



(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 I532712 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 11 日

(21) 申請案號：100136248

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 06 日

(51) Int. Cl. : C07C51/12 (2006.01)

C07C51/44 (2006.01)

C07C53/08 (2006.01)

(30) 優先權：2010/10/12 美國

12/902,661

(71) 申請人：瑟蘭斯國際股份有限公司 (美國) CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION  
(US)

美國

(72) 發明人：托倫斯 G 保盧 TORRENCE, G. PAULL (US) ; 依諾伯 雷蒙德 J ZINOBILO,  
RAYMOND J. (US)

(74) 代理人：陳哲宏；翁雅欣

(56) 參考文獻：

US 6140535

審查人員：黃智詮

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：3 共 23 頁

(54) 名稱

提高生產速率之醋酸製程

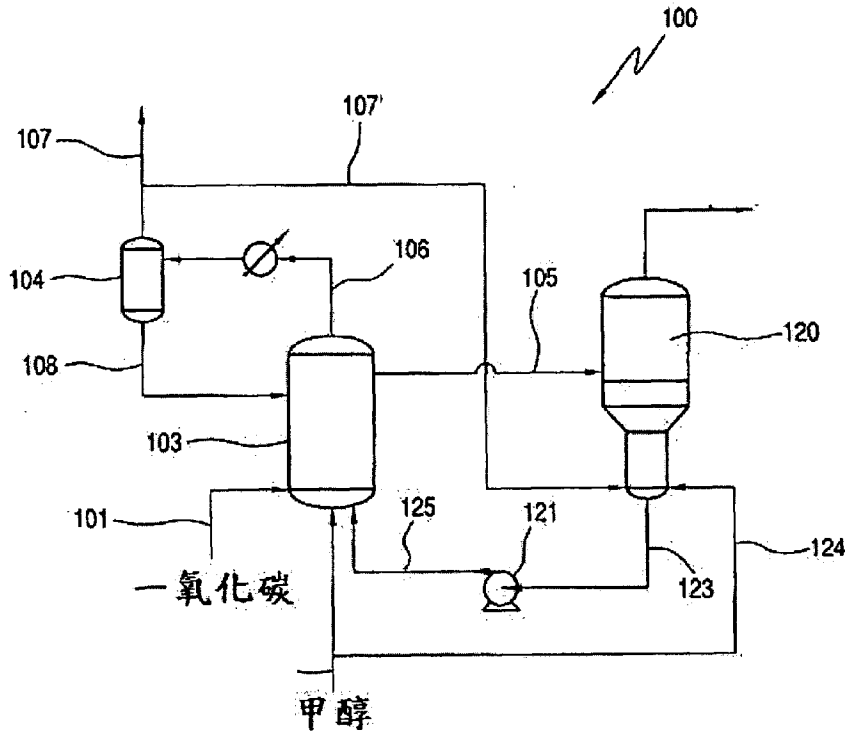
PRODUCTION OF ACETIC ACID WITH AN INCREASED PRODUCTION RATE

(57) 摘要

本發明關於數種用於從一氧化碳製造醋酸的製程，特別是關於數種改良製程，其中至少一反應物被饋入於一反應器再循環泵的上游及/或一泵啣循環迴路中。

This invention relates to processes for producing acetic acid from carbon monoxide and, in particular, to improved processes, wherein at least one reactant is fed upstream of a reactor recycle pump and/or to a pump-around loop.

指定代表圖：



第 1A 圖

符號簡單說明：

- 100 . . . 反應區
- 101 . . . 一氧化碳進料流
- 102 . . . 反應物進料流
- 103 . . . 反應器
- 104 . . . 回收單元/反應器回收單位
- 105 . . . 流/碳化產品流
- 106 . . . 清除流
- 107 . . . 流
- 107' . . . 流
- 108 . . . 低沸點成份
- 120 . . . 閃蒸塔
- 121 . . . 再循環泵
- 122 . . . 粗製產品流
- 123 . . . 液體再循環流
- 124 . . . 流/管路
- 125 . . . 再循環進料流

## 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100136248

※申請日：100.10.6

※IPC 分類：

C07C 51/12 (2006.01)

51/44 (2006.01)

53/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

提高生產速率之醋酸製程

PRODUCTION OF ACETIC ACID WITH AN INCREASED  
PRODUCTION RATE

二、中文發明摘要：

本發明關於數種用於從一氧化碳製造醋酸的製程，特別是關於數種改良製程，其中至少一反應物被饋入於一反應器再循環泵的上游及/或一泵啣循環迴路中。

三、英文發明摘要：

This invention relates to processes for producing acetic acid from carbon monoxide and, in particular, to improved processes, wherein at least one reactant is fed upstream of a reactor recycle pump and/or to a pump-around loop.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1A)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

代號	說明
100	反應區
101	一氧化碳進料流
102	反應物進料流
103	反應器
104	回收單元/反應器回收單位

代號	說明
105	流/羰化產品流
106	清除流
107	流
107'	流
108	低沸點成份
120	閃蒸塔
121	再循環泵
122	粗製產品流
123	液體再循環流
124	流/管路
125	再循環進料流

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：

優先權主張(相關申請案的交互參照)

本申請案基於 2010 年 10 月 12 日所提出申請之美國專利申請案第 12/902,661 號主張優先權，此件專利申請案之全部內容及揭露在此納入參考。

#### 【發明所屬之技術領域】

##### 發明領域

本發明關於數種用於從一氧化碳製造醋酸的製程，特別是關於數種改良製程，其中至少一反應物被饋入於一反應器再循環泵的上游及/或一泵唧循環迴路 (pump-around loop) 中。

#### 【先前技術】

##### 發明背景

一種廣為使用且成功的商業用醋酸合成製程涉及運用一氧化碳與甲醇進行催化性羰化反應。這催化反應含有銻及/或鉍，以及一鹵素促進劑，通常是碘甲烷 (methyl iodide)。這反應是藉由使一氧化碳持續地冒泡通過一溶有觸媒的液體反應媒質來進行。該反應媒質亦包含醋酸甲酯、水、碘甲烷和觸媒。習知的商業用甲醇羰化製程包括美國專利第 3,769,329 號、第 5,001,259 號、第 5,026,908 號和第 5,144,068 號中所敘述者，此等專利案之全部內容及揭露在此納入參考。另一種習用甲醇羰化製程包括 Cativa™ 製程，其被討論於 Jones, J. H. (2002), "The Cativa™ Process for the Manufacture of Acetic Acid," *Platinum Metals Review*, 44 (3): 94-105 此件文獻中，其全部內容及揭露在此納入參考。在製造醋酸時，對於系統的含量存在有幾個限制。其中一個限制在於能夠饋入反應器的反應物數量。增加進料可能需要增加泵對於進行較高處理量的能力。管線、基地和設備的重新組構，以及隨之而來的重組停工時間，使得換裝較大負載量的泵在商業上不具吸引力。再者，這些泵通常是比較昂貴的高壓泵。

因此，仍需要持續增進製造醋酸的容量。而本發明則滿足此需求。

### 【發明內容】

本發明關於用於從一氧化碳製造醋酸的製程，特別是關於數種改良製程，其中至少一反應物被饋入於一反應器再循環泵的上游及/或一泵唧循環迴路中。舉例而言，在第一實施方式中，本發明的一個製程包含下列步驟：在一個含有一反應媒質的反應器中，使一氧化碳與至少一反應物進行反應，以製造一包含醋酸的反應產品；在一閃蒸塔中，將該反應產品予以分離成為一液體再循環流以及一包含醋酸、鹵素促進劑、醋酸甲酯和水的粗製產品流；經由一或多個泵，將該液體再循環流的至少一部分導入 (introducing) 該反應器中；以及將該等反應物的一部分饋入 (feeding) 該一或多個泵中至少一者的上游；其中該液體再循環流包含該至少一反應物。在一些實施方式中，該至少一反應物的該部分被饋入該閃蒸塔的一下部。在其他實施方式中，該至少一反應物的該部分被饋入液體再循環流中。

反應媒質較佳為包含水、醋酸、醋酸甲酯、一種鹵素促進劑和觸媒。反應物較佳為選自於由甲醇、醋酸甲酯、甲酸甲酯、甲醚和其混合物所構成的群組中。

在第二實施方式中，本發明的一個製程包含下列步驟：在一個含有一反應媒質的反應器中，使一氧化碳與至少一反應物進行反應，以製造一包含醋酸的反應產品；在一閃蒸塔中，將該反應產品予以分離成為一液體再循環流以及一包含醋酸、鹵素促進劑、醋酸甲酯和水的粗製產品流；經由一或多個泵，將該液體再循環流的至少一部分導入該反應器中；以及將該至少一反應物的一部分饋入該一或多個泵中至少一者的上游；其中該液體再循環流包含該至少一反應物，其中該製程另包含在一排氣回收單元中捕集(capturing)一或多個蒸氣流；利用一包含該至少一反應物的洗滌溶劑 (scrubbing solvent) 來洗滌該一或多個蒸氣流，以製造一回收流；以及將該回收流的至少一部分饋入該一或多個泵中至少一者的上游。

在第三實施方式中，本發明的一個製程包含下列步驟：在一個含有一反應媒質的反應器中，使一氧化碳與至少一反應物進行反應，以製造一包含醋酸的反應產品；在一閃蒸塔中，將該反應產品予以分離成為一液體再循環流以及一包含醋酸、鹵素促進劑、醋酸甲酯和水的粗製產品流；經由一或多個泵，將該液體再循環流的至少一部分導入該反應器中；以及將該至少一反應物的一部分饋入該一或多個泵中至少一者的上游；其中該液體再循環流包含該至少一反應物，其中該製程另包含將該反應產品的一部分抽入 (withdrawing) 一泵唧循環迴路中；以及將該至少一反應物的另一部分饋入該泵唧循環迴路中。

在第四實施方式中，本發明的一個製程包含下列步驟：在一個含有一反應媒質的反應器中，使一氧化碳與至少一反應物進行反應，以製造一包含醋酸的反應產品；將該反應產品的一部分抽入一泵唧循環迴路中；以及將該至少一反應物的一部分饋入該泵唧循環迴路中。

在第五實施方式中，本發明的一個製程包含下列步驟：在一個含有一反應媒質的反應器中，使一氧化碳與至少一反應物進行反應，以製造一包含醋酸的反應產品；將該反應產品的一部分抽入一泵唧循環迴路

中；以及將該至少一反應物的一部分饋入該泵唧循環迴路中；其中該製程另包含在一排氣回收單元中捕集一或多個蒸氣流；利用一包含該至少一反應物的洗滌溶劑來洗滌該一或多個蒸氣流，以製造一回收流；以及將該回收流的至少一部分饋入該一或多個泵中至少一者的上游。

## 【發明說明】

### 引言

本發明廣泛地關於藉由將至少一反應物饋入一反應器再循環泵的上游及/或一泵唧循環迴路中，以製造醋酸。反應物是選自於由甲醇、醋酸甲酯、甲酸甲酯、甲醚及/或其混合物所構成的群組中。較佳為該反應物包含甲醇。一反應器再循環泵的上游是指位於使一液體再循環流返回羧化反應器的泵之前方的任何位置。應明瞭的是，一羧化系統可包含數個反應器再循環泵，且額外反應物可被饋入這些泵中任一者的上游。較佳為反應物被饋入一閃蒸塔及/或一來自於該閃蒸塔的液體再循環流。在另一實施方式中，反應物被饋入一泵唧循環迴路中。本發明的實施方式有利地容許反應物被導入於甲醇羧化製程中除了羧化反應器以外的一位置處。縱使不受特定理論所束縛，但本發明藉由增加羧化反應器內可利用反應物的含量而增進醋酸的整體產量。

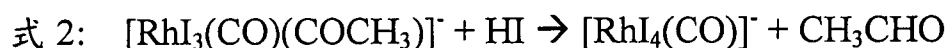
在恆定態操作條件下，能夠被饋入羧化反應器內的反應物數量會受到限制。一個潛在的限制可在於進料泵的容量。因此，雖然反應器可具有增進產量的容量，但供應足量的進料可能有困難。本發明的實施方式可藉由將反應物不經進料而導入其他的位置處，以增加被供入羧化反應器內的反應物總量。

在一實施方式中，反應物的來源可為被供入羧化反應器內的新鮮反應物。在一些實施方式中，可將額外數量的這些新鮮反應物供入於一反應器再循環泵的上游。在一些實施方式中，可將額外數量的這些新鮮反應物供入於一泵唧循環迴路。

在本發明的另一實施方式中，利用一包含至少一反應物的洗滌溶劑來洗滌一排氣流，以回收低沸點成份。這些低沸點成份搭配該洗滌溶劑

共同形成一返回流。該返回流可供用作為一反應物來源，而被饋入於一閃蒸塔、一液體再循環流及/或泵唧循環迴路中。

不受特定理論所束縛，咸信以所述方式添加該至少一反應物可減少粗製醋酸產品內的某些雜質，例如乙醛和丙酸。雜質的減少可進一步增進分離和純化的效率。咸信本發明的實施方式會增加羧化閃蒸塔內的醋酸甲酯濃度，從而藉由如下式 1 所示使碘化氫與醋酸甲酯所進行的反應偏向生成碘甲烷，而降低碘化氫的濃度。因此，如下式 2 所示，碘化氫的濃度在閃蒸塔中降低將會減少乙醛的形成。羧化系統中乙醛的降低會減少雜質的形成，例如過錳酸鹽還原性化合物 (PRC's) 和丙酸。



本發明的例示性實施方式敘述於下。為使內容清楚明白，本說明書中未述及實際實施態樣中的所有特點。當然應該理解，在研發這些實際實施方式中任一者時，必須作出許多與實施有關的特定決定，以達成研發者的特定目標，例如遵循與系統有關和與商業有關的諸多限制，而這些決定會隨著實施態樣的不同而有所變化。再者，應明瞭雖然這些努力可能是複雜且耗時的，但對於所屬技術中具有通常知識者而言，在受益於本案揭露內容後，即屬例行性作業。

舉例而言，本發明可被理解成有關於使甲醇在一均質性催化反應系統中與一氧化碳進行羧化作用，該均質性催化反應系統包含一反應溶劑、甲醇及/或其反應性衍生物、第 VIII 族觸媒、至少是有限濃度之水，以及任擇地包含有一碘鹽。

適用的第 VIII 族觸媒包括銠及/或銱觸媒。當使用銠觸媒時，可以適合的形式添加該銠觸媒，以使得銠位於觸媒溶液中而呈現為一包括  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  陰離子的習知平衡混合物。任擇地維持於本說明書所述製程的反應混合物中的碘鹽可以呈一個鹼金屬或鹼土金屬的可溶性鹽，或是一個季銨或磷鹽 (phosphonium salt)，或是其混合物的形式。在某些實施方式中，該觸媒助促進劑是碘化鋰、醋酸鋰或其混合物。該鹽類助促進劑可以呈一種將會產生碘鹽的非碘鹽形式來添加。可將該碘



鹽觸媒安定劑直接地導入反應系統中。任擇地，碘鹽可於原位 (in-situ) 產生，因為在反應系統的操作條件下，有廣泛類型的非碘鹽前驅物會與碘甲烷或氫碘酸在反應媒質中進行反應，而生成對應的助促進劑碘鹽安定劑。在一些實施方式中，液體反應媒質內的銱觸媒濃度可在 100 ppm 至 6000 ppm 的範圍內。關於銱催化作用和碘鹽生成的其他細節請參見美國專利第 5,001,259 號、第 5,026,908 號、第 5,144,068 號和第 7,005,541 號，此等專利案之全部內容在此納入參考。

當使用銱觸媒時，該銱觸媒可包含任何能夠溶解於液體反應組成物內的含銱化合物。銱觸媒可以呈溶解於液體反應組成物或是可轉化成為可溶解形式的任何適當形式，而被加入於液體反應組成物內，以供進行羧化反應。適合被添加於液體反應組成物中的含銱化合物實例包括： $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{IrI}_3$ 、 $\text{IrBr}_3$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CH}_3)\text{I}_3(\text{CO}_2)]^- \text{H}^+$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、銱金屬、 $\text{Ir}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、三(乙醯丙酮酸)銱 ( $\text{Ir}(\text{acac})_3$ )、醋酸銱、 $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ 和氯銱酸 $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$ 。通常使用不含氯離子的銱複合物作為起始材料，例如醋酸鹽、草酸鹽和乙醯醋酸鹽 (acetoacetates)。液體反應組成物中的銱觸媒濃度可在 100 至 6000 ppm 的範圍內。運用銱觸媒的甲醇羧化作用屬於習知，且被廣泛地敘述於美國專利第 5,942,460 號、第 5,932,764 號、第 5,883,295 號、第 5,877,348 號、第 5,877,347 號和第 5,696,284 號中，此等專利案之全部內容在此納入參考。

第 VIII 族金屬觸媒成份通常組合使用有一種鹵素助觸媒/促進劑。碘甲烷是作為該鹵素促進劑之較佳者。較佳為液體反應組成物內的鹵素促進劑濃度是在 1 至 50 重量%的範圍內，較佳為 2 至 30 重量%。

鹵素促進劑可以與一鹽類安定劑/助促進劑化合物相組合，該鹽類安定劑/助促進劑化合物可包括第 IA 族或第 IIA 族金屬的鹽、季銨、磷鹽，或是其混合物。尤以碘鹽或醋酸鹽為佳，例如碘化銱或醋酸銱。

其他的促進劑或助促進劑可供用作為本發明催化系統之一部分，如美國專利第 5,877,348 號中所述，此專利案之全部內容在此納入參考。適

用的促進劑是選自於鈦、鐵、鎢、鎳、鋅、鎳、銻、鎘、汞、鎳、鉑、鈳、鈦、銅、鋁、錫、銻，且更佳為選自於鈦和鐵。特定的助促進劑述於美國專利第 6,627,770 號，此專利案之全部內容在此納入參考。

促進劑可呈一有效用量，最高可達其在液體反應組成物中及/或從醋酸回收階段被再循環至羰化反應器的任何液體製程流中的溶解度限值。在使用時，該促進劑是以促進劑相對於金屬觸媒的摩爾比為 0.5:1 至 15:1 適當地存在於液體反應組成物內，較佳為 2:1 至 10:1，更佳為 2:1 至 7.5:1。適當的促進劑濃度則為 400 至 5000 ppm。

在一實施方式中，第一反應器 103 內的羰化反應溫度較佳為 150°C 至 250°C，例如 155°C 至 235°C 或是 160°C 至 220°C。該羰化反應的壓力為 10 至 200 巴 (bar)，較佳為 10 至 100 巴，且更佳為 15 至 50 巴。醋酸通常是在約 160-220°C 的溫度以及約 15 巴至約 50 巴之總壓下於一液相反應中製成。

分離系統較佳為控制在反應器內以及整個系統中之水和醋酸含量，且任擇地控制過錳酸鹽還原性化合物 (PRC's) 的移除。PRC's 可包括例如乙醛、丙酮、甲基乙基酮、丁醛、巴豆醛、2-乙基巴豆醛、2-乙基丁醛等化合物以及其醛醇縮合產物 (aldol condensation products)。

一般而言，本發明的一個羰化系統包含一反應區 100 和一純化區 (未顯示)。第 1A-3B 圖顯示一種按照本發明實施方式之製造醋酸用羰化系統的例示性反應區 100。再者，可供用於本發明實施方式的其他羰化系統包括敘述於美國專利第 7,223,886 號、第 7,005,541 號、第 6,665,078 號、第 6,339,171 號、第 5,731,252 號、第 5,144,068 號、第 5,026,908 號、第 5,001,259 號、第 4,994,608 號中，以及美國專利公開案第 2008/0287706 號、第 2008/0293966 號、第 2009/0107833 號、第 2009/0270651 中所敘述者，此等專利案之全部內容和揭露在此納入參考。應明瞭的是，所示反應區 100 是例示性的，在本發明的範疇內可以使用其他的構件。

請參見第 1A 圖和第 2A 圖，反應區 100 包含一氧化碳進料流 101、反應物進料流 102、反應器 103、反應器回收單元 104、閃蒸塔 120 和反應器再循環泵 121。在第 1B、2B 和 3B 圖中，除了反應區 100 以外，

羧化系統亦包含排氣回收單元 130、排氣流進料 131 和洗滌溶劑進料 132。在第 3A 圖和第 3B 圖中，反應區 100 另包含泵唧循環迴路 140。一氧化碳和至少一反應物是分別藉由進料流 101 和 102 而被持續地饋入反應器 103 中。反應物進料流 102 可經由一或多個高壓泵（未顯示）進行供應。在一些實施方式中，高壓泵是在一相較於反應器 103 內之運作壓力更高的排送壓力下進行運作。在一些實施方式中，高壓泵是在 10 至 60 巴（計示壓力），且較佳為 15 至 55 巴（計示壓力）的排送壓力下運作。反應物進料流 102 可將至少一反應物供應至反應器 103，該至少一反應物選自於由甲醇、醋酸甲酯、甲酸甲酯、甲醚、及/或其混合物所構成的群組中。在較佳的實施方式中，反應物進料流 102 可供應甲醇和醋酸甲酯。任擇地，反應物進料流 102 可連接至一或多個容槽（未顯示），這些容槽儲存新的反應物，以供羧化製程之用。此外，雖然沒有顯示，但可以設有一碘甲烷儲槽及/或觸媒容槽，其被連接至反應器 103，以供應維持反應條件所需要的新鮮碘甲烷和觸媒。

一或多個再循環進料流 125，較佳為來自於反應區 101 再循環進料流 125，可以被饋入反應器 103 中。雖然以流 125 來顯示一個再循環進料流，但可以有數個流分別地饋入於反應器 103 中。在其他實施方式中，來自於純化區（未顯示）的一或多個再循環進料流也可以饋入反應器 103 中。該再循環進料流可包含反應媒質的成份，以及殘餘及/或被夾帶的觸媒和醋酸。任擇地，可以具有至少一新鮮水流（未顯示），其被饋入反應器 103 中。

在一較佳實施方式中，反應器 103 是一個液相羧化反應器。反應器 103 較佳為一個攪拌槽，或是設有或不設有攪拌器的鼓泡塔型反應槽，其中反應液體或淤漿內容物被維持在且較佳為被自動地維持在一預定位準。這個預定位準較佳為在正常運作期間可維持於實質恆定。來自於進料流 102 的新甲醇、一氧化碳進料流 101 和再循環流 125，搭配任擇的碘甲烷流、觸媒流及/或水流，可依需要而被持續地導入反應器 103 中，以在反應媒質中維持一至少為 0.1 重量%至 14 重量%的水濃度。在一典型的羧化製程中，一氧化碳被持續地導入羧化反應器中，較佳為被導入於供攪拌內容物的攪拌器下方。該氣態進料較佳為被此一攪

拌裝置完全地分散於反應液體內。由反應器 103 排出一個氣態清除流 106，以避免氣體副產物的累積 (buildup)，並在一給定的反應器總壓下維持設定的一氧化碳分壓。反應器的溫度可受到控制，且該一氧化碳進料是在足可維持所希望的反應器總壓的速率下被導入。可以在回收單元 104 中，利用醋酸及/或甲醇將氣態清除流 106 加以洗滌，以回收低沸點成份。氣態清除流 106 可經冷凝並饋入一回收單元 104 中，而回收單元 104 使低沸點成份 108 返回反應器 103 的頂部。低沸點成份 108 可包含醋酸甲酯及/或碘甲烷。位於氣態清除流 106 內的一氧化碳可被清除於流 107 中，或是經由流 107' 而饋入於閃蒸塔 120 的基部，以增進銻的安定性。

羧化產品是在一足以於羧化反應器 103 中維持恆定位準的速率下由羧化反應器 103 中抽取出，並經由流 105 供入閃蒸塔 120 中。在閃蒸塔 120 中，羧化產品於施加或不施加額外熱能下，在一閃蒸分離步驟中進行分離，以獲得一包含醋酸的粗製產品流 122 和一液體再循環流 123。液體再循環流 123 包含一含觸媒溶液，其較佳為運用反應器再循環泵 121 經由流 125 被再循環至反應器。在一些實施方式中，反應器再循環泵 121 是在一相較於反應器 103 內之運作壓力更高的排送壓力下進行運作。在一些實施方式中，反應器再循環泵 121 是在 10 至 60 巴 (計示壓力)，且較佳為 15 至 55 巴 (計示壓力) 的排送壓力下運作。如前所述，該含觸媒溶液主要含有醋酸、銻觸媒和碘鹽，以及較少量的醋酸甲酯、碘甲烷和水。粗製產品流 122 包含醋酸、碘甲烷、醋酸甲酯、水、甲醇和 PRC's。來自於閃蒸塔 120 的粗製產品流 122 被導入一純化區 (未顯示) 中，以進行進一步的分離和純化。

本發明所使用的純化區 (未顯示) 可包含一輕餾份蒸餾塔、一乾燥塔、一或多個用以移除 PRC's 的蒸餾塔、保護床、排氣洗滌器/吸收器及/或重餾份蒸餾塔。PRC 移除蒸餾塔敘述於美國專利第 6,143,930 號、第 6,339,171 號和第 7,223,886 號，以及美國專利公開案第 2005/0197513 號、第 2006/0247466 號和第 2006/0293537 號中，此等專利案之全部內容和揭露在此納入參考。保護床敘述於美國專利第 4,615,806 號、第 4,894,477 號和第 6,225,498 號中，此等專利案之全部內容和揭露在此

納入參考。

在一實施方式中，反應物可以從一新鮮來源進行饋送，例如從羰化反應器的進料來源。在第 1A 圖中，來自於反應物進料流 102 的新鮮反應物是經由管路 124 饋入閃蒸塔 120。在任擇的實施方式中，流 124 可來自於一與反應器 103 之進料流 102 分開的反應物來源。在一實施方式中，反應物的一部分是經由流 124 而饋入於閃蒸塔 120 的下部。較佳為流 124 被冷卻至一低於  $60^{\circ}\text{C}$  的溫度，例如低於  $40^{\circ}\text{C}$  或低於  $30^{\circ}\text{C}$  的溫度。冷卻流 124 可藉由略微淨冷卻整個液體再循環流 123，且增進泵吸的可用淨正吸入壓頭 (the net positive suction head available, NPSHa)，而有利地增加通過反應器再循環泵 121 的流速。

在一些實施方式中，流 124 是在相較於羰化產品流 105 進入閃蒸塔之位置處更低的位點被饋入閃蒸塔 120。較佳為流 124 類似於來自回收單元 104 的管路 107'，是在一相較於閃蒸塔 120 內所含液體之表面更低的位點處進入閃蒸塔 120。此可容許流 124 的內容物與在流 123 內的再循環液體絕熱性地相混合，而不會被攜入送至純化區的蒸氣粗製產品流 122 中。所得到的流在閃蒸塔 120 中相併合，經由流 123 導入反應器再循環泵 121，再經由再循環流 125 導回反應器 103。

就重量百分比而言，反應物被添加於閃蒸塔 120 之基部區域的數量(速率)可為排出閃蒸塔 120 基部之液體總流速的 0.01 重量%至 20 重量%，且更佳為 0.5 重量%至 8 重量%。就被饋入於反應區 100 的反應物來說，被饋入於閃蒸塔 120 中的反應物重量百分比可為被饋入於反應區 100 中之反應物總量的 0.1%至 50%，且更佳為 0.1%至 25%。

如第 2A 圖所示，新纖反應物亦可經由管路 124 饋入液體再循環流 123。較佳為流 124 是在一位於反應器再循環泵 121 上游的位點處被饋入於液體再循環流 123。所得到的流經由再循環流 125 被饋回反應器 103。較佳為當新鮮反應物是經由管路 124 進行添加時，該新鮮反應物是被加入於液體再循環流 123 中。較佳為該新鮮反應物是在反應器再循環泵 121 的上游處被加入於液體再循環流 123 中。就重量百分比而言，被添加於液體再循環流 123 中的反應物數量可為液體再循環流 123 總重量的 0.1 重量%至 20 重量%，且更佳為 1 重量%至 10 重量%。

就被饋入於反應區 100 的反應物來說，被饋入於液體再循環管路 123 中的反應物重量百分比可為被饋入於反應區 100 中之反應物總量的 0.1% 至 50%，且更佳為 0.1% 至 25%。

雖然第 2A 圖中顯示一個液體再循環流 123 和反應器再循環泵 121，但是在一些實施方式中可以有數個液體再循環流及/或數個泵 121。舉例而言，液體再循環流的一部分可經過分離並經由二次高總動壓頭（secondary high total dynamic head, “TDH”）泵而返回反應器。反應物可饋入於該液體再循環流的另一分離部分。

在另一實施方式中，新鮮反應物亦可饋入於泵唧循環迴路 140，如第 3A 圖所示。流 105 的一部分被導入泵 141，其中使該部分返回反應器 103。泵唧循環迴路 140 亦可包含一或多個熱交換器。在一實施方式中，泵唧循環迴路可以控制放熱性羰化反應的熱。在第 3A 圖中，流經管路 124 的新鮮反應物可加入於泵唧循環迴路 140 的任一部分，但較佳為加入泵 141 的下游，以避免反應物，特別是甲醇，因泵唧循環迴路 140 的泵吸而閃蒸。泵 141 可為一低總動壓頭泵。在其他實施方式中，泵唧循環迴路可連接至反應器 103，如美國專利第 7,465,823 號中所述，此等專利案被完整地納入於此作為參考。雖不受特定理論所束縛，但將反應物導入泵唧循環迴路 140 會增加其與一氧化碳在迴路內的反應活動，從而增加泵唧循環迴路內能夠經由一熱交換器（未顯示）來進行回收並導入的能量醋酸製程及/或其他製程內之其他位置的能量。

就重量百分比來而言，被饋入於泵唧循環迴路 140 中的反應物數量可為泵唧循環迴路 140 之總重量的 0.05% 至 5 重量%，且更佳為 0.5% 至 2%。就被饋入於反應區 100 的反應物來說，被饋入於泵唧循環迴路 140 中的反應物重量百分比可為被饋入於反應區 100 中之反應物總量的 0.1% 至 25%，且更佳為 0.5% 至 20%。

在其他實施方式中，反應物可以呈一經加工處理之流的形式而被饋送，例如一來自於排氣洗滌器/吸收器的回收流。請參照第 1B、2B 和 3B 圖，其顯示一蒸氣流 131，蒸氣流 131 被排氣回收單元 130 所捕集，而產生一回收流 134 和一氣態清除流 133。一洗滌溶劑經由流 132 而

被饋入排氣回收單元 130 中。在一實施方式中，該洗滌溶劑包含至少一選自於由甲醇、醋酸甲酯、甲酸甲酯、甲醚及/或其混合物所構成的群組中之反應物。在一實施方式中，該洗滌溶劑是從被饋入於反應器 103 的新鮮反應物中取得。回收流 134 包含一洗滌溶劑和低沸點成份，例如碘甲烷。在第 1B 圖中，回收流 134 是如先前於第 1A 圖所示被饋入於閃蒸塔 120 中。如第 2B 圖所示，回收流也可以被饋入於液體再循環流 123，此類似於第 2A 圖。另外，如第 3B 圖所示，回收流也可以被饋入於泵唧循環迴路 140，此類似於第 3A 圖。

當然，應明瞭新鮮反應物以及位於回收流中的反應物可以一起被饋入反應器再循環泵 121 的上游及/或泵唧循環迴路中。舉例而言，包含甲醇的新鮮反應物可以被饋入閃蒸塔中，如第 1A 圖所示，以及與一包含甲醇的回收流相併合，而饋入液體再循環流中，如第 2B 圖所示。雖然僅顯示出一個蒸氣流 131，但本發明的製程可包含一或多個蒸氣流。該一或多個蒸氣流 131 可從系統中任何位置取得，包括但不限於反應區 100 或純化區。在純化區中有數個位置會產生一可供洗滌的蒸氣流。這些位置包括輕餾份蒸餾塔、PRC 移除系統、重餾份蒸餾塔和乾燥塔，以及傾析器、塔頂接收器和儲槽。

在一些實施方式中，洗滌溶劑先被冷卻至一低於 25°C 的溫度，且較佳低於 20°C，再饋入排氣回收單元 130 中。回收流 134 較佳為具有一低於 40°C 的溫度，例如低於 30°C 或低於 25°C 的溫度。雖不受特定理論所束縛，但是，將至少一反應物以一低於 40°C 的溫度饋入閃蒸塔液體再循環流，有助於使目的流之溶液中所存在的觸媒安定化。在一實施方式中，回收流 134 被加入反應器再循環泵 121 的上游，以冷卻液體再循環流 123。

本項技術中具有通常知識者在受益於本案揭露內容後，即可以設計並操作本說明書中所述蒸餾塔，而達成本發明所企求的結果。雖然這些努力可能是複雜且耗時的，但對於所屬技術中具有通常知識者而言，在受益於本案揭露內容後，即屬例行性作業。因此，本發明的實施並不必然囿限於特定蒸餾塔的特定特點或是彼等的操作特徵，例如階級總數、進料點、回流比、進料溫度、回流溫度、蒸餾塔溫度曲線等。

雖然本發明已詳細描述，但在本發明精義和範圍內之各種修改對此領域之熟悉技藝者而言係屬顯見。以上討論相關的知識和技術文獻的背景及詳細說明，其中揭露均可在此納入參考。此外，還應該認識到本發明層面和各實施方式的部分和以下各種特色和/或所附申請專利範圍，是可以合併或互換全部或部分。在前面各種實施方式的描述中，提到的另一種實施方式可以適當結合其他實施方式，對此領域之熟悉技藝者將能理解。再者，那些知悉普通的技術文獻者都明白前面描述只是舉例說明，不是為了限制本發明保護範圍。

### 【圖式簡單說明】

以下參考各種圖式搭配本發明各實施方式的詳細敘述以更完整地了解本發明，其中相同之數字係指類似的元件。

第 1A 圖顯示一例示性流程，其中至少一反應物被饋入一閃蒸塔中。

第 1B 圖顯示一例示性流程，其中一包含至少一反應物的回收流被饋入一閃蒸塔中。

第 2A 圖顯示一例示性流程，其中至少一反應物被饋入一液體再循環流中。

第 2B 圖顯示一例示性流程，其中一包含至少一反應物的回收流被饋入一液體再循環流中。

第 3A 圖顯示一例示性流程，其中至少一反應物被饋入一泵唧循環迴路中。

第 3B 圖顯示一例示性流程，其中一包含至少一反應物的回收流被饋入一泵唧循環迴路中。

### 【主要元件符號說明】

代號	說明
100	反應區
101	一氧化碳進料流
102	反應物進料流



代號	說明
103	反應器
104	回收單元
105	流/羰化產品流
106	清除流
107	流
107'	流
108	低沸點成份
120	閃蒸塔
121	再循環泵
122	粗製產品流
123	液體再循環流
124	流/管路
125	再循環進料流
130	排氣回收單元
131	排氣流進料/蒸氣流
132	洗滌溶劑進料/流
133	清除流
134	回收流
140	泵唧循環迴路
141	泵

## 七、申請專利範圍：

1. 一種用於製造醋酸的製程，其包含下列步驟：

在含有一反應媒質的反應器中，使一氧化碳與至少一反應物進行反應，以製造一包含醋酸的反應產品，其中該反應媒質包含水、醋酸、醋酸甲酯、一種鹵素促進劑和一觸媒；

在一閃蒸塔中，將該反應產品予以分離成為一液體再循環流以及一包含醋酸、該鹵素促進劑、醋酸甲酯和水的粗製產品流；

經由一或多個泵，將該液體再循環流的至少一部分導入該反應器中；以及

將該至少一反應物的一部分饋入該一或多個泵中至少一者的上游；其中該液體再循環流包含該至少一反應物，

其中該至少一反應物是選自於由甲醇、醋酸甲酯、甲酸甲酯、甲醚和其混合物所構成的群組中。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該至少一反應物的該部分被饋入該閃蒸塔的一下部。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之製程，其中該閃蒸塔的該下部低於該反應產品被饋入該閃蒸塔處。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該至少一反應物的該部分被饋入該液體再循環流中。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該至少一反應物被饋入該泵之上游的該部分為被饋入該反應器中之該至少一反應物的 0.1 重量%至 50 重量%。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其另包含先將該至少一反應物的該部分冷卻至一為 10°C 至 30°C 的溫度，再饋入該一或多個泵中至少一者的上游。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該至少一反應物為甲醇。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該製程另包含：
 

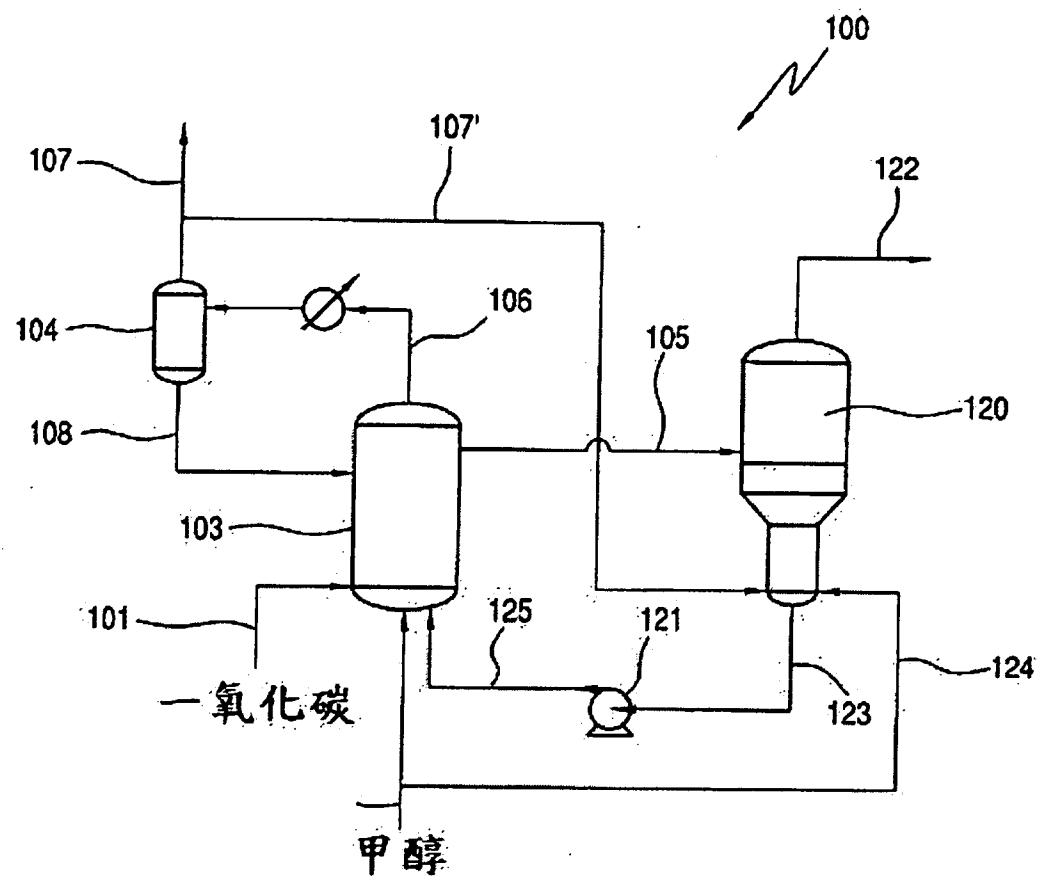
在一排氣回收單元中捕集一或多個蒸氣流；

利用一包含該至少一反應物的洗滌溶劑來洗滌該一或多個蒸氣流，以製造一回收流；以及

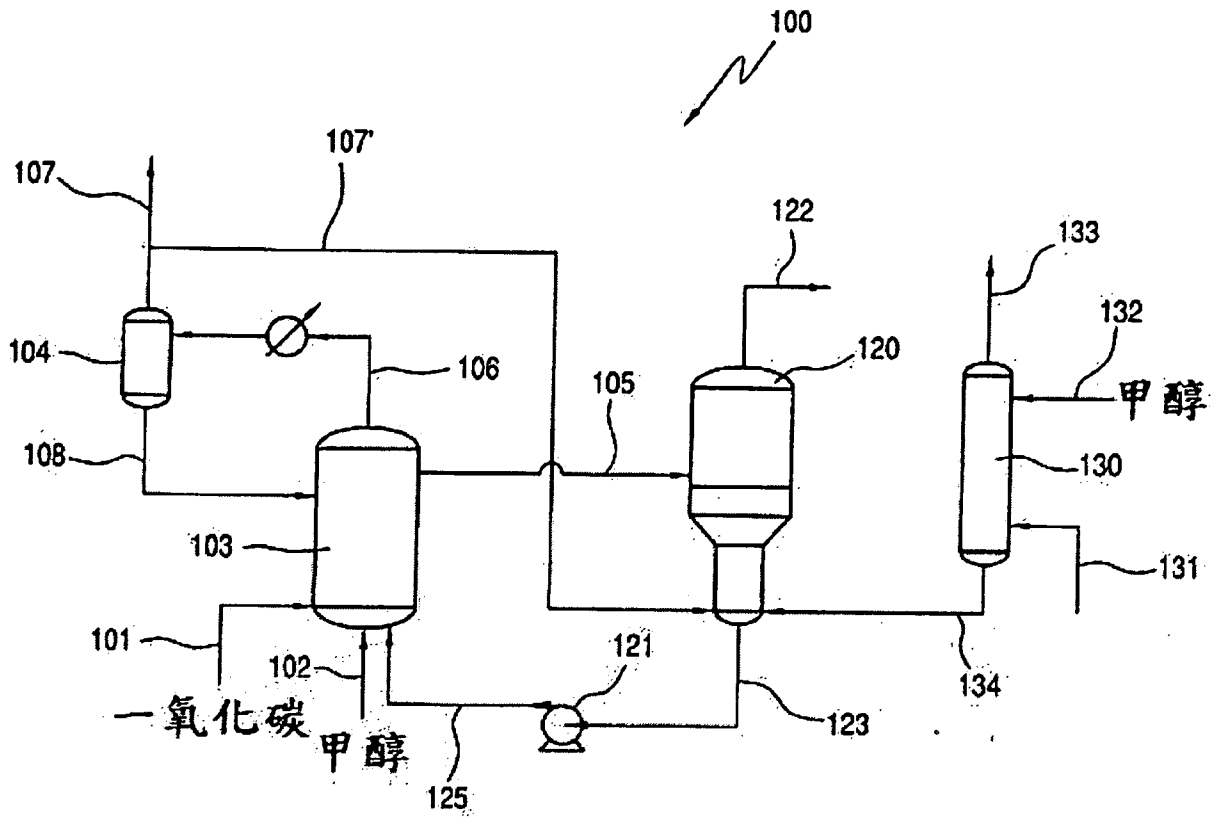
將該回收流的至少一部分饋入該一或多個泵中至少一者的上游。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其另包含：  
將該反應產品的一部分抽入一泵唧循環迴路中；以及  
將該至少一反應物的另一部分饋入該泵唧循環迴路中。
10. 一種用於製造醋酸的製程，其包含下列步驟：  
在含有一反應媒質的反應器中，使一氧化碳與至少一反應物進行反應，以製造一包含醋酸的反應產品，其中該反應媒質包含水、醋酸、醋酸甲酯、一種鹵素促進劑和一觸媒；  
將該反應產品的一部分抽入一泵唧循環迴路中；以及  
將該至少一反應物的一部分饋入該泵唧循環迴路中。
11. 如申請專利範圍第 10 項所述之製程，其中該至少一反應物被饋入該泵唧循環迴路的該部分為被饋入該反應器中之該至少一反應物的 0.5 重量%至 20 重量%。
12. 如申請專利範圍第 10 項所述之製程，其中該至少一反應物為甲醇。
13. 如申請專利範圍第 10 項所述之製程，其中該製程另包含：  
在一排氣回收單元中捕集一或多個蒸氣流；  
利用一包含該至少一反應物的洗滌溶劑來洗滌該一或多個蒸氣流，以製造一回收流；以及  
將該回收流的至少一部分饋入該一或多個泵中至少一者的上游。

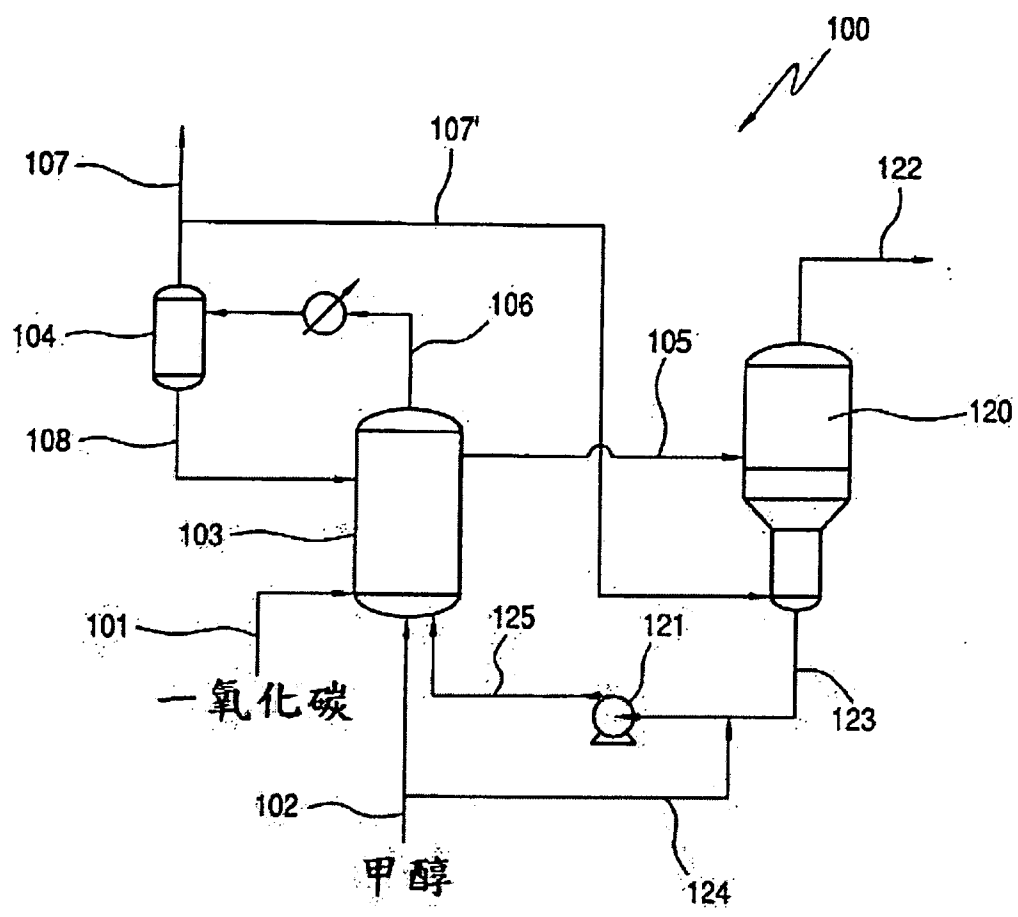
八、圖式：



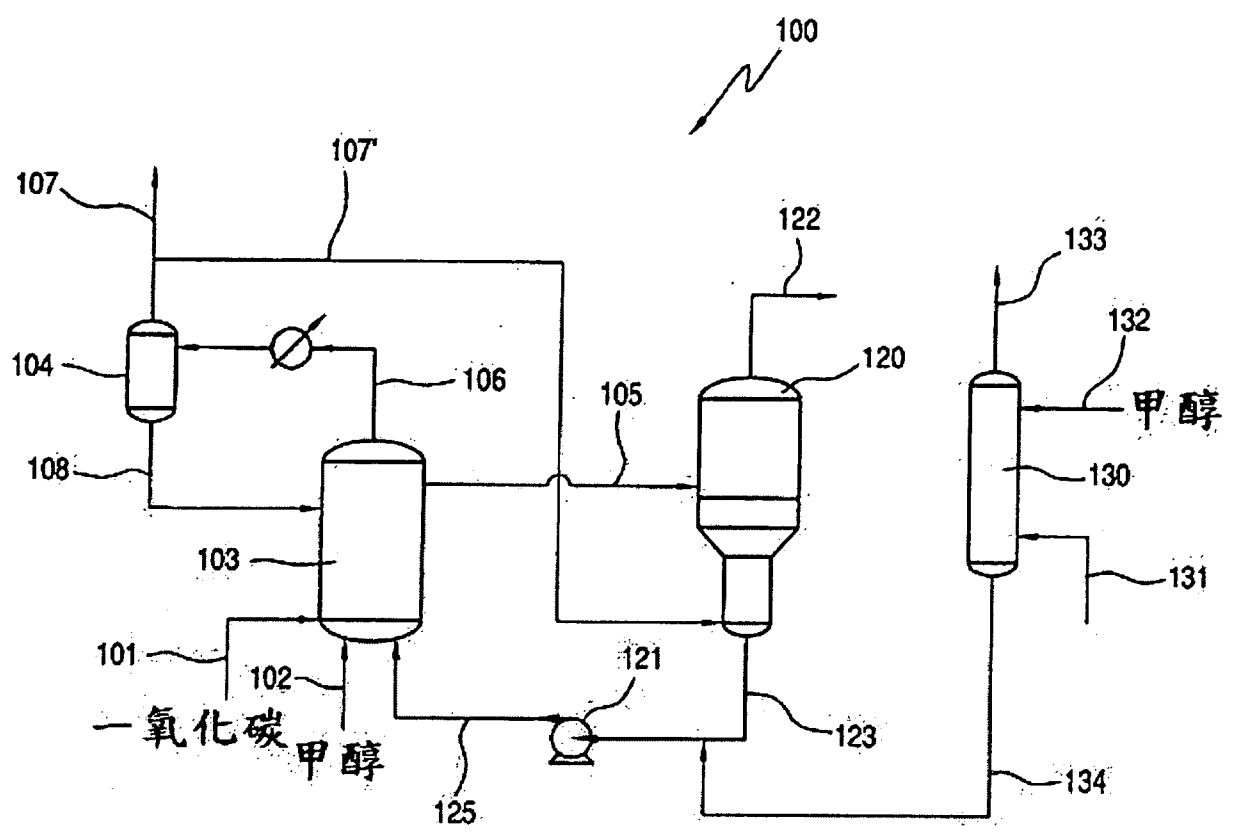
第 1A 圖



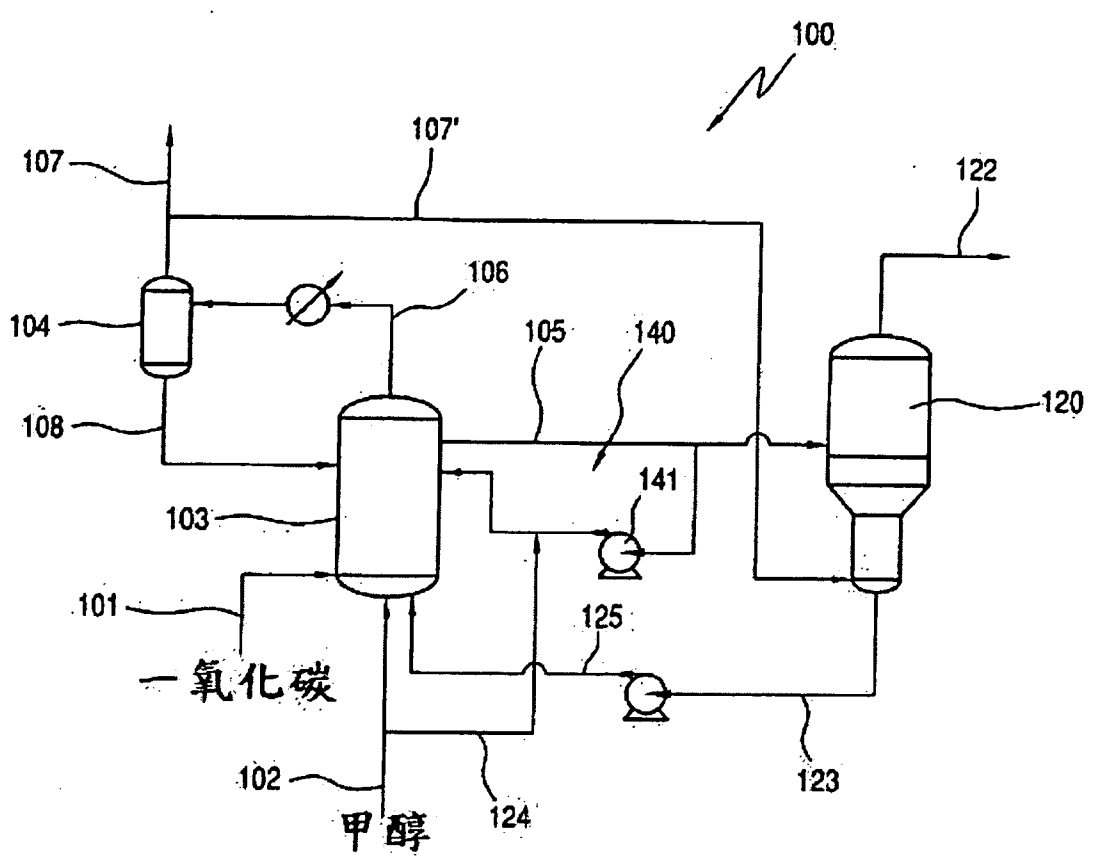
第 1B 圖



第 2A 圖

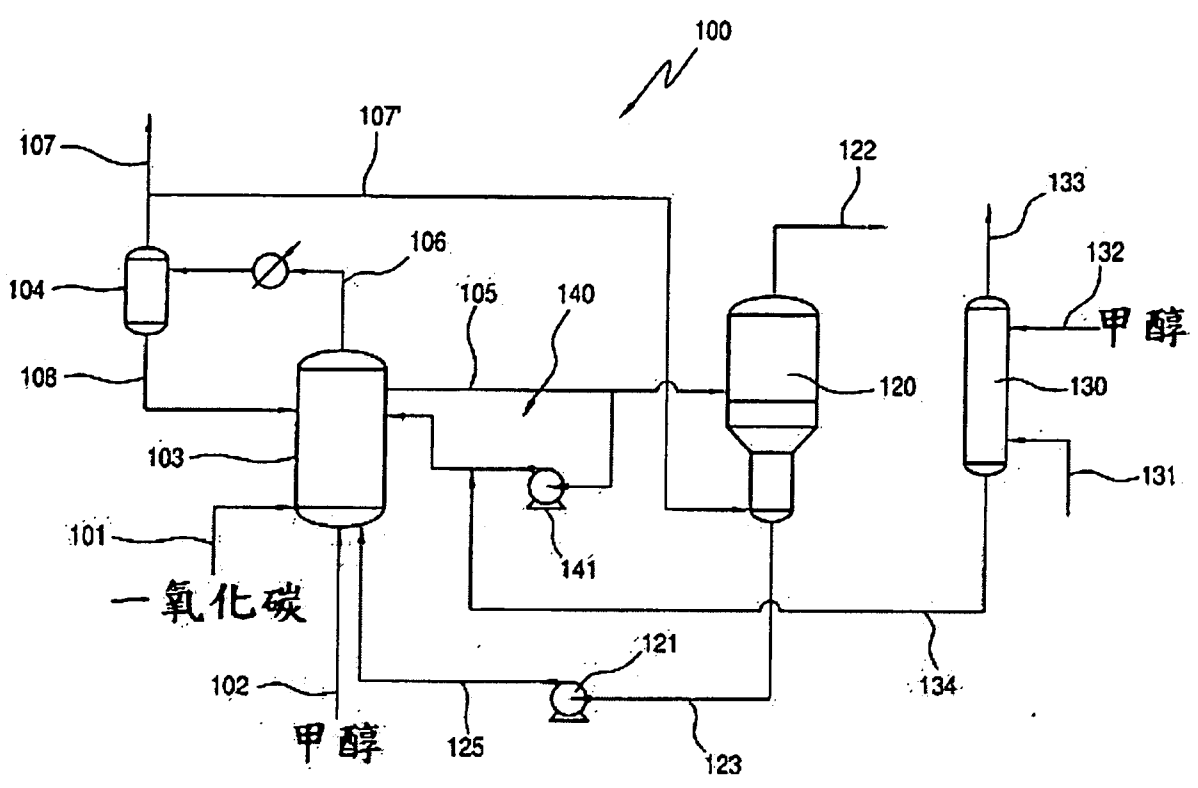


第 2B 圖



第 3A 圖





第 3B 圖