



(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 I577657 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：100141351

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 11 日

(51)Int. Cl. : C07C51/087 (2006.01)

C07C51/44 (2006.01)

C07C53/08 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/12 美國

61/413,234

2010/12/30 美國

12/982,150

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

美國

(72)發明人：貝倫 傑瑞 艾倫 BARRON, JERRY ALLAN (US)；厄爾斯 布蘭登 泰勒 EARLS,

BRANDON TYLER (US)；費勒斯 卡爾 富蘭克林 FILLERS, CARL FRANKLIN

(US)；克萊 羅伯 史特林 KLINE, ROBERT STERLING (US)；威爾曼 葛瑞格

里 艾伯特 二世 WELLMAN, GREGORY ABBOTT, JR. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 1538946A

DE 2423079A1

審查人員：官速貞

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

酸溶液之純化方法

PROCESSES FOR PURIFICATION OF ACID SOLUTIONS

(57)摘要

本發明提供用於純化含有羧酸及羧酸酐之物流之方法，其不使用蒸餾塔所需量之高成本、耐腐蝕合金。本發明提供藉由使含有羧酸及羧酸酐之物流與化學計量過量之水及視需要添加之水解觸媒組合來使該等物流經受水解過程的方法。隨後，分離該所得水解物流，以產生含有羧酸及水之物流及包括羧酸之羧酸產物物流。

The invention provides processes for purification of streams containing carboxylic acids and carboxylic acid anhydrides without using the amount of high-cost, corrosion resistant alloy required for a distillation column. The invention provides methods in which streams containing carboxylic acids and carboxylic acid anhydrides are subjected to a hydrolysis process by combining them with a stoichiometric excess of water and optionally an added hydrolysis catalyst. The resulting hydrolyzed stream is subsequently separated to produce a stream containing carboxylic acid and water and a carboxylic acid product stream comprising carboxylic acid.

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：(00141351)

※申請日：(02.11.11)

※IPC 分類：C07C 51/87

(2006.01)

(2006.01)

51/44

53/8

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

酸溶液之純化方法

PROCESSES FOR PURIFICATION OF ACID SOLUTIONS

二、中文發明摘要：

本發明提供用於純化含有羧酸及羧酸酐之物流之方法，其不使用蒸餾塔所需量之高成本、耐腐蝕合金。本發明提供藉由使含有羧酸及羧酸酐之物流與化學計量過量之水及視需要添加之水解觸媒組合來使該等物流經受水解過程的方法。隨後，分離該所得水解物流，以產生含有羧酸及水之物流及包括羧酸之羧酸產物物流。

三、英文發明摘要：

The invention provides processes for purification of streams containing carboxylic acids and carboxylic acid anhydrides without using the amount of high-cost, corrosion resistant alloy required for a distillation column. The invention provides methods in which streams containing carboxylic acids and carboxylic acid anhydrides are subjected to a hydrolysis process by combining them with a stoichiometric excess of water and optionally an added hydrolysis catalyst. The resulting hydrolyzed stream is subsequently separated to produce a stream containing carboxylic acid and water and a carboxylic acid product stream comprising carboxylic acid.

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：

【先前技術】

羧酸及其酐在化學工業中廣泛產生並使用。含有羧酸及其相應羧酸酐之混合物之物流較為常見。羧酸酐用於許多導致形成羧酸之酯化過程，故許多酯化過程產生含有小濃度之羧酸相應酐之羧酸溶液。另外，許多產生羧酸酐之製造過程導致該等物流。一些實例包含與以下過程相關之產物精製活動：乙酸甲酯、二甲醚或二者(無論單獨還是與甲醇一起)之羧基化之過程、以及涉及乙酸甲酯或二甲醚之羧基化及一些或所有所得乙酸酐與甲醇之後續反應之過程。

由於藉助蒸餾獲得純物質較為困難且費用高，且由於有出版物表明一些酐存於其相應羧酸中之稀混合物明顯比純羧酸或於酸中含有較高濃度之羧酸酐之溶液更具腐蝕性，因此含有其相應酸酐之羧酸溶液的純化頗具挑戰性。因此，設計分離設備(例如蒸餾塔)以分餾該等產物者將傾向於選擇專用、耐腐蝕合金來解決具有較具腐蝕性組合物之蒸餾混合物的問題。然而，由於該等合金之成本，此一塔將涉及顯著較高之成本。

另外，一些羧酸之銷售規格要求羧酸稍微含水，即，水將係羧酸中所存在之最高濃度雜質。羧酸及相應羧酸酐之混合物之習用蒸餾將導致無水而非含水之餾出物產物，此乃因所存在之最高濃度雜質將係羧酸酐而非水。因此，將該等物流自無水轉化成含水將係有利的。

因此，將期望研發不使用蒸餾塔、膜或其他產生實質上純羧酸之設備密集分離過程所需量之高成本、耐腐蝕合金而純化含有羧酸及羧酸酐之物流之替代方法。提供產生含水羧酸產物之方法亦將係有利的。

【發明內容】

本發明提供用於純化含有羧酸及羧酸酐之物流之方法，而不使用蒸餾塔或其他設備密集分離過程所需量之高成本、耐腐蝕合金。本發明提供方法，其中藉由使含有羧酸及羧酸酐之物流與化學計量過量之水及視需要添加之水解觸媒組合來使該等物流經受水解過程。隨後，分離所得水解物流，以產生含有羧酸及水之分離物流及含有羧酸之羧酸產物物流。

在一些實施例中，該方法進一步包含使含有羧酸及水之物流再循環至水解區。若分離係蒸餾過程，則(例如)此物流可係蒸餾塔頂餾出物或側餾分。此提供使分離物流中所含之羧酸返回至過程及更有效地使用水之額外益處。若(例如)藉助冷凝步驟冷卻再循環物流，則將冷卻之再循環物質引入水解區亦提供熱壓載(thermal ballast)，此乃因將額外質量引入水解區中緩和因放熱水解反應賦予過程之溫度上升。此溫度上升之緩和可為某些水解觸媒提供較長之觸媒壽命。

在一些實施例中，該過程包含冷卻過程，其中將冷卻施加至水解區自身、一或多種至水解區之進料、或二者。此冷卻過程意欲部分抵消羧酸酐水解反應之放熱特性及維持

足夠低之溫度用於觸媒保護或抑制蒸發之期望。

【實施方式】

本發明提供用於純化亦含有至少一個羧酸酐之羧酸物流之方法。本發明提供方法，其中藉由使含有羧酸及羧酸酐之物流與化學計量過量之水及視需要添加之水解觸媒組合來使該等物流經受水解過程。隨後，分離所得水解物流以產生含有羧酸及水之分離物流及含有羧酸之產物物流。產物物流亦可含有低濃度之水，從而產生含水產物物流。此分離步驟允許使產物物流中之過量水降低。該方法亦允許將無水羧酸物流(其中酐係具有最高濃度或最高濃度中之一者之雜質)轉化成含水物流(其中水係具有最高濃度或最高濃度中之一者之雜質)。水解過程之使用亦降低在蒸餾或其他分離設備中使用較高成本之耐腐蝕合金之需要。水解後分離過程之使用允許將過量水自乙酸產物物流分離。藉由在水解後提供移除過量水之機會，該方法允許水解過程以一寬系列水對酐之化學計量過量程度來操作，從而在關於水至水解過程之進給速率方面降低對費用高且難以控制之系統的需求。

在一些實施例中，該方法進一步包含將分離物流再循環至水解區。此提供使分離物流中所含之羧酸返回至過程及更有效地使用水之額外益處。在一些實施例中，鑒於下文所解釋之原因，經由富含酸之分離產物再使用此水產生增強過程品質控制效力之可能性。若(例如)藉助蒸氣物流之冷凝來冷卻分離物流，則引入再循環物質亦在水解區中提

供大量冷卻物質以抵消由放熱水解過程所生成之熱。

除非另外明確說明，否則本說明書通篇所用之百分比濃度係基於組合物之總重量。

含有羧酸及羧酸酐之物流

進給至水解過程之物流含有羧酸及該羧酸之酐。物流含有超過0%之羧酸但含有小於100%之羧酸。在一些實施例中，羧酸與羧酸酐之比率為至少80:10，但小於100%羧酸。物流亦可含有其他組份，例如來自源過程(source process)可能與水反應或可能不與水反應之雜質。

水解進料物流亦可選自具有各種羧酸濃度範圍下限之物流，包含大於0%、至少5%、至少10%、至少25%、至少40%、至少60%、至少85%、至少90%、至少92.5%、至少95%或至少97.5%，但在所有情形中均小於100%。前述羧酸濃度範圍中任一者之上限亦可係各種數量，包含75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%、98%、99%或99.5%。因此，可將各種濃度範圍進給至過程，例如介於80%與99.5%之間、介於80%與85%之間、介於80%與95%之間、介於85%與96%之間、介於92.5%與95%之間、介於95%與99%之間、介於90%與96%之間、介於92.5%與96%之間、介於92.5%與95%之間、介於92.5%與97%之間、介於90%與95%之間、介於90%與99%之間等。

物流進一步含有羧酸之酐。酐以至少0.01%之濃度存在。在一些實施例中，羧酸及羧酸酐佔總組合物之100%。在一些實施例中，其他組份佔總組合物之至少

1%。視其來源而定，物流可具有各種範圍之羧酸與羧酸酐之份數比率。一些實例包含0.5:99.5至99.5:0.5、10:90至95:5、25:75至50:50、5:95至50:50、25:75至75:25、40:60至60:40、60:40至99.5:0.5、70:30至99.5:0.5、80:20至90:10、80:20至99.5:0.5、75:25至95:5、75:25至85:15、85:15至95:5、90:10至95:5、90:10至97:3、大於90%、大於95%、大於97%、大於80%等。其他組份可存在於至水解過程之進料中，且種類及數量當然將取決於物流之來源。可存在之組份之一些實例包含丙酮、乙酸甲酯、其他羧酸、其他酐、二乙酸亞乙酯、碘、含碘化合物及其他源於過程之雜質(例如在纖維素或木材之乙醯化期間提取之化合物)。在一些實施例中，除羧酸及羧酸酐以外之組份之總量不大於0.1%。在一些實施例中，除羧酸及羧酸酐以外之組份之總量小於1%。

如本說明書通篇所用，進給至水解過程之「物流」係指進給至水解過程之物質之總量，不包括來自分離過程及任何水來源之任何再循環物流(若存在)。因此，在存在兩種或更多種進給至水解過程之物流之實施例中(無論係藉由先將各物流組合還是藉由將其同時進給至進行水解之設備)，以上酸與酐之百分比係指彼等物流中物質總量之百分比(同樣，不包括來自下游分離過程及水進料之任何再循環物流)。例如，在一些實施例中，進給至水解區之物流包含含有至少90%羧酸之物流及含有至少90%羧酸酐之另一物流。該多個物流可在該等溶液中之至少一者與化學

計量過量之水及視需要再循環物流組合之前、與其同時或在其之後組合。

在一些實施例中，羧酸選自甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、異丁酸及前述中之一或多者之組合。在一些實施例中，羧酸係乙酸。羧酸酐係與組合物中之羧酸相對應之酐。本申請案通篇所用之「羧酸之酐」或與羧酸相關之「相應酐」係指以下事實：酐係兩個醯基係將衍生自所提及羧酸之相同醯基的對稱酸酐。因此，乙酸之「相應酐」係乙酐。然而，上述並不排除本發明對含有一種以上類型之羧酸、一種以上類型之羧酸酐或兩者之混合物之適用性。另外，本發明並不限於僅含有對稱酸酐之物流，且除相應酐以外進料物流亦可含有一或多種不對稱或「混合」酸酐。

進給至水解過程之物流可源自任何來源或來源之組合，包含各種過程(例如製造或純化過程)中之任一者。該等製造過程之一些實例包含用於製造乙酐或乙酸與乙酐之摻合物之過程、酯化過程、及使羧酸酐與不同羧酸反應以產生含有不同羧酸之酐之組合物的取代反應過程(例如，使乙酐與丙酸或丁酸反應以產生乙酸及丙酐或丁酐)。酐(或酐/酸)製造過程之一些實例包含以下過程：藉助乙酸甲酯、二甲醚或二者之羰基化製造乙酐(有或沒有使一些或所有所得乙酐與甲醇反應或藉助甲醇之同時羰基化共同產生乙酸之後續過程)。酯化過程之一些實例包含纖維素或木材之乙醯化或酯化、及在食品、香水或醫藥製造(例如，乙醯水楊酸、乙醯胺基酚、蔗糖素、阿司巴甜(aspartame)等)

中所用之乙醯化或其他酯化過程。純化過程之一些實例包含部分地分餾羧酸及相應羧酸酐之分離過程。例如，物流可包含來自蒸餾過程之塔頂餾出物或側餾分，該蒸餾過程部分地分餾羧酸及羧酸酐，但避免產生含有不期望之低羧酸酐濃度之羧酸物流。在一些實施例中，物流可包含來自與羧基化過程相關之驟沸過程(即，羧基化過程之下游)之產物物流，其中驟沸過程用於將高沸點物質(例如羧基化觸媒)及其他雜質與產物物流分離。

如上文所述，在一些實施例中，進給至水解過程之物流包含一或多個含有一或多種不對稱「混合酐」(例如乙丙酐或丙丁酐)之物流。本發明提供將每一該混合酐轉化成兩種不同類型羧酸分子之方法(例如，1莫耳的乙丙酐將轉化成1莫耳的乙酸及丙酸中之每一者)。

在一些實施例中，水解進料物流係純化之羧酸酐物流。其他可能之水解進料物流包含粗羧酸物流(其中羧酸酐作為主要雜質)或粗羧酸酐物流(其中羧酸作為主要雜質)。再一些可能之水解進料物流包含來源於利用羧酸酐作為原料之過程之物流。

物流可在水解之前藉由以下預先處理：例如移除雜質(例如，來自羧基化反應器之碘化合物，來自木材酯化過程之副產物中源於木材之雜質等)或藉由其他過程部分地降低酐濃度，從而降低所需之水解量或使其最小化。該等其他過程之實例包含(例如)蒸餾或自物流分離一部分酐之其他過程。

溫度可係任何有效且適宜之溫度。在一些實施例中，水解過程中反應物混合物之溫度在20°C與100°C之間。在一些實施例中，水解過程中反應物混合物之溫度在20°C與50°C之間。在一些實施例中，溫度在55°C與80°C之間。在一些實施例中，溫度在30°C與75°C之間。在一些實施例中，溫度在55°C與65°C之間。在一些實施例中，溫度在65°C與75°C之間。在一些使用添加之水解觸媒之實施例中，溫度維持低於將不可接受地使觸媒降格之程度。

在至水解區之進料實際上含有多個物流之實施例中，物流可具有相似或不相似之組合物，且可具有相似或不相似之來源。在一些實施例中，進料包含羧酸酐存於羧酸中之稀物流、及所添加以調節設施之羧酸及羧酸酐之總體相對產量之富酐物流二者。此可用於(例如)製造乙酸及乙酸酐二者之共同產生設施。可係進料之一部分之其他物流之一些實例包含以下中之一或多者：來自酐純化塔之富含酸之塔頂餾出物物流或側餾分；來自雙烯酮衍生物之生產的乙醯副產物；來自乙醯化過程之乙醯基副產物(例如，乙醯化纖維素或木質纖維素物質)。若包含富含酐之物流，則此物流可含有(例如)至少50%之羧酸酐或其他濃度(例如，至少60%、至少75%、至少90%、或諸如50%至75%、75%至85%、85%至95%、及90%至100%等範圍)。

水解

藉由將物流連同化學計量過量之水及視需要添加之水解觸媒置於至少一個水解區中來使該物流經受水解。水來源

並非關鍵，且可使用含有化學計量過量之水之任何適宜進料物流。本發明並不限於將含有水之單一物流進給至水解區之實施例。在一些實施例中，將水之多個來源進給至水解區。

本申請案通篇所用之「化學計量過量之水」意指水之莫耳數多於羧酸酐之莫耳數。在水解過程中，一個分子之水與給定分子之羧酸酐反應以提供兩分子之羧酸。水多於羧酸酐之莫耳數提供化學計量過量。因此，在批式過程中，在批料中所組合之水的莫耳數大於羧酸酐之莫耳數。在連續過程中，每時間單位進給至水解區之水的莫耳數大於在相同時期所進給羧酸酐之莫耳數。

添加至水解過程之水與酐之比率並無限制，且可基於水在認為可接受之所得水解物流中之量而嚴格或不嚴格。在一些實施例中，進給至水解過程之水與酐之比率在1.05:1與10:1之間。在一些實施例中，進給至水解過程之水與酐之比率在3:1與10:1之間。在一些實施例中，進給至水解過程之水與酐之比率在1.05:1與1.4:1之間(即，5%至40%莫耳過量之水)。在一些實施例中，進給至水解過程之水與酐之比率在1.05:1與1.1:1之間。在一些實施例中，下游分離過程允許水解過程適應寬範圍之化學計量過量。因此，在一些實施例中，將水與羧酸酐之化學計量比率選擇為足夠低以允許下游水-酸分離過程(例如，蒸餾)將羧酸物流純化至期望程度之值或範圍。在一些涉及使用添加之水解觸媒之實施例中，可隨時間增加進給至水解區之水的化學計量

過量程度，以補償隨時間或持續使用而被消耗或以其他方式經歷效力降低之水解觸媒。

若使用，則添加之水解觸媒可包含任何有效且在其他方面適宜之水解觸媒中之一或多者。在選擇適當觸媒中可考慮之一些準則係：催化水解以使其以可接受速率進行之能力；在過程中所用之溫度及壓力下之穩定性；在正處理之物流之組份存在下之穩定性；及在過程中之壽命。

若使用，則添加之水解觸媒可以液體、固體或兩者存在。液體觸媒之一些實例包含酸及鹼，例如硫酸、磷酸、鹽酸、過氯酸、磺酸、吡啶(及其各種衍生物)、及環胺或非環胺。在一些實施例中，用作添加之水解觸媒之固體觸媒物質併入該等液體觸媒中之一或多種化學官能團。可用作添加之水解觸媒之固體物質之一些實例包含樹脂、凝膠、沸石、黏土、氧化鋁及二氧化矽。許多該等物質可以物理形式(例如，結構、孔大小、表面積等)或以化學方式(藉由添加吸附劑、實施化學交換或化學表面改質、或藉由該等或其他技術中之任一者緩和酸性或鹼性基團)進行改質。在一些實施例中，添加之水解觸媒選自樹脂物質。該等物質之一些實例包含自Rohm & Haas(Philadelphia, Pa)購得之某些AMBERLYST樹脂、自Dow Chemical公司(Midland Michigan)購得之DOWEX 50及DOWEX G26及自The Purolite公司(Bala Cynwyd, PA)購得之PUROLITE C100H。在一些實施例中，陽離子交換物質係具有磺酸之氫形式的大孔聚合物陽離子交換樹脂。該等樹脂之實例包

含有經磺酸基團官能化之苯乙烯二乙烯基苯共聚物之樹脂，例如某些 AMBERLYST 樹脂，特定而言 AMBERLYST 15。

所用之添加水解觸媒之量對於本發明並非關鍵，且可添加任何有效且期望之量。若使用，則在水解區內存在之添加之水解觸媒之量將主要取決於所使用之添加水解觸媒、水解進料物流之流速及組成、觸媒區域中之期望停留時間、及水解產物物流之期望組成。若添加之水解觸媒長時期停留於水解區中(例如，連續過程中所用之固體觸媒床)，則初始可將過量觸媒裝載至該床以提供持續有效催化，此乃因隨時間或持續使用，添加之水解觸媒之一部分被消耗或在其他方面經歷效力降低。

亦存在沒有添加之水解觸媒之情況下進行水解之實施例。在一些實施例中，關於是否使用添加之觸媒之決定可取決於所定義過程之可接受水解速率之構成。存在於物流中且藉由水解反應原位產生之羧酸(例如乙酸或丙酸)係可在觸媒不存在下提供一些催化作用之有機弱酸之實例。此外，使用高溫、壓力、或延長之停留時間可排除使用添加之觸媒以增加水解反應速率之需求。由於藉由該羧酸實施之弱催化作用，術語「添加之水解觸媒」係指添加至水解區中之物流或以其他方式與其接觸之觸媒，而非已存在於進料物流中之羧酸。

在一些實施例中，水解區可包含不含有添加之水解觸媒之第一子區及含有添加之水解觸媒之第二子區。該組態可

用於(例如)至水解過程之進料富含酐之實施例中，此乃因酐之濃度愈高，對添加之水解觸媒之需求愈少。在一些實施例中，使用不含添加之水解觸媒之初始水解子區來降低富含物流之酐濃度，且然後使用含添加之水解觸媒之第二水解子區來進一步處理較低濃度之酐。

水解區之位置及組態並非關鍵。該區可係任何類型之可經組態以催化反應之位置或圍阻，且若需要，移除期望量之由水解反應所生成之熱。一些實例包含容器、罐、管及任何前述之組合。大小及組態取決於欲水解之羧酸酐之量。若使用添加之固體水解觸媒，則水解區組態之一些實例包含填充床、填充管及可用於使一或多種液體進料物流與添加之水解觸媒接觸之其他設備。在一些實施例中，水解區係觸媒填充床。在一些實施例中，水解區接收含有水解進料物流及水進料物流之混合物流。混合物自頂部進入水解區，藉由液體分配裝置分配，且以向下流動模式流動，流經添加之水解觸媒並離開水解區之底部。水解進料物流、水進料物流及任何其他物流可作為分離物流或作為首先組合然後引入容器中之混合物之一部分進給至容器。水解區可包含或不包含諸如噴淋頭、噴嘴或液體分配盤等液體分配裝置。若分開進給，則可同流地或逆流地進給水解進料物流及水進料物流。一或多種進給至水解區之物流可以向上流動或向下流動模式流動。任何有效之構造材料均可用於水解區。在一些實施例中，對於介於水解進料與水解產物間之組成範圍而言，水解區足夠耐腐蝕。例如，

在水解95%乙酸及5%乙酸酐之物流之一些實施例中，水解區係由高鎳合金(例如合金C-276)構成。

可基於文獻數據、標準工程計算或數學模型容易地確定水解區之設計，包含設備之選擇及確定大小以及添加之水解觸媒之選擇及量。應考慮水解進料物流之組成、體積及溫度。在一些實施例中，水解容器設計係基於由約7.4分鐘之停留時間及約0.45米/分鐘之表觀速度所描述之領試反應器之按比例放大。

水解區導致至少一些羧酸酐分子已水解成相應羧酸之水解物流。在一些實施例中，酐含量為小於1%。在一些實施例中，酐含量為小於0.5%。在一些實施例中，酐含量低於可檢測限值。在一些實施例中，酐含量為零。由於化學計量過量，水解物流亦含有水。

可選冷卻

在一些實施例中，該過程進一步含有至少一個冷卻過程或步驟。冷卻過程冷卻一或多種至水解區之進料、或水解區內之物質。冷卻過程可幫助抵消來自水解過程之放熱，尤其當在進料中所包含之酐濃度總體較高時。例如，當處置在高溫下可降格、但可用於期望冷卻之任何組態中之添加之水解觸媒時，此可特別有益。

在冷卻區中進行冷卻，冷卻區可包含一些或全部水解區、與水解區分離之區域、或二者。可選冷卻區之位置及組態並非關鍵，且可使用任何期望類型之可經組態以移除熱之位置或圍阻。一些實例包含一或多個殼管式熱交換

器、一或多個板框式熱交換器、一或多個雙套管式交換器、或將熱自熱水解反應混合物轉移至涼的公用物流或過程物流(例如水、空氣或其他流體)之其他設備。在一些實施例中，冷卻區可包含殼管式熱交換器。在某些過程方案中可停用冷卻過程中之一一些或全部熱交換設備，從而允許水解單元處理各種濃度之羧酸酐，但必要時允許減少或消除熱交換操作。冷卻介質可係水或任何其他適宜冷卻劑。

在一些實施例中，例如藉由使用填充有固體水解觸媒之熱交換器使一或多個冷卻過程與水解區組合。在一些實施例中，冷卻過程係在一或多個分離冷卻區中進行。亦可使用組合，例如具有冷卻之水解區及水解區上游之冷卻區之實施例。可使用冷卻過程及水解區之任何有效或期望組態。一些實例包含在水解區上游串聯或並聯之冷卻區、一或多個冷卻區隨後與該一或多個冷卻區串聯或並聯配置之一或多個水解區之配置。在一些實施例中，該過程包含一個殼管式熱交換器，其充當冷卻區並直接串聯配置於一個充當水解區之填充床上游。冷卻過程亦可經組態以僅冷卻至水解區之進料中之一者、或進料之組合。

分離

在分離區中進一步處理水解物流以自水解物流中之羧酸分離至少一些水。分離產生具有期望純度之羧酸產物物流及含有羧酸及水之分離物流。可使用任何有效分離區，包含(例如)膜過程及蒸餾過程。在一些實施例中，分離過程係蒸餾過程，其中自蒸餾過程之底流獲得之所得羧酸產物

物流具有期望純度且分離物流係自塔頂餾出物或側餾分獲得。分離設備及參數並非關鍵，此乃因可使用自水分離羧酸之任何有效方法。參數將取決於水解物流之流速、水解物流中所含水之量及在最終羧酸產物中所期望之純度。

在一些實施例中，羧酸產物物流含有至少80%羧酸。亦存在其中羧酸產物物流含有至少85%、至少90%、至少95%、至少97%、至少98%、至少99%、至少99.5%羧酸、至少99.75%羧酸、或至少99.8%羧酸之實施例。在一些實施例中，羧酸產物物流係酸含量為99.85%之冰乙酸。在一些實施例中，羧酸可含有一些水且因而係含水物流。

分離物流將含有相對量的水及羧酸，其取決於以上參數及存於進給至蒸餾區之水解物流中水之量。在一些實施例中，分離物流含有介於0.5%與95%之間之水。在一些實施例中，分離物流含有介於0.5%與50%之間之水。在一些實施例中，分離物流含有介於0.5%與25%之間之水。在一些實施例中，分離物流含有介於0.5%與10%之間之水。在一些實施例中，分離物流含有介於10%與20%之間之水。在一些實施例中，分離物流含有介於25%與50%之間之水。在一些實施例中，分離物流含有介於25%與40%之間之水。在一些實施例中，分離物流含有介於40%與55%之間之水。在一些實施例中，分離物流中水之量可隨時間增加，此乃因進給至水解區之漸增化學計量過量之水可補償隨時間而被消耗或以其他方式經歷效力降低之添加之水解觸媒。

物流之進一步處理及使用

在一些實施例中，可進一步處理羧酸產物物流。例如，可藉由進一步分離過程(例如膜過程或蒸餾)來移除諸如高沸點化合物等雜質(例如發色體(color body)或腐蝕金屬)以改良產物物流中羧酸之純度。任何類型之期望或有用額外處理可與本發明一起使用。

可將來自分離區之分離物流以任何有用方式進行處理或使用。例如，此一物流可在羧酸存於水中之稀物流有用之任何過程中使用。一些實例包含乙酸存於水中之稀物流用於自甲醇及乙酸產生乙酸甲酯之過程中或藉助乙酐之水解產生乙酸之過程中。

在一些實施例中，將自分離區分離之水及酸物流再循環至過程之水解區。若分離物流係加熱之物流(例如蒸餾塔頂餾出物或側餾分)，則可將其冷卻並冷凝，然後再循環。可使用任何標準之冷凝或冷卻方法。可藉由將物流直接引入水解區中或使其與一或多種至水解區之進料組合來使該物流再循環至水解區。

在一些涉及再循環物流之實施例中，藉由(例如)使用物流內監測器(in-stream monitor)來量測再循環物流中之水含量。若干該等監測器及其他量測構件市面有售，且可使用適用於該物流之任何有效監測裝置。監測器可量測再循環物流自身或包含與其他進料組份組合之再循環物流之進料管線。此監測器可提供反饋迴路以指示在至水解區之進料中化學計量過量之水之變化。由此，來自監測器之反饋可

作為控制或調節添加至水解區之新鮮水之速率的基礎。此可手動或藉助自動控制迴路來實現。在一些實施例中，基於分離物流中水含量之量測來做出是否調節化學計量過量之水至水解過程之進給速率之決定，且若決定調節流速，則依照該決定做出流速調節。在一些實施例中，調節進給速率之決定包含關於需要將水進給速率調節至何種程度之決定，且調節量與該決定一致。

實例

實例 1

以 109 份/小時之流速將含有 95 重量%乙酸及 5 重量%乙酐且溫度在 40°C 與 45°C 之間之連續物流進給至水解過程。此實例中闡述之份數/小時係以容積計。該物流藉由與以 1 份/小時之速率流動之去礦質水蒸汽以及在管中進給至水解容器頂部之再循環物流(如下文所述)組合來進給。水解容器係由赫史特合金(Hastalloy)C-276 構成且體積為 1747 容積份數(即，與份數/小時進料之容積組成具有相同體積之份數)之簡單反應器。與至容器之進料之水非接觸冷卻之熱交換器可用於此設備，但在此特定運行中並未使用。容器係填充有 AMBERLYST 15(經磺酸基團官能化之苯乙烯二乙烯基苯共聚物且係自 Rohm & Haas, Philadelphia, PA 購得)之單一床。床經定大小並經裝載以為物流提供 7.4 分鐘之表觀停留時間。

以 109 份/小時之流速將來自水解容器之底流且含有 3% 存於乙酸中之水之水解物流進給至 316 L 由不銹鋼構成之蒸

餾塔。蒸餾塔具有35個塔盤、約1.6之回流比及約109°C至110°C之塔頂溫度(head temperature)且物質在塔盤27處進入塔。蒸餾塔之底流含有至少99.8%乙酸，且蒸餾塔之塔頂餾出物含有約87%乙酸及約13%水。將來自塔之塔頂餾出物冷凝至62°C之溫度，並以38份/小時之速率管道輸送以與含有乙酸及乙酐之最初進料物流及水物流組合(如上文所述)，以使得將三個物流一起進給至水解容器。以120份/小時之速率將底流進給至第二蒸餾塔以自產物分離腐蝕金屬及低沸點雜質。此第二塔具有6個塔盤、大約0.5之回流比及大約118°C之塔頂溫度。物質在底部塔盤下方進入塔。來自第二蒸餾塔之最終乙酸產物經冷凝並含有至少99.8%乙酸及小於0.15%之水。

在本說明書中，已揭示本發明之典型較佳實施例，且儘管使用特定術語，但該等術語僅以普通及闡述意義使用而非出於限制以下申請專利範圍中所闡明之本發明範圍之目的。

七、申請專利範圍：

1. 一種方法，其包括：

在水解區中使包括羧酸及羧酸酐之至少一個進料物流與化學計量過量之水接觸，從而水解至少一些該羧酸酐，其中該水解區係為填充有固體水解觸媒之圍阻，

自該水解區移除包含羧酸及水之水解物流，及

在分離區中處理至少一些該水解物流，以產生包括羧酸及水之分離物流及包括羧酸之產物物流，其中該分離區係為蒸餾設備。

2. 如請求項 1 之方法，其中該圍阻包括填充有該固體水解觸媒之床或管。

3. 如請求項 2 之方法，其中該圍阻包括填充有該固體水解觸媒之熱交換器。

4. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該方法進一步包括使至少一些該分離物流再循環至該水解區。

5. 如請求項 4 之方法，其中該方法進一步包括當該分離物流再循環至該水解區時，產生至少一些該分離物流之水含量之量測。

6. 如請求項 5 之方法，其中該方法進一步包括基於該水含量之該量測決定是否要調節進給至該水解區之該化學計量過量之水之流速，及若該決定係要調節該流速，則依照該決定調節該流速。

7. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該羧酸係乙酸且該羧酸酐係乙酐。

8. 如請求項7之方法，其中該至少一個進料物流包含至少90重量百分比之乙酸。
9. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該分離區包括蒸餾區，該分離物流包括至少一個來自該蒸餾區之蒸餾塔頂餾出物或側餾分，且該產物物流包括至少一個來自該蒸餾區之蒸餾底流。
10. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該方法進一步包括冷卻至少一部分之該水解區、至少一些進給至該水解區之該進料物流、或兩者。
11. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該至少一個進料物流包括含有至少90重量%羧酸之第一物流及含有至少90重量%羧酸酐之第二物流。
12. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該至少一個進料物流包括源自於酯化過程之物流。
13. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該至少一個進料物流包括源自於部分分餾該羧酸與該羧酸酐之混合物之分離過程之物流。
14. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該至少一個進料物流包括源自於製造該羧酸酐之羧基化過程之物流。
15. 如請求項14之方法，其中該羧基化過程進一步製造該羧酸。
16. 如請求項1至3中任一項之方法，其中至少一個進料物流包含至少40重量百分比之羧酸。