



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103201246 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 06

(21) 申请号 201180054361. 9

(22) 申请日 2011. 10. 26

(30) 优先权数据

61/413234 2010. 11. 12 US

12/982150 2010. 12. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 05. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/057785 2011. 10. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/074628 EN 2012. 06. 07

(73) 专利权人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

(72) 发明人 J. A. 贝伦 B. T. 伊尔斯

C. F. 菲勒斯 R. S. 克莱恩

G. A. 小维尔曼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 韦欣华 李炳爱

(51) Int. Cl.

C07C 51/087(2006. 01)

C07C 51/44(2006. 01)

C07C 53/08(2006. 01)

(56) 对比文件

DE 2423079 A1, 1975. 11. 27,

US 2429643 , 1947. 10. 28,

US 5175362 A, 1992. 12. 29,

审查员 郭晓赞

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

用于纯化酸溶液的工艺

(57) 摘要

本发明提供了用于在不使用蒸馏塔所需的高成本耐腐蚀合金的情况下纯化包含羧酸和羧酸酐的料流的方法。本发明提供了如下方法,其中通过使包含羧酸和羧酸酐的料流与化学计量过量的水和任选的外加水解催化剂结合使其经受水解过程。所得到的水解流随后经分离产生包含羧酸和水的料流和包含羧酸的羧酸产物流。

1. 方法,包括:

使至少一种包含羧酸和羧酸酐的进料流与化学计量过量的水在水解区中接触,由此使至少一部分羧酸酐水解,生成包含羧酸和水的水解流,其中所述水解区为填充有固体水解催化剂的容留场所;和

在分离区中处理来自所述水解区的水解流的至少一部分以生成包含羧酸和水的分离流和包含羧酸的产物流,其中所述分离区为蒸馏设备。

2. 权利要求 1 的方法,其中在外加水解催化剂存在下使至少一部分羧酸酐水解。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述外加水解催化剂包括固体,且水解区包括填充有该固体的容器。

4. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中该方法进一步包括将至少一部分分离流再循环到水解区。

5. 权利要求 4 的方法,其中该方法进一步包括在将至少一部分包含羧酸的分离流再循环到水解区时,生成该分离流的水含量的测量值。

6. 权利要求 5 的方法,其中该方法进一步包括根据该水含量的测量值作出是否调节化学计量过量的水的流量的决定,且如果决定调节该流量,则依照该决定调节所述流量。

7. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述羧酸是乙酸,所述羧酸酐是乙酸酐。

8. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中分离区包括蒸馏区,分离流包括来自蒸馏区的至少一种蒸馏顶部馏出物或侧馏分,且产物流包括来自蒸馏区的至少一种蒸馏底流。

9. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中该方法进一步包括对至少部分水解区、供给水解区的进料的至少一部分或这两者进行冷却。

10. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述至少一种进料流包括包含至少 90wt% 羧酸的第一流和包含至少 90wt% 羧酸酐的第二流。

11. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述至少一种进料流包括源自酯化过程的料流。

12. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述至少一种进料流包括源自使羧酸和羧酸酐的混合物部分分馏的分离过程的料流。

13. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所述至少一种进料流包括源自产生所述羧酸酐的羧基化过程的料流。

14. 权利要求 13 的方法,其中所述羧基化过程还产生所述羧酸。

用于纯化酸溶液的工艺

[0001] 发明背景

[0002] 在化学工业中广泛制备和使用羧酸及其酸酐。包含羧酸及其相应羧酸酐的混合物的料流是常见的。羧酸酐用于很多导致羧酸生成的酯化工艺中,因此很多酯化工艺产生包含较低浓度的相应羧酸酐的羧酸溶液。此外,制备羧酸酐的很多制备工艺也得到这类料流。一些实例包括与乙酸甲酯、二甲基醚或两者(自身或与甲醇一起)的羰基化工艺相关的产物精制活动,以及涉及乙酸甲酯或二甲基醚的羰基化和所得到的乙酸酐的部分或全部与甲醇的后续反应的工艺。

[0003] 包含其相应酸酐的羧酸溶液的纯化很有难度,因为通过蒸馏得到纯物料是困难且昂贵的,而且因为公开文献指出一些酸酐在其相应羧酸中的稀混合物比纯羧酸或在酸中包含更高浓度的羧酸酐的溶液的腐蚀性显著更高。因此,设计分离设备(例如蒸馏塔)以分馏这类产物的人员倾向于选择专门的耐腐蚀合金来处理具有腐蚀性更强的组成的蒸馏混合物。然而,由于这类合金的成本较高,因此这类塔会涉及显著更高的成本。

[0004] 此外,一些羧酸的销售规格要求该羧酸略微含水,即水是羧酸中存在的最高浓度的杂质。羧酸和相应羧酸酐的混合物的常规蒸馏会得到无水的而不是含水的蒸馏产物,因为存在的最高浓度的杂质会是羧酸酐而非水。因此,将这类料流由无水变成含水会是有利的。

[0005] 因此期望开发替代工艺以在不使用蒸馏塔、膜或其他设备集中的(intensive)分离工艺所需量的高成本耐腐蚀合金的情况下纯化包含羧酸和羧酸酐的料流,由其制备充分纯的羧酸。提供生成含水羧酸产物的工艺也会是有利的。

[0006] 发明简述

[0007] 本发明提供了在不使用蒸馏塔或其他设备集中的分离工艺所需量的高成本耐腐蚀合金的情况下纯化包含羧酸和羧酸酐的料流的工艺。本发明提供了如下方法,其中通过将包含羧酸和羧酸酐的料流与化学计量过量的水和任选的外加水解催化剂结合而使该料流经历水解过程。所得到的水解流随后经分离产生包含羧酸和水的分离流和包含羧酸的羧酸产物流。

[0008] 在一些实施方案中,该方法进一步包括将包含羧酸和水的料流再循环到水解区。在所述分离是蒸馏工艺的情形中,例如,该料流可以是蒸馏的塔顶馏出物或侧馏分。这提供了将分离流中包含的羧酸返回所述过程中并更有效地利用水的额外优点。在将再循环流冷却(例如通过冷凝步骤)的情形中,将经冷却的再循环流引入到水解区还提供了热稳定,因为将额外物质引入水解区中缓和了放热水解反应给该过程带来的温度升高。这种温度升高的缓和可以为某些水解催化剂提供更长的催化剂寿命。

[0009] 在一些实施方案中,所述工艺包括冷却过程,在其中对水解区自身、至水解区的一种或多种供料或两者施加冷却。该冷却过程意于部分抵销羧酸酐水解反应的放热性以及期望维持足够低的温度以保护催化剂或抑制蒸发。

[0010] 详细描述

[0011] 本发明提供了用于纯化羧酸流的方法,该羧酸流还包含至少一种羧酸酐。本发明

提供了如下方法,其中通过将包含羧酸和羧酸酐的料流与化学计量过量的水和任选的外加水解催化剂结合而使该料流经受水解过程。所得到的水解流随后经分离产生包含羧酸和水的分离流和包含羧酸的产物流。该产物流还可以包含低浓度的水,得到含水产物流。该分离步骤使得能够降低产物流中过量的水。该方法还使得能够将无水羧酸流(其中酸酐是具有最高浓度的杂质或浓度最高的杂质之一)转化为含水流(其中水是具有最高浓度的杂质或浓度最高的杂质之一)。使用水解过程还减少了对在蒸馏或其他分离设备中使用更高成本的耐腐蚀合金的需求。在水解之后使用分离过程使得能够将过量的水从羧酸产物流中分离出来。通过在水解之后提供除去过量水的可能性,该方法使得水解过程能够以宽范围的水对酸酐的化学计量过量程度操作,由此降低了对于涉及供给到水解过程的水的供给速率的昂贵且困难的控制系统的需求。

[0012] 在一些实施方案中,该方法进一步包括将所述分离流再循环到水解区。这提供了将分离流中包含的羧酸返回到所述过程中且更有效地利用水的额外优点。在一些实施方案中,通过富酸分离产物重复利用该水产生了提高工艺质量控制的效能的可能性,原因将在下面解释。在冷却所述分离流(例如通过冷凝蒸汽流)的情形中,引入再循环物料还在水解区提供了显著体积的冷却物料以抵销放热水解过程产生的热量。

[0013] 除了以其他方式明确指出的情况,整个本申请中所用的百分比浓度都是以组合物的总重量计算的。

[0014] 包含羧酸和羧酸酐的料流

[0015] 供给水解过程的料流包含羧酸和该羧酸的酸酐。该料流包含高于 0% 的羧酸但包含少于 100% 的羧酸。在一些实施方案中,羧酸与羧酸酐的比例为至少 80:10,但少于 100% 羧酸。该料流还包含其他组分,例如来自来源过程的可以与水反应或不反应的杂质。

[0016] 水解进料流还可以选自具有各种羧酸浓度范围下限端值的料流,包括大于 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%,但在所有情形中都小于 100%。任意前述羧酸浓度范围的上限端值也可以是各种数值,包括 75、80、85、90、95、96、97、98、99 或 99.5%。因此,可以将各种浓度范围供给到所述过程,例如 80%-99.5%、80%-85%、80%-95%、85%-96%、92.5%-95%、95%-99%、90%-96%、92.5%-96%、92.5%-95%、92.5%-97%、90%-95%、90%-99% 等。

[0017] 该料流进一步包含羧酸的酸酐。该酸酐以至少 0.01% 的浓度存在。在一些实施方案中,羧酸和羧酸酐总共为总组成的 100%。在一些实施方案中,其他组分总共占总组成的至少 1%。取决于其来源,该料流可以具有各种羧酸对羧酸酐的份数比范围。一些实例包括 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、大于 90%、大于 95%、大于 97%、大于 80% 等。其他组分可以存在于水解过程的进料中,其特性和含量当然将取决于该料流的来源。可以存在的组分的一些实例包括丙酮、乙酸甲酯、其他羧酸、其他酸酐、乙二醇二乙酸酯、碘、含碘化合物和其他源于工艺的杂质,例如在纤维素或木材的乙酰化过程中提取出的化合物。在一些实施方案中,除羧酸和羧酸酐之外其他组分的总含量不大于 0.1%。在一些实施方案中,除羧酸和羧酸酐之外其他组分的总含量小于 1%。

[0018] 在整个本申请中所用的供给水解过程的“料流”指供给水解过程的物料总量,不

包括来自分离过程和任意水源的任何再循环流(如果存在)。因此,在有两股或更多股料流供给到水解过程(无论通过首先将料流合并还是通过将它们同时供给在其中发生水解的设备)的实施方案中,上述酸和酸酐的百分比指这些料流中物料总量的百分比(同样不包括来自下游分离过程的任何再循环流和水进料)。例如,在一些实施方案中,供给水解区的料流包括包含至少 90% 羧酸的料流和包含至少 90% 羧酸酐的另一料流。可以将这多股料流在将这些溶液中至少一种与化学计量过量的水和任选的再循环流结合之前、同时或之后结合。

[0019] 在一些实施方案中,所述羧酸选自甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸以及前述一种或多种的组合。在一些实施方案中,所述羧酸是乙酸。所述羧酸酐是对应于该组合物中的羧酸的酸酐。在整个本申请中针对羧酸使用的“羧酸的酸酐”或“相应酸酐”表示该酸酐是其上的两个酰基都是源自所针对羧酸的相同酰基的对称酸酐。因此乙酸的“相应酸酐”是乙酸酐。然而,前述并不排除本发明可用于包含多于一种类型的羧酸、多于一种类型的羧酸酐或两者的混合物。此外,本发明并不限于仅包含对称酸酐的料流,除相应酸酐之外,进料流还可以包含一种或多种非对称或“混合”酸酐。

[0020] 供给到水解过程的一种或多种料流可以源自任意来源或来源组合,包括任意的各种过程(例如制备或纯化过程)。这种制备过程的一些实例包括用于制备乙酸酐或乙酸与乙酸酐的共混物的过程、酯化过程和取代反应过程,在该反应过程中羧酸酐与不同的羧酸反应生成包含不同羧酸的酸酐的组合物(例如乙酸酐与丙酸或丁酸反应生成乙酸以及丙酸酐或丁酸酐)。酸酐(或酸酐/酸)制备过程的一些实例包括通过乙酸甲酯、二甲基醚或二者的羰基化制备乙酸酐的过程(具有或不具有后续过程以将部分或全部所得到的乙酸酐与甲醇反应或通过甲醇的同时羰基化联合制备乙酸)。酯化过程的一些实例包括纤维素或木材的乙酰化或酯化、以及食品、香料或药品制备(例如乙酰水杨酸、对乙酰氨基酚、三氯蔗糖、阿斯巴甜等)中所用的乙酰化或其他酯化过程。纯化过程的一些实例包括部分分馏羧酸和相应的羧酸酐的分离过程。例如,所述料流可以包括来自蒸馏过程的塔顶馏出物或侧馏分,该蒸馏过程部分分馏羧酸和羧酸酐但避免产生包含不适宜地低的羧酸酐浓度的羧酸流。在一些实施方案中,该料流可以包括来自与羰基化过程相关(即其下游)的闪蒸过程的产物流,其中该闪蒸过程以用于分离产物流与高沸点物料(例如羰基化催化剂和其他杂质)。

[0021] 如上所述,在一些实施方案中,供给水解反应的料流包括一股或多股包含一种或多种非对称“混合酸酐”的料流,例如乙酸丙酸酐或丙酸异丁酸酐。本发明提供了用于将这类混合酸酐各自转化成两分子不同类型的羧酸的方法(例如一摩尔乙酸丙酸酐被转化为乙酸和丙酸各一摩尔)。

[0022] 在一些实施方案中,水解进料流是经纯化的羧酸酐流。其他可能的水解进料流包括粗羧酸流(羧酸酐作为主要杂质)或粗羧酸酐流(羧酸作为主要杂质)。其他可能的水解进料流包括源自使用羧酸酐作为原料的过程的料流。

[0023] 在水解之前,所述料流可以经过预先处理,例如通过去除杂质(例如来自羰基化反应器中的碘化合物、来自木材酯化过程的副产物中的源于木材的杂质等)或通过其他过程部分降低酸酐浓度,由此降低或最小化所需的水解量。这种其他过程的实例包括例如蒸馏或其他过程以从该料流中分离出一部分酸酐。

[0024] 温度可以是任何有效且适合的温度。在一些实施方案中,水解过程中反应物混合物的温度为 20–100℃。在一些实施方案中,水解过程中反应物混合物的温度为 20–50℃。在

一些实施方案中,温度为 55-80℃。在一些实施方案中,温度为 30-75℃。在一些实施方案中,温度为 55-65℃。在一些实施方案中,温度为 65-75℃。在使用外加水解催化剂的一些实施方案中,温度保持低于会不可接受地使催化剂降解的水平。

[0025] 在供给水解区的进料实际上包含多股料流的实施方案中,所述料流可以具有相同或不同的组成,且可以具有相同或不同的来源。在一些实施方案中,进料包括羧酸酐在羧酸中的稀料流和添加用来调节设备的总羧酸和羧酸酐相对产量的富酸酐流。这例如可用于同时制备乙酸和乙酸酐的联合制备设备。可以作为进料一部分的其它料流的一些实例包括以下中的一种或多种:来自酸酐纯化塔的富酸塔顶馏出物或侧馏分;来自双烯酮衍生物制备的乙酰基副产物;来自乙酰化过程(例如纤维素或木质纤维素材料的乙酰化)的乙酰基副产物。在包括富酸酐流的情形中,该料流可以包含例如至少 50% 的羧酸酐或其他浓度(例如至少 60%、至少 75%、至少 90%,或者范围如 50%-75%、75%-85%、85%-95% 和 90%-100%)。

[0026] 水解

[0027] 通过将其置于具有化学计量过量的水和任选的外加水解催化剂的至少一个水解区中使所述料流经受水解。水源并不重要,任何包含化学计量过量的水的适合进料流都可以使用。本发明并不限于将单股包含水的料流供给水解区的实施方案。在一些实施方案中,将多个水源供给到水解区。

[0028] 整个本申请中所用的“化学计量过量的水”表示水的摩尔数比羧酸酐的摩尔数更多。在水解过程中,单分子的水与给定分子的羧酸酐反应生成两分子羧酸。水的摩尔数比羧酸酐更多提供了化学计量过量。因此,在间歇过程中,在每批次中结合比羧酸酐摩尔数更多摩尔数的水。在连续过程中,每单位时间将比相同时间期间供给的羧酸酐摩尔数更多摩尔数的水供给到水解区。

[0029] 添加到水解过程的水与酸酐的比例没有限制,可以根据所得水解流中被认为可接受的水含量收紧或放松。在一些实施方案中,供给水解过程的水与酸酐的比例为 1.05:1 至 10:1。在一些实施方案中,供给水解过程的水与酸酐的比例为 3:1 至 10:1。在一些实施方案中,供给水解过程的水与酸酐的比例为 1.05:1 至 1.4:1 (即水过量 5%-40% 摩尔)。在一些实施方案中,供给水解过程的水与酸酐的比例为 1.05:1-1.1:1。在一些实施方案中,下游分离过程使得水解过程能够适应宽范围的化学计量过量。因此,在一些实施方案中,水与羧酸酐的化学计量比选择为足够低的值或范围以允许下游的水-酸分离过程(例如蒸馏)将羧酸流纯化到所需的程度。在使用外加水解催化剂的一些实施方案中,供给水解区的水的化学计量过量程度可以随时间提高,以补偿随时间流逝或连续使用水解催化剂变得失效或发生效能降低。

[0030] 在使用时,外加水解催化剂可以包括一种或多种任何有效或适合的水解催化剂。在选择适当的催化剂时可以考虑的一些标准是:催化水解使其以可接受的速率发生的能力;在所述过程所用的温度和压力下的稳定性;在待处理料流的组分存在下的稳定性和在过程中的寿命。

[0031] 在使用时,外加水解催化剂可以作为液体、固体或二者而存在。液体催化剂的一些实例包括酸和碱,例如硫酸、磷酸、盐酸、高氯酸、磺酸、吡啶(及其各种衍生物)和环胺或无环胺。在一些实施方案中,用作外加水解催化剂的固体催化材料结合有这些液体催化剂的一种或多种化学官能团。可用作外加水解催化剂的固体材料的一些实例包括树脂、凝胶、沸

石、粘土、氧化铝和二氧化硅。很多这些材料可以以物理形式改造(例如结构、孔尺寸、表面积等)或通过化学方式改性(通过添加吸附剂、进行化学交换或化学表面改性、或通过任何这些或其他技术缓和(moderation)酸或碱基团)。在一些实施方案中,外加水解催化剂选自树脂材料。这类材料的一些实例包括可获自 Rohm & Haas, Philadelphia, PA 的某些 AMBERLYST 树脂、可获自 Dow Chemical Company, Midland, Michigan 的 DOWEX 50 和 DOWEX G26 和可获自 The Purolite Company, Bala Cynwyd, PA 的 PUROLITE C100H。在一些实施方案中,阳离子交换材料是具有磺酸的氢形式(hydrogen form)的大网络聚合物阳离子交换树脂。这类树脂的实例包括包含用磺酸基团官能化的苯乙烯二乙烯基苯共聚物的树脂,例如某些 AMBERLYST 树脂,特别是 AMBERLYST 15。

[0032] 外加水解催化剂的用量对本发明并不重要,可以添加任何有效的和所需的量。在使用时,外加水解催化剂在水解区内的量将主要取决于所用的外加水解催化剂、水解进料流的流量和组成、在催化剂区域中所需的停留时间、和水解产物流所需的组成。在外加水解催化剂在水解区中停留较长时间(例如在连续工艺中所用的固体催化剂床)的情形中,最初可以将过量的催化剂装入床中以提供连续的有效催化,因为随着时间流逝或连续使用部分外加水解催化剂会变得失效或发生效能降低。

[0033] 还存在在没有外加水解催化剂的情况下进行水解的实施方案。在一些实施方案中,关于是否使用外加催化剂的决定可取决于构成对于指定过程而言可接受的水解速率的要素。所述料流中存在的和水解反应原位生成的羧酸(例如乙酸或丙酸)是在不存在外加催化剂的情况下可以提供一些催化作用的有机弱酸。此外,使用升高的温度、压力或延长的停留时间可以避免对使用外加催化剂来提高水解反应速率的需求。由于这类羧酸产生的弱催化作用,术语“外加水解催化剂”指除了已经存在于添加到水解区内的料流中或者与该料流接触的进料流中的羧酸之外的催化剂。

[0034] 在一些实施方案中,所述水解区可以包括不含外加水解催化剂的第一子区和包含外加水解催化剂的第二子区。在例如供给到水解过程的进料富含酸酐的实施方案中,这种构造可以是有帮助的,因为较高浓度的酸酐较不需要外加水解催化剂。在一些实施方案中,使用没有外加水解催化剂的初始水解子区以降低富料流的酸酐浓度,然后使用具有外加水解催化剂的第二水解子区以进一步处理较低浓度的酸酐。

[0035] 水解区的位置和构造并不关键。该区可以是可构造为催化所述反应以及如果需要的话除去所需量的水解反应产生的热量的任何类型的位置或容留场所(containment)。一些实例包括容器、罐、管路和任何前述的组合。尺寸和构造取决于待水解的羧酸酐的量。在使用固态外加水解催化剂的情形中,水解区构造的一些实例包括填充床、填充管和可以用于使一种或多种液体进料流与外加水解催化剂接触的其他设备。在一些实施方案中,水解区是催化剂填充床。在一些实施方案中,水解区接收包含水解进料流和水进料流的混合流。该混合物从顶部进入水解区,经液体分布装置分布,以向下流动的方式流动,流过外加水解催化剂并离开水解区的底部。水解进料流、水进料流和任何其它料流可以作为单独的料流或作为在引入容器中之前首先合并的混合物的一部分供给到该容器。水解区可以包括或不包括液体分布装置,例如喷淋头、喷嘴或液体分布塔盘。如果分开供给,水解进料流和水进料流可以并流或逆流供给。供给水解区的所述一股或多股料流可以以向上流动或向下流动的方式流动。对于水解区,可以使用任何有效的构造材料。在一些实施方案中,对于在水解

进料和水解产物之间的组成范围,水解区是充分耐腐蚀的。例如,在一些实施方案中,对于 95% 乙酸和 5% 乙酸酐的料流的水解,水解区由高镍合金(例如合金 C-276) 构成。

[0036] 水解区的设计(包括设备的选择和尺寸设计以及外加水解催化剂的选择和用量)可以根据文献数据、标准工程计算或数学模型容易地确定。应当考虑水解进料流的组成、体积和温度。在一些实施方案中,基于试验反应器的按比例放大来设计水解容器,该试验反应器表征为停留时间为约 7.4 分钟和表观速度为约 0.45 米 / 分钟。

[0037] 水解区得到水解流,其中至少一些羧酸酐分子水解为相应的羧酸。在一些实施方案中,酸酐含量小于 1%。在一些实施方案中,酸酐含量小于 0.5%。在一些实施方案中,酸酐含量低于检测限。在一些实施方案中,酸酐含量为 0。由于化学计量过量,水解流还包含水。

[0038] 任选的冷却

[0039] 在一些实施方案中,所述工艺包含至少一个冷却过程或步骤。冷却过程冷却供给水解区的一种或多种进料或冷却水解区内的物料。冷却过程可有助于抵销来自水解过程的放热,尤其是在总体进料中包括较高浓度的酸酐时。例如在处理在升高温度下会降解的外加水解催化剂时,这是特别有利的,但是它可用于需要冷却的任何构造中。

[0040] 冷却是在冷却区进行的,它可以包括部分或全部水解区、与水解区分开的区域或这二者。任选的冷却区的位置和构造并不关键,可以构造为除去热量的任何所需类型的位置或容留场所都可以使用。一些实例包括一个或多个壳管式热交换器、一个或多个板框式热交换器、一个或多个套管式交换器或将热量由较热的水解反应混合物向较冷的公用工程或工艺料流(例如水、空气或其它流体)传递的其他设备。在一些实施方案中,冷却区可以包括壳管式热交换器。冷却过程中的一些或全部的热交换设备在某些工艺情形中可以经钝化,由此使水解装置能够处理各种浓度的羧酸酐,但在需要时允许减少或消除热交换操作。冷却介质可以是水或任何其他适合的冷却剂。

[0041] 在一些实施方案中,将一个或多个冷却过程与水解区结合,例如通过使用填充固体水解催化剂的热交换器。在一些实施方案中,冷却过程发生在一个或多个分开的冷却区中。也可以使用组合,例如具有冷却的水解区和在该水解区上游的冷却区的实施方案。任何有效或期望的冷却过程和水解区的构造都可以使用。一些实例包括冷却区串联或并联设置在水解区的水流上游,一个或多个冷却区之后是与该一个或多个冷却区串联或并联设置的一个或多个水解区。在一些实施方案中,所述过程包括一个充当冷却区的壳管式热交换器,其直接串联设置在充当水解区的一个填充床的水流上游。冷却过程也可以构造为仅冷却供给水解区的一股进料或冷却进料的组合。

[0042] 分离

[0043] 水解流在分离区进一步处理以将至少一部分水与水解流中的羧酸分离。分离得到具有所需纯度水平的羧酸产物流和包含羧酸和水的分离流。任何有效的分离区都可以使用,包括例如膜过程和蒸馏过程。在一些实施方案中,分离过程是蒸馏过程,其中从蒸馏过程的塔底流中取出的所得到的羧酸产物流具有所需的纯度水平,分离流从塔顶馏出物或侧馏分中取出。分离的设备和参数并不关键,因为分离羧酸和水的任何有效方式都可以使用。参数将取决于水解流的流量、水解流中的水含量和最终羧酸产物中所需的纯度水平。

[0044] 在一些实施方案中,羧酸产物流包含至少 80% 羧酸。还存在羧酸产物流包含至少 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% 羧酸的实施方案。在一些实施方案中,羧酸产物流是具有 99.85% 酸含量的冰醋酸。在一些实施方案中,羧酸可以包含一些水且因此是含水料流。

[0045] 分离流将包含水和羧酸,其相对含量取决于上述参数以及供给到蒸馏区的水解流中的水含量。在一些实施方案中,分离流包含 0.5-95% 水。在一些实施方案中,分离流包含 0.5-50% 水。在一些实施方案中,分离流包含 0.5-25% 水。在一些实施方案中,分离流包含 0.5-10% 水。在一些实施方案中,分离流包含 10-20% 水。在一些实施方案中,分离流包含 25-50% 水。在一些实施方案中,分离流包含 25-40% 水。在一些实施方案中,分离流包含 40-55% 水。在一些实施方案中,分离流中的水含量可以随时间流逝而升高,因为供给到水解区的化学计量过量的水用量的升高可以补偿随时间流逝变得失效或以发生效能降低的外加水解催化剂。

[0046] 料流的进一步处理和使用

[0047] 在一些实施方案中,羧酸产物流可以进一步处理。例如,可以通过进一步的分离过程(例如膜过程或蒸馏)除去杂质(例如高沸点化合物,例如发色体或腐蚀性金属)来提高产物流中的羧酸纯度。任何类型的所需的或有用的额外处理可以与本发明一起使用。

[0048] 来自分离区的分离流可以以任何有用的方式处置或使用。例如,该料流可以用在可使用羧酸在水中的稀料流的任何过程中。一些实例包括将乙酸在水中的稀料流用在由甲醇和乙酸制备乙酸甲酯的过程中或通过乙酸酐水解制备乙酸的过程中。

[0049] 在一些实施方案中,将来自分离区的水和酸的分离流再循环到所述工艺的水解区。在分离流是经加热的料流(例如蒸馏塔顶馏出物或侧馏分)的情形中,在再循环之前可以将其冷却和冷凝。可以使用任何标准的冷凝或冷却方式。可以通过将其直接引入水解区或将其与一种或多种供给水解区的进料结合,来将该料流再循环到水解区。

[0050] 在包括再循环流的一些实施方案中,例如通过料流内监测器测定再循环流中的水含量。几种这类监测器和其他测量装置是市售的,可以使用任何有效的适用于该料流的监控设备。该监测器可以测定再循环流本身或包括与其他进料组分结合的再循环流的进料管线。该监测器可以提供反馈回路以指示在供给水解区的进料中的化学计量过量的水的变化。这样,可以使用来自监测器的反馈信号作为控制或调节添加到水解区的新鲜水的速率的基础。这可以手动或通过自动控制回路实现。在一些实施方案中,根据分离流中的水含量的测量值作出是否调节化学计量过量的水供给到水解过程的进料速率的决定,如果决定调节流量,依照该决定进行流量的调节。在一些实施方案中,调节进料速率的决定包括水供料速率需要调节的程度的决定以及依照该决定的调节量。

实施例

[0051] 实施例 1

[0052] 将温度为 40-45°C 的包含 95wt% 乙酸和 5wt% 乙酸酐的连续流以 109 份 / 小时的流量供给水解过程。本实施例中描述的份 / 小时是以体积计的。该料流通过与以 1 份 / 小时的速率流动的软化水蒸汽和再循环流(下述)结合在供给到水解容器顶部的管路中来供给。水解容器是由 Hastalloy C-276 构成且具有 1747 体积份(即该份具有与份 / 小时进料的体积组分相同的体积)的容积的简易反应器。对于该设备,可以得到用于借助供给所述容器的水进行非接触冷却的热交换器,但在该特定试验中并不使用该热交换器。容器是填充有可

获自 Rohm & Haas, Philadelphia, PA 的 AMBERLYST 15(用磺酸基团官能化的苯乙烯二乙烯基苯共聚物)的单床。确定该床的尺寸并填充以给料流提供 7.4 分钟的表观停留时间。

[0053] 将来自水解容器底流的包含 3% 水在乙酸中的水解流以 109 份 / 小时的流量供给到由 316L 不锈钢构造的蒸馏塔。该蒸馏塔具有 35 个塔盘、约 1.6 的回流比和约 109-110℃ 的塔顶温度,且物料在第 27 塔盘处进入该塔。蒸馏塔的塔底流包含至少 99.8% 乙酸,蒸馏塔的塔顶馏出物包含约 87% 乙酸和约 13% 水。来自该塔的塔顶馏出物冷凝到 62℃ 的温度并以 38 份 / 小时的流量用管道输送以与包含乙酸和乙酸酐的原始进料流和水流(如上所述)结合,使得将这三股料流一起供给到水解容器。塔底流以 120 份 / 小时的流量供给到第二蒸馏塔以从产物中分离腐蚀性金属和低沸点杂质。该第二塔具有 6 个塔盘、约 0.5 的回流比和约 118℃ 的塔顶温度。物料在底层的塔盘之下进入该塔。将来自第二蒸馏塔的最终乙酸产物冷凝,其包含至少 99.8% 乙酸和少于 0.15% 水。

[0054] 在本说明书中,已经公开了本发明的典型的优选实施方案,尽管使用了特定的术语,但它们仅以通常的和描述性的含义使用,并不用于限制目的,本发明的范围由所附权利要求限定。