

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：P5143P20

※ 申請日期：P5. 11. 28

※IPC 分類：C07C 51/2, 53/8 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

羰基化方法

CARBONYLATION PROCESS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

BP 化學有限公司 / BP CHEMICALS LIMITED

代表人：(中文/英文)

戴伊 蘇珊 J. / DAY, SUSAN JANET

住居所或營業所地址：(中文/英文)

英國密德塞斯·桑伯里-昂-泰晤士·查特席路

Chertsey Road, Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, United Kingdom

國籍：(中文/英文)

英國 / ENGLAND

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 碧密斯 李察 / BEAVIS, RICHARD

2. 海尼根 希恩 A. / HENNIGAN, SEAN ANTHONY

3. 馬斯凱特 麥可 J. / MUSKETT, MICHAEL JAMES

國籍：(中文/英文)

1. 英國 / ENGLAND

2. 英國 / ENGLAND

3. 英國 / ENGLAND

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：。

☒ 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、 2005/12/21、 60/751,989

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 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：

一種用於羰基化一醇及/或其之反應性衍生物的方法，其中一個或多個反應區進料流被注入一反應區，在該反應區內放熱的羰基化反應發生而產生一個或多個產物流。來自至少一部分的一個或多個產物流的熱被注入一第一熱交換流中，例如一經加壓蒸汽供應。該方法的特徵在於：來自一第二熱交換流的熱，具有一比一個或多個產物流低的溫度，被傳遞至一反應區進料流，使得該一個或多個產物流包含源自於該第二熱交換流的熱和由該放熱的羰基化反應產生的熱。因此，源自於該第二熱交換流的熱能被傳遞至該第一熱交換流，而得到減低的熱損失和更高的製程效率。

六、英文發明摘要：

A process for the carbonylation of an alcohol and/or reactive derivative thereof, in which one or more reaction zone feed streams are fed to a reaction zone in which exothermic carbonylation takes place to produce one or more product streams. Heat from at least a portion of the one or more product streams is fed to a first heat-exchange stream, such as a supply of pressurised steam. The process is characterised by heat from a second heat-exchange stream, having a temperature lower than that of the one or more product streams, being transferred to a reaction zone feed stream, so that the one or more product streams comprise heat originating from the second heat-exchange stream and heat generated by the exothermic carbonylation reaction. Thus, heat originating from the second heat-exchange stream can be transferred to the first heat-exchange stream, resulting in reduced heat loss and greater process efficiency.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

201...進料管路	210...管路
202...反應器	211...蒸餾區
203...進料管路	212...蒸餾塔
204...管路	213...再沸器
205...熱交換器	214...中壓蒸汽供應
206...低壓蒸汽供應管路	215...閥
207...熱交換器	216...管路
208...冷卻水供應管路	217...熱交換器
209...管路	219...管路

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於熱傳遞，更特別地，是關於一獲得並且再利用一用於羰基化一醇及/或其之反應性衍生物方法中的低級熱的方法。

【先前技術】

用來生產一羧酸及/或羧酸酐，羰基化一醇及/或其之反應性衍生物是已知的，例如在EP-A-0 144 935、EP-A-0 643 034和US 6,211,405中所描述。

一典型的均相經催化羰基化方法是在升高的溫度和壓力下，在一反應區內，使一氧化碳與一包含一醇及/或其之反應性衍生物和一第VIII族羰基化催化劑(一般是銻及/或鉍)的液態反應組成物接觸，並可選擇地在一種或多種共催化劑及/或促進劑存在下進行。透過使該液態反應組成物注入一閃蒸分離區，羧酸及/或羧酸酐從該液態反應組成物中被回收，其中一包含該羰基化催化劑的液態部分回到該反應區，以及一包含羧酸及/或羧酸酐的蒸汽部分被注入一個或多個蒸餾塔，而從所欲的羧酸及/或羧酸酐產物中分離未反應的反應物和副產物。

可是，與羰基化方法有關的一個問題是熱會從製程物流中損失，使得熱的溫度太低而不容易並且不經濟地在別處使用，例如其溫度是不足以被轉換為一經加壓的蒸汽供應。這些製程物流被送至儲存構件或運輸構件之前，經常被一冷卻水供應而冷卻，所以與被獲得並且有效地被使用

相反的，熱被損失作為廢料。

在US 6,114,576中，一放熱的不均相經催化的羰基化方法被描述為：透過加熱在該方法之產物回收部分內的製程物流，得到來自由反應器收回的物流的熱。此外，GB 1,261,170描述了在尿素的生產中的一熱處理方法，其中透過在一循環物流中縮合而釋放的熱被傳遞至一反應物流中。

可是，對於一羰基化方法仍有一需求，其中在相同的羰基化方法中或在一不同的方法中，能得到並且在別處有效地使用以其它方式損失作為廢料的熱。

【發明內容】

根據本發明，提供一用於羰基化一醇及/或其之反應性衍生物的方法，該方法包含：

(a) 把一個或多個反應區進料流注入一反應區，其中至少一反應區進料流包含一醇及/或其之反應性衍生物，並且至少一反應區進料流包含一氧化碳；

(b) 使該反應區保持足以允許一放熱的羰基化反應發生的溫度和壓力，以產生一羧酸及/或羧酸酐；

(c) 從該反應區除去包含羧酸及/或羧酸酐的一個或多個產物流；

(d) 使在至少一部分之一個或多個產物流中所含的熱傳遞至一第一熱交換流中；

其特徵是：在反應區進料流被注入該反應區之前，熱從一第二熱交換流被傳遞至步驟(a)中的一反應區進料流，

其中在熱傳遞之前，該第二熱交換流的溫度低於一個或多個產物流的溫度。

在本發明的羰基化方法中，一個或多個反應區進料流被注入一反應區，其中一放熱的羰基化反應發生而產生一個或多個產物流。來自至少一部分的一個或多個產物流的熱被注入一第一熱交換流中(諸如一經加壓的蒸汽供應)，並且在別處能被有效地使用(諸如在相同的羰基化方法的其它部分中，或甚至在一完全不同的方法中)。該等反應區進料流之至少一者被一第二熱交換流加熱，該第二熱交換流具有一比一個或多個產物流的溫度為較低的溫度，並且通常是一來自以其它方式損失的作為廢熱的熱流。結果，該一個或多個產物流包含源自於該第二熱交換流的熱和該放熱羰基化反應產生的熱，此經組合的熱能被傳遞至該第一熱交換流。因此，為了在別處使用，源自於該第二熱交換流的熱被傳遞至第一熱交換流，以獲得減低的熱損失和更高的製程效率。

該第二熱交換流可為任何具有一比要被加熱反應區進料流的溫度為更高的溫度的熱流，第二熱交換流的溫度太低而不能在別處透過直接熱傳遞構件被有效地使用，並且它的熱通常作為廢熱從方法中損失。在熱傳遞之前，該第二熱交換流的溫度低於一個或多個產物流，並且較佳地是在被至少一部分的一個或多個產物流加熱之前低於該第一熱交換流的溫度。

被該第二熱交換流加熱的反應區進料流是任何被注入

至該反應區的進料流，並且在熱傳遞之前具有一低於該第二熱交換流的溫度。適當的反應區進料流包括一新鮮的醇及/或其之反應性衍生物供應、一新鮮的一氧化碳供應或一循環流。較佳地是被該第二熱交換流加熱的反應區進料流在液相中，因為在一設定的溫度增加期間內所吸收的熱量通常是大大於在相同溫度範圍期間由一氣流吸收的熱量。由反應區進料流吸收的熱量也與其在熱傳遞之前的溫度有關，因此一較低溫度的反應區進料流會比一較高溫度的進料流吸收一更多的熱量。

- 10 在熱傳遞之後，反應區進料流被注入該反應區，通常是與其它反應區進料流(諸如其它反應物流和循環流)一起被注入。在該反應區內，放熱的羧基化發生而產生一個或多個包含羧酸及/或羧酸酸酐的產物流，其溫度高於被該第二熱交換流加熱的反應區進料流的溫度。較佳地，該一個或多個產物流具有一比所有反應區進料流高的溫度。

- 15 至少一部分的一個或多個產物流較佳地被注入一用來生產純化的羧酸及/或羧酸酸酐的純化區，並且通常包含一個或多個蒸餾塔。該純化區的確切性質和構型會取決於產物流的組成物以及在該方法的其它部分中(諸如該反應區)的操作條件。該純化區通常包含一個或多個循環流，其中可被轉變為所欲產物的未反應的反應物和組分能從該一個或多個羧酸及/或羧酸酸酐產物流中分離，並且回到該反應區。該純化區通常也包含未循環回到該反應區的廢料流，並且包含能污染產物的組分。因為該等經純化的產物流和
- 20

該等廢料流未循環回到該反應區，並且因為它們的溫度通常對於熱傳遞至例如一經加壓的蒸汽供應為太低，其中所含的熱被傳遞至一根據本發明的反應區進料流，並且因此可為該第二熱交換流。如果其中所含的熱可以其它方式損失，則一從純化區循環至該反應區的流也可被用於加熱一反應區進料流，例如如果一氣體循環流的內含物的放熱縮合發生。較佳地，該第二熱交換流是一未經循環回到該反應區的製程物流，較佳的流是一該純化區的廢料流，或一該純化區的經純化的羧酸及/或羧酸酐產物流。更佳地，該第二熱交換流是一經純化的羧酸及/或羧酸酐產物流，因為體積和因此其中所含的熱量通常是較高的。

從至少一部分的一個或多個產物流傳遞熱的該第一熱交換流可為任何製程物流，其溫度最初低於在熱傳遞之前的一個或多個產物流的溫度，且其溫度較佳地高於在熱傳遞至該反應區進料流之前的該第二熱交換流的溫度。

該一個或多個產物流的溫度較佳地是足以提高一低壓蒸汽供應的溫度，該低壓蒸汽通常具有一至多是6 barg (0.7 Mpa)的壓力，例如約5 barg至約6 barg (0.6 Mpa至0.7 Mpa)以及一通常是大於或等於150°C的溫度。由至少一部分的一個或多個產物流加熱的該第一熱交換流可為一低壓蒸汽供應，如上所描述的，在相同的方法內或在一不同的方法內，它可依次被用於更進一步的熱傳遞目的。可選擇地，該第一熱交換流是一在本發明的相同的羰基化方法內的製程物流，例如在純化區內至一個或多個蒸餾塔的一進料流。在

本發明又一具體例中，該第一熱交換流可為來自一不同方法的製程物流，例如一乙烯乙酸酯生產方法的製程物流，此物流可位於接近一乙酸原料來源處。較佳地，第一熱交換流是一經加壓蒸汽供應，對於被傳遞至此的熱如何被使用的方面，它提供更大的變通性。較佳地，熱由其被傳遞至該第一熱交換流的一個或多個產物流的溫度對加熱一大於或等於150°C的一經加壓的蒸汽供應是充足的。

在一製程物流和另一製程物流之間的熱傳遞通常是使用一熱交換器而達到，其中兩個物流彼此以熱接觸被放置，以產生較熱物流的冷卻和較冷物流的加熱。

可選擇地，用於傳遞熱至該第一熱交換流的任何產物流或該等之部分回到該反應區，其中該因此經冷卻的產物流能有助於調節該反應區內的溫度。在回到反應區之前，該反應區的溫度可更進一步由額外的產物流的冷卻來調節，例如用一冷卻水供應。在本發明的一較佳具體例中，從該反應區除去兩個產物流。在該因此經冷卻的產物流回到反應區之前，來自該等產物流之一的熱被傳遞至該第一熱交換流。其它產物流被注入該純化區，其中產生經純化的羧酸及/或羧酸酐。

本發明的放熱的羰基化反應較佳地是經催化。此反應可在不均相或均相完成。在本發明的一較佳具體例中，該羰基化反應由一均相第VIII族羰基化催化劑所催化，其中一液態反應組成物被保持在該反應區內，液態反應組成物包含一醇及/或其之反應性衍生物、羧酸及/或羧酸酐和一第

VIII族羰基化催化劑。

一醇的反應性衍生物包括能產生作為一水解反應的產物的醇之化合物，它的例子包括羧酸烷基酯、烷基醚和鹵烷。羰基化方法的較佳的產物是羧酸及/或羧酸酸酐。在無水條件下，羧酸烷基酯之羰基化通常會導致羧酸酸酐的形成。在醇及/或少量水的存在下，也產生羧酸。在一端點濃度之上的水存在下，通常按液態組成物的重量計在大於或等於0.1%，羧酸是主要產物。

在醇中的碳原子的數目(或該醇的反應性衍生物的該烷基或該等烷基的數目)小於在羧酸及/或羧酸酸酐產物中的每一個羧酸酯基中的碳原子數。例如，乙酸和乙酸酐在其之每一個乙酸基上具有兩個碳原子，並且在每一個甲醇和相關反應性衍生物(諸如碘甲烷、二甲醚和乙酸甲酯)的烷基內有一個碳原子。

水可額外地在反應區存在。它可以一新鮮地經加入的進料被引入，或可選擇地或額外地在反應區作為液態反應組成物的一個或多個組分之間的反應產物而產生，諸如醇與羧酸的縮合而形成羧酸烷基酯和水。

本發明尤其適合於甲醇及/或其之反應性衍生物的羰基化，較佳的甲醇的反應性衍生物是乙酸甲酯、二甲醚和碘甲烷。較佳的產物是乙酸及/或乙酸酐。最佳地，乙酸是產物，並且因此水是較佳地存在於反應區的液態反應組成物中。在液態反應組成物中之水的濃度可取決於用於作為催化劑的第VIII族金屬而改變。通常，對於經銻催化的羰基

化，按重量計算，水可以一從0.1%至30%的量存在，較佳地是從1%至15%。對於經銥催化的羰基化，按重量計算，水可以一從0.1%至10%的量存在，較佳地是從1%至6.5%。

該第VIII族羰基化催化劑較佳地選自於銑及/或銥，並且較佳地是銥。該第VIII族羰基化催化劑可以任何可在該液態反應組成物中溶解的適當形式被加入液態反應組成物中，或在此改變成為一可溶的形式。適當的化合物在EP-A-0 144 935、EP-A-0 643 034和US 6,211,405中描述。通常可使用該等金屬的羰基錯合物、鹵化物鹽和乙酸鹽。銑可以一50 ppm至5000 ppm的量出現，較佳地是從100 ppm至1500 ppm，以元素銑表示。銥可以一100 ppm至6000 ppm的量出現，較佳地是從400 ppm至3000 ppm，以元素銥表示。

一羰基化催化劑促進劑也可存在於該液態反應組成物中。在某種程度上，促進劑的同一性取決於第VIII族羰基化催化劑。當使用銥作為羰基化催化劑時，可選擇的促進劑是一適當地選自由鈦、鐵、鎘、鋅、汞、鎳、銅、鎢和該等之混合物構成之群組之金屬，較佳地是鈦或鐵。適當地，促進劑:銥的莫爾比在[0.5至15]:1的範圍內。當使用銑作為羰基化催化劑時，可選擇的促進劑是一適當地選自由鹼金屬和鹼土金屬的碘化物鹽構成之群組，例如碘化鋰、季銨碘化物和季鎘碘化物。適當地，可選擇的促進劑至多可以它的溶解度的極限而存在。

一鹵烷共催化劑可存在於該液態反應組成物中，該鹵族元素較佳地是碘化物。在甲醇及/或其之反應性衍生物的

羰基化中，以重量計，碘甲烷較佳地以2%至20%的範圍存在於該液態反應組成物中，較佳地是從4%至16%。

在該液態反應組成物中能產生離子碘化物的一個或多個化合物也可存在於該液態反應組成物中，尤其是對於經
5 銨催化的方法中，其中該等化合物作為一催化劑穩定劑。適當的化合物包括鹼金屬或鹼土金屬的碘化物鹽，或季銨離子或季鎘離子的碘化物鹽。較佳地，該碘化物鹽是一鹼金屬碘化物，更佳地是碘化鋰。產生離子碘化物的化合物較佳地被經銨催化的方法所避免，因為這些化合物可能會
10 抑制該反應。

羧酸烷基酯也可存在於該液態反應組成物中，它可作為一反應物被引入該羰基化反應器，或可透過一醇及/或其之反應性衍生物與羧酸(或羧酸酐)的反應而形成。在甲醇及/或其之反應性衍生物的羰基化中，乙酸甲酯會存在於該
15 液態反應組成物中。對於一經銨催化的方法，乙酸甲酯會以一1 wt%至70 wt%的濃度存在，更佳地是從2 wt%至50 wt%，以及最佳地是從5 wt%至40 wt%。對於一經銨催化的方法，該乙酸甲酯濃度較佳地是從2 wt%至15 wt%，更佳地是從3 wt%至10 wt%。

20 存在於反應區的一氧化碳在一2.5 bar至100 bar (0.25 Mpa至10 Mpa)較佳的分壓下，更佳地是在3 bar至20 bar (0.3 Mpa至2 Mpa)下。該一氧化碳可是本質上純淨的或可含有惰性雜質(諸如二氧化碳、甲烷、氮、惰性氣體、水和C₁-C₄的石蠟烴)。在一氧化碳進料中氫的存在以及在此處透過水

煤氣轉化反應產生的氫較佳地被保持在低，因為氫的存在會導致氫化產物的產生。因此，在該一氧化碳反應物中的氫的量較佳地是小於1 mol%，更佳地是小於0.5 mol%以及再更佳地是小於0.3 mol%及/或在該羰基化反應器中的氫的分壓較佳地是小於1 bar (0.1 MPa)的分壓，更佳地是小於0.5 bar (50 kPa)以及再更佳地是小於0.3 bar (30 kPa)。在該反應器中的一氧化碳的分壓適當地是在0 bar至40 bar (0 MPa至4 MPa)的範圍內，一般是從4 bar至30 bar (0.4 MPa至3 MPa)。

10 由該第二熱交換流加熱的反應區進料流可為例如一新鮮的醇及/或其之反應性衍生物的來源、一新鮮的催化劑的供應或一來自該方法其它部分的循環流(諸如一從純化區至反應區之可循環組分的循環流)。在熱傳遞之前的該反應區進料流會具有一比該第二熱交換流較低的溫度。通常，
15 反應區進料流的溫度低於或等於80°C，更佳地是低於或等於60°C，以及最佳地是低於或等於40°C。在熱交換之後，該反應區進料流的溫度較佳地是大於40°C，更佳地是大於60°C，以及最佳地是大於80°C。較佳地，該反應區進料流是一醇，更佳地是一在液相中的醇。

20 較佳地，放熱的羰基化反應發生的反應區被保持在足以能確保該放熱的羰基化反應被維持的溫度和壓力下。通常，該溫度會在100°C至300°C，更佳地是170°C至220°C。通常在該反應區內保持在一17 bara至100 bara (1.7 MPa至10.0 MPa)的壓力，較佳地是在20 bara至80 bara (2.0 MPa至

8.0 MPa)，更佳地是在20 bara至40 bara (2.0 MPa至4.0 MPa)。

在本發明一較佳具體例中，從該反應區被取出的該液態反應組成物會形成至少兩個產物流。在被反饋至該反應區之前，在該等產物流之一者內的熱被傳遞至該第一熱交換流，可選擇地進行更進一步的冷卻。透過控制被傳遞至該第一熱交換流的熱量來控制液態反應組成物的溫度。因此，為調節從反應區被取出的液態反應組成物的溫度，當較熱的反應物被引入該反應區時，更多的熱被傳遞到該第一熱交換流。為提供超過在反應區內的溫度的額外控制，在熱傳遞步驟之後，可選擇的更進一步的冷卻可被完成。在又另一具體例中，在熱傳遞至該第一熱交換流之前，循環回到該反應區的產物流首先被注入到一第二反應區。該第二反應區允許更進一步的經輸送的及/或經溶解的一氧化碳的反應，它還能提升該產物流的溫度，允許再更多的熱被傳遞至該第一熱交換流。在本發明的此具體例中，至少兩個產物流中的另一個被注入該純化區，並且可選擇地首先被注入一第二反應區，以致使在此溶解及/或經輸送的一氧化碳可進一步反應而形成額外的羰基化產物。

在本發明中，至少一部分之一個或多個產物流被注入一純化區，該純化區產生經純化的羧酸及/或羧酸酐。該純化區通常會包含一閃蒸分離區和一蒸餾區。

在本發明的一較佳具體例中，其中該羰基化反應是經均相催化的，在該閃蒸分離區中，被注入該純化區的任何

產物流或其之部分被分成一蒸汽部分和一液態部分。該液態部分包含相對不揮發的組分，諸如第VIII族羰基化催化劑，和任何金屬促進劑及/或離子碘化物促進劑(可選擇性地存在)。該液態部分被循環至該反應區，可選擇地在冷卻之前調節反應區內的溫度。

閃蒸分離區的蒸汽部分包含相對揮發的組分，諸如未經反應的醇及/或其之反應性衍生物、羧酸及/或酸酐和其它揮發組分(諸如水和烷基碘化物)。

該蒸汽部分被注入蒸餾區，該蒸餾區包含一個或多個蒸餾塔，該蒸餾塔透過除去雜質和副產物來純化羧酸及/或羧酸酸酐產物而產生一經純化的產物流。

該純化區通常包含循環流，循環流包含諸如未經反應的反應物、水的組分或能回到反應區(在反應區能反應形成所欲的反應產物)的組分。因為在這樣的循環流中含有的熱回到反應器，它們通常不被用來傳遞熱至反應區進料流。可是，熱能從一循環流中損失，例如經由放熱的方法(諸如縮合)，然後透過被傳遞至一不同的反應區進料流，根據本發明而有效地獲得熱。

在本發明的較佳具體例中，來自純化區的一個或多個廢料流及/或經純化的產物流的熱被傳遞至一個或多個反應區進料流，因為除非被獲得，否則在這些流中的熱會以其它方式從該方法損失。

在本發明的一具體例中，甲醇及/或其之反應性衍生物經羰基化而產生乙酸，其中蒸餾區包含三個蒸餾塔，例如

在Howard等人, *Catalysis Today*, 18 (1993), pp325-354描述。多個揮發組分或輕餾分從第一蒸餾塔的頂部被除去，並且較佳地，至少部分經循環至反應器。該等輕餾分通常包含乙酸甲酯、未經反應的甲醇、碘甲烷和一些水。可選擇地，從該第一蒸餾塔的底部，一包含經輸送的羰基化金屬催化劑及/或促進劑的流回到該反應區。一包含乙酸產物和水

5 的側流被注入一第二蒸餾塔，其中水從該塔的頂部被除去，它較佳地至少部分循環至該反應區。一實質上乾燥的乙酸流從該第二塔中被除去並且被注入至第三蒸餾塔，

10 其中較重的雜質(諸如丙酸)被除去並且被處理而留下經純化的乙酸。實質上乾燥的乙酸通常具有一低於或等於0.5 wt%的水濃度，較佳地是低於或等於0.2 wt%，以及更佳地是低於或等於0.1 wt%。

在本發明的一可選擇的具體例中，與從甲醇及/或其之反應性衍生物的羰基化得到的乙酸的生產有關，該蒸餾區

15 包含兩個蒸餾塔，如在EP-A-0 849 250中描述的，該第一蒸餾塔是一經組合的輕餾分去除和乾燥的塔。

在本發明的另一具體例中，其中甲醇經過羰基化而產生乙酸，在蒸餾區中僅有一個蒸餾塔，如在EP-A-0 573 189

20 中所描述的。因此，輕餾分、重的雜質和水全部從一單一的蒸餾塔中的乙酸產物中被除去。

在本發明的又另一具體例中，乙酸和乙酸酐由乙酸甲酯的羰基化共同產生，例如在前面提到的Howard等人的文章“*Catalysis Today*”中所描述的。該蒸餾區包含一用於除去

來自閃蒸分離區的蒸汽部分的輕餾分的第一蒸餾塔。乙酸和乙酸酐在一第二蒸餾塔(酸/酸酐分離塔)中被分離，其中該乙酸從該塔的上部被除去，以及該酸酐從下部被除去。該乙酸被傳遞至一第三蒸餾塔，其中另外的輕餾分從該塔5 的頂部被除去並且可選擇地至少部分循環至該反應器。為了控制由該方法產生的乙酸對乙酸酐的比率，該等可包含一些水和碘甲烷的輕餾分可選擇地被用來酯化任何乙酸隨即成為乙酸甲酯。從一最終拋光塔經純化的乙酸被萃取為一側流。乙酸酐從該酸/酸酐分離塔被注入至另外的蒸餾塔10 中，其中重的雜質(諸如二乙酸亞乙酯)從該塔的底部被除去。從該塔的一上部，乙酸酐被除去作為一側流並且被注入一最終閃蒸塔中，以除去殘餘的較輕的雜質。

在純化區內從產物流中除去的輕餾分可適合於被循環至反應區，因為它們通常含有能被重新使用而獲得另外的15 乙酸及/或乙酸酐的組分(諸如碘甲烷、乙酸甲酯、水和甲醇)。在這些循環流內的熱因此回到該反應區，並且在此含有的熱通常不會從該方法中損失，並且不需被傳遞至一反應區進料流。

較重的組分(諸如丙酸或二乙酸亞乙酯)從該方法中被20 除去而作為廢料流，並且這些廢料流中的熱因此潛在地從該方法中損失。因此，這些廢料流可被用來作為該第二熱交換流，用於把熱傳遞至一反應區進料流，以防止或減少從該方法損失的熱量。

該等經純化的乙酸及/或乙酸酐流也將包含可從該方

法損失的熱，因為經純化的產物通常不循環回到反應區。因此，為了減少從該方法的熱損失，該等經純化的乙酸及/或乙酸酐流也適合被用作該第二熱交換流，用於將在此含有的熱傳遞至一反應區進料流。

- 5 因此，在本發明的一較佳具體例中，該第二熱交換流是一廢料流，該廢料流包含來自純化區的重雜質或一經純化的產物流(包含經純化的乙酸及/或乙酸酐)。最佳地，一經純化的乙酸及/或乙酸酐產物流是該第二熱交換流，因為材料的體積通常高於來自純化區的廢料流的體積。

10 圖式簡單說明

本發明的方法現在透過下面的關於第1圖、第2圖和第3圖的非限制實施例來說明，其中：

第1圖是一未根據本發明之用於羰基化甲醇來產生乙酸的方法的圖示說明；以及

- 15 第2圖和第3圖是根據本發明之用於羰基化甲醇來產生乙酸的方法的圖示說明。

【實施方式】

- 第1圖是一用於羰基化甲酸來產生乙酸的方法的圖示說明。它不是根據本發明的一方法，因此沒有從第二熱交換流至一反應區進料流的熱傳遞。
- 20

在一20°C的溫度下，甲醇經由進料管路101被注入至反應器102。在一40°C的溫度下，一氧化碳經由進料管路103被注入反應器102。在該反應器內，保持一液態反應組成物包含甲醇、鉍催化劑、水、乙酸和乙酸甲酯。在一190°C的

溫度下，一第一產物流經由管路104和110從該反應器被取出。管路104的內含物經由熱交換器105被注入，其中，在一5 barg至6 barg (0.6 MPa至0.7 Mpa)的壓力下和在一在熱傳遞之前為150°C的溫度下，熱被傳遞至一低壓蒸汽供應管路106 (第一熱交換流)。該因此經冷卻的液態反應組成物透過與一冷卻水供應管路108熱交換而在熱交換器107中被更進一步冷卻，並且經由管路109回到反應器102。

同樣在190°C下，一第二產物流經由管路110從反應器102被取出並且被注入一閃蒸分離區(未指出)，來自這裏的蒸汽部分被注入一蒸餾區111，蒸餾區111包含一個或多個蒸餾塔112，每一個蒸餾塔具有一再沸器113。該等再沸器113之一者透過在一13 barg的壓力和190°C的溫度下的一中壓蒸汽供應114而被加熱。蒸汽至該再沸器113的流速由閥115控制。在一130°C的溫度下，經純化的乙酸經由管路116從純化區被取出並且用一部份冷卻水118在熱交換器117處冷卻。該經冷卻的純化的乙酸流在一30°C的溫度下接著經由管路119被傳遞而儲存。

第2圖是一根據本發明的方法的圖示說明。甲醇經由熱交換器217並透過進料管路201被注入反應器202，其中甲醇的溫度從20°C被提升至100°C。在一40°C的溫度下，一氧化碳經由進料管路203也被注入反應器202。在該反應器內，保持一液態反應組成物包含甲醇、鈦催化劑、水、乙酸和乙酸甲酯。在一190°C的溫度下，一第一產物流經由管路204和210從該反應器被取出。管路204的內含物經由熱交換器

205被注入，其中，在一5 barg至6 barg (0.6 MPa至0.7 Mpa)之間的壓力和一在熱傳遞之前為150°C的溫度下，熱被傳遞至一低壓蒸汽供應管路206 (第一熱交換流)。該因此經冷卻的液態反應組成物透過與一冷卻水供應管路208熱交換而在熱交換器207中被更進一步冷卻，並且經由管路209回到反應器202。

一第二產物流經由管路210從該反應器202被取出並且被注入一閃蒸分離區(未指出)，來自這裏的蒸汽部分被注一蒸餾區211，蒸餾區211包含一個或多個蒸餾塔212，每一個蒸餾塔212具有一再沸器213。該等再沸器213之一者透過在一13 barg的壓力和190°C的溫度下的一中壓蒸汽供應214而被加熱。蒸汽至該再沸器213的流速由閥215控制。在一130°C的溫度下，經純化的乙酸(第二熱交換流)經由管路216從該純化區被取出並且在熱交換器217中透過將熱傳遞至甲醇進料管路201而冷卻。該經冷卻的純化乙酸流在一30°C的溫度下接著經由管路219被傳遞而儲存。

從該反應器除去的任何產物流的溫度透過控制被傳遞至在熱交換器205中之低壓蒸汽供應管路206的熱量而保持在190°C。透過這些構件，為使所取出的液態反應組成物保持在190°C，在被注入該反應器的較熱甲醇流201內所含的額外熱透過熱交換器205被除去。在本發明的此具體例中，與在第1圖中所說明的方法中的被傳遞至管路106的熱相比，在1 MW至2 MW之間的額外熱被傳遞至管路206 (第一熱交換流)中的低壓蒸汽，其中經由經純化的乙酸產物管路

所注入的甲醇並未預加熱。

第3圖是另一根據本發明的方法的圖示說明。甲醇經由熱交換器317並透過進料管路301被注入反應器302，其中甲醇的溫度從20°C被提升至100°C。在一40°C的溫度下，一氧化
5 化碳同樣經由進料管路303被注入反應器302。在該反應器內，保持一液態反應組成物包含甲醇、鈷催化劑、水、乙酸和乙酸甲酯。在一190°C的溫度下，一第一產物流經由管路304和310從該反應器被取出。管路304的內含物經由熱交換器305被注入，其中，在一5 barg至6 barg (0.6 MPa至0.7
10 Mpa)之間的壓力和在熱傳遞之前為150°C的溫度下，熱被傳遞至一低壓蒸汽供應管路306 (第一熱交換流)。該因此經冷卻的液態反應組成物透過與一冷卻水供應管路308熱交換而在熱交換器307中被更進一步冷卻，並且經由管路309回到反應器302。

15 一第二產物流經由管路310從該反應器302被取出並且被注入一閃蒸分離區(未指出)，來自這裏的蒸汽部分被注入一蒸餾區311，蒸餾區311包含一個或多個蒸餾塔312，每一個蒸餾塔312具有一再沸器313。在本發明的此具體例中，該等再沸器之至少一者是透過一源自於管路306(第一熱交
20 換流)中的經加熱的低壓蒸汽之組合的蒸汽來源和管路314中的中壓蒸汽來源而被加熱，在與熱泵320中的管路306的低壓蒸汽混合之前，此中壓蒸汽具有一190°C的溫度和一13 barg的壓力，以提供具有一10 barg (1.1 Mpa)壓力的蒸汽。該混合蒸汽至該再沸器的流速經由閥315控制，閥315打開

的程度分別大於在的第1圖和第2圖中說明的方法的閥115和閥215。

在一 -130°C 的溫度下，經純化的乙酸經由管路316(第二熱交換流)從該純化區被取出並且透過將熱傳遞至該甲醇進料管路301而在熱交換器317中被冷卻。該經冷卻的純化乙酸流在一 -30°C 的溫度下接著經由管路319被傳遞而儲存。

從該反應器取出的液態反應組成物的溫度是透過控制傳遞至熱交換器305中的低壓蒸汽供應線路306的熱量而保持在 190°C 。因此，如果一較熱的進料被注入該反應器，為使該所取出的液態反應組成物保持在 190°C ，更多的熱是透過熱交換器305被除去。在本發明的此具體例中，與在第1圖中說明的方法中的被傳遞至管路106的熱相比，在1 MW至2 MW之間的額外熱被傳遞至管路306(第一熱交換流)中的低壓蒸汽，其中經由經純化的乙酸產物管路所注入的該甲醇並未預加熱。因此額外地經加熱的低壓蒸汽與中壓蒸汽混合，以用於加熱至該純化區中的該等蒸餾塔之一者的一進料流，中壓蒸汽的用法是低於在第1圖和第2圖中說明的實施例之1 MW至2 MW。

【圖式簡單說明】

第1圖是一未根據本發明的用於羰基化甲醇來產生乙酸的方法的圖示說明；以及

第2圖和第3圖是根據本發明的用於羰基化甲醇來產生乙酸的方法的圖示說明。

【主要元件符號說明】

101...進料管路	205...熱交換器
102...反應器	206...低壓蒸汽供應管路
103...進料管路	207...熱交換器
104...管路	208...冷卻水供應管路
105...熱交換器	209...管路
106...低壓蒸汽供應管路	210...管路
107...熱交換器	211...蒸餾區
108...冷卻水供應管路	212...蒸餾塔
109...管路	213...再沸器
110...管路	214...中壓蒸汽
111...蒸餾區	215...閥
112...蒸餾塔	216...管路
113...再沸器	217...熱交換器
114...中壓蒸汽	219...管路
115...閥	301...進料管路
116...管路	302...反應器
117...熱交換器	303...進料管路
118...冷卻水供應	304...管路
119...管路	305...熱交換器
201...進料管路	306...低壓蒸汽供應管路
202...反應器	307...熱交換器
203...進料管路	308...冷卻水供應管路
204...管路	309...管路

310...管路

315...閥

311...蒸餾區

316...管路

312...蒸餾塔

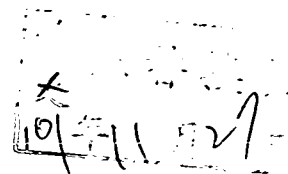
317...熱交換器

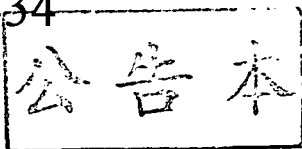
313...再沸器

319...管路

314...中壓蒸汽

320...熱泵





十、申請專利範圍：

1. 一種用於一醇及/或其之反應性衍生物的羰基化的方法，此方法包含：

5 (a) 把一個或多個反應區進料流注入一反應區，其中至少一反應區進料流包含一醇及/或其之反應性衍生物，並且至少一反應區進料流包含一氧化碳；

(b) 使該反應區保持在足以允許一放熱的羰基化反應發生的一溫度和壓力下，以產生一羧酸及/或羧酸酐；

10 (c) 從該反應區除去包含羧酸及/或羧酸酐的一個或多個產物流；

(d) 使含有至少一部分的一個或多個產物流中的熱傳遞至一第一熱交換流中；

15 其特徵在於：在反應區進料流被注入該反應區之前，熱從一第二熱交換流被傳遞至一步驟(a)中的反應區進料流，其中在熱傳遞之前，該第二熱交換流的溫度低於一個或多個產物流的溫度。

2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中在熱傳遞至一反應區進料流之前，該第二熱交換流的溫度低於在步驟
20 (d)的熱傳遞之前之該第一熱交換流的溫度。

3. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中在熱傳遞至一反應區進料流之前，該第二熱交換流是低於
150°C。

4. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中該第一

熱交換流是一經加壓的蒸汽供應。

5. 如申請專利範圍第4項所述之方法，其中經加壓的蒸汽供應具有一至多為0.7 MPa的壓力。
6. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中步驟(a)
5 的反應區進料流是一液態流。
7. 如申請專利範圍第6項所述之方法，其中熱從該第二熱交換流被傳遞至該反應區進料流，且該反應區進料流包含醇及/或其之反應性衍生物。
8. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中熱由任
10 何產物流或其之部份傳遞至該步驟(d)之第一熱交換流中，而任何產物流及其之部分在熱傳遞之後會回到該反應區。
9. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中在熱從該第二熱交換流被傳遞之前，該反應區進料流的溫度等
15 於或低於80°C。
10. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中至少一部分的一個或多個產物流被注入一純化區，並且該第二產物流是一純化區的製程物流。
11. 如申請專利範圍第10項所述之方法，其中該第二熱交換
20 流是該純化區的一經純化的羧酸及/或羧酸酐產物流。
12. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中該方法經均相催化並且在該反應區內保持一包含醇及/或其之反應性衍生物、羧酸及/或羧酸酐和一第VIII族羰基化

催化劑的液態反應組成物。

13. 如申請專利範圍第12項所述之方法，其中該第VIII族羰基化催化劑選自銨及/或銻。

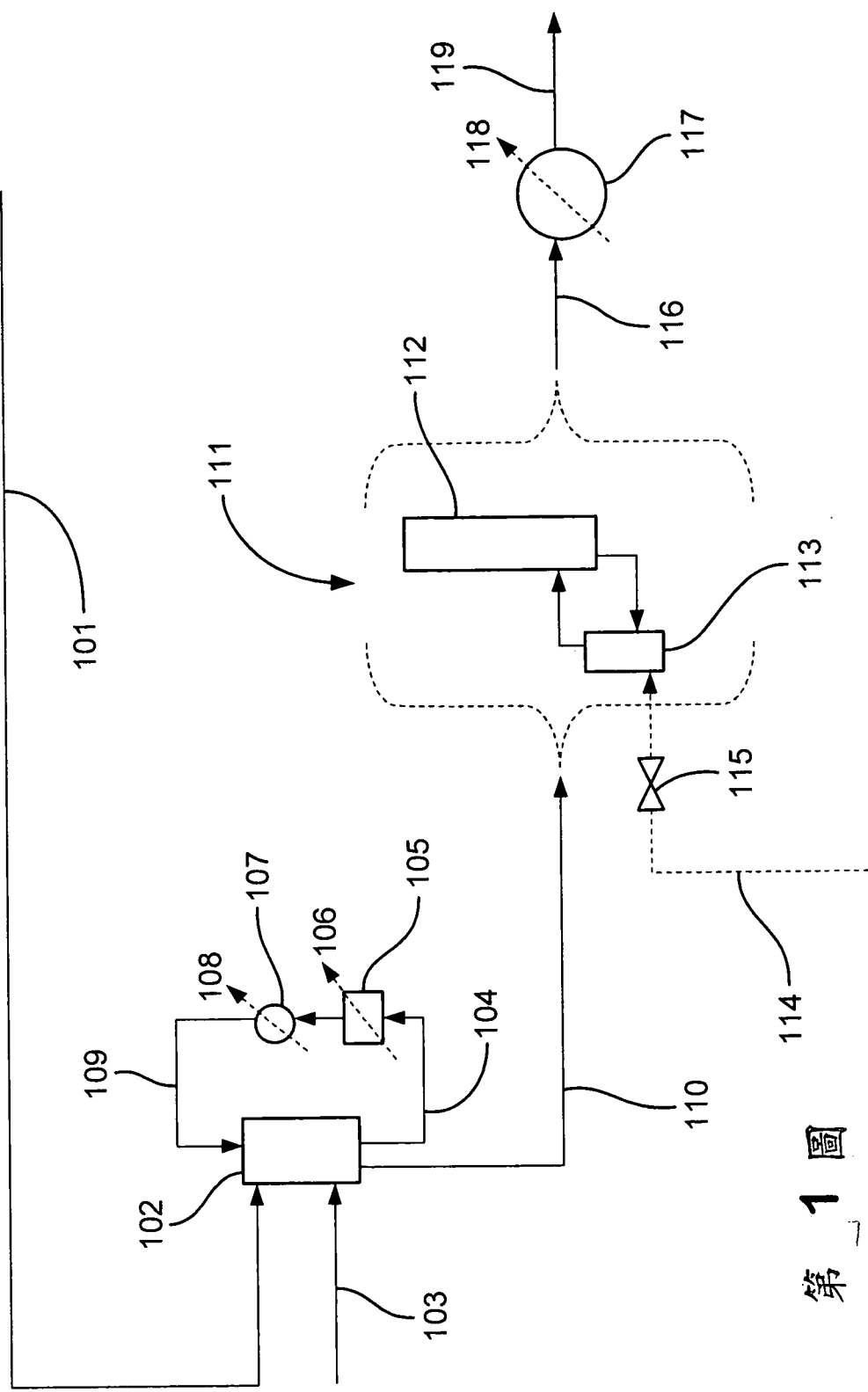
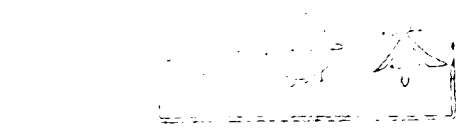
5 14. 如申請專利範圍第10項所述之方法，其中該純化區包含一閃蒸分離區和一蒸餾區，其中至少一部分的一個或多個產物流被注入該閃蒸分離區而產生一液態部分及一蒸汽部分，該液態部分包含第VIII族羰基化催化劑以及該蒸汽部分包含羧酸及/或羧酸酸酐，其中該液態部分回到該反應器並且該蒸汽部分被注入該蒸餾區而產生
10 經純化的羧酸及/或羧酸酸酐。

15. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中該醇及
—/或其之反應性衍生物是甲醇及/或其之反應性衍生物，
並且該產物是乙酸。

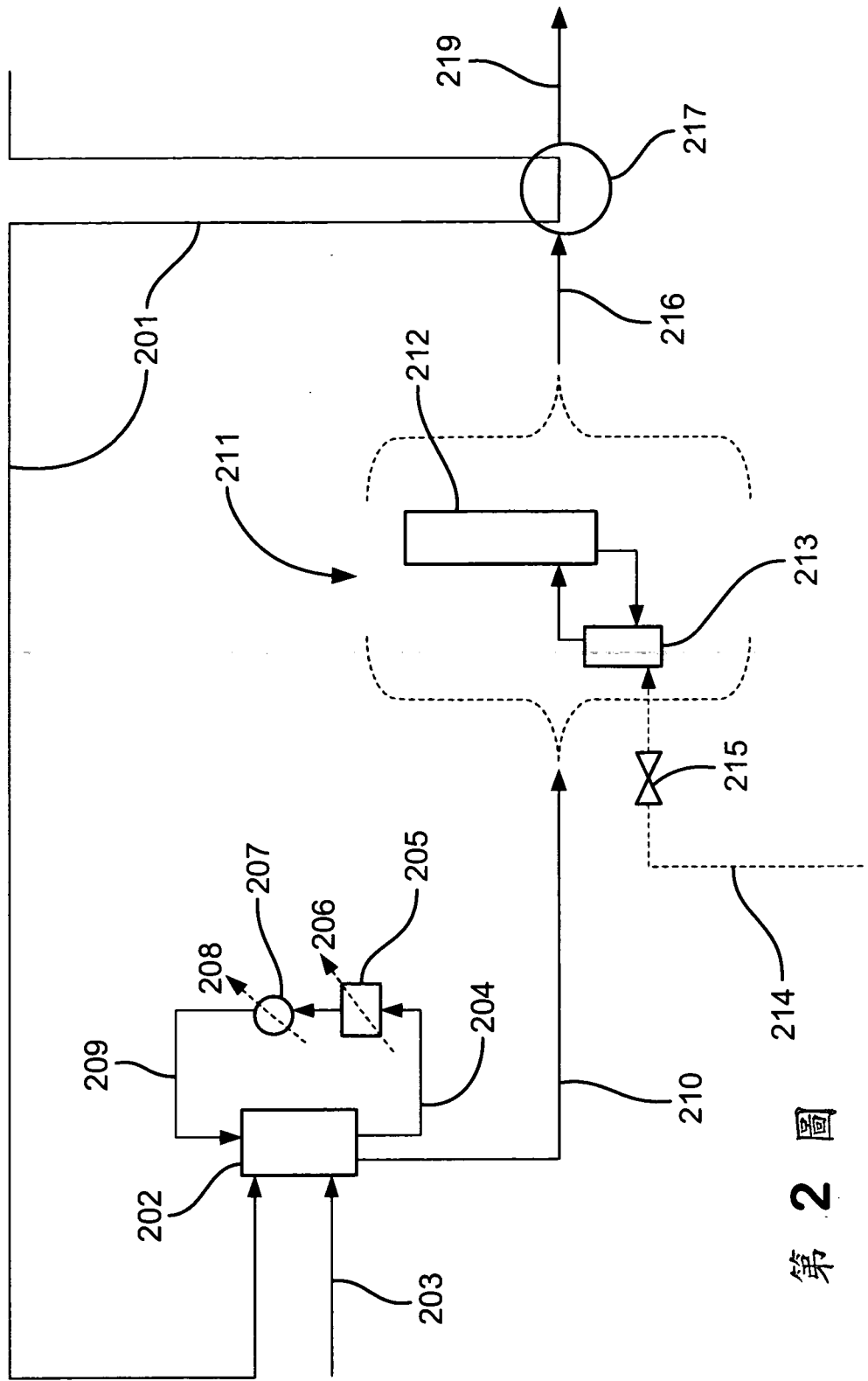
16. 如申請專利範圍第1項或第2項所述之方法，其中該反應
15 區被保持在一100°C至300°C範圍的溫度以及一1.7 Mpa至10.0 Mpa的壓力。

17. 如申請專利範圍第12項所述之方法，其中該醇及/或其
之反應性衍生物是甲醇及/或其之反應性衍生物，並且
該產物是乙酸。

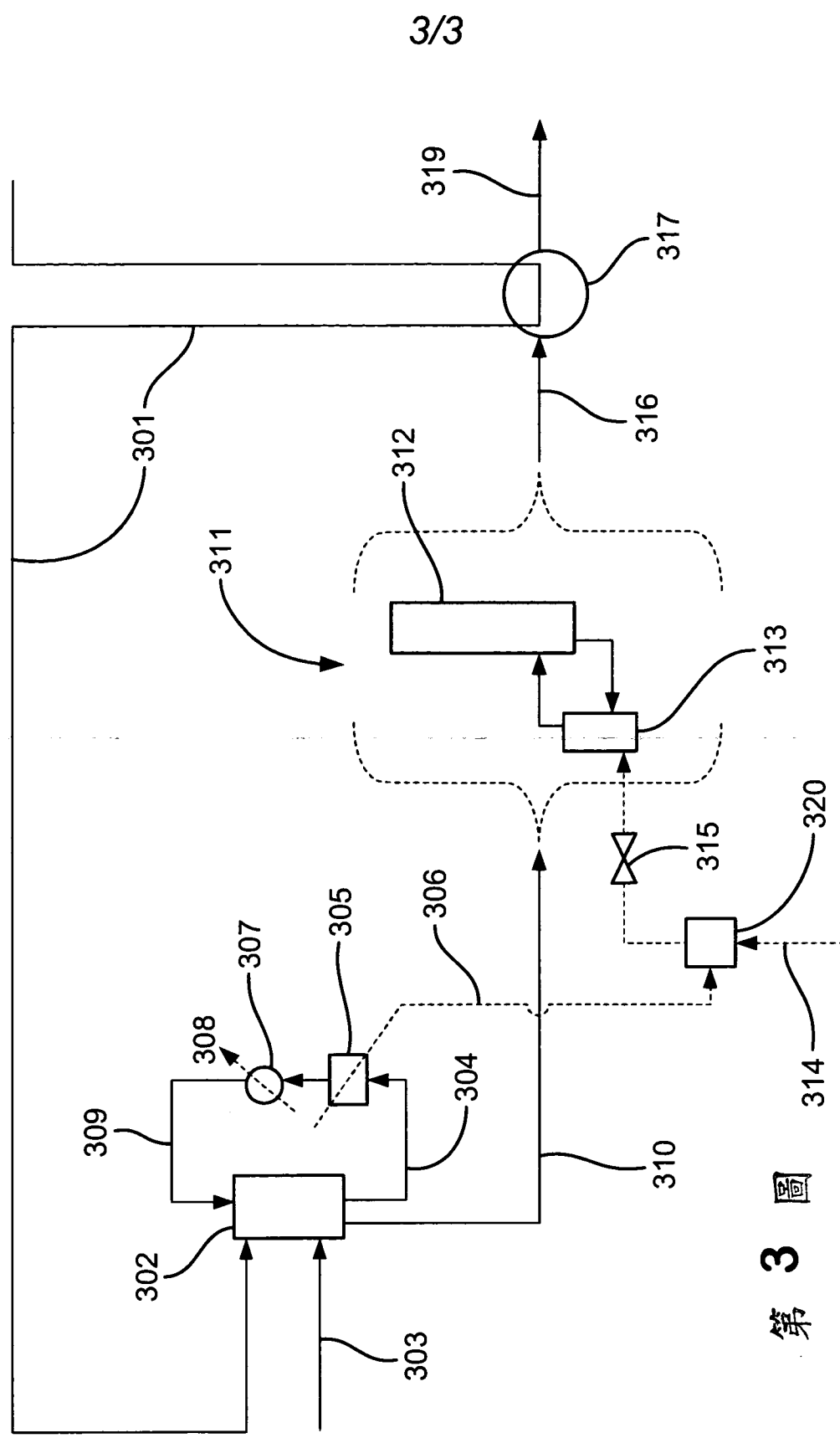
20 18. 如申請專利範圍第12項所述之方法，其中該反應區被保持在一100°C至300°C範圍的溫度以及一1.7 Mpa至10.0 Mpa的壓力。



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖