



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I508943 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：100141379 (22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 11 日

(51)Int. Cl. : C07C51/12 (2006.01) C07C51/54 (2006.01)
C07C53/08 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/12 美國 61/413,214
2011/11/04 美國 13/289,518

(71)申請人：伊士曼化學公司(美國) EASTMAN CHEMICAL COMPANY (US)
美國

(72)發明人：威爾曼 葛瑞格里 艾伯特 二世 WELLMAN, GREGORY ABBOTT, JR. (US) ;
厄爾斯 布蘭登 泰勒 EARLS, BRANDON TYLER (US) ; 克萊 羅伯 史特林
KLINE, ROBERT STERLING (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：
CN 1298380A CN 101466659A
EP 0087870A1

審查人員：蔡榮哲

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

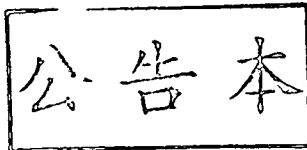
醋酸與醋酸酐之共同生產

COPRODUCTION OF ACETIC ACID AND ACETIC ANHYDRIDE

(57)摘要

本發明揭示一種共同生產醋酸與醋酸酐之方法，其係藉由在第一羰基化反應器中生產含有醋酸酐之羰基化產物混合物，自該第一羰基化反應器移除該羰基化混合物，使該羰基化混合物與甲醇接觸，以與該混合物中包含的一部份或全部醋酸酐反應，並轉化成醋酸及醋酸甲酯，將所得的反應組合物饋入至第二羰基化反應器，並使該反應組合物接觸而進行羰基化。

Disclosed is a process for the coproduction of acetic acid and acetic anhydride by producing in a first carbonylation reactor a carbonylation product mixture containing acetic anhydride, removing the carbonylation mixture from the first carbonylation reactor, contacting the carbonylation mixture with methanol to react with and convert some or all of the acetic anhydride contained in the mixture to acetic acid and methyl acetate, feeding the resulting reaction composition to a second carbonylation reactor and contacting the reaction composition to carbonylation.



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：100141379

※申請日：100.11.11

※IPC 分類：C07C 51/12 (2006.01)

51/54 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

53/08 (2006.01)

醋酸與醋酸酐之共同生產

COPRODUCTION OF ACETIC ACID AND ACETIC ANHYDRIDE

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種共同生產醋酸與醋酸酐之方法，其係藉由在第一羰基化反應器中生產含有醋酸酐之羰基化產物混合物，自該第一羰基化反應器移除該羰基化混合物，使該羰基化混合物與甲醇接觸，以與該混合物中包含的一部份或全部醋酸酐反應，並轉化成醋酸及醋酸甲酯，將所得的反應組合物饋入至第二羰基化反應器，並使該反應組合物接觸而進行羰基化。

三、英文發明摘要：

Disclosed is a process for the coproduction of acetic acid and acetic anhydride by producing in a first carbonylation reactor a carbonylation product mixture containing acetic anhydride, removing the carbonylation mixture from the first carbonylation reactor, contacting the carbonylation mixture with methanol to react with and convert some or all of the acetic anhydride contained in the mixture to acetic acid and methyl acetate, feeding the resulting reaction composition to a second carbonylation reactor and contacting the reaction composition to carbonylation.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於共同生產醋酸及醋酸酐之方法。更特定言之，本發明係關於醋酸及醋酸酐之生產法，其係在第一羰基化反應器中生產含有醋酸酐之第一反應產物組合物；自該第一羰基化反應器移除該第一反應產物組合物；使該第一反應產物組合物與甲醇在酯化反應區接觸，以與該組合物中含有的一部份或全部醋酸酐反應，並轉化成醋酸及醋酸甲酯；將所得的反應組合物饋入至第二羰基化反應器，並使該反應組合物與一氧化碳接觸，以達成羰基化反應。

【先前技術】

在羰基化觸媒存在下，於液相中，由含醋酸甲酯及/或二甲基醚及一或多種含碘之化合物與一氧化碳接觸而生產醋酸酐之方法已於專利文獻中詳細報導。參見，例如，美國專利 3,927,078、4,046,807、4,115,444、4,252,741、4,374,070、4,430,273、4,559,183、5,003,104 及 5,292,948 及歐洲專利 8396、87,869 及 87,870。

在很多涉及醋酸及醋酸酐之共同生產之方法中，使甲醇及醋酸甲酯饋入至主要的羰基化反應器，並在 CO 存在下於一個反應器中產出產物。在此等方法中，反應之全部熱量係於該單一反應器中釋放。該甲醇羰基化反應之熱量相當高，例如為醋酸甲酯羰基化反應熱量之兩倍。因此，在高壓及腐蝕環境之苛刻條件下，需自該主要的羰基化反應器移除大量熱量。此外，該等形成醋酸及醋酸酐之反應同

時發生，以致於沒有可以依序進行該等反應讓該等放熱反應分別發生之機會。因此，需要可以依序進行該等反應之方法。

【發明內容】

本發明提供在液相中，在實質上無水條件下共同生產醋酸與醋酸酐之方法，其包括以下步驟：

- (1) 在第一羰基化反應器中連續組合組分，該等組分包括：
(i) 至少一種選自於醋酸甲酯、二甲基醚或其組合之進料化合物；及
(ii) 第一道一氧化碳物流，
以於液相中產出第一液體反應組合物，其中：

該等組分在羰基化觸媒存在下組合，

該等組分係在有效條件下組合，以使至少一部份該進料化合物轉化成醋酸酐，且

該第一液體反應組合物含有：
(i) 至少一部份未反應之進料化合物，
(ii) 溶解的一氧化碳，及
(iii) 醋酸酐產物；

- (2) 自該第一羰基化反應器連續移除至少一部份該第一液體反應組合物，並使至少一部份該第一液體反應組合物與甲醇在酯化反應區接觸，以形成第二液體反應組合物，其係於液相中，在有效條件下進行，以引起來自該第一反應組合物之至少一部份醋酸酐與至少一部份甲醇反應，在該第二液體反應組合物中產出醋酸甲酯及醋酸；

- (3) 連續饋入該第二液體反應組合物及額外的一氧化碳至

第二羰基化反應器，以在液相中產出第三液體反應組合物，其中：

該第二液體反應組合物及第二道一氧化碳物流係在有效條件下組合，以引起至少一部份未反應進料化合物、來自(2)之醋酸甲酯或此二者轉化成醋酸酐，且

該第三反應組合物含有(i)未反應之進料化合物、來自(2)之醋酸乙酯或此二者，(ii)醋酸，及(iii)醋酸酐產物，及

(4) 自該第二羰基化反應器連續移除該第三液體反應組合物。

在一些實施例中，該酯化反應區包括至少一個用以自該液體反應組合物、該第二液體反應組合物或此二者中移除一部份熱量之熱交換器。在一些實施例中，其中至少一個熱交換器使水轉化成蒸汽。

在一些實施例中，其中至少一個羰基化反應器係在溫度100至300°C及(總)壓力21.7至276.7巴絕對壓力(bara)下操作，且在該等羰基化反應器內的停留時間為4分鐘至120分鐘。在一些實施例中，該等羰基化反應在溫度175至220°C及(總)壓力35.5至104.4 bara下操作，在該等羰基化反應器內的停留時間為15至40分鐘，自該第一羰基化反應器移除並饋入至該步驟(2)之酯化反應區的第一反應組合物之組分係8至38重量%醋酸酐、15至60重量%進料化合物、6至25重量%甲基碘、18至40重量%醋酸。

在一些實施例中，經由該第一反應組合物饋入醋酸酐至

該酯化反應區之每莫耳醋酸酐需要饋入至該酯化反應區的甲醇量為0.6至0.85莫耳。在一些實施例中，經由該第一反應組合物饋入醋酸酐至該酯化反應區之每莫耳醋酸酐需要饋入至該酯化反應區域的甲醇量大於0但小於1莫耳。在一些實施例中，饋入至該酯化反應區的甲醇量係足以使得甲醇之莫耳數超過饋入至該酯化反應區之醋酸酐莫耳數之化學計量。

在一些實施例中，該方法進一步包括使乙酸饋入至該第一羧基化反應器。在一些實施例中，該等在第一羧基化反應器中組合之組分進一步包括至少一種含碘化合物。在一些實施例中，其中該至少一種含碘化合物係甲基碘或在該第一液體反應組合物中形成甲基碘之化合物。

在一些實施例中，該羧基化觸媒含有銨或銨化合物。在技術方案1至12中任一項之方法中，至少一部份該羧基化觸媒溶解於該第一液體反應組合物中。在一些實施例中，至少一部份該羧基化觸媒在該第一液體反應組合物存在下為固體。

在一些實施例中，在該第一液體反應組合物內部之位置饋入該第一道一氧化碳物流。在一些實施例中，在第三液體反應組合物內部之位置饋入該第二道一氧化碳物流。

【實施方式】

本發明藉由使一部份來自羧基化過程之醋酸酐產物在兩個羧基化反應器之間轉化成醋酸及醋酸甲酯，來提供操作羧基化過程之靈活性。該轉化法發生在酯化反應區，其係

由來自第一羰基化過程之產物與甲醇組合，再引入該產物至於該第二羰基化過程。在一些實施例中，該酯化反應區包括一或多個熱交換器，讓來自該組合物的熱量在該熱交換器中轉移。

在一些實施例中，該饋入至該熱交換器的冷卻液係水，其轉化成蒸汽，以恢復由該放熱的羰基化及酯化反應所產生的熱量。

本發明之方法提供一種將主要生產醋酸酐之醋酸甲酯羰基化過程調整為生產醋酸及醋酸酐之組合(例如，醋酸/醋酸酐混合物，在一些實施例中呈1:1.5至20:1之重量比混合)的過程之方法。該等使用甲醇之酯化反應使得一部份該醋酸酐在可讓熱量自該過程移除的反應器之外部位置轉化成醋酸，在一些實施例中，該過程可以使用該熱量來產生製程蒸汽。此外，在一些實施例中，該酯化反應另外產生用於羰基化反應之饋入材料(醋酸甲酯)，其藉由在該第二羰基化反應器中以可驅動更高反應速率之方式改變該反應混合物而改善該方法之空間時間產率，即生產率。

羰基化步驟

在該方法之每一羰基化步驟中，在有效條件下，於羰基化容器中組合下列組分，以引起羰基化反應：(i)進料化合物，及(ii)一氧化碳。在一些實施例中，該一氧化碳被饋入該液體反應介質之液相內(例如，在反應器中任何液體/氣體界面之液相面或該液體之上表面以下)。該條件使進料化合物引起羰基化反應，形成醋酸酐。該羰基化方法在

實質上無水條件下操作。如本申請案全文所採用的「實質上無水」意指醋酸酐的存在量使得任何饋入該羰基化反應器的水含量少於在反應器中使全部的醋酸酐轉化成醋酸時的必要量。

該進料化合物係可通過一或多個羰基化反應與一氧化碳反應以形成醋酸酐之化合物。一些實例包括酯、醚及烯烴。在一些實施例中，該進料化合物係選自醋酸甲酯、二甲基醚或二者之組合。在一些實施例中，該進料化合物係醋酸甲酯。

將一氧化碳呈氣體饋入至羰基化反應器。在一些實施例中，(例如)藉由氣體噴佈器將一氧化碳以均勻分佈之形式饋入，以使該反應組合物中一氧化碳達最高濃度。在一些實施例中，使一氧化碳饋入至該第二羰基化反應器中該液體饋入混合物之液相內。該一氧化碳氣流可含有其他氣體，諸如氫氣。在一些實施例中，該一氧化碳氣體含有高達7體積%氫氣。該一氧化碳中氫氣的量依據該方法及輔助設備會有廣泛變化，且可依據足以保留觸媒活性之氫氣需要量但不引起過量焦油產物之間之合適平衡來選擇。在一些實施例中，該一氧化碳進料含有0.3至15重量%氫氣。在一些實施例中，該一氧化碳進料含有0.5至2.5重量%氫氣。在一些實施例中，該一氧化碳進料含有自1.0至2.0重量%之氫氣。在一些實施例中，該一氧化碳進料含有自5至15重量%氫氣。在一些實施例中，該一氧化碳進料含有自5至10重量%氫氣。存在於該等進料的氫氣量之重量百

分比可相同或不同。在一些實施例中，其等相差0.5至5重量百分比。

在羰基化反應器中，該進料化合物及一氧化碳在觸媒存在下，於該羰基化反應器中反應，以形成醋酸酐。每一羰基化反應器含有液體反應組合物，其含有(i)任何未反應的進料化合物，(ii)溶解的一氧化碳，及(iii)醋酸酐產物。該液體反應組合物可含有其他組分，諸如含碘化合物、醋酸、觸媒、二乙酸亞乙酯、焦油、丙酮、惰性物質、腐蝕金屬等。

在本發明提供之方法中使用的觸媒之種類及在該觸媒存在下放置該等反應物之方法並非關鍵，且可選自任何合適之羰基化觸媒。在一些實施例中，該羰基化觸媒包括至少一種VIII族金屬或VIII族金屬化合物。該觸媒亦可含有兩種或更多種VIII族金屬或金屬化合物之組合。在一些實施例中，該觸媒包括兩種或更多種VII族金屬或金屬化合物。在一些實施例中，該一或更多種VIII族金屬為貴金屬。在一些實施例中，該金屬係選自鎳、鉍及銻或其組合。在一些實施例中，該羰基化觸媒之金屬組分係鉍。在一些實施例中，該金屬組分係銻。在一些實施例中，該金屬組分係鎳。

在一些實施例中，該觸媒係以可溶於該等反應組合物之形式存在。此觸媒系統之金屬組分可呈多種形式提供給該方法，諸如金屬態、金屬氯化物、金屬氧化物或金屬三碘化物、金屬水合物或金屬羰基錯合物(例如， $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2$)，

由其形成該可溶之觸媒活性金屬錯合物。參見例如，美國專利案第4,374,070號及Roth等人，Low pressure process for acetic acid via carbonylation, Chem. Tech., 1971 600頁中的觸媒描述。在一些實施例中，在該等羰基化反應器所含液體組合物中的溶解金屬濃度為250至1300 ppm。在一些實施例中，該等液體組合物中之金屬濃度係400及1000 ppm之間。在一些實施例中，該等液體組合物中之金屬濃度係600及800 ppm之間。該兩個羰基化反應器可具有相同或不同濃度。在一些實施例中，該第二反應器中之觸媒濃度較低，原因在於在該等反應器及該第二反應器中的額外氣體之間引入額外材料。在一些實施例中，第二羰基化反應器中之金屬濃度降低0.5至50%。在一些實施例中，第二羰基化反應器中之金屬濃度降低5至25%。在一些實施例中，第二羰基化反應器中之金屬濃度降低10至20%。

在一些實施例中，觸媒係作為液相中之一部分固體粒子存在，諸如彼等於美國專利案號6,080,373, 5,880,311及5,155,261中教示者，其所教示之羰基化系統係使用固體觸媒，其在該固體觸媒上讓銻錯合物支撐於多孔之交聯乙烯基吡啶樹脂載體上。在一些實施例中，可採用不依賴含碘化合物之存在或含碘觸媒組分或促進劑之存在的固體觸媒作為羰基化觸媒。

在一些實施例中，反應速率可藉由在該觸媒中包含促進劑化合物而提升。一些促進劑之實例包括無機碘化物鹽或可在該羰基化反應器中形成一或更多種碘化物鹽之物質。

一些形成該等碘化物鹽之物質的實例包括無機元素(諸如鹼金屬或鹼土金屬)、鋰及有機磷或有機氮化合物。一些有機磷或有機氮碘化物之實例包括磷碘化物、銨碘化物及雜環芳香化合物，其中至少一個環雜原子係四級氮原子。一些此等含磷或含氮碘化物之實例包括肆(烴基)磷碘化物，諸如三丁基(甲基)碘化磷、四丁基碘化磷、四辛基碘化磷、三苯基(甲基)碘化磷、四苯基碘化磷及其等類似物；四(烴基)銨碘化物，諸如四丁基碘化銨及三丁基(甲基)碘化銨；及雜環芳香化合物，諸如N-甲基吡啶鎘碘化物、N,N'-二甲基咪唑鎘碘化物、N-甲基-3-甲基吡啶鎘碘化物、N-甲基-2,4-二甲基吡啶鎘碘化物、N-甲基-2,4-二甲基吡啶鎘碘化物及N-甲基喹啉鎘碘化物。在一些實施例中，該等碘化物鹽促進劑(外加或藉由該添加物反應形成)係選自碘化鋰及四烷基磷碘化物、三苯基(烷基)磷碘化物、四烷基銨碘化物及N,N'-二烷基咪唑鎘碘化物，其中該烷基含有至多8個碳原子。亦可使用含有此等前述官能基之可溶或不可溶寡聚物或聚合樹脂。

在一些實施例中，將一部份或全部該促進劑化合物作為形成碘化物鹽之化合物饋入該羧基化反應器中。因此，該等促進劑化合物開始可呈其等對應醋酸鹽、氫氧化物、氯化物或溴化物之形式饋入，或含磷及含氮促進劑可呈其中該磷或氮原子為三價之化合物饋入，例如三丁基磷、三丁基胺、吡啶、咪唑、N-甲基咪唑及其等類似物，其等被其他存在於該羧基化反應器的含碘化合物季銨化。在一些實

施例中，鋰促進劑係由添加氫氧化鋰、醋酸鋰、氯化鋰或溴化鋰形成。

存在於該羰基化反應器中之碘化物鹽促進劑的量實質上依據多種因素變化，尤其依所使用的特定促進劑變化。在一些實施例中，該反應組合物中碘化鋰之濃度可介於175至5000 ppm Li。在一些實施例中，該濃度係介於1000至3000 ppm Li。在一些實施例中，該含磷及含氮促進劑可呈更高濃度存在，諸如0.5至25重量%，其係以其碘化物鹽計算並以該反應組合物之總重量(亦即該羰基化反應器之含量)為基準計算。該兩個羰基化反應器可具有相同或不同濃度。就觸媒金屬而言，在一些實施例中，該第二反應器中之促進劑濃度較低，原因在於在該等反應器及該第二反應器中額外的氣體之間引入了額外材料。一些實施例包括降低0.5至50%、降低5至25%、及降低10至20%。

在一些實施例中，該觸媒系統亦包括作為共促進劑之過渡金屬鹽，一些該等過渡金屬鹽之實例包括鈦、鎢、鐵、鎳、鈷、鉑、鈮、錳、鈦、釩、銅、鋁、錫及銻。

在一些實施例中，該反應器中組分亦與至少一種含碘化合物組合。如本申請案全文所採用「含碘化合物」意指含有至少一個碘原子之任何化合物。該等實例包括甲基碘、元素碘、乙醯碘及碘化氫。「含碘化合物」亦可為任何兩種或更多種前述化合物之組合。在一些實施例中，至少一種含碘化合物為甲基碘。其中有些此等含碘化合物可自反應物或再循環的過程流於原位產生。在一些實施例中，至

少一種含碘化合物係可於原位形成甲基碘之化合物。

存在於該反應組合物中的多種材料(例如，一氧化碳甲基進料化合物、醋酸、醋酸酐、含碘化合物等)的量實質上依據(例如)羰基化速率、停留時間及各種組分之濃度變化。該兩個羰基化反應器可具有相同或不同濃度。

在一些實施例中，亦將乙酸饋入該羰基化反應器中，其在此處尤其用作針對多種反應組合物中多種組分之溶劑介質。亦將其他組分饋入至該羰基化反應器。例如，在一些實施例中，亦可將醋酸酐(例如)作為某種類型觸媒之溶劑或載體饋入至該第一羰基化反應器。在一些實施例中，亦可將甲醇或水饋入至羰基化反應器。在一些實施例中，該反應或來自下游或其他過程之其他副產物亦可作為再循環或回收物流之一部分饋入至該羰基化反應器。類似地，在一些實施例中，饋入至該等反應器的任何其他組分(例如，醋酸、觸媒、進料化合物或此等物質中兩種或更多種的組合)的全部或一部分可整體或部分作為再循環或回收物流之一部分饋入，且其係來自該反應之副產物或來自下游或其他過程。

在一些實施例中，該第一及第二羰基化反應器為分開的容器。此等容器可選自任何合適的壓力容器或其部分，並可(例如)設有攪動裝置。該容器設計可為管式反應器、圓柱、貯槽、氣泡柱、攪拌槽或其他合適設計。在一些實施例中，該第一及第二羰基化反應器一般為配有一或多個內部擋板之柱狀容器，其與該一氧化碳噴佈器饋入裝置組

合，產生高度攪拌的再循環反應混合物。在一些實施例中，每一羰基化反應器內的進料化合物之停留時間係至少4分鐘。在一些實施例中，停留時間係在4分鐘至50分鐘之範圍內。在一些實施例中，停留時間係在10分鐘至120分鐘之範圍內。在一些實施例中，停留時間係在15至50分鐘之範圍內。在一些實施例中，停留時間係在20至40分鐘之範圍內。在一些實施例中，停留時間係在20至30分鐘之範圍內。在一些實施例中，停留時間係在30至45分鐘之範圍內。該兩個羰基化反應器之設計及停留時間可相同或不同。在一些實施例中，在該第二反應器中之停留時間(針對兩個反應器之間之任何幾何差異作調整)比在該第一反應器中少0.5至50%。在一些實施例中，該範圍可為少5至25%或少10至20%。

在一些實施例中，一或二個該等羰基化反應器皆保持在高溫，諸如100至300°C；在一些實施例中，150至250°C；在一些實施例中，175至220°C。在一些實施例中，一或兩個羰基化反應器運行(總)壓力為21至277巴絕對壓力(bara；300至400磅/平方英寸錶壓(psig))；在一些實施例中，35.5至104.4 bara (約500至1500 psig)。該兩個羰基化反應器之溫度及壓力可相同或不同，視因素(諸如製程控制因素及方法組態)而定。在一些實施例中，該第二反應器具有較高壓力；在其他實施例中，較低壓力；在其他實施例中，相同壓力。此點同樣適用於溫度。在一些實施例中，該第二反應器係在溫度降低1-10°C下操作；在其他實

施例中，在升高1-10°C下操作。同樣地，在一些實施例中，該第二反應器在升高50至100 psi之壓力下操作，在其他實施例中，該第二反應器在降低50至100 psi之壓力下操作。

第一羰基化步驟

該方法之第一羰基化步驟係藉由連續饋入上述組分至該第一羰基化反應器而進行。觸媒可為該進料之部分或已存在於該反應器(後者為在一些不均相觸媒實施例中之情況)。此導致形成第一液體反應組合物，其含有至少下列：(i)進料化合物，(ii)溶解的一氧化碳及(iii)醋酸酐產物。在一些實施例中，其亦可含有含碘化合物(諸如甲基碘)觸媒、醋酸、或前述其中二者或更多之組合。可自該第一羰基化反應器移出此第一反應組合物並饋入至該酯化反應區。在一些實施例中，該第一反應組合物含有8至38重量%醋酸酐。在一些實施例中，該第一反應組合物含有10至30重量%醋酸酐。在一些實施例中，該第一反應組合物含有15至60重量%進料化合物。在一些實施例中，該第一反應組合物含有19至50重量%進料化合物。在一些實施例中，該第一反應組合物含有6至25重量%甲基碘。在一些實施例中，該第一反應組合物含有8至22重量%甲基碘。在一些實施例中，該第一反應組合物含有18至40重量%醋酸。在一些實施例中，該第一反應組合物含有24至34重量%醋酸。前述之任意組合均在本發明之範圍內。因此，例如，存在該第一反應組合物含有8至38重量%醋酸

酐、15至60重量%進料化合物、6至25重量%甲基碘及18至40重量%醋酸的實施例。就另一項實例而言，存在該第一反應組合物含有10至30重量%醋酸酐、19至50重量%進料化合物、8至22重量%甲基碘、24至34重量%醋酸的實施例。

酯化反應

自該第一羧基化反應器連續移除至少一部份該第一液體反應組合物，並饋入至酯化反應區。在至少一部分該酯化反應區中，甲醇與至少一部份該第一液體反應組合物在有效條件下組合，引起至少一部份醋酸酐與甲醇反應，得到該第二液體反應組合物。該甲醇與醋酸酐反應，形成醋酸甲酯及醋酸。可在該酯化反應區中的任意位置引入甲醇。至少一部份甲醇會與該第一反應組合物的醋酸酐組分反應。該甲醇與存在於該反應組合物的醋酸酐會發生放熱反應。

如本申請案全文所採用「酯化反應區」意指讓該第一液體反應組合物離開該第一羧基化反應器時所通過的管道及全部後續設備及該液態物流(甚至在其與甲醇組合並轉化成第二液體反應組合物之期間或之後)在引入至該第二羧基化反應器之前所流經的管道。在一些實施例中，該酯化反應區包括一或多個熱交換器及相關管道，其中自該產物流移除該羧基化及酯化反應等兩種反應所產生之熱量。

可將甲醇直接饋入至一或多個熱交換器，至一或多個熱交換器之管道或導管上游或下游或二者。在一些實施例

中，該酯化反應區包括至少一個在熱交換器上游由甲醇與該第一液體反應組合物組合之位點及至少一個在熱交換器下游由甲醇與該第一液體反應組合物組合之位點。

甲醇的添加量視多種因素而定(諸如該相關設備之尺寸及乙酸的需要量)。在一些實施例中，自該第一羰基化反應器移除該反應組合物中所存在醋酸酐時，每莫耳醋酸酐之甲醇用量大於0並小於1莫耳。在一些實施例中，自該第一羰基化反應器移除該反應組合物中所存在醋酸酐時，每莫耳醋酸酐需要饋入至該酯化反應區的甲醇量可大於1莫耳甲醇，從而產生包含甲醇之第二液體反應組合物。在一些實施例中，自該第一羰基化反應器移除該反應組合物中所存在醋酸酐時，每莫耳醋酸酐需要該饋入至該酯化反應區的甲醇量為0.6至0.85莫耳甲醇。在一些實施例中，該饋入至該酯化反應區的甲醇量應足以使甲醇之莫耳數超過化學計量，亦即每單位時間之莫耳數超過醋酸酐饋入至該酯化反應區域時之每單位時間的莫耳數。

使冷卻液饋入至該酯化反應區的熱交換器，以降低該酯化反應區的產物溶液之溫度。在一些實施例中，該冷卻液為溫度20至110°C的水。然而，可使用任何有效的或所需的冷卻液及任何所需的溫度。在一些實施例中，使冷卻液饋入至該熱交換器並轉化成蒸汽，以恢復由該等放熱的羰基化及酯化反應產生的熱量。在一些實施例中，此蒸汽壓力在0.1及14.5錶壓(barg)之間。在一些實施例中，該蒸汽壓力在0.9及1.4錶壓(barg)之間。在一些實施例中，在該醋

酸/醋酸酐製程中其他處使用回收的蒸汽。一些實例為蒸餾塔或閃蒸器。在一些實施例中，所使用之蒸汽係呈1 barg供應至一或多個蒸餾柱之再沸器的蒸汽。此作法於該製程中提高熱整合量。

第二羰基化步驟

使來自該酯化反應區之產物溶液連續饋入至第二羰基化反應器，該在上文描述之操作及一氧化碳及在觸媒存在下(及視情況其他化合物，諸如甲基碘)引起進料化合物轉化成額外的醋酸酐。在一些實施例中，(例如)藉由氣體噴佈器之裝置使該一氧化碳以均勻分佈之形式饋入，以在該反應組合物中達到最高一氧化碳濃度。在一些實施例中，使一氧化碳饋入至該第二羰基化反應器之液體饋入混合物之液相內。

自該第二羰基化反應器連續移除流出液。該流出液之組分，即自該第二羰基化反應器移除之第二反應組合物，在一些實例中含有10至50重量%醋酸酐及在一些實施例中，為17至40重量%醋酸酐。在一些實施例中，該組合物含有10至50重量%進料化合物，及在一些實施例中，為16至40重量%進料化合物。在一些實施例中，該組合物含有5至25重量%甲基碘，及在一些實施例中，8至20重量%甲基碘。在一些實施例中，該組合物含有10至50重量%醋酸，及在一些實施例中，該組合物含有20至41重量%醋酸。

進一步處理

可依需要進一步處理來自該第二羰基化反應器之流出

液，且該進一步處理法之類型對於本發明並非關鍵。進一步處理法之一些可能實例包括分離及純化組分，進一步羰基化及/或酯化反應，組分之回收及再循環，並移除不需要的副產物。在一些實施例中，該流出液被直接運輸給閃蒸器區域，在其中分離成含有甲基碘(若存在)、醋酸甲酯及/或二甲基醚、醋酸及醋酸酐之主要蒸汽部分及在醋酸及醋酸酐之混合物中含有觸媒組分之溶液的次要部分。在一些實施例中，分離法包括蒸餾處理、傾析處理或分子篩。該小部分被回收至該羰基化反應器，而該大部分藉由一系列蒸餾分離成其組分部分。作為進一步實例，首先可使來自該第二羰基化反應器之流出液饋入至後繼的羰基化反應器，其中溶解的一氧化碳會與進料化合物反應(例如，如美國專利案5,922,911中描述)，以提高一氧化碳於整個過程中之利用。

實例

藉由以下實例進一步描述本發明方法，其中材料的份數及百分比以重量份給出，除非另外說明。將材料依所指示之速率連續饋入至第一羰基化反應器，該反應器係帶有擋板的返混反應容器，一氧化碳流藉由氣體噴佈器裝置通入至該容器的反應組合物之表面以下。一氧化碳係依約7.14份/分鐘之速率饋入；醋酸甲酯依約41.0份/分鐘；甲基碘依約12.2份/分鐘；醋酸依約28.7份/分鐘；及醋酸酐依約1.5份/分鐘。銻及鋰觸媒組分係存在於醋酸/醋酸酐進料之溶液中，並在該第一羰基化反應器包含的液體混合物中達

到400至1000 ppm [Rh]及1000至2500 ppm [Li]之濃度。設計該第一羰基化反應器之容量，以達到大約30分鐘之停留時間。在該第一羰基化反應器中保持溫度約190至210°C及總壓力約40至55 bara。

依大約100.0份/分鐘之速率自該第一羰基化反應器連續取出第一液體反應組合物，並經管道饋入至連續兩個熱交換器的第一個。該第一液體反應組合物之組成係大約24%醋酸甲酯、12%甲基碘、29%醋酸、25%醋酸酐及0.6%溶解的一氧化碳。該第一液體反應組合物之剩餘部分含有其他組分，諸如二乙酸亞乙酯、焦油、丙酮、惰性物質等。將自來水饋入至連續兩個蒸汽生成熱交換器的第一個，並轉化成蒸汽。該第一熱交換器之大小可以冷卻該第一液體反應組合物至溫度約133°C，同時生成溫度大約123°C之蒸汽。在該第一液體反應組合物離開該第一熱交換器之後但在其進入該第二熱交換器之前之位置的導管中，使甲醇依約5.7份/分鐘之速率與該第一液體反應組合物組合。該甲醇與該第一液體反應組合物中之醋酸酐混合並反應，消耗甲醇及醋酸酐並產生醋酸甲酯及醋酸。由於該反應的放熱性，此第二(酯化)液體反應組合物之溫度在進入該第二熱交換器之前上升至約181°C。使自來水饋入至該兩個蒸汽生成熱交換器的第二個並轉化成蒸汽。該第二熱交換器之大小可以冷卻該第二(酯化反應)液體反應組合物至溫度約143°C，同時在溫度大約133°C生成蒸汽。

自該兩個熱交換器之第二個移除該第二(酯化反應)液體

反應組合物並依約105.7份/分鐘之速率饋入至第二羧基化反應器。該第二(酯化反應)液體反應組合物之組分係大約35%醋酸甲酯、12%甲基碘、37%醋酸及6%醋酸酐。該第二液體反應組合物之殘餘物含有其他組分，諸如二乙酸亞乙酯、焦油、丙酮、惰性物質等。該第二羧基化反應器之尺寸、設計及操作條件係本質上與彼等上述針對該第一羧基化反應器描述相同，但在正常操作期間之壓力、溫度及該氣流之組成可能會有稍微變化。

依大約111.0份/分鐘之速率，自該第二羧基化反應器連續取出第三液體反應組合物。該第三液體反應組合物之組分係大約21%醋酸甲酯、11%甲基碘、36%醋酸、23%醋酸酐及0.5%溶解的一氧化碳。該第三液體反應組合物之殘餘物含有其他組分，諸如二乙酸亞乙酯、焦油、丙酮、惰性物質等。

本發明已特別參照其較佳實施例詳細描述，但應了解可在本發明之本質及範圍內進行變化及修改。

七、申請專利範圍：

1. 一種於液相中、在實質上無水條件下、共同生產醋酸酐及醋酸之方法，其包括以下步驟：

(1) 在第一羰基化反應器中連續組合包括下列的組分：

(i) 至少一種選自醋酸甲酯、二甲醚或其組合之進料化合物；及(ii)第一道一氧化碳物流，

以於液相中產生第一液體反應組合物，其中：

該等組分係在羰基化觸媒之存在下組合，

該等組分係在可有效轉化至少一部份該進料化合物為醋酸酐之條件下組合，且

該第一液體反應組合物含有：(i) 至少一部份未反應之進料化合物，(ii) 溶解的一氧化碳及(iii) 醋酸酐產物；

(2) 自該第一羰基化反應器連續移除至少一部分該第一液體反應組合物，並使該至少一部分之該第一液體反應組合物與甲醇在酯化反應區接觸，以於液相中，在可有效引起至少一部份來自該第一反應組合物之醋酸酐與至少一部份甲醇反應，而在第二液體反應混合物中產出醋酸甲酯及醋酸之條件下形成該第二液體反應組合物；

(3) 將該第二液體反應組合物連同額外的一氧化碳一起連續饋入至第二羰基化反應器，以在液相中產出第三液體反應組合物，其中：

該第二液體反應組合物及第二道一氧化碳物流係

在可有效引起至少一部份未反應之進料化合物、來自(2)之醋酸甲酯或二者轉化成醋酸酐之條件下組合，且

該第三反應組合物包含(i)未反應之進料化合物、來自(2)之醋酸甲酯或二者，(ii)醋酸，及(iii)醋酸酐產物，及

(4)連續自該第二羰基化反應器移除該第三液體反應組合物。

2. 如請求項1之方法，其中該酯化反應區包括至少一個經組態以自該液體反應組合物、該第二液體反應組合物或二者移除一些熱量之熱交換器。
3. 如請求項2之方法，其中該至少一個熱交換器將水轉化成蒸汽。
4. 一種用於在液相中、在實質上無水條件下共同生產醋酸酐及醋酸之方法，其包括以下步驟：

(1)在第一羰基化反應器中連續組合包括下列的組分：

(i)至少一種選自醋酸甲酯、二甲基醚或其組合之進料化合物；及(ii)第一道一氧化碳物流；(iii)醋酸；及(iv)含碘化合物，

以產出第一液體反應組合物，其中：

該等組分係在溶解於該第一液體反應組合物中的羰基化觸媒存在下組合，

該等組分係在可有效轉化至少一部份該進料化合物為醋酸酐之條件下組合，且

該第一液體反應組合物包含：(i)至少一部份未反應之進料化合物，(ii)溶解的一氧化碳及(iii)醋酸酐產物；

(2) 自該第一羰基化反應器連續移除至少一部分該第一液體反應組合物，並使該至少一部分該第一液體反應組合物與甲醇在酯化反應區接觸，以於液相中，在可有效引起至少一部份來自該第一反應組合物之醋酸酐與至少一部份甲醇反應，而在第二液體反應組合物中產出醋酸甲酯及醋酸之條件下形成該第二液體反應組合物；

(3) 將該第二液體反應組合物連同額外的一氧化碳一起連續饋入至第二羰基化反應器，以在液相中產出第三液體反應組合物，其中：

該第二液體反應組合物及第二道一氧化碳物流係在可有效引起至少一部份未反應之進料化合物、來自(2)之醋酸甲酯或二者轉化成醋酸酐之條件下組合，及

該第三反應組合物包含(i)未反應之進料化合物、來自(2)之醋酸乙酯或二者，(ii)醋酸，及(iii)醋酸酐產物，及

(4) 自該第二羰基化反應器連續移除該第三液體反應組合物。

5. 如請求項4之方法，其中該酯化反應區包括至少一個經組態以自該液體反應組合物、該第二液體反應組合物或

二者移除一部份熱量之熱交換器。

6. 如請求項5之方法，其中該至少一個熱交換器將水轉化成蒸汽。
7. 如請求項1至6中任一項之方法，其中該等羰基化反應器中至少一個係在溫度100至300°C及(總)壓力21.7至276.7巴絕對壓力(bara)下操作，且在該等羰基化反應器內之停留時間係4分鐘至120分鐘。
8. 如請求項1至6中任一項之方法，其中該等羰基化反應器係在溫度175至220°C及(總)壓力35.5至104.4 bara下操作，在該等羰基化反應器內之停留時間係15至40分鐘，自該第一羰基化反應器移除並饋入至步驟(2)之酯化反應區的第一液體反應組合物進一步包含甲基碘及醋酸，以致於8至38重量%之醋酸酐、15至60重量%之進料化合物、6至25重量%之甲基碘及18至40重量%之醋酸係存在於自該第一羰基化反應器移除並饋入至步驟(2)之酯化反應區的第一液體反應組合物。
9. 如請求項1至6中任一項之方法，其中饋入至該酯化反應區之甲醇量為0.6至0.85莫耳/每莫耳經由該第一反應組合物饋入至該酯化反應區之醋酸酐。
10. 如請求項1至6中任一項之方法，其中饋入至該酯化反應區之甲醇量係大於0但小於1莫耳/每莫耳經由該第一反應組合物饋入至該酯化反應區之醋酸酐。
11. 如請求項1至6中任一項之方法，其中饋入至該酯化反應區的甲醇量係足以相對於饋入至該酯化反應區之醋酸酐

莫耳數產生化學計量過量之甲醇莫耳數。

12. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該方法進一步包括將醋酸饋入至該第一羰基化反應器。
13. 如請求項1至6中任一項之方法，其中該羰基化觸媒包括銻或銻化合物。
14. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該等在第一羰基化反應器中組合之組分進一步包括至少一種含碘化合物。
15. 如請求項14之方法，其中該至少一種含碘化合物為甲基碘或在該第一液體反應組合物中形成甲基碘之化合物。
16. 如請求項1至3中任一項之方法，其中至少一部份該羰基化觸媒係溶解於該第一液體反應組合物中。
17. 如請求項1至3中任一項之方法，其中至少一部份該羰基化觸媒在該第一液體反應組合物之存在下為固體。
18. 如請求項1至6中任一項之方法，其中該第一道一氧化碳物流係在該第一液體反應組合物內部之位置饋入。
19. 如請求項1至6中任一項之方法，其中該第二道一氧化碳物流係在該第三液體反應組合物內部之位置饋入。