

修正
88=11月10日
補充

申請日期	86.12.27
案 號	86119865
類 別	C07C 53/00

A4
C4

公 告 本

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 448152

一、發明名稱	中 文	用以製造乙酸之銨催化的羧基化方法
	英 文	IRIDIUM-CATALYSED CARBONYLATION PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ACETIC ACID
二、發明人	姓 名	威廉斯 B. 雷歐
	國 籍	英 國
	住、居所	英國東約克郡艾勞格頓布洛·史塔克橋路36號公平港口
三、申請人	姓 名 (名稱)	英商·BP化學有限公司
	國 籍	英 國
	住、居所 (事務所)	英國倫敦芬斯堡廣場1號大不列顛宅
	代 表 人 姓 名	蘇珊 J. 戴伊

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

448152

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

英國(地區) 申請專利，申請日期：1996,12,19 案號：9626324.9

，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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係有關一種製備乙酸之方法，特別是有關於鉍催化劑存在中藉由甲醇及/或其反應衍生物之羧化反應製備乙酸之方法。

乙酸為已知之普遍化學品，其具有許多工業使用。

藉由液相鉍催化羧化反應製備乙酸之方法為已知且描述於，例如，EP-A-0616997;EP-A-0618184;EP-A-0643034;US-A-3,772,380;GB-A-1234641及GB-A-1234642號案。

製備乙酸之羧化反應廠之結構及操作為具競爭之事業，清楚地藉由免除工廠之任何節省成本花費及操作成本為經濟上所期望之目的。藉由本發明方法而克服之技術問題係藉由使用鉍催化劑液相羧化甲醇及/或其反應衍生物製備乙酸之工廠之成本花費及/或操作成本之降低。吾等已發現藉由一所定義之液態反應組成物操作，其可製備以水及丙酸含量而言足夠量之乙酸，作為使用單一蒸餾管自乙酸產物分離及循環輕端物之最終工業應用。

因此，本發明係提供一種用於製造一包含有低於400ppm之丙酸及低於1500ppm之水的乙酸處理流之方法，其包含下列步驟：

(a)將甲醇及/或其反應衍生物及一氧化碳饋至一羧化反應器中，於該方法期間，在該反應器內係維持有一液態反應組成物，該組成物包含：

- (i) 鉍羧化反應催化劑；
- (ii) 甲基碘共催化劑；
- (iii) 任擇之一或多種促進劑，其係選自於由鈦、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明 (2)

鐵、銻、錫、汞、鋅、鎳、銻及鎢所構成之群組中；

(iv) 一有限量之水，其濃度係少於約8重量%；

(v) 乙酸甲酯；

(vi) 乙酸；及

(vii) 丙酸副產物及其前驅物；

(b)自該羧化反應器中卸出液態反應組成物，將至少一部分被卸出之液態反應組成物，加熱或未加熱地，引至一閃蒸區，以形成一包含水、乙酸產物、丙酸副產物、乙酸甲酯、甲基碘及丙酸前驅物之蒸氣分離部分，以及一包含非揮發性鉍催化劑、非揮發性之選擇性促進劑、乙酸及水之液態分離部分；

(c)令該液態分離部分由該閃蒸區循環至該羧化反應器中；

(d)將該蒸氣分離部分由該閃蒸區引入第一蒸餾區；

(e)於高於該閃蒸區蒸氣分離部分之引入點之一點處，由該第一蒸餾區中移出一包含水、乙酸甲酯、甲基碘、乙酸及丙酸前驅物之輕端循環流，該流係全部或部分地被循環至該羧化反應器；以及

(f)於低於該閃蒸區蒸氣分離部分之引入點之一點處，由該第一蒸餾區移出一包含乙酸產物、丙酸副產物及低於1500ppm之水的處理流；以及

(g)若步驟(f)中所移除之處理流包含有高於400ppm之丙酸副產物，將該流引入第二蒸餾管，從低於源自於(f)之該流引入點的一點處，移出丙酸副產物，且從高於源自於(f)之該流引入點之一點處，移出一含有低於400ppm

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

五、發明說明 (3)

之丙酸且低於1500ppm之水的乙酸處理流。

有利地，本發明方法能製備含有少於400ppm(例如，少於300ppm)之丙酸及少於1500ppm水(例如，少於1000ppm)之乙酸，其係使用二個或更少之蒸餾區作為基本純化，而非一般用於羧化反應純化系統所常用之三個。

適當者，存在於羧化反應器中之氫(以，例如水氣位移反應結果及選擇性地以氣體供料之一部分存在)被保持在儘可能低之分壓，典型上之分壓係少於0.5巴，較佳為少於0.3巴。藉由使羧化反應器內儘可能保持氫三低分壓，可降低氫化反應副產物(甲烷及丙酸)之含量。較佳者，一氧化碳供料氣體中之氫被保持在少於0.5莫耳%，更佳為少於0.3莫耳%，最佳為少於0.1莫耳%。

適當者，液態反應組成物中甲基碘共催化劑之濃度係大於4重量%，典型上為4至20重量%，較佳為4至16重量%。當液態反應組成物中之甲基碘濃度增加時，丙酸副產物之量減少。

適當者，液態反應組成物中之甲基碘：鉍之莫耳比例係[大於20]:1，較佳係[最高達400]:1，更佳者係[20至200]:1，當液態反應組成物中之甲基碘：鉍催化劑之莫耳比例增加時，丙酸副產物之量減少。

閃蒸區較佳係保持在低於反應器者之壓力，典型上為0至10巴之壓力。閃蒸區較佳係保持100至160°C之溫度。

閃蒸區之蒸氣分離部分可以蒸氣被引至第一蒸餾區

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (4)

，或其間之可冷凝組份可部分或完全冷凝，且蒸氣分離部分可以混合蒸氣/液體或具有不可冷凝物質之液體引入。

第一蒸餾區較佳具有最高達40理論性階段。因蒸餾區可具有不同之功率，其可相等於57個具有約0.7功率之實際階段或80個具有約0.5功率之實際階段。

較佳者，產物酸流體可於第一蒸餾區之底部或蒸餾區底部上之一或多個階段之一點處移除。含有乙酸之處理流可以液體或蒸氣卸出。當處理流以蒸氣卸出時，較佳者小量之液態溢流亦自蒸餾區之底部取得。

自第一蒸餾區通過頂部之蒸氣流當其被冷卻時會呈兩相。當頂部流為兩相時，較佳者迴流之蒸餾區之迴流體藉由分離其等相且僅使用輕水溶相而提供之；重的富甲基碘相被循環至羧化反應器。至少一部分水溶相可被循環至羧化反應器。

於本發明方法中，甲醇之適當反應衍生物包含乙酸甲酯、二甲基醚及甲基碘。甲醇及其反應衍生物可作為本發明方法中之反應劑。較佳者，甲醇及/或乙酸甲酯被作為反應物。若乙酸甲酯或二甲基醚被使用時，需要水共反應劑以製備乙酸。至少一些甲醇及/或其反應性衍生物會藉由與乙酸產物或溶劑之反應被轉換成乙酸甲酯，然後以此存在於液態反應組成物中。液態反應組成物中之乙酸甲酯之濃度適當範圍為1至70重量%，較佳為2至50重量%，更佳為5至40重量%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (5)

饋至羧化反應器之一氧化碳基本上為純質或可含有惰性雜質，諸如，二氧化碳、甲烷、氮、貴氣體、水及C₁至C₄鏈烷烴。羧化反應器內一氧化碳之分壓之適當範圍為1至70巴，較佳為1至35巴，更佳為1至20巴。

羧化反應器適當者係保持壓力範圍為10至200巴，較佳為15至100巴，更佳為15至50巴。

羧化反應器適當者係保持溫度範圍為100至300°C，較佳範圍為150至220°C。

本發明方法較佳係以連續方法施行，但亦可以批次方法施行。

液態反應組成物中之銱催化劑可包含任何可溶於液態反應組成物中之含銱之化合物。銱催化劑可以任何能溶解於液態反應組成物或可轉化成可溶形式之適當形式添加至作為羧化反應之液態反應組成物。可被添加至液態反應組成物之適當含銱化合物之例子包含IrCl₃、IrI₃、IrBr₃、[Ir(CO)₂I]₂、[Ir(CO)₂Cl]₂、[Ir(CO)₂Br]₂、[Ir(CO)₂I₂]⁻H⁺、[Ir(CO)Br₂]⁻H⁺、[Ir(CO)₂I₄]⁻H⁺、[Ir(CH₃)I₃(CO)₂]⁻H⁺、Ir₄(CO)₁₂、IrCl₃·3H₂O、IrBr₃·3H₂O、Ir₄(CO)₁₂、銱金屬Ir₂O₃、IrO₂、Ir(acac)(Co)₂、Ir(acac)₃、乙酸銱、[Ir₃O(OAc)₆(H₂O)₃][OAc]、及六氯銱酸[H₂IrCl₆]，較佳，銱之無氯化物錯合物，諸如，乙酸酯、草酸酯及乙醯基乙酸酯，其可溶於一或多者之羧化反應組份，諸如，水、醇及/或羧酸。特別佳為未加工之乙酸銱，其可被用於乙酸或乙酸水溶液。銱之濃度適當者係少於2500ppm，較佳為400至2000ppm。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(6)

於本發明方法中，一或多種促進劑選擇性地存在於反應組成物內。適合之促進劑較佳者係選自鈦、鐵、銻、鎢、鋅、鎳、銻、鎳及汞，更佳者係選自鈦及鐵。最佳之促進劑為鈦。較佳者，促進劑係以最高達其於液態反應組成物及/或從乙酸回收階段循環至羰化反應器之液體處理流中之可溶解度之極限值之有效量存在之。促進劑係以促進劑：鉍之莫耳比例為[0.5至15]:1適當存在於液態反應組成物。

促進劑可包含任何適當之含促進劑金屬之化合物，其係可溶於液態反應組成物。促進劑可以任何可溶於液體反應組成物中或可轉化成可溶形式之適當形式添加至用以羰化反應之液態反應組成物內。可被作為促進劑源子適當之含鈦化合物之例子包含氯化鈦(III)、氯化鈦(III)三水合物、氯化鈦(IV)、溴化鈦(III)、鈦金屬、氧化鈦、甲酸鈦(III)、 $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3] \cdot \text{H}^+$ 、 $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2]_n$ 、 $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 、 $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$ 、四(乙醯基)鈦鹽(II, III)、乙酸鈦(III)、丙酸鈦(III)、丁酸鈦(III)、五羰基鈦、三鈦十二羰基及混合之鹵化羰基鈦，諸如，二氯三羰基鈦(II)二聚物、二溴三羰基鈦(II)二聚物，及其它有機鈦錯合物，諸如，四氯雙(4-甲基異丙基苯)二鈦(II)、四氯雙(苯)二鈦(II)、二氯(環辛-1.5-二烯)鈦(II)聚合物及三(乙醯基丙酮鹽)鈦(III)。

可被用於促進劑源之適當含鐵化合物之例子包含氯化鐵三水合物及無水物、鐵金屬、四氧化鐵、三鐵十二羰基、 $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 、 $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$ 、 $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_3] \cdot \text{H}^+$ 、五氯- μ -硝基

(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)

二鐵及混合之鹵化羰基鐵，諸如，三羰基二氯鐵(II)二聚物及其它有機鐵錯合物。

可作為促進劑源之適當含銠化合物之例子包含 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ 、 $\text{ReCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 、 $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}]_2$ 、 $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}_2] \cdot \text{H}^+$ 及 $\text{ReCl}_5 \cdot \text{YH}_2\text{O}$ 。

可作為促進劑源之適當之含鎘化合物之例子包含 $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ 、 CdI_2 、 CdBr_2 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 及乙醯基丙酮鎘。

可作為促進劑源之適當之含汞化合物之例子包含 $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 、 HgI_2 、 HgBr_2 、 HgCl_2 、 Hg_2I_2 及 Hg_2Cl_2 。

可作為促進劑源之適當之含鋅化合物之例子包含 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 ZnI_2 、 ZnBr_2 、 ZnCl_2 及乙醯基丙酮鋅。

可作為促進劑源之適當之含鎳化合物之例子包含乙醯基丙酮鎳、乙酸鎳、 GaCl_3 、 GaBr_3 、 GaI_3 、 Ga_2Cl_4 及 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 。

可作為促進劑源之適當之含銦化合物之例子包含乙醯基丙酮銦、乙酸銦、 InCl_3 、 InBr_3 、 InI_3 、 InI 及 $\text{In}(\text{OH})_3$ 。

可作為促進劑源之適當之含鎢化合物之例子包含 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 WCl_4 、 WCl_6 、 WBr_5 、 WI_2 或 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{W}(\text{CO})_3$ 。

較佳者，含銨及促進劑之化合物係無於原位提供或產生離子碘化物之雜質(離子碘化物會抑制反應)，例如，鹼金屬或鹼土金屬或其它金屬之鹽類。

離子污染物，例如，(a)腐蝕性金屬，特別是鎳、鐵

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(8)

及銻，及(b)含磷或氮之化合物或配位子(其可於原位季胺化)，而於液態反應組成物中保持最小，因其等一般對反應具有不利影響，藉由於液態反應組成物中產生I⁻，會對反應速率具有不利作用。一些腐蝕性金屬污染物(諸如，鉬)已被發現較不易產生I⁻。對反應速率有不利作用之腐蝕性金屬可藉由使用適當之抗腐蝕性之結構材料而減至最小。相似地，諸如鹼金屬碘化物之污染物(例如，碘化鉀)可被保持最小。腐蝕性金屬及其它離子性雜質可藉由使用適當之離子交換樹脂床處理反應組成物或較佳地為催化劑循環流來降低之。此一方法係描述於US 4007130號案。離子性污染物可保持低於其會於液態反應組成物中產生少於500ppm I⁻，較佳為少於250ppm I⁻之濃度。

水可於液態反應組成物中，例如，藉由甲醇反應物與乙酸產物間之酯化反應於原位形成之。水可與液態反應組成物之其它組份一起或分別地引至羧化反應器。水可與自羧化反應器卸出之反應組成物之其它組份分離，且可以控制量循環以於液態反應組成物中保持所需之水濃度。適合者，液態反應組成物中之水濃度範圍為0.5至8重量%。

於本發明之進一步實施例中，液態反應組成物可自羧化反應器卸出且在添加或未添加熱下引至初步閃蒸區。於此初步閃蒸區中，被引入液態反應組成物中之含有一些乙酸甲酯、甲基碘、乙酸、水、甲醇及丙酸前驅物之初步閃蒸蒸氣分離部分與含有剩餘組份之初步閃蒸液態分離部分分離之。初步閃蒸蒸氣分離部分被循環至羧化反應器。初

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明(9)

步閃蒸液態分離部分在有或未添加熱時以該初步閃蒸區未被使用時之相同方式被引至本發明之閃蒸區。於此實施例中，初步閃蒸區較佳係於低於反應器壓力者操作之，典型上之壓力為3至9巴，且閃蒸區域係於低於初步閃蒸區之壓力者操作之，典型之壓力為1至4巴。較佳者，初步閃蒸區域保持在120至160°C之溫度，閃蒸區域保持在100至140°C之溫度。

重要的是被循環至羧化反應器之含鉍羧化反應催化劑之任何處理流含有至少0.5重量%之水濃度以穩定鉍催化劑。

於本發明之較佳實施例中，反應條件之選用為產生由步驟(f)之乙酸處理流含有少於400ppm丙酸及少於1500ppm水者。

本發明現將參考下列範例及圖示例示之，其中第1圖表示實施本發明方法之較佳實施例之圖示裝置，其具有單一閃蒸區，第2圖表示用以實施本發明方法之另一較佳實施例之圖示裝置，其具有初步閃蒸區域，及第3圖以圖示表示本發明之另一實施例，其間有關丙酸之進一步純化被作用之。

參考第1及2圖，羧化反應器1被供以攪拌器2及一氧化碳入口3及甲醇及/或其反應衍生物之入口4。反應器亦被供以自反應器取得液態反應組成物之出口5及用以自反應器頭部取得氣體之出口6。第1圖中，出口5係以經由閃蒸閥8之管線7直接連接至閃蒸區9。

於第2圖中，出口5係藉由管線7及閃蒸閥27連接至初步閃蒸區28。於第2圖中，初步閃蒸區28被供以蒸氣出口29

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (10)

，其係用以使被引入初步閃蒸區內之液態反應組成物內含有一些乙酸甲酯、乙酸、甲基碘、水、甲醇及丙酸前驅物之初步閃蒸區蒸氣分離部分循環至反應器。此被冷凝且以泵31、泵取或饋回反應器1。於第2圖中，初步閃蒸區亦被供以出口30，其係用以使含有引入之液態反應組成物之剩餘組份之初步閃蒸區液體通至閃蒸區9。

於第1及第2圖中，閃蒸區9係無熱輸入之絕熱閃蒸區，且被供以蒸氣分離部分之出口10，及於其間使用中形成之液態分離部分之出口11。於另一實施例中，熱可被供應至蒸閃區9，以改變蒸氣分離部分與液態分離部分之比例。閃蒸區亦被供以洗滌區段12且選擇性地經由管線13清洗。來自閃蒸區之液體出口11被連接至用以將液態分離部分循環至反應器之循環泵14。閃蒸區域液態分離部分之至少一部分經由離子交換樹脂床15通過，以自其間移除腐蝕性金屬，且使液態反應組成物中腐蝕金屬濃度保持少於其會產生少於500ppm I⁻者。閃蒸區之蒸氣出口10被連接至被供以頭頂冷凝器17及傾析器18之第一蒸餾區16。使用時，餾區之蒸氣被冷凝於傾析器內且形成二相，富甲基碘相及水溶相。重的富甲基碘相被循環至羧化反應器且較輕之水溶相被分割；一部分被用以迴流至蒸餾區且部分被循環至羧化反應器。蒸餾區被供以選擇性之甲醇供應器19，其將碘化氫轉化成甲基碘，其自頂部循環中之蒸餾區回至羧化反應器。蒸餾區被供以底部液體吸取器20，用以移除含有具少於1500ppm水及少於400ppm丙酸之乙酸之處理流。另外

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (11)

，第1及2圖中之蒸餾區16可於供料點下供以吸取器，其供含有具少於1500ppm水及少於400ppm丙酸之乙酸之蒸氣流使用，及適於循環至反應器之底部液體吸取器。

使用第2圖所述之初步閃蒸區之優點係傾析器18可被分配，因為蒸餾區16之頭頂部分通常為單一相。此不僅造成成本之節省，且亦提供避免任何與同時獲得及保持二相之相關問題之操作上優點。

第3圖中，(1)與(19)係與第1圖相同，蒸餾區16被供以選擇性之底部液體滲出出口21，其用以將非揮發之鉍及其它高沸點雜質卸出及回收至羧化反應器1。蒸餾區16亦於低於供料點處供以吸取器22，其係供包含乙酸產物及丙酸副產物之蒸氣處理流所用。由蒸氣處理流吸取器22，蒸氣被供至第二蒸餾管23之中間點，該蒸餾管被供以頭部吸取器24，其係供含有少於1500ppm水及少於400ppm丙酸之乙酸所用。另外，含有少於1500ppm水及少於400ppm丙酸之乙酸可以側餾分(於蒸氣供應點上)自第二蒸餾管23吸取出，於冷凝後將頭部之取出物之至少一部分循環至反應器1及/或第一蒸餾管16。此一另類方法未被示於第3圖。

第二蒸餾管23被供以底部吸取器25，其供移除之副產丙酸用。

用於羧化反應器1中之處理條件典型上可為：

溫度：181至195°C；

總壓：22至32巴；

一氧化碳分壓：8至10巴；

氫分壓：0.05至0.3巴；及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (12)

液態反應組合之組份濃度：

鉍：700至1500ppm；

鈦：1500至2500ppm；

乙酸甲酯：10至25重量%；

甲基碘：6至12重量%；

水：3至8重量%；

於第1圖所示裝置中，閃蒸區及蒸餾區可於1至3巴之壓力操作。於第2圖所示裝置中，初步閃蒸區28係於較閃蒸區9及第一蒸餾區(其可於0至3巴之壓力操作)為高之壓力(例如2至8巴)操作之。

範例1-5

第1圖所例示之裝置被用以製備乙酸，使用條件顯示於下表中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (13)

反應器條件	範例1	範例2	範例3	範例4	範例5
反應器溫度(°C)	189.0	191.2	189.0	189.0	189.0
反應器壓力	27.4	27.6	29.9	30.0	29.6
CO分壓(巴)	8.1	8.9	9.1	8.8	8.3
H ₂ 分壓(巴)	0.18	0.21	0.18	0.15	0.12
液態反應組成物					
水(重量%)	7.8	4.7	5.1	4.6	5.7
甲基碘(重量%)	7.1	6.6	9.6	10.0	10.3
乙酸甲酯(重量%)	18.2	14.3	19.8	21.9	22.3
Ir(ppm)	1320	1170	930	840	870
Ru(ppm)	1760	1610	2040	2330	2870
供料中之H ₂ (% V/V)	0.86	0.06	0.30	0.30	0.29
羧化速率(莫耳/公升/小時)	17.8	17.3	20.3	19.8	19.8
CO ₂ 速率(羧化速率之%)	0.88	0.98	0.68	0.63	0.67
CH ₄ 速率(羧化速率之%)	1.02	0.83	0.89	0.81	0.84
步驟(f)之處理流					
處理流(20)中之水	510	780	790	920	930
處理流(20)中之丙酸	380	390	390	360	290

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (14)

元件標號對照表

- 1.... 羰化反應器
- 2.... 攪拌器
- 3.... 一氧化碳入口
- 4.... 甲醇及/或其反應
衍生物之入口
- 5.... 自反應器取得液態
反應組成物之出口
- 6.... 自反應器頭部取得
氣體之出口
- 7.... 管線
- 8.... 閃蒸閥
- 9.... 閃蒸區
- 10.... 蒸氣分離部分之出口
- 11.... 液態分離部分之出口
- 12.... 洗滌區段
- 13.... 管線
- 14.... 循環泵
- 15.... 離子交換樹脂床
- 16.... 第一蒸餾區
- 17.... 頭頂冷凝器
- 18.... 傾析器
- 19.... 甲醇供應器
- 20.... 底部液體吸取器
- 21.... 底部液體溢流
出口
- 22.... 蒸氣處理流之
吸取器
- 23.... 第二蒸餾管
- 24.... 頭部吸取器
- 25.... 底部吸取器
- 27.... 閃蒸閥
- 28.... 初步閃蒸區
- 29.... 蒸氣出口
- 30.... 出口
- 31.... 泵

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

100年5月3日 修訂
補充

五、發明說明 (15)

圖式簡要說明

第1圖 實施本發明之較佳實施例之圖示裝置，其具有一閃蒸區。

第2圖 實施本發明之另一較佳實施例之圖示裝置，其具有初步閃蒸區。

第3圖 實施本發明之另一實施例，其係有關丙酸之進一步純化被作用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 用以製造乙酸之鉭催化的羧基化方法)

一種用於製造一包含有低於400ppm之丙酸及低於1500ppm之水的乙酸處理流之方法，其包含下列步驟：

(a) 將甲醇及/或其反應衍生物及一氧化碳饋至一羧化反應器中，於該方法期間，在該反應器內係維持有一液態反應組成物，該組成物包含：

- (i) 鉭羧化反應催化劑；
- (ii) 甲基碘共催化劑；
- (iii) 任擇之一或多種促進劑，其係選自於由鈦、鐵、銻、鎘、汞、鋅、鎳、銻及鎢所構成之群組中；
- (iv) 一有限量之水，其濃度係少於約8重量%；
- (v) 乙酸甲酯；
- (vi) 乙酸；及
- (vii) 丙酸副產物及其前驅物；

英文發明摘要 (發明之名稱： IRIDIUM-CATALYSED CARBOXYLATION PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ACETIC ACID)

A process for the production of an acetic acid process stream comprising less than 400 ppm propionic acid and less than 1500 ppm water comprises the steps:-

- (a) feeding methanol and/or a reactive derivative thereof and carbon monoxide to a carbonylation reactor in which there is maintained during the course of the process a liquid reaction composition comprising:-
- (i) an iridium carbonylation catalyst;
 - (ii) methyl iodide co-catalyst;
 - (iii) optionally one or more promoters selected from the group consisting of ruthenium, osmium, rhenium, cadmium, mercury, zinc, gallium, indium and tungsten;
 - (iv) a finite amount of water at a concentration of less than about 8% by weight;
 - (v) methyl acetate;
 - (vi) acetic acid; and
 - (vii) propionic acid by-product and its precursors;

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

(b)自該羰化反應器中卸出液態反應組成物，將至少一部分被卸出之液態反應組成物，加熱或未加熱地，引至一閃蒸區，以形成一包含水、乙酸產物、丙酸副產物、乙酸甲酯、甲基碘及丙酸前驅物之蒸氣分離部分，以及一包含非揮發性銨催化劑、非揮發性之選擇性促進劑、乙酸及水之液態分離部分；

(c)令該液態分離部分由該閃蒸區循環至該羰化反應器中；

(d)將該蒸氣分離部分由該閃蒸區引入第一蒸餾區；

(e)於高於該閃蒸區蒸氣分離部分之引入點之一點處，由該第一蒸餾區中移出一包含水、乙酸甲酯、甲基碘、乙酸及丙酸前驅物之輕端循環流，該流係全部或部分地被循環至該羰化反應器；以及

英文發明摘要(發明之名稱：)

- (b) withdrawing liquid reaction composition from the carbonylation reactor and introducing at least part of the withdrawn liquid reaction composition, with or without the addition of heat, to a flash zone to form a vapour fraction comprising water, acetic acid product, propionic acid by-product, methyl acetate, methyl iodide and propionic acid precursors, and a liquid fraction comprising involatile iridium catalyst, involatile optional promoter or promoters, acetic acid and water;
- (c) recycling the liquid fraction from the flash zone to the carbonylation reactor;
- (d) introducing the vapour fraction from the flash zone into a first distillation zone;
- (e) removing from the first distillation zone at a point above the introduction point of the flash zone vapour fraction a light ends recycle stream comprising water, methyl acetate, methyl iodide, acetic acid and propionic acid precursors which stream is recycled in whole or in part to the carbonylation reactor, and

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

(f) 於低於該閃蒸區蒸氣分離部分之引入點之一點處，由該第一蒸餾區移出一包含乙酸產物、丙酸副產物及低於1500ppm之水的處理流；以及

(g) 若步驟(f)中所移除之處理流包含有高於400ppm之丙酸副產物，將該流引入第二蒸餾管，從低於源自於(f)之該流引入點的一點處，移出丙酸副產物，且從高於源自於(f)之該流引入點之一點處，移出一含有低於400ppm之丙酸且低於1500ppm之水的乙酸處理流。

(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：)

- (f) removing from the first distillation zone at a point below the introduction point of the flash zone vapour fraction, a process stream comprising acetic acid product, propionic acid by-product, and less than 1500 ppm water and,
- (g) if the process stream removed in step (f) comprises greater than 400 ppm propionic acid introducing said stream into a second distillation column, removing from a point below the introduction point of the stream from (f) propionic acid by-product and from a point above the introduction point of the stream from (f) an acetic acid process stream containing less than 400 ppm propionic acid and less than 1500 ppm water.

訂

線

六、申請專利範圍

第86119865號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：88年11月

1. 一種用於製造一包含有低於400ppm之丙酸及低於1500ppm之水的乙酸處理流之方法，其包含下列步驟：

(a) 將甲醇及/或其反應衍生物及一氧化碳饋至一羧化反應器中，於該方法期間，在該反應器內係維持有一液態反應組成物，該組成物包含：

(i) 鉍羧化反應催化劑；

(ii) 甲基碘共催化劑；

(iii) 一或多種促進劑，其係選自於由鈦、鐵、鋁、鎘、汞、鋅、鎳、銅及鎢所構成之群組中，且其呈一為促進劑：鉍為0.5至15:1之莫耳比例；

(iv) 一有限量之水，其濃度係少於約8重量%；

(v) 乙酸甲酯；

(vi) 乙酸；及

(vii) 丙酸副產物及其前驅物；

(b) 自該羧化反應器中卸出液態反應組成物，將至少一部分被卸出之液態反應組成物，加熱或未加熱地，引至一閃蒸區，以形成一包含水、乙酸產物、丙酸副產物、乙酸甲酯、甲基碘及丙酸前驅物之蒸氣分離部分，以及一包含非揮發性鉍催化劑、非揮發性之選擇性促進劑、乙酸及水之液態分離部分；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

煩請委員明示，本案修正後是否變更原實質內容

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

- (c)令該液態分離部分由該閃蒸區循環至該羰化反應器中；
- (d)將該蒸氣分離部分由該閃蒸區引入第一蒸餾區；
- (e)於高於該閃蒸區蒸氣分離部分之引入點之一點處，由該第一蒸餾區中移出一包含水、乙酸甲酯、甲基碘、乙酸及丙酸前驅物之輕端循環流，該流係全部或部分地被循環至該羰化反應器；以及
- (f)於低於該閃蒸區蒸氣分離部分之引入點之一點處，由該第一蒸餾區移出一包含乙酸產物、高於400ppm之丙酸副產物及低於1500ppm之水的處理流；以及
- (g)將該流引入第二蒸餾管，從低於源自於(f)之該流引入點的一點處，移出丙酸副產物，且從高於源自於(f)之該流引入點之一點處，移出一含有低於400ppm之丙酸且低於1500ppm之水的乙酸處理流。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中甲醇及/乙酸甲酯被饋至該羰化反應器。
 3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該液態反應組成物中之甲基碘共催化劑之濃度為4至16重量%。
 4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該液態反應組成物中之乙酸甲酯濃度位在一為5至40重量%之範圍內。
 5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該液態反應組成物中之水濃度係位在一為0.5至8重量%之範圍內。
 6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該液態反應組成物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表
訂
線

六、申請專利範圍

中之鉍催化劑濃度為400至2000ppm。

7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該液態反應組成物中之甲基碘：鉍之莫耳比例為[20至200]：1。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中存在於羰化反應器內之氫被保持在一低於0.3巴之分壓。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中位在該一氧化碳供料氣體內之氫被保持在低於0.3莫耳%。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該促進劑係鈦。
11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該羰化反應溫度係位在一為150至220°C之範圍內，且羰化反應壓力係位在一為15至50巴之範圍內。
12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中於該液態反應組成物中，乙酸甲酯之存在量為10至25重量%，甲基碘存在量為6至12重量%，水之存在量為3至8重%，鉍之存在量為700至1500ppm，鈦之存在量為1500至2500ppm，一氧化碳分壓為8至10巴，氫分壓為0.05至0.3巴，羰化反應溫度為181至195°C，且羰化反應總壓為22至32巴。
13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該第一蒸餾區具有至高為40個理論階。
14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該液態反應組成物係由該羰化反應器卸出，且在有或無添加熱下被引至一初步閃蒸區，其中在被引入液態反應組成物內，一含有一些乙酸甲酯、甲基碘、乙酸、水、甲醇及丙酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

六、申請專利範圍

前驅物之初步閃蒸蒸氣分離部分係由一含有剩餘組份之初步閃蒸液態分離部分中分離出；該初步閃蒸蒸氣分離部分被循環至該羰化反應器，且該初步閃蒸之液態分離部分被引入步驟(b)之閃蒸區域中。

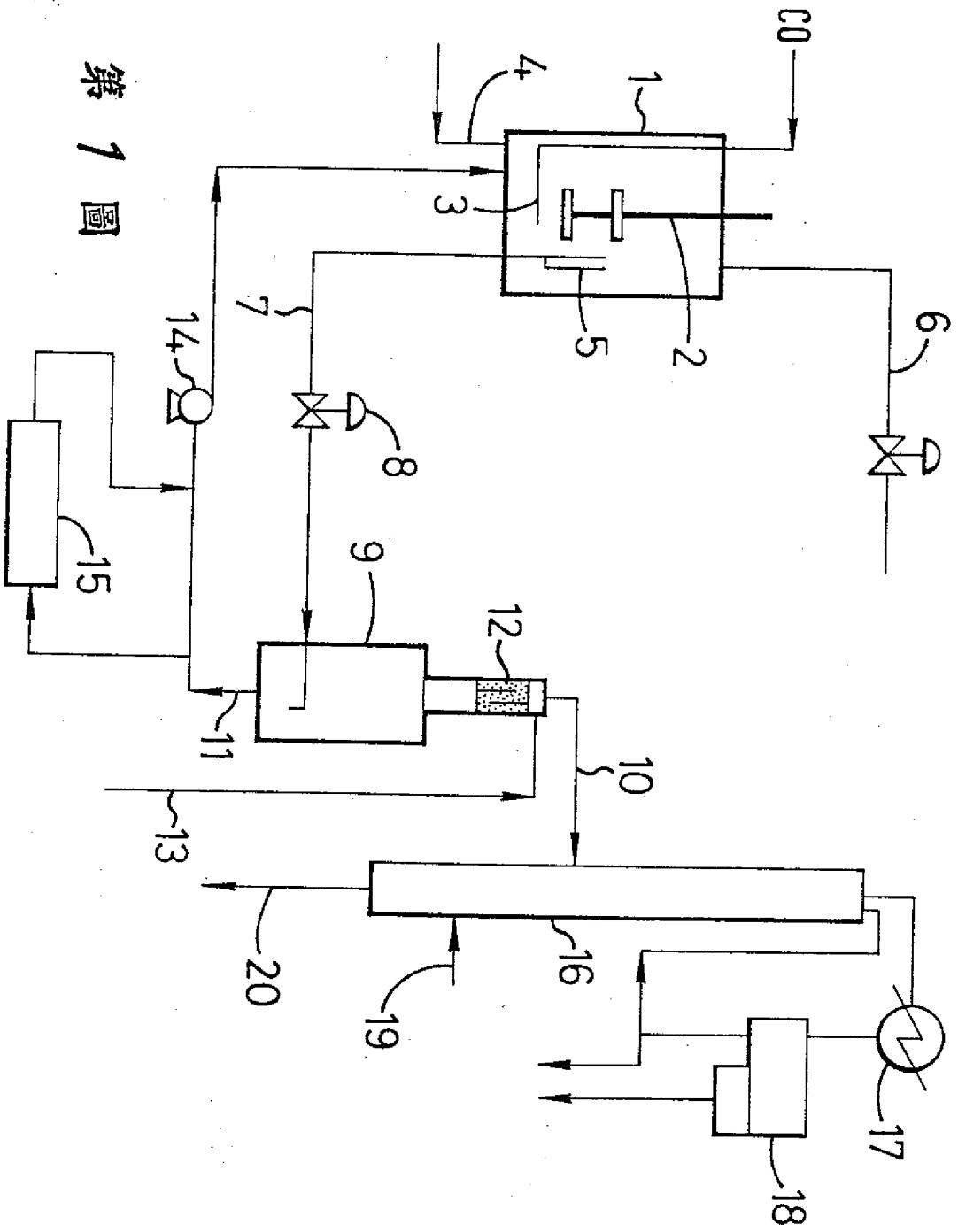
15. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在步驟(f)中所移出之處理流係以一蒸氣形式被移出。
16. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在步驟(f)中所移出之處理流係以一液態形式被移出。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

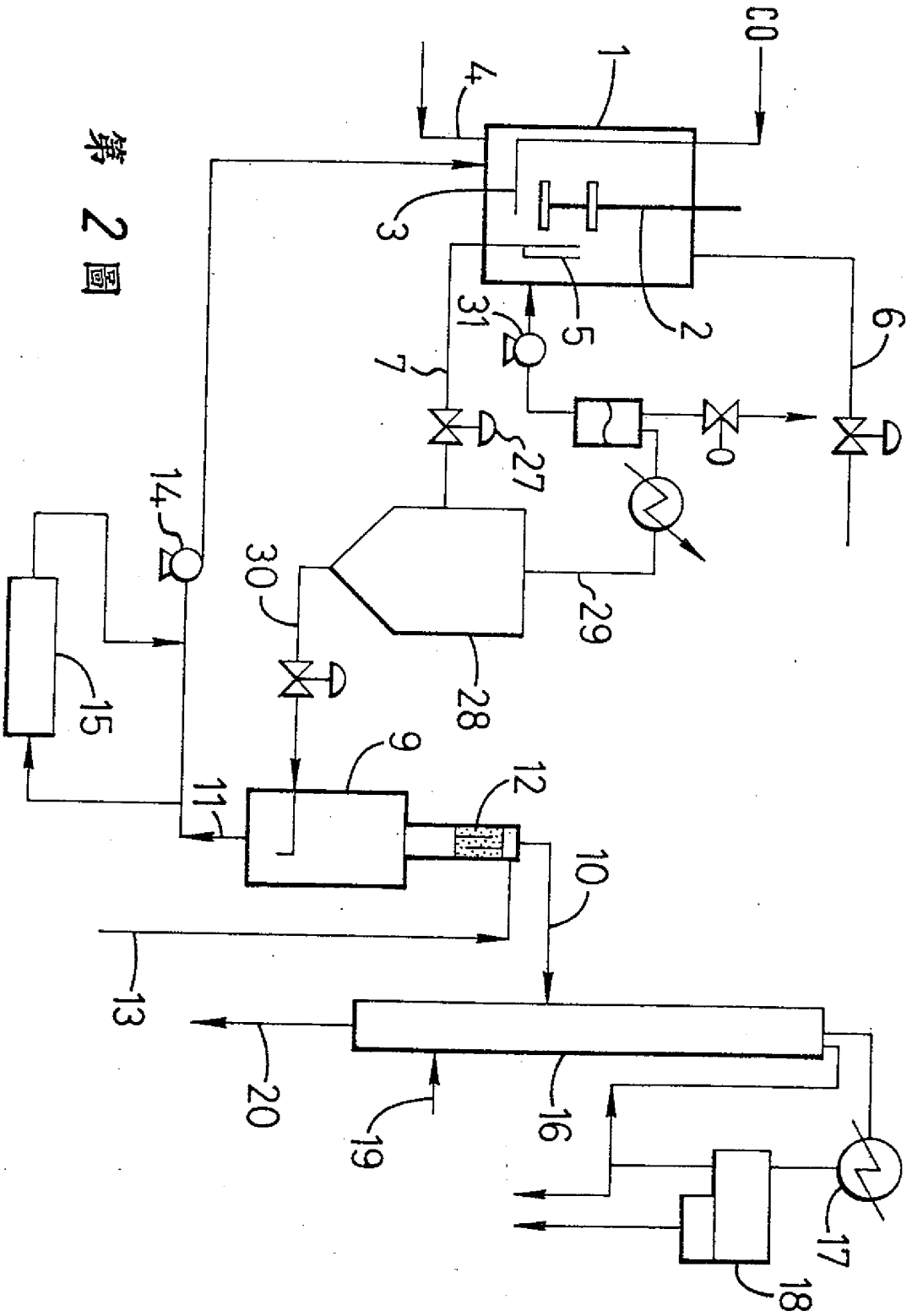
表

訂

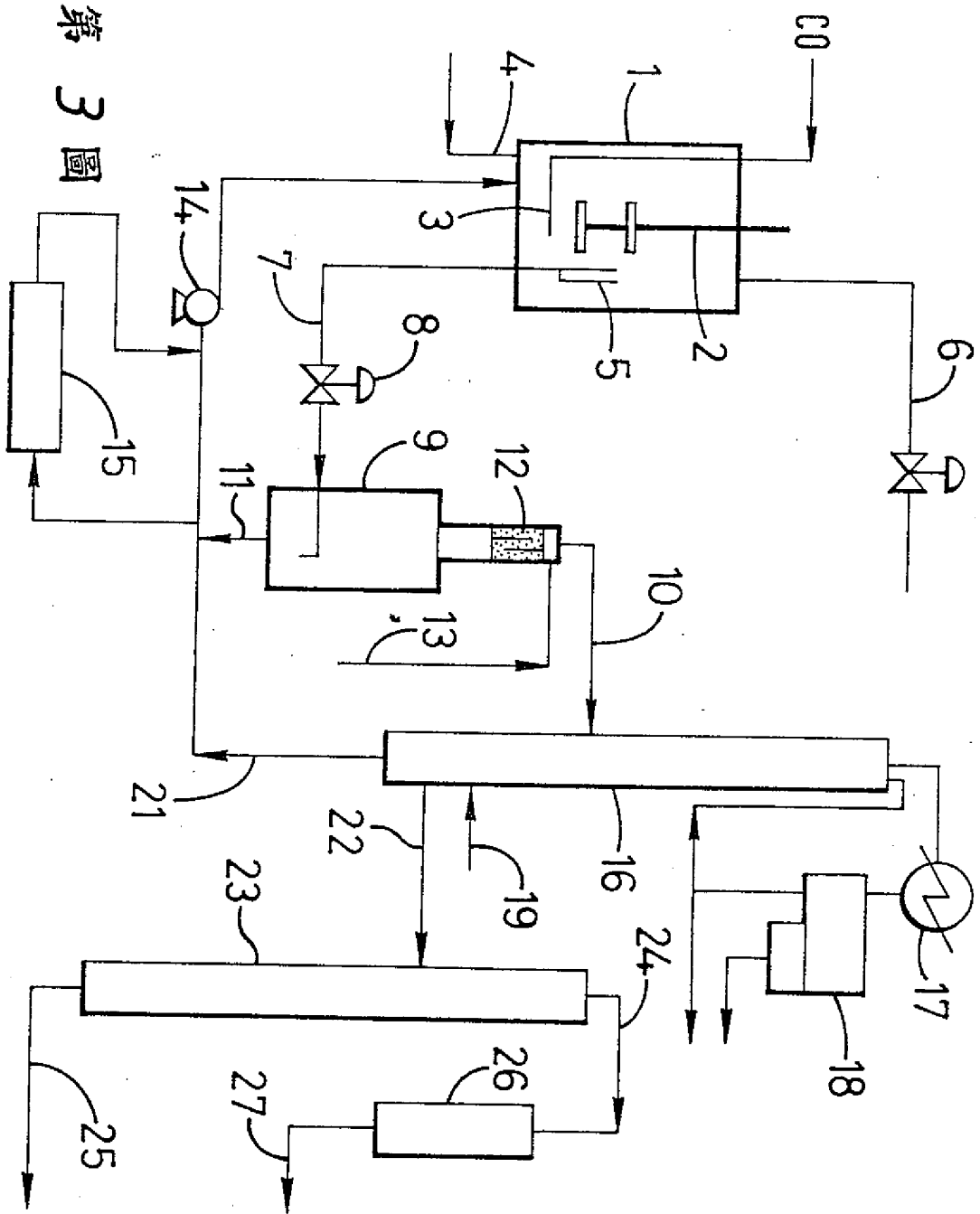
線



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

88-11月10日 修正 補充

申請日期	86.12.27
案 號	86119865
類 別	C07C 53/00

A4
C4

公 告 本

(以上各欄由本局填註)

發明 專利說明書 448152

一、發明名稱	中 文	用以製造乙酸之銨催化的羧基化方法
	英 文	IRIDIUM-CATALYSED CARBOXYLATION PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ACETIC ACID
二、發明人	姓 名	威廉斯 B. 雷歐
	國 籍	英 國
	住、居所	英國東約克郡艾勞格頓布洛·史塔克橋路36號公平港口
三、申請人	姓 名 (名稱)	英商·BP化學有限公司
	國 籍	英 國
	住、居所 (事務所)	英國倫敦芬斯堡廣場1號大不列顛宅
	代 表 人 姓 名	蘇珊 J. 戴伊

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

100年5月3日 修訂
補充

五、發明說明(15)

圖式簡要說明

第1圖 實施本發明之較佳實施例之圖示裝置，其具有一閃蒸區。

第2圖 實施本發明之另一較佳實施例之圖示裝置，其具有初步閃蒸區。

第3圖 實施本發明之另一實施例，其係有關丙酸之進一步純化被作用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

第86119865號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：88年11月

1. 一種用於製造一包含有低於400ppm之丙酸及低於1500ppm之水的乙酸處理流之方法，其包含下列步驟：

(a)將甲醇及/或其反應衍生物及一氧化碳饋至一羧化反應器中，於該方法期間，在該反應器內係維持有一液態反應組成物，該組成物包含：

(i) 鉍羧化反應催化劑；

(ii) 甲基碘共催化劑；

(iii) 一或多種促進劑，其係選自於由鈦、鐵、鋁、鎘、汞、鋅、鎳、銅及鎢所構成之群組中，且其呈一為促進劑：鉍為0.5至15:1之莫耳比例；

(iv) 一有限量之水，其濃度係少於約8重量%；

(v) 乙酸甲酯；

(vi) 乙酸；及

(vii) 丙酸副產物及其前驅物；

(b)自該羧化反應器中卸出液態反應組成物，將至少一部分被卸出之液態反應組成物，加熱或未加熱地，引至一閃蒸區，以形成一包含水、乙酸產物、丙酸副產物、乙酸甲酯、甲基碘及丙酸前驅物之蒸氣分離部分，以及一包含非揮發性鉍催化劑、非揮發性之選擇性促進劑、乙酸及水之液態分離部分；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

煩請委員明示，本案修正後是否變更原實質內容

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製