

# 發明專利說明書 200424165

(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： 92127730

※申請日期： 92.10.7

※IPC 分類：

C07C 51/12, 51/44, 53/08,  
B01D 3/14

壹、發明名稱：(中文/英文)

製造羧酸之方法及製造其之系統

PROCESS FOR PRODUCING CARBOXYLIC ACID AND SYSTEM FOR PRODUCING  
THE SAME

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文) (簽章) ID：

戴西爾化學工業股份有限公司(ダイセル化学工業株式会社)

DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

代表人：(中文/英文) (簽章)

小川大介

OGAWA, DAISUKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府堺市鐵砲町 1 番地

1, Teppo-cho, Sakai-shi, Osaka Japan

國籍：(中文/英文)

日本

Japan

**參、發明人：（共 3 人）**

**姓 名：（中文/英文） ID：**

- 1.堀口明/HORIGUCHI, AKIRA
- 2.伊奈智秀/INA, TOMOHIDE
- 3.三浦裕幸/MIURA, HIROYUKI

**住居所地址：（中文/英文）**

- 1.日本國大阪府八尾市山畑 134 番地  
134, Yamatake, Yao-shi, OSAKA 581-0864 JAPAN
- 2.日本國兵庫縣姬路市勝原區勝原町 61-15  
61-15, Katsuhara-cho, Katsuhara-ku, Himeji-shi, HYOGO 671-1212 JAPAN
- 3.日本國兵庫縣高砂市阿弥陀町阿弥陀 1710-3  
1710-3, Amida, Amida-cho, Takasago-shi, HYOGO 676-0827 JAPAN

**國 籍：（中文/英文）**

- 1.~3.日本  
Japan

**肆、聲明事項：**

本案係符合專利法第二十條第一項  第一款但書或  第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.日本 2002.10.08 特願 2002-294514

2.

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

**參、發明人：（共 3 人）**

**姓 名：（中文/英文） ID：**

- 1.堀口明/HORIGUCHI, AKIRA
- 2.伊奈智秀/INA, TOMOHIDE
- 3.三浦裕幸/MIURA, HIROYUKI

**住居所地址：（中文/英文）**

- 1.日本國大阪府八尾市山畑 134 番地  
134, Yamatake, Yao-shi, OSAKA 581-0864 JAPAN
- 2.日本國兵庫縣姬路市勝原區勝原町 61-15  
61-15, Katsuhara-cho, Katsuhara-ku, Himeji-shi, HYOGO 671-1212 JAPAN
- 3.日本國兵庫縣高砂市阿弥陀町阿弥陀 1710-3  
1710-3, Amida, Amida-cho, Takasago-shi, HYOGO 676-0827 JAPAN

**國 籍：（中文/英文）**

- 1.~3.日本  
Japan

**肆、聲明事項：**

本案係符合專利法第二十條第一項  第一款但書或  第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.日本 2002.10.08 特願 2002-294514
- 2.

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明

### 一、發明所屬之技術領域

本發明係關於一種用於工業上製造羧酸（例如醋酸）之方法，特定言之，係關於一種藉由醇（例如甲醇）或其衍生物之羧化反應以製造羧酸之方法，及用於製造該等之系統。

### 二、先前技術

羧酸類（特別是醋酸）已經用作為醋酸酯化合物、醋酸酐、對苯二甲酸或其他之成份，及係大量地使用於各種不同的領域例如石油化學工業、有機合成工業、製藥和農業化學工業、或聚合物化學工業之基本化學品之一。

關於工業上用於製造醋酸之方法，各種不同的方法，例如乙醛之氧化及碳氫化合物（例如石油腦、丁烷）之直接氧化已是眾所皆知。彼等之中，一種目前普遍採用於工業上製造醋酸之方法是一種藉由持續地讓甲醇與一氧化碳反應而將甲醇羧化以製造醋酸之方法〔日本專利公報第 3334/1972 號（日本專利第 JP-47-3334B 號）〕。

關於前述的藉由甲醇之羧化反應之醋酸製法，新石油化學製法（日本石油機構）第 316 頁（1986 年）揭示醋酸之純化係藉由下列四個蒸餾階段（1）至（4）：

- （1）在低沸點成份-分離塔中，將具有低沸點之餾份經由塔的頂部加以分離，且呈並行地將含有觸媒之高沸餾份經由塔的底部加以分離，且將底部餾份回流至反應器中；

- (2) 在脫水塔中，將未被低沸點成份-分離塔移除之水份經由脫水塔的頂部加以分離，且將水份回流至反應器中；
- (3) 在用於獲得醋酸之蒸餾塔中，將具有高沸點成份之丙酸經由蒸餾塔的底部加以分離；及
- (4) 在純化塔中，將些微數量之低沸點餾份和高沸點餾份分別經由純化塔的頂部和底部加以分離。

然而，在一種醋酸和水之雙成份系統中，其係難以將醋酸與水分離，因為根據汽液平衡之關係，介於水與醋酸之間的相對揮發性低，因此其係需要增加板數、或提高蒸餾塔之回流比，以有效地將醋酸與水分離。特定言之，醋酸之工業製法係需要在純化階段中，將水從粗反應溶液移除。然而，其係不易將水與醋酸分離，致使由於增加板數或提高回流比，而使得設備費用和能源成本顯著地增加。

此外，若係藉由甲醇之羰化反應以製造醋酸時，因為反應需要水，粗反應溶液含有水。欲能獲得醋酸作為最終產品，水必須加以移除，因此水份含量變得不多於一特定濃度。一般而言，如上所述，水係使用脫水塔加以移除。然而，過量之醋酸係連同水一起被蒸餾出，且所獲得之醋酸和水的混合物係加以再循環至反應器中。此方法因為過量醋酸循環通過系統，結果導致顯著的大量能源損失。

日本專利公報第 30093/1982 號（日本專利第 JP-57-30093B 號）提議一種用於分離醋酸之方法，其係包括在脫水塔中添加醋酸甲酯作為第三成份，且讓醋酸甲酯與水共

沸。然而，欲能添加第三種成份係需要額外的設備和控制，除此之外，第三種成份也可能會污染醋酸作為最終產品。

此外，乙醛和/或丙酸係包含於藉由甲醇之羰化反應所獲得之反應混合物。乙醛本身會導致損害到醋酸之品質。除此之外，乙醛之循環通過系統不僅結果導致濃度，而且也會形成具有高沸點之化合物，及產生沸點係接近作為最終產品之醋酸的高沸點雜質。雜質在產品中之污染會進一步導致最終產品之品質劣化。此外，前述的丙酸在作為最終產品之醋酸中的污染會影響使得後續產品之品質劣化。

關於一種用於移除包含於羧酸中呈 ppb 等級之鹵化物的方法，日本專利公開申請案第 5367/1971 號（日本專利第 JP-46-5367B 號）揭示一種不含鹵素之羧酸，係藉由在第一蒸餾塔中移除高沸點雜質，且在第二蒸餾塔中移除含有鹵化物之低沸點雜質，以將作為產品之羧酸加以純化。然而，此文獻未能揭示用於將一種含有除了鹵化物以外，額外的其他雜質之粗反應溶液加以純化之具體的製法。

### 三、發明內容

#### 發明目的

因此，本發明之目的係提供一種用於有效地將雜質從藉由醇（特別是甲醇）之羰化反應所獲得的反應混合物中加以分離之製法及系統，以容易且有效地製造經純化之羧酸（特別是醋酸）。

本發明之另一目的係提供一種製法及系統，其係可確保

製造羧酸（亦即，經純化之羧酸），具有水之移除，且並無過量之羧酸（特別是醋酸）循環通過反應系統。

本發明之再一目的係提供一種製法及系統，其係可確保製造高度純化之羧酸（特別是醋酸），並無添加共沸成份。

本發明之進一步目的係提供一種製法及系統，其係可確保在高能源效率下製造高度純化之羧酸（特別是醋酸）。

#### 本發明之揭示內容

本發明人作密集地研究以達到上述目的，且最後發現：預先從藉由將具有「 $n$ 」個碳原子之醇的羰化反應所獲得之反應產物中，移除（或消除）底部（或高沸點）餾份（譬如，具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸、高沸點觸媒成份）以確保水之利用；及其在反應系統中所產生之醇與具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸之酯，作為共沸溶劑；在高能源效率下，將具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸有效地加以純化；及因此可顯著地降低製造成本。根據上述發現最終完成本發明。

亦即，本發明係包括一種用於製造羧酸之方法，其係包括：

在觸媒系統之存在下，讓具有「 $n$ 」個碳原子之醇或其衍生物與一氧化碳持續地反應；且

將所獲得之反應混合物加以純化，以提供一種具有「 $n+1$ 」個碳原子之經純化之羧酸；

其中，高沸點（或高 bp）觸媒成份係從反應混合物中加以分離，以提供一種至少含有：具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧

酸、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸與醇之酯、及水之粗混合物；粗反應混合物係喂入高沸點（或高 bp）成份-分離塔，且加以分離成底部餾份和頂部餾份，底部餾份係至少含有具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸，而頂部餾份係至少含有：具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸與醇之酯、和水；獲自高 bp 成份-分離塔之頂部餾份係藉由羧酸-分離塔加以分離成底部餾份和頂部餾份，底部餾份係含有具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸，而頂部餾份係至少含有酯和水。反應混合物可含有水，其比例為不多於 20 重量%。

在本發明之製法中，粗混合物可進一步含有具有「 $n+1$ 」個碳原子之醛，且粗混合物可加以喂入高 bp 成份-分離塔。在製法中，含有：具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸、具有「 $n+1$ 」個碳原子之醛、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸與醇之酯、和水之粗混合物可加以喂入高 bp 成份-分離塔，且可加以分離成底部餾份和頂部餾份，底部餾份係含有具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸，而頂部餾份係含有：具有「 $n+1$ 」個碳原子之醛、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸與醇之酯、和水；獲自高 bp 成份-分離塔之頂部餾份係可藉由羧酸-分離塔加以分離成底部餾份和頂部餾份，底部餾份係含有具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸，而頂部餾份係至少含有醛、酯和水；獲自羧酸-分離塔之頂部餾份係可藉由醛-分離塔加以分離成頂部餾份和底部餾份，頂部餾份係含有醛，而

底部餾份係至少含有酯和水；及獲自醛-分離塔之底部餾份係可加以再循環至反應系統中。

觸媒系統係可包含：一種含有周期表元素第 8 族之金屬元素之觸媒，及烷基鹵化物（及若需要之鹼金屬鹵化物）；在羧酸-分離塔中之蒸餾係可在具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸與醇之酯、烷基鹵化物和水之存在下，用於將底部餾份與頂部餾份加以分離，底部餾份係含有：具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸，而頂部餾份係含有：水、烷基鹵化物和酯；獲自羧酸-分離塔之頂部餾份係可藉由醛-分離塔加以分離成頂部餾份和底部餾份，頂部餾份係含有醛，而底部餾份係至少含有水、烷基鹵化物和酯；且獲自醛-分離塔之底部餾份係可加以再循環至反應系統中。

此外，在本發明之製法中，其中係將至少具有「 $n+1$ 」個之醛已經加以移除之粗混合物加以喂入高沸點成份-分離塔中。高 bp 觸媒成份可從反應混合物中加以分離以提供一種粗混合物，且所獲得之粗混合物可加以喂入低沸點（或低 bp）成份-分離塔，且可加以分離成頂部餾份和底部餾份，頂部餾份係至少含有具有「 $n$ 」個碳原子之醛，而底部餾份係至少含有具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸；獲自低 bp 成份-分離塔之底部餾份係可藉由高 bp 成份-分離塔加以分離成底部餾份和頂部餾份，底部餾份係含有具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸，而頂部餾份係含有：至少具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸與醇之酯、和水；且獲自高 bp 成份-分離塔之頂部餾份係可藉由羧酸-分離塔加

以分離成：底部餾份，係含有具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸，及頂部餾份，係至少含有酯和水。在羧酸-分離塔中之蒸餾係可在至少酯和水之存在下進行，以將底部餾份與頂部餾份加以分離。

觸媒系統係可包含：一種含有周期表元素第 8 族之金屬元素之觸媒，及烷基鹵化物（及若需要之鹼金屬鹵化物）；在羧酸-分離塔中之蒸餾係可在酯、烷基鹵化物和水之存在下進行，以提供含有具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸的底部餾份，及至少含有酯、烷基鹵化物和水的頂部餾份。

藉由羧酸-分離塔所分離之頂部餾份係可加以再循環至反應系統。此外，藉由低 bp 成份-分離塔所分離之頂部餾份係可進一步喂入醛-分離塔中，以分離一種含有具有「 $n+1$ 」個碳原子之醛的頂部餾份，以提供一種至少含有酯和水的底部餾份；且底部餾份係可加以再循環至反應系統中。

根據本發明，在一種製法中，其係包括：在觸媒系統之存在下，讓至少一種選自由甲醇、醋酸甲酯和二甲基醚所組成的族群之成份與一氧化碳持續地反應；且將所獲得之反應混合物加以純化，以製得一種經純化之醋酸；高 bp 觸媒成份係可從反應混合物中加以分離，以提供粗混合物；粗混合物係可加以喂入高 bp 成份-分離塔，且可加以分離成底部餾份和頂部餾份，底部餾份係至少含有丙酸，而頂部餾份係至少含有醋酸、醋酸甲酯和水；且獲自高 bp 成份-分離塔之頂部餾份係可喂入羧酸-分離塔，以在至少醋酸甲酯之存在下將餾份進行蒸餾，且可加以分離成底部餾份

和頂部餾份，底部餾份係含有醋酸，而頂部餾份係至少含有醋酸甲酯和水。

觸媒系統係可包含：含有銻觸媒之觸媒、鹼金屬碘化物和碘甲烷；粗混合物係可藉由高 bp 成份-分離塔加以分離成底部餾份和頂部餾份，底部餾份係至少含有丙酸，而頂部餾份係含有醋酸、醋酸甲酯、碘甲烷和水；且獲自高 bp 成份-分離塔之頂部餾份係可藉由羧酸-分離塔在醋酸甲酯和碘甲烷之存在下加以蒸餾，且可加以分離成底部餾份和頂部餾份，底部餾份係含有醋酸，而頂部餾份係含有醋酸甲酯、碘甲烷和水。

本發明也揭示一種相對應於如上所述製法之系統。亦即，本發明之製造系統係包括：一種反應系統，用於在觸媒系統之存在下，讓具有「n」個碳原子之醇或其衍生物與一氧化碳持續地進行反應；一種觸媒-分離塔，用於將高沸點觸媒成份從反應系統所產生的反應混合物中加以分離；一種高 bp 成份-分離塔，用於將藉由在觸媒分離塔之分離所獲得且至少含有具有「n+2」個碳原子之羧酸、具有「n+1」個碳原子之羧酸、具有「n+1」個碳原子之羧酸與醇之酯、和水之粗混合物加以分離成底部餾份和頂部餾份，其中底部餾份係至少含有具有「n+2」個碳原子之羧酸，而頂部餾份係含有：具有至少「n+1」個碳原子之羧酸、具有「n+1」個碳原子之羧酸與醇之酯、和水；及一種羧酸-分離塔，用於將藉由高 bp 成份-分離塔所分離之頂部餾份加以分離成底部餾份和頂部餾份，其中底部餾份係含有具有「

n+1」個碳原子之羧酸，而頂部餾份係至少含有酯和水。

### 本發明之詳細敘述

本發明現在將作詳細的敘述，若需要的話將參考所附加的流程圖。第 1 圖是用於說明本發明之一種製造羧酸的方法。

此具體實例係展示一種用於製造羧酸（經純化之醋酸）之方法，其係獲自藉由在一種由銻觸媒和共觸媒（碘化鋰和碘甲烷）所組成之羧化反應觸媒系統之存在下，甲醇與一氧化碳之連續式羧化反應所形成的反應混合物。

該製法係包括：反應器 3，用於進行如上所述甲醇之羧化反應；蒸餾塔 5（或觸媒-分離塔），主要係用於將銻觸媒和碘化鋰從含有反應所產生之醋酸的反應混合物中加以分離；高沸點（或高 bp）成份-分離塔 8（或不揮發性成份-分離塔），用於移除丙酸；羧酸-分離塔 11，用於將至少含有乙醛之餾份從含有醋酸之餾份中加以分離；及醛-分離塔 14，用於將乙醛從至少含有藉由羧酸-分離塔 11 所分離之乙醛的餾份加以移除。在此說明書中，術語「沸點」有時候是稱為「bp」。

更詳細言之，反應器 3 係構成一種含有羧化反應觸媒系統〔一種由主觸媒成份（例如銻觸媒）和共觸媒（例如碘化鋰和碘甲烷）所組成之觸媒系統〕之液相反應系統。在此反應器 3 中，具有甲醇作為液體成份以預定速率經由進料線 2 持續地喂入，而一氧化碳作為氣體反應成份係經由進料線 1 直接且持續地喂入。因為此液相反應系統是一種

伴隨產生熱之放熱反應系統，反應器 3 可包括熱移除裝置或冷卻裝置（譬如，夾套）用以控制反應溫度。

在反應器 3 中所形成之反應混合物（或粗反應溶液）係包含：具有沸點低於醋酸者之低沸點雜質（譬如，屬於醋酸之前驅物之乙醛），及具有沸點高於醋酸者之高沸點雜質（譬如，丙酸）作為雜質，除了金屬觸媒成份（銻觸媒，及作為共觸媒之碘化鋰）、醋酸、碘甲烷（作為共觸媒）、醋酸甲酯（醋酸與甲醇之反應產物）、水、及其他以外。

欲能將獲自此反應混合物之醋酸加以純化，係持續地從反應器 3 將一部份之反應混合物排放出，經排放出之反應混合物係經由進料線 4 喂入觸媒-分離塔 5。在觸媒-分離塔 5 中，具有高沸點之觸媒成份（譬如，含金屬之觸媒成份例如銻觸媒和碘化鋰）係從塔底部排放出，以從反應混合物中分離。高 bp 觸媒成份（或不揮發性觸媒成份）是可藉由再循環之可再使用的餾份，因此在以觸媒-分離塔 5 加以分離後，該餾份係經由第一再循環線 7 再循環至反應系統（反應器 3）。

從觸媒-分離塔 5 之頂部所蒸餾出且含有醋酸之頂部餾份（或低沸點餾份或料流）係經由進料線 6 喂入高 bp 成份-分離塔 8。在高 bp 成份-分離塔 8 中，至少含有丙酸之底部餾份（或高 bp 餾份或料流）係經由底部管線 10 從塔底部加以分離。丙酸可藉由利用介於兩者之間的沸點之差異而相對容易地與醋酸分離。在高 bp 成份-分離塔 8 中，欲能

調節頂部溫度（或塔底部溫度），頂部壓力係設定在範圍為約 10 至 1,000 kPa 作為絕對壓力。

從高 bp 成份-分離塔 8 的頂部所蒸餾出且含有醋酸之頂部餾份係經由進料線 9 喂入羧酸-分離塔 11。在羧酸-分離塔 11 中，至少含有乙醛之頂部餾份係從頂部分離，經純化之醋酸可加以分離且從塔底部經由底部管線 13 加以回收作為底部（或不揮發性）餾份。

藉由羧酸-分離塔 11 所分離之頂部餾份係包含乙醛，且除此之外之有用的成份（共觸媒之碘甲烷、醋酸與甲醇的反應產物之醋酸甲酯、及水）。欲能在此等成份中之乙醛加以移除，且將有用的成份再循環至反應系統中，頂部餾份係進一步經由進料線 12 喂入醛-分離塔 14。附帶言之，醋酸係可根據介於兩者之間的沸點之差異而與乙醛分離。因此，在羧酸-分離塔 11 中，醋酸係可有效地從含有乙醛之頂部餾份加以分離。特定言之，因為相對於水，醋酸甲酯和碘甲烷作用如同共沸成份，因此醋酸可高度地加以純化。在羧酸-分離塔 11 中，欲能調節頂部溫度（或塔底部溫度），頂部壓力係設定在範圍為約 10 至 1,000 kPa 作為絕對壓力。

在醛-分離塔 14 中，含有乙醛之頂部餾份係經由蒸餾線 15 從塔頂部分離，而含有有用的成份（或餾份）之底部餾份係從塔底部分離。

藉由醛-分離塔 14 所分離之底部餾份通常係含有水、作為共觸媒之碘甲烷、醋酸與甲醇之反應產物之醋酸甲酯、

及其他。欲能有效地利用此等成份作為觸媒或反應成份，底部餾份係經由第二再循環線 16 再循環至反應系統中，且與從進料線 2 所喂入之甲醇匯合喂入反應器 3 中。

附帶言之，在醛-分離塔 14 中，欲能調節頂部溫度，頂部壓力係設定在範圍為約 10 至 1,000 kPa 作為絕對壓力。

因為此方法可確保醋酸甲酯和/或碘甲烷可與水同時存在於羧酸-分離塔 11 中，不僅是不易與醋酸分離之乙醛，而且水也能藉由前述的碘甲烷或醋酸甲酯與水之共沸而有效地加以移除。因此，醋酸可與水分離，且並未增加蒸餾塔之板數或提高回流比。此外，醋酸可有效地加以回收作為最終產品，且並無大量之醋酸循環於反應系統之內。再者，在醛-分離塔中，在將被喂入之頂部餾份中之乙醛的蒸氣壓高，因此乙醛可精確地從有用的成份（或餾份）或底部餾份中加以分離，且醋酸之純化效率的劣化係可藉由將乙醛在反應系統之內進行循環來加以抑制。此外，藉由醛-分離塔所分離之碘甲烷、水、或其類似物係可藉由再循環至反應系統而有效地加以再利用。除此之外，藉由將水再循環至反應系統中，則在反應系統中之觸媒系統可加以穩定化。因此，雜質可在高能源效率下加以分離，將被用於加熱高 bp 成份-分離塔至醛-分離塔之蒸氣數量將可徹底地減少，且設備成本也可降低。

第 2 圖係例證本發明醋酸之製法的另一具體實例之流程圖。

此具體實例展示一種製法，其係包括：將在第 1 圖之具

體實例中之觸媒-分離塔所分離之頂部餾份喂入低 bp 成份-分離塔，以將底部餾份與至少含有乙醛之頂部餾份經由低 bp 成份-分離塔加以分離，然後將藉由低 bp 成份-分離塔所分離之底部餾份喂入高 bp 成份-分離塔。此方法係可用作為一種用於從目標羧酸大量地將醛移除之系統。

此製法係包括：反應器 23，用於進行如上所述甲醇之羰化反應；觸媒-分離塔 25，主要用於將高 bp 觸媒餾份（或成份）（銻觸媒和碘化鋰）從含有藉由反應所產生之醋酸的反應混合物中加以分離；低 bp 成份-分離塔 37，用於分離乙醛；高 bp 成份-分離塔 28，用於移除丙酸；及羧酸-分離塔 31，用於分離水。附帶言之，以與第 1 圖之具體實例相同方式，一氧化碳和甲醇可分別經由進料線 21 和 22 喂入反應器 23 中。

在此具體實例中，類似於第 1 圖之具體實例，從觸媒-分離塔 25 所分離且含有醋酸之頂部餾份係經由進料線 26 喂入低 bp 成份-分離塔 37。在低 bp 成份-分離塔 37 中，至少含有乙醛之頂部餾份係經由蒸餾線 38 從塔頂部加以分離。附帶言之，因為乙醛可容易地與醋酸分離，在低 bp 成份-分離塔 37 中，可有效地將乙醛排放或蒸餾出作為排放出系統之頂部餾份。

在低 bp 成份-分離塔 37 中，欲能調節頂部溫度，頂部壓力係設定在範圍為從 10 至 1,000 kPa 作為絕對壓力。附帶言之，若低 bp 成份-分離塔之頂部溫度是高，不僅乙醛，而且作為共觸媒之碘甲烷、醋酸與甲醇之反應產物之醋酸

甲酯、水、醋酸及其他有時候會被蒸餾出作為頂部餾份。在此情況下，可進一步將乙醛從餾出物移除，而將殘留餾份再循環至反應系統中。

從低 bp 成份-分離塔 37 之塔底部所排放出且含有醋酸之底部餾份係經由進料線 39 喂入高 bp 成份-分離塔 28。在高 bp 成份-分離塔 28 中，至少含有丙酸之底部餾份係經由底部管線 30 從塔底部加以分離。丙酸係可藉由利用介於兩者之間沸點之差異而相對容易地加以分離。在高 bp 成份-分離塔 28 中，欲能調節頂部溫度（或塔底部溫度），頂部壓力係設定在範圍為約 10 至 1,000 kPa 作為絕對壓力。

從高 bp 成份-分離塔 28 所蒸餾出且含有醋酸之頂部餾份（液體或氣體）係進一步經由進料線 29 喂入羧酸-分離塔 31。在羧酸-分離塔 31 中，至少含有水之頂部餾份係從頂部分離，且經純化之醋酸可經由底部管線 33 從塔底部加以分離作為底部餾份。在羧酸-分離塔 31 中，欲能調節頂部溫度（或塔底部溫度），頂部壓力係設定在範圍為約 10 至 1,000 kPa 作為絕對壓力。

從羧酸-分離塔 31 的頂部所蒸餾出之頂部餾份係包含：水，及作為共觸媒之碘甲烷、醋酸與甲醇之反應產物之醋酸甲酯、或其他。欲能有效地利用此等成份作為觸媒或反應成份，頂部餾份係經由第二循環線 32 加以再循環至反應系統中，且與從進料線 22 所喂入之甲醇匯合用以喂入反應器 23。因此，水之再循環可將在反應系統中之觸媒系統加以穩定化。

根據此製法，在羧酸-分離塔 31 中，醋酸甲酯或碘甲烷與水同時存在，致使其有效地與水共沸，因此水可加以移除。因此，醋酸可與水分離，並未增加蒸餾塔之板數或提高回流比。醋酸可有效地加以回收作為最終產品，且並無大量之醋酸循環於反應系統之內。因此，結果導致雜質可在高能源效率下有效地加以分離，將被用於加熱低 bp 成份-分離塔、高 bp 成份-分離塔和羧酸-分離塔之蒸氣數量將可徹底地減少，且設備成本也可降低。

第 3 圖是一種用於例證本發明之製法的另一具體實例之流程圖。

此具體實例展示一種可用於系統之製法，其中從低 bp 成份-分離塔所蒸餾出之頂部餾份係包含乙醛，及作為共觸媒之碘甲烷，且在某些情況下係進一步包含在第 2 圖之具體實例中之醋酸甲酯、水及其他。

此方法係包括：反應器 43，用於進行甲醇之羰化反應；觸媒-分離塔 45，主要用於將高 bp 觸媒成份（或銻觸媒和碘化鋰）從含有藉由反應所產生之醋酸的反應混合物中加以分離；低 bp 成份-分離塔 57，用於至少分離乙醛和作為共觸媒之碘甲烷；高 bp 成份-分離塔 48，用於移除丙酸；及羧酸-分離塔 51，用於至少分離水；及醛-分離塔 54，用於從含有乙醛和藉由低 bp 成份-分離塔 57 所分離之碘甲烷的頂部餾份中，將乙醛加以移除。附帶言之，以與第 2 圖之具體實例相同方式，一氧化碳和甲醇可分別經由進料線 41 和 42 喂入反應器 43 中。

在此具體實例中，從觸媒-分離塔 45 所分離且含有醋酸之頂部餾份係經由進料線 46 類似於第 2 圖之具體實例喂入低 bp 成份-分離塔 57。在低 bp 成份-分離塔 57 中，至少含有乙醛之頂部餾份係從頂部分離。如上所述，若低 bp 成份-分離塔之蒸餾溫度（頂部溫度）是高，在低 bp 成份-分離塔之頂部餾份係也包含：除了乙醛以外，碘甲烷及醋酸甲酯、水、醋酸、或其他。例如碘甲烷、醋酸甲酯、水和醋酸之成份也可加以再循環至反應系統（反應器 43），然而乙醛會使得醋酸之純化效率劣化。因此，乙醛係藉由將從低 bp 成份-分離塔 57 的頂部所蒸餾出之頂部餾份經由進料線 58 喂入醛-分離塔 54 而加以移除。

在低 bp 成份-分離塔 57 中，欲能調節頂部溫度，頂部壓力係設定在範圍為約 10 至 1,000 kPa 作為絕對壓力。

根據此具體實例，在低 bp 成份-分離塔 57 中，因為乙醛係藉由提高頂部溫度而以高精確度加以分離，在高 bp 成份-分離塔和羧酸-分離塔之負荷是可減輕，因此雜質可有效地加以移除。

從低 bp 成份-分離塔 57 之塔底部所排放出之底部餾份（亦即，高 bp 餾份）係喂入高 bp 成份-分離塔 48，且係加以分離成兩種餾份，其中底部餾份係從底部所排放出且至少含有丙酸，而頂部餾份係從頂部所蒸餾出且含有醋酸，且頂部餾份係喂入羧酸-分離塔 51。在高 bp 成份-分離塔 48 中，欲能調節頂部溫度（或塔底部溫度），頂部壓力係設定在範圍為約 10 至 1,000 kPa 作為絕對壓力。

從高 bp 成份-分離塔 48 所蒸餾出之頂部餾份（亦即，低 bp 餾份）係喂入羧酸-分離塔 51，且係加以分離成兩種餾份，其中頂部餾份係從頂部所蒸餾出且至少含有水，而底部餾份係從塔底部所排放出且含有經純化之醋酸。從羧酸-分離塔 51 之頂部所分離之頂部餾份係包含：水、作為共觸媒之碘甲烷、醋酸甲酯及其他，且係以與第 2 圖之具體實例相同方式加以再循環至反應系統中。附帶言之，在羧酸-分離塔 51 中，欲能調節頂部溫度（或塔底部溫度），頂部壓力係設定在範圍為約 10 至 1,000 kPa 作為絕對壓力。

從低 bp 成份-分離塔 57 的頂部所蒸餾出之頂部餾份係經由進料線 58 喂入醛-分離塔 54。在醛-分離塔 54 中，含有乙醛之頂部餾份係加以蒸餾，且從塔的頂部經由蒸餾線 55 加以移除，而底部餾份係從塔的底部加以分離。從塔的底部所分離之底部餾份係包含：碘甲烷、水、醋酸甲酯、及其他。欲能有效地利用此等成份，底部餾份係經由第三再循環線 56 加以再循環至反應系統（反應器 43），且與從進料線 42 所喂入之甲醇匯合用以喂入反應器 43。在醛-分離塔中，欲能調節頂部溫度，頂部壓力係設定在範圍為約 10 至 1,000 kPa 作為絕對壓力。

此製法可確保在低 bp 成份-分離塔 57 中精確地分離乙醛，且由於乙醛循環通過反應系統所導致醋酸之純化效率劣化可加以抑制。再者，在低 bp 成份-分離塔 57 中，因為乙醛可以高精確度加以分離，在高 bp 成份-分離塔 48 和羧酸-分離塔 51 之負荷是可減輕，且雜質係可有效地加以分離

此外，在羧酸-分離塔 51 中，以與第 2 圖之具體實例相同方式，醋酸甲酯或碘甲烷與水同時存在，致使其有效地與水共沸，因此水可加以移除而與醋酸分離。此外，醋酸可加以回收作為最終產品，且並無大量之醋酸循環通過反應系統。

此外，藉由將羧酸-分離塔 51 和醛-分離塔 54 所分離之成份例如碘甲烷和水加以再循環至反應系統中，此等可有效地加以利用，且除此之外，藉由將水再循環至反應系統中，可將在反應系統中之觸媒系統加以穩定化。

因此，雜質可在高能源效率下有效地加以分離，將被用於加熱低 bp 成份-分離塔至醛-分離塔之蒸氣數量將可徹底地減少，且設備成本也可降低。

本發明之製法係包括：羰化反應（亦即，反應階段），用於形成羧酸，及羧酸之純化方法（包括用於分離高 bp 觸媒成份之階段，和用於純化羧酸之階段），且係可應用於各種不同的醇類或其衍生物之羰化反應，並不受限於前述的甲醇之羰化反應。

（羰化反應）

在羰化反應中，醇或其衍生物（反應性衍生物）係以一氧化碳加以羰化。關於將被使用於羰化反應之醇，可例證之具有「n」個碳原子之醇為例如：脂肪族醇〔譬如，鏈烷醇（譬如 C<sub>1-10</sub> 鏈烷醇），例如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、戊醇、或己醇〕；脂環族醇〔譬如，環烷醇（譬

如， $C_{3-10}$  環烷醇），例如環己醇或環辛醇〕；芳香族醇〔芳基醇（譬如， $C_{6-10}$  芳基醇（例如酚化合物）），例如苯酚；芳烷基醇（譬如， $C_{6-10}$  芳基- $C_{1-4}$  鏈烷醇），例如苯甲醇或苯乙基醇〕；或其他。碳原子之數目「 $n$ 」為約 1 至 14，較佳為約 1 至 10，且更佳為約 1 至 6。在前述的醇類中，較佳為脂肪族醇。在脂肪族醇中之碳原子數目「 $n$ 」為例如約 1 至 6，較佳為約 1 至 4，且特別是約 1 至 3。

在醇衍生物中，酯化合物係包括：將與原料醇形成之羧酸酯，例如  $C_{2-6}$  羧酸之  $C_{1-6}$  烷基酯，例如醋酸甲酯或丙酸乙酯、或其他。醚化合物係包括：相對應於原料醇之醚，例如二  $C_{1-6}$  烷基醚，例如甲基醚、乙基醚、丙基醚、異丙基醚或丁基醚、或其類似物。若需要的話，關於醇係可使用多羥基醇，例如仲烷基二醇，例如乙二醇、丙二醇或丁二醇，或其衍生物（譬如，酯、鹵化物、醚）。

醇或其衍生物可獨自使用或組合併用。

在較佳的液相反應系統中，可使用具有「 $n$ 」個碳原子之醇作為液體反應成份，較佳為  $C_{1-4}$  醇或其衍生物（譬如，甲醇、醋酸甲酯、碘甲烷、二甲基醚），以獲得具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸或其衍生物（羧酸酐）。特定言之，下列反應系統是較佳的：一種反應系統是其中使得至少一成份係選自由甲醇、醋酸甲酯和二甲基醚（特別是至少甲醇）所組成者，在羧化反應觸媒或觸媒系統之存在下，在液相反應系統中與一氧化碳進行反應，以製造醋酸或其衍生物。

附帶言之，醇或其衍生物可直接喂入反應系統中，並無通過再循環線。此外，從純化階段（例如，如第 2 圖所示之羧酸-分離塔、或如第 1 和 3 圖所示之醛-分離塔）所蒸餾出之醇或其衍生物通常係可經由再循環線喂入反應器中。

液相反應係可在各種不同的觸媒系統之存在下進行，並不受限於前述的觸媒系統。觸媒系統通常係包含：羧化反應觸媒、及共觸媒或加速劑。

關於羧化反應觸媒，通常係可採用一種具有高沸點之觸媒，譬如金屬觸媒。此觸媒係包括：過渡金屬觸媒，特別是含有元素周期表第 8 族之金屬元素，例如鈷觸媒、鉍觸媒、銻觸媒、或其他。觸媒可為單純的金屬，或可使用呈金屬氧化物之形態（包括金屬氧化物錯合物），金屬氫氧化物，金屬鹵化物（譬如，氯化物、溴化物、碘化物），金屬羧酸鹽（譬如，醋酸鹽），無機酸之金屬鹽（譬如，硫酸鹽、硝酸鹽、磷酸鹽），金屬錯合物，或其他。此金屬觸媒可獨自使用或組合併用。

較佳的金屬觸媒係包括：鉍觸媒和銻觸媒（特別是鉍觸媒）。附帶言之，在反應溶液中，鉍通常係呈錯合物存在，且若使用鉍觸媒時，觸媒並無特定的限制，只要觸媒在反應溶液中可變成錯合物即可，且可使用呈各種不同的形態。關於此鉍觸媒，特佳為鉍鹵化物（例如溴化物或碘化物）。此外，觸媒在反應溶液中可藉由添加鹵化鹽（譬如，碘化鹽）和/或水於其中而加以穩定化。

觸媒之濃度為例如約 5 至 10,000 ppm，較佳為約 10 至 7,000 ppm，更佳為約 20 至 5,000 ppm（譬如，約 50 至 5,000 ppm），且特別是約 100 至 2,000 ppm，以相對於液相系統之總重量為基準。

關於構成觸媒系統之共觸媒或加速劑，並不受限於前述的碘化鋰和碘甲烷，可使用各種不同的鹼金屬鹵化物（譬如，碘化物例如碘化鉀或碘化鈉；溴化物例如溴化鋰、溴化鉀或溴化鈉），氫鹵化物（譬如，碘化氫、溴化氫），烷基鹵化物〔相對應於原料醇之烷基鹵化物（ $C_{1-10}$  烷基鹵化物，較佳為  $C_{1-4}$  烷基鹵化物），例如  $C_{1-10}$  烷基碘化物（譬如， $C_{1-4}$  烷基碘化物）例如碘甲烷、碘乙烷或碘丙烷，相對應於烷基碘化物之溴化物（譬如，溴甲烷、溴丙烷），或相對應於烷基碘化物之氯化物（譬如，氯甲烷）〕。附帶言之，鹼金屬鹵化物（特別是碘化鹽）也係作用如同羰化反應觸媒（譬如，銻觸媒）之安定劑。共觸媒或加速劑可獨自使用或組合併用。特定言之，鹼金屬鹵化物（特別是鹼金屬碘化物）及烷基鹵化物（特別是烷基碘化物）較佳為組合併用。

共觸媒或加速劑之含量為約 0.1 至 40 重量%，較佳為約 0.5 至 30 重量%，且更佳為約 1 至 25 重量%，以相對於液相系統之總量為基準。更特定言之，在藉由前述的醇之羰化反應以製造羧酸時，烷基鹵化物例如碘甲烷之含量為約 0.1 至 30 重量%，較佳為約 1 至 25 重量%，且更佳為約 5 至 20 重量%，以相對於液相系統之總量為基準；及鹼金屬

鹵化物例如碘化鋰之含量為約 0.1 至 50 重量%，較佳為約 0.5 至 40 重量%，且更佳為約 1 至 30 重量%，以相對於液相系統之總量為基準。

附帶言之，在反應系統中，在羧酸酯（特別是羧酸與醇之酯，例如醋酸甲酯）之含量比例可為約 0.1 至 75 重量%，較佳為約 0.2 至 50 重量%（譬如，約 0.2 至 25 重量%），且更佳為約 0.5 至 20 重量%（譬如，約 1 至 10 重量%），以相對於液相系統之總量為基準。

一氧化碳可使用如同純氣體，或可以惰性氣體（譬如，氮氣、氬氣、一氧化碳）加以稀釋之氣體。在反應系統中，一氧化碳之分壓係可視反應之物種、及其他而適當地加以選擇。例如，在藉由醇之羧化反應以製造羧酸時，在反應系統中一氧化碳之分壓為例如約 200 至 3,000 kPa，較佳為約 400 至 2,000 kPa，且更佳為約 500 至 2,000 kPa 作為絕對壓力。

附帶言之，一氧化碳可藉由噴佈法從反應器之較低部份喂入。

反應可在含有或不含溶劑下進行，或在氬氣之存在下進行。

此外，反應可在水之存在下進行。在反應系統中水之存在是重要的，因為水對金屬觸媒（例如銻觸媒）之安定性及目標羧酸（例如醋酸）之產生率具有作用。然而，若在反應系統中水之比例太多，其係不易在純化階段中有效地將水分離。因此，在反應系統中水之比例通常為不多於 20

重量% (譬如, 約 0.001 至 20 重量%) , 較佳為約 0.01 至 20 重量% , 且更佳為約 0.1 至 15 重量% (譬如, 約 1 至 15 重量%) 作為在液相系統 (或反應溶液) 中之水含量。若水含量太少, 金屬觸媒 (例如銻觸媒) 及羧酸 (例如醋酸) 之產生率會劣化, 且會有顯著地產生副產物 (例如醋酸酐) 之可能性。當水含量是 20 重量%以上時, 在純化階段中將被分離和再循環之水量增加, 將被加熱之蒸氣量、或分離和移除設備大量成長, 則需要太多的成本, 結果導致此係工業上不適當的。

在羧化反應中, 反應溫度可為例如約 100 至 250 °C (較佳為約 150 至 220 °C, 更佳為約 170 至 210 °C) , 且反應壓力 (絕對壓力) 可為例如約 1,000 至 5,000 kPa (譬如, 約 1,500 至 4,000 kPa) 。

在前述的羧化反應中, 具有「n+1」個碳原子之羧酸 (譬如, 醋酸) 相對應於具有「n」個碳原子之醇 (譬如, 甲醇) 係在一起形成一種羧酸與醇所形成之酯 (譬如, 醋酸甲酯)、酯化反應所產生之水, 及一種相對應於醇之具有「n+1」個碳原子之醛 (譬如, 乙醛), 一種具有「n+2」個碳原子之羧酸 (譬如, 丙酸), 及其他。

(羧酸之純化)

在本發明中, 羧酸係從羧化反應產物, 藉由一種高 bp 觸媒成份 (或金屬觸媒成份) 之分離階段 (A), 及一種羧酸之純化階段 (B) 來加以純化:

(A) 高 bp 觸媒成份之分離階段

在一種高 bp 觸媒成份之分離階段中，高 bp 觸媒成份（金屬觸媒成份，譬如，羰化反應觸媒例如銻觸媒，及鹼金屬鹵化物）係從獲自如上所述反應系統之反應混合物中加以分離。高 bp 觸媒成份之分離係可藉由傳統慣用的分離方法或分離裝置來進行，且通常可使用蒸餾塔（譬如，層板塔、填充塔、驟餾塔）來進行。此外，金屬觸媒成份可藉由蒸餾法，組合併用在工業應用上廣泛使用之霧沫或固體收集法來加以分離。

反應混合物係藉由蒸餾法加以分離成：蒸氣成份作為含有反應產物之頂部餾份，及液體成份作為底部餾份。在分離階段中，反應混合物可加以加熱，或可在並無加熱下加以分離成蒸氣成份和液體成份。例如，當利用驟餾法時，在絕熱驟餾法中，反應混合物可在並無加熱，但是在減壓下加以分離成蒸氣成份和液體成份，及在恆溫驟餾法中，反應混合物可在加熱和減壓下加以分離成蒸氣成份和液體成份。反應混合物可藉由組合併用此等驟餾條件來加以分離成蒸氣成份和液體成份。驟餾階段可在溫度為約 80 至 200 °C、壓力（絕對壓力）為約 50 至 1,000 kPa（譬如，約 100 至 1,000 kPa）來進行。

觸媒之分離階段可由單一階段所組成，或可由組合併用數個階段所組成。藉由此階段所分離之底部餾份（或金屬觸媒餾份）通常係加以再循環至反應系統中。

附帶言之，含有高 bp 觸媒成份和具有「n+2」個碳原子之羧酸的底部餾份可從反應混合物中加以分離，以將底部

餾份加以分離成高 bp 觸媒成份和具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸。

#### (B) 純化階段

在純化階段中，羧酸可使用高 bp 成份-分離塔和羧酸-分離塔加以純化。此外，可將一種含有醛之粗混合物喂入高 bp 成份-分離塔，或可將一種粗混合物，其中醛係預先藉由低 bp 成份-分離塔加以分離（或移除），喂入高 bp 成份-分離塔。在羧酸之純化階段中所分離之含有醛的餾份（或頂部餾份）通常係包含有用的成份〔一種具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸與具有「 $n$ 」個碳原子之醇的酯、烷基鹵化物、水〕，且係可藉由下列分離裝置（醛-分離塔）用於將有用的成份再循環至反應系統的方法，而加以分離成有用的成份及會使得目標羧酸品質劣化之醛。

在純化階段中，例如羧酸可使用下列系統有效地加以純化：（b1）一種系統係包括：依照順序為高 bp 成份-分離塔、羧酸-分離塔和醛-分離塔；（b2）一種系統係包括：依照順序為低 bp 成份-分離塔、高 bp 成份-分離塔和羧酸-分離塔；及（b3）一種系統係包括：依照順序為低 bp 成份-分離塔、高 bp 成份-分離塔、羧酸-分離塔和醛-分離塔。附帶言之，關於例如低 bp 成份-分離塔、高 bp 成份-分離塔、羧酸-分離塔和醛-分離塔，彼等係可使用傳統慣用的蒸餾塔，例如層板塔、填充塔和驟餾塔。

頂部餾份（粗混合物），其中高 bp 觸媒成份係藉由觸媒-分離塔加以移除者，通常係主要由：具有「 $n+1$ 」個碳原

子之醛、具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸與具有「 $n$ 」個碳原子之醇的酯、烷基鹵化物、水或其他。若需要的話，在頂部餾份（粗混合物）中所含有之醛可預先喂入低 bp 成份-分離塔中，用於從作為頂部餾份之粗混合物中進行分離，或可在適當的階段（醛-分離塔）中從粗混合物中加以分離。

#### (1) 低 bp 成份-分離塔

在低 bp 成份-分離塔中之蒸餾溫度（或頂部溫度）和壓力（或頂部壓力）係可視醛之物種、目標羧酸和蒸餾塔來加以選擇，且並無特定的限制，只要至少一種具有「 $n+1$ 」個碳原子之醛（較佳為醛和烷基鹵化物例如碘甲烷）係可藉由利用介於將被分離作為頂部餾份之醛與底部餾份之間的沸點之差異來加以分離即可。例如，若醋酸之純化係藉由層板塔來進行時，頂部壓力為約 10 至 1,000 kPa，較佳為約 10 至 700 kPa，且更佳為約 50 至 500 kPa 作為絕對壓力。若頂部壓力太低，則醛（特別是在醋酸之純化時之乙醛）之沸點變低，其係需要降低用於冷凝氣體成份之溫度，結果導致在成本上是非吾所欲者。在另一方面，若頂部壓力太高，則塔之內部溫度由於過量添加之壓力而升高，結果導致冷凝在塔內之醛（特別是乙醛）由於曝露於高溫而在塔內聚合。

此外，頂部溫度係可藉由調節頂部壓力來加以調節，且可為例如約 20 至 180 °C，較佳為約 30 至 150 °C，且更佳

為約 40 至 120 °C。如上所述，在低 bp 成份-分離塔中，除了醛以外，烷基鹵化物、羧酸酯、水或其他成份也可藉由提高頂部溫度而加以分離作為頂部餾份。此頂部餾份可喂入醛-分離塔，且可加以分離成醛及有用的成份（烷基鹵化物、羧酸酯和水）。在此情況下，頂部溫度可為約 20 至 180 °C，較佳為約 30 至 150 °C，且更佳為約 40 至 120 °C。

此外，在層板塔之案例中，理論板數是並無特定的限制，且係視將被分離之成份（或餾份）之物種而為約 5 至 30，較佳為約 7 至 25，且更佳為約 8 至 20。再者，欲能藉由分餾塔將醛高度地（或精確地）進行分離，理論板數可為約 20 至 80，較佳為約 25 至 60，且更佳為約 30 至 50。使用具有此板數之蒸餾塔進行醛之移除可確保顯著地減少在後續的蒸餾塔之負荷。

在低 bp 成份-分離塔中，回流比係視如上所述之理論板數而定，可選自例如約 0.5 至 3,000，且較佳為約 1 至 2,000。當理論板數變得較大，則通常回流比可為較小。附帶言之，在觸媒成份之分離階段中，藉由移除底部餾份所獲得之頂部餾份係並不需要經歷回流，且可從低 bp 成份-分離塔的頂部喂入。

藉由低 bp 成份-分離塔所分離之底部餾份通常係主要由：具有「n+2」個碳原子之羧酸、具有「n+1」個碳原子之羧酸、酯、烷基鹵化物、水、及其他所組成。

## （2）高 bp 成份-分離塔

在高 bp 成份 - 分離塔中，值得注意的觀點是具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸和具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸係可藉由利用介於兩者之間的沸點之差異而有效地加以分離；獲自藉由觸媒 - 分離塔所分離之頂部餾份、或藉由低 bp 成份 - 分離塔所分離之底部餾份，一種具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸（譬如，丙酸）是作為底部餾份而被移出系統外。因此，丙酸可容易且精確地與醋酸分離。

在高 bp 成份 - 分離塔中之蒸餾溫度和壓力係並無特定的限制，只要至少一種具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸（譬如，丙酸）可作為底部餾份與目標羧酸（具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸）係可藉由利用介於兩者之間的沸點之差異而加以分離即可，且可視前述的具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸和具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸的物種及蒸餾塔來加以選擇。

例如，若藉由層板塔來進行純化醋酸作為目標羧酸時，頂部壓力為約 10 至 1,000 kPa，較佳為約 10 至 700 kPa，且更佳為約 50 至 500 kPa 作為絕對壓力。若頂部壓力太低，則頂部餾份例如醋酸、水、碘甲烷、及在某些情況下之乙醛的分離效率會降低，其係需要降低用於有效地冷凝氣體成份之溫度，結果導致具有在成本上是缺點的可能性。在另一方面，若頂部壓力太高，則過量壓力添加到塔中而使得底部溫度升高，再者基於此會使得將被加熱之蒸氣的壓力升高。結果導致需要備用設備，因此其係具有在成本上是缺點的可能性。

此外，塔底部之溫度係可藉由調節頂部壓力來加以調節

。例如，若利用層板塔以純化醋酸時，塔底部之溫度為不高於 170 °C（譬如，約 50 至 170 °C），較佳為約 70 至 170 °C，更佳為約 100 至 170 °C。附帶言之，在將具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸從其中醛係預先藉由低 bp 成份-分離塔加以分離之底部餾份中進行分離之案例中，則高 bp 成份-分離塔之塔底部的溫度可為例如約 130 至 170 °C，較佳為約 140 至 170 °C，且更佳為約 150 至 170 °C。在高 bp 成份-分離塔中，當塔底部之溫度為 170 °C 以上時，其有可能醋酸酐係由於在塔底部醋酸之脫水所產生，且結果導致醋酸酐從塔頂部被蒸餾出而污染作為最終產品之醋酸。

在層板塔之案例中，理論板數並無特定的限制，且係視將被分離之成份的物種而為約 5 至 30，較佳為約 7 至 25，且更佳為約 8 至 20。

此外，在預先藉由低 bp 成份-分離塔分離醛之案例中，高 bp 成份-分離塔之理論板數可為約 7 至 30，較佳為約 8 至 25，且更佳為約 10 至 20；且低 bp 成份-分離塔之理論板數通常可為多於理論板數。附帶言之，如上所述，若醛係預先使用具有大量理論板數之低 bp 成份-分離塔加以高度地分離時，其他低沸點雜質連同醛也藉由低 bp 成份-分離塔加以分離，結果導致在高 bp 成份-分離塔中，頂部餾份和底部餾份可使用其中理論板數係少於低 bp 成份-分離塔者之蒸餾塔精確地加以分離。在此情況下，高 bp 成份-分離塔之理論板數可為例如約 15 至 60，較佳為約 15 至 50，且更佳為約 20 至 40。

在高 bp 成份 - 分離塔中，回流比視上述之理論板數而可為例如選自約 0.5 至 10，且較佳為約 0.7 至 5。回流比通常係可藉由增加理論板數而加以降低。附帶言之，藉由在觸媒餾份之分離階段中移除底部餾份所獲得之頂部餾份係並不需要經歷回流，且可從低 bp 成份 - 分離塔的頂部喂入。

此外，在預先藉由低 bp 成份 - 分離塔分離醛之案例中，高 bp 成份 - 分離塔之回流比係視上述之理論板數而可為例如約 0.1 至 10，且較佳為 0.5 至 5（譬如，約 0.7 至 5）。

藉由高 bp 成份 - 分離塔所分離之頂部餾份通常係主要由：具有「n+1」個碳原子之醛、具有「n+1」個碳原子之羧酸、酯、烷基鹵化物、水及其他所組成。附帶言之，在預先藉由低 bp 成份 - 分離塔分離醛之案例中，頂部餾份主要係包含：除了醛以外，具有「n+1」個碳原子之羧酸、酯、烷基鹵化物、水及其他。

附帶言之，當碘化鹽（譬如，鹼金屬碘化物、烷基鹵化物）是用作為共觸媒時，碘化氫係藉由水之作用所產生作為還原反應產物。因為藉由水之作用，所獲得之碘化氫產生具有最高沸點（127 °C）之共沸混合液，因此未能從含水羧酸（譬如，醋酸）分離，有可能碘化氫會污染作為最終產品之醋酸。因此，在高 bp 成份 - 分離塔中，連同調節加熱條件（譬如，溫度、壓力），碘化氫之冷凝份係形成於塔中，藉由側流從碘化氫之冷凝份所洗析且含有碘化氫之餾份可加以再循環至反應系統中；或可將基質醇（譬如，甲醇）喂入冷凝份（或較佳為含有側流碘化氫之餾份）

，以將碘化氫轉化成烷基鹵化物（譬如，碘甲烷），然後再循環至反應系統中。藉由此方法，可獲得高品質之醋酸。

### （3）羧酸-分離塔

藉由高 bp 成份-分離塔所分離且含有具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸的頂部餾份通常係包含：水（譬如，藉由酯化反應所產生之水）、烷基鹵化物、羧酸酯、及在某些情況之具有「 $n+1$ 」個碳原子之醛。因此，烷基鹵化物和/或羧酸酯可用作為水之共沸成份，且水可藉由在酯和/或烷基鹵化物及水之存在下進行蒸餾，而從含有具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸的餾份有效地加以分離。

在羧酸-分離塔中之蒸餾溫度（或頂部溫度、或底部溫度）和壓力（或頂部壓力）係並無特定的限制，只要成份例如水、羧酸酯、烷基鹵化物、及在某些情況下之醛係可藉由利用介於頂部餾份與目標羧酸之間的沸點之差異，從作為底部餾份之目標羧酸分離作為頂部餾份（或共沸成份）即可。溫度和壓力係可視頂部餾份之物種和目標羧酸及蒸餾塔來加以選擇。例如，若醋酸之純化係藉由層板塔來進行時，頂部壓力可為約 10 至 1,000 kPa，較佳為約 10 至 700 kPa，且更佳為約 50 至 500 kPa 作為絕對壓力。若頂部壓力太低，則頂部餾份〔水、碘甲烷、醋酸甲酯、及在某些情況下之醛（特別是在醋酸之純化時之乙醛）〕之分離效率變低，其係需要有效地降低用於冷凝氣體成份之溫度，結果導致其在成本上是非吾所欲者。在另一方面，若頂

部壓力太高，則塔之內部溫度由於過量添加之壓力而升高，結果導致當醛存在於塔中時，有可能冷凝在塔內之醛（特別是乙醛）會由於曝露於高溫而在塔內聚合。再者，因為將被加熱之蒸氣的壓力升高，需要備用設備，且其係具有在成本上是缺點的可能性。

塔底部之溫度係可藉由調節頂部壓力來加以調節。例如，若利用層板塔以純化醋酸時，塔底部之溫度為不高於 170 °C（譬如，約 50 至 170 °C），較佳為約 70 至 170 °C，更佳為約 90 至 170 °C。此外，在醛係預先藉由低 bp 成份-分離塔加以分離之案例中，則羧酸-分離塔之底部溫度可為例如約 130 至 170 °C，較佳為約 140 至 170 °C，且更佳為約 150 至 170 °C。當羧酸-分離塔之塔底部的溫度為 170 °C 以上時，其有可能醋酸酐係由於在塔底部醋酸之脫水所產生，且結果導致醋酸酐會污染作為最終產品之醋酸。

在層板塔之案例中，理論板數並無特定的限制，且係視將被分離之成份（或餾份）的物種而為約 20 至 60，較佳為約 25 至 55，且更佳為約 30 至 50，且通常可為多於高 bp 成份-分離塔之理論板數。

此外，在醛係預先藉由低 bp 成份-分離塔加以分離之案例中，羧酸-分離塔之理論板數並無特定的限制，且係視將被分離之成份（或餾份）的物種而為約 10 至 80，較佳為約 15 至 60（譬如，約 15 至 50），且更佳為約 20 至 50（譬如，約 30 至 50），且通常可為多於高 bp 成份-分離塔之

理論板數。此外，若醛係預先使用具有大量理論板數之低 bp 成份-分離塔高度地加以分離時，其他低沸點雜質連同醛也藉由低 bp 成份-分離塔加以分離，且雜質也藉由高 bp 成份-分離塔有效地加以分離。因此，在羧酸-分離塔中，頂部餾份和底部餾份可使用一種其中理論板數係少於低 bp 成份-分離塔和/或高 bp 成份-分離塔者之蒸餾塔精確地加以分離。在此情況下，羧酸-分離塔之理論板數可為約 7 至 50，較佳為約 8 至 40，且更佳為約 10 至 30。

在羧酸-分離塔中，回流比係視如上所述之理論板數而可為例如選自約 0.5 至 20，且較佳為約 1 至 10。此外，若醛係預先藉由使用低 bp 成份-分離塔加以分離時，羧酸-分離塔之回流比係視理論板數而可為例如約 1 至 100，且較佳為約 1.5 至 80。

從羧酸-分離塔所分離之頂部餾份通常係包含：主要為具有「n+1」個碳原子之醛，除了共沸成份或有用的成份例如酯、烷基鹵化物和 water 以外。有用的成份可藉由後續的分離裝置（醛-分離塔）與醛分離，以再循環至反應系統中。此外，若在低 bp 成份-分離塔中之醛係預先加以分離時，如上所述頂部餾份主要係包含有用的成份例如酯、烷基鹵化物和 water，且可加以再循環至反應系統中。

附帶言之，當碘化氫係存在於羧酸-分離塔中時，在羧酸-分離塔中，連同調節加熱條件（譬如，溫度、壓力），碘化氫之冷凝份係形成於塔中，藉由側流從碘化氫之冷凝份所洗析且含有碘化氫之餾份可加以再循環至反應系統中；

或可將基質醇（譬如，甲醇）喂入冷凝份（或較佳為含有側流碘化氫之餾份），以將碘化氫轉化成烷基鹵化物（譬如，碘甲烷），然後再循環至反應系統中。

此外，目標羧酸之純度可加以改善，其係藉由將存在於羧酸-分離塔中之碘化氫，經由喂入或注入基質醇（譬如，甲醇）或其他至塔中，而加以轉化成烷基鹵化物（譬如，碘甲烷）或其類似物，及藉由將目標羧酸從經轉化之產物分離作為頂部餾份。含有有用的成份例如水之頂部餾份可進一步加以再循環至反應器中。

此外，欲能改善作為最終產品之羧酸（譬如，醋酸）的純度，作為最終產品之羧酸係可從接近羧酸-分離塔之塔底部的部位藉由側流來加以取出，或可藉由將還原物質經歷臭氧處理，以抑制還原物質（譬如醛例如乙醛或巴豆醛）之污染。再者，在將作為最終產品之羧酸蒸餾出後，雜質（譬如，烷基鹵化物例如碘己烷）係可藉由使用離子交換樹脂與銀交換來進行處理，以改善羧酸之純度。

此製法可確保製造較高品質之醋酸。

在用於分離高 bp 觸媒成份之蒸餾階段中，低 bp 成份-分離塔、高 bp 成份-分離塔、及羧酸-分離塔，頂部餾份係可呈氣體之形態喂入後續的階段或後續的分離塔（或蒸餾塔）中，而通常係藉由冷凝呈液體之形態喂入後續的階段或後續的分離塔（或蒸餾塔）中。

#### （4） 醛-分離塔

在將藉由觸媒-分離塔所分離且含有醛之頂部餾份加以喂

入高 bp 成份-分離塔之案例中，從羧酸-分離塔所分離之頂部餾份通常係包含：除了醛以外，水、烷基鹵化物（碘甲烷）、羧酸酯（醋酸甲酯）、目標羧酸、及其他。因此，從羧酸-分離塔所分離之頂部餾份可進一步喂入醛-分離塔，以移除作為頂部餾份之醛，而所獲得之底部餾份（含有水、烷基鹵化物、羧酸酯、目標羧酸）可加以再循環至反應系統中。附帶言之，因為與其他雜質相比較，醛（譬如，乙醛）係具有較高的蒸氣壓，因此其係可能藉由醛-分離塔容易地加以分離。

此外，當醛係預先在低 bp 成份-分離塔中高度地加以分離時，從低 bp 成份-分離塔所分離之頂部餾份通常係包含：除了醛（譬如，乙醛）以外，烷基鹵化物（譬如，碘甲烷）、水、羧酸酯（譬如，醋酸甲酯）、及其他。在此情況下，醛可進一步喂入醛-分離塔將被移除作為頂部餾份，而所獲得之底部餾份（含有烷基鹵化物、水、羧酸酯、目標羧酸）可加以再循環至反應系統中。

在醛-分離塔中之溫度（或頂部溫度）和壓力（或頂部壓力）係可視醛之物種和烷基鹵化物及蒸餾塔來加以選擇，且並無特定的限制，只要至少醛（譬如，乙醛）係可藉由利用介於醛與其他成份（特別是烷基鹵化物）之間的沸點之差異，從高 bp 成份-分離塔所獲得之頂部餾份加以分離作為頂部餾份即可。例如，若係使用層板塔作為醛-分離塔用於純化醋酸時，頂部壓力為約 10 至 1,000 kPa，較佳為約 10 至 700 kPa，且更佳為約 10 至 500 kPa 作為絕對壓力

。若頂部壓力太低，則乙醛之分離效率變低，其係需要有效地降低用於冷凝氣體成份之溫度，且結果導致在成本上是非吾所欲者。在另一方面，若頂部壓力太高，則塔之內部溫度由於過量添加之壓力而升高，結果導致有可能冷凝在塔內之乙醛由於曝露於高溫而在塔內聚合，因此會污染底部餾份。

塔頂部溫度係可藉由調節頂部壓力來加以調節，例如為約 10 至 80 °C，較佳為約 20 至 70 °C，且更佳為約 40 至 60 °C。

此外，若醛-分離塔是層板塔時，理論板數通常係可為多於高 bp 成份-分離塔之理論板數，或視將被分離之成份（或餾份）之物種而可為例如約 5 至 40，較佳為約 8 至 35，且更佳為約 10 至 30。此外，若其中係將藉由低 bp 成份-分離塔所分離且含有醛之頂部餾份喂入醛-分離塔，則醛-分離塔之理論板數，在層板塔中，通常係可為多於低 bp 成份-分離塔之理論板數，且視將被分離之成份（或餾份）之物種而可為例如選自約 10 至 80，較佳為約 20 至 60，且更佳為約 30 至 50。

在醛-分離塔中，回流比係視如上所述理論板數而可為選自約 1 至 1,000，較佳為約 10 至 800，且更佳為約 50 至 600（譬如，約 100 至 600）。

附帶言之，當係將藉由觸媒-分離塔所分離且含有醛之頂部餾份（或粗混合物）喂入高 bp 成份-分離塔時，在某些情況下碘化氫係存在於醛-分離塔中。在此情況下，存在於

醛-分離塔之碘化氫可經由喂入或注入基質醇（譬如，甲醇）或其他至醛-分離塔中，而加以轉化成烷基鹵化物（譬如，碘甲烷），以分離作為塔中之底部餾份用於再循環至反應系統中。

在本發明中，此分離和純化方法可確保較大的能源效率，且與傳統慣用的純化方法相比較，其係可顯著地降低每1,000克之羧酸成份將被使用之蒸氣數量。例如，在醋酸之純化時〔譬如，（1）高 bp 成份-分離塔、羧酸-分離塔和醛-分離塔，（2）低 bp 成份-分離塔、高 bp 成份-分離塔和羧酸-分離塔，（3）低 bp 成份-分離塔、高 bp 成份-分離塔、羧酸-分離塔和醛-分離塔〕，用於加熱所需要的蒸氣數量為約 500 至 2,000 克，較佳為約 500 至 1,500 克，且更佳為約 600 至 1,000 克，以相對於 1,000 克之醋酸為基準。

根據本發明，至少一種具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸係從藉由羧化反應所形成之反應混合物中加以移除，然後蒸餾係可在至少水和羧酸與醇之酯的存在下來進行，其中水和酯係在反應系統中所產生。有鑒於此，雜質係有效地從反應系統分離，以容易且有效地製造羧酸（特別是醋酸）。此外，一種經純化之羧酸係可以移除水來製得，並無過量之羧酸（特別是醋酸）循環通過系統。再者，因為在反應系統中所形成之酯和水係可用作為共沸成份，羧酸（特別是醋酸）可在並無添加共沸成份下高度地加以純化，因此可在高能源效率下製得高度純化之羧酸（特別是醋酸）。

〔工業應用性〕

根據本發明，在如上所述之系列階段中，特別是在羧酸-分離塔中，因為能與水共沸之羧酸酯或烷基鹵化物（例如碘甲烷）係能與水同時存在，水可有效地加以移除，並無過量之羧酸循環通過反應系統。此外，醛-分離塔可使用低 bp 成份-分離塔或醛-分離塔有效地加以移除。因此，羧酸（譬如，醋酸）可在高能源效率和低成本下高度地加以純化，且包括能源成本和設備費用兩者皆可降低。有鑒於此，本發明係可用於工業上製造羧酸。

#### 四、實施方式

##### [ 實施例 ]

下列實施例係意圖進一步詳細揭示本發明，且絕不應該解釋為限定本發明之範圍。附帶言之，在實施例中，所示之「壓力」係表示為「絕對壓力」。

##### 實施例 1

###### (1) 羰化反應

銻觸媒、碘化鋰、碘甲烷和水係以規定數量供應到反應器中，使得在混合物（液相系統）中之銻觸媒、碘化鋰、碘甲烷和水之濃度分別為 400 ppm、0.5 莫耳/公升、14 重量%和 8 重量%。反應係在 187°C 下，將一氧化碳和甲醇持續地喂入反應器中以形成醋酸。

###### (2) 高 bp 觸媒成份之分離階段

在反應階段（1）所獲得之反應混合物（或粗混合物）係使用蒸餾塔（觸媒-分離塔；溫度為 132°C，壓力為 252 kPa）加以蒸餾，且係加以分離成低揮發性相（底部餾份）

和高揮發性相（頂部餾份）。含有銻觸媒和碘化鹽（碘化鋰）之低揮發性相作為主成份，且少量之碘甲烷、水和醋酸係從觸媒-分離塔的底部送回反應階段。在另一方面，含有醋酸甲酯、碘甲烷和水，連同醋酸之高揮發性相係從觸媒-分離塔的頂部加以蒸餾出作為餾出物。餾出物係含有：33.77 重量%之碘甲烷、3.58 重量%之醋酸甲酯、7.60 重量%之水、0.01 重量%之丙酸、0.01 重量%之乙醛，而其餘為醋酸。

### （3）純化階段

從高 bp 觸媒成份之分離階段（2）的頂部所蒸餾出之頂部餾份（粗混合物）係以 1,200 克/小時之速率喂入蒸餾塔（高 bp 成份-分離塔；理論板數為 12，操作壓力為 196 kPa 作為頂部壓力）之頂部。附帶言之，高 bp 成份-分離塔之回流並不需要，因為上述餾份（餾出物）係加以喂入塔的頂部。底部溶液係以 0.7 克/小時之底部速率從塔的底部排放出。底部溶液係含有 2.56 重量%之丙酸，而其餘為醋酸。

從高 bp 成份-分離塔的頂部所蒸餾出之頂部餾份係以 1,199.3 克/小時之速率供應至從蒸餾塔（羧酸-分離塔；理論板數為 38，操作壓力為 98 kPa 作為頂部壓力）的頂部之第 17 板。羧酸-分離塔之回流比為 2.2，且醋酸作為最終產品係以 625 克/小時之底部速率從塔的底部獲得。從塔底部所獲得之底部溶液係含有：300 ppm 之水、160 ppm 之丙酸，而其餘為醋酸。

從羧酸-分離塔的頂部所蒸餾出之頂部餾份係以 574.3 克/小時之速率供應至從醛-分離塔（理論板數為 18，操作壓力為 196 kPa 作為頂部壓力）的頂部之第 9 板。醛-分離塔之回流比為 200，且底部溶液係以 573.3 克/小時之底部速率從塔的底部獲得。獲自塔底部之底部溶液係含有：70.5 重量%之碘甲烷、7.5 重量%之醋酸甲酯、16 重量%之水，而其餘為醋酸。

將被用於加熱從高 bp 成份-分離塔至醛-分離塔之蒸氣數量為 744 克，以相對於 1,000 克之作為最終產品的醋酸為基準。

## 實施例 2

### (1) 純化階段

從實施例 1 之高 bp 觸媒成份之分離階段 (2) 中所獲得之頂部餾份係以 1,200 克/小時之速率供應至從第一蒸餾塔（低 bp 成份-分離塔；理論板數為 10，操作壓力為 294 kPa 作為頂部壓力）的頂部之第 9 板。低 bp 成份-分離塔之回流比為 1,592，且餾出物係以 0.6 克/小時之蒸餾速率從塔的頂部加以蒸餾出。所獲得之頂部餾份係含有：20 重量%之乙醛、3 重量%之水，而其餘為碘甲烷。

從低 bp 成份-分離塔的底部所排放出之底部溶液係以 119.4 克/小時之速率喂入第二蒸餾塔（高 bp 成份-分離塔；理論板數為 14，在蒸餾塔之操作壓力為 101 kPa 作為頂部壓力）之頂部。附帶言之，高 bp 成份-分離塔之回流並不需要，因為底部溶液係喂入塔的頂部。底部溶液係以 0.6

克/小時之底部速率從高 bp 成份-分離塔之塔底部排放出。獲自塔底部之底部溶液係含有 4.6 重量%之丙酸，而其餘為醋酸。

從高 bp 成份-分離塔的頂部所蒸餾出之頂部餾份係以 1,198.8 克/小時之速率供應至從第三蒸餾塔（羧酸-分離塔；理論板數為 40，操作壓力為 101 kPa 作為頂部壓力）的頂部之第 15 板。羧酸-分離塔之回流比為 2.09，且作為最終產品之醋酸係以 625 克/小時之底部速率從塔的底部獲得。所獲得之底部溶液係含有：300 ppm 之水、148 ppm 之丙酸，而其餘為醋酸。

在羧酸-分離塔中，從塔的頂部所蒸餾出之頂部餾份係含有：70.5 重量%之碘甲烷、7.5 重量%之醋酸甲酯、16 重量%之水，而其餘為醋酸。

將被用於加熱從低 bp 成份-分離塔至羧酸-分離塔之蒸氣數量為 884 克，以相對於 1,000 克之作為最終產品的醋酸為基準。

### 實施例 3

#### (1) 純化階段

從實施例 1 之高 bp 觸媒成份-分離塔之分離階段 (2) 的頂部所蒸餾出之頂部餾份（粗混合物）係以 1,200 克/小時之速率供應至從第一蒸餾塔（低 bp 成份-分離塔；理論板數為 40，操作壓力為 101 kPa 作為頂部壓力）的頂部之第 22 板。低 bp 成份-分離塔之回流比為 1.37，且底部溶液係以 631.1 克/小時之底部速率從塔底部排放出。底部溶液係

含有：0.9 重量%之水、0.02 重量%之丙酸，而其餘為醋酸。

從低 bp 成份-分離塔的塔底部所排放出之底部溶液係以 631.1 克/小時之速率供應至從第二蒸餾塔（高 bp 成份-分離塔；理論板數為 27，操作壓力為 98 kPa 作為頂部壓力）的頂部之第 2 板。高 bp 成份-分離塔之回流比為 1，且底部溶液係以 0.3 克/小時之底部速率從塔底部排放出。獲自塔底部之底部溶液係含有 2.1 重量%之丙酸，而其餘為醋酸。

獲自高 bp 成份-分離塔的頂部之餾出物係以 630.8 克/小時之速率供應至從第三蒸餾塔（羧酸-分離塔；理論板數為 20，操作壓力為 98 kPa 作為頂部壓力）的頂部之第 12 板。羧酸-分離塔之回流比為 62.4，且作為最終產品之醋酸係以 625 克/小時之底部速率從塔底部獲得。所獲得之底部溶液係含有：300 ppm 之水、152 ppm 之丙酸，而其餘為醋酸。

從低 bp 成份-分離塔的頂部所蒸餾出之頂部餾份係進一步以 568.9 克/小時之速率供應至從第四蒸餾塔（醛-分離塔；理論板數為 40，操作壓力為 196 kPa 作為頂部壓力）的頂部之第 40 板。醛-分離塔之回流比為 400，且底部溶液係以 568.3 克/小時之底部速率從塔底部獲得。所獲得之底部溶液係含有：71.5 重量%之碘甲烷、7.6 重量%之醋酸甲酯、16 重量%之水，而其餘為醋酸。

將被用於加熱從第一蒸餾塔（低 bp 成份-分離塔）至第四蒸餾塔（醛-分離塔）之蒸氣數量為 1,078 克，以相對於

1,000 克之作為最終產品的醋酸為基準。

假設實施例 2 之設備費用為 1，則實施例 3 之設備費用為 3.8。

#### 比較例 1

根據如第 4 圖所示之流程圖，將醋酸加以純化。

##### (1) 羰化反應

銻觸媒、碘化鋰、碘甲烷和水係以規定數量供應到反應器 63 中，使得在混合物（液相系統）中之銻觸媒、碘化鋰、碘甲烷和水之濃度分別為 400 ppm、0.5 莫耳/公升、14 重量%和 8 重量%。反應係在 187°C 下，將一氧化碳和甲醇分別經由進料線 61 和 62 持續地喂入反應器 63 中以製造醋酸。

##### (2) 高 bp 觸媒成份之分離階段

在羰化反應階段（1）所獲得之反應混合物（或粗混合物）係經由進料線 64 喂入蒸餾塔 65（觸媒-分離塔；溫度為 132°C，壓力為 252 kPa），且係加以分離成低揮發性相（底部餾份）和高揮發性相（頂部餾份）。含有銻觸媒和碘化鹽（碘化鋰）之低揮發性相作為主成份，且少量之碘甲烷、水和醋酸係經由再循環線 67 從觸媒-分離塔的底部送回反應系統 63 中。在另一方面，含有醋酸甲酯、碘甲烷和水，連同醋酸之高揮發性相係從觸媒-分離塔的頂部加以蒸餾出作為餾出物。餾出物係含有：33.77 重量%之碘甲烷、3.58 重量%之醋酸甲酯、7.60 重量%之水、0.01 重量%之丙酸、0.01 重量%之乙醛，而其餘為醋酸。

## (3) 純化階段

從高 bp 觸媒成份之分離階段 (2) 的頂部所蒸餾出之頂部餾份 (粗混合物) 係經由進料線 66 以 1,200 克/小時之速率供應至從第一蒸餾塔 68 (理論板數為 12, 操作壓力為 235.2 kPa 作為頂部壓力) 的頂部之第 12 板。高 bp 成份-分離塔 68 之回流為 0.87, 底部溶液係經由底部管線 71 以 12 克/小時之底部速率從塔底部排放出, 而頂部餾份係經由蒸餾線 69 從頂部移除。此外, 側流溶液係以 667 克/小時之排放量從第一蒸餾塔的頂部之第 10 板排放出。所獲得之底部溶液係含有: 0.02 重量%之醋酸甲酯、1.64 重量%之水、0.05 重量%之丙酸, 而其餘為醋酸。側流溶液係含有: 1.3 重量%之碘甲烷、4.9 重量%之水、0.017 重量%之丙酸, 而其餘為醋酸。

第一蒸餾塔之側流溶液係經由進料線 70 以 667 克/小時之速率供應到從第二蒸餾塔 72 (理論板數為 19, 操作壓力為 274.4 kPa 作為頂部壓力) 的頂部之第 3 板。第二蒸餾塔 72 之回流比為 8, 頂部餾份係經由蒸餾線 73 從塔的頂部加以分離, 且底部溶液係以 600 克/小時之底部速率從塔底部獲得。所獲得之底部溶液係含有: 0.6 重量%之水、0.017 重量%之丙酸, 而其餘為醋酸。

獲自第二蒸餾塔的塔底部之底部溶液係經由進料線 74 以 600 克/小時之速率供應到從第三蒸餾塔 75 (理論板數為 16, 操作壓力為 215.6 kPa 作為頂部壓力) 的頂部之第 7 板。第三蒸餾塔 75 之回流比為 5, 底部餾份係經由蒸餾線 77

從塔底部加以分離，且餾出物係以 599.46 克/小時之蒸餾速率從塔的頂部獲得。所獲得之餾出物溶液係含有：0.6 重量%之水、0.015 重量%之丙酸，而其餘為醋酸。

從第三蒸餾塔的頂部所蒸餾出之頂部餾份係經由進料線 76 以 599.46 克/小時之速率供應到從第四蒸餾塔 78（理論板數為 22，操作壓力為 98 kPa 作為頂部壓力）的頂部之第 12 板。第四蒸餾塔 78 之回流比為 45。連同餾出物係經由蒸餾線 79 以 4.4 克/小時之蒸餾速率從塔的頂部加以蒸餾出，側流溶液係經由抽出線 80 以 595 克/小時之抽出速率從蒸餾塔的頂部之第 22 板排放出。從塔底部所獲得之底部餾份係經由底部管線 81 從塔底部加以移除。從塔的頂部所獲得之餾出物係含有：78.4 重量%之水，而其餘為醋酸。此外，側流溶液係含有：300 ppm 之水、151 ppm 之丙酸，而其餘為醋酸。

將被用於加熱從第一蒸餾塔至第四蒸餾塔之蒸氣數量為 3,296 克，以相對於 1,000 克之作為最終產品的醋酸為基準。

假設實施例 1 之設備費用為 1，則比較例 1 之設備費用為 2.2。此外，假設實施例 2 之設備費用為 1，則比較例 1 之設備費用為 8.3。

#### 比較例 2

##### (1) 羰化反應

從比較例 1 之高 bp 觸媒成份之分離階段 (2) 的頂部所蒸餾出之頂部餾份 (粗混合物) 係以 1,200 克/小時之速率

供應到第一蒸餾塔（理論板數為 20，操作壓力為 235.2 kPa 作為頂部壓力）的頂部之第 20 板。第一蒸餾塔之回流比為 0.65，且底部溶液係以 6 克/小時之底部速率從塔底部排放出。此外，側流溶液係以 667 克/小時之排放量從蒸餾塔的頂部之第 19 板排放出。底部溶液係含有：0.01 重量%之碘甲烷、0.02 重量%之醋酸甲酯、1.7 重量%之水、0.04 重量%之丙酸，而其餘為醋酸。側流溶液係含有：1.5 重量%之碘甲烷、3.6 重量%之水、0.018 重量%之丙酸，而其餘為醋酸。

第一蒸餾塔之側流溶液係以 667 克/小時之速率供應到第二蒸餾塔（理論板數為 42，操作壓力為 176 kPa 作為頂部壓力）的頂部之第 3 板。第二蒸餾塔之回流比為 7，且底部溶液係以 600 克/小時之底部速率從塔底部獲得。底部溶液係含有：0.29 重量%之水、0.016 重量%之丙酸，而其餘為醋酸。

從第二蒸餾塔的塔底部所獲得之底部溶液係以 600 克/小時之速率供應到從第三蒸餾塔（理論板數為 30，操作壓力為 215.6 kPa 作為頂部壓力）的頂部之第 17 板。第三蒸餾塔之回流比為 5，且餾出物係以 599.46 克/小時之蒸餾速率從塔的頂部獲得。餾出物係含有：0.3 重量%之水、0.018 重量%之丙酸，而其餘為醋酸。

從第三蒸餾塔的頂部所蒸餾出之頂部餾份係以 599.46 克/小時之速率供應到從第四蒸餾塔（理論板數為 22，操作壓力為 98 kPa 作為頂部壓力）的頂部之第 2 板。第四蒸餾塔

之回流比為 66，且餾出物係以 4.4 克/小時之蒸餾速率從塔的頂部獲得。此外，側流溶液係以 595 克/小時之排放量從第四蒸餾塔的頂部之第 22 板排放出，以獲得醋酸作為最終產品。獲自從塔的頂部之餾出物係含有：37.0 重量%之水，而其餘為醋酸。側流溶液係含有：300 ppm 之水、285 ppm 之丙酸，而其餘為醋酸。

將被用於加熱從第一蒸餾塔至第四蒸餾塔之蒸氣數量為 2,215 克，以相對於 1,000 克之作為最終產品的醋酸為基準。

假設實施例 1 之設備費用為 1，則比較例 2 之設備費用為 1.6。此外，假設實施例 2 之設備費用為 1，則比較例 2 之設備費用為 5.9。

#### 五、圖式簡單說明

第 1 圖係展示用於例證本發明之一種製造（純化）羧酸方法的具體實例之流程圖。

第 2 圖係展示用於例證本發明之一種製造（純化）羧酸方法的另一具體實例之流程圖。

第 3 圖係展示用於例證本發明之一種製造（純化）羧酸方法的進一步另一具體實例之流程圖。

第 4 圖係展示用於例證一種純化羧酸方法的比較例 1 之流程圖。

#### 元件代表符號說明

- 1 進料線（羧化反應器 3；一氧化碳）
- 2 進料線（羧化反應器 3；甲醇）

- 3 羰化反應器 3
- 4 進料線 ( 觸媒 - 分離塔 5 )
- 5 觸媒 - 分離塔 5
- 6 進料線 ( 高 bp 成份 - 分離塔 8 )
- 7 第一再循環線 ( 觸媒 - 分離塔 5 至羰化反應器 3 )
- 8 高 bp 成份 - 分離塔 8
- 9 進料線 ( 羧酸 - 分離塔 11 )
- 10 底部管線 ( 高 bp 成份 - 分離塔 11 )
- 11 羧酸 - 分離塔 11
- 12 進料線 ( 醛 - 分離塔 14 )
- 13 底部管線 ( 羧酸 - 分離塔 11 )
- 14 醛 - 分離塔 14
- 15 蒸餾線 ( 醛 - 分離塔 14 )
- 16 第二再循環線 ( 醛 - 分離塔 14 至羰化反應器 3 )
- 21 進料線 ( 羰化反應器 23 ; 一氧化碳 )
- 22 進料線 ( 羰化反應器 23 ; 甲醇 )
- 23 羰化反應器 23
- 24 進料線 ( 觸媒 - 分離塔 25 )
- 25 觸媒 - 分離塔 25
- 26 進料線 ( 低 bp 成份 - 分離塔 37 )
- 27 第一再循環線 ( 觸媒 - 分離塔 25 至羰化反應器 23 )
- 28 高 bp 成份 - 分離塔 28
- 29 進料線 ( 羧酸 - 分離塔 31 )
- 30 底部管線 ( 高 bp 成份 - 分離塔 28 )

- 31 羧酸 - 分離塔 31
- 32 第二再循環 ( 羧酸 - 分離塔 31 至 羧化反應器 23 )
- 33 底部管線 ( 羧酸 - 分離塔 31 )
- 37 低 bp 成份 - 分離塔 37
- 38 蒸餾線 ( 低 bp 成份 - 分離塔 37 )
- 39 進料線 ( 高 bp 成份 - 分離塔 28 )
- 41 進料線 ( 羧化反應器 43 ; 一氧化碳 )
- 42 進料線 ( 羧化反應器 43 ; 甲醇 )
- 43 羧化反應器 43
- 44 進料線 ( 觸媒 - 分離塔 45 )
- 45 觸媒 - 分離塔 45
- 46 進料線 ( 低 bp 成份 - 分離塔 57 )
- 47 第一再循環 ( 觸媒 - 分離塔 45 至 羧化反應器 43 )
- 48 高 bp 成份 - 分離塔 48
- 49 進料線 ( 羧酸 - 分離塔 51 )
- 50 底部管線 ( 高 bp 成份 - 分離塔 48 )
- 51 羧酸 - 分離塔 51
- 52 第二再循環線 ( 羧酸 - 分離塔 51 至 羧化反應器 43 )
- 53 底部管線 ( 羧酸 - 分離塔 51 )
- 54 醛 - 分離塔 54
- 55 蒸餾線 ( 醛 - 分離塔 54 )
- 56 第三再循環線 ( 醛 - 分離塔 54 至 羧化反應器 43 )
- 57 低 bp 成份 - 分離塔 57
- 58 進料線 ( 醛 - 分離塔 54 )

- 59 進料線 ( 高 bp 成份 - 分離塔 48 )
- 61 進料線 ( 羰化反應器 63 ; 一氧化碳 )
- 62 進料線 ( 羰化反應器 63 ; 甲醇 )
- 63 羰化反應器 63
- 64 進料線 ( 觸媒 - 分離塔 65 )
- 65 觸媒 - 分離塔 65
- 66 進料線 ( 第一蒸餾塔 68 )
- 67 第一再循環 ( 觸媒 - 分離塔 65 至 羰化反應器 63 )
- 68 第一蒸餾塔 68
- 69 蒸餾線 ( 第一蒸餾塔 68 )
- 70 進料線 ( 第二蒸餾塔 72 )
- 71 底部管線 ( 第一蒸餾塔 68 )
- 72 第二蒸餾塔 72
- 73 蒸餾線 ( 第三蒸餾塔 72 )
- 74 進料線 ( 第三蒸餾塔 75 )
- 75 第三蒸餾塔 75
- 76 進料線 ( 第四蒸餾塔 78 )
- 77 底部管線 ( 第三蒸餾塔 75 )
- 78 第四蒸餾塔 78
- 79 蒸餾線 ( 第四蒸餾塔 78 )
- 80 側流溶液排出線 ( 第四蒸餾塔 78 )
- 81 底部管線 ( 第四蒸餾塔 78 )

## 伍、中文發明摘要

在觸媒系統之存在下，讓具有「 $n$ 」個碳原子之醇或其衍生物與一氧化碳在反應器 3 中持續地反應；高 bp 觸媒成份係藉由觸媒-分離塔 5 從所獲得之反應混合物加以分離以提供粗混合物；該粗混合物係喂入高 bp 成份-分離塔 8，以將頂部餾份與至少含有一種具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸的底部餾份加以分離；頂部餾份係喂入羧酸-分離塔 11，且在至少和羧酸與醇之酯的存在下加以蒸餾，以將至少含有酯和水的頂部餾份與含有具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸的底部餾份加以分離。獲自羧酸-分離塔之頂部餾份係喂入醛-分離塔 14，以移除含有醛之頂部餾份。此製法可確保雜質可有效地從藉由醇之羧化反應的反應混合物加以分離，且羧酸係在較低的成本下容易地加以純化。

## 陸、英文發明摘要

In the presence of a catalytic system, an alcohol having "n" carbon atom(s) or a derivative thereof is allowed to react with carbon monoxide in a reactor 3 continuously, a higher bp catalyst component is separated from the resultant reaction mixture by a catalyst-separating column 5 to give a crude mixture, the crude mixture is fed to a higher bp component-separation column 8 to separate an overhead fraction from a bottom fraction containing at least a carboxylic acid having "n+2" carbon atoms, the overhead fraction is fed to a carboxylic acid-separating column 11, and are distilled in the presence of at least water and an ester of the carboxylic acid with the alcohol to separate a overhead fraction containing at least the ester and water from a bottom fraction containing the carboxylic acid having "n+1" carbon atoms. The overhead fraction from the carboxylic acid-separating column is fed to an aldehyde-separating column 14 to remove an overhead fraction containing an aldehyde. Such a process insures that impurities are efficiently separated from a reaction mixture by carbonylation of an alcohol, and that a carboxylic acid is purified easily at a lower cost.

## 拾、申請專利範圍

1. 一種用於製造羧酸之方法，其係包括：

在觸媒系統之存在下，讓具有「 $n$ 」個碳原子之醇或其衍生物與一氧化碳持續地反應；及

將所獲得之反應混合物加以純化，以提供一種具有「 $n+1$ 」個碳原子之經純化之羧酸；

其中，高 bp 觸媒成份係從反應混合物中加以分離，以提供一種至少含有：具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸與醇之酯、及水之粗混合物；

粗反應混合物係加以喂入高 bp 成份-分離塔，且加以分離成底部餾份和頂部餾份，底部餾份係至少含有具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸，而頂部餾份係至少含有：具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸與醇之酯、和水；且

獲自高 bp 成份-分離塔之頂部餾份係藉由羧酸-分離塔加以分離成底部餾份和頂部餾份，底部餾份係含有具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸，而頂部餾份係至少含有酯和水。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中反應混合物可含有水，其比例為不多於 20 重量%。
3. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中粗混合物係進一步含有具有「 $n+1$ 」個碳原子之醛，且粗混合物係喂入高 bp 成份-分離塔。
4. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中含有：具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸、具有「 $n+1$ 」個碳原子之醛、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸與

醇之酯、及水之該粗混合物係加以喂入高 bp 成份 - 分離塔，且係加以分離成底部餾份和頂部餾份，底部餾份係含有具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸，而頂部餾份係含有：具有「 $n+1$ 」個碳原子之醛、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸與醇之酯、和水；

獲自高 bp 成份 - 分離塔之頂部餾份係藉由羧酸 - 分離塔加以分離成底部餾份和頂部餾份，底部餾份係含有具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸，而頂部餾份係至少含有醛、酯和水；

獲自羧酸 - 分離塔之頂部餾份係藉由醛 - 分離塔加以分離成頂部餾份和底部餾份，頂部餾份係含有醛，而底部餾份係至少含有酯和水；且

獲自醛 - 分離塔之底部餾份係加以再循環至反應系統中。

5. 如申請專利範圍第 4 項之製法，其中觸媒系統係包含：

一種含有周期表元素第 8 族之金屬元素之觸媒、鹼金屬鹵化物、及烷基鹵化物；

在羧酸 - 分離塔中之蒸餾係在具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸與醇之酯、烷基鹵化物和水的存在下，用於將底部餾份與頂部餾份加以分離，底部餾份係含有：具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸，而頂部餾份係含有：水、烷基鹵化物和酯；

獲自羧酸 - 分離塔之頂部餾份係藉由醛 - 分離塔加以分離成頂部餾份和底部餾份，頂部餾份係含有醛，而底部餾份係至少含有水、烷基鹵化物和酯；且

獲自醛 - 分離塔之底部餾份係加以再循環至反應系統中

6. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中係將至少一種具有「 $n+1$ 」個碳原子之醛已經移除之粗混合物加以喂入高 bp 成份-分離塔。
7. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中高 bp 觸媒成份係從反應混合物中加以分離以提供一種粗混合物，且所獲得之粗混合物係加以喂入低沸點（或低 bp）成份-分離塔，且加以分離成頂部餾份和底部餾份，頂部餾份係至少含有具有「 $n$ 」個碳原子之醛，而底部餾份係至少含有具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸；
- 獲自低 bp 成份-分離塔之底部餾份係藉由高 bp 成份-分離塔加以分離成底部餾份和頂部餾份，底部餾份係含有具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸，而頂部餾份係至少含有：具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸與醇之酯、和水；且
- 獲自高 bp 成份-分離塔之頂部餾份係藉由羧酸-分離塔加以分離成：底部餾份，係含有具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸，及頂部餾份，係至少含有酯和水。
8. 如申請專利範圍第 7 項之製法，其中觸媒系統係包含：
- 一種含有周期表元素第 8 族之金屬元素之觸媒、鹼金屬鹵化物和烷基鹵化物；且
- 在羧酸-分離塔中之蒸餾係在酯、烷基鹵化物和水的存在下進行，以提供含有具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸的底部餾份，及至少含有酯、烷基鹵化物的頂部餾份。
9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之製法，其中藉由羧酸-分離塔所分離之頂部餾份係加以再循環至反應系統。

10.如申請專利範圍第 7 項之製法，其中藉由低 bp 成份-分離塔所分離之頂部餾份係進一步喂入醛-分離塔中，以分離一種含有具有「 $n+1$ 」個碳原子之醛的頂部餾份，以提供一種至少含有酯和水的底部餾份；且

底部餾份係加以再循環至反應系統中。

11.如申請專利範圍第 1、4 和 7 項中任一項之製法，其中在羧酸-分離塔中之蒸餾係在至少酯和水之存在下進行，以提供至少含有具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸的底部餾份，及頂部餾份。

12.如申請專利範圍第 1 項之製法，其係包括：

在觸媒系統之存在下，讓至少一種選自由甲醇、醋酸甲酯和二甲基醚所組成的族群之成份與一氧化碳持續地反應；且

將所獲得之反應混合物加以純化，以製得一種經純化之醋酸；

其中，高 bp 觸媒成份係從反應混合物中加以分離，以提供粗混合物；

粗混合物係加以喂入高 bp 成份-分離塔，且係加以分離成底部餾份和頂部餾份，底部餾份係至少含有丙酸，而頂部餾份係至少含有醋酸、醋酸甲酯和水；且

獲自高 bp 成份-分離塔之頂部餾份係藉由羧酸-分離塔加以分離成底部餾份和頂部餾份，底部餾份係含有該醋酸，而頂部餾份係至少含有該醋酸甲酯和水。

13.如申請專利範圍第 12 項之製法，其中觸媒系統係包含：

一種含有銻觸媒、鹼金屬鹵化物和烷基鹵化物；且

粗混合物係藉由高 bp 成份-分離塔加以分離成底部餾份和頂部餾份，底部餾份係至少含有丙酸，而頂部餾份係含有醋酸、醋酸甲酯、碘甲烷和水；且

獲自高 bp 成份-分離塔之頂部餾份係藉由羧酸-分離塔在該醋酸甲酯和碘甲烷之存在下加以蒸餾，且係加以分離成底部餾份和頂部餾份，底部餾份係含有該醋酸，而頂部餾份係含有該醋酸甲酯、碘甲烷和水。

14. 一種用於製造羧酸之系統，其係包括：

一種反應系統，用於在觸媒系統之存在下，讓具有「 $n$ 」個碳原子之醇或其衍生物與一氧化碳持續地進行反應；

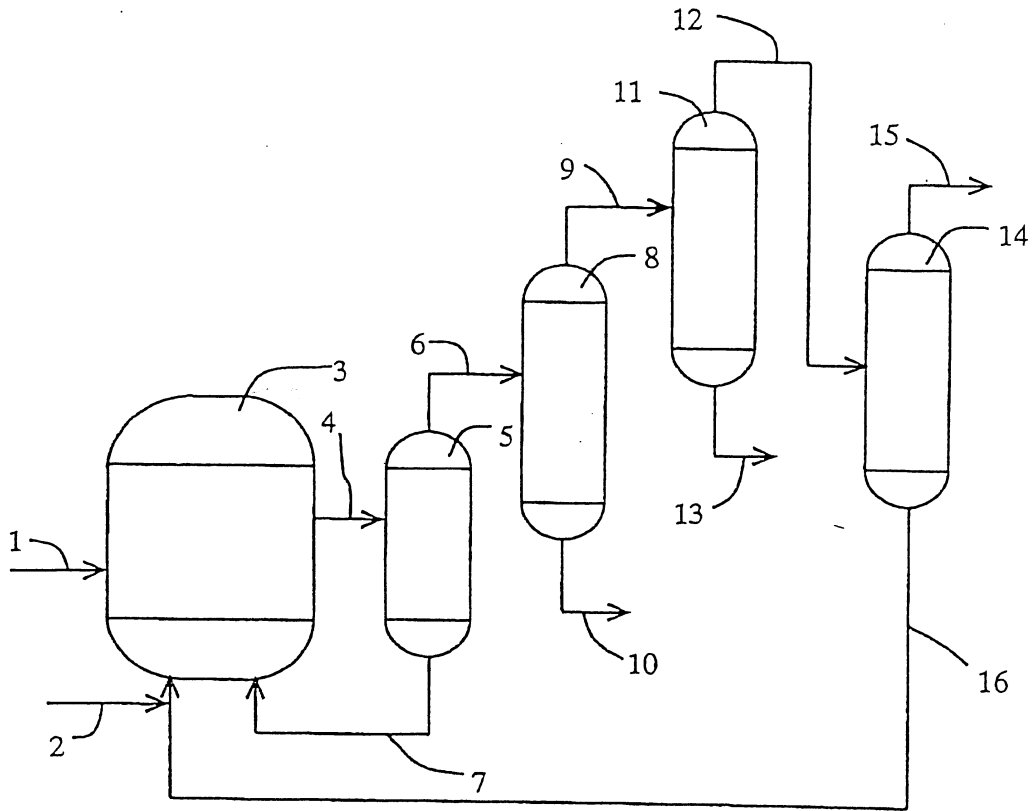
一種觸媒-分離塔，用於將高沸點觸媒成份從反應系統所產生的反應混合物中加以分離；

一種高 bp 成份-分離塔，用於將藉由在觸媒分離塔之分離所獲得且至少含有具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸與醇之酯、和水之粗混合物加以分離成底部餾份和頂部餾份，其中底部餾份係至少含有具有「 $n+2$ 」個碳原子之羧酸，而頂部餾份係含有：具有至少「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸、具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸與醇之酯、和水；及

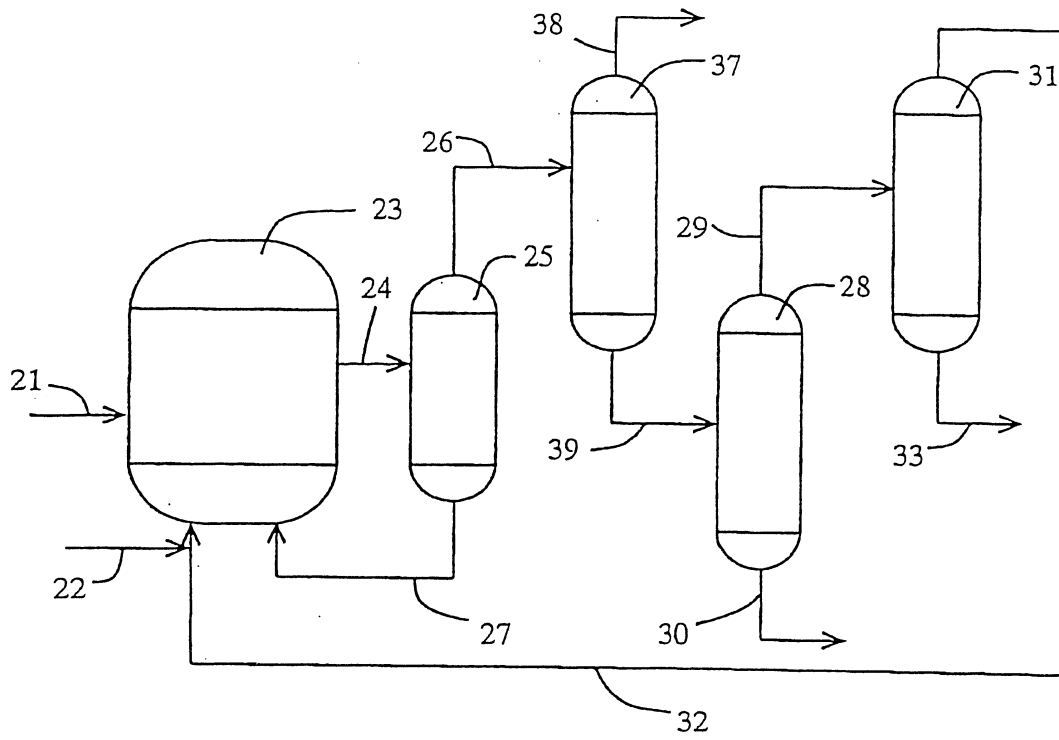
一種羧酸-分離塔，用於將藉由高 bp 成份-分離塔所分離之頂部餾份加以分離成底部餾份和頂部餾份，其中底部餾份係含有具有「 $n+1$ 」個碳原子之羧酸，而頂部餾份係至少含有酯和水。

拾壹、圖式

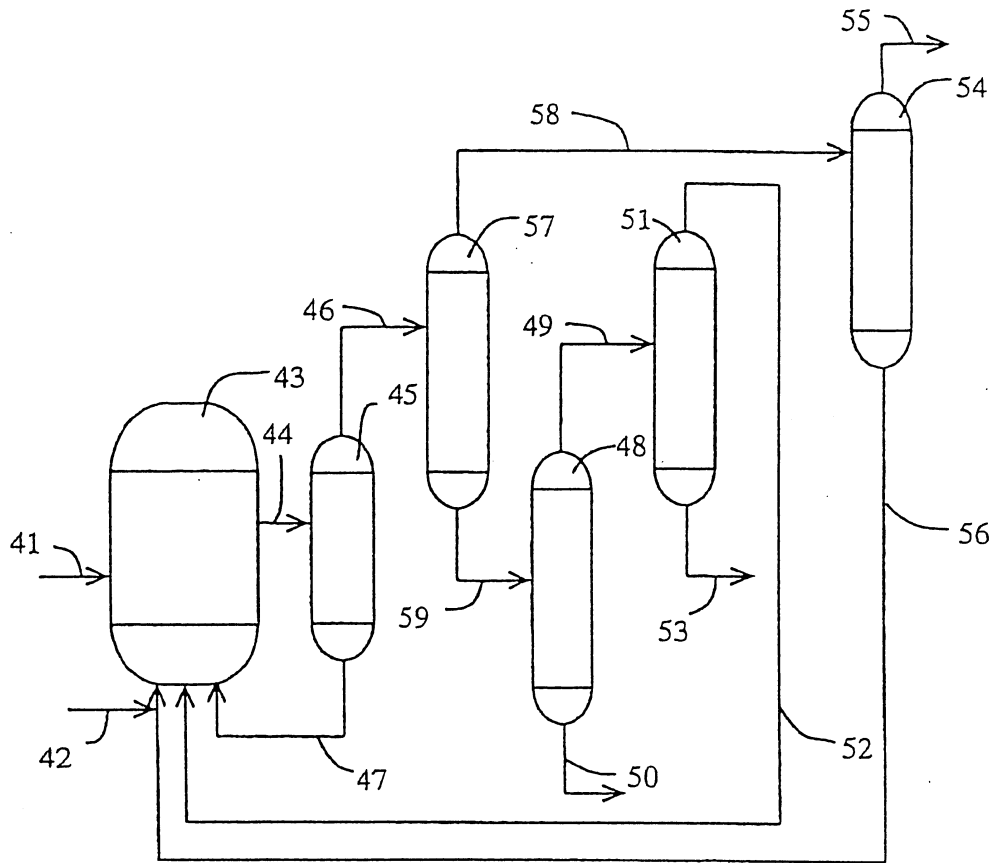
第 1 圖



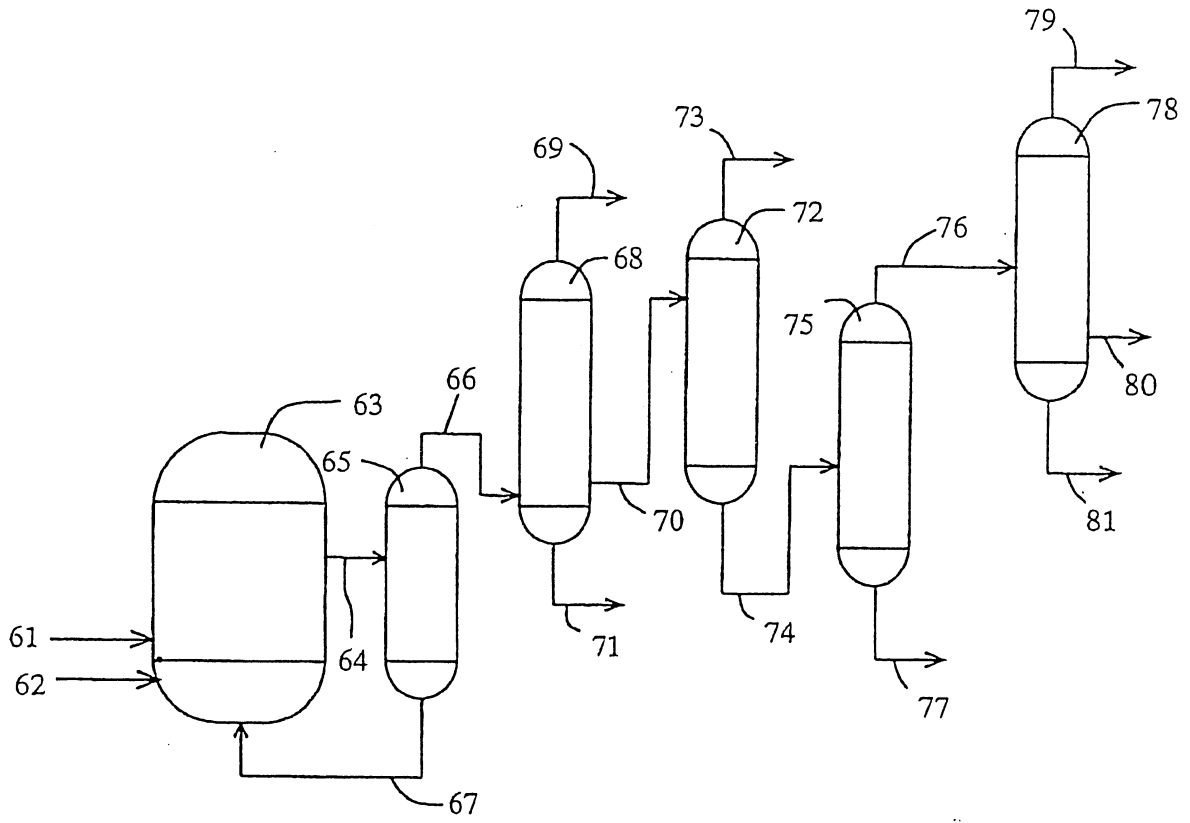
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



## 柒、指定代表圖

- (一) 本案指定代表圖為：第 1 圖。
- (二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明
- 1... 進料線 ( 羰化反應器 3 ; 一氧化碳 )
  - 2... 進料線 ( 羰化反應器 3 ; 甲醇 )
  - 3... 羰化反應器 3
  - 4... 進料線 ( 觸媒 - 分離塔 5 )
  - 5... 觸媒 - 分離塔 5
  - 6... 進料線 ( 高 bp 成份 - 分離塔 8 )
  - 7... 第一再循環線 ( 觸媒 - 分離塔 5 至 羰化反應器 3 )
  - 8... 高 bp 成份 - 分離塔 8
  - 9... 進料線 ( 羧酸 - 分離塔 11 )
  - 10... 底部管線 ( 高 bp 成份 - 分離塔 11 )
  - 11... 羧酸 - 分離塔 11
  - 12... 進料線 ( 醛 - 分離塔 14 )
  - 13... 底部管線 ( 羧酸 - 分離塔 11 )
  - 14... 醛 - 分離塔 14
  - 15... 蒸餾線 ( 醛 - 分離塔 14 )
  - 16... 第二再循環線 ( 醛 - 分離塔 14 至 羰化反應器 3 )

## 捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式

無。