周圍有泵的反應器只包含在反應溶液的觸媒，亦即沒有額外的觸媒引入周圍有泵的反應器。周圍有泵的反應器可

以延長羰基化反應，而產生可回收的額外熱量。在一實施方式中，在周圍有泵的反應器之反應物可轉化為醋酸的轉化率比甲醇羰基化反應器的轉化率低，例如低於 80%，低於 50% 或低於 20%。

來自周圍有泵的反應器之產物較佳者為在引入羰基化反應器之前，通過蒸汽產生器而產生蒸汽。在周圍有泵的反應器之反應熱可藉由蒸汽產生器回收。來自周圍有泵的反應器之產物在引入羰基化反應器之前，可通過一個或多個冷卻水熱交換器，例如，管殼式熱交換器，加以冷卻。額外的冷卻水熱交換器也可能會產生蒸汽。在較佳的實施方式中，冷卻水包含可容忍的高級“圈養水”（captive water），其降解（degradation）可以接受，並加熱到大約 150°C 至約 200 °C 的溫度。這種過熱圈養冷卻水可產生蒸汽，在一些實施方式中，通過蒸汽閃蒸減壓容器，或在其他實施方式中，藉由進入另一交換器（例如，熱交換器，其中未產生接觸熱交換蒸汽）。在一些實施方式中，除了羰基化反應器產生醋酸外，周圍有泵的反應器也能產生醋酸。這種額外的醋酸可通過羰基化反應，並加以回收。

除了回收在周圍有泵的反應器之反應熱，本發明某些實施方式中亦在一個或多個周圍有泵的循環系統中回收來自羰基化反應器的反應熱。在周圍有泵的循環系統可包括一個或多個熱交換器。在本發明較佳的實施方式中，周圍有泵的循環系統可用於調節羰基化製程的反應熱。

在某些實施方式中，由於受周圍有泵的反應器所產生的反應熱引起的溫度可能會高於沒有周圍有泵的反應器而由周圍有泵的循環系統反應熱引起的溫度。有利的是，本發明實施方式中可產生量和質提升的蒸汽。較佳者為所產生的蒸汽壓力，亦即蒸汽品質，至少有 4 巴（bars），例如，至少有 5 巴，或至少 6 巴。

本發明可應用於任何甲醇羰基化的製程。可用於本發明實施方式的典型羰基化系統包括在美國專利號 7,223,886、7,005,541、6,657,078、6,339,171、5,731,252、5,144,068、5,026,908、5,001,259、4,994,608 和

美國專利申請案號 2008/0287706、2008/0293966、2009/0107833 所述者，其全部內容及揭露在此納入參考。羰基化系統可包括羰基化區和純化區。任何合適的純化區可配用於本發明的任何實施方式。合適的純化區描述於上面引用的專利，其通常包括輕餾份蒸餾塔，乾燥塔，一座或多座的高錳酸鹽還原化合物（PRC's）去除塔，保護床，排出物洗滌器，和/或重餾份蒸餾塔。

典型的羰基化羰區 101 如第 1A 和 1B 圖所示。羰基化羰區 101 包括一氧化碳進料流 103、反應物進料流 104、羰基化反應器 105，其亦可稱為“第一反應器”，閃蒸塔 106 和回收裝置 107。一氧化碳和至少一種反應物分別以進料流 103 和 104 不斷地饋入羰基化反應器 105。該反應物進料流 104 可提供至少一種反應物選自包含甲醇、醋酸甲酯、甲酸甲酯、二甲醚和/或它們的混合物之群組，饋入反應器 105。在較佳的實施方式中，反應物進料流 104 可供應甲醇和醋酸甲酯。或者，反應物進料流 104 可以連接到一個或多個容器（未顯示），其用於儲存新鮮反應物，以供應羰基化製程。此外，還有連接羰基化反應器 105 的甲基碘儲存容器（未顯示）和/或觸媒容器（未顯示），以供應新鮮甲基碘和觸媒，保持反應所需的條件。在其他實施方式中，提供給羰基化反應器 105 的甲醇或其反應性衍生物可呈來自系統另一位置的洗滌甲醇的形式或作為其他系統的產物或副產物的形式。

一支或多支來自反應區 101 的循環進料流可經由管路 108 饋入反應器 105，而一支或多支來自純化區（未顯示）的循環進料流，可經由管路 109 饋入反應器 105。雖然兩支循環進料流 108 及 109 顯示於第 1A 和 1B 圖，但是有許多支物流是分別饋入反應器 105。正如在此所討論，循環進料流 108 可包含反應介質成分，以及殘留的和/或夾帶的觸媒和醋酸。在一些本發明實施方式中，反應物進料流 104 包含甲醇和/或其反應性衍生物。合適的甲醇反應性衍生物包含醋酸甲酯、二甲醚、甲酸甲酯及其混合物。在一實施方式中，甲醇與甲醇的反應性衍生物之混合物用作

為本發明製程的反應物。較佳為甲醇和/或醋酸甲酯用作為反應物。至少有一些甲醇和/或其反應性衍生物與醋酸產物或溶劑反應，將轉換為，及因此存在為液態反應組成物中的醋酸甲酯。液態反應組成物中的醋酸甲酯濃度範圍較佳者為 0.5 重量%至 70 重量%，例如，從 0.5 重量%至 50 重量%，或從 1 重量%至 35 重量%，該百分率係對液態反應組成物總重量而言。

一氧化碳進料流 103 可以是本質上純淨的或可含有少量雜質，例如二氧化碳、甲烷、氮氣、惰性氣體、水和 C₁ 至 C₄ 石蠟烴。最初在一氧化碳中及在現場 (in-situ) 藉由水煤氣變換反應產生的氫氣較佳為保持在較低的濃度 (如低於 1 巴的分壓或低於 0.5 巴的分壓)，因為它的存在會導致氫化產物的形成。而在反應中一氧化碳分壓範圍從 1 到 70 巴，例如，從 1 巴至 35 巴，或從 1 巴至 15 巴。

在一實施方式中，在均相催化反應系統以羰基化反應器 105 使甲醇與一氧化碳反應，該系統包含反應溶劑、甲醇和/或其反應性衍生物、元素週期表 VIII 族觸媒、至少有限濃度的水，及可選擇性的碘化鹽。

合適的 VIII 族觸媒包括銨觸媒和/或銨觸媒。當在使用銨觸媒時，銨觸媒可以依照任何合適的形式添加，使得銨在觸媒溶液中成為平衡混合物，其包含[Rh(CO)₂I₂]-陰離子，如文獻上所熟知。可選擇性地保持在這裡所描述的製程反應混合物中之碘化鹽呈鹼金屬或鹼土金屬、季銨、磷鹽 (phosphonium salt) 或它們的混合物之可溶性鹽的形式。在某些實施方式中，觸媒輔促進劑 (catalyst co-promoter) 係碘化銨、醋酸銨、或其混合物。鹽輔促進劑 (salt co-promoter) 可以以會形成碘化鹽之非碘化鹽的形式來添加。可直接引入碘化鹽觸媒安定劑到反應系統。或者，碘化鹽可在現場產生，那是因為在反應系統操作條件下，廣泛的非碘化鹽前體將與反應介質中的甲基碘或氫碘酸反應，生成相應的輔促進劑碘化鹽安定劑。如需有關銨催化和碘化鹽細節，請參閱美國專利號

5,001,259、5,026,908、5,144,068 和 7,005,541，其全部內容及揭露在此納入參考。

使用銱觸媒時，銱觸媒包括可溶解於液態反應組成物的任何化合物。銱觸媒可按照可溶於液態反應組成物的任何可溶之形式或可轉換為可溶之形式添加到液態反應組成物中，供羰基化反應。可加入液態反應組成物的適當之含銱化合物例子包括： IrCl_3 、 IrI_3 、 IrBr_3 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]^- \text{H}^+$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、銱金屬、 Ir_2O_3 、 $\text{Ir}(\text{乙醯醋酸})(\text{CO})_2$ 、 $\text{Ir}(\text{乙醯醋酸})_3$ 、醋酸銱、 $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ 、及六氯銱酸 H_2IrCl_6 。通常採用例如醋酸鹽、草酸鹽和乙醯醋酸鹽之銱的無氯絡合物為起始原料。液態反應組成物中銱觸媒的濃度可以在 100 至 6,000 重量 ppm 的範圍。利用銱觸媒進行甲醇的羰基化是眾所周知的，而一般是記載於美國專利號 5,942,460、5,932,764、5,883,295、5,877,348、5,877,347 和 5,696,284，其全部內容在此納入參考。

鹵素輔觸媒/促進劑一般是配用 VIII 族金屬觸媒成分。甲基碘是一種較佳的鹵素促進劑。較佳者為鹵素促進劑在液態反應組成物中的濃度範圍為 1 重量%至 50 重量%，尤佳者為 2 重量%至 30 重量%。

烷基鹵化物促進劑可結合鹽安定劑/輔促進劑化合物，其可包含 IA 族或 IIA 族、季銨、磷鹽或其混合物。尤佳者為碘化物或醋酸鹽，例如碘化鋰或醋酸鋰。

其他促進劑和輔促進劑可以用來作為本發明催化系統的一部分，例如描述於美國專利第 5,877,348 號，其全部內容在此納入參考。合適的促進劑選自鈦、鐵、鎢、銻、鋅、鎘、銻、鎳、汞、鎳、鉑、鈳、鈦、銅、鋁、錫、鎘，且尤佳為選自鈦和鐵。具體的輔促進劑描述於美國專利第 6,627,770 號，其全部內容在此納入參考。

促進劑用量可為有效量高至其在液態反應組成物和/或從醋酸回收階段回收到羰基化反應器的任何液體製程流中的溶解度限制量。使用時，在液態反應組成物中促進劑對金屬觸媒的適當摩爾比為 0.5 : 1 至 15 : 1，較佳者為 2 : 1 至 10 : 1，尤佳為 2 : 1 至 7.5 : 1。合適的促進劑濃度為 400 至 5,000 重量 ppm。

水可在液態反應組成物中現場形成，例如，通過反應物甲醇和醋酸產物之間的酯化反應而形成之。在一些實施方式中，水可以單獨地引入，或和來自液態反應組成物中其他成分一起引入羰基化反應器 105。水可以從反應器移出的反應組成物中其他成分分離之，和可以按照控制量回收之，以保持液態反應組成物中所需的水濃度。較佳為在液態反應組成物中水濃度保持在從 0.1 重量%至 16 重量%的範圍，例如從 1 重量%至 14 重量%時，或從 1 重量%至 10 重量%，該百分率係對反應組成物總重量而言。

根據本發明較佳的羰基化製程，藉由維持在反應介質中所欲獲得的羧酸和醇的酯，且額外的碘離子超過存在為碘化氫之碘離子，則即使在低水濃度下，亦能獲得所欲的反應速率。較佳的酯其例子是醋酸甲酯。額外的碘離子較佳是碘化鹽，較佳者為碘化鋰。如美國專利第 5,001,259 號所描述的，目前已經發現在低水濃度下，醋酸甲酯和碘化鋰作為促進劑，其中只有當這些成分相對高濃度的存在時可作為促進劑，而且當這兩成分同時存在時，促進效果高。碘離子含量的絕對濃度不會限制本發明的實用性。

如第 1A 和 1B 圖所示，羰基化反應器 105 較佳者為攪拌槽（例如，連續攪拌槽反應器（CSTR），或鼓泡塔型容器，其可具有或不具有攪拌器（攪拌器不顯示），而其內的反應介質較佳為自動維持在預定的液位。在正常操作中可實質上保持預定的液位不變。可不斷地引入甲醇、一氧化碳、和足夠的水於羰基化反應器 105 中，以便在反應介質中保持至少有限濃度的水。使一氧化碳進料 103 引入的速度足以維持所需的總

反應器壓力。可藉由周圍有泵的反應器和/或周圍有泵的循環系統控制羰基化反應器 105 的溫度，如在第 1A 和 1B 圖中的實施方式所示。

醋酸典型地藉由液相反應在約 160 °C 至 220°C 的溫度和約 20 巴至約 50 巴的壓力下製造。在一些實施方式中，羰基化反應器 105 是在約 150 °C 至約 250 °C，例如，從 155 °C 至 235 °C，或從 160 °C 至 220°C 的溫度下操作。本發明的某些實施方式係有關於醋酸的合成方法，其中羰基反應溫度是在升溫至約 190°C 以上進行。典型羰基化反應溫度為約 190 °C 至約 225°C，包括約 200 °C 至約 220°C。反應溫度的升高可幫助反應器的觸媒濃度降低和提高生產速率。羰基化反應的壓力較佳為 10 巴至 200 巴，尤佳為 10 巴至 100 巴，且最佳為 15 巴至 50 巴。

在一典型的羰基化製程中，較佳為一氧化碳通過分配器不斷地引入羰基化反應器，並刻意地引入攪拌器的下方，該攪拌器是用來攪拌反應器中的內容物。氣態進料較佳者為藉由攪拌器徹底分散通過反應液。在本發明較佳的實施方式中，氣體/蒸氣清除流 110 是由羰基化反應器 105 排出，以至少防止氣態副產物、惰性氣體的累積，和在既定的總反應器壓力下維持一定的一氧化碳分壓。可控制羰基化反應器 105 的溫度和一氧化碳進料的速度，以便足夠維持所需的總反應器壓力。在回收裝置 107 中氣體清除流 110 可與醋酸和/或甲醇洗滌 (scrubbed)，以回收低沸點成分。在一些實施方式中，氣體清除流 110 可加以冷凝並饋入回收裝置 107，其中低沸點成分可返回到反應器 105 的頂部。低沸點成分 111 可包含醋酸甲酯和/或甲基碘。氣體清除流 110 中一氧化碳可在管路 112 中清除或通過管路 112' 饋入閃蒸塔 106，以提高銻的穩定性。

由羰基化反應器 105 取出羰基化產物，其速率足以維持穩定的反應器液位，和通過反應溶液 113 輸送到閃蒸塔 106。反應溶液 113 較佳者為一種液體流。一般情況下，當反應溶液 113 從羰基化反應器 105 移出時，反應溶液溫度可從約 150 °C 至約 250°C。在閃蒸塔 106 中，至少部分羰基化產物在閃蒸步驟分離，以獲得包含醋酸的粗產物流 114，及包含具

有觸媒溶液的觸媒循環流 115，其較佳為經由物流 109 回收到羰基化反應器。該含觸媒溶液主要包含醋酸、鉍觸媒和碘化鹽，以及少量的醋酸甲酯、甲基碘和水，如上所述。在某些實施方式中，粗產物流 114 轉移到純化區（未顯示），以回收醋酸。來自純化區的一支或多支循環流可經由管路 109 返回到羰基化反應器 105。

在第 1A 和 1B 圖中，反應溶液 113 的一部分經由管路 121 移出，和導向到周圍有泵的反應器 122，該反應器亦稱為“第二反應器”。移出的反應溶液 113 之流量，或“移出速率”，係生產速率的函數，且可能會有所不同。在某些實施方式中，基於反應器的液位控制移出速率。在一些實施方式中，經由管路 121 引入到周圍有泵的反應器 122 之反應溶液 113 的移出量可從 20% 至 100%。在羰基化反應器 105 啟動時，較佳者為約 100% 的反應溶液可導向周圍有泵的反應器 122，和返回反應器 105。採用周圍有泵的反應器 122（通過熱交換器）加熱（使用蒸汽）反應溶液。在一些啟動實施方式中，藉由周圍有泵的反應器 122 注入(injected)少量一氧化碳(CO)（例如，一部分物流 123 係 CO）。然而，在啟動時，周圍有泵的反應器 122 並不積極注入甲醇或醋酸甲酯。根據設計速率，於穩定狀態下，較佳者為低於 50% 的反應溶液 113 可導向周圍有泵的反應器 122（亦即，周圍有泵的反應器循環系統）。在某些實施方式中，低於 25%，例如低於 20% 的反應溶液 113 可引入周圍有泵的反應器 122。然而，引入較小的量會減少可能產生的蒸汽量。在其他實施方式中，醋酸生產系統的設計可以包含兩個或多個周圍有泵的反應器循環系統。例如，約有 70% 反應溶液 113 可導向(directed to)兩個周圍有泵的反應器循環系統，其中每個周圍有泵的反應器循環系統接受約一半的反應溶液 113。

周圍有泵的反應器 122 可為管子反應器、管式反應器、流化床，或連續式攪拌槽反應器(CSTR)。在較佳的實施方式中，周圍有泵的反應器 122 是一種直徑恆定的管式反應器。該反應器的外殼可以由文獻上已知

的任何合適材料所構成，例如，例如 HASTELLOY™ B-3™ 合金（Haynes International）或鋁合金，例如 Zirc™ 702 合金（United Titanium Inc.）。按照本發明不同的實施方式中，周圍有泵的反應器 122 可以包含混合加強器，例如，擋板、填料、分配器、文丘里管（venturis）及多通路管道。

在管路 121 的部分反應溶液 113 可為等分部分（aliquot portion），並可包含一種或多種觸媒、溶解的一氧化碳、一種或多種反應物、水和鹵素促進劑。來自羰基化反應器 105 的殘留觸媒較佳為催化在周圍有泵的反應器 122 的反應。除了在管路 121 的部分反應溶液外，部分的一氧化碳進料流 103 可通過管路 123 饋入周圍有泵的反應器 122。在一些實施方式中，管路 123 的一氧化碳可依照控制量-約為 0.1% 至約 10%，而尤佳約為 0.5% 至 5%，饋入羰基化反應器 105，該百分率係對一氧化碳總饋入量而言。

一部分的反應物進料流 104 亦可經由管路 124 饋入周圍有泵的反應器 122。在本發明的一某些實施方式中，饋入周圍有泵的反應器 122 之部分 121 的甲醇百分率取決於甲醇變化為醋酸的轉化率。在一實施方式中，經由管路 124 饋入周圍有泵的反應器 122 之反應物百分率從 0.1% 至 10%，例從 0.2% 至 5%，或從 0.25% 至 2.5%，該百分率係對反應物全部重量而言。在較佳的實施方式中，其他反應物可經由管路 124 饋入周圍有泵的反應器 122。在一實施方式中，將甲醇泵饋入周圍有泵的反應器 122 作為反應物。以控制的方式，將約 0.1% 至 10%，尤佳為約 0.5% 至 5% 之管路 124 的反應物輸送到周圍有泵的反應器 122，該百分率係對輸送到羰基化反應器 105 的反應物總重量而言。在饋入周圍有泵的反應器 122 之前，管路 124 的反應物可加以預熱。

在一實施方式中，饋入周圍有泵的反應器 122 之反應物可由一個或多個排出物洗滌器（vent scrubbers）提供。排出物洗滌器可以使用甲醇以便

從排出物去除例如甲基碘的低沸點成分。如果沒有被理論約束所限制的話，額外的甲基碘可促進周圍有泵的反應器 122 內之反應。

進料包含周圍有泵的反應器之管路 121、123 及 124 中之原料，其滯留時間從 0.2 秒至 120 秒，例如，1 秒至 90 秒或 10 秒至 60 秒。如在此所使用，周圍有泵的反應器之“滯留時間”是指進料從蒸汽產生器 126 經由通道注入周圍有泵的反應器之時間跨度。應該了解的是，周圍有泵的反應器之反應可繼續製作產物，引入羧基化反應器 105。

在較佳的實施方式中，周圍有泵的反應器 122 係在較高於羧基化反應器的溫度下操作。在一實施方式中，周圍有泵的反應器 122 係在較高於羧基化反應器 105 至少 5°C ，尤佳為至少 10°C 的溫度下操作。在某些實施方式中，周圍有泵的反應器 122 係在約 150°C 至約 250°C ，例如，從 155°C 至 235°C ，或從 160°C 至 225°C 的溫度下操作。在進一步的發明實施方式中，周圍有泵的反應器 122 係在約 15 大氣壓至約 50 大氣壓的絕對壓力下操作。

在周圍有泵的反應器 122 的反應是放熱反應。從生成氣態一氧化碳、液態甲醇、和液態醋酸的標準熱計算，周圍有泵的反應器 122 的反應放熱取決於所生產的醋酸量和設計速率。在周圍有泵的反應器 122 的反應熱所產生的溫度可降低，因此，熱量可藉由蒸汽產生器 126 回收。蒸汽產生器 126 可直接耦合或和周圍有泵的反應器 122 緊密地耦合，以便可以有效地回收反應熱。在一些實施方式中，周圍有泵的反應器 122 可包含反應器區和蒸汽產生器區。蒸汽產生器 126 產生蒸汽，其可用於驅動羧基化製程中的其他系統或其他單元，例如化學品單元，例如，酸酐生產單元和/或酯單元。由蒸汽產生器 126 移出的熱回收流 127 溫度低，但不低於羧基化反應之溫度（例如，從 160°C 至 190°C ）。在一些實施方式中，在周圍有泵的反應器 122 的反應可繼續通過蒸汽產生器 126。在較佳的實施方式中，蒸汽量的範圍可以從 3 到 30 噸/小時，蒸汽的品質量的範圍可以從 4 到 13 巴（計示）。由蒸汽產生器 126 產生的蒸汽

量可能會有所不同，端賴於周圍有泵的反應器 122 的流量，和從周圍有泵的反應器 122 並通過蒸汽產生器 126 的放熱反應溫度的淨變化，和所生成蒸汽的壓力質量。熱回收流 127 可引入羰基化反應器 105 的上半部分，且較佳為引入於反應溶液 113 移出點的上部。熱回收流 127 可包含一項或多項的醋酸、甲基碘、醋酸甲酯、未反應甲醇、水、一氧化碳和殘留的觸媒。在一實施方式中，熱回收流 127 可包含醋酸，其濃度大於饋入周圍有泵的反應器 122 的管路 121 中的醋酸濃度。

雖然沒有顯示，但是熱回收流 127 可通過一個或多個熱交換器，如此，例如，冷卻水熱交換器。較佳為，這些熱交換器可控制反應器 105 的反應熱。在一些實施方式中，這些額外的熱交換器產生一些量的蒸汽。

第 1B 圖是本發明另一實施方式的示意圖。如第 1B 圖所示，在管路 130 移出部分的反應溶液。如上面關於第 1A 圖所述，移出的反應溶液 113 量會有所不同。管路 131 的子部分 (subportion) 可從管路 130 取出，並通過熱交換器 132 在循環系統中泵送，和經由熱回收流 133 返回到羰基化反應器 105。雖然第 1B 圖顯示一個循環系統，但是可以有每一個或多個具有熱交換器之循環系統。在一實施方式中，子部分 131 在約 160 °C 至約 250 °C (例如，從 160 °C 至 235 °C，或從 160 °C 至 220 °C) 進入熱交換器，和排出熱交換器 132 作為熱回收流 133，其溫度低於羰基化反應的溫度 (例如，低於約 155 °C，或 30 °C 至 150 °C)。

熱交換器 132 較佳者為控制羰基化反應器 105 的反應熱。較佳為熱交換器 132 是一種冷卻水熱交換器，其提供修剪冷卻 (trim cooling)，以移除羰基化反應器 105 的反應熱。此外，熱交換器 132 也可產生蒸汽。在其他實施方式中，在啟動時，熱交換器 132 可用於提供熱量給羰基化反應器 105。熱回收流 133 可引入羰基化反應器 105 的頂部，並較佳為引入於反應溶液 113 移出點的上部。雖然如第 1B 圖所顯示，只取出一部分的反應溶液 (即子部分 131)，但是亦可取出多部分的反應溶液，並分別提供到周圍有泵的反應器 122 和熱交換器 132。

在管路 134 中另一子部分可饋入到周圍有泵的反應器 122，如上所述和顯示於第 1B 圖。子部分 131 和子部分 134 之間流量比從 10:1 至 1:10，例如，從 5:1 至 1:5，或 2:1 至 1:2。這個比例可能會有所不同，取決於控制羰基化反應器 105 反應熱的需要與通過蒸汽產生器 126 產生額外蒸汽的需要。雖然沒有顯示在第 1B 圖，但是在一些本發明實施方式中，一個或多個閥門、調節器或泵可以用來控制在子部分 130 和子部分 134 之間管路 130 中的液體流量。這可允許更大的流量通過周圍有泵的反應器 122，必要時，以便轉移更多的熱量回收至循環系統。雖然沒有顯示在第 1A 或 1B 圖，在一些發明實施方式中，於泵圍繞的諸循環系統之手動和自動隔離閥結合，允許一循環系統的獨立的隔離（例如，用於維修），而其他循環系統和羰基化反應器 105 仍保持運作。此外，在本發明的各種實施方式中，一個或多個其他熱交換器或冷卻器可存在於整個系統的位置中（例如，一個或多個附加冷卻器可放置於循環進料流 108）。

來自周圍有泵的反應器 122 之熱回收流 127 中醋酸相對量係滯留時間的函數。在一本發明實施方式中，來自周圍有泵的反應器 122 之熱回收流 127 中醋酸相對量可大於熱回收流 133 中之醋酸至少有 0.5%，尤佳者為至少有 2.5% 或更多。就範圍而言，在熱回收流 127 的醋酸相對量有 1% 至 10% 大於熱回收流 133 中之醋酸。

例如在泵圍繞的循環系統的滯留時間、測量的溫度、流量和/或在控制原料流量下所測量的壓力等參數可加以優化以達所欲的結構狀態。在一些本發明實施方式中，第二反應器位於熱蒸汽產生器（熱交換器）的上游。和經由容積平均反應器溫度而得的蒸汽比較起來，此配置會產生劃分較高級（壓力）的蒸汽和/或在泵圍繞的循環系統中從一個或多個熱交換器（蒸汽產生器）經由熱量回收階段而得的蒸汽量更多。

為了簡明起見，不是所有使甲醇進行羰基化成為醋酸的實際執行特徵均描寫於本說明書。對所屬技術領域熟悉技藝者即知在任何實際實施方式

的發展中，許多特定執行的決定必須達到具體目標，例如必須配合系統相關的和業務相關的限制，該限制將從一實施方式到另一實施方式有所變化。此外，要認識到這樣開發的努力可能是複雜和費時的，但對所屬技術領域中具有通常知識且瞭解本揭露優點者將仍然只是例行工作。

【實施方式】

為了更有效地理解在此揭露的發明，提供非限制範圍的實施例如下。下面的實施例描述發明各種實施方式。

實施例 1

使用模擬模式，藉由流入周圍有泵的反應器之甲醇量測定在周圍有泵的反應器的反應熱。表 1 顯示流入周圍有泵的反應器之甲醇增加重量%（來自羰基化反應器的反應溶液部分）、周圍有泵的反應器流出液溫度之上升以及溫度的整體變化（ ΔT ）。在甲醇饋入泵周圍的溶液之注入點就引起此溫度之上升。如在實施例 1 和 2 使用，“溫度的變化”一詞不是僅限於溫度變化，而是一種相當能量添加到泵周圍物流成為的顯熱之表達。

表 1：

周圍有泵的反應器之 ΔT (°C) 潛在增長		
試驗	加入甲醇之重量%	反應之 ΔT (°C) 當量
1	0.25	3.9
2	0.33	5.2
3	0.5	7.8
4	0.67	10.4
5	1.0	15.6
6	1.3	20.8
7	2.0	31.3

如前面表 1 所示，若流入周圍有泵的反應器總流量的 0.33% 係甲醇，則由於加入顯熱能量相當量，溫度變化為約 5°C。

實施例 2

使用模擬模式，基於 7.5 仟克/厘米² (計示) 蒸汽品質標準，在周圍有泵的反應器之放熱反應顯示獲得蒸汽的淨增加。隨著升溫的變化，且通過熱交換器的反應器流出液的增加，由此產生的蒸汽量也增加。採取通過周圍有泵的反應器之總流量為 800、600 和 400 噸/小時 (TPH)，進行不同的模擬試驗。

表 2：
7.5 仟克/厘米² (計示) 蒸汽之淨增加
(噸/小時)

ΔT (°C) (新增的顯熱相當量)	800 噸/小時	600 噸/小時	400 噸/小時
5	2.8	2.3	1.7
10	5.5	4.6	3.3
15	8.3	6.9	5.0
20	11.1	9.2	6.7
25	13.8	11.5	8.4
30	16.6	13.8	10.0

如表 2 所示，基於相同熱交換面積，以總流量 (例如，800 噸/小時，600 噸/小時或 400 噸/小時) 決定蒸汽生產的淨增加量。隨著溫度的變化不斷地增加，會有蒸汽的淨產量繼續增加。這是反應滯留時間以及蒸汽產生器 126 的物理尺寸 (面積) 對熱交換器 132 的一種函數。

雖然本發明已詳細描述，但在本發明精義和範圍內之各種修改對此領域之熟悉技藝者而言係顯而易見。此外，還應該認識到本發明層面和各實

施方式的部分和以下各種特色和/或所附申請專利範圍，是可以合併或互換全部或部分。再者，那些知悉普通的技術文獻者都明白前面描述只是舉例說明，不是為了限制本發明保護範圍。

【圖式簡單說明】

參考以下所附的各種圖式，更可以完全地理解本發明各種實施方式的詳細說明，其中相同之數字係指相同的元件。

第 1A 圖顯示按照本發明一實施方式之具有周圍有泵的反應器之醋酸生產流程圖。

第 1B 圖顯示按照本發明一實施方式之具有來自反應溶液的周圍有泵的循環系統和周圍有泵的反應器之醋酸生產流程圖。

【主要元件符號說明】

代號	說明
101	羰基化羰區
103	一氧化碳進料流
104	反應物進料流
105	羰基化反應器
106	閃蒸塔
107	回收裝置
108	物流/循環進料流
109	管路
110	氣態清除流
111	低沸點成分

代號	說明
112	管路
112'	管路
113	反應溶液
114	粗產物流
115	觸媒循環流
121	管路
122	周圍有泵的反應器
123	物流
126	蒸汽產生器
127	熱回收流
130	管路
131	管路/子部分
132	熱交換器
133	熱回收流
134	管路/子部分

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 100133111

※ 申請日： 100. 9. 15

※IPC分類： C07C51/12 (2006.01)
S3/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

周圍有泵的醋酸生產反應器

PUMP AROUND REACTOR FOR PRODUCTION OF ACETIC ACID

二、中文發明摘要：

本發明涉及用於醋酸生產改進的製程。周圍有泵的反應器是用於產生更多的生產蒸汽用之熱量。周圍有泵的反應器接受由羰基化反應器產生的部分反應溶液，並進一步使該部分和一氧化碳和/或反應物進行反應。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to improved processes for the manufacture of acetic acid. A pump around reactor is used to produce additional heat for the production of steam. The pump around reactor receives a portion of the reaction solution produced by the carbonylation reactor and further reacts that portion with additional carbon monoxide and/or reactants.

四、指定代表圖：

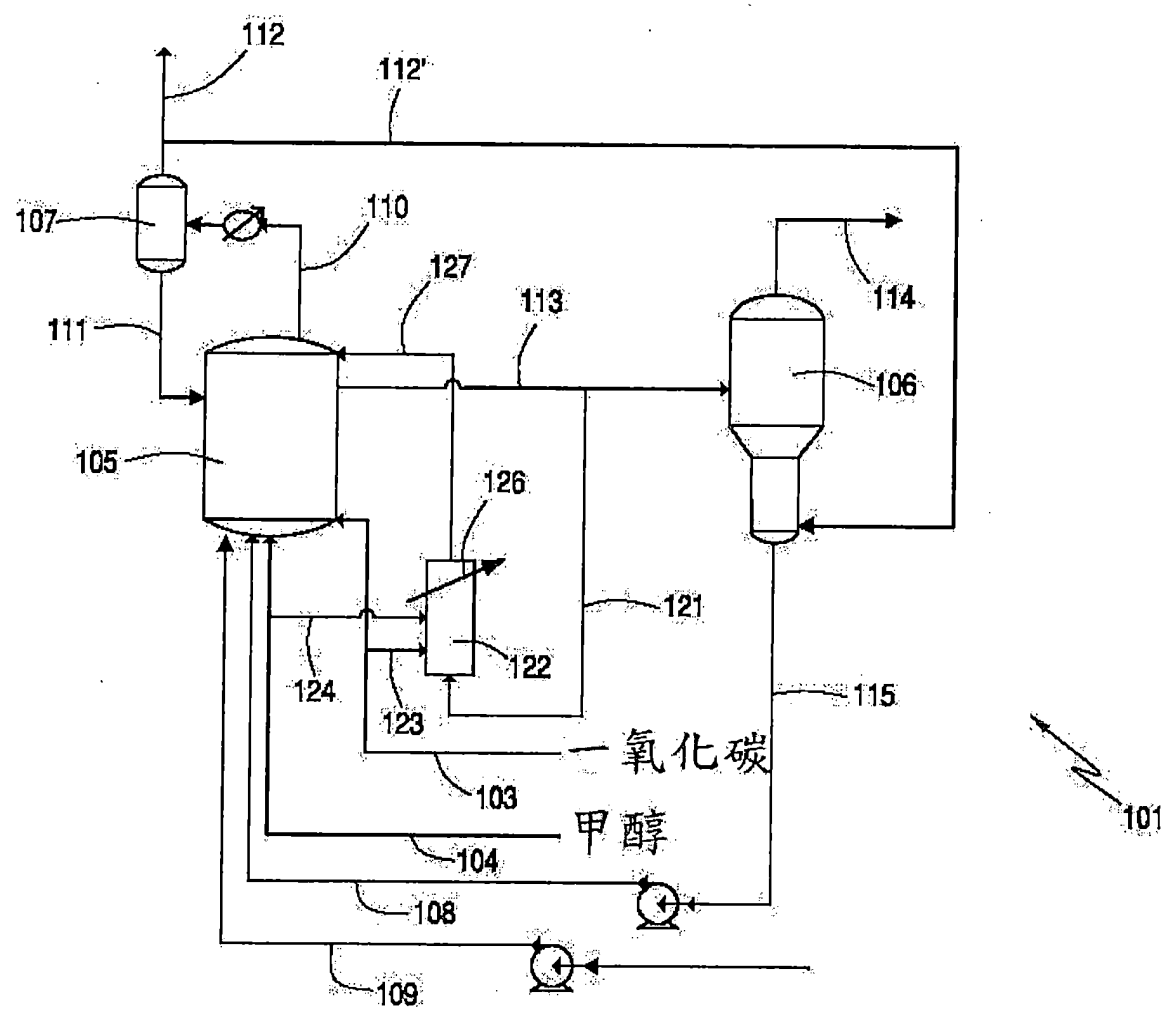
(一)本案指定代表圖為：第(1A)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

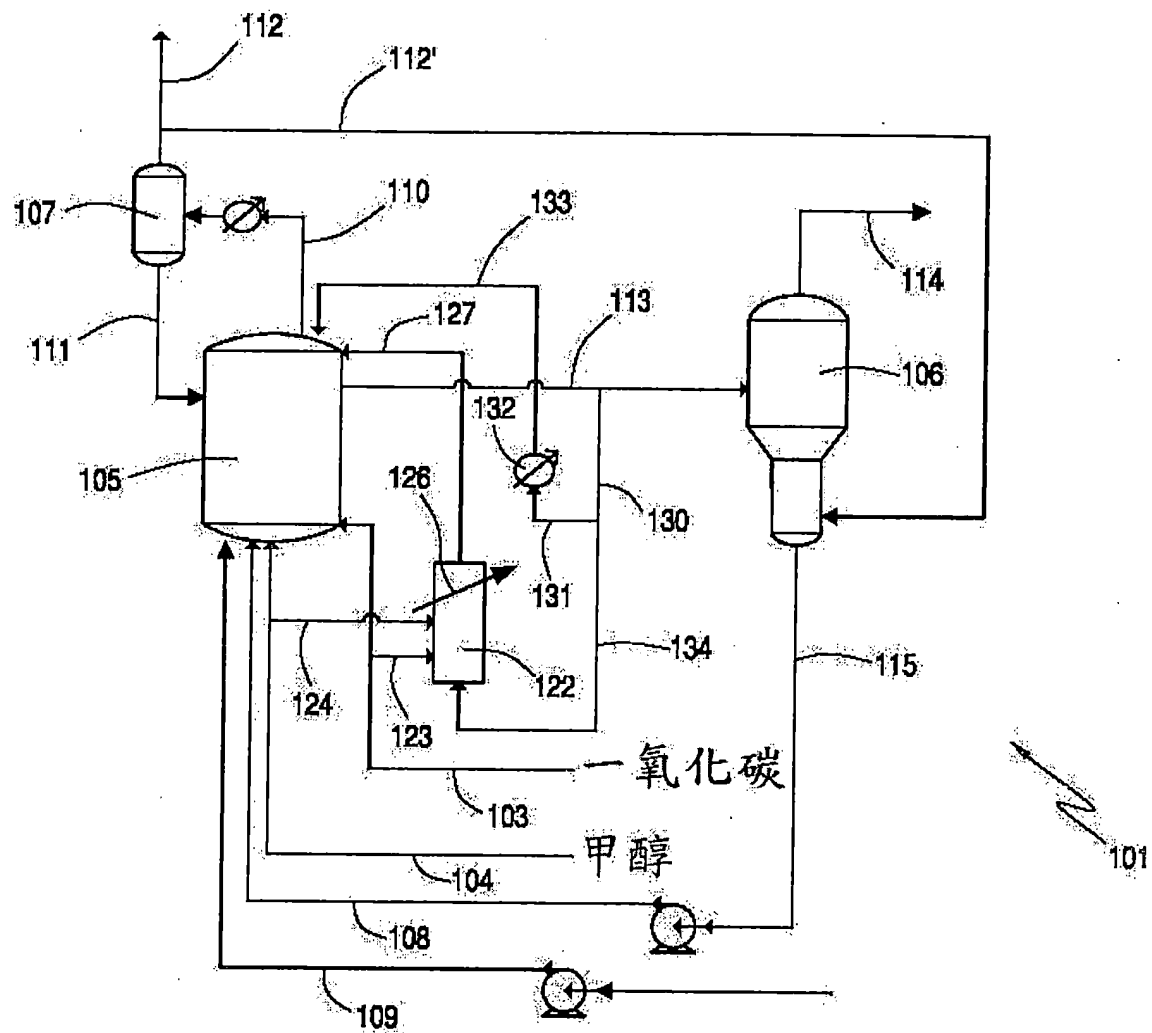
代號	說明
101	羰基化羰區

八、圖式：

第 1A 圖



第 1B 圖



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100133111

※申請日：100. 9. 15

※IPC分類：C07C51/12 (2006.01)
S3/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

周圍有泵的醋酸生產反應器

PUMP AROUND REACTOR FOR PRODUCTION OF ACETIC ACID

二、中文發明摘要：

本發明涉及用於醋酸生產改進的製程。周圍有泵的反應器是用於產生更多的生產蒸汽用之熱量。周圍有泵的反應器接受由羰基化反應器產生的部分反應溶液，並進一步使該部分和一氧化碳和/或反應物進行反應。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to improved processes for the manufacture of acetic acid. A pump around reactor is used to produce additional heat for the production of steam. The pump around reactor receives a portion of the reaction solution produced by the carbonylation reactor and further reacts that portion with additional carbon monoxide and/or reactants.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1A)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

代號	說明
101	羰基化羰區

代號	說明
103	一氧化碳進料流
104	反應物進料流
105	羰基化反應器
106	閃蒸塔
107	回收裝置
108	物流/循環進料流
109	管路
110	氣態清除流
111	低沸點成分
112	管路
112'	管路
113	反應溶液
114	粗產物流
115	觸媒循環流
121	管路
122	周圍有泵的反應器
123	物流
126	蒸汽產生器
127	熱回收流

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。

七、申請專利範圍：

1. 一種用於生產醋酸的製程，包含以下步驟：
在包含反應介質的第一反應器中使一氧化碳與至少一種反應物反應，而產生包含醋酸的反應溶液，
其中至少有一種反應物是選自包含甲醇、醋酸甲酯、甲酸甲酯、二甲醚及其混合物之群組，和
其中反應介質包含水、醋酸、甲基碘和觸媒；
引入至少一部分反應溶液到第二反應器，並從第二反應器回收熱量，以產生第一熱回收流；及
將第一熱回收流引入第一反應器。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，還包含以下步驟：使第一熱回收流通過蒸汽產生器。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之製程，還包含以下步驟：
分離一部分的反應溶液；
將已分離的部分引入熱交換器，以產生第二熱回收流；及
將第二熱回收流引入第一反應器。
4. 一種用於生產醋酸的製程，包含以下步驟：
在包含反應介質的第一反應器中使一氧化碳與至少一種反應物反應，而產生包含醋酸的反應溶液
其中至少有一種反應物是選自包含甲醇、醋酸甲酯、甲酸甲酯、二甲醚及其混合物之群組，和
其中反應介質包含水、醋酸、甲基碘和觸媒；
分離至少一部分的反應溶液而形成第一熱回收流；
分離至少一部分的第一熱回收流；
將已分離的部分第一熱回收流引入第二反應器，和從第二反應器回收熱量以產生第二熱回收流；及
將第二熱回收流引入第一反應器。
5. 如申請專利範圍第 1 或 4 項所述之製程，其中第二反應器的類型是選自包含管子反應器、管式反應器、連續攪拌槽反應器及流化床反應器之群組。

6. 如申請專利範圍第 1 或 4 項所述之製程，其中將 20% 至 100% 的反應溶液引入第二反應器。
7. 如申請專利範圍第 1 或 4 項所述之製程，其中第二反應器係在高於第一反應器的溫度下操作。
8. 如申請專利範圍第 1 或 4 項所述之製程，其中至少有一部分反應溶液在第二反應器的滯留時間從 0.2 秒到 120 秒。
9. 如申請專利範圍第 1 或 4 項所述之製程，還包含以下步驟：將一氧化碳饋入第二反應器，其量為饋入第一反應器的一氧化碳總量的 0.1% 至 10%。
10. 如申請專利範圍第 1 或 4 項所述之製程，還包括以下步驟：將至少一反應物饋入第二反應器，其量為饋入第一反應器的反應物總量的 0.1% 至 10%。
11. 如申請專利範圍第 1 或 4 項所述之製程，其中第一熱回收流包含醋酸、醋酸甲酯、甲醇、水、甲基碘、碘化鹽或其混合物。
12. 如申請專利範圍第 1 或 4 項所述之製程，其中來自第一反應器的剩餘觸媒催化第二反應器中的反應。
13. 一種用於生產醋酸的系統，包含：
供一氧化碳、至少一種反應物和反應介質進行反應，以產生包含醋酸的第一反應溶液的第一反應器；
用於分離第一反應溶液成為多支衍生的熱回收流之分離器；及
供一氧化碳、至少一種反應物和反應介質反應，以產生包含醋酸的
第二反應溶液，和從第二反應器以產生第二熱回收流；及
將第二熱回收流引入第一反應器。
其中該至少一種反應物係選自包含甲醇、醋酸甲酯、甲酸甲酯、二甲醚及其混合物之群組，及
其中，該反應介質包含水、醋酸、甲基碘和觸媒。