

申請日期	P0.3.28
案 號	P0107402
類 別	C07C51/p

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	控制醋酸生產之方法
	英 文	"PROCESS CONTROL FOR ACETIC ACID MANUFACTURE"
二、發明 人	姓 名	1.諾爾 豪利納 NOEL HALLINAN 2.詹姆斯 A. 海尼坎波 JAMES A. HINNENKAMP 3.賈文 史利 JAVAN SHELLY
	國 籍	1.愛爾蘭 2.3.美國
三、申請人	住、居所	1.美國俄亥俄州辛辛那提市泰瑞斯大道393號 2.美國俄亥俄州辛辛那提市艾倫巷4326號 3.美國俄亥俄州辛辛那提市倫敦瑞吉大道10417號
	姓 名 (名稱)	美商迷連寧石油化學公司 MILLENNIUM PETROCHEMICALS INC.
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國俄亥俄州辛辛那提市北湖路11500號
三、申請人	代 表 人 姓 名	彼得·皮·漢尼克 PETER P. HANIK

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國	2000年7月6日	09/611,067	☒ 有 ☐ 無主張優先權
美國	2000年9月29日	09/672,893	☒ 有 ☐ 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

相關申請案參考

本案為美國專利申請案序列號第09/611,067號(歸檔於2000年7月6日,標題為"製造及製程控制方法")之部分接續,後者又為美國專利申請案序列號第09/216,330號(現為美國專利第6,103,934號)(歸檔於1998年12月18日、標題為"製造及製程控制方法")之部分接續。

發明範疇

本發明係關於在製造和提純醋酸中改良製程控制之方法以及利用該製程控制改良製造醋酸之方法。

發明背景

製造醋酸之普通方法包括連續使甲醇和一氧化碳在經攪拌反應器中反應。該反應混合物包含自第9族(確切為銦或銻)之可溶性觸媒和加速反應速率之碘甲烷/碘化氫促進劑。醋酸製程中發生的兩種基本反應包括,甲醇與一氧化碳生成醋酸之羰基化反應以及自一氧化碳和水生成二氧化碳和氫之水煤氣轉換反應。自水煤氣轉換反應產生氫進一步導致在反應器溶液中生成丙酸雜質。

反應器中存在包含液態醋酸反應組分之複雜依賴性平衡網絡。此等平衡即使輕微改變亦可能對反應器中觸媒穩定性和活度誘發重大不利影響。此等變化可能最終導致進入實施甲醇羰基化工藝之醋酸製造設備提純區域之液體流發生組分變化。

用流線紅外分析控制反應器液體組合物項描述於美國專利第6,103,934號(標題為"製造及製程控制方法")和美圖

五、發明說明(2)

專利申請案序列號第09/611,067號(歸檔於2000年7月6日標題為"製造及製程控制方法"),各專利均全部以參考方式併於本文。實時分析反應器溶液允許經製程控制周路進行瞬時調節、以達到最佳反應器效能。在製造和提純醋酸之製程中,當然有必要自醋酸產物移除其它組分,如必要,尚需將此等其它組分經再循環周路返回至反應器或其它製程部分。此等提純/再循環物流之組合物部分為反應器組合物/性能之官能,部分為再循環/提純塔性能之官能。

因此,需要由流線紅外分析對醋酸反應系統(如製造設備)之提純和再循環區域實施製程控制。

發明概要

本發明提供一種實時製程控制反應系統中組分濃度以自甲醇羰基化作用製造醋酸之方法。為此目的及根據本發明,自反應器下流塔和/或輸送管線收集反應系統溶液試樣,藉紅外分析儀檢測試樣中一種或多種組分之濃度。用濃度檢測結果在製程中進行調節。回應下流檢測在反應系統中一個或多個位置直接或間接調節一種或多種組分之濃度。例如,可增加或減小進入或流出一個塔之輸送管線溶液物流之流速,以改變反應系統內該塔或另一容器中一種或多種組分之濃度。或者增加或降低塔或物流中溶液之溫度,或增加或降低塔中溫度分布或梯度,以影響反應系統溶液中一種或多種組分之濃度。亦可直接將該組分加入溶液或將該組分萃取出該溶液,由之直接調節反應系統組分

五、發明說明(3)

之濃度。例如，可藉增加或減少送入反應器之水進料直接調節反應系統中水濃度，或者藉增加或減少送至反應區域之含水再循環物流間接調節。亦可增加或降低反應器或塔之氣體排出速率。因此，可藉改變反應系統中任意數種製程變量直接或間接調節反應系統組分濃度。另外，在反應系統一個位置調節可能導致該位置或該位置上流或下流發生濃度變化。為實施最佳製程控制、將檢測結果傳遞到控制裝置進行實時分析，在紅外分析後進行實質瞬時調節。因此，需要提供一种連續更新反應系統條件之方法，以增強實時總體製程之製程控制，由之使製造和提純醋酸產物達到最佳。

圖式簡單說明

附圖係併於本說明書且組成本說明書一部分，說明本發明之具體實施例，與本發明以上概述和以下詳述一起解釋本發明之原理。

圖1為醋酸製造設備之圖解表示；

圖2為乙醛(CH_3CHO)實際濃度值對預測濃度值之相關標繪圖，顯示渾析器重質相中實驗校準模型之有效性；

圖3為輕質餾分回收區域渾析器中本發明一種流線分析模式之圖解表示；

圖4A為本發明一種流線分析模式之圖解表示，該模式可應用於輕質餾分塔底，乾燥塔進料、乾燥塔、重質餾分塔進料和產物罐進料；

圖4B為本發明另一種流線分析模式之圖解表示，該模

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

式可應用於輕質餾分塔底，乾燥塔進料、乾燥塔、重質餾分塔進料和產物罐進料；

圖5為輕質餾分回收區域凖析器中本發明另一種流線分析模式之圖解表示；

圖6為一個多組分趨向檔案，其包含五種重質相凖析器溶液組分和溶液密度之30分鐘運行時間數據；

圖7為一個多組分趨向檔案，其包含五種重質相凖析器溶液組分和溶液密度之60分鐘運行時間數據；

圖8為一個多組分趨向檔案，其包含六種重質相凖析器溶液組分之140分鐘運行時間數據；

圖9為一個多組分趨向檔案，其包含四種輕質相凖析器溶液組分和溶液密度之15分鐘運行時間數據；

圖10為一個多組分趨向檔案，其包含四種輕質相凖析器溶液組分之80分鐘運行時間數據；

圖11為一個多組分趨向檔案，其包含五種輕質相凖析器溶液組分之125分鐘運行時間數據；

圖12為一個多組分趨向檔案，其包含五種輕質相凖析器溶液組分和溶液密度之45分鐘運行時間數據；

圖13為一個多組分趨向檔案，其包含三種輕質餾分塔底溶液組分之50分鐘運行時間數據；

圖14為一個多組分趨向檔案，其包含兩種產物流溶液組分之65分鐘運行時間數據；

圖15為一個多組分趨向檔案，其包含兩種重質餾分塔或產物流溶液組分之180分鐘運行時間數據；

五、發明說明（5）

圖 16 為一個多組分趨向檔案，其包含三種乾燥塔進料組分之 75 分鐘運行時間數據；

圖 17 為一個多組分趨向檔案，其包含兩種乾燥塔溶液組分之 85 分鐘運行時間數據；

圖 18 為一個多組分趨向檔案，其包含兩種乾燥塔溶液組分之 110 分鐘運行時間數據。

發明詳細說明

A. 醋酸反應系統

如圖 1 所示，可將實施甲醇羰基化工藝之醋酸製造設備很容易劃分為三個官能區域：反應，輕質餾分回收和提純。醋酸反應系統可在蒸餾塔類型和數量方面發生變化，如美國專利第 3,772,156 號、第 4,039,395 號、第 5,831,120 號、第 5,227,520 號、第 5,416,237 號及第 5,916,422 號及 PCT 公開案第 WO 9822420 號所述，此等變化為熟諳此藝者所熟悉，且包含在本發明範圍內。通常，反應區域由反應器 10 和閃蒸槽 20 組成。輕質餾分回收區域由輕質餾分塔 30 和相分離器 40（澤析器）組成。提純區域亦由輕質餾分塔 30 以及乾燥塔 50 和選用的重質餾分塔 60 組成。各種塔和容器由輸送管線（如管子）連接，反應系統溶液通常管線流動，一般藉助泵，為便於描述和討論，在本中，其中輸送管線和物流用名詞“物流”稱謂。

至反應器 10 之進料經由物流 12 提供，該物流由甲醇、甲醚、乙酸甲酯或其混合物組成。物流 12 中亦可存在水。一氧化碳或其與惰性氣體之混合物亦經物流線 12 送

五、發明說明(6)

至製程。在反應器10正常運行期間，反應器內容物作為液體連續被抽出。為此，將反應器溶液快速蒸發過閥(未顯示)，以產生氣-液物流100，將該物流送至閃蒸槽20，蒸氣在此自液體分離。含觸媒液體在閃蒸槽20之底部22積累，藉觸媒再循環泵P1經流線110以泵返回進入反應器10。離開閃蒸槽20上部24之蒸氣物流120包含醋酸產物、水、碘甲烷(MeI)、碘化氫(HI)和低量雜質(意即，丙酸和乙醛)。將該蒸氣送至輕質餾分塔30。因此，閃蒸槽20之基本用途在於使觸媒自粗產物分離，且將觸媒返回至反應器10。

輕質餾分塔30對整個製程至關重要，因為其滿足提純粗醋酸和將碘化物再循環至反應區域之雙重需要。輕質餾分塔30係由自閃蒸槽20之塔頂蒸氣物流120進料，使較高沸點醋酸自較低沸點組分[如MeI和醋酸甲酯(MeOAc)]分離。三種物流130、140、150係自輕質餾分塔30移出。塔頂物流130主要由MeI組成，但亦包含一些水，MeOAc和醋酸，且係送至下述相分離器或渾析器40。自輕質餾分塔30之側取物流140由含水醋酸組成，且由泵P5送至乾燥塔50。輕質餾分塔底物流150由水、HI和醋酸組成、其係再循環至包含反應器10和閃蒸槽20之反應區域。

輕質餾分回收區域之第二部分為相分離器40，普遍被稱為渾析器。主要由MeI組成之重質相42和主要由水性醋酸組成之不混溶輕質相44在該渾析器40分離。輕質相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

44和重質相42分離之主要目的為使MeI再循環至反應器10。欲經再循環之MeI收集於凈析器40之小接受器46，其體積比凈析器40含輕質相44之上部保留部分48之體積小得多。接受器46內之MeI藉助泵P2經底部物流160再循環至反應器10。分離輕質相之第二目的為將一些輕質相44作為回流經物流170由泵P4返回至輕質餾分塔30、輕質相44之其餘部分經物流180由泵P3再循環至反應器10。導向物流170或物流180之輕質相量可藉由泵P3和P4之一或二者調節。

很多醋酸製程包含額外處理重質相42和輕質相44。在如美國專利第4,102,922號、第5,371,286號及第5,599,976號之方法中，其進一步處理重質相42，以移除烷烴。一種此類方法顯示於圖1中，其中由部分重質相42經物流210對烴移除塔70給料。塔70頂部餾分經物流220返回至閃蒸槽20。富含烷烴之底料係經物流230送至廢料。幾種醋酸製程額外處理重質相42和輕質相44，以除去雜質，如乙醛及其縮合產物。此等移除乙醛系統之實例如美國專利第5,599,976號、第5,723,660號、第5,625,095號和第5,783,731號、歐洲專利第487,284號以及PCT公開案第WO9817619號所述。可用本發明分析所有醋酸製程物流，以改良控制單個處理步驟及總體製程控制。

提純包括輕質餾分塔30(如上所述)及乾燥塔50和重質餾分塔60。很多醋酸製程包含自較高沸點雜質提餾醋酸之額外塔80。乾燥塔50為大型蒸餾塔、該塔以自輕質餾

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明(8)

分塔30通過泵P5之含水醋酸物流140作為其進料。如其名稱示意，乾燥塔50之基本目的為自醋酸產物移除水分。水自塔頂移出，經物流184達到塔頂鼓56，且由泵P8經物流186返回至反應區域。鼓56內部分凝縮溶液作為塔回流由泵P9經物流188返回。在一些如美國專利第5,599,976號和第5,723,660號所述之醋酸製程中，於鼓56內冷凝之部分塔頂物流184係經輸送管線(未顯示)加至輕質餾分塔30或乾燥塔進料物流140。本發明對上述專利所述製程之製程控制給予改良。無水醋酸自乾燥塔50之底部52移出，並可直接經泵送至產物罐(未顯示)，或者由泵P6經物流190送至重質餾分塔60，以進一步除去雜質(如丙酸)。額外乙酸可自產物流197回收，且藉泵P7送至廢酸提餾塔80。所回收醋酸經物流198返回至重質餾分塔60。廢丙酸和更高級酸經物流199送出處理。重質餾分塔60之頂部餾分係經物流192送至鼓64，冷凝，作為回流由泵P10經物流196返回至重質餾分塔60，或者經物流194送出與物流140混合。

選用重質餾分塔60之目的為自醋酸除去更高沸點丙酸雜質。重質餾分塔60之底部部分62主要由丙酸組成，而側取流200由純醋酸組成，該純醋酸被送至產物罐貯存。

B. 製程控制

總體設備控制之一般可接受方法為物料量控制概念，亦作為料面控制為我們所知。此主要於兩個區域取得，反應區域和輕質餾分回收區域。在反應區域中，反應器溶液之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

閃蒸速率必須足以匹配反應器進料速率，且因此保持所需反應器溶液料面及反應溫度。閃蒸速率變化時、經常用反應器冷卻器(未顯示)幫助控制反應溫度。在輕質餾分區域，物料量概念具有兩個基本功能。第一種功能為以最低物料量轉換將MeI送回至反應器10。料面控制接受器46內之重質相42實現該目標。第二種功能為自輕質餾分塔側取物流140除去適量醋酸，且將其向前送至乾燥塔50。料面控制輕質餾分塔30之側取塔板(未顯示)和流量控制至反應器10之滲析器輕質相再循環物流180實現該目標。此兩種控制一起作用，使得如果更多粗醋酸需要經物流140向前送料時，則減小至反應器10之輕質相再循環物流180之流量。這驅使更多輕質相回流經物流170回到輕質餾分塔30，再依次驅使塔30下更多醋酸達到經料面控制之側取塔板。相反，如果欲自系統移除較少粗酸、則增加經滲析器40輕質相之物流180再循環至反應器10之流量。結果是，經物流170之塔回流越低，塔30之頂部餾分中醋酸越多，側取塔板上欲經物流140向前送料之酸越少。另一種關鍵控制概念為在輕質餾分塔30之底部34應包含HI。底部34中最低需水濃縮物保證HI低於側取塔板，且返回至反應區域，而不向前移到乾燥塔50。

雖然物料量控制概念在保證品質控制方面作用良好，但可能發生組分變化，導致製程中條件不理想。由於某些組分變化不可能由物料量控制檢測(或至少不能適時檢測)，所以熟諳醋酸製造技藝者應瞭解，連續更新不同物流和塔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

之組分濃度有利於最佳操作輕質餾分回收和提純區域。特別在實施低水工藝時，此時各塔中水濃度對產物純度至關重要，如下所述。

下流分析一般經脫線取樣，隨後對一些此等物流進行實驗室分析。取樣每日數次，且一般在取樣和對設備操作者變為合理物流組合物數據之間存在數小時延遲。而且，雖然該脫線數據對檢測塔平均性能有所幫助，但在此等容器之可能循環特性不會給出任何資料。提純區域循環可能導致雜質(碘化物)透入產物流200，最終達到產物貯存罐。這種循環特性對每日不常取樣而言可能看不到，但自本發明連續流線數據將很容易看出。

分析一般醋酸設備(如圖1所描繪)中各種製程物流和塔之能力允許進行不同程度製程控制。提純區域中各容器可被單獨或彼此連接控制。可用物料平衡原理控制各容器，即，可根據物流之組合物流入和流出調節流入和流出容器之質量，以單一或組合控制正被監測組分。依所需控制之理想水平，亦可能需要改變蒸餾塔中溫度或溫度分佈。這一般可由單獨或組合使用塔壓力調節至塔再沸器之蒸氣流量實現。在以串聯控制方案控制塔之前或之後，有時亦需要額外控制塔。各種物流不僅可能由本發明監測，而且可在整個單獨提純塔關鍵點插入分析探測器，以提供塔內組分梯度資料。可用此類型分布資料控制塔條件變化速率，使不正常困擾最小。本發明之製程控制在低水製程中提供有意義優勢，如美國專利第5,001,259號、第5,026,908

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

號、第5,144,068號、第5,750,007號、第5,817,869號和第6,031,129號所述。

雖然圖1未明確顯示，但醋酸製造設備一般在一些塔中利用反應蒸餾技術，由注入醋酸鉀或甲醇清除碘化物，如美國專利第3,772,156號所述。本發明允許以塔分布、進料或出口分析為基礎，控制注入塔之組分進料速率。

1. 輕質餾分凈析器之製程控制

以下為將連續更新輕質餾分凈析器容器40中組分濃度用於製程控制之條件。

在以低水和/或高MeOAc濃度操作反應器10時，應避免其中MeI不能在凈析器40作為異相分離之條件。如果輕質相44中水濃度水平低，輕質相44主要變成醋酸，且MeI在輕質相44溶解量增加。在極端情況下，凈析器40中只有一個相，隨之在整個凈析器40中將MeI濃度稀釋至低水平。因此，設計用於使高濃度MeI相再循環之泵不能使足夠MeI再循環至反應器10維持反應。因此，反應器10"反應中止"，需要調節操作參數，以恢復所需反應。另外，輕質相44中高濃度MeOAc使MeI溶於輕質相44，達到只有一個相存在於凈析器40之程度。例如，如果連續分析物流160顯示MeI濃度降低，則可增加圖1中泵P2處流量，使恒量MeI返回至反應器10。

作為回流返回至輕質餾分塔30之部分輕質相44亦用於平衡反應器10和下流乾燥塔50之水負荷量。如果藉由經物流170增加回流以及減少經物流180再循環至反應器10

五、發明說明(12)

使太多水返回至輕質餾分塔30，則最終側取產物移除更多水，隨之經物流140送至乾燥塔50。使乾燥塔50中之水負荷量可能增加到使塔泛溢且不履行其除水功能之程度。相反，如果太多水通過再循環物流180達到反應器10，則乾燥塔50可能被臨界卸載，使雜質(如碘己烷)透入產物流200。本發明分析能力之另一實例為由保證維持側取流140中醋酸和水濃度控制輕質餾分塔30。一種控制方案實例為，以醋酸和水分析為基礎，單獨調節輕質餾分塔再沸器溫度，或與塔回流170結合調節。

因為反應器和下流區域中水和/或MeOAc濃度可能改變到增加產率或改變產物品質之程度，所以監控輕質相44和重質相42二者之組合物非常重要，特別應避免渾析器40只含一相相之情況。流線分析兩相42，44能夠通知操作者組合物變化，如果不正確保持，可能產生使渾析器40中存在一相之條件。特別是，輕質相44中水濃度和輕質相44和重質相42兩相之MeOAc濃度為能夠用以避免乾燥塔50中產生不理想條件之指導參數。除避免渾析器40中產生一相之條件外，亦可用知曉水濃度保持反應器10和乾燥塔50間之適合水平衡。以下以重質相42和輕量相44之多重連續分析為基礎，給出一個整合控制方案實例。參考圖1，如果重質相42中MeI濃度減小，則由泵P2和P3調節流量，以保持恒量MeI返回至反應器10。因為輕質相44之流量變化能夠影響反應器10中水平衡，所以用輕質相44之水分析值調節至反應器10之補償水進料(未

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

(未顯示)，以保持水濃度恆定。

本發明另一個具體實施例為以製程控制應用於醋酸製程，如美國專利第5,599,976號和第5,723,660號所述。如果重質相42和輕質相44分析表明即將存在單相，則可將含高濃度水之部分物流186引導至物流120或凇析器40(未顯示)，以促使相分離。另外，可藉對泵P3和P4調節流量保持凇析器40內水平衡。

有時煙可能與MeI在重質相42中積累。甲醇羰基化所用一氧化碳(CO)一般來源於天然氣或殘油之不完全燃燒。所以，CO物流可能包含微量煙，一般為烷煙。此等普通低沸點煙因而在具有高溶解度時傾相於在凇析器重質相42中濃集。低碳烷煙密度為0.7克/毫升水平，因此，除使MeI在重質相42稀釋外，低碳烷煙趨向減小重質相密度。由於重質相分離為溶質不混溶性和密度之作用，增加煙濃度可能不利影響凇析器效能。如圖1所示，烷(煙)移除塔70經物流210自凇析器40之接受器46接收包含煙和MeI之重質相42流。MeI分離，且經物流220送回至反應器區域，而煙經物流230移除。烷煙移除塔為熟諳醋酸製造技藝者所熟悉，且可以分批或連續方式操作。流線分析煙類允許決定凇析器重質相42至烷煙移除塔70之適宜流量。

乙醛(CH_3CHO)為反應器10中之不理想副產物。該副產物可在反應器10中經氫化生成乙醇，隨後羰基化，生成難以在提純區域自醋酸分離之丙酸。乙醛亦可縮合成 C_4 、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

C₆、C₈等醇，該醇將生成對應碘化物。C₆碘化物(特別為碘己烷)不便在實施低水含量醋酸製造工藝中處理，因為其難以在乾燥塔50自醋酸分離、導致碘化物污染醋酸產物，如歐洲專利公開案第985,653號所討論。

乙醛具有僅21°C沸點，因而傾向於在輕質餾分塔30塔頂積累和凃析器40中濃縮。流線分析該在兩種凃析器相42、44之組分因而有助於與流線反應器分析其它組分組合及認定減低副產物生成之最佳反應器條件。各種製程變化為該項移除乙醛技藝上所知，且本文所述分析方法允許改良此等已知製程之製程控制。反應器溶液中乙醛濃度太低難以流線分析，但凃析器40中乙醛濃度變化(此時能夠被監測)與反應器10中變化相關，能夠被合理預測。

2. 輕質餾分塔底部之製程控制

碘化氫(HI)在具大於約5重量%水之醋酸溶液中生成高沸點共沸物。如果水濃度低於約5重量%，將發生共沸破壞和HI揮發。此等揮發將導致底部物流150中有很少HI返回至反應區域，因而有害減少反應器碘化物物料存量。經揮發HI主要變成送入乾燥塔50之含水醋酸之部分輕質餾分側取物流140。普通用於製造HOAc之製程設備實質上對各組分呈惰性，但如果系統中HI濃度水平過高，可能會受到腐蝕或其它不利影響。因而，該進料中存在相當濃度HI具有腐蝕提純容器和碘化污染最終醋酸產物之後果。因此，輕質餾分塔30之低部34水含量保持在約5重量%最低濃度(約3體積莫耳濃度)為反應器性能和提純區域

五、發明說明 (15)

性能之臨界。

HI 和水可由擴展中紅外 ($4000-7000$ 厘米⁻¹) 或中紅外 ($400-4000$ 厘米⁻¹) 光譜法精確測定。因此，流線分析輕質餾分底部 34 用於指明何時水濃度達到臨界低水平，並因此避免塔不正常。

3. 乾燥塔進料和乾燥塔之製程控制

乾燥塔進料為自輕質餾分塔 30 之側取流 140。主要為水和醋酸及少量 MeI 和 MeOAc 以及微量 HI。該塔 50 之主要目的為產生無水醋酸。水經物流 184 塔頂移除。然而，該乾燥塔 50 不為產生極純塔頂流設計。塔頂物流 184 中之水組合物應使再循環醋酸之額外成本和自水分離醋酸之成本達到最佳。一些該塔頂物流 184 通過泵 P8 經物流 186 再循環至反應器 10，以保證系統存水量，或如上所述，用該物流對輕質餾分塔 30 和凈析器 40 供水。

乾燥塔 50 係以溫度梯度概念操作，且具有多個液體填充塔板 (未顯示)。乾燥塔進料 140 和此等塔板內之水流線分析瞬時和連續更新該塔 50 之水分布。獲得此種分布滿足多種需要。如果有太多水欲被自輕質餾分塔側取物流 140 送至乾燥塔 50，則可能使乾燥塔 50 中水負荷量增加到使塔泛溢而不履行其除水功能之程度。相反，如太多水經物流 150 再循環至反應器 10，則乾燥塔 50 可能卸載。輕質餾分底部 34，進入物流 140 之輕質側取餾分及乾燥塔塔板之組合流線水分析使塔負載不理想減少或增加被迅速鑑定和定址。

五、發明說明(16)

乾燥塔50水分佈型的第二種優勢與低水工藝關聯。碘己烷(少量副產物)與醋酸和水形成恆沸點共沸物，因而難以藉蒸餾除去。另外，該共沸物之揮發性隨水濃度降低而降低，這將潛在增加碘化物污染乾燥塔50之底部52。應用於乾燥50之水分佈概念描述於(例如)歐洲專利公開案第985,653號，本發明與之關聯，提供一種改良控制乾燥塔50水分佈之方法。碘甲烷係以十億分級存在，太低不能由FTIR檢測或定量，但瞭解塔含水量與共沸破壞水濃度允許將流線水分析作為手段控制醋酸產物中碘化物污染。此種動態控制否定需要專用碘化物移除塔，從而有意義節省成本。

4. 重質餾分塔之製程控制

重質餾分塔60之主要目的為自醋酸移除丙酸。該塔底部部分62為低體積丙酸物流，而純醋酸於側取流200取出。藉由透射池或纖維光學耦合探測器，擴展中-紅外分析允許以下至約200 ppm將丙酸定量。通常，自物流190至重質餾分塔60之進料包含約200-1000 ppm丙酸。因此，分析進料流190和醋酸側取流200得以監控塔性能及按照丙酸含量連續更新醋酸產物純度。該分析亦允許對下至約100 ppm水濃度定量。純醋酸產物正常含約100-500 ppm水。

製程控制另一實例為根據物流200之丙酸濃度控制冷凝物流192量，該物流係藉由泵P10自塔頂鼓64經物流194循環至物流140或塔回流196。除調節物流194、196兩

五、發明說明(17)

種物流流量外，亦可調節塔再沸器溫度。

丙酸和更高級酸與相當濃度醋酸一起存在於重質餾分塔底62。可將物流197送至廢酸提餾塔80，由之自底部62回收額外醋酸。可用廢料物流199分析使重質餾分塔溫度最佳，由泵P7流量使醋酸回收最大，而處理廢料最小。

C. 建立校準模型

紅外校準模型用化學統計技術獲得，如美國專利第6,103,934號和美國專利申請案序列號第09/611,067號所述，且明確全部以參考之方式併於本文。化學統計學為利用統計學進行化學分析的一個分支，其中使算法關係和數學邏輯合併，得到包含多變量分析之校準模型。術語"多變量分析"指溶液中組分濃度對多種紅外波長或頻率之關係。軟體產品允許方便應用化學統計技術，且市面上有售。代表性產品包括PIROUETTE™(商標)，自華盛頓，西雅圖，因弗米瑞公司獲得(Infometrix, Seattle, Washington)。開發化學統計校準模型所包括之一般步驟為熟諳此藝者所熟悉。另外，美國材料試驗學會(ASTM)已公開一篇文件，其標題為"紅外多變量分析標準實施(第E1655-94號)"，該文件全部以參考方式併於本文，其中提供推薦實施指導。

為得到良好化學統計校準模型、正確選擇校準標準樣很重要。當所注重組分具有由其它組分信號交疊之寬弱信號時，可能需要製備分析大量校準標準樣。其數目可在30至300之範圍內。為產生精確校準模型，需製備大量校準

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

標準樣，各標準樣包含正常存在於反應系統溶液之全部組分。一些或所有此等組分最終由紅外光譜法分析。單獨標準樣之組分獨立隨濃度改變，使一種組分對另一組分之產生之偏壓或干擾無規化。反應系統溶液中最大和最小濃度預料值充當單獨組分濃度之邊限。製備標準樣後，順序注入紅外分析儀，匯集光譜信號。通常，首先將校準標準樣之單獨光譜轉化成數字格式，然後建入具欲測對應組分濃度之擴展數據表。然後用局部最小二乘方(PLS)回歸法配合數據。將在實際製程運行期間自流線分析儀獲得之反應系統組分濃度與用獨立脫線分析方法實際取各物流和塔試樣品進行組分濃度分析獲得之濃度比較，最終檢測校準模型之精確度。

用於在擴展中紅外(自7000厘米⁻¹至4000厘米⁻¹)和中紅外(自4000厘米⁻¹至400厘米⁻¹)獲得各組分校準模型之光譜區域顯示於表1中。

表 1

定量分析輕質餾分回收和提純物流/容器所用之擴展中紅外(使用透射池)和中紅外(使用衰減全反射池)光譜區域			
容器/物流	組分	擴展中紅外區域(厘米 ⁻¹)	中紅外區域(厘米 ⁻¹)
凈析器 (重質相)	MeI	6261-5351	2520-2420
	HOAc	6980-5342	1944-1567
	MeOAc	6210-5505, 4730-4240	1994-1567, 1131-991
	煙	4412-4240	3550-2390
	H ₂ O	5375-4700	4018-2370, 2046-1536
	CH ₃ CHO	6260-4240	

五、發明說明 (19)

	密度	6980-4240	4018-1567, 787-658
凈析器 (輕質相)	MeI	6211-5505	2520-2454
	HOAc	6980-4600	1836-1662
	MeOAc	6210-5505, 4730-4240	1836-1662, 1131-991
	H ₂ O	6980-6120, 5580-4530	3946-2471
	CH ₃ CHO	6260-4240	
	密度	6980-4240	3946-2420, 787-658
輕質餾 分底部	HI	4808-4240	4038-1787, 1366-1307
	H ₂ O	5561-4579	4086-2140
	HOAc	6957-5550, 4620-4240	4100-1780, 1366-699
重質餾分/ 產物	H ₂ O	5580-4884	
	丙酸	6700-5590, 4700-4240	
乾燥塔 進料	HI	4808-4240	
	H ₂ O	5580-4700	4120-2140
	HOAc	6957-5550, 4610-4240	4100-1780, 1366-699
乾燥塔	H ₂ O	5700-4600	4120-2140
	HOAc	6957-5800, 4610-4240	4100-1780, 1366-699

表1標題中提及的衰減全反射(ATR)為熟諳光譜技藝者所熟悉之技術，其包括自紅外源進入用高折光指數紅外透射材料製造之晶體之光線。此光線向內反射，在晶體表面下延伸進入與晶體接觸之試樣。部分紅外能量被吸收，剩餘能量通至檢測器。ATR對樣品產生極短紅外光線光程長度。

表1所用術語"透射"指紅外能量直接通過吸收部分紅外能量試樣之情形。與ATR技術相似，剩餘能量達到檢測器。

熟諳紅外光譜技藝者非常熟悉，中紅外之基本吸收帶在

五、發明說明(20)

擴展中- / 近紅外區域具有對應低強度泛頻峰帶或"回波"。結合擴展中紅外區域之近紅外區域自約4000厘米⁻¹伸至12500厘米⁻¹。在擴展中紅外區域發生的第一泛頻峰帶為接近小於基本吸收強度數量級。類似地，在更高近紅外頻率發生的第二泛頻峰帶亦為較低數量級強度。因此，可用近紅外中之任何泛頻帶藉修改池或探測窗光程長度進行定量分析。根據本發明測定組分之所有有益譜帶均在紅外區域。

欲於實驗室模擬中描述之紅外儀器，透射池，ATR池和透射探測器實質上與製造設備中所用相同。實驗室紅外分光計之製程硬化類型由數家銷售商提供，如加利福尼亞州，波姆那，安那來克儀器公司(Analect Instruments, Pomona, CA)和加拿大，奎北克，ABB波曼公司(ABB Bomen Inc. Quebec, Canada)。雖然實驗室之電子元件和製程光度計基本相同，但出於安全性和環境考慮，需要將製程光度計包入防爆，清潔儀器室中。與之相似，因為與實驗室比較，製程環境中氣候條件發生變化，所以通常將紅外池以恆溫保持在樣品調節室中。

亦應懂得，定量分析特定組分所用之適合光譜區可依其中正分析樣品之容器或物流而變化，假如特定組分在反應系統一個位置比其在另一個位置之濃度更濃。這可在表1中發現，例如，MeI在渾析器重質相以6261-5351厘米⁻¹之擴展中紅外區域檢測，而在渾析器輕質相以6211-5505厘米⁻¹之擴展中紅外區域檢測。

五、發明說明 (21)

為模擬各物流或容器，製備多組分溶液，以獲得產生校準模型所必須之光譜數據。此等溶液之濃度範圍與本文詳解單獨流線實例中所檢驗範圍一致。例如，以下列出用於製備渾析器輕質和重質相校準標準樣之濃度範圍：

輕質相

水 (H_2O)	20-50 體積莫耳濃度
醋酸 ($HOAc$)	0-9 體積莫耳濃度
醋酸甲酯 ($MeOAc$)	0-4 體積莫耳濃度
碘甲烷 (MeI)	0-3 體積莫耳濃度
乙醛 (CH_3CHO)	0-20,000 ppm

重質相

水 (H_2O)	0-1.5 體積莫耳濃度
醋酸 ($HOAc$)	0-3.5 體積莫耳濃度
醋酸甲酯 ($MeOAc$)	0-4 體積莫耳濃度
碘甲烷 (MeI)	8-15 體積莫耳濃度
烴	0-1 體積莫耳濃度
乙醛 (CH_3CHO)	0-20,000 ppm

如以上鑑定應用所概括，為對所有容器/物流中所有組分驗證其校準模型之有效性，製備已知組分濃度之溶液，獲取此等組分之紅外光譜，用適宜校準模型定量分析此等光譜。

表2以表格形式提供驗證渾析器重質相校準模型之有效性，在圖2對 CH_3CHO 以圖解形式提供，其中製備八種已知組合物溶液，濃度用校準模型預測。與表2中數值有關

五、發明說明(22)

之0.997或更大相關係數(R因數)表示所有組分分析及密度定量之高精確度。同樣驗證淨析器輕質相校準模型之有效性。驗證數據顯示於表3中。表4、5和6類似分別報告輕質餾分塔底類型溶液，重質餾分塔/產物罐類型溶液和乾燥塔進料類型溶液之驗證有效性數據。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

表 2

重質相溶液之實驗室擴展中紅外校準模型之精確度
使用八種經製備已知組合物試樣

試樣 編號	HOAc (體積 莫耳濃度)		H ₂ O (體積 莫耳濃度)		MeOAc (體積 莫耳濃度)		MeI (體積 莫耳濃度)		煙 (體積 莫耳濃度)		密度 (克/毫升)		CH ₃ CHO (ppm)	
	實際	預測	實際	預測	實際	預測	實際	預測	實際	預測	實際	預測	實際	預測
1	1.64	1.53	0.00	0.02	0.00	0.00	14.44	14.20	0.00	-0.03	2.16	2.16	0	142
2	2.34	2.41	0.94	1.00	2.01	2.05	9.58	9.79	0.50	0.46	2.01	2.02	8600	8486
3	2.24	2.23	0.52	0.54	0.83	0.87	11.94	12.02	0.28	0.25	1.95	1.95	635	571
4	1.01	0.98	0.04	0.06	0.40	0.39	14.11	13.96	0.14	0.13	2.13	2.13	356	432
5	0.00	-0.02	0.09	0.08	1.47	1.51	13.09	13.17	0.34	0.35	2.02	2.03	0	95
6	3.11	3.08	0.39	0.41	2.87	2.87	9.19	9.33	0.06	0.05	1.73	1.73	5405	5350
7	0.21	0.21	0.00	0.03	0.20	0.19	15.30	15.12	0.03	0.03	2.23	2.22	201	275
8	2.55	2.61	1.04	1.08	2.88	2.93	6.94	7.11	0.92	0.85	1.58	1.60	2034	2159

五、發明說明 (23)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 3

輕質相溶液之實驗室擴展中紅外校準模型之精確度													
使用八種經製備已知組合物試樣													
試樣 編號	HOAc (體積 莫耳濃度)		H ₂ O (體積 莫耳濃度)		MeOAc (體積 莫耳濃度)		MeI (體積 莫耳濃度)		密度 (克/毫升)		CH ₃ CHO (ppm)		
	實際	預測	實際	預測	實際	預測	實際	預測	實際	預測	實際	預測	
1	6.07	5.97	25.26	25.24	2.12	2.08	0.51	0.54	1.05	1.05	2146	2229	
2	8.03	8.11	22.95	23.08	1.07	1.06	0.69	0.71	1.07	1.08	0	124	
3	0.00	0.01	45.48	45.41	2.45	2.35	0.00	0.04	0.99	1.00	621	688	
4	3.63	3.54	37.17	37.21	1.37	1.36	0.25	0.23	1.02	1.03	210	302	
5	3.98	3.86	42.35	42.94	0.00	-0.02	0.15	0.12	1.02	1.03	1254	1198	
6	8.84	8.86	23.85	24.00	0.24	0.21	0.74	0.74	1.08	1.09	412	516	
7	6.97	7.08	13.67	13.70	3.61	3.66	1.14	1.08	1.10	1.11	8168	8334	
8	1.67	1.52	48.07	48.20	0.46	0.43	0.00	0.03	1.03	1.03	4692	4614	

五、發明說明 (24)

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

表 4

輕質鋁分塔底部溶液之實驗室紅外校準模型精確度
擴展中紅外(0.5 毫米透射池)和中紅外(ATR 池)之比較
使用八種經製備已知組合物試樣

試樣 編號	H ₂ O (體積莫耳濃度)			HI (體積莫耳濃度)			HOAc (體積莫耳濃度)		
	實際	中紅外預測	ATR 預測	實際	中紅外預測	ATR 預測	實際	中紅外預測	ATR 預測
1	3.96	3.70	3.65	0.086	0.091	0.079	16.27	16.24	16.29
2	4.44	4.44	4.41	0.14	0.15	0.15	16.01	15.97	16.00
3	5.79	5.76	5.82	0.018	0.018	0.017	15.66	15.62	15.67
4	6.62	6.62	6.66	0.20	0.21	0.19	15.29	15.25	15.31
5	7.28	7.30	7.29	0.30	0.29	0.30	15.03	14.98	15.03
6	9.66	9.68	9.57	0.031	0.034	0.033	14.45	14.41	14.44
7	8.44	8.46	8.48	0	0.003	0.002	14.84	14.80	14.84
8	4.44	4.44	4.45	0	0.004	0.002	16.09	16.04	16.08

五、發明說明 (25)

五、發明說明(26)

表 5

重質餾分塔進料和產物罐進料溶液中丙酸和水之實驗室擴展中紅 外校準模型精確度使用八種經製備已知組合物試樣				
試樣編號	水(ppm)		丙酸(ppm)	
	實際	預測	實際	預測
1	486	451	105	34
2	486	464	2490	2384
3	542	530	562	620
4	668	679	1584	1514
5	734	719	388	426
6	819	836	970	1010
7	936	952	105	164
8	1174	1149	224	264

表 6

乾燥塔進料溶液中HI之實驗室擴展中紅外校準 模型精確度使用八種經製備已知組合物試樣		
試樣編號	HI (ppm)	
	實際	預測
1	0	63
2	121	94
3	246	292
4	383	339
5	479	432
6	604	648
7	921	954
8	2028	2069

五、發明說明(27)

ATR分析方法和擴展中紅外透射分析方法之互換性由表4兩組數據說明。該表對輕質餾分塔底部類型溶液分析之ATR方法和擴展中紅外透射方法之精確度進行比較。該表顯示兩種技術在所檢驗HI、H₂O和HOAc之所有範圍均具有極佳精確度。

紅外測量之精確度和精度大部分為所關注組分光譜回應之信號對噪聲之比之函數。噪聲指通常與電子元件有關儀器性能之微小、無規變化。熟諳光譜技藝者非常熟悉，當正經檢測組分以足夠高濃度存在時，信號對噪聲之比很大，噪聲不會不利影響定量。當紅外信號很小時，如在檢測兩種淨析器相中ppm量乙醛以及檢測重質餾分塔或產物流溶液中ppm量丙酸時，信號對噪聲之比低得使噪聲強烈影響定量。該噪聲無規基值由以下方法平均：

(a) 增加獲取光譜時間長度。一般獲取時間為30秒級。例如，使之增加至1-3分鐘，將衰減噪聲，而信號不受影響；或

(b) 對一些光譜結果平均，且報告該平均結果。

兩種平均技術用於對ppm量乙醛、HI、水和丙酸獲取定量數據。圖2中相關標繪圖顯示對八種驗證有效性溶液中各淨析器重質相乙醛進行五次重複檢測之分散性。濃度低於1000 ppm時，個別預測值可與實際值差 ± 300 ppm。但5次測量平均(表2中所報告數值)將精確度改良到約 ± 100 ppm。即使用該平均法，信號在低於200 ppm乙醛濃度仍太低，以致不能可靠定量。同樣，表5中丙酸和水之

五、發明說明(28)

ppm 值和表 6 中 HI 之 ppm 值為 5 次測量平均。但應注意到，單獨組分紅外測量將隨樣品中組分之特定混合物作用而改變精確度和精度。因此，在特定光譜回應強大且可與試樣中其它組分產生之回應區別時，即使該組分濃度可能低，也能獲得良好信號對噪聲之比。因而，與其它低 ppm 濃度組分比較，雖然表 5 報告之水濃度具有低 ppm 數值，但水趨向具有更強和區別性信號，使實際值和預測值之間產生較大可靠性和較小變異。

實例

在有關凈析器 40 之所有實例中，均用圖 3 所示設備模擬製程殼備。玻璃凈析器 40 用玻璃漸縮三通管製成，用該凈析器查看外觀及檢測輕質相 44 和重質相 42 之組合物。凈析器 40 之主區域 48 大小為 3 英寸內徑 × 14 英寸長度，接受器 46 為 2 英寸內徑 × 5 英寸長度。製備一般輕質和重質相組合物，並加至凈析器 40。重質相 42 收集於接受器 46 底部，其界面低於凈析器 40 之主區域 48 底部水平面約 2 英寸。為使此等分析所用物料最少，輕質相 44 和重質相 42 分別用泵 P 獨立且連續經返回管線 300、310 再循環回至凈析器主區域 48。兩種自返回管線 300、310 之物料恰在進入凈析器 40 之前以靜態混合器 41 混合、以模擬一般於工業或中試裝置所經歷組分之混合物。以此方法，可在輕質相 44 和重質相 42 之間建立組合物平衡。為改變組合物，可將額外水、醋酸、醋酸甲酯、煙、MeI、CH₃CHO 或其混合物加至輕質相 44。加入藉助連接輕質相泵入口

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(29)

管(未顯示)之三路閥(未顯示)完成。

在有關輕質餾分塔30、乾燥塔50、重質餾分塔60和產物罐之所有實例中，均使用如圖4A和圖4B所示之設備。用300毫升適宜溶液94填充一個1升3頸圓底燒瓶92，並且攪拌。為使組合物變化，由注射器將所需組分直接加入燒瓶92。

在所有實例中，分析手工獲得試樣之主要方法為氣相色譜法(GC)、卡爾·費氏(KF)(Karl Fischer)水滴定法和銀量碘化滴定法。此等方法為製造醋酸之極佳確立分析方法，其精確度大於或等於 $\pm 5\%$ 。進行GC分析使用加利福尼亞州，沃那特·科瑞克，瓦林儀器公司(Varian Instrument, Walnut Creek, CA)，3400型儀器，且該儀器裝配NUKOL®(商標)60米毛細管柱和火焰離子化檢測器。進行卡爾·費氏水分析使用新澤西州，吉布斯登，EM科學公司(NJ, Gibbstown, EM Sciences)，AQUASTAR®(商標)，V1B型滴定儀。進行碘化分析(如氫碘酸)用硝酸銀滴定，其中終點用曙紅(Eosin) Y指示劑確定。溶液密度由稱重1毫升溶液測定。

所有實例使用之紅外分光計為自加利福尼亞州，波姆那，安那來克儀器公司(Analect Instruments, Pomona, CA)獲得之DIAMOND®(商標)20型。使用兩種類型檢測器。在用流體通過安裝於分光計池室內之透射池之實例1-12中使用含氫硫化三甘胺酸(DTGS)檢測器。在使用纖維光學耦合透射探測器之所有其它實例中使用砷化銦(InAs)檢測

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(30)

器。由於信號透過纖維光纜，信號損失由使用更靈敏InAs檢測儀補償。

有多種方法用於達到流線分析檢驗目的。為對渾析器輕質相44和重質相42以擴展中紅外區域進行紅外分析，將物流300、310一個返回管線連接至0.5毫米透射池入口管，該透射池配有砷化鋅窗，且置於FTIR分光計90之池室內，而將出口管連接至泵P，該泵連續使物料再循環至渾析器40，如圖3所示。或者可將裝配藍寶石窗之0.5毫米光程纖維光學耦合透射探測器(自加利福尼亞州，依文，阿克西姆分析儀器公司)(Axiom Analytical, Irvine, CA)插入渾析器本身之主區域48和接受器46(如圖5所示)，或者插入返回管線300，310(未顯示)。同樣，為流線分析1升燒瓶92內之溶液，連續使溶液94經管線320通過紅外池90循環回入燒瓶92(如圖4A所示)，或者直接將纖維光學耦合透射探測器96插入1升燒瓶92(如圖4B所示)。

為在中紅外區域進行類似紅外分析，將渾析器物流300、310之一個返回管線或燒瓶92之出口管線320連接至ATR隧道池之入口管[該隧道池置入FTIR分光計90之室內且裝配砷化鋅晶體(自阿克西姆分析儀器獲得)]，並如上所述將出口管連接至泵。

實例1：

在本實例中，將渾析器重質相溶液之返回管線310連接至以砷化鋅窗裝配之0.5毫米透射池，意即，由擴展中紅外分析連續監測重質相42。將透射池放入以DTGS檢測器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (31)

裝配之FTIR分光計池室內。使表7第一數據列所示組合物之渾析器溶液循環約18分鐘，同時約每35秒鐘記錄一次流線數據點，如圖6所示。18分鐘時間趨勢線顯示，對所有組分均取得優於 ± 0.06 體積莫耳濃度之測量精確度。在該點將MeOAc加至渾析器。圖6趨勢線顯示對重質相組合物加入MeOAc之紅外檢測效果。如所預料那樣，MeOAc顯示濃度自2體積莫耳濃度有意義增加至2.65體積莫耳濃度，而重質相中之本體溶劑MeI自11.7體積莫耳濃度減小至10.7體積莫耳濃度。趨勢線顯示，重質相中存在較高濃度MeOAc亦使HOAc和水二者具有較大溶解度。

重質相在MeOAc加入前後均係手工取樣。此等試樣由獨立脫線分析方法分析，確切為GC法和卡爾·費氏法。表7數據顯示由流線紅外和脫線技術預測數值間之極佳一致性，說明流線分析法檢測由增加重質相中MeOAc濃度產生甚小組分濃度變化之能力。

表 7

流線擴展中紅外數值與獨立脫線分析技術(GC/卡爾·費氏法)之相關性 以MeOAc加至渾析器重質相						
組份	流線紅外分析		GC分析		卡爾·費氏法	
	加入前	加入後	加入前	加入後	加入前	加入後
水(體積莫耳濃度)	0.57	0.89	---	---	0.59	0.93
HOAc(體積莫耳濃度)	1.45	1.63	1.47	1.56	---	---
MeOAc(體積莫耳濃度)	1.98	2.65	1.95	2.79	---	---
MeI(體積莫耳濃度)	11.72	10.71	11.80	10.63	---	---
烴(體積莫耳濃度)	0.069	0.072	0.045	0.042	---	---
密度(克/毫升)	1.95	1.86	1.96	1.85	---	---

五、發明說明 (32)

實例 2 :

使用實例 1 之類似條件。將如表 8 第一數據行所示組合物之渾析器重質相溶液監測 1 小時，其間以約 12 分鐘間隔加入煙溶液等分試樣。圖 7 趨勢線顯示煙濃度自約 0.25 體積莫耳濃度預見性增加至約 0.70 體積莫耳濃度，與稀釋時其它重質相組分濃度降低耦合。溶液密度亦隨用極輕煙（近似 0.7 克 / 毫升）代替極重 MeI（近似 2.3 克 / 毫升）而降低。每次加煙前均手工取溶液試樣，試樣由脫線獨立分析方法分析，確切為，濃度用 GC 法，密度用稱重法。表 8 數據顯示流線和脫線技術間極為一致，說明能夠用流線紅外法檢測和精確定量煙濃度變化。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 8

流線擴展中-紅外數值與獨立脫線分析技術(GC/稱重)之相關性 以煙加至津析器重質相													
煙(體積 莫耳濃度)		HOAc (體積 莫耳濃度)		H ₂ O (體積 莫耳濃度)		MeOAc (體積 莫耳濃度)		MeI (體積 莫耳濃度)		密度 (克/毫升)			
紅外	GC	紅外	GC	紅外	GC	紅外	GC	紅外	GC	紅外	稱重		
0.24	0.27	1.52	1.58	0.43	0.45	1.49	1.43	11.82	11.91	1.97	1.98		
0.32	0.33	1.50	1.55	0.42	0.42	1.48	1.43	11.66	11.69	1.96	1.96		
0.37	0.40	1.47	1.49	0.40	0.39	1.46	1.40	11.50	11.45	1.94	1.94		
0.53	0.55	1.44	1.42	0.37	0.36	1.43	1.38	11.18	11.21	1.91	1.90		
0.67	0.70	1.40	1.38	0.35	0.33	1.40	1.34	10.91	10.96	1.88	1.87		

五、發明說明 (33)

五、發明說明(34)

實例3：

使用實例1之類似條件，但注解處除外。本實例說明乙醛在淨析器重質相中濃度增加時之流線監測。對重質相溶液監測2小時，其間每2分鐘獲取一個數據點。在該2小時時間加入9份乙醛等分試樣。圖8趨勢線顯示乙醛自初值0增加至約12,000 ppm。在每次加入乙醛前手工取溶液試樣，試樣由GC法分析。因為紅外數據中存在殘餘噪聲，所以將5個紅外數據點平均，得到表9各行中之紅外數據。該表顯示，將紅外數值與GC數值比較，數據點平均使精確度近似 ± 150 ppm。本實例顯示，將在經合理簡短時間(如約10分鐘)之數據點滾動平均得以有效監測於淨析器重質相運行中所正常預料含量之乙醛。

表9

流線中-紅外分析數值與獨立脫線分析技術(GC)之相關以乙醛加至淨析器重質相

紅外(ppm)	GC (ppm)
69	0
306	258
421	515
710	773
1149	1031
1586	1489
1884	1946
3120	3095
5552	5447
12317	12115

五、發明說明 (35)

實例 4：

本實例將渾析器輕質相 44 之返回管線 300 連接至紅外池。紅外設備與實例 1 所述者相同。使表 10 所示組合物之渾析器溶液循環約 9 分鐘，同時每隔約 35 秒鐘記錄一次流線數據點，如圖 9 所示。該階段之趨勢線顯示，對所有組分均取得 ± 0.05 體積莫耳濃度精度。在此點將水加至渾析器。圖 9 趨勢顯示由紅外檢測對輕質相組合物加水之效果。如所預料那樣，水顯示自 25.41 體積莫耳濃度有意義增加至 27.92 體積莫耳濃度，與水不混溶之 MeI 顯示濃度降低最大百分數。輕質相係在加水前後手工取樣。試樣由 GC 法和卡爾·費氏滴定法分析。表 10 數據顯示流線紅外和脫線技術間相關性極佳，說明能夠用流線紅外回應水濃度變化精確對輕質相溶液組分變化定量。

表 10

流線擴展中-紅外數值與獨立脫線分析技術(GC/卡爾·費氏法)之相關性 以水加至渾析器重質相						
組份	流線紅外法		GC法		卡爾·費氏法	
	加入前	加入後	加入前	加入後	加入前	加入後
H ₂ O (體積莫耳濃度)	25.41	27.92	---	---	25.35	27.86
HOAc (體積莫耳濃度)	6.28	6.00	6.33	5.99	---	---
MeOAc (體積莫耳濃度)	1.94	1.87	1.89	1.83	---	---
MeI (體積莫耳濃度)	0.40	0.26	0.42	0.26	---	---

實例 5：

本實例與實例 4 相似，但用 HOAc 代替水加至渾析器。圖 10 趨勢線顯示對輕質相組合物加 HOAc 之效果。如我們預

五、發明說明(36)

料那樣，輕質相44中本體溶劑自28.02體積莫耳濃度有意義減小至25.56體積莫耳濃度。輕質相44中較低水濃度導致該相中MeI濃度增加，即MeI自重質相42再分配至輕質相44。輕質相44係在HOAc加入前後手工取樣。表11數據顯示由流線紅外預測之數值和獨立脫線GC法及卡爾·費氏技術間之極佳相關性，說明能夠對低0.05體積莫耳濃度組分濃度變化進行檢測和定量。

表 11

流線擴展中-紅外數值與獨立脫線分析技術(GC/卡爾·費氏法)之相關性以HOAc加至凈析器輕質相						
組份	流線紅外法		GC法		卡爾·費氏法	
	加入前	加入後	加入前	加入後	加入前	加入後
H ₂ O (體積莫耳濃度)	28.02	25.56	---	---	27.97	25.53
HOAc (體積莫耳濃度)	6.04	6.72	5.98	6.70	---	---
MeOAc (體積莫耳濃度)	1.06	1.04	1.04	1.04	---	---
MeI (體積莫耳濃度)	0.67	0.78	0.64	0.74	---	---

實例 6：

使用實例4之類似條件，但注解處除外。本實例說明乙醛在其於凈析器輕質相44濃度增加時之流線檢測。對輕質相溶液監測2小時，其間每2分鐘獲取一個數據點。在該2小時期間加入10份乙醛等分試樣。圖11趨勢線顯示乙醛自初始值0增加至約21,000 ppm。在每次加入乙醛前手工取溶液試樣，試樣由GC法分析。與實例3一樣，平均5個紅外數據點，得到表12各行之紅外數據。獲得近似 ± 150 ppm精確度，說明流動平均在經10分鐘時間之數據點

五、發明說明(37)

允許有效監測於渾析器輕質相運行中所正常預料含量之乙醛。

表 12

流線中-紅外數值與獨立脫線分析技術(GC)之相關性
以乙醛加至渾析器輕質相

紅外(ppm)	GC (ppm)
146	0
259	274
352	541
613	752
1060	1021
1668	1581
1813	1952
3066	2946
4832	4787
11004	10839
20766	21093

實例 7：

在本實例中，將自渾析器重質相 42 之返回管線 310 連接至 ATR 隧道池、該隧道池以砷化鋅晶體裝配。用 DTGS 檢測儀以中紅外區域進行分析。對表 13 所述特定固定渾析器組合物獲取約 45 分鐘流線數據。使用約 35 秒鐘獲取之數據點。於試驗中點獲得之試樣由 GC 或卡爾·費氏法脫線分析，將該數據與表 13 流線數據比較。脫線和流線數據間之極近一致性證實流線分析中 ATR 方法之精確度。圖 12 趨勢線顯示該技術對監測組合物之精度。

五、發明說明(38)

表 13

用ATR池以中-紅外區域流線分析渾析器重質相溶液		
組分	紅外(體積莫耳濃度)	GC或KF(體積莫耳濃度)
MeI	8.91	8.76
MeOAc	2.04	1.96
HOAc	1.70	1.74
H ₂ O	0.59	0.55
煙	1.08	1.11
密度	1.62	1.63

實例 8：

使用圖4所示設備和實例1所述紅外設備(但例外為,使用藍寶石而不使用砷化鋅窗),使輕質餾分塔底部34類型溶液通過紅外透射池循環100分鐘。該溶液之初始組合物描述於表14第1行。每約35秒鐘獲得一個數據點。在第一個60分鐘過程中,用注射器將6個HI等分試樣加至燒瓶。在每次加HI前手工取燒瓶試樣,由滴定、GC和卡爾·費氏法進行脫線分析。圖13中標繪趨勢線顯示在每次加入後HI逐步增加。亦顯示水分佈加入,因為本試驗所用之市售HI為55%水性溶液。為證明HI校準模型不受同時增加水之偏向作用或影響,在60-90分鐘監測期間加入3份水等分試樣。趨勢線顯示在此期間水逐步增加,而HI無任何增加。HOAc在監測期間由於以HI/水稀釋顯示濃度穩固降低。自表14明顯看出,脫線分析和流線紅外分析間存在極佳相關性。因此,本試驗證明能夠用流線紅外檢測得到輕質餾分底部34類型溶液之完全和精確分布

五、發明說明 (39)

型。經本實例驗證之檢測精確度顯示，就防止共沸物破壞而言，可通過流線紅外分析進行製程控制。

表 14

流線擴展中-紅外數值與獨立脫線分析(GC/卡爾·費氏/滴定法)之相關性 以HI和H ₂ O加至輕質餾分底部物流					
HI (體積莫耳濃度)		H ₂ O (體積莫耳濃度)		HOAc (體積莫耳濃度)	
紅外	滴定	紅外	KF	紅外	GC
0.0290	0.0294	3.01	3.07	16.51	16.52
0.0471	0.0494	3.12	3.18	16.48	16.46
0.102	0.101	3.39	3.45	16.37	16.35
0.149	0.151	3.64	3.70	16.27	16.24
0.201	0.201	3.89	3.95	16.16	16.13
0.248	0.249	4.12	4.18	16.05	16.02
0.291	0.297	4.39	4.44	15.95	15.91
0.287	0.293	5.00	5.07	15.73	15.69
0.282	0.290	5.62	5.71	15.54	15.47
0.279	0.285	6.26	6.31	15.35	15.28

實例 9：

使用如實例 8 之設備和如實例 1 之紅外設備，使產物流 200 類型溶液通過紅外透射池連續循環約 1 小時。初始溶液為 300 毫升市售 HOAc。應注意到，所有市售 HOAc 包含 ppm 量 H₂O 和丙酸。卡爾·費氏法和 GC 法分析顯示該初始溶液含 486 ppm H₂O 和 105 ppm 丙酸。每 2 分鐘獲得一個紅外數據點。在監測過程中，用注射器將 5 份水等分試樣加至燒瓶。圖 14 趨勢標繪線顯示由流線紅外法檢測之水濃度增加。在加入各 H₂O 等分試樣之前手工取樣，試樣由

五、發明說明 (40)

卡爾·費氏法分析。比較表15中流線和脫線數據，顯示能夠以約 ± 25 ppm精確度檢測水。如實例3和實例6那樣，平均5個紅外數據點，得到表15所報告數據。表14趨勢標繪線亦包含丙酸數據。該標繪線顯示，實際值變化(精度約 ± 100 ppm)不受水濃度增加影響，意即，丙酸所用校準模型不受溶液中水變化損害。本試驗結果證明，就H₂O和丙酸濃度而言，可對約每10分鐘一次之數據點滾動平均，通過流線紅外分析控制產品品質。

表15

流線擴展中-紅外數值與獨立脫線卡爾·費氏分析之相關性
以水加至產物物流

紅外(ppm)	卡爾·費氏法(ppm)
460	486
549	568
657	650
721	732
821	814
927	913

實例10：

進行與實例9相似之試驗，但本例將丙酸而非H₂O之等分試樣加至燒瓶中HOAc。本試驗目的為證明，可用流線紅外監測重質餾分塔190類型溶液或產物物流200類型溶液有效定量丙酸濃度之ppm量變化。使溶液通過紅外池連續循環3小時，數據點頻率為2分鐘。在此期間，由注射器將7個丙酸等分試樣加至燒瓶。圖15趨勢標繪線顯示由流線分析檢測之丙酸濃度增加。在每次加入丙酸前手工取

五、發明說明 (41)

樣，所取試樣由GC法分析。表16比較流線和脫線數據(其中所報告每個紅外數值為5個數據點之平均)，說明丙酸可由流線紅外分析以約 ± 100 ppm精確度檢測。此結果證明，可根據進料190中丙酸濃度與重質餾分流至產物罐(即，產物物流200)之丙酸濃度監控及使重質餾分塔性能達到最佳。

表 16

流線擴展中-紅外數值與獨立脫線GC法分析之相關性
以丙酸加至產物物流

紅外(ppm)	GC (ppm)
45	105
101	166
264	218
308	291
364	338
548	527
1078	1149
2190	2038

實例 11：

使用圖4所示設備和實例9所述之紅外設備，使乾燥塔進料140類型溶液通過紅外池連續循環75分鐘，數據點頻率為1分鐘。該溶液之初始組合物為3.0體積莫耳濃度水、16.6體積莫耳濃度HOAc和0 ppm HI。在75分鐘期間，由注射器將15個HI溶液等分試樣加至燒瓶。圖16中HI趨勢線顯示由流線紅外分析檢測之濃度增加。在每次加入HI前手工取樣，試樣由滴定法分析。表17比較流線和脫線

五、發明說明(42)

數據(其中所報告每個紅外數值為5個數據點之平均值)，說明HI可由流線紅外分析以約 ± 100 ppm精確度檢測。圖16亦包括H₂O濃度和HOAc濃度之趨勢線。由脫線分析檢測，起始和最終濃度在流線紅外數值之0.05體積莫耳濃度範圍內。此等結果顯示，由流線紅外分析監測乾燥塔進料140使輕質餾分塔性能最佳，該進料中HI濃度最小。同樣可用檢測該進料中水濃度決定自淨析器輕質相44至輕質餾分塔30之最佳回流170。

表 17

流線擴展中-紅外數值與獨立脫線滴定分析之相關性
以HI加至乾燥塔進料

紅外(ppm)	滴定(ppm)
40	0
61	106
136	211
235	312
468	422
525	528
686	636
774	744
830	845
921	950
1053	1056
1188	1164
1224	1270
1387	1426
1614	1692
1825	1886

五、發明說明 (43)

實例 12 :

使用如圖 4 所示之設備和如實例 8 所述之紅外設備，使乾燥塔類型溶液通過紅外池連續循環 85 分鐘，數據點頻率為 35 秒鐘。該溶液之初始組合物為 49.3 體積莫耳濃度水和 2 體積莫耳濃度 HOAc。在 85 分鐘監測期間，由注射器將 15 份 HOAc 等分試樣加至燒瓶，使組合物以莫耳為基準，自幾乎 100% 水變化至幾乎 100% HOAc。圖 17 趨勢線顯示、與加入 HOAc 等分試樣相關，H₂O 濃度遞減，而 HOAc 濃度對應增加。本試驗之目的為證明，可由流線紅外以極大精確度檢測 H₂O:HOAc 之莫耳濃度比，該莫耳比可自乾燥塔底部 52 之 0:100 變化至乾燥塔頂部 56 之 100:0。表 18 結果顯示，由 GC 和卡爾·費氏法脫線分析手工試樣與對應流線紅外數值間之相關性在全部濃度範圍能夠以 ± 0.1 體積莫耳濃度之精確度檢測。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (44)

表 18

流線擴展中-紅外數值(透射池)與獨立脫線分析技術
(GC/卡爾·費氏法)之相關性以HOAc加至乾燥塔溶液

水(體積莫耳濃度)		HOAc (體積莫耳濃度)	
紅外法	卡爾·費氏法	紅外法	GC法
49.21	49.34	2.04	2.09
45.63	45.60	3.16	3.11
42.57	42.68	4.07	4.18
39.64	39.49	5.02	4.96
36.89	36.83	5.89	5.82
34.43	34.56	6.66	6.76
31.97	32.08	7.45	7.39
29.63	29.55	8.17	8.10
27.48	27.29	8.87	9.01
22.43	22.48	10.33	10.45
18.15	18.03	11.73	11.70
12.86	12.96	14.62	14.68
6.40	6.33	15.44	15.49
3.22	3.15	16.48	16.32
1.75	1.82	17.04	17.11
0.99	0.95	17.26	17.34

實例 13 :

進行與實例 12 相似之試驗，但使用如圖 4B 所示之纖維光學耦合透射探測器，而不使用透射池。該 1 英寸直徑、0.5 毫米光程長度探測器以藍寶石裝配，自加利福尼亞州，依文，阿克西姆分析儀器公司獲得，且經兩條 5 米長低 OH 矽石纖維光纜[自麻薩諸塞州，依斯·朗麥，磁光儀

五、發明說明(45)

器公司獲得(CeramOptec Industries, East Longmeadow, MA)] 耦合至FTIR。使用砷化銦檢測儀(InAs)。本試驗之目的為顯示透射探測器產生與透射池相似之精確度和精度水平。圖18趨勢線和表19相關數據表明兩種試樣收集方法產生相似精度和精確度。

表 19

流線擴展中紅外數值(透射探測器)與獨立脫線分析技術(GC/卡爾·費氏法)之相關性以HOAc加至乾燥塔溶液

H ₂ O (體積莫耳濃度)		HOAc (體積莫耳濃度)	
紅外法	卡爾·費氏法	紅外法	GC法
49.21	49.55	1.89	1.94
46.16	46.26	2.87	2.99
43.20	43.22	3.97	4.06
40.55	40.48	4.90	4.81
37.96	38.03	5.66	5.53
35.50	35.42	6.38	6.50
33.15	33.31	7.05	7.12
30.47	30.50	7.85	7.88
28.32	28.22	8.51	8.44
22.97	22.84	10.07	10.18
18.61	18.60	11.37	11.21
13.35	13.27	13.31	13.34
6.92	6.80	15.32	15.19
3.35	3.24	16.47	16.41
1.98	2.05	16.84	16.98
1.01	0.97	17.11	17.24
0.03	0.00	17.40	17.49

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(46)

以上討論證明，為用組分濃度製程控制最佳製造和提純醋酸產物，可紅外檢測連續自反應系統反應器下流一個位置收集之試樣之組分濃度，在反應系統之適合位置即刻回應性調節組分濃度(無論直接或間接)。該反應系統包括大量塔和物流，各塔和物流在以適宜監測設備配合時能夠提供濃度資訊，通知系統操作者何處需要調節。該系統操作者可為個人或計算機化控制系統。換言之，製程控制可為人工或自動。因為在本發明之製程控制中連續進行檢測(如以30秒鐘至3分鐘間隔)，隨後實質瞬時調節該反應系統中一些製程變量，所以，系統操作者較佳為計算機化控制裝置，該裝置分析自紅外分析儀之輸入數據，使之與為製程變量設置之已知控制限度比較，自動適當調節，以使純醋酸產量最大。或者可將數據輸送至顯示裝置，由個人釋譯，人工調節反應系統組分或製程變量。如上所述，該調節可直接或間接改變一種或多種組分在反應系統一個或多個位置之濃度。為進行直接調節，可在反應系統一個位置加入或萃取一種組分。間接調節組分濃度則可以任何方式進行。例如，由調節塔內溶液溫度或溫度分布影響組分濃度。減小或增加自一個容器至另一個容器之物流流速不只影響此等容器中組分濃度，而且亦可影響整個反應系統其它容器中之組分濃度。如熟諳此藝者所瞭解，反應系統不同位置中溶液之不同組分間有多種關係，調節該反應系統內一個位置之一種組分濃度能夠影響該反應系統內不只一個位置之不只一種組分濃度。因此，在本發明中用實

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(47)

時紅外測量、分析和調節控制醋酸製程，以使反應系統效率和產量最大。

雖然本發明藉具體實施例說明，雖然此等具體實施例相當詳盡，但我們不希望以任何方式將附加申請專利範圍限制於此等細節。額外優點和修飾對熟諳此藝者顯而易見。所以，本發明在其較寬方面不限於本文所示和所描述之具體細節、代表性裝置和方法及說明性實例。因此，可在不離開本申請人一般發明概念之主旨或範圍下脫離此等細節。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱： 控制醋酸生產之方法）

一種反應系統中實時製程控制以自甲醇羰基化製造醋酸之方法。該方法自反應器(10)下流塔(30、40、50、60、70、80)和/或輸送管線(120、130、140、150、160、170、180、184、186、188、190、192、194、196、197、198、199、200、210、220)收集反應系統試樣，由紅外分析儀(90)檢測試樣中一種或多種組分之濃度。然後用所檢測濃度直接或間接調節反應系統中組分之濃度，如藉調節特定塔(30、40、50、60、70、80)內溫度分布、進入或流出塔(30、40、50、60、70、80)之溶液流速、反應器(10)或塔(30、40、50、60、70、80)之氣體排出速率，或者將組分加至溶液或自溶液萃取組分而調節組分濃度。為進行最佳製程控

英文發明摘要（發明之名稱： "PROCESS CONTROL FOR ACETIC ACID MANUFACTURE"）

A method of real time process control in a reaction system for the production of acetic acid from the carbonylation of methanol. Reaction system samples are collected from columns (30,40,50,60,70,80) and/or transfer lines (120,130,140,150,160,170,180, 184,186,188,190,192,194,196,197,198,199,200,210,220) downstream of a reactor vessel (10), and the concentration of one or more components in the sample is measured by an infrared analyzer (90). The concentration measurements are then used to make adjustments in the concentration of components in the reaction system, directly or indirectly, such as by adjusting the temperature profile in a particular column (30,40,50, 60,70,80), the flow rate of solution in to or out of a column (30,40,50,60,70,80), the

四、中文發明摘要（發明之名稱：

）

制、將所檢測結果傳輸到控制裝置進行實時分析，在紅外分析後進行實質瞬時調節。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

英文發明摘要（發明之名稱：

）

vent gas rate out of the reactor (10) or a column (30,40,50,60,70,80), or the addition or extraction of a component to or from the solution. For optimum process control, the measurements are transmitted to a control unit for real time analysis, and the adjustments are made substantially instantly after the infrared analysis.

訂

線

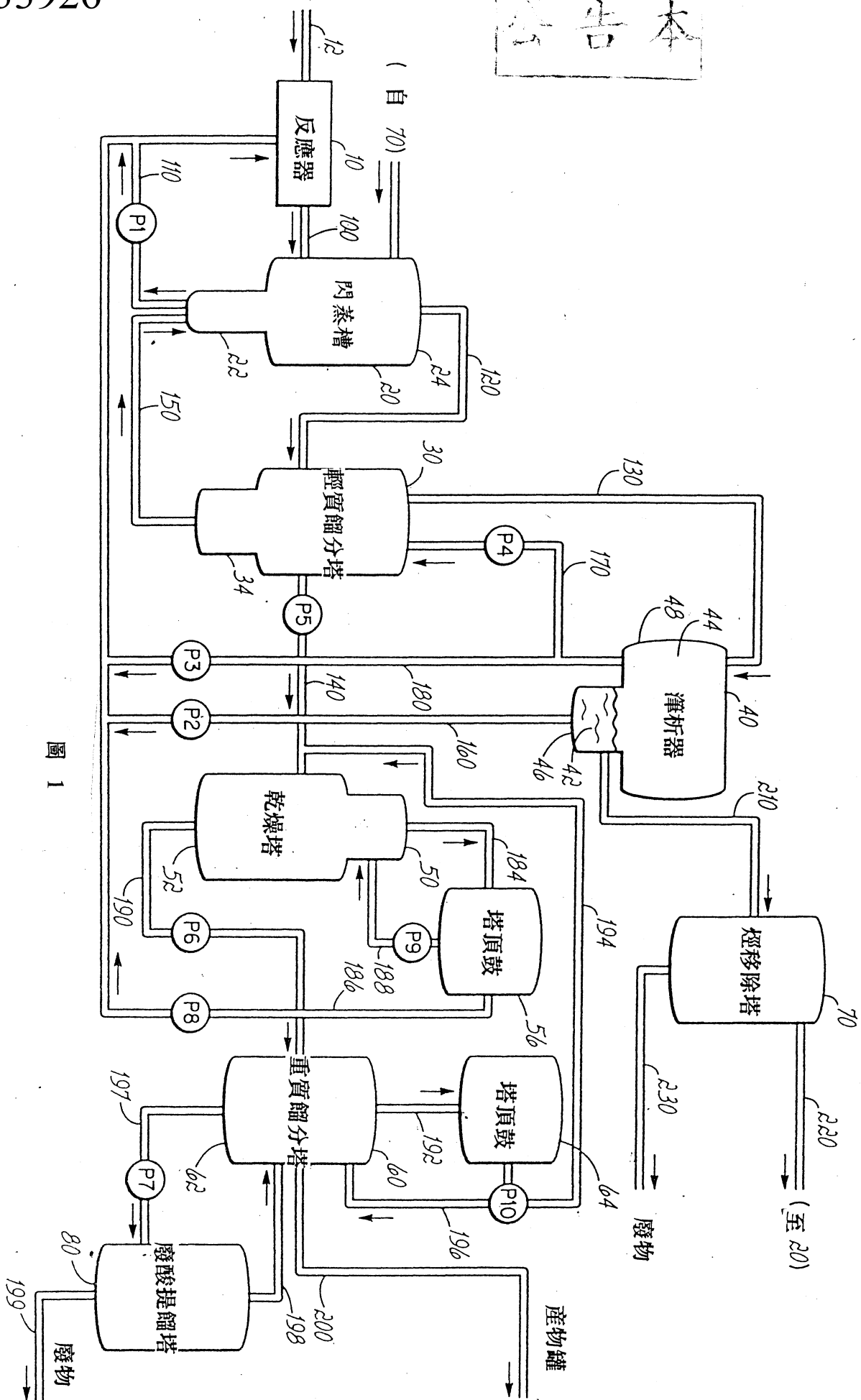


圖 1

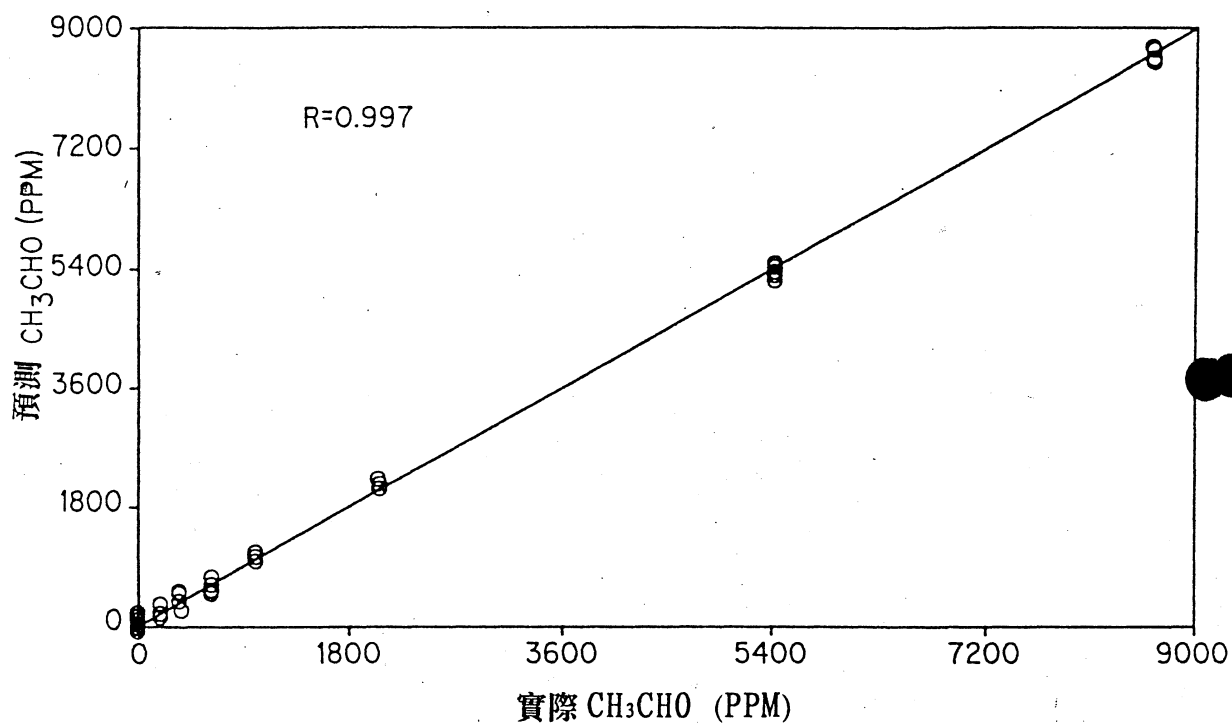


圖 2

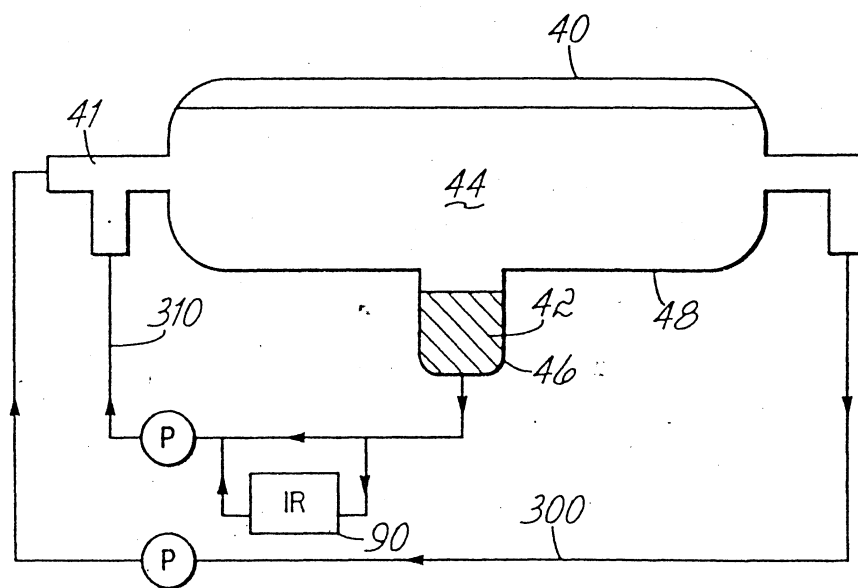


圖 3

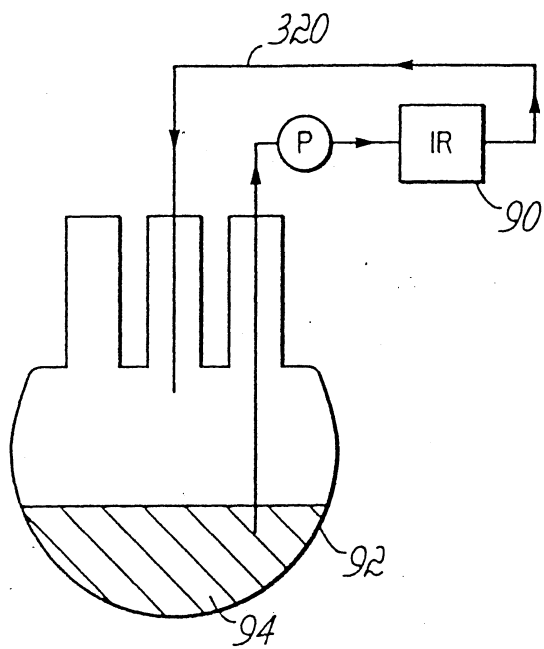


圖 4A

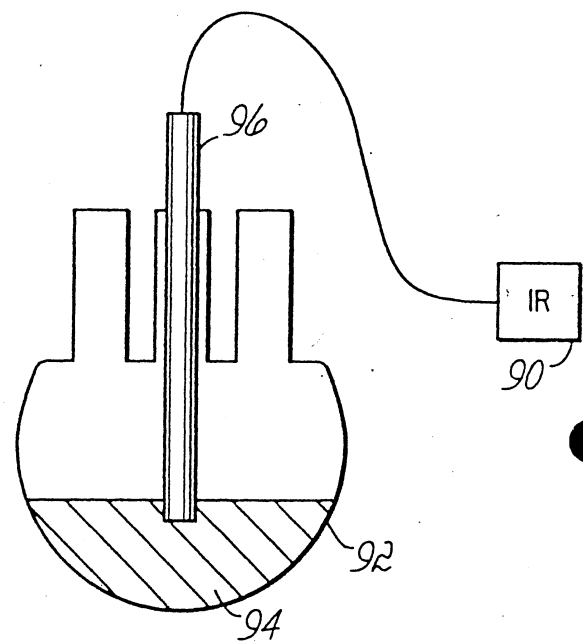


圖 4B

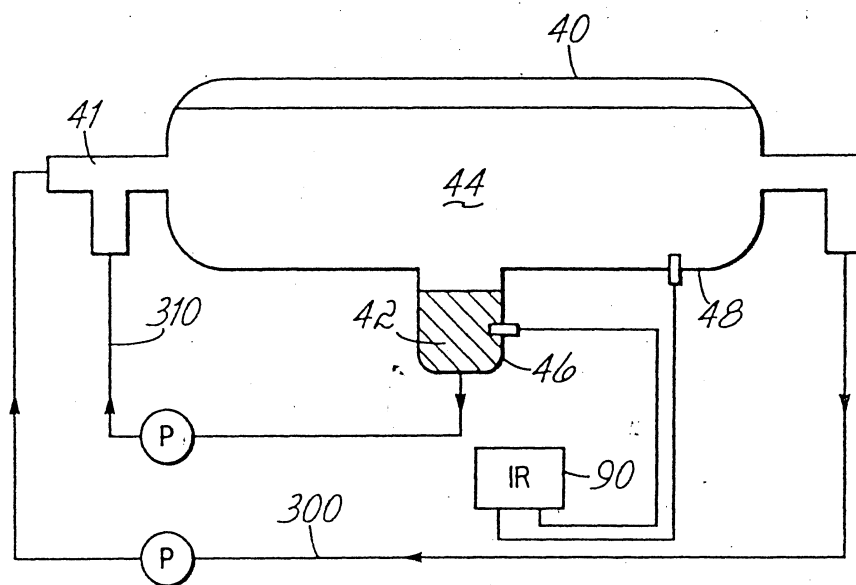


圖 5

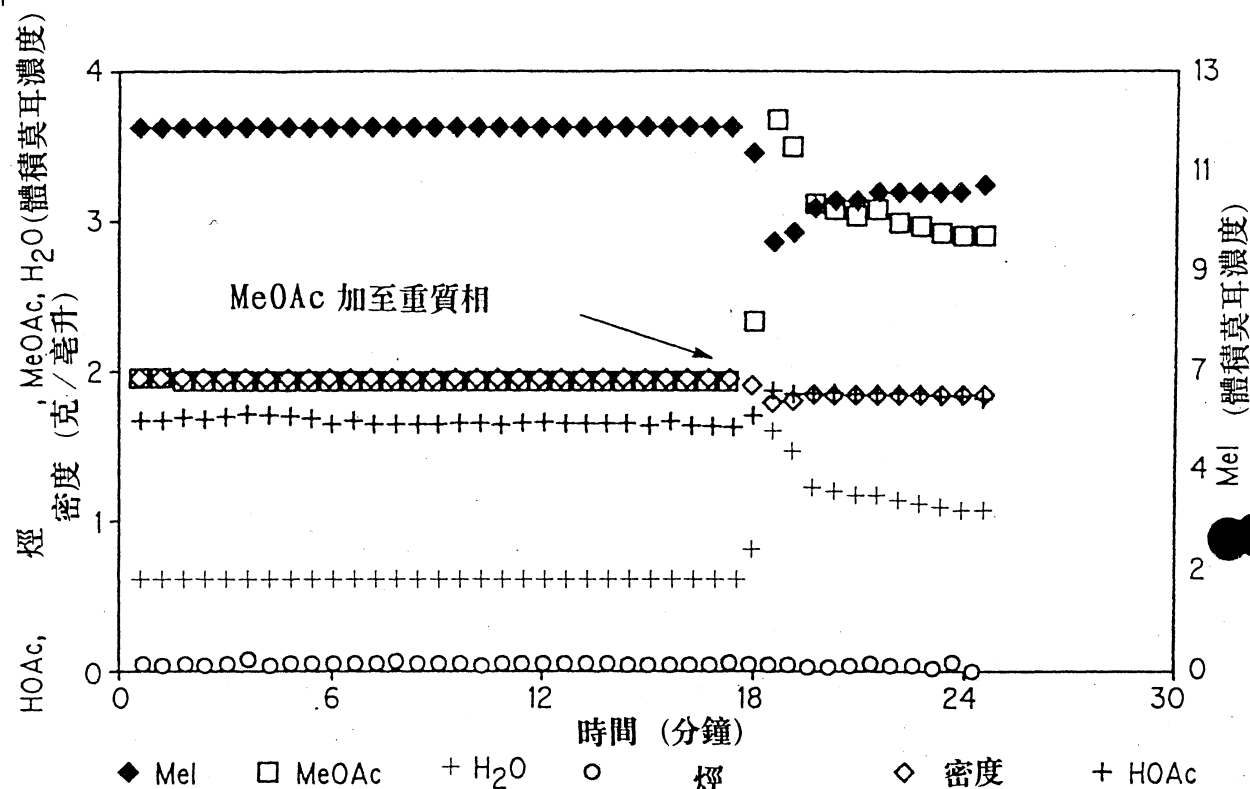


圖 6

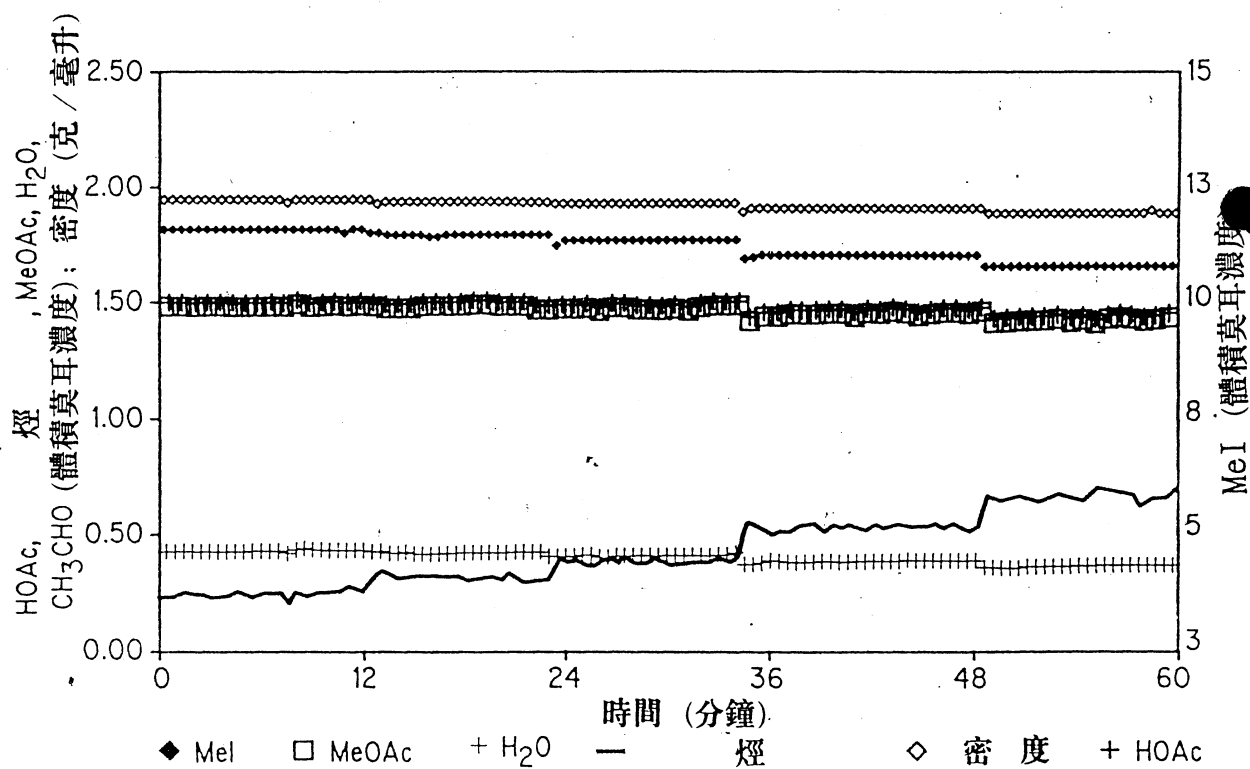


圖 7

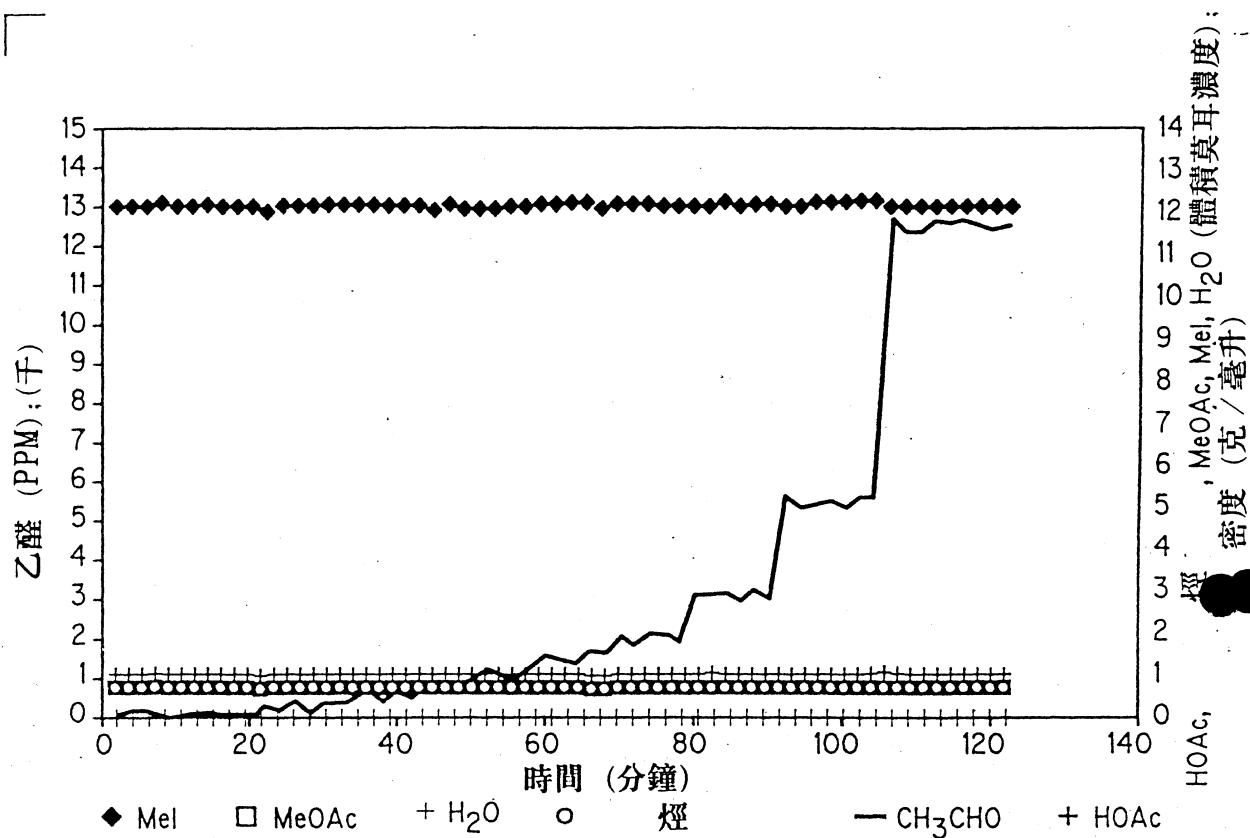


圖 8

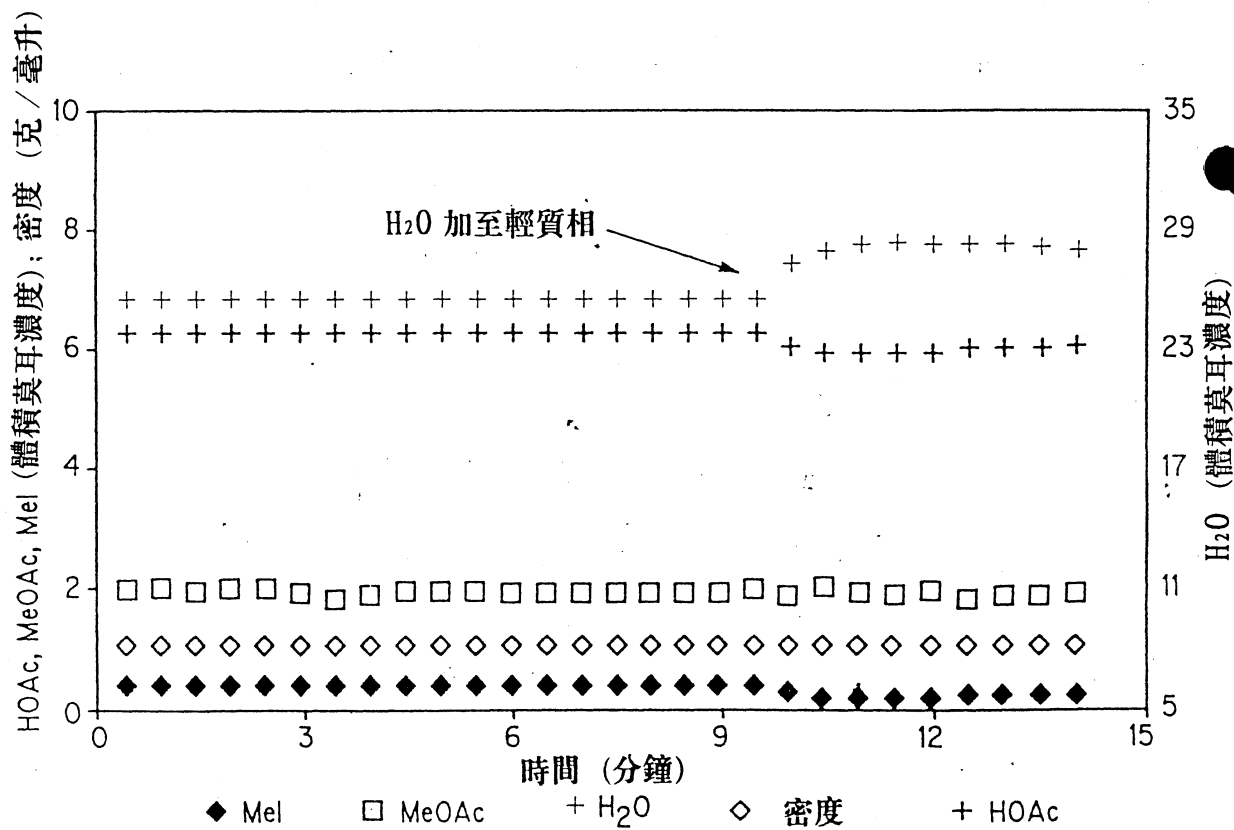


圖 9

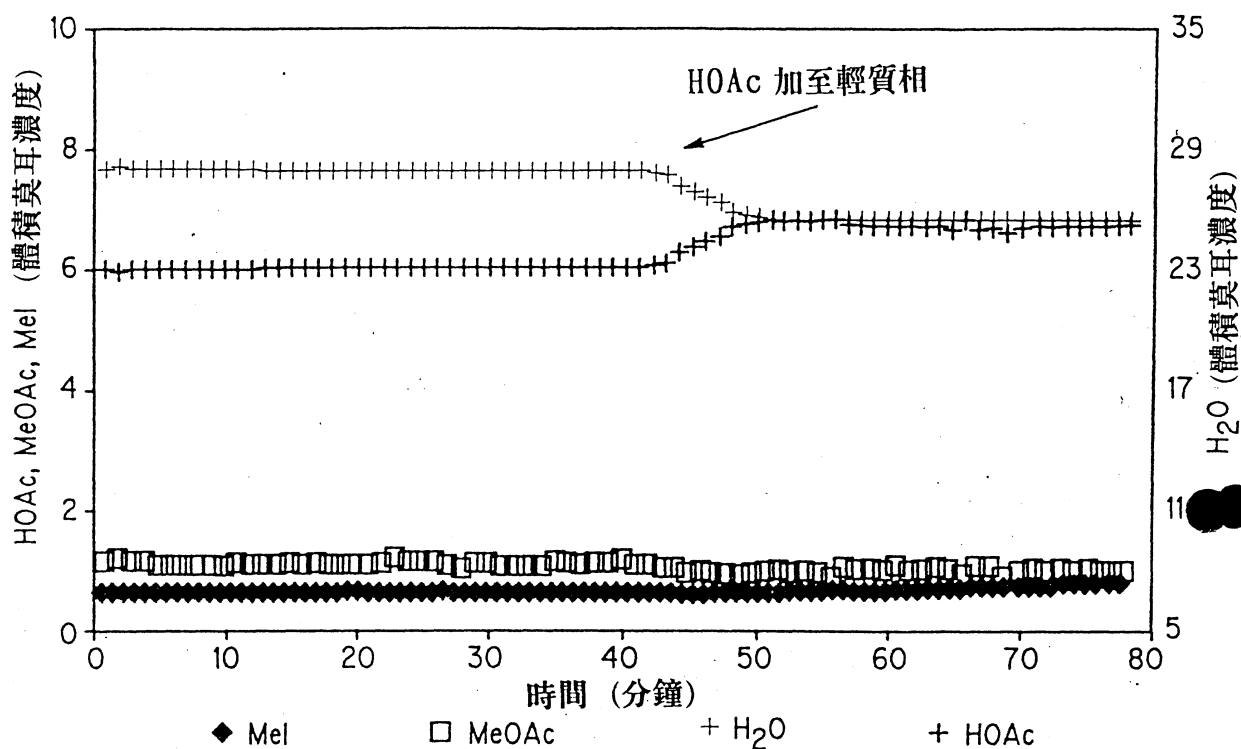


圖 10

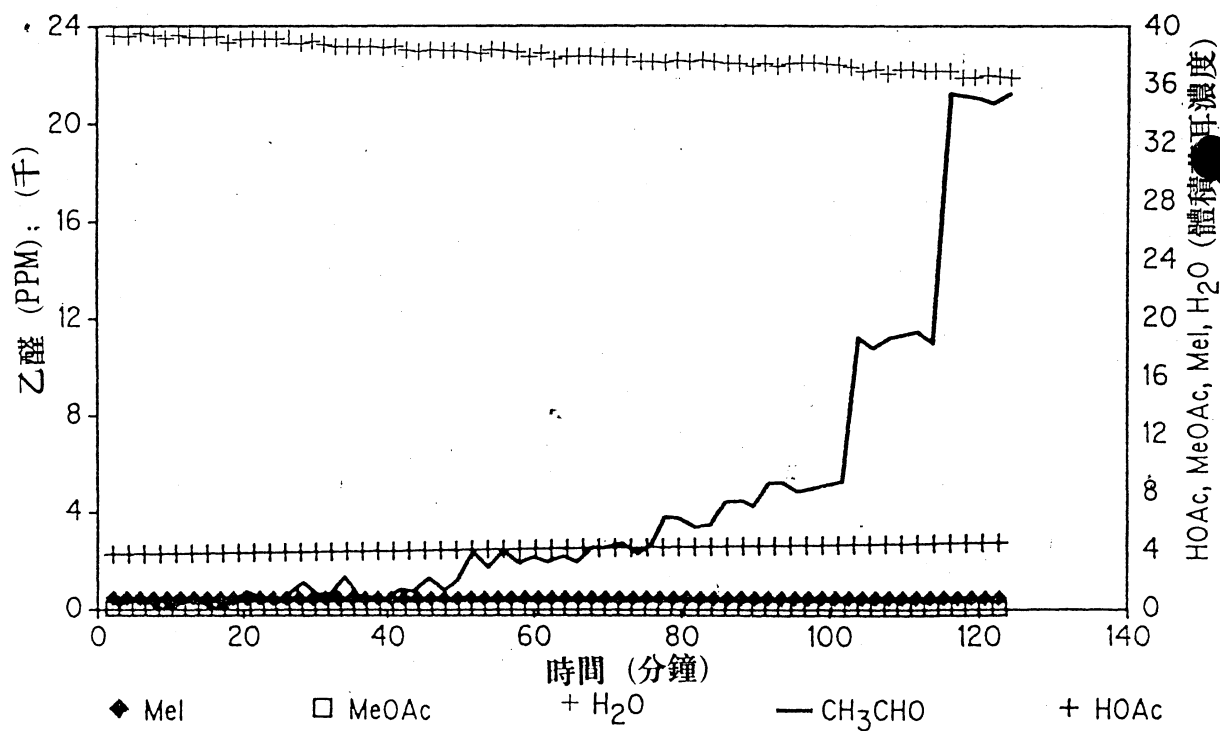
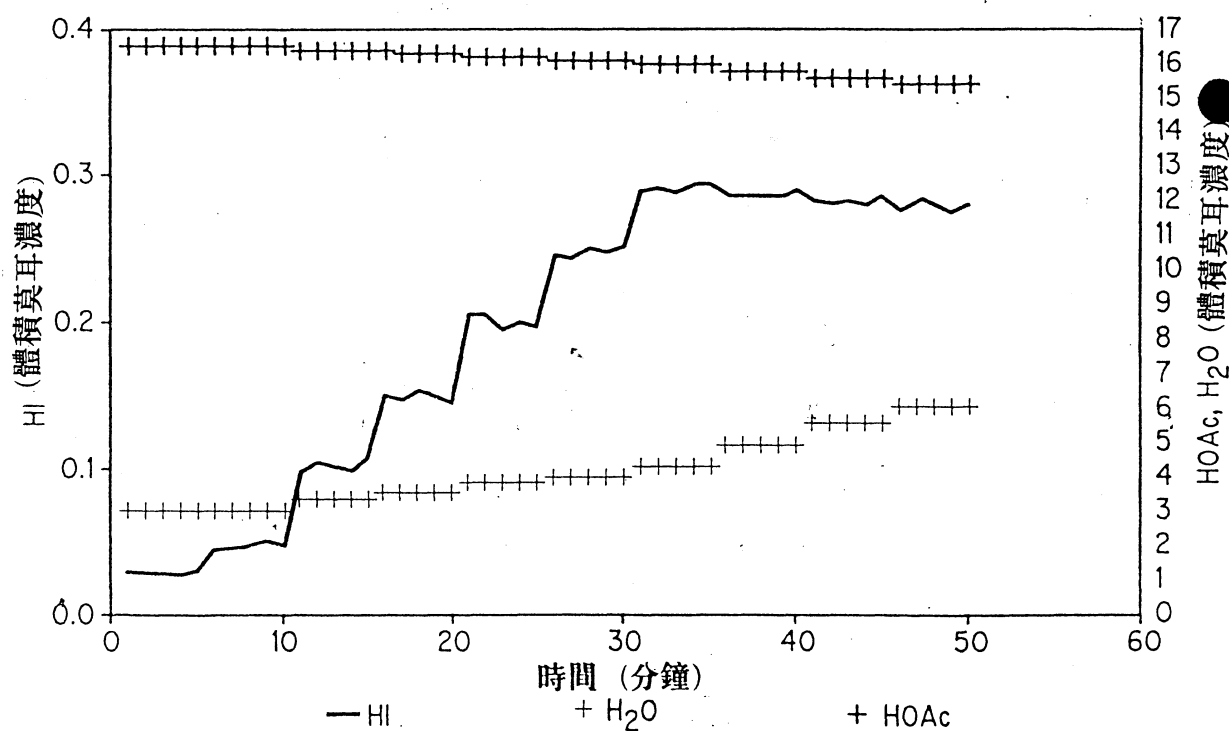
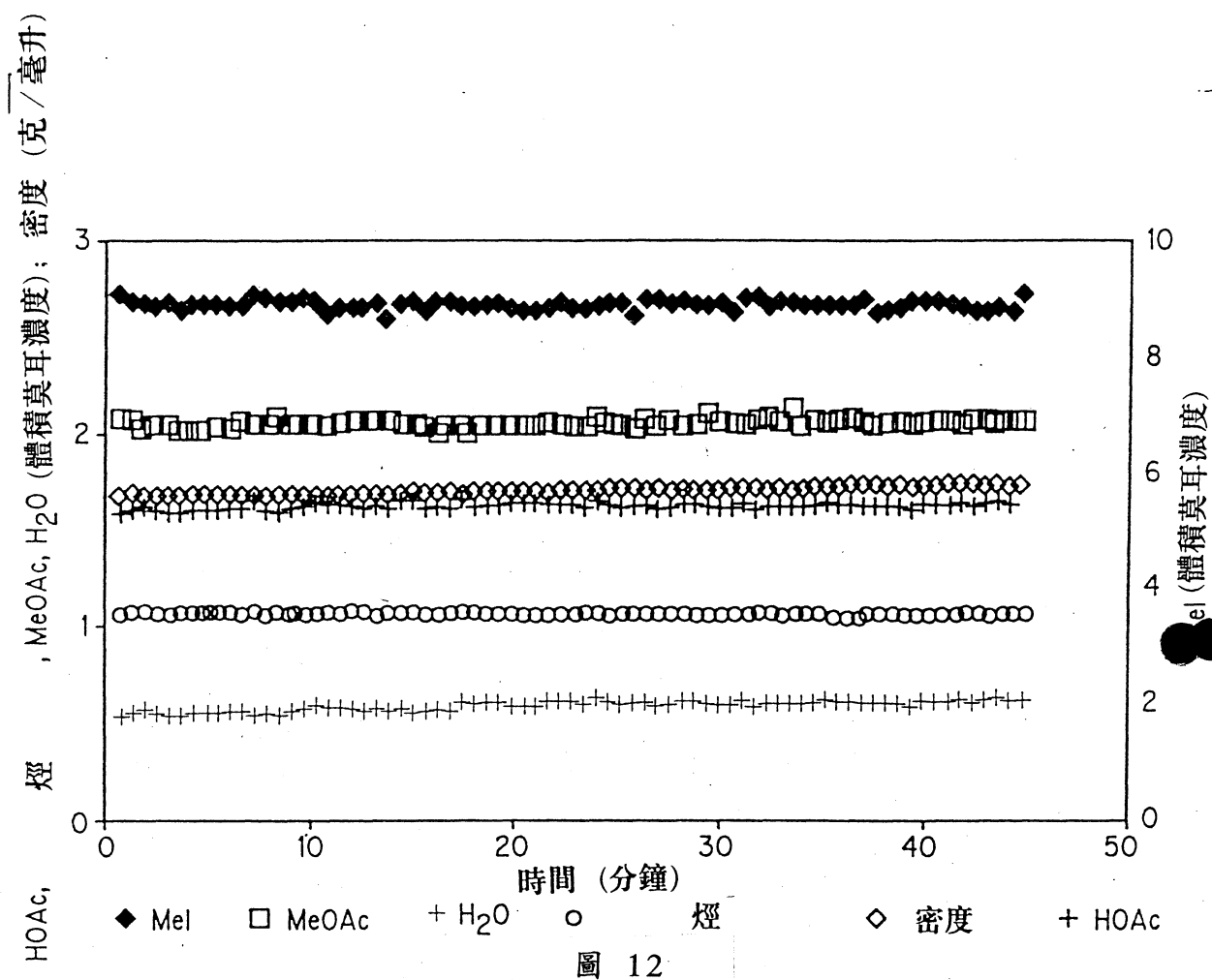


圖 11



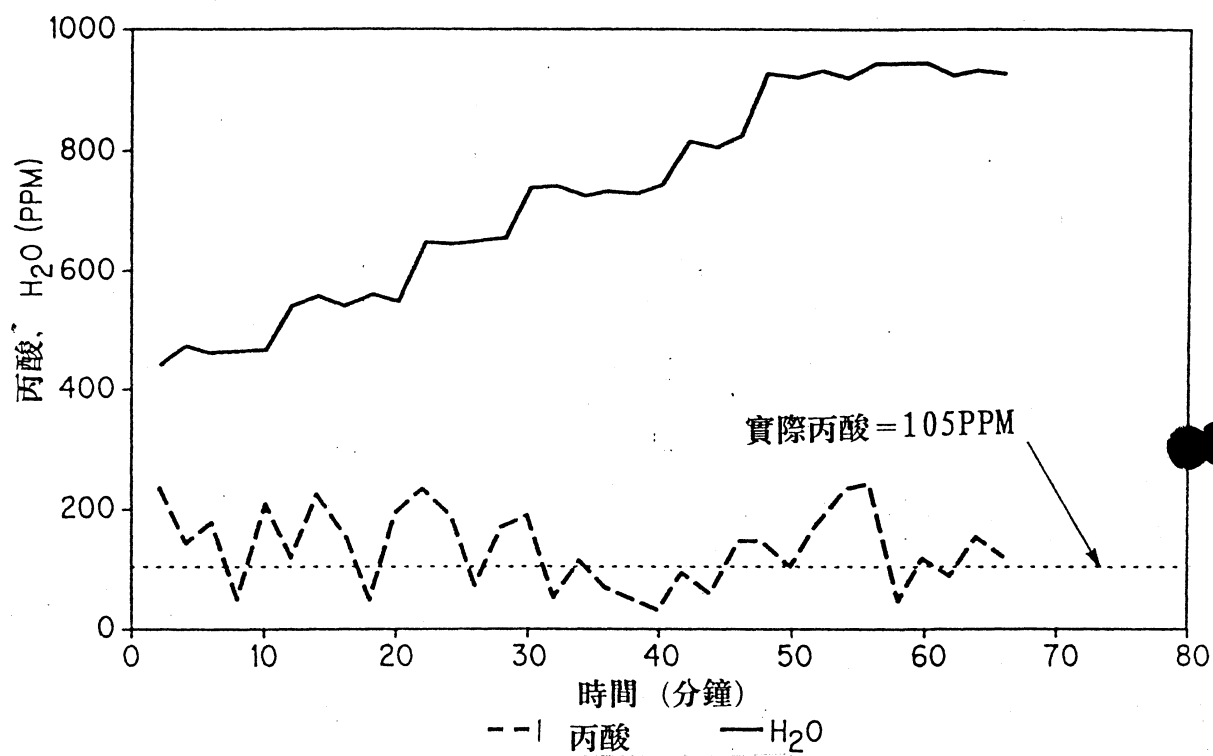


圖 14

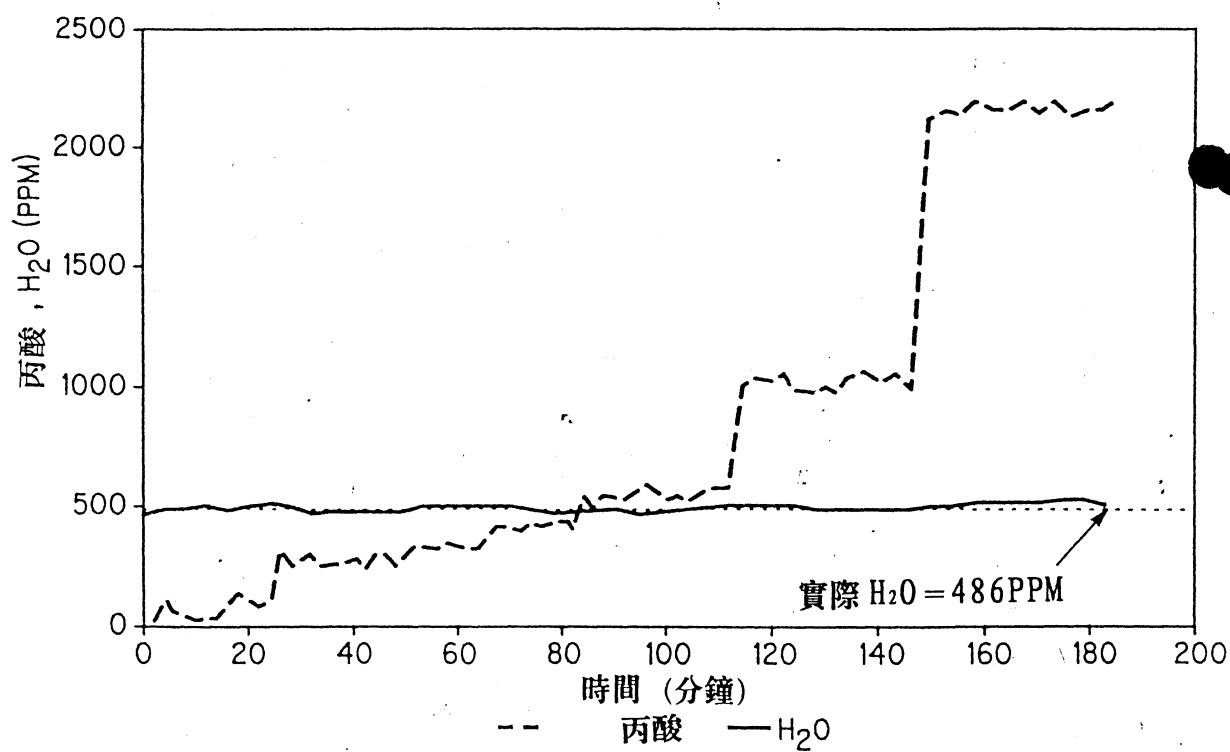


圖 15

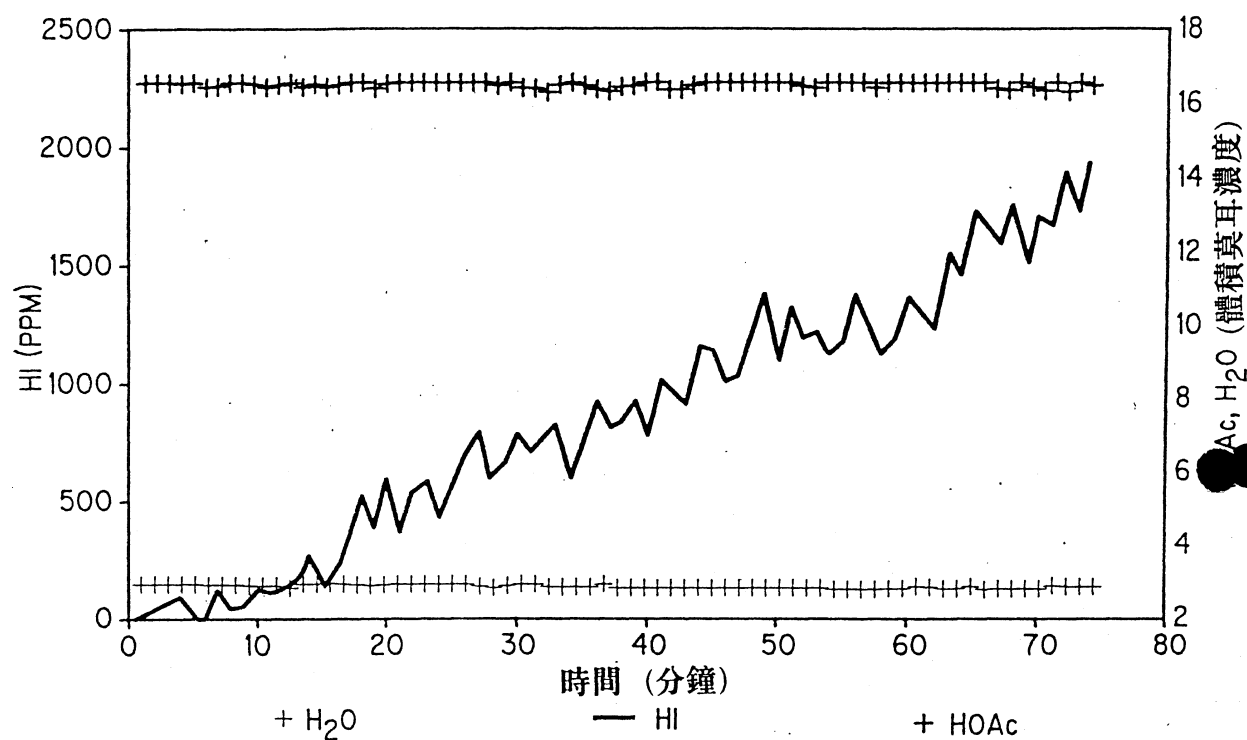


圖 16

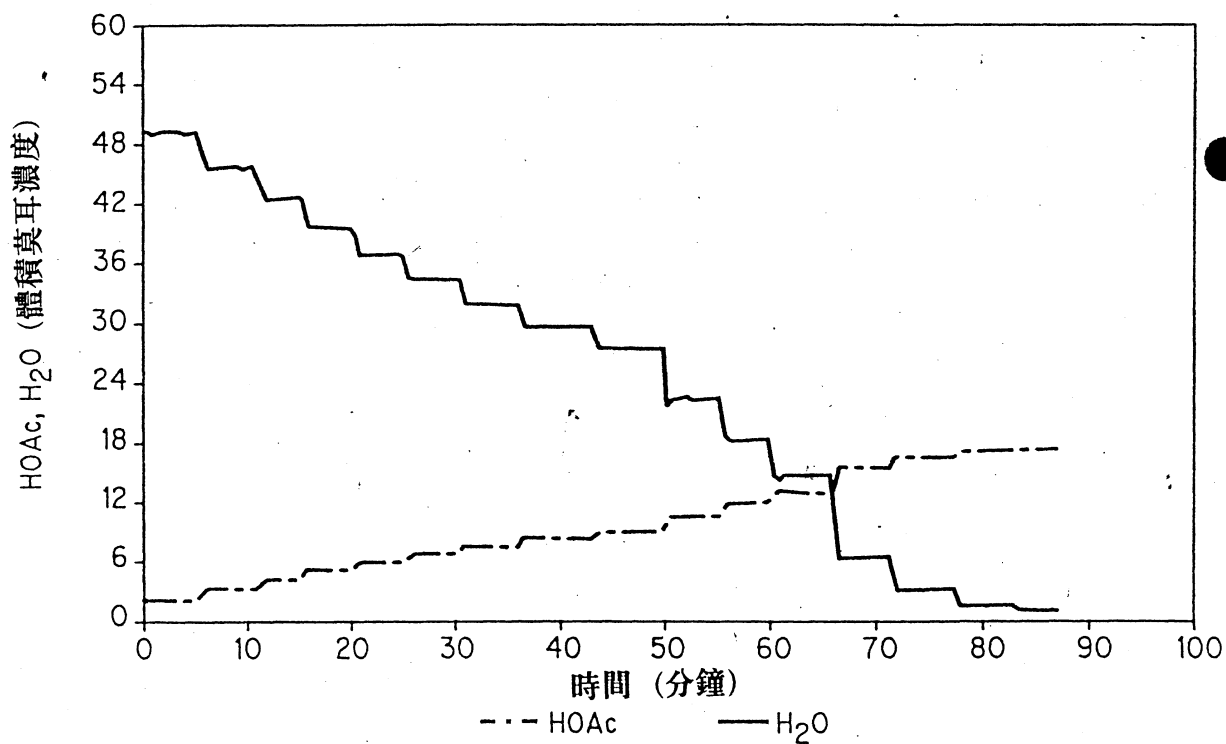


圖 17

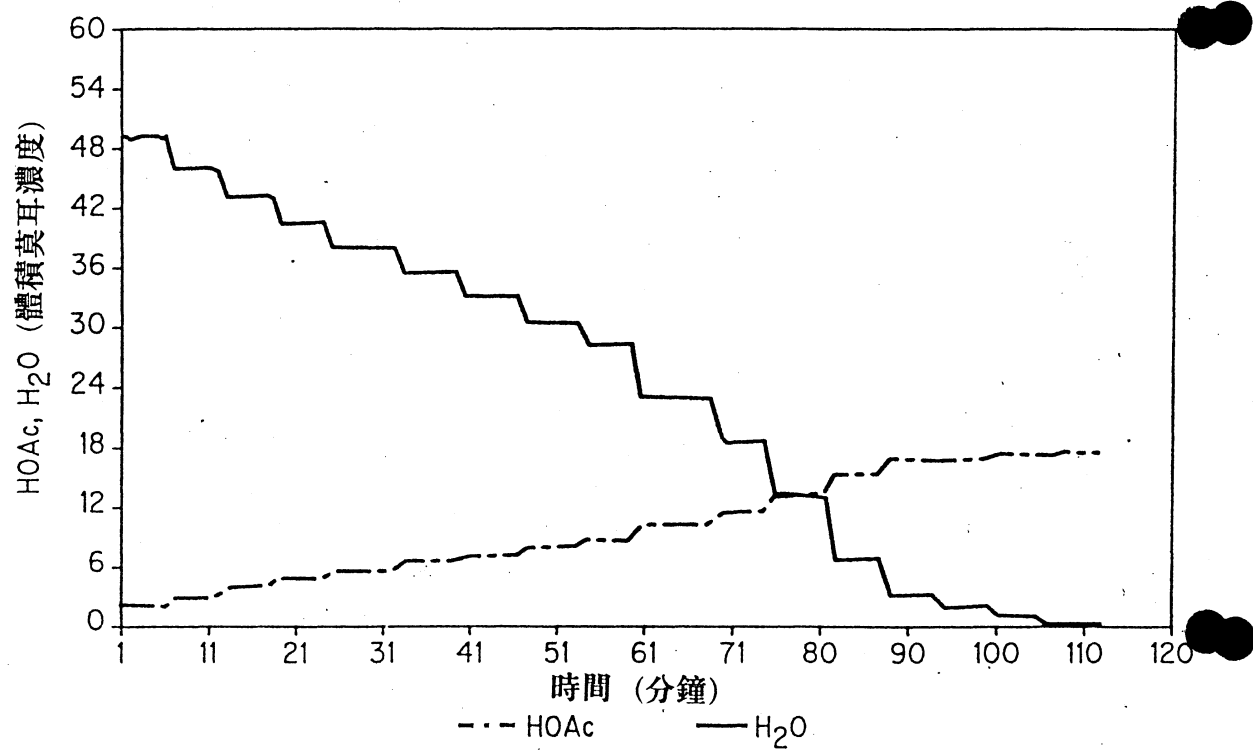


圖 18

六、申請專利範圍

公告本

修正
94. 2. 2

1. 一種製程控制反應系統中組分濃度以自甲醇羰基化製造醋酸之方法，其包括：

於以下至少一處、自反應器下流處收集反應系統試樣：輕質餾分回收凈析塔之重質餾分相、輕質餾分回收凈析塔之輕質餾分相、輕質餾分塔之底部、饋入乾燥塔之進料流、重質餾分塔、饋入重質餾分塔之進料流、流出重質餾分塔之產物輸出物流、流出重質餾分塔之底部廢料流、或來自重質餾分塔之頂部輸出物流，該試樣包括至少一種選自由水、醋酸、醋酸甲酯、碘甲烷、乙醛、煙、丙酸、碘化氫及其混合物組成之群之組分；

以紅外分析儀檢測至少一種該組分之濃度；和

調節該反應系統中之組分濃度，其係藉由自反應系統內反應器、下流塔或下流輸送管線之至少一處添加或移除一種組分而直接調節，或藉由調節反應系統內反應器、下流塔或下流輸送管線內之至少一處中之至少一種反應系統溶液之溫度、塔內溫度分布、反應系統溶液之流速或氣體排出速率而間接地完成。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其包括自輕質餾分回收凈析塔之重質相收集試樣，以紅外分析儀檢測重質相之密度和試樣中煙之濃度，調節重質相到煙移除塔和烷移除塔之至少一塔之流速，以回應密度和煙濃度檢測。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其包括自輕質餾分回收凈析塔之重質相收集試樣，以紅外分析儀檢測重質相中碘甲烷和醋酸甲酯之至少一種濃度，調節輕質餾分回

六、申請專利範圍

- 收淨析器中重質相和輕質相至反應器之至少一個流速，以回應所檢測碘甲烷或醋酸甲酯濃度。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其包括自輕質餾分回收淨析塔之重質相和輕質相之至少一相收集試樣，以紅外分析儀檢測試樣中乙醛之濃度，調節水進入反應器之進料速率、反應器之氣體排出速率和輕質相至乙醛移除系統之流速之至少一種速率，以回應所檢測乙醛濃度。
 5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其包括自輕質餾分回收淨析塔之輕質相收集試樣，以紅外分析儀檢測試樣中水濃度和醋酸濃度之至少一種濃度，調節輕質相至輕質餾分塔之流速、輕質相至反應器之流速及輕質餾分塔中溶液之溫度之至少一種，以回應所檢測水或醋酸濃度。
 6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其包括自輕質餾分塔底部收集試樣，以紅外分析儀檢測試樣中水濃度和碘化氫濃度之至少一種濃度，調節含水物流進入輕質餾分塔之流速，以回應所檢測水或碘化氫濃度。
 7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其包括自至乾燥塔之進料流收集試樣，以紅外分析儀檢測試樣中水濃度，調節輕質相自輕質餾分回收淨析塔至輕質餾分塔之進料速率和水至反應器之進料速率之至少一種速率，以回應所檢測水濃度。
 8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其包括自重質餾分塔收集試樣，以紅外分析儀檢測試樣中丙酸濃度，調節水進入反應器之進料速率和反應器之氣體排出速率之至少

六、申請專利範圍

一種速率，以回應所檢測丙酸濃度。

9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其包括自重質餾分塔收集試樣，以紅外分析儀檢測試樣中水之濃度，調節乾燥塔中溫度分布，以回應所檢測水濃度。
10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其包括自重質餾分塔之進料流、產物輸出物流、底部廢料流和塔頂輸出物流之至少一種物流收集試樣，以紅外分析儀檢測試樣中丙酸之濃度，調節重質餾分塔中溫度分布，自重質餾分塔頂鼓至重質餾分塔之流速、塔頂鼓至乾燥塔之流速、底部廢料流之流速和產物輸出物流之流速之至少一種，以回應所檢測丙酸濃度。
11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該紅外分析儀為傅里葉變換(Fourier Transform)紅外分光計。
12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該紅外分析儀於中紅外區域和近紅外區域之一個區域中操作。
13. 根據申請專利範圍第1項之方法，其進一步包括將所檢測濃度傳輸到控制裝置進行實時分析。
14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中該調節係於檢測和分析後實質瞬時進行。
15. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該檢測和調節係約每30秒鐘至3分鐘進行一次。
16. 一種製程控制反應系統中組分濃度以自甲醇羧基化製造醋酸之方法，其包括：

自反應系統內反應器下流處之輕質餾分回收凈析器之

六、申請專利範圍

重質相收集反應系統試樣，該試樣包括水、醋酸、醋酸甲酯、碘甲烷、乙醛和煙之組分；

以紅外分析儀檢測試樣之密度和至少一種該組分之濃度之至少一種；和

為回應所檢測濃度或密度，調節至少下列之一：

- (a) 再循環物流至反應區域之流速；
- (b) 該重質相至乙醛移除系統之流速；
- (c) 該重質相至煙移除塔之流速；
- (d) 水至反應器之進料速率；
- (e) 反應器之氣體排出速率。

17. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中該(a)中再循環物流係自淨析器輕質相至反應器。

18. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中該(a)中再循環物流係自淨析器重質相至反應器。

19. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中該(a)中再循環物流係自乾燥塔塔頂至反應器。

20. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中該(a)中再循環物流係自輕質餾分塔至閃蒸槽。

21. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中該(a)中再循環物流係自煙移除塔至閃蒸槽。

22. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中該紅外分析儀為傅里葉變換紅外分光計。

23. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中該紅外分析儀於中紅外區域和近紅外區域之一個區域中操作。

六、申請專利範圍

24. 根據申請專利範圍第16項之方法，其進一步包括將所檢測濃度傳輸至控制裝置進行實時分析。
25. 根據申請專利範圍第24項之方法，其中該調節係於檢測和分析後實質瞬時進行。
26. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中該檢測和調節係約每30秒鐘至3分鐘進行一次。
27. 根據申請專利範圍第16項之方法，其包括只調節(a)，以回應所檢測濃度或密度。
28. 根據申請專利範圍第16項之方法，其包括只調節(b)，以回應所檢測濃度或密度。
29. 根據申請專利範圍第16項之方法，其包括只調節(c)，以回應所檢測濃度或密度。
30. 根據申請專利範圍第16項之方法，其包括只調節(d)，以回應所檢測濃度或密度。
31. 根據申請專利範圍第16項之方法，其包括只調節(e)，以回應所檢測濃度或密度。
32. 一種製程控制反應系統中組分濃度以自甲醇羰基化製造醋酸之方法，其包括：

自反應系統內反應器下流處之輕質餾分回收淨析器之輕質相收集反應系統試樣，該試樣包括水、醋酸、醋酸甲酯、碘甲烷和乙醛之組分；

以紅外分析儀檢測試樣中至少一種該組分之密度和濃度之至少一種；

為回應所檢測濃度或密度，調節至少下列之一：

六、申請專利範圍

- (a) 輕質相至反應器之流速；
 - (b) 輕質相至輕質餾分塔之流速；
 - (c) 輕質餾分塔中溶液之溫度；
 - (d) 水至反應器之進料速率；
 - (e) 反應器之氣體推出速率；
 - (f) 輕質相至乙醛移除系統之流速。
33. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中該紅外分析儀為傅里葉變換紅外分光計。
34. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中該紅外分析儀於中紅外區域和近紅外區域之一個區域中操作。
35. 根據申請專利範圍第32項之方法，其進一步包括將所檢測濃度傳輸至控制裝置進行實時分析。
36. 根據申請專利範圍第35項之方法，其中該調節係於檢測和分析後實質瞬時進行。
37. 根據申請專利範圍第32項之方法，其中該檢測和調節係約每30秒鐘至3分鐘進行一次。
38. 根據申請專利範圍第32項之方法，其包括只調節(a)，以回應所檢測濃度或密度。
39. 根據申請專利範圍第32項之方法，其包括只調節(b)，以回應所檢測濃度或密度。
40. 根據申請專利範圍第32項之方法，其包括只調節(c)，以回應所檢測濃度或密度。
41. 根據申請專利範圍第32項之方法，其包括只調節(d)，以回應所檢測濃度或密度。

六、申請專利範圍

42. 根據申請專利範圍第32項之方法，其包括只調節(e)，以回應所檢測濃度或密度。
43. 根據申請專利範圍第32項之方法，其包括只調節(f)，以回應所檢測濃度或密度。
44. 一種製程控制反應系統中組分濃度以自甲醇羰基化製造醋酸之方法，其包括：
- 自反應系統內反應器下流處之輕質餾分塔底部收集試樣，該試樣包括水、醋酸和碘化氫之組分；
- 以紅外分析儀檢測至少一種該組分之濃度；和
- 調節輕質餾分塔中溶液之溫度，以回應所檢測濃度。
45. 根據申請專利範圍第44項之方法，其中該紅外分析儀為傅里葉變換紅外分光計。
46. 根據申請專利範圍第44項之方法，其中該紅外分析儀於中紅外區域和近紅外區域之一個區域中操作。
47. 根據申請專利範圍第44項之方法，其進一步包括將所檢測濃度傳輸至控制裝置進行實時分析。
48. 根據申請專利範圍第47項之方法，其中該調節係於檢測和分析後實質瞬時進行。
49. 根據申請專利範圍第44項之方法，其中該檢測和調節係約每30秒鐘至3分鐘進行一次。
50. 一種製程控制反應系統中組分濃度以自甲醇羰基化製造醋酸之方法，其包括：
- 自至反應系統反應器下流乾燥塔之進料流收集反應系統試樣，該試樣包括水和醋酸之組分；

六、申請專利範圍

以紅外分析儀檢測至少一種該組分之濃度；和
為回應所檢測濃度，調節至少下列之一：

(a) 自輕質餾分回收凈析塔至輕質餾分塔之輕質相流速；和

(b) 水至反應器之流速。

51. 根據申請專利範圍第50項之方法，其中該紅外分析儀為傅里葉變換紅外分光計。
52. 根據申請專利範圍第50項之方法，其中該紅外分析儀於中紅外區域和近紅外區域之一個區域中操作。
53. 根據申請專利範圍第50項之方法，其進一步包括將所檢測濃度傳輸至控制裝置進行實時分析。
54. 根據申請專利範圍第53項之方法，其中該調節係於檢測和分析後實質瞬時進行。
55. 根據申請專利範圍第50項之方法，其中該檢測和調節係約每30秒鐘至3分鐘進行一次。
56. 根據申請專利範圍第50項之方法，其包括只調節(a)，以回應所檢測濃度或密度。
57. 根據申請專利範圍第50項之方法，其包括只調節(b)，以回應所檢測濃度或密度。
58. 一種製程控制反應系統中組分以自甲醇羰基化製造醋酸之方法，其包括：

自反應系統內反應器下流處之重質餾分塔、饋入重質餾分塔之進料流、流出重質餾分塔之產物輸出物流、流出重質餾分塔之底部廢料流及流出重質餾分塔之頂部輸

六、申請專利範圍

出物流之至少一處收集反應系統試樣，該試樣包括水、醋酸和丙酸之組分；

以紅外分析儀檢測至少一種該組分之濃度；和
為回應所檢測濃度，調節至少下列之一：

- (a) 自頂部輸出物流回至重質餾分塔之流速；
- (b) 自頂部輸出物流至乾燥塔之流速；
- (c) 底部廢料流之流速；
- (d) 產物輸出物流之流速；
- (e) 乾燥塔內溫度分布；
- (f) 重質餾分塔內溫度分布；
- (g) 水至反應器之進料速率；
- (h) 反應器之氣體排出速率。

59. 根據申請專利範圍第58項之方法，其中該紅外分析儀為傅里葉變換紅外分光計。

60. 根據申請專利範圍第58項之方法，其中該紅外分析儀於中紅外區域和近紅外區域之一個區域中操作。

61. 根據申請專利範圍第58項之方法，其進一步包括將所檢測濃度傳輸至控制裝置進行實時分析。

62. 根據申請專利範圍第61項之方法，其中該調節係於檢測和分析後實質瞬時進行。

63. 根據申請專利範圍第58項之方法，其中該檢測和調節係約每30秒鐘至每3分鐘進行一次。

64. 根據申請專利範圍第58項之方法，其包括只調節(a)，以回應所檢測濃度或密度。

六、申請專利範圍

65. 根據申請專利範圍第58項之方法，其包括只調節(b)，以回應所檢測濃度或密度。
66. 根據申請專利範圍第58項之方法，其包括只調節(c)，以回應所檢測濃度或密度。
67. 根據申請專利範圍第58項之方法，其包括只調節(d)，以回應所檢測濃度或密度。
68. 根據申請專利範圍第58項之方法，其包括只調節(e)，以回應所檢測濃度或密度。
69. 根據申請專利範圍第58項之方法，其包括只調節(f)，以回應所檢測濃度或密度。
70. 根據申請專利範圍第58項之方法，其包括只調節(g)，以回應所檢測濃度或密度。
71. 根據申請專利範圍第58項之方法，其包括只調節(h)，以回應所檢測濃度或密度。