

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01J 31/40

B01J 31/02

C07C 2/02

C07C 2/62



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00120154.9

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1196526C

[22] 申请日 2000.6.30 [21] 申请号 00120154.9

[30] 优先权

[32] 1999.6.30 [33] DK [31] PA199900937

[71] 专利权人 赫多特普索化工设备公司

地址 丹麦灵比

[72] 发明人 S·I·霍梅尔托夫特

审查员 秦士魁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

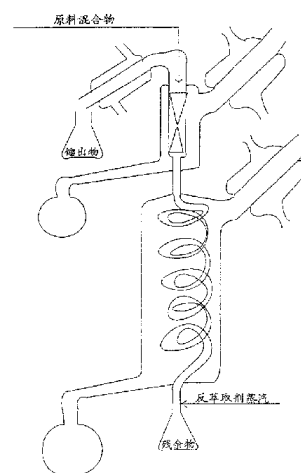
代理人 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

[54] 发明名称 从水溶液中回收强酸的方法

[57] 摘要

以无水形式回收全氟化的酸的方法，包括以下步骤：提供水合形式的酸的水溶液；向溶液中加入以酸的可溶性盐的形式存在的弱碱；通过反萃取剂的作用，将酸和酸盐的溶液浓缩为基本无水的酸-盐混合物；以及将酸-盐混合物进行蒸馏，得到无水形式的酸。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 以无水形式回收全氟化的酸的方法，其特征是：该方法包括以下步骤：
  - a)提供水合形式的酸的水溶液；
  - 5 b)向溶液中加入以酸的可溶性盐的形式存在的弱碱；
  - c)在第一反萃取剂的存在下，通过蒸馏将酸和酸盐的溶液浓缩为基本无水的酸-盐混合物；以及
  - d)任选在第二反萃取剂的存在下，将酸-盐混合物进行蒸馏，得到顽磁盐和无水形式的酸，且进一步任选将从该蒸馏步骤得到的顽磁盐再循环至步骤(b)中。
- 10 2. 如权利要求1的方法，其特征是：酸的盐包括酸与有机碱的盐。
3. 如权利要求2的方法，其特征是：有机碱选自三烷基胺。
4. 如权利要求1的方法，其特征是：酸是全氟烷基磺酸。
5. 如权利要求4的方法，其特征是：氟化的磺酸包括三氟甲磺酸。
6. 如权利要求1的方法，其特征是：第一和/或第二反萃取剂是可冷凝的烃。
- 15 7. 如权利要求6的方法，其特征是：将压力保持足够高，以使反萃取剂冷凝。
8. 权利要求1—7 的任一方法用于从酸催化的烷基化反应的废水物流中回收全氟化磺酸的用途。
9. 如权利要求8的用途，其特征是：在加入酸催化剂的可溶性盐之前，通
- 20 过蒸馏，将烷基化反应的废水物流进行第一次除水。

## 从水溶液中回收强酸的方法

5 本发明涉及一种从水溶液中回收强酸的方法。具体地说，本发明提供了一种从含水底物中以无水形式回收酸的方法。

在许多反应，包括烃的烷基化反应中，已知氟化和全氟化的磺酸是有用的催化剂（US 专利 Nos.5,220,095、5,245,100 和 US5,498,820）。这些方法通常产生少量废酸，其中磺酸催化剂对于所需反应来说是惰性的。为了保证经济上的  
10 可行性，必须从废酸中回收酸催化剂，并将其以无水形式循环至烷基化反应中。

EP614,699 中公开了通过使用硫酸从废酸中回收氟化和全氟化磺酸的方法。US 专利 No.5,472,921 中进一步公开了使用硫酸酯从废酸中回收酸的方法。此外还已知用水从废酸中提取酸，随之从水溶液中回收酸的方法。也可如 US  
15 专利 No.5,618,769 所述，通过将酸的盐与硫酸一起蒸馏，可从水溶液中回收无水的酸。

通过另一种以无水形式分离酸的方法——即向酸的水溶液中加入以该酸的盐的形式存在的弱碱，以促进酸和水的分离——将酸从水溶液中分离出来。因此，如 US 专利 Nos.5,603,812 和 5,759,357 所述，可以在第一蒸发步骤中从混合物中基本上除去所有的水，随后在第二蒸发步骤中回收无水的酸。上述附加蒸馏步  
20 骤的优点在于，所得的额外产物可循环至工艺中，且该工艺不消耗化学试剂，并不会产生化学废物。该方法缺点在于，蒸发要求在减压条件下进行（约为 20—50mbar），从而不会使酸分解。酸的分解速率随温度的增加而增加。

所以，本发明总的目的是通过使用反萃取剂改进已知的蒸馏方法。

因此，本发明是一种以无水形式回收酸的方法，包括以下步骤：

- 25 a)提供水合形式的酸的水溶液；  
b)向溶液中加入以酸的可溶性盐的形式存在的弱碱；  
c)通过反萃取剂的作用，将酸和酸盐的溶液浓缩为基本无水的酸-盐混合物；以及  
d)将酸-盐混合物进行蒸馏，得到无水形式的酸。  
30 任选将水溶液在步骤 b)之前浓缩。

当使用惰性反萃取剂，例如正链烷烃进行本发明时，蒸发步骤可在蒸馏塔中进行。与现有技术的接近真空的压力相比，通过采用不同的分压，反萃取剂蒸汽有助于蒸发在接近或等于大气压的压力下进行。在总压增加的同时，保持所需分离的组分的分压，从而保持了允许的操作温度。本发明的另一个优点在于通过反萃取剂的作用，在工艺中引入了热量。因此，有利地避免了直接加热酸性和潜在腐蚀性的水溶液，且热交换表面中所用的昂贵的材料成为了不必要的。

通过以下实施例详述本发明。

### 实施例

#### 10 实施例 1

在 200—250℃下，通过使用正己烷，从水、三氟甲磺酸和 triethylammonium triflate 的混合物中于大气压下反萃取水

本实验所使用的装置如附图所示。

如图所示，该装置的较低部分由玻璃旋管组成（ID=10mm），该旋管通过冷凝十四碳烷从外部加热至约 252℃。反萃取剂（己烷，约 6g/分钟），在引至加热的玻璃旋管底部之前蒸发和预加热。从玻璃旋管底处排出残余的混合物。在玻璃旋管的顶部安装有蒸馏塔（ID=3cm，高度=28cm，带有四个 Wilson 单环）。通过冷凝十四碳烷将蒸馏塔从外部加热至 252℃。在大气压下，于蒸馏塔顶部，将 20 重量%三氟甲磺酸、42 重量%triethylammonium triflate 和 38 重量%水的原料混合物以 11—12g/min 的速率加入。在蒸馏塔顶部的某点将反萃取剂和反萃取后的产物引出。冷凝后，该物流分离为含少量酸的水相和含反萃取剂的烃相。

与反萃取剂一起从蒸馏塔顶部排出的水相含 4 重量%三氟甲磺酸。从玻璃旋管底部排出的残余的酸-盐混合物中含有 30 重量%三氟甲磺酸和少于 0.1 重量%水。

将每克 triethylammonium triflate 中含有 0.47g 三氟甲磺酸和 0.90g 水的原料混合物浓缩为每克 triethylammonium triflate 中含 0.43g 三氟甲磺酸的无水混合物。

将酸-盐混合物按照常规方法进行蒸馏，得到无水形式的酸。

#### 30 实施例 2

在 200—250℃下,通过使用正己烷,从水、三氟甲磺酸和 triethylammonium triflate 的混合物中于大气压下反萃取水和酸

除了水/酸/盐混合物的流速为 3g/分钟之外,本实验使用与上述实验相同的设备,并通过与实施例 1 相同的步骤和相同的原料混合物组成进行。结果,大部分酸和全部的水从盐中反萃取出来。塔顶产物的水相含 30.5wt%三氟甲磺酸,残余的盐混合物含 6wt%酸且无水。

通过使用较低的原料/反萃取剂比,将与实施例 1 相同的原料混合组分浓缩为每克盐含 0.07g 三氟甲磺酸的含水混合物。

实施例 2 证明,通过使用反萃取剂,在大气压下将酸从酸盐中分离出来是可能的。

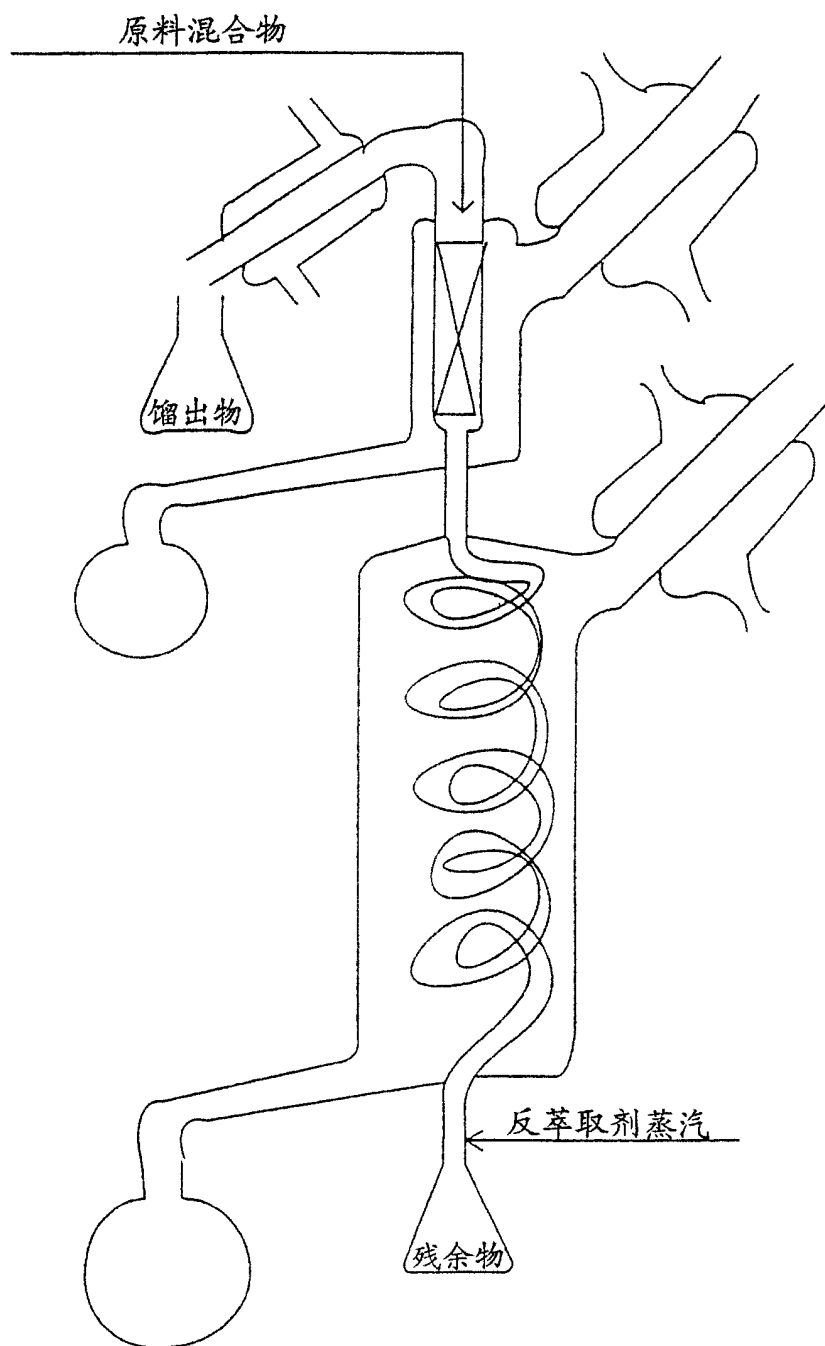


图 1