

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4597680号  
(P4597680)

(45) 発行日 平成22年12月15日(2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月1日(2010.10.1)

(51) Int. Cl.		F I
<b>C07C 27/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 27/02
<b>B01D 3/14</b>	<b>(2006.01)</b>	B01D 3/14 A
<b>C07C 27/28</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 27/28
<b>C07C 29/09</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 29/09
<b>C07C 29/80</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 29/80

請求項の数 20 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-554512 (P2004-554512)	(73) 特許権者	390008969
(86) (22) 出願日	平成15年11月27日 (2003.11.27)		ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャ フト
(65) 公表番号	特表2006-508151 (P2006-508151A)		Wacker Chemie AG
(43) 公表日	平成18年3月9日 (2006.3.9)		ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンスー ザイデループラッツ 4
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/013384		Hanns-Seidel-Platz
(87) 国際公開番号	W02004/048308		4, D-81737 Muenchen
(87) 国際公開日	平成16年6月10日 (2004.6.10)		, Germany
審査請求日	平成17年7月27日 (2005.7.27)	(74) 代理人	100061815
(31) 優先権主張番号	10255648.2		弁理士 矢野 敏雄
(32) 優先日	平成14年11月28日 (2002.11.28)	(74) 代理人	100110593
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 杉本 博司
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルボン酸およびアルコールを相当するカルボン酸エステルから加水分解により製造する方法、およびその装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水の存在下で、カルボン酸エステルを相当するカルボン酸と相当するアルコールとに酸性触媒により加水分解するための方法において、その際、カルボン酸エステルを含有する供給流と水とを混合して、加水分解触媒を有する第1前反応器中に導入し、それによってカルボン酸エステルが少なくとも部分的に加水分解産物に分解され、反応混合物をこの第1前反応器から搬出し、かつ少なくとも部分的に、加水分解触媒を備えた反応蒸留カラムに導入し、それによって水を含有するカルボン酸エステル流を、さらにカルボン酸とアルコールとに変換し、かつ同時に少なくとも部分的に成分に分離し、その際、易揮発性化合物および低沸点カルボン酸エステルを含有する混合物を、少なくとも部分的に、反応蒸留カラムの上部精留帯域および反応蒸留カラムに属する反応頂部における凝縮装置から留出物として取出し、かつ難揮発性化合物を、少なくとも部分的に塔底画分として捕集し、他の蒸留カラムに導くものであって、この場合、この方法は、塔底画分または蒸留カラムの下部精留帯域からのカルボン酸水溶液を、他のカルボン酸エステルと一緒に混合し、加水分解触媒を備えた第2前反応器中に供給し、この第2前反応器からの反応混合物を搬出し、かつ少なくとも部分的に反応蒸留カラムに導入することを特徴とする、カルボン酸エステルを相当するカルボン酸とアルコールとに酸性触媒により加水分解するための方法。

【請求項2】

塔底画分または蒸留カラムの下部精留帯域からのカルボン酸水溶液を、別個に供給され

たカルボン酸エステル流またはカルボン酸エステル含有流と混合し、その後第2前反応器に供給する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

未変換のカルボン酸エステルをなおも含有する反応蒸留カラムの留出物を、少なくとも部分的に、再度第1前反応器に供給する、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

塔底画分または蒸留カラムの下部精留帯域からのカルボン酸水溶液を、未変換のカルボン酸エステルをなおも含有する反応蒸留カラムの留出物と混合し、その後第2前反応器に供給する、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

蒸留カラムの塔底画分または下部精留帯域からのカルボン酸水溶液流を、これと混合すべきカルボン酸エステルを含有する流を加熱するために利用する、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

第2前反応器からの反応生成物を、反応蒸留カラムの反応帯域下方および下部精留帯域の上方であるか、あるいは、反応蒸留カラムの下部精留帯域の上部3分の1に供給する、請求項1から5までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

カルボン酸エステルが、メチル - およびエチルホルメート、メチル - 、エチル - 、プロピル - 、イソ - ブチル - および tert. - ブチルアセテート、メチルおよびエチルプロピオネートならびにメチル - 、エチル - およびプロピルブチレートを含む群から選択される、請求項1から6までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

第1前反応器への供給流が、カルボン酸エステルと相当するアルコールとの共沸混合物を含む、請求項1から7までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

低沸点成分を反応蒸留カラムの留出物から、少なくとも部分的に取出す、請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

方法を連続的に実施する、請求項1から9までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

請求項1から10までの少なくとも1項に記載の方法によって、水の存在下で、カルボン酸エステルを相当するカルボン酸と相当するアルコールとに、酸性触媒により加水分解するための装置において、この装置が、

a) カルボン酸エステルおよび水を含有する液体流を供給するための少なくとも1個の装入管路、ならびに反応混合物を搬出するための少なくとも1個の出口を備えた、加水分解触媒を有する第1前反応器、

b) 第1前反応器の供給流、第1前反応器、または双方を加熱するための少なくとも1個の加熱装置、

c) 少なくとも部分的に、蒸留カラムの塔底画分または下部精留帯域からの画分からのカルボン酸水溶液を含有する液体流のための少なくとも1個の入口、この場合、該液体流はさらに、別のカルボン酸エステル流と混合されるものであって、さらに、少なくとも1個の出口を備えた、加水分解触媒を包含する第2前反応器、

d) 第1前反応器と連結する第1前反応器からの物質流を導く入口、第2前反応器と連結する第2前反応器からの物質流を導く入口を備えた、加水分解触媒を有する触媒帯域を有する反応蒸留カラム、その際、触媒帯域は、反応蒸留カラムの下部精留帯域と反応蒸留カラムの上部精留帯域との間に配置されており、

e) 塔頂画分を連行するためまたはパージするための、反応蒸留カラムの蒸留塔頂部に連結された管路、

f) 留出物を連行するための、反応蒸留カラムの塔頂画分を連行するための管路にか、あ

10

20

30

40

50

るいは、反応蒸留カラムの上部精留帯域または反応蒸留カラムの反応頂部における凝縮装置に連結された管路、

g) 塔底画分を搬出するための、反応蒸留カラムの蒸留塔底で連結された管路、

h) 管路が反応蒸留カラムの塔底画分を搬出するための出口を形成し、蒸留塔底でカルボン酸水溶液が搬出される、蒸留カラム、

i) 蒸留カラムの下部精留帯域から得られた、カルボン酸水溶液の画分または蒸留カラムからの搬出されたカルボン酸水溶液を導く管路の部分を導く管路、その際、これは、別のカルボン酸エステル流と混合され、第2前反応器への供給流を形成する、を含む装置。

【請求項12】

10

蒸留カラムの下部精留帯域から得られた、カルボン酸水溶液の画分または蒸留カラムからの搬出されたカルボン酸水溶液を導く管路の部分を導く管路が、第2前反応器の入口前に、さらにカルボン酸エステル流を導く管路と連結している、請求項11に記載の装置。

【請求項13】

未変換のカルボン酸エステルを留出物として反応蒸留カラムから導く管路が、反応器にカルボン酸エステルと水とを供給するための、第1前反応器の供給管路、または水あるいはカルボン酸エステルを導くこの供給管路の双方の供給流の一方と連結している、請求項11または12に記載の装置。

【請求項14】

20

未変換のカルボン酸エステルを留出物として反応蒸留カラムから導く管路が、未変換のカルボン酸エステルを、反応蒸留カラムの上部精留帯域の下半分で取出す、請求項13に記載の装置。

【請求項15】

蒸留カラムの下部精留帯域から得られた、カルボン酸水溶液の画分または蒸留カラムからの搬出されたカルボン酸水溶液を導く管路の部分を導く管路が、第2前反応器の入口前で、別のカルボン酸エステル流を導く管路を省いた上で、未変換のカルボン酸エステルを留出物として反応蒸留カラムから導く管路と連結され、この場合、該管路は、少なくとも部分的に、反応蒸留カラムの塔頂画分または上部精留帯域からの画分または反応蒸留カラムに属する反応頂部における凝縮装置からの画分を導く、請求項11から14までのい

30

【請求項16】

反応蒸留カラムが、第1前反応器からの供給流のための入口を、触媒帯域の上部3分の1であるか、あるいは、反応蒸留カラムの触媒帯域の上方および上部精留帯域の下方に有する、請求項11から15までのいずれか1項に記載の装置。

【請求項17】

反応蒸留カラムが、第1前反応器からの供給流のための入口を、反応蒸留カラムの触媒帯域の下方および下部精留帯域の上方であるか、あるいは、反応蒸留カラムの下部精留帯域の上部3分の1で有する、請求項11から15までのいずれか1項に記載の装置。

【請求項18】

40

反応蒸留カラムが、第2前反応器からの供給流のための入口を、反応蒸留カラムの触媒帯域の下方および下部精留帯域の上方であるか、あるいは、反応蒸留カラムの下部精留帯域の上部3分の1で有する、請求項11から17までのいずれか1項に記載の装置。

【請求項19】

加水分解触媒が、第1前反応器または第2前反応器中で、互いに独立した固体触媒の充填体の形で、構造化触媒充填体中に固定化されているか、あるいは、攪拌器中で収容または流動されている、請求項11から18までのいずれか1項に記載の装置。

【請求項20】

反応蒸留カラム中での加水分解触媒が、棚段塔のトレイ上ならびに搬出シュート中に、固体触媒の充填体の形で、構造化触媒充填体中に固定または配置されている、請求項11

50

から19までのいずれか1項に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カルボン酸エステルを相当するカルボン酸とアルコールとに、加水分解するための改善された方法ならびにその装置に関し、その際、少なくとも加水分解に必要な水の一部分を、カルボン酸と水とを含有する返送された混合物により置換し、この場合、これらは、すでに工程中で変換されたカルボン酸エステルの加水分解により生じるものである。

【0002】

エステル化の逆反応は、カルボン酸エステルのカルボン酸とアルコールへの加水分解である。酸触媒による加水分解は、エステル化の平衡反応そのものである。カルボン酸エステルは、化学工業において、たとえば溶剤または可塑剤として使用されるか、あるいは種々の反応において、副生成物または主生成物として生じる。たとえば、酢酸メチルは、ポリビニルアルコールの製造における典型的な副生成物である。酢酸メチルを含有する混合物は、この場合、ポリビニルアルコールの製造の際に生じるものであるが、この他に少量の低沸点物質、たとえばアセトアルデヒド、酢酸メチルとメタノールとからなる共沸混合物を含有する。前記組成の混合物は経済的ではないか、あるいは、カルボン酸エステルのさらなる後処理または分解（加水分解）なしでは、出発材料としての使用において困難なものとなる。

【0003】

カルボン酸エステルの加水分解は、非連続的にかまたは連続的に実施することができる。さらに、常用の蒸留カラムまたは反応蒸留カラムと組合わせた反応器が適している。酢酸メチルの加水分解に関して、蒸留カラムと組合わせた反応器の使用は、たとえば、特許US4352940で記載されている。これに記載されている酢酸メチルの加水分解のための方法は不利なものであって、それというの、収率はわずかであり、かつ多くの蒸留段を必要とするためである。さらに、硫酸または塩酸を均一系触媒として使用することから腐蝕が生じる。

【0004】

特許US5113015では、酢酸メチルの加水分解のための方法を記載しており、その際、酢酸メチルおよび水を、蒸留カラム中で触媒充填体と接触させ、これによって酢酸メチルを、酢酸とメタノールとに加水分解し、かつ反応混合物を分離カラム中で同時に少なくとも部分的に分離した。

【0005】

同様に、特許US5770770では、酢酸メチル混合物を、反応蒸留カラム中で加水分解するための方法が開示されており、その際、少なくとも50質量%の酢酸メチルを含有する酢酸メチル流の加水分解を、イオン交換体を備えた1個の反応帯域中で実施する。この酢酸メチル混合物と水とを、逆方向で、イオン交換充填体上に通過させる。未変換の酢酸メチルおよび水を反応帯域に再循環させる。加水分解産物は、塔底画分から分離除去される。さらに不純物を反応帯域に返送する。

【0006】

特許US5113015およびUS5770770では、カルボン酸エステルの加水分解のための触媒として、強酸性イオン交換体の使用が教示されている。特許US5770770では、さらにイオン交換体材料が、好ましくはラシヒリングの形で挿入されていることが記載されており、それに対してUS5113015では、触媒材料は、好ましくはマットの形で使用されている。触媒充填体材料としては、任意のオープンメッシュの材料、たとえば金網、硬質材料、鋼からなるセル状モノリス、ポリマーまたはセラミック材料、ならびに波形金属板、プラスチック板またはセラミック板を使用することができる。

【0007】

反応蒸留カラムのみを使用する前記方法は、酢酸メチルが部分的にのみ加水分解される

10

20

30

40

50

といった欠点を示す。出発材料流は、少なくとも1個の付加的な精製工程の使用を必要とする。さらに、導入された酢酸メチルからの金属イオンは、反応蒸留カラム中の触媒を不活性化するため、このような連続プラントの耐用時間を減少させるといった欠点を有する。

【0008】

EP1220825A2では、カルボン酸エステルを含有する供給流を、最初に前反応器中に導き、そこでカルボン酸エステルを水の存在下で、第1触媒と接触させ、これによってカルボン酸エステルを部分的に加水分解産物に分解させる方法が記載されている。前反応器からの反応混合物を、反応蒸留カラム中に導き、かつ第2加水分解触媒と接触させることで、残存するカルボン酸エステルを相当するカルボン酸とアルコールとに、少なくとも部分的に変換することを目的とする。

10

【0009】

EP1220825に記載された方法は、前記方法よりも高い変換率を達成可能であるといった利点を有する。さらに、前反応器の使用によって、反応蒸留カラムの耐用時間が改善し、それというのも、触媒毒、たとえば金属イオンが、主に前反応器中で留まるためである。前反応器中で使用される触媒材料の粒径の選択は、反応蒸留カラム中で有利に使用される触媒材料充填体の粒径よりもわずかに制限される。

【0010】

前反応器への、反応蒸留カラムの酢酸メチルに富む塔頂流の多量の還流から出発する場合であっても、反応蒸留カラムの反応部の定められた幾何学的形状に基づき存在する構造を使用することによって生産能力は制限される。

20

【0011】

EP1220825に記載された方法は、さらに相当するアルコールを含有するカルボン酸を導入する場合には、酸性触媒による加水分解の化学平衡が、反応蒸留カラムの反応部中の生成物に不利にシフトするといった欠点を有する。

【0012】

したがって本発明は、反応蒸留カラムを用いての、カルボン酸エステルの酸性触媒による加水分解の改善された方法ならびにその装置に関する。さらに本発明の目的は、カルボン酸エステルからの、アルコールおよびカルボン酸への高い変換率を、カルボン酸エステルと相当するアルコールとの種々の組成での混合物を同時に添加しながら、達成すること

30

【0013】

本発明の課題は、水の存在下で、カルボン酸エステルを相当するカルボン酸と相当するアルコールとに、酸性触媒により加水分解する方法によって解決することができ、この方法は、カルボン酸エステルを含有する供給流を水と混合し、加水分解触媒を包含する第1前反応器中に導くことで、カルボン酸エステルを少なくとも部分的に加水分解産物に分解し、この反応混合物を第1前反応器から留去し、かつ、加水分解触媒を有する反応蒸留カラム中に少なくとも部分的に導入することで、水を含むカルボン酸エステル流をさらにカルボン酸とアルコールとに変換し、かつ同時に少なくとも部分的に成分を分離し、その際、易揮発性の化合物または低沸点のカルボン酸エステルを含有する化合物は、少なくとも部分的に留出物として、たとえば塔頂生成物として留去され、かつ難揮発性化合物は、少なくとも部分的に塔底画分として捕集され、他の蒸留カラム中に導くものであって、塔底画分または蒸留カラムの下部精留帯域からのカルボン酸水溶液を、他のカルボン酸エステルと一緒に部分的に混合し、加水分解触媒を備えた第2前反応器に導入し、この第2前反応器から反応混合物を留去し、かつ少なくとも部分的に反応蒸留カラム中に導入することを特徴とする。

40

【0014】

したがって、反応蒸留カラムの留出物としては、それぞれの反応蒸留カラムにおいて、反応蒸留カラムの全凝縮系を含む反応帯域の上方により得られた画分、たとえば側留、または部分凝縮によって得られた画分、部分流または完全な塔頂画分ならびに画分等である

50

と定義する。

【0015】

有利には、反応性蒸留カラムの塔底画分の一部を、少なくとも1種の他の蒸留カラムに導き、かつ少なくとも部分的に成分に分離する。その後1個または複数個の後続の分離工程が好ましくは使用され、得られる反応混合物は、可能な限り完全に個々の成分に分離されるべきである。塔底画分または下部精留帯域からの画分は、好ましくは、生じたカルボン酸および水を含有するこれらの蒸留カラムの精留帯域の下方からの画分を、少なくとも部分的に、第2前反応器に導入し、その際、これらは予め、新たに導くカルボン酸エステルと一緒に混合することができるか、あるいは、直接的に生じさせたか、あるいは、他の分離工程を用いてカルボン酸エステルに濃縮した、本来ならば第1前反応器の入口に導かれるいまだ未反応のカルボン酸エステルを含有する反応蒸留カラムの留出物と一緒に混合することができる。

10

【0016】

有利には、蒸留カラムの塔底画分からのカルボン酸水溶液または下部精留帯域からの画分を混合する場合には、これらの流は、すでに高められた温度50~150を有し、かつ第2前反応器に導入する前に、カルボン酸エステルを含む流と混合し、これにより得られた混合物はすでに50~100の温度に加熱されていた。したがって、第2前反応器の供給流を加熱するための方法に、再度、エネルギーを熱の形で導入することは必要ではない。

【0017】

有利には、1個または2個の前反応器に導かれる全工程におけるカルボン酸エステル流は、少なくとも1モル等量の水と一緒に混合した。適切には、カルボン酸エステルと水のモル比は、1:1~1:15であり、好ましくは1:2~1:10であり、特に好ましくは1:4~1:8である。

20

【0018】

加水分解反応は、さらに室温で実施することができる。好ましくは、カルボン酸エステルと水との混合物を、30~120、好ましくは50~100の温度で加熱し、それというの、加水分解平衡は、高い温度で有利には生成物の側で、カルボン酸とアルコールとが入れ替わり、かつ反応平衡が上昇する。温度の選択は、本質的にイオン交換体の熱安定性により定められる。

30

【0019】

特に有利には、反応蒸留カラムは、カルボン酸ならびに水およびアルコールの少なくとも一部を、反応蒸留カラムの塔底画分に留めるように運転される。したがって、第1前反応器からの反応混合物の反応蒸留カラムへの装入は、好ましくは、触媒帯域の上方3分の1の箇所か、あるいは、触媒帯域の上方であって、かつ反応蒸留カラム中の上部精留帯域の下方でおこなう。低沸点の水不含の、主に三元の共沸混合物、たとえばイソブチルアセテートを形成する高沸点カルボン酸の加水分解の場合には、好ましくは反応帯域下方および下部精留帯域の上方または下部精留帯域の上方3分の1の箇所供給される。第2前反応器からの反応混合物は、有利には、反応帯域下方および下部精留帯域上方で供給するか、あるいは、水に富み、主に三元の共沸混合物を形成する高沸点カルボン酸の加水分解の場合には、有利には、下部精留領域の上部3分の1で供給した。得られた塔底画分、この場合、これらはたとえばアルコール、水およびカルボン酸を含有するものであるが、他の蒸留カラムに導入し、この場合、この混合物はさらに分離される。

40

【0020】

反応蒸留カラムの留出物は、直接的にかまたは他の分離工程または蒸留工程に通すことによって、第1前反応器、第2前反応器または双方の前反応器に部分的に導入し、留出物中に、場合によりなお含まれるカルボン酸エステルをさらに変換させる。反応蒸留カラムの留出物のこのような返送は、装置の生産能力を本質的に増加させることができる。

【0021】

低沸点不純物の通常増加含量に基づいて、これは反応蒸留カラムの塔頂部で、少なく

50

とも部分的に搬出し、かつ、好ましくは反応蒸留カラム中の触媒帯域の上方に配置された供給口で、触媒帯域に対してさらに増加した含水量は有利であり、触媒帯域上方に配置された上部反応帯域の留出物は、好ましくは、これらの下方3分の1で引き出される。

【0022】

本発明による方法は、好ましくは連続的に実施され、たとえばカルボン酸および水を連続的に第1前反応器中に導き、かつ得られた反応混合物を連続的に、第1前反応器から留去し、かつ反応性蒸留カラム中に導き、未変換のカルボン酸エステルはその大部分を、加水分解生成物に変換させ、その際、加水分解生成物は、蒸留中で連続的に、塔頂画分および塔底画分として蒸留され、かつ好ましくは、留出物は、直接的にかまたは他の分離または蒸留工程を通過させることによって、カルボン酸エステルの濃縮をおこなうために連続的に、再度、第1前反応器、第2前反応器または双方の反応器に導き、同様に塔底画分を、連続的に蒸留カラムに導き、かつカルボン酸水溶液は、塔底画分または下部精留帯域からの画分、好ましくはこれらの蒸留カラムの下部精留帯域の下方からの画分中で、カルボン酸エステルと混合させ、少なくとも部分的に第2前反応器に導入する。導入された流量は、加水分解触媒の単位容量に対して、双方の前反応器中で、好ましくは $0.1 \sim 15 \text{ h}^{-1}$ 、好ましくは $0.5 \sim 8 \text{ h}^{-1}$ および特に好ましくは $1 \sim 4 \text{ h}^{-1}$ である。

10

【0023】

本発明の対象は、さらに水の存在下で、カルボン酸エステルを相当するカルボン酸と相当するアルコールとに、酸性触媒によって加水分解するための装置に関し、この場合、これらの装置は、

20

a) カルボン酸エステルを含有する液体流、管路2'および水、管路2''を供給するための少なくとも1個の装入管路2、ならびに反応混合物を搬出するための少なくとも1個の出口4を備えた、加水分解触媒を有する第1前反応器1、

b) 第1前反応器の供給流、管路2、または双方を加熱するための少なくとも1個の加熱装置、

c) 少なくとも部分的に、蒸留カラム13の塔底画分または下部精留帯域14からの画分からのカルボン酸水溶液を含有する液体流、管路18のための少なくとも1個の入口、この場合、管路18はさらにカルボン酸エステル流、管路20と混合されるものであって、さらに、少なくとも1個の出口、管路25を備えた、加水分解触媒を有する第2前反応器19、

30

d) 第1前反応器1と連結する入口6、第2前反応器と連結する入口、管路25を備えた、加水分解触媒を有する触媒帯域8を有する反応蒸留カラム7、その際、触媒帯域8は、下部精留帯域9と上部精留帯域10との間に配置されており、

e) 塔頂画分を連行するためまたはパージするための、反応蒸留カラムの蒸留塔頂部に連結された管路22、

f) 留出物を連行するための、反応蒸留カラム7の塔頂画分を導く管路22にか、あるいは、反応蒸留カラム7の上部蒸留帯域10または凝縮系に連結された管路21、

g) 塔底画分を搬出するための、反応蒸留カラム7の蒸留塔底で連結された管路11、

h) 管路11が反応蒸留カラム7の塔底画分を搬出するための入口を形成し、蒸留塔底で管路26、カルボン酸水溶液が搬出される、蒸留カラム13、

40

i) 蒸留カラム13の下部精留帯域14から得られた、カルボン酸水溶液の画分または管路26の分量を導く管路18、その際、これは、カルボン酸エステル、管路20と混合され、第2前反応器19への供給流を形成する、

を含む。

【0024】

好ましい実施態様において、第1または第2前反応器は、互いに独立して、2個の反応チャンパーを有する。さらに、流をそれぞれの反応チャンパー通過させることにより導くことができる他の手段を用いることも可能であり、それによって、他の反応チャンパーに新鮮な触媒を装填することができる。これらは、長時間に亘っての調整を連続的に実施することができることから有利である。他の好ましい実施態様に関しては、第1または第2

50

前反応器とは独立して、互いにバイパスを有し、同様に触媒充填体の交換に関しては、装置の連続的な運転の中断なく保証される。

【 0 0 2 5 】

好ましくは、反応性蒸留カラム 7 は、触媒帯域 8 ならびに下部 ( 9 ) および上部精留帯域 1 0 を有し、その際、触媒帯域 8 は、上部精留帯域と下部精留帯域 ( 9 、 1 0 ) との間に配置される。精留帯域は、分離トレイ、ラッシュヒ - リング、構造化材料充填体等を有していてもよい。

【 0 0 2 6 】

第 1 前反応器 1 、第 2 前反応器 1 9 または反応蒸留カラム 7 は、有利には、互いに独立して管として形成される。これらに、加水分解触媒を注ぎ入れるか、あるいは構造化触媒充填体として配置する。適切には、酸性の固体触媒である加水分解触媒であり、その際、粒径は約 0 . 3 ~ 3 mm、特に 0 . 6 ~ 1 . 2 mm であることが好ましい。前反応器 ( 1 、 1 9 ) 中の加水分解触媒が、好ましくは球体、リング、ローブ状の圧縮リングの形等で充填体として存在するのに対して、反応蒸留カラム 7 の加水分解触媒は、有利には、構造化触媒充填体として配置される。適切な構造化触媒充填体は、たとえば、特許文献 US 5 4 1 7 9 3 9 、 US 5 4 7 0 5 4 2 および US 5 5 3 6 6 9 9 に記載されており、これらに関連する開示も包含されている。構造化触媒充填体としては、固体触媒材料のための支持体 (たとえば袋) および構造に用いられる流路を有する構造であってもよいものと理解される。前反応器 ( 1 、 1 9 ) のみならず、さらにこのような構造化触媒充填体を反応蒸留カラム 7 中で使用することも可能である。さらに前反応器 ( 1 、 1 9 ) は、たとえば、収容されたか、または、流動する (aufgewirbelten) 触媒を備えた攪拌装置の形を成すものであってもよい。反応蒸留カラム 7 は、欄段塔として選択されてもよく、その際、イオン交換体は触媒としてトレイ自体としておよび搬出シュート (ablaufschaechten) 中に配置される。

【 0 0 2 7 】

他の好ましい実施態様において、第 1 前反応器の供給管路 2 は、管路 2 ' のカルボン酸エステル流が、管路 2 " の熱水、たとえば熱蒸気凝縮物と混合されることによって加熱され、さらに好ましい反応温度に調整される。したがって、これらの好ましい実施態様において、第 1 前反応器の供給管ならびに前反応器自体を加熱する装置が省略される。

【 0 0 2 8 】

図 1 は、本発明による装置の好ましい態様を示す図である。第 1 前反応器は、加水分解触媒、好ましくは酸性の固体触媒を含有する反応室 3 中に液体流を導入するための供給管路 2 および反応混合物を搬出するための出口 4 を備えている。連絡管路 5 は、第 1 前反応器出口 4 と、反応蒸留カラム 7 の入口 6 とを連結している。第 1 前反応器 1 は、好ましくは管型であり、その際、供給管路 2 は、加水分解すべきカルボン酸エステル混合物の供給管路である管路 2 ' および水の供給管路である管路 2 " と連結されている。第 1 前反応器は、加水分解触媒を有し、これは反応室 3 に配置されている。

【 0 0 2 9 】

反応蒸留カラム 7 は、触媒帯域 8 および下部精留帯域 9 ならびに上部精留帯域 1 0 から構成されており、この場合、これの精留帯域は、触媒帯域 8 の下方または上方に配置されている。触媒帯域 8 において、加水分解触媒、好ましくは酸性の固体触媒、特に好ましくは構造化触媒充填体が含まれる。精留帯域は、たとえばラッシュヒリング、カラムトレイ、構造化 (物質交換 - ) 充填体等により、従来公知の方法で形成される。下部精留帯域 9 の下端のカラム底部に、塔底画分を搬出するための管路 1 1 を連結させ、かつ上部精留帯域 1 0 の上端のカラム頂部に、反応蒸留カラム 7 の塔頂画分を蒸留するための管路 2 2 を連結させている。第 1 前反応器 1 の生成物の供給は、管路 5 によって、好ましくは反応帯域 8 の上方であって、かつ上部精留帯域 1 0 の下方であるか、あるいは、反応帯域 8 の上部 3 分の 1 でおこなう。低沸点の水不含の、主に三元の共沸混合物が形成される高沸点カルボン酸エステルの場合には、反応帯域 8 の下方であって、かつ下部精留帯域 9 の上方であるか、あるいは、下部精留帯域 9 の上部 3 分の 1 での供給が好ましい。

## 【0030】

管路11は、蒸留カラム13と連結されている。蒸留カラム13は、好ましくは下部精留カラム帯域14および上部精留カラム帯域15から構成される。管路11は、好ましくは精留帯域14と15との間に連結されている。蒸留カラム13は、反応生成物であるカルボン酸水溶液を塔底生成物として生じ、管路26で搬出する。カルボン酸水溶液の一部は、蒸留カラム13の塔底の管路26でか、あるいは下部精留帯域14、好ましくは下部精留帯域14の下方で搬出され、かつ少なくとも部分的に、第2前反応器19に管路18を介して導かれる。加水分解-触媒、好ましくは酸性固体触媒で充填された反応室27を備えた第2前反応器19に装入する前に、管路18はさらにカルボン酸エステルを導く管路20と一緒になる。

10

## 【0031】

第2前反応器は、触媒帯域27を有し、好ましくは1個の酸性固体触媒を含有する。第2前反応器は、好ましくは、下方から上方に通過させる。第2前反応器の出口は、管路25を介して、反応蒸留カラム7と連結されている。その際、管路25は、好ましくは触媒帯域8の下方および下部精製帯域9の上方で、反応蒸留カラム7中に導かれる。高い含水量を有する高沸点カルボン酸エステルの、三元共沸混合物への加水分解の場合には、第2前反応器からの供給は、加水分解カラム中で、下部精留帯域9の上部3分の1での装入によって、場合によっては最適化される。

## 【0032】

未変換のカルボン酸エステルを含有する反応蒸留カラム7の塔頂画分を搬出するための管路22は、管路21を介して管路2、管路2'または加水分解すべきカルボン酸エステル混合物を含む管路2"と一緒にあって、連結されていてもよい。その際、反応蒸留カラム7の塔頂画分の一部は、装置から低沸点成分および不活性生成物を除去する(パージ)のために、管路22を介して搬出される。それに伴い、安全性において憂慮される低沸点成分、たとえばアセトアルデヒドの堆積が回避される。

20

## 【0033】

反応蒸留カラム7中で未変換のカルボン酸エステルは、好ましい実施態様において、管路21を介して、管路22でなく反応蒸留カラム7の上部精留帯域から搬出される。

## 【0034】

生じたまたは放出されたアルコールは、好ましくは蒸留カラム13の上部精留帯域15で、管路23または24を介して搬出した。管路24を介しておこなうアルコールの搬出が好ましく、それというの、蒸留カラム13の管路23のカルボン酸エステルを包含する蒸留物を、反応蒸留カラム7中に再循環することができ、かつここで、好ましくは触媒帯域8の下方および下部精留帯域9の上方でか、あるいは、下部精留帯域9の上部3分の1に供給する。管路23を、第1前反応器1または第2前反応器19に連結させることによって、工程中に返送することは同様に可能である。

30

## 【0035】

第2前反応器19上での供給物の部分的蒸発を回避するために、カルボン酸およびカルボン酸エステル含有供給物を混合し、ならびに第2前反応器19中で過圧下での反応をおこなうことが有利である。必要な過圧は、混合比および材料系にしたがって、好ましくは1~6バールの圧力である。

40

## 【0036】

本発明による装置の第2の好ましい実施態様は、図2に示す。本発明による装置は、図2によれば、本発明による図1に示された装置とは異なり、管路21は、加水分解すべきカルボン酸エステル混合物の供給管路2'、水-供給管路2"、または混合物供給管路2ではなく、むしろ蒸留カラム13の塔底画分からのカルボン酸水溶液を、第2前反応器19に導いている管路18と連結されている。供給管路20は、これに応じて省略され、その際、管路21は、管路22と連結されていてもよいか、あるいは、他の好ましい態様においては、上部精留カラム10から搬出することもできる。

## 【0037】

50

本発明による装置の他の好ましい実施態様は、図3に記載されている。これらの本発明による装置は、図2の本発明による装置とは異なり、蒸留カラム13の留出物を少なくとも部分的に、反応蒸留カラム7に導く管路23と、反応蒸留カラム7とを連結することができる。その際、管路23は、好ましくは、触媒帯域8の下方および下部精留帯域9の上方であるか、あるいは、下部精留帯域9の上方3分の1で、反応蒸留カラム7中に導かれる。

#### 【0038】

さらに、高い含水量を有する高沸点カルボン酸エステルを、低沸点の主に三元共沸混合物に加水分解するための好ましい実施態様を、図4および5に示した。これらの本発明による実施態様は、図2および1に記載の本発明による装置とは異なり、第1前反応器1の生成物を、好ましくは反応部8の下方および精留帯域9の上方であるか、あるいは、下部精留帯域9の上部3分の1で、反応蒸留カラム7中に供給した。

10

#### 【0039】

本発明による方法を用いて、好ましくは、カルボン酸エステル、メチルホルメートおよびエチルホルメート、メチル-、エチル-、プロピル-、イソブチル-およびtert-ブチルアセテート、メチル-およびエチルプロピオネートならびにメチル-、エチル-およびプロピルブチレート、特にメチルアセテートを水素化する。

#### 【0040】

引き続き、カルボン酸エステルの加水分解のための本発明による方法ならびに本発明による装置を、酸性触媒によるメチルアセテートの加水分解に基づいて例証する。メチルアセテートとメタノールとの共沸混合物を含有する液体流は、1.94:1のモル比に相当し、ポリビニルアルコール生成物から、メチルアセテートに対して少なくとも等モル量の水、好ましくは4-から7倍のモル過剰量の水と一緒に混合する。水としては、熱水を使用し、これによって、混合物は50~80に加熱される。この混合物を、好ましくは垂直に配置された第1前反応器1に導いた。

20

#### 【0041】

第1前反応器1は、酸性固体触媒としてのカチオン性イオン交換体で充填されている。触媒は、好ましくは約0.35~3mmの粒径を有していた。このような触媒材料は、たとえば、Amberlyst 15<sup>(R)</sup>(Rohm & Hass)として入手可能である。二者択一的な触媒としては、たとえばゼオライト、酸化アルミニウム、酸化ケイ素等である。

30

#### 【0042】

酢酸メチルと水との混合物は、第1前反応器1を通過させ、その際、触媒材料と接触させる。それによって、酢酸メチルの部分的な加水分解が生じる。酢酸メチルの変換は、第1前反応器中で、全変換率の20~100%、好ましくは60~100%である。得られた反応混合物は、管路5を介して、好ましくは触媒帯域8の上方および反応蒸留カラム7の精留帯域10の下方に供給される。

#### 【0043】

反応蒸留カラム7は、好ましくは、塔底画分から、加水分解産物であるメタノールと酢酸の双方を未変換の水と一緒に搬出する。残存する易揮発性の酢酸メチルを、下部精留帯域9で、反応産物から取り除き、かつ触媒帯域8で蒸留的に加水分解のために濃縮した。形成された反応生成物であるメタノールおよび酢酸は、その際、連続的に触媒帯域8から蒸留され、下部精留帯域9または塔底画分を含む管路11で搬出される。

40

#### 【0044】

反応蒸留カラムの7の塔底画分で沈殿した、酢酸、水およびメタノールから成る混合物は、後続の蒸留カラム13中でさらに分離され、その際、メタノールを塔頂部または上部蒸留帯域15上部で搬出し、かつ酢酸と水との混合物を、蒸留カラム13の塔底画分中に生じさせた。これらの酢酸水溶液は、管路26を介して連行され、かつ少なくとも部分的に管路18を介して第2前反応器19に供給した。二者択一的に、カルボン酸水溶液の再循環量は、下部精留帯域14の側留によって、好ましくはその下方から引抜かれる。

50

## 【0045】

管路18は、第2前反応器19中への装入前に、管路20によってさらに酢酸メチルを供給される。他の好ましい実施態様において、管路20を介して酢酸メチル流を供給し、この場合、好ましくは50～100%、特に好ましくは90～100%の酢酸メチルを含有する。これらの酢酸メチル流は、たとえば、すでに他の精製された酢酸メチルから、たとえば、ポリビニルアルコール生成の際に生じるものから供給される。蒸留カラム13の塔底画分からの酢酸水溶液は、30を上廻り、好ましくは50～110を上廻り、特に好ましくは100～105を上廻る温度を示す。酢酸メチルと混合させることによって、第2前反応器19の入口流は、すでに25～100、好ましくは50～90、特に好ましくは70～90の温度に加熱される。供給物の混合および第2前反応器中での反応は、酢酸メチルの高い蒸気圧に基づいて、好ましくは過圧下で実施する。

10

## 【0046】

第2前反応器19は、好ましくは酸性固体触媒を有する。第2前反応器19は、好ましくは、下方から上方に通過させ、かつ好ましい温度は50～120、特に好ましくは70～90で実施する。酢酸メチルの変換率は、平衡変換率に対して20～100%、好ましくは60～100%に達する。第2前反応器の出口は、管路25を用いて、反応性蒸留カラム7と連結している。管路25は、その際、好ましくは、触媒帯域8の下方および下部精留帯域9の上方または反応性蒸留カラム7中の下部精留帯域9の上部3分の1に導いた。

## 【0047】

さらに好ましい本発明による実施態様において、管路21は反応蒸留カラム7の留出物を連行し、この場合、これらは、場合によっては未変換のメチルアセテートを含有するのであって、管路18に供給する。管路20は、それに応じて省略される。これらの実施形態は、未変換メチルアセテートが、第2前反応器19中での加水分解および場合によっては反応蒸留カラム7に供給されることから有利である。

20

## 【0048】

第1前反応器1、第2前反応器19および反応蒸留カラム7中での温度は、圧力に依存して定められ、その際、定められた過圧は、高い温度およびそれに伴う高い反応速度および有利な平衡状態を可能にする。好ましくは、装置または装置の一部は、1～6バール、特に好ましくは1.5～3バールの過圧下で運転される。

30

## 【0049】

技術水準によるプラント設計とは異なり、プロセス流は、共沸混合物に相当する酢酸メチルとメタノールとのモル比1.94:1で、工程中に供給され、これらの条件を、技術水準による装置の最大使用量の生成物を負荷するために、平衡反応をシフトさせることによって縮小する。反応蒸留カラム7の酢酸メチルに富む蒸留物の、第1前反応器1およびさらに固定化された幾何学的形状の反応蒸留カラム7の触媒帯域8への高い返送によって、前記構造の使用下で容量増加の規模は制限される。

## 【0050】

酢酸メチルとメタノールとの共沸混合物は、好ましくは、第2前反応器19に関する供給物としては好ましくなく、それというのも、酸性加水分解の平衡反応に、このように提供されるアルコール部分は、産物に対して不利に働くためである。すでに選択されているように、酢酸メチルとメタノールとの共沸混合物中でのモル比は1.94:1である。多量のメチルアセテートを含有する塔頂画分中ならびに反応蒸留カラム7の留出物中で、約4:1またはそれ以上の比で存在し、この場合、これらは、変換率に対して著しく有利であってもよい。したがって、反応蒸留カラム7の留出物を、第1前反応器1に供給する代わりに、第2前反応器19中に連行することは特に有利である。反応蒸留カラム7の上部精留帯域10からの留出物の除去は、通過させた低沸点生成物のわずかな量によって、かつ、触媒帯域8に向かって増大した水の量によって、さらに反応を促進させる。したがって、約1:1の量比は、約35質量%～約33質量%で、供給された酢酸メチルを希酢酸を用いて変換させるのに適している。これらは、反応蒸留カラム7の管路21の供給さ

40

50

れた留出物量によって、酢酸メチル変換率を最適化させうることを意味する。同様にこれらは、再循環されたカルボン酸水溶液流、管路18にも当てはまる。第1前反応器1において、酢酸メチルとメタノールとの共沸混合物の増加した供給流は、反応蒸留コラム7の管路21の搬出された留出物量によって置換され、それによって生産能力の増大が可能になる。

【0051】

蒸留コラム13の蒸留部分での酢酸水溶液の高い分離温度は、好ましくは100～105で可能であり、大量での酢酸メチルを有する混合物の温度は70～90であり、この場合、これらは、第2前反応器19中に装入された酢酸メチルの加水分解を促進する。その際、わずかに過圧である1.5～3バールが特に好ましい。過圧下での工程の実施は特に好ましい。過圧下での運転は、適した配管操作によって簡単に考慮される。

10

【0052】

第2前反応器19上の希酸の再循環および反応蒸留コラム7中への供給は、反応蒸留コラム7の蒸留部分(9、10)および場合によっては後続の蒸留コラム13の著しく高い流体力学的負荷量を導く。

【0053】

技術水準による装置の生産能力は、第2前反応器19への供給およびカルボン酸水溶液の追加の80～100%での返送によって算定され、その際、装置の特定の熱蒸気必要量は、わずかに増加するのみである。

【0054】

第2前反応器19の取付けおよびプロセスの技術的連結は容易である。本発明による特に好ましい実施態様においては、同様に高濃度の酢酸水溶液が製造され、第1前反応器1への水供給量は、酢酸メチル量に比例して増加することはない。

20

【0055】

以下の実施例は、触媒として市販のカチオン固体触媒を使用するものである。触媒は反応蒸留コラム7に、構造化触媒充填剤の形で導入されている。

【0056】

例1(比較例1)：

前反応器1と反応蒸留コラム7とからなる組合せで使用した。これは、管路21を介して、前反応器1に反応蒸留コラム7からの留出物を還流することなく実施する。その際、加水分解すべき酢酸メチル流は、約81質量%酢酸メチルと19質量%のメタノールとから成る共沸混合物の組成を示した。反応蒸留コラム7の塔底画分は、メタノール、酢酸、水および微量の酢酸メチルを含有していた。これらの混合物は、蒸留コラム13中で、微量の酢酸メチルを含有するメタノール流と、酢酸/水-混合物とに分離した。

30

【0057】

反応蒸留コラム7：

直径：1100mm

上部精留帯域10：5理論段

触媒帯域8：3理論段

下部精留帯域9：8理論段

40

供給流：

共沸混合物、管路2' 700kg/h

水、管路2" 900kg/h

生成物流：

塔頂画分(パーセント)、

管路22、反応蒸留コラム7：26kg/h

塔底画分、管路11

反応蒸留コラム7：1574kg/h

試験条件：

反応蒸留コラム7の塔頂圧：26mバール

50

反応蒸留カラム7の装入点：触媒帯域8の上方

反応蒸留カラム7の熱容量：700 kW

反応蒸留カラム13の熱容量：490 kW

前反応器1の入口温度：58

最終生成物：

前反応器1中での酢酸メチル変換率：41.8%

酢酸メチルの全変換率：98.9%（パージを考慮しない場合には管路22）

塔底画分の組成、反応蒸留カラム7の管路11：

酢酸メチル：0.4質量%

メタノール：22.7質量%

水：49.6質量%

酢酸：27.3質量%

塔頂画分の組成、蒸留カラム13の管路23：

酢酸メチル：2.0質量%

メタノール：98.0質量%

塔底画分の組成、蒸留カラム13の管路26：

水：64.3質量%

酢酸：35.7質量%

【0058】

例2（比較例 - 還流を含む工程）：

前反応器1と反応蒸留カラム7とからなる組合せで使用した。反応蒸留カラム7からの留出物を前反応器1に、管路21を介して還流させた。加水分解すべき酢酸メチル流は、ほぼ、81質量%の酢酸メチルと19質量%のメタノールとからなる共沸混合物の組成を有していた。反応蒸留カラム7の塔底画分はメタノール、酢酸、水および微量の酢酸メチルを含有していた。これらの混合物については、蒸留カラム13中で、微量の酢酸メチルを含有するメタノール流と、酢酸/水 - 混合物とに分離した。

【0059】

反応蒸留カラム7：

直径：1100 mm

上部精留帯域10：5理論段

触媒帯域8：3理論段

下部精留帯域9：8理論段

供給流：

共沸混合物、管路2'：685 kg/h

水、管路2''：930 kg/h

生成物流：

塔頂画分（パージ）、反応蒸留カラム7の管路22：15 kg/h

塔底画分、反応蒸留カラム7の管路11：1600 kg/h

試験条件：

反応蒸留カラム7の塔頂圧：29ミリバール

反応蒸留カラム7の入口：触媒帯域8の上方

留出物還流、前反応器1の管路21：1985 kg/h

反応蒸留カラム7の熱容量：490 kW

蒸留カラム13の熱容量：490 kW

前反応器1の入口温度：58

最終生成物：

酢酸メチル変換率 99.1%（パージを考慮しない場合の管路22）

塔底画分の組成、反応蒸留カラム7の管路11：

酢酸メチル：0.3質量%

メタノール：22.7質量%

10

20

30

40

50

水：50.0質量%

酢酸：27.4質量%

塔頂画分の組成、蒸留カラム13の管路23：

酢酸メチル：1.5質量%

メタノール：98.5質量%

塔底画分の組成、蒸留カラム13の管路26：

水：64.6質量%

酢酸：35.4質量%

【0060】

例3：

図2に示すように、2個の前反応器1および19と、反応蒸留カラム7から成る組合せで使用した。加水分解すべき酢酸メチル流は、81質量%の酢酸メチルと19質量%のメタノールとからなる共沸混合物の組成を有する。反応蒸留カラム7の塔底画分は、メタノール、酢酸、水および微量の酢酸メチルを含有していた。これらの混合物は、蒸留カラム13中で、微量の酢酸メチルを含有するメタノール流と酢酸/水-混合物とに分離した。

【0061】

反応蒸留カラム7：

直径：1100mm

上部精留帯域10：5理論段

触媒帯域8：3理論段

下部精留帯域9：8理論段

供給流：

共沸混合物、流2'：1600kg/h

水、流2''：2200kg/h

生成物流：

塔頂画分(パージ)、反応蒸留カラム7の管路22：30kg/h

塔底流、反応蒸留カラム7の管路11：6170kg/h

還流、第2前反応器19からの管路21：3000kg/h

希酸-還流、第2前反応器19からの管路18：2400kg/h

塔底画分、蒸留カラム13からの管路26：2900kg/h

試験条件：

反応蒸留カラム7の塔頂圧：30ミリバール

反応蒸留カラム7中の入口6：触媒帯域8の上方

反応蒸留カラム7中の管路25の入口：触媒帯域8の下方

反応蒸留カラム7の熱容量：1200kW

蒸留カラム13の熱容量：1350kW

前反応器1の入口温度：62

前反応器19の入口温度：88

最終生成物：

酢酸メチル変換率：98.8% (パージを考慮した場合には管路22)

塔底画分の組成、反応蒸留カラム7の管路11：

酢酸メチル：0.3質量%

メタノール：14.0質量%

水：55.7質量%

酢酸：30.0質量%

塔頂画分の組成、蒸留カラム13の管路23：

酢酸メチル：1.8質量%

メタノール：98.2質量%

塔底画分の組成、蒸留カラム13の管路11：

水：65.0質量%

10

20

30

40

50

酢酸：35.0質量%

【0062】

例4：

図3による前反応器1および19と、反応蒸留カラム7との組合せで使用した。酢酸メチルの供給量が増加し、かつ水過剰量は減少した。加水分解すべき酢酸メチル流は、81質量%の酢酸メチルと19質量%のメタノールとからなる共沸混合物の組成を有する。反応蒸留カラム7の塔底画分はメタノール、酢酸、水および微量の酢酸メチルを含有する。これらの混合物については、蒸留カラム13中で、微量の酢酸メチルを含有するメタノール流と、酢酸および水からなる混合物とに分離した。

【0063】

反応蒸留カラム7：

直径：1100mm

上部精留帯域10：5理論段

触媒帯域8：3理論段

下部精留帯域9：8理論段

供給流：

共沸混合物、管路2'：1700kg/h

水、管路2"：1700kg/h

生成物流：

塔頂画分（パージ）、反応蒸留カラム7の管路22：35kg/h

塔底画分、反応蒸留カラム7の管路11：6865kg/h

留出物還流、第2前反応器19からの管路21：3500kg/h

希酸 - 還流、第2前反応器19からの管路18：3500kg/h

留出物、蒸留カラム13からの管路23：930kg/h

蒸留カラム13：2435kg/h

試験条件：

反応蒸留カラム7の塔頂圧：37ミリバール

反応蒸留カラム7中の入口6：触媒帯域8の上方（パージを考慮しない場合には場管路22）

反応蒸留カラム7中の管路25の入口：触媒帯域8の下方

反応蒸留カラム7の熱容量：1300kW

蒸留カラム13の熱容量：1300kW

前反応器1の入口温度：65

前反応器19の入口温度：77

最終生成物：

酢酸メチル変換率：98.2%

塔底画分の組成、反応蒸留カラム7の管路11：

酢酸メチル：0.4質量%

メタノール：13.3質量%

水：48.4質量%

酢酸：37.9質量%

塔頂画分の組成、蒸留カラム13の管路23：

酢酸メチル：2.7質量%

メタノール：97.3質量%

塔底画分の組成、蒸留カラム13の管路26：

水：56.1質量%

酢酸：43.9質量%

【0064】

例5：

他の本発明による例として、イソブチルアセテートの、イソブタノールと酢酸とへの加

10

20

30

40

50

水分解は、工程シュミレーションを用いて検討した。イソブチルアセテートを選択したのは、イソブチルアセテート、イソブタノール、酢酸および水の群において、通常の沸点が最も高いためである。イソブタノールおよび酢酸の双方の反応生成物の沸点は、反応パートナーである水を上回る。

【0065】

通常の沸点：

イソブチルアセテート (iBuAc) : 117.2

水 (H<sub>2</sub>O) : 100.0

イソブタノール (iBuOH) : 107.9

酢酸 (ES) : 117.9

10

二元共沸混合物：

77.7質量%イソブチルアセテート、22.3質量%水；通常の沸点：88.4

44.9質量%イソブチルアセテート、55.1質量%イソブタノール；通常の沸点；105.1

66.8質量%イソブタノール、33.2質量%水；通常の沸点：89.9

三元共沸混合物：

46.5質量%イソブチルアセテート、30.4質量%水、23.1質量%イソブタノール；通常の沸点：86.8

52.3質量%イソブチルアセテート、21.3質量%水、26.4質量%イソブタノール、通常の沸点：86.6

20

【0066】

工程は、物質移動係数および化学反応率の平衡算定の観点に基づいて実施した。カルボン酸の二酸化は、Hayden 0' Connelの数式を考慮しておこなった。化学的平衡の記載に関して、式(1)

【0067】

【化1】

$$K_x = (x(iBuOH) \cdot x(ES)) / (x(iBuAc) \cdot x(H_2O)) = 0,05 \text{ mol}^2/\text{mol}^2 \quad (1)$$

を使用した。

30

【0068】

選択された工程操作は図5に示す。これは図1を基礎としているが、しかしながら、反応蒸留カラム7の供給点を、材料系の沸騰条件に適合させたものである。

【0069】

反応蒸留カラム7：

上部精留帯域10：1～4段；

4理論段

触媒帯域8：5～7段；

3理論段

下部精留帯域9：8～23段；

16理論段

40

還流比：1、12

第1前反応器1からの供給：8段目上方；触媒帯域8の下方

第2前反応器19からの供給：11段目上方；下部精留帯域9の上部3分の1

第1前反応器1：温度：100、圧力：1バール、化学平衡

第2前反応器19：温度：100、圧力：1バール、化学平衡

蒸留カラム13：28分離段、還流比：2,5

循環路：管路21から管路22に連結され、管路18は管路26に連結される。

【0070】

供給流および生成物流：

50

【 0 0 7 1 】

【表 1】

管路	2'	2''	20	5	11	18	21	22	23	25	26
流 (kg/h)	1000	1980	350	8914	8264	5000	5934	66	1400	5350	1864
H <sub>2</sub> O (Gew.-%)		100		37,0	60,6	64,8	24,7	24,7	39,9	60,4	64,8
iBuAc (Gew.-%)	97,0		97,0	33,1	0,01		48,7	48,7	0,09	5,1	
ES (Gew.-%)				5,3	29,2	35,2				33,5	35,2
iBuOH (Gew.-%)	3,0		3,0	24,6	10,1		26,6	26,6	60,1	1,0	

10

【 0 0 7 2 】

同熱容量および同水過剰量、管路 2'' で、前反応器 1 と反応蒸留コラム 7 との循環および管路 2' を介しての同留出量の返送の工程による、イソブチルアセテートの加水分解シミュレーションを比較した場合には、工程供給流 2' が 1000 kg/h を変換できるに過ぎないことを示す。したがって、本発明による第 2 前反応器 19 の連結は、1350 kg/h の工程供給流の加水分解を可能にする。これらは、生産能力増加率 35% に相当する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 3 】

【図 1】本発明による装置の好ましい態様を示す略図。

20

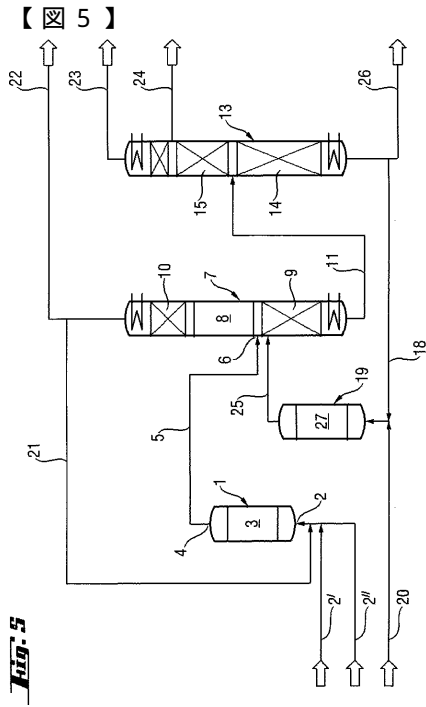
【図 2】本発明による装置の第 2 の好ましい態様を示す略図。

【図 3】本発明による装置の他の好ましい態様を示す略図。

【図 4】高い含水量を有する高沸点カルボン酸エステルを加水分解するための好ましい態様を示す略図。

【図 5】高い含水量を有する高沸点カルボン酸エステルを加水分解するための好ましい態様を示す略図。





## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 31/04	(2006.01)	C 0 7 C 31/04	
C 0 7 C 31/12	(2006.01)	C 0 7 C 31/12	
C 0 7 C 51/09	(2006.01)	C 0 7 C 51/09	
C 0 7 C 51/44	(2006.01)	C 0 7 C 51/44	
C 0 7 C 53/08	(2006.01)	C 0 7 C 53/08	
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ハラルト ミッシェル

ドイツ連邦共和国 カストル ルートヴィッヒ - ガングホーファー - シュトラーセ 2 3

(72)発明者 フランツ ラムグラバー

ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン ピラッハー シュトラーセ 2 6 アー

審査官 上村 直子

(56)参考文献 特表2003-511432(JP,A)

特開2001-002599(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 27/02

C07C 27/28

C07C 29/09

C07C 29/80

C07C 31/04

C07C 31/12

C07C 51/09

C07C 51/44

C07C 53/08