



(10) 授权公告号 CN 111848386 B

(45) 授权公告日 2023.07.14

(21) 申请号 202010572691.8

(22) 申请日 2013.12.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111848386 A

(43) 申请公布日 2020.10.30

(30) 优先权数据
61/747,567 2012.12.31 US
13/827,124 2013.03.14 US

(62) 分案原申请数据
201380069500.4 2013.12.19

(73) 专利权人 伊士曼化工公司
地址 美国田纳西州

(72) 发明人 小格雷戈里·阿尔伯特·韦尔曼
约瑟夫·纳撒尼尔·贝斯
罗伯特·斯特林·克莱恩

(74) 专利代理机构 北京市万慧达律师事务所
11111

专利代理师 赵洁 段晓玲

(51) Int.Cl.
C07C 53/08 (2006.01)
C07C 53/12 (2006.01)
C07C 51/087 (2006.01)
C07C 51/42 (2006.01)
C07C 51/44 (2006.01)
C07C 51/573 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2012074628 A1, 2012.06.07
EP 0087870 A1, 1983.09.07
WO 2012064832 A1, 2012.05.18

审查员 吴相国

权利要求书3页 说明书17页

(54) 发明名称

用于处理可变乙酰流的系统和方法

(57) 摘要

本发明提供了用于浓缩乙酸和乙酸酐流的系统和方法。该系统允许以两种或两种以上的运行模式运行用于该浓缩的设备。至少一种模式用于生产浓缩或纯化的乙酸流。至少一种其他模式用于生产浓缩或纯化的乙酸酐流。

1. 一种用于处理包含乙酸和乙酸酐的多种乙酰原料组合物的方法,所述方法包含:

a) 运行第一分离工艺,其被配置为,将组合物分离为第一分离流和第一浓缩流,且进一步被配置为在酸模式或在酸酐模式下运行;

b) 当在酸模式下运行第一分离工艺时,以水解工艺在水解区域中水解至少一种第一乙酰原料组合物,以生产包含乙酸和水的水解产物流,且向第一分离工艺输送至少部分水解产物流;和

c) 当在酸酐模式下运行第一分离工艺时,使至少一种第二乙酰原料组合物绕开水解工艺,且将其向所述第一分离工艺输送,

其中:

所述酸模式包含运行所述第一分离工艺,从而所述第一分离流包含水且第一浓缩流包含浓缩的乙酸,且

所述酸酐模式包含运行所述第一分离工艺,从而所述第一分离流包含乙酸且第一浓缩流包含浓缩的乙酸酐;

在运行水解工艺或第一分离工艺之前,在中间工艺中处理乙酰原料组合物,所述中间工艺能够改变产物流中乙酸与乙酸酐的比值,

其中所述方法进一步包含:

以上游工艺酸模式运行至少一种上游工艺,从而生产酸模式乙酰原料组合物;和

以上游工艺酸酐模式运行至少一种上游工艺,从而生产酸酐模式乙酰原料组合物,

其中:

酸模式乙酰原料组合物具有的酸:酸酐比的酸值高出酸酐模式乙酰原料组合物的酸值至少10;

至少一种第一乙酰原料组合物是酸模式乙酰原料组合物;且

至少一种第二乙酰原料组合物是酸酐模式乙酰原料组合物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种第一乙酰原料组合物具有酸:酸酐比中的酸值高出第二乙酰原料组合物的酸:酸酐比中的酸值不超过10。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种第一乙酰原料组合物具有酸:酸酐比中的酸值高出第二乙酰原料组合物的酸:酸酐比中的酸值至少20。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中使至少一种第二乙酰原料组合物绕开水解工艺,其包含在被输送至所述第一分离区域之前使所述至少一种第二乙酰原料组合物的至少部分通过水解区域而不经历水解工艺。

5. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中使至少一种第二乙酰原料组合物绕开水解工艺,其包含向所述第一分离区域输送所述至少一种第二乙酰原料组合物的至少一部分,而不是先将其输送至所述水解区域。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述方法进一步包含当所述第一分离工艺在酸模式下运行时使所述至少部分第一分离流循环至所述水解区域。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中所述方法进一步包含将所述至少部分第一分离流转移至至少一种额外的设备或工艺中。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述至少一种额外的设备或工艺包含酯化工艺。

9. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述方法进一步包含冷却至少部分的

所述水解区域,到了水解区域的至少部分原料,或两者都被冷却。

10. 根据权利要求1-9中任一项所述的方法,其中所述第一分离区域包含蒸馏塔,所述第一分离流从所述蒸馏塔上的至少一个第一位置中移除,所述第一浓缩流从所述蒸馏塔上的至少一个第二位置中移除,且所述第一位置在所述第二位置的垂直下方。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述第一分离流包含来自蒸馏塔的至少一种蒸馏顶流或第一侧馏分,且所述第一浓缩流包含来自蒸馏塔的至少一种蒸馏底流或第二侧馏分。

12. 根据权利要求10所述的方法,其中所述第一分离流包含来自蒸馏塔的至少一种蒸馏顶流,且所述第一浓缩流包含来自蒸馏塔的至少一种蒸馏底流。

13. 根据权利要求10所述的方法,其中所述第一分离流包含来自蒸馏塔的至少一种蒸馏顶流,所述第一浓缩流包含来自蒸馏塔的至少一种侧馏分,且底流分离流作为蒸馏底流从蒸馏塔中移除。

14. 根据权利要求1-13中任一项所述的方法,进一步包含向至少一个第二分离区域输送至少部分所述第一浓缩流,且从所述第二分离区域中从第二浓缩流撤出第二分离流,其中:

所述至少一个第二分离区域被配置为以第二分离区域酸模式或第二分离区域酸酐模式运行;

所述至少一个第二分离区域酸模式包含在所述至少一个第二分离区域中处理至少部分所述第一浓缩流,从而所述第二分离流包含浓缩的杂质,且所述第二浓缩流包含浓缩的乙酸,且

所述至少一个第二分离区域酸酐模式包含在所述第二分离区域处理至少部分所述第一浓缩流,从而所述第二分离流包含浓缩的杂质,且所述第二浓缩流包含浓缩的乙酸酐。

15. 根据权利要求14所述的方法,进一步包含:

当以酸模式运行所述至少一个第一分离区域时以第二分离区域酸模式运行所述至少一个第二分离区域,且

当以酸酐模式运行所述至少一个第一分离区域时以酸酐模式运行所述至少一个第二分离区域。

16. 根据权利要求14或15所述的方法,其中所述第二分离区域包含第二蒸馏塔,所述至少一种第二分离流从所述第二蒸馏塔上的至少一个第一位置中移除,所述第二浓缩流从所述第二蒸馏塔上的至少一个第二位置中移除,且所述第一位置在所述第二位置的垂直下方。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述至少一种第二分离流包含来自所述第二蒸馏塔的至少一种蒸馏底流或第二侧馏分,且所述第二浓缩流包含来自所述第二蒸馏塔的至少一种蒸馏顶流或侧馏分。

18. 根据权利要求16所述的方法,其中所述至少一种第二分离流包含来自所述第二蒸馏塔的至少一种蒸馏底流,且所述第二浓缩流包含来自所述第二蒸馏塔的至少一种蒸馏顶流。

19. 根据权利要求16所述的方法,其中所述至少一种第二分离流包含来自所述第二蒸馏塔的至少一种蒸馏底流,所述第二浓缩流包含来自所述第二蒸馏塔的至少一种侧馏分,

且第三分离流作为蒸馏顶流从所述第二蒸馏塔中移除。

20. 根据权利要求1所述的方法, 其中酸模式乙酰原料组合物具有酸: 酸酐比的酸值高出酸酐模式乙酰原料组合物的酸值至少50。

21. 根据权利要求1或20所述的方法, 其中所述上游工艺酸模式包含使至少一种乙酰原料组合物结合至少部分水、至少部分甲醇, 或结合两者。

22. 根据权利要求1和20中任一项所述的方法, 其中至少一种上游工艺包含至少一种羰基化工艺, 所述羰基化工艺包含使羰基化工艺的原料化合物发生反应以生产包含乙酸和乙酸酐的羰基化产物。

23. 根据权利要求22所述的方法, 其中:

所述羰基化工艺包含羰基化甲醇和至少一种成酸酐反应物, 其中所述至少一种成酸酐反应物选自乙酸酐、二甲醚或其组合物;

上游工艺酸模式包含以甲醇与形成乙酸酐总反应物的重量比大于来自上游工艺酸酐模式下甲醇与形成乙酸酐总反应物的重量比来输送到羰基化处理; 且

形成乙酸酐的总反应物是在羰基化处理原料化合物中乙酸酐的量和二甲醚的量的总和。

用于处理可变乙酰流的系统和方法

[0001] 本申请是申请日为2013年12月19日、申请号为201380069500.4、发明名称为“用于处理可变乙酰流的系统和方法”的中国发明专利申请的分案申请。

背景技术

[0002] 许多方法导致形成包含乙酸和乙酸酐的流。例如羰基化工艺。羰基化协同生产技术存在于甲醇和乙酸甲酯一起羰基化以生产乙酸和乙酸酐混合产物。在具有公开号EP0087869的欧洲专利申请中描述了一些实施例。一些乙酸甲酯羰基化工艺使用乙酸作为溶剂，所以产物流中包含乙酸酐产物和乙酸溶剂。而且，例如在美国专利号7,737,298和具有公开号2012/0123156的美国专利申请中描述的，一些乙酸酐制造方法包括一部分乙酸酐产物与甲醇反应以生产乙酸(伴有乙酸甲酯)的步骤。这样的方法允许改变获得流中乙酸和乙酸酐的相对量。流也可以部分地用水水解以使一些乙酸酐转化为乙酸。

[0003] 在随后的反应中乙酸酐和乙酸的产物通常被分离和纯化用于出售或使用。也可以是有利的是在一些情况中，将包含少量乙酸酐的乙酸产物与水结合以水解乙酸酐从而生产乙酸水溶液。两个产物流的分离和纯化产生与两条设备线有关的资金和运行费用。找到降低这些费用的方法将是有利的。

发明内容

[0004] 本发明提供了用于浓缩乙酸和乙酸酐流的系统和方法。该系统允许以两种或两种以上的运行模式运行用于该浓缩的设备。至少一种模式用于生产浓缩或纯化的乙酸流。至少一种其他模式用于生产浓缩或纯化的乙酸酐流。因此本发明通过降低所需分离设备的量提供了节约成本的机会。通过允许设备在乙酸和乙酸酐模式之间交替，能够每次运行方法生产仅一种类型的产物流，降低甚至消除了对设备的分离线的需求，所述设备用于浓缩酸和酸酐产物的流。

[0005] 因此，本发明提供了用于处理至少一种乙酰原料组合物的系统，该乙酰原料组合物包含乙酸和乙酸酐，其中所述系统包括：

[0006] (i) 第一分离区域，其在某种程度上被配置为，以从第一浓缩流中分离第一分离流，且第一分离区域被进一步配置为，该分离区域能够以酸模式运行且能够以酸酐的模式运行；

[0007] (ii) 至少一个水解区域，其能够运行水解工艺以在至少一种乙酰原料组合物中水解至少部分乙酸酐，从而获得包含乙酸和水的水解产物流；

[0008] (iii) 至少一种原料运输组件，其被配置为允许将至少一种乙酰原料组合物的至少部分运输至第一分离区域、水解区域，或这两个区域都被运输到；且

[0009] (iv) 至少一个水解产物运输组件，其被配置为允许至少部分的水解产物流运输至至少一个第一分离区域，

[0010] 其中：酸模式包括在第一分离区域处理至少部分的水解产物流，从而第一分离流包含水且第一浓缩流包含浓缩的乙酸；酸酐模式包括在第一分离区域处理至少部分的乙酰

原料组合物,从而第一分离流包含乙酸且第一浓缩流包含浓缩的乙酸酐;且至少一个原料运输组件和水解工艺被配置为:

[0011] (a)当第一分离区域以酸模式运行时,能够在水解区域运行水解工艺,且以重量计超过50%的乙酰原料组合物能够被供料至水解区域;和

[0012] (b)当第一分离区域以酸酐模式运行时,以重量计至少50%的乙酰原料组合物能够被供料至分离区域而不经历水解处理。

[0013] 在前述段落描述的系统的一些实施方案中,当第一分离区域以酸酐模式运行,在被输送至第一分离区域之前,至少50%的乙酰原料组合物能够穿过水解区域而不经历水解工艺。在前述段落描述的系统的一些实施方案中,当第一分离区域以酸酐模式运行,至少50%的乙酰原料组合物能够被输送至第一分离区域而没有首先被输送至水解区域。

[0014] 在上文描述的系统的一些实施方案中,该系统进一步包括至少一个第一分离流循环组件,该组件能够循环至少部分的第一分离流至水解区域中。

[0015] 在上文描述的系统的一些实施方案中,该系统进一步包括至少一个第一分离流转移组件,该组件能够将至少部分的第一分离流转移至至少一个额外的设备或工艺中。在前述语句中描述的系统类型的一些实施方案中,至少一个额外的设备或工艺包括酯化工艺。

[0016] 在上文描述的系统的一些实施方案中,该系统进一步包括冷却组件,该组件能够从至少部分的水解区域中,或至少部分的水解区域的原料,或从两者中移除热量。

[0017] 在上文描述的系统的一些实施方案中,第一分离区域包括蒸馏塔,第一分离流从蒸馏塔上的至少一个第一位置中移除,第一浓缩流从蒸馏塔上的至少一个第二位置中移除,且第一位置在第二位置的垂直上方。在前述语句中描述的系统类型的一些实施方案中,第一分离流包括来自蒸馏塔的至少一种蒸馏顶流或第一侧馏分,且第一浓缩流包括来自蒸馏塔的至少一种蒸馏底流或第二侧馏分。在本段落第一语句中描述的类型的一些实施方案中,第一分离流包括来自蒸馏塔的至少一种蒸馏顶流,且第一浓缩流包括来自蒸馏塔的至少一种蒸馏底流。在本段落第一语句中描述的系统的一些实施方案中,第一分离流包括来自蒸馏塔的至少一种蒸馏顶流,第一浓缩流包括来自蒸馏塔的至少一种侧馏分,且该系统能够将底流分离流作为蒸馏底流从蒸馏塔中移除。

[0018] 在上文描述的系统的一些实施方案中,该系统进一步包括至少一个第二分离区域,该区域被配置为接受来自第一分离区域的第一浓缩流的至少一部分,并从第二浓缩流中分离至少一种第二分离流,且进一步被配置为在第二分离区域酸模式或第二分离区域酸酐模式运行,其中:第二分离区域酸模式包括在第二分离区域中处理至少部分第一浓缩流,从而至少一个第二分离流包括浓缩的杂质,且第二浓缩流包括浓缩的乙酸,且第二分离区域酸酐模式包括在第二分离区域处理至少部分第一浓缩流,从而至少一种第二分离流包括浓缩的杂质,且第二浓缩流包括浓缩的乙酸酐。在前述语句中描述的系统类型的一些实施方案中,第二分离区域包括第二蒸馏塔,从而至少一种第二分离流从第二蒸馏塔上的至少一个第一位置中移除,第二浓缩流从第二蒸馏塔上的至少一个第二位置中移除,且至少一个第一位置在第二位置的垂直下方。在本段落第一语句中描述的系统类型的一些实施方案中,至少一种第二分离流包括来自第二蒸馏塔的至少一种蒸馏底流或第二侧馏分,且第二浓缩流包括来自第二蒸馏塔的至少一种蒸馏顶流或第一侧馏分。在本段落第一语句中描述的系统类型的一些实施方案中,至少一种第二分离流包括来自第二蒸馏塔的至少一种蒸馏

底流,且第二浓缩流包括来自第二蒸馏塔的至少一种蒸馏顶流。在本段落第一语句中描述的系统类型的一些实施方案中,至少一种第二分离流包括来自第二蒸馏塔的至少一种蒸馏底流,且所述第二浓缩流包括来自第二蒸馏塔的至少一种侧馏分,且第三分离流作为蒸馏顶流从第二蒸馏塔中移除。

[0019] 在上文描述的系统的一些实施方案中,该系统进一步包括至少一个上游生产系统,该系统能够生产乙酰原料组合物,其中至少一个上游生产系统被配置为允许:(a) 以上游工艺酸模式运行,从而生产酸模式乙酰原料组合物;和(b) 以上游工艺酸酐模式运行,从而生产酸酐模式乙酰原料组合物,其中:酸模式乙酰原料组合物具有的酸:酸酐比具有的值高出酸酐模式乙酰原料组合物的酸值至少10。在前述语句中描述的系统类型的一些实施方案中,酸模式乙酰原料组合物具有酸:酸酐比具有酸值高出酸酐模式乙酰原料组合物的酸值至少50。在本段落描述的系统的一些实施方案中,配置至少一种上游生产系统以使至少一种乙酰原料组合物结合至少部分水、至少部分甲醇,或两者皆有。

[0020] 在前述段落第一语句中描述的系统类型的一些实施方案中,至少一种上游生产系统包括至少一种羰基化系统,该系统能够反应羰基化工艺的原料化合物以生产包括乙酸和乙酸酐或其组合的羰基化产物。在前述语句中描述的系统类型的一些实施方案中,配置系统以允许在羰基化工艺原料化合物物中改变甲醇与来自乙酸酐的形成乙酸酐总反应物的重量比,其中形成酸酐总量是在羰基化处理原料化合物中乙酸甲酯的量和二甲醚的量的总和。在本段落描述的系统类型的一些实施方案中,设置至少一种上游生产系统以允许至少部分的羰基化产物结合至少部分的水,至少部分的甲醇,或结合二者。

[0021] 本发明进一步提供了方法,该方法包括以酸模式在第一段时间运行上述系统中的一种,且以酸酐模式在第二段时间(不与第一段时间同时发生)运行该系统。

[0022] 本发明进一步提供了一种用于处理包括乙酸和乙酸酐的多种乙酰原料组合物的方法,所述方法包括:

[0023] (a) 运行第一分离工艺,经以下形式配置,所述工艺以使组合物分离为第一分离流和第一浓缩流,且进一步配置以在酸模式或在酸酐模式下运行;

[0024] (b) 当在酸模式下运行第一分离工艺时,在水解工艺水解区域中水解至少一种第一乙酰原料组合物,以生产包含乙酸和水的水解产物流,且向第一分离工艺输送至少部分水解产物流;和

[0025] (c) 当在酸酐模式下运行第一分离工艺时,使至少一种第二乙酰原料组合物绕开水解工艺,且将其向第一分离工艺输送,

[0026] 其中:酸模式包括运行第一分离工艺,从而第一分离流包含水且第一浓缩流包含浓缩的乙酸,和,酸酐模式包含运行第一分离工艺,从而第一分离流包含乙酸,且第一浓缩流包括浓缩的乙酸酐。

[0027] 在上述方法的一些实施方案中,至少一种第一乙酰原料组合物具有酸:酸酐比中的酸值高出第二乙酰原料组合物的酸:酸酐比中的酸值不超过10。

[0028] 在上述方法的一些实施方案中,至少一种第一乙酰原料组合物具有酸:酸酐比中的酸值高出第二乙酰原料组合物的酸:酸酐比中的酸值至少20。

[0029] 在上述方法的一些实施方案中,至少一种第二乙酰原料组合物绕开水解工艺包括部分至少一种第二乙酰原料组合物通过水解区域而在被输送至所述第一分离区域之前不

经历水解工艺。

[0030] 在上述方法的一些实施方案中,使至少一种第二乙酰原料组合物绕开水解工艺包括向所述第一分离区域输送所述至少一种第二乙酰原料组合物的至少部分,而不是首先将其输送至所述水解区域。

[0031] 在上述方法的一些实施方案中,方法进一步包括当第一分离工艺在酸模式下运行时,至少部分循环所述第一分离流至水解区域。

[0032] 在上述方法的一些实施方案中,方法进一步包含将所述第一分离流的至少部分转移至至少一种额外的设备或工艺中(例如酯化工艺)。

[0033] 在上述方法的一些实施方案中,方法进一步包含冷却至少部分的水解区域,或至少部分输送至水解区域的原料,或两者都被冷却。

[0034] 在上述方法的一些实施方案中,第一分离区域包括蒸馏塔,第一分离流从蒸馏塔上的至少一个第一位置中移除,第一浓缩流从蒸馏塔上的至少一个第二位置中移除,且第一位置在第二位置的垂直下方。例如在前述语句描述的类型的一些实施方案中,第一分离流包含来自蒸馏塔的至少一种蒸馏顶流或第一侧馏分,且所述第一浓缩流包含来自蒸馏塔的至少一种蒸馏底流或第二侧馏分。在本段落第一语句中描述的类型的一些实施方案中,第一分离流包括来自蒸馏塔的至少一种蒸馏顶流,且第一浓缩流包括来自蒸馏塔的至少一种蒸馏底流。在本段落第一语句中描述的类型的一些实施方案中,第一分离流包括来自蒸馏塔的至少一种蒸馏顶流,第一浓缩流包括来自蒸馏塔的至少一种侧馏分,且该系统能够将底流分离流作为蒸馏底流从蒸馏塔中移除。

[0035] 在上述方法的一些实施方案中,该方法也包括向至少一个第二分离区域输送至少部分第一浓缩流,且从第二分离区域中从第二浓缩流撤出第二分离流,其中:至少一个第二分离区域被配置以第二分离区域酸模式或第二分离区域酸酐模式运行;至少一个第二分离区域酸模式包括在至少一个第二分离区域中处理至少部分第一浓缩流,从而所述第二分离流包括浓缩的杂质,且所述第二浓缩流包括浓缩的乙酸,且至少一个第二分离区域酸酐模式包括在所述第二分离区域处理至少部分第一浓缩流,从而第二分离流包含浓缩的杂质,且第二浓缩流包含浓缩的乙酸酐。例如,在前述语句描述的类型的一些实施方案中,该方法进一步包括当以酸模式运行所述至少一个第一分离区域时以第二分离区域酸模式运行所述至少一个第二分离区域,且当以酸酐模式运行所述至少一个第一分离区域时以酸酐模式运行所述至少一个第二分离区域。在本段落描述的类型的一些实施方案中,第二分离区域包含第二蒸馏塔,至少一种第二分离流从第二蒸馏塔上的至少一个第一位置中移除,第二浓缩流从第二蒸馏塔上的至少一个第二位置中移除,且第一位置在所述第二位置的垂直下方。

[0036] 在前述段落描述的类型的一些实施方案中,至少一种第二分离流包括来自所述第二蒸馏塔的至少一种蒸馏底流或第二侧馏分,且第二浓缩流包括来自所述第二蒸馏塔的至少一种蒸馏顶流或侧馏分。在前述段落描述的类型的一些实施方案中,至少一种第二分离流包括来自第二蒸馏塔的至少一种蒸馏底流,且第二浓缩流包括来自第二蒸馏塔的至少一种蒸馏顶流。在前述段落描述的类型的一些实施方案中,至少一种第二分离流包括来自第二蒸馏塔的至少一种蒸馏底流,且第二浓缩流包括来自第二蒸馏塔的至少一种侧馏分,且第三分离流作为蒸馏顶流从所述第二蒸馏塔中移除。

[0037] 在上述方法的一些实施方案中,该方法以上游工艺酸模式运行至少一种上游工

艺,从而生产酸模式乙酰原料组合物,和以上游工艺酸酐模式运行至少一种上游工艺,从而生产酸酐模式乙酰原料组合物,其中:酸模式乙酰原料组合物具有的酸:酸酐比具有的值高出酸酐模式乙酰原料组合物的酸值至少10;至少一种第一乙酰原料组合物是酸模式乙酰原料组合物,且至少一种第二乙酰原料组合物是酸酐模式乙酰原料组合物。在前述语句中描述的系统类型的一些实施方案中,酸模式乙酰原料组合物具有酸:酸酐比具有酸值高出酸酐模式乙酰原料组合物的酸值至少50。在本段落描述的类型的一些实施方案中,上游工艺包括使至少一种乙酰原料组合物结合至少部分水、至少部分甲醇,或结合两者。在本段落描述的类型的一些实施方案中,至少一种上游工艺包括至少一种羰基化工艺,该工艺包括反应羰基化工艺的原料化合物以生产包含乙酸和乙酸酐的羰基化产物。在前述语句中描述的类型的一些实施方案中,该羰基化工艺包括羰基化甲醇和至少一种形成酸酐的反应物,其中至少一种形成酸酐的反应物选自乙酸酐、二甲醚或其组合物;上游工艺酸模式包括以甲醇与形成乙酸酐总反应物的重量比输送羰基化处理,所述重量比大于上游工艺酸酐模式下甲醇与形成乙酸酐总反应物的重量比;且形成乙酸酐的总反应物是在羰基化处理原料组合物中乙酸酐的量和二甲醚的量的总和。

具体实施方式

[0038] 本发明提供的系统和方法用于从乙酰原料组合物中制备浓缩的乙酸流和浓缩的乙酸酐流。该系统和方法允许以酸模式或酸酐模式运行设备。同样的,系统和方法能够获得具有浓缩的乙酸或具有浓缩的乙酸酐的产物流。

[0039] 系统和方法

[0040] 在一些实施方案中,本发明提供了灵活系统和方法,它们可以以酸模式或酸酐模式运行。系统包括至少一个水解区域或工艺,和至少一个分离区域或工艺,用于浓缩乙酸或乙酸酐的。该系统进一步包括运输组件,以将组合物运输至系统的组件或系统的组件之间。在一些实施方案中,本发明的方法包括以酸模式在第一段时间运行本发明的系统,且以酸酐模式在不与第一段时间同时发生的第二段时间运行系统。在一些实施方案中,本发明的方法包括运行第一分离区域或分离工艺,某种程度上配置该区域或工艺以使组合物分离为第一分离流和第一浓缩流,且进一步配置从而使分离区域或工艺能够在酸模式下运行且能够在酸酐模式下运行。本发明提供的系统和方法包括以酸模式运行第一分离工艺,同时以水解工艺在水解区域或工艺中水解至少一种乙酰原料组合物,以生产包含乙酸和水的水解产物流且向第一分离工艺中输送至少部分水解产物流。这样的方法和系统进一步包括以酸酐模式运行第一分离工艺,同时使至少部分乙酰原料组合物绕开水解工艺,且将其输送至第一分离工艺中而没有水解。

[0041] 配置系统和方法从而至少一个分离区域或工艺能够以酸模式运行且能够以酸酐模式运行。这允许相同设备用于两种模式纯化操作中,这使得在乙酸流和乙酸酐流之间的生产竞争。

[0042] 酸模式和酸酐模式

[0043] 如在整个申请中使用的,“酸酐模式”是指以一种配置运行且在这样的参数下获得包含浓缩的乙酸酐的产物流。如在整个申请中使用的,“酸模式”是指以一种配置运行且在这样的参数下获得包含浓缩的乙酸的产物流。如整个本申请中使用的,在从一种方法获得

的流中“浓缩”材料例如乙酸或乙酸酐(或生产流,在该流中该材料是“浓缩的”),它们的系统或部件意味着流的生产,在该流中该材料的浓度高于向工艺中输送的流或组合物中该材料的浓度,它们的系统或部件或具有杂质的浓度低于输送的流或组合物中所含杂质的浓度。因此,在一些实施方案中,其中杂质非常少量的存在,“浓缩的”材料的测量浓度可能没有显得增加,但是测量的杂质浓度可能降低。同样地,向由工艺获得的流中“浓缩”杂质,它们的系统或部件将意味着流的生产,在该流中该杂质的浓度高于向工艺中输送的流或组合物中该杂质的浓度。

[0044] 同时本发明系统和方法的一些组件可以在酸和酸酐模式下被调整,本发明的第一分离区域或工艺尤其受酸和酸酐模式之间转换的影响。在酸模式下,第一分离区域或工艺运行以从包含乙酸的浓缩流中分离包含水的分离流。在酸酐模式下,第一分离区域或工艺从包含浓缩乙酸酐的浓缩流中分离包含乙酸的分离流。

[0045] 在酸模式的一些实施方案中,在被输送至分离区域或工艺之前,以重量计超过50%的乙酰原料组合物能够被输送至至少一个水解区域或工艺。水解工艺发生在至少一个水解区域中。在一些实施方案中,超过99.5%的乙酰流被输送至至少一个水解区域中。存在实施方案,其中输送至至少一个水解区域或工艺的乙酰原料组合物的部分(以重量计)为至少60%,至少70%,至少80%,至少90%,至少95%,至少97.5%,或至少99%。如在整个申请中使用的,除非特别说明,百分比以重量计。

[0046] 在酸酐模式的一些实施方案中,在绕过至少一种水解工艺后,以重量计至少50%的乙酰原料组合物被输送至至少一个分离区域或工艺。在一些实施方案中,超过99.5%的乙酰绕过至少一种水解工艺。存在实施方案,其中绕过至少一种水解工艺的乙酰原料组合物的部分(以重量计)为至少60%,至少70%,至少80%,至少90%,至少95%,至少97.5%,或至少99%。在一些实施方案中,至少部分乙酰流通过绕过至少一个水解区域绕过至少一种水解工艺,同时水解不会发生或以减弱的比率发生。能够通过例如限制或消除输送至或存在于至少一个水解区域中的水来实现后者。

[0047] 绕过至少一个水解工艺的至少部分乙酰流被输送至至少一个分离区域或工艺,而没有经历水解工艺。存在实施方案,其中绕过至少一个水解工艺的至少50%,至少79%,至少90%,至少95%,至少98%,或至少99%的乙酰流被输送至至少一个分离区域或工艺。绕过至少一个水解工艺的部分或所有乙酰流被输送至分离区域或工艺,而没有被水解。

[0048] 乙酰原料组合物

[0049] 用于本发明的乙酰原料组合物包含乙酸、乙酸酐或两者都有。乙酰原料组合物包含超过0%但少于100%的乙酸/酸酐。在一些实施方案中,乙酰原料组合物包含超过0%但少于100%的乙酸的乙酸和乙酸酐。如在整个申请中使用的,术语“乙酸/酸酐”或“酸/酸酐”是指组合物或组合物的组分,它们通常用于描述乙酸、乙酸酐或二者组合的组合物或组合物的组分。该流可以包含其他组分如杂质,这取决于流的原始来源和流中乙酸/酸酐的任意后续处理。例如,存在多个实施方案,其中流是至少80%、至少85%、至少90%、至少92.5%、至少95%、至少97.5%、至少99%、至少99.5%、或至少99.9%的乙酸/酸酐。可能存在的杂质的一些实施例包括丙酮、含碘化合物(即存在于粗乙酰混合物中的化合物,其包括至少一种碘原子或离子)乙酸甲酯、非乙酸或乙酸酐的羧酸和酸酐、二乙酸亚乙基酯、焦油和来自源工艺的杂质。在一些实施方案中,除了乙酸/酸酐外成分的总量不大于0.1%。在一些实施

方案中,除了乙酸和乙酸酐外成分的总量小于1%。

[0050] 在乙酰原料组合中乙酸与乙酸酐的比可以选自宽泛的多个值和范围,且可以方便的称为使用比值表达的酸/酸酐的比,因此在比值中第一和第二数值的总和为100。酸与酸酐的所有比值表示第一数值是指酸含量且两个数值是以重量计的数量。实施方案中的流为0.5:99.5至99.5比0.5。范围的一些实施例包括由10:90至90:10,由20:80至80:20,由30:70至50:50,由40:60至60:40,由50:50至70:30,由50:50至95:5,由70:30至95:5,由40:60至20:80,由60:40至80:20,由30:70至10:90,由70:30至90:10,由20:80至1:99,由80:20至99:1,由20:80至10:90,由70:30至90:10,由70:30至85:15,由80:20至90:10,由85:15至95:5,由50:50至99.9:0.1,由75:25至99.9:0.1,由90:10至99.9:0.1等。如在整个申请中使用的“酸:酸酐比中的酸值”是指酸:酸酐比的第一数值。

[0051] 本发明包括实施方案,其中可以使用具有任意上述组合物的乙酰原料组合物,而系统和方法是以酸酐模式或酸模式运行。一般而言,当乙酰原料组合物中酸:酸酐的比值小于50:50时,酸酐模式具有更大的成本效益,且当乙酰原料组合物中酸:酸酐的比值大于50:50时,酸模式具有更大的成本效益,因为这样的匹配利用了以较大量存在的成分。

[0052] 然而,两个模式都可以用于任意比值。在酸酐模式的某些实施方案中,比值由95:5至0.5:99.5。在酸模式的某些实施方案中,比值由50:50至0.5:99.5。酸模式的实施方案中也存在其中比值为下述范围中的一个:由25:75至0.5:99.5,由40:60至20:80,由30:70至50:50,由35:65至25:75,由30:70至10:90,由45:55至35:65,由15:85至0.5:99.5,由10:90至0.5:99.5或由25:75至15:85。

[0053] 在酸模式的某些实施方案中,乙酰原料组合物中酸:酸酐的比值由50:50至99.5:0.5。酸模式的实施方案中也存在其中比值为下述范围中的一个:由75:25至99.5:0.5,由60:40至80:20,由70:30至50:50,由65:35至75:25,由70:30至90:10,由55:45至65:35,由85:15至99.5:0.5,由90:10至99.5:0.5或由75:25至85:15。

[0054] 虽然乙酸和乙酸酐模式可以采用任意酸:酸酐比值,根据运行和经济情况,当比值较高时用酸模式且当比值较低时用酸酐模式可能是有利的。在一些实施方案中,对于乙酰原料组合物,当以酸模式运行酸:酸酐的酸值高出当以酸酐模式运行酸:酸酐比中的酸值至少10。在多个实施方案中,酸模式下的这个值高出酸酐模式下这个值至少20,至少30,至少40,至少50,或至少60。不同的酸值也可以表示成一个范围,例如高出酸酐模式由10至50,由25至75,由25至50,由50至99,由50至75,由75至99等。在一些实施方案中,酸值的不同可以表示成不大于某个数值,例如比酸酐模式不大于1,不大于2.5,不大于5,不大于10,不大于15,不大于20等。

[0055] 在一个实施方案中,乙酰原料流来自羰基化工艺或系统。虽然本发明对于来自羰基化工艺的乙酰原料组合物是有用的,其也可以用于源自或来自任意来源的乙酰原料流。如在整个申请中使用的,“来自”羰基化或其它工艺意味着流要么源自该工艺,要么有由其他中间工艺制备,所述中间工艺用于或处理源自这样工艺的一种或一种以上的流。

[0056] 可以使用来自任意羰基化工艺的流。一些实施例包括协同生产工艺,其中乙酸和乙酸酐通过羰基化和工艺形成,在工艺中乙酸酐在乙酸的存在下形成(例如,乙酸在该工艺中用作溶剂)。在一些实施方案中,羰基化工艺包括连续的结合至少一个羰基化反应成分以生产第一液体反应化合物,所述成分包括一氧化碳和至少一种选自乙酸甲酯、二甲醚或二

者组合的原料化合物。在有效的将至少部分的原料化合物转化成乙酸酐的条件下，反应物在羰基化催化剂金属(例如铑、铱或镍)的存在下结合碘甲烷和乙酸。在一些实施方案中，催化剂金属是铑。也可以存在其它成分例如用作促进剂的锂化合物。在一些实施方案中，一种或一种以上的羰基化反应器在温度为100至300℃和绝对压力(总)为21.7至276.7巴(bar)下运行，且在每个羰基化反应器中的保留时间为4分钟至120分钟。在一些实施方案中，一种或多于一种的羰基化反应器在温度为175至220℃和绝对压力(总)为35.5至104.4巴下运行，且在羰基化反应器中的保留时间为15分钟至40分钟。反应导致第一液体反应组合物的形成，该组合物包括至少部分未反应的原料化合物，溶解的一氧化碳和乙酸酐产物，同时伴有乙酸和其它成分，所述成分来自催化剂循环(例如铑、铱、镍和含碘的盐化合物或二者都有)。在一些实施方案中，流经过串联配置的两个或多于两个的反应器。在涉及额外反应器的实施方案中，额外的反应物和其它材料可以被添加到一个或多于一个的下游反应器中。在一些实施方案中，额外的一氧化碳被输送至一个或多于一个的下游反应器中。

[0057] 在一些实施方案中，在有助于将至少部分甲醇转化为乙酸且将至少部分额外的原料化合物转化为乙酸酐的条件下，甲醇以及至少一种选自成酸酐反应物(即乙酸甲酯、二甲醚或二者的组合)的额外原料化合物在羰基化催化剂金属(例如VII族金属、碘甲烷)的存在下结合一氧化碳。在一些实施方案中，催化剂金属是铑。也可以存在其它成分例如用作促进剂的锂化合物。该反应同样导致形成第一液体反应组合物，该组合物包括至少部分未反应的原料化合物，溶解的一氧化碳和乙酸产物以及乙酸酐产物，同时伴有其它成分，所述成分来自催化剂循环。在一些实施方案中，流经过串联配置的两个或多于两个的反应器。在涉及额外反应器的实施方案中，额外的反应物和其它材料了可以被添加到一个或多于一个的下游反应器中。在一些实施方案中，额外的一氧化碳被输送至一个或多于一个的下游反应器中。

[0058] 可以用于处理来自羰基化工艺的流的一些中间工艺可以包括例如，在输送至水解工艺或区域或第一分离工艺或区域之前的纯化或浓缩工艺。一些实施例包括蒸发和闪蒸工艺，这些工艺用于从较高沸点的杂质中分离工艺物料流，分离用于去除用于循环较高沸点杂质、较低沸点杂质或二者的材料。在一些实施方案中，去除的成分(例如催化剂或促进剂成分)被循环至上游工艺用于使用或重新使用。

[0059] 可变的原料流和上游工艺酸和酸酐模式

[0060] 在一些实施方案中，一种或一种以上的乙酰原料组合物来自一种或一种以上的上游工艺或上游系统，该工艺和系统能够生产这样的组合物，也能改变获得的乙酰原料组合物中乙酸与乙酸酐的比。例如，乙酰原料组合物包含乙酸和乙酸酐，上游工艺或系统可以包括或提供使至少部分的乙酰原料组合物与至少部分水、至少部分甲醇或二者结合的能力。

[0061] 在一些实施方案中，上游工艺或系统包括羰基化工艺或系统，从而羰基化乙酸甲酯、二甲醚、甲醇或前述化合物两者或两者以上的组合以生产羰基化产物。羰基化产物可以包含乙酸、乙酸酐或二者都包含。在羰基化工艺或系统的一些实施方案中，其中甲醇和至少一种额外的成酸酐反应物(即乙酸甲酯、二甲醚或二者)被输送至羰基化工艺或系统，能够控制甲醇和成酸酐反应物的相对量。可以向羰基化工艺或系统中加入乙醇或水或二者都有从而导致乙酸的生成。在涉及串联配置的羰基化反应器一些实施方案中，可以向管道、容器或其它容器中添加甲醇、水或添加二者，在被引入至后续羰基化反应器之前产物组合物通

过管道、容器或其它容器离开一种羰基化反应器并流动。

[0062] 在一些实施方案中,在被引入至水解工艺或区域、第一分离工艺或区域或引入两者之前,在羰基化后在中间工艺或系统中处理来自羰基化工艺或系统的乙酰原料组合物,中间工艺或系统能够改变产物流中乙酸与乙酸酐的比值。一些实施例包括涉及使羰基化产物流与甲醇、水或二者结合的工艺。这样的结合可以发生在任意合适的中间设备或位置。一些实施例包括管道、热交换器、分离工艺例如闪蒸、蒸馏或蒸发工艺有关的设备、以及前述任意的组合。

[0063] 在其他方法中,可以通过简单地将乙酰原料组合物与一种或一种以上包含期望量的乙酸、乙酸酐或二者的额外流混合,控制乙酰原料组合物的组合。另一种方法是通过改变乙酰原料组合物的一种或一种以上的来源。例如,在一些实施方案中,本发明的方法或系统可以用于处理来自不同方法或系统的乙酰原料组合物,且一种或一种以上乙酰原料组合物的来源可以由一种方法或系统(或一批方法或系统)至一种或多种其他这样的系统来整体或部分的转换。在一些实施方案中,乙酰原料组合物可以源自一些来源,且来自一些来源的流可以加入乙酰原料组合物中或从中减去。

[0064] 可以看出,在上游方法或系统中,能够以多种方法控制乙酰原料组合物,以改变在一个或一个以上处理位置上游中酸:酸酐的比值,所述上游为引入到本发明的水解工艺或区域或第一分离方法或区域的乙酰原料组合物的上游。因此,在一些实施方案中,上游生产系统或方法能够看做以上游方法酸模式和上游方法酸酐模式运行。如整个申请中使用的,具有“上游方法酸模式”和“上游方法酸酐模式”上游方法和上游方法系统可以是指能够改变乙酰原料组合物的以酸:酸酐的酸值至少10。因此通过上游方法酸模式生产的乙酰原料组合物具有以酸:酸酐的酸值比通过上游方法酸酐模式生产的乙酰原料组合物的酸值大至少10。在一些实施方案中,这些组合物分别是指“酸模式乙酰原料组合物”和“酸酐模式乙酰原料组合物”。

[0065] 在多个实施方案中,上游方法可能能够改变酸值至少15,至少20,至少25,至少30,至少35,至少40,至少45,至少50,至少55,至少60,至少65,至少70,至少80,至少90等。改变的量也可以被表示成范围,例如由10至99,其中99是指流之间的变化是99.5:0.5和0.5:99.5。额外范围的一些实施例包括由15至99、由20至99、由25至99、由30至99、由35至99、由40至99、由45至99、由50至99、由55至99、由60至99、由65至99、由70至99、由80至99、由90至99、由20至80、由30至70、由40至60、由20至50、由50至80、由30至60、由40至70等。如上所知,这些数值是指上游方法酸模式生产的组合物中的以比值计的酸值高出上游方法酸酐模式生产的组合物中的以比值计的酸值的量。

[0066] 因此,在一些实施方案中,本发明的方法包括以上游方法酸模式运行至少一个上游方法以生产酸模式乙酰原料组合物,和以上游方法酸酐模式运行至少一个上游方法以生产酸酐模式乙酰原料组合物,且本发明的系统能够以这种方式运行。在一些实施方案中,酸模式乙酰原料组合物是用于当以酸模式运行分离方法时的乙酰原料组合物,且酸酐模式乙酰原料组合物是用于当以酸酐模式运行分离方法时的乙酰原料组合物。

[0067] 水解区域和水解工艺

[0068] 当乙酰原料组合物或其部分经历水解工艺,这通过使乙酰原料组合物(或其部分)与化学计量过量的水或任选添加的水解催化剂反应实现。水的来源不重要,可以使用包含

化学计量过量的水的任意合适的原料流。本发明不限于实施方案,其中向水解区域输送包含水的单一流。在一些实施方案中,向水解区域输送多个水的来源。

[0069] 如在整个申请中使用的,“化学计量过量的水”意味着水的摩尔数比乙酸酐的摩尔数更多,所述乙酸酐包含在被输送至水解反应器的乙酰原料组合物中。在水解工艺中,单分子的水与设定的给定分子乙酸酐反应以提供两个分子的酸酐。比乙酸酐多出摩尔的水提供化学计量过量。因此,在批处理中,与乙酸酐的摩尔数值相比,更多摩尔数值的水批量结合。在后续方法中,与在相同时期输送的乙酸酐的摩尔数值相比,每单位时间内输送更多摩尔数值的水至水解区域。

[0070] 添加至水解工艺的水与酸酐的比值不限,且可能根据认为可接受的获得水解产物流中水的量而收缩或扩张。在一些实施方案中,输送至水解工艺的水与酸酐的比值由1.05:1至10:1。在一些实施方案中,输送至水解工艺的水与酸酐的比值由3:1至10:1。在一些实施方案中,输送至水解工艺的水与酸酐的比值由1.05:1至1.4:1(即5%至40%摩尔过量的水)。在一些实施方案中,输送至水解工艺的水与酸酐的比值由1.05:1至1.1:1。作为一个值或范围,选择的水与乙酸酐的化学计量比值足够低,以允许下游水-酸分离方法(例如蒸馏)将乙酸流浓缩至期望的程度。在一些涉及使用添加的水解催化剂的实施方案中,输送至水解区域的水的化学计量过量程度可以随时间增加,以弥补水解催化剂消耗或其它随老化或持续使用而减弱的效果。

[0071] 在使用中,添加的水解催化剂可以包括一种或一种以上任意有效和其它合适的水解催化剂。在选择合适的催化剂时可以考虑的一些标准是:催化水解的能力从而导致其以合适的速率发生;在用于该方法的温度和压力下的稳定性;在被处理的流的成分存在下的稳定性;以及方法中的寿命。

[0072] 在使用中,添加的水解催化剂可以是液体、固体、或二者都有。液体催化剂的一些实施例包括酸和碱例如硫酸、磷酸、盐酸、高氯酸、磺酸、吡啶(和它们的多种衍生物),以及环胺或非环胺类。在一些实施方案中,用作添加的水解催化剂的固体催化剂材料包含一种或一种以上这些液体催化剂的化学功能。可以用作添加的水解催化剂的固体材料的一些实施例包括树脂、凝胶、沸石、粘土、氧化铝和二氧化硅。许多这些材料可以以物理形式(例如结构、孔径、表面积等)或化学的(通过添加吸附剂、进行化学交换或化学表面改性、或通过任意这些或其它技术中和酸或碱基)改性。在一些实施方案中,添加的水解催化剂选自树脂材料。这样材料的一些实施例包括某些获自宾夕法尼亚州费城Rohm&Haas的大孔树脂,和获自密歇根州陶氏化学的离子交换树脂50(DOWEX 50)和离子交换树脂G26(DOWEX G26),和获自宾夕法尼亚州巴拉辛瓦伊德漂莱特公司(Purolite Company)的漂莱特树脂C100H(PUROLITE C100H)。在一些实施方案中,阳离子交换树脂是大孔聚合的阳离子交换树脂,其具有磺酸的氢形式。这样树脂的实施例包括其用磺酸基功能化的包含苯乙烯二乙烯苯基共聚物的树脂,例如某些大孔树脂(AMBERLYST resins),尤其是大孔树脂15。

[0073] 使用的添加的水解催化剂的量对于本发明不重要,且可以添加任意有效的且期望的量。在使用中,存在于水解区域中添加的水解催化剂的量将原则上取决于使用的添加的水解催化剂、水解原料流的流速和组合物、在水解区域期望的保留时间、和水解产物流的期望的组合物。在添加的水解催化剂保留在水解区域中一段持续期间中(例如用于连续方法中的固体催化剂的填充床),由于部分添加的水解催化剂消耗或其它随老化或持续使用而

效果减弱,过量的催化剂可以最初被加入填充中,以提供持续有效的催化作用。

[0074] 也存在实施方案,其中水解发生而没有添加的水解催化剂。在一些实施方案中,是否使用添加的催化剂可以取决于什么构成了对于确定的方法的水解可接受的速率。存在于流中且通过水解反应实时生产的羧酸例如乙酸或丙酸是有机弱酸的实施例,这些有机弱酸在没有添加的催化剂时提供一些催化作用。而且,使用升高的温度、压力、或延长的保留时间以提高水解反应速率,可以避免需要使用添加的催化剂。因为这样的羧酸表现出弱催化作用,术语“添加的水解催化剂”是指除了已经存在于原料流中的羧酸以外的催化剂,在水解区域中这些催化剂添加至流中或与流接触。

[0075] 在一些实施方案中,水解区域可以包括一个第一子区域,该区域不包含添加的水解催化剂和第二子区域,该区域包含添加的催化剂。该配置能够是有益的,例如在实施方案中,其中至水解工艺的原料富含酸酐,因为更高浓度的酸酐较少需要添加的水解催化剂。在一些实施方案中,没有添加的水解催化剂的最初水解子区域用于降低富含流的酸酐浓度,且具有添加的水解催化剂的第二水解子区域随后用于进一步处理较低浓度的酸酐。

[0076] 水解区域的位置和配置不是重要的。该区域可以是任意类型的位置或容量,可以配置它们以催化该反应,且如果期望的话,去除期望量的由水解反应产生的热量。一些实施例包括容器、罐、管道和前述物体的任意组合。尺寸和配置取决于将要被水解的乙酸酐的量。在使用固体添加的水解催化剂中,水解区域配置的一些实施例包括填充床、填充管、和其它设备,它们能够用于使一种或一种以上的液体原料流与添加的水解催化剂接触。在一些实施方案中,水解区域是催化剂填充床。在一些实施方案中,水解区域接纳包含水解原料流和水原料流的混合流。混合物从顶部进入水解区域,且通过液体分配装置被分配,且以向下流的模式流经添加的水解催化剂且进入水解区域的底部。水解原料流、水原料流和任意其它流可以作为单独的流或作为混合物的一部分被输送至容器,作为混合物的一部分意味着在被引入至容器之前首先结合。水解区域可以包含或不包含液体分配装置例如淋浴头、喷嘴或液流分布盘。如果分别输送,水解原料流和水原料流可以以任意合适的方式输送。输送至水解区域的一个流或多个流可以以向上流或向下流的模式流动。任意合适的建筑材料可以用于水解区域。在一些实施方案中,对于水解原料和水解产物之间组合物的范围,水解区域充分的耐腐蚀。例如,在一些实施方案中,所有或部分的水解区域由高镍合金例如合金C-276建造。在一些实施方案中,所有或部分的水解区域由低性能合金例如300系列不锈钢建造。

[0077] 水解区域的设计包括设备的选择和尺寸,且可以基于文献数据、标准工程计算、或数学模型已经确定添加的水解催化剂的选择和数量。水解原料流的成分、体积、和温度应该被考虑。在一些实施方案中,水解区域的设计根据在保留时间为至少7.4分钟且表观速度为0.45米每分钟描述的实验反应器的按比例增加。

[0078] 水解区域获得水解产物流,其中至少部分的乙酸酐分子被水解成相应的乙酸。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,酸酐含量小于0.1%。在一些实施方案中,酸酐的含量小于检测极限。在一些实施方案中,酸酐的含量为零。由于化学计量过量,水解产物流也包含水。

[0079] 任选的冷却

[0080] 在一些实施方案中,该方法进一步包含至少一种冷却工艺或步骤。该冷却工艺冷

却一种或一种以上至水解区域的原料,或在水解区域中的材料。冷却工艺能够有助于中和来自水解工艺的放热,尤其是当整个原料中包含较高浓度的乙酸酐时。例如当应对在高温下能够降解的添加的水解催化剂时,冷却可能是尤其有益的,使之可以用于任意期望冷却的配置中。

[0081] 冷却发生在冷却区域,冷却区域可以包含在部分或全部水解区域中,或与水解区域分离的区域中,或二者都可以。任选的冷却区域的位置和配置不是重要的,且可以使用任意期望的位置或容量的类型,配置该位置或容量的类型以去除热量。一些实施例包括一个或一个以上的壳管式热交换器,一个或一个以上的板框式热交换器,一个或一个以上的双管热交换器,或其它设备,这些设备将热量从温热的水解反应混合物转移至冷却设施或工艺流,例如水、空气、或其它流体。在一些实施方案中,冷却区域可以包括壳管式热交换器。在冷却工艺中的部分或所有的热交换设备可以在某些工艺情形下失效,因此允许水解单元处理多种浓度的乙酸酐,但当必要时允许降低或消除热交换器的运行。冷却介质可以是水或任意其它合适的冷却剂。

[0082] 在一些实施方案中,一种或一种以上的冷却工艺与水解区域结合,例如,通过使用包裹有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一个以上的单独冷却区域。也可以使用组合,例如具有冷却的水解区域和水解区域上游的冷却区域的实施方案。可以使用冷却工艺和水解区域的任意有效或期望的配置。一些实施例包括在水解区域的上游串联或并联的设置冷却区域,一个或一个以上的冷却区域随后是一个或一个以上的水解区域,所述水解区域与一个或一个以上的冷却区域串联或并联设置。在一些实施方案中,工艺包括一个壳管式热交换器作为冷却区域,其串联直接设置在作为水解区域的填充床的上游。也可以配置冷却工艺以冷却仅一种至水解区域的原料,或原料的组合。

[0083] 分离区域和分离工艺

[0084] 使用至少一个分离区域或分离工艺以从源自水解工艺的水解产物流以及绕开水解工艺(例如通过绕开水解区域或绕过水解区域没有经历水解)的乙酰原料组合物中浓缩期望的产物。当以酸模式运行时,至少部分的水解产物流被输送至分离区域或工艺,以从水解产物流中分离水且浓缩乙酸。当以酸酐模式运行时,绕开水解工艺的至少部分乙酰原料组合物被输送至分离区域或工艺,以从水解产物中分离酸且浓缩乙酸酐。

[0085] 可以使用任意有效的分离区域或工艺,包括例如蒸馏容器例如蒸馏塔。在一些实施方案中,分离工艺是蒸馏工艺或系统,例如蒸馏塔和允许用于分离的相关设备。在一些实施方案中,具有期望的纯度水平的浓缩流从蒸馏塔的一个位置取出,该位置在分离流从塔中取出的位置的垂直下方。例如,在一些实施方案中,浓缩流从蒸馏工艺的底流中取出,且分离流从顶流或侧馏分中取出。在一些实施方案中,浓缩流从侧馏分中取出,且分离流从顶流或在第一侧馏分垂直上方的第二侧馏分中取出。在一些实施方案中,浓缩流作为底流取得且分离流作为侧馏分取得。在一些实施方案中,至少一种分离流是来自蒸馏塔顶部的蒸馏,且浓缩流是来自第一蒸馏塔的至少一种侧馏分,同时另一个分离底流作为底流被去除。可以使用这种配置,例如用以从流中分离高沸点的杂质。该设备以及分离区域或工艺的参数不是重要的,因为可以使用用于以每个模式分离流的任意有效的工艺或设备。在某种程度上改变大小或配置的设备将适应酸模式或酸酐模式之间参数的不同。例如,当分离乙酸并浓缩乙酸酐流时温度、压力、流速不同于当分离水且浓缩乙酸流时使用的那些。前者通常

在负压下进行而后者通常在环境压力下进行,虽然这并不是互斥或必要的。参数将取决于原料流的流速、在水解产物流中包含的水的含量、酸酐模式期间乙酰原料组合物中酸的含量,和在获得的浓缩流中期望的纯度水平。另外,塔应该包含足够的塔板和容量。在一些实施方案中,分离塔具有直径(以英尺计)等于至少0.35乘以组合物被输送至塔的最大速率(以加仑每分钟计)的平方根的结果。在一些实施方案中,前述语句中的“0.35”可以被替换为0.30、0.40、0.50、0.69、0.70、0.80、1.00、1.25、1.50、1.75、2.00或2.25。

[0086] 在酸酐模式的一些实施方案中,分离区域或工艺是在压头为由10至1500托下运行的蒸馏塔。在一些实施方案中,压头为由50至400托。在一些实施方案中,压头为由100至200托。当任意的馏分组合物在本发明的范围内,更高的酸浓度和更低的酸酐浓度是更好分离的结果。在一些实施方案中,塔的头温度使馏分酸酐重量组成为由0.5%至50%。也存在酸酐模式实施方案,其中塔的头温度使馏分酸酐重量组成为,例如由0.5%至25%,由1%至25%,由5%至25%,由8%至15%,或由5%至15%。在一些实施方案中,运行的塔具有的回流比由1至20。也存在实施方案,其中运行的塔具有的回流比例如由2至6或由2.5至3。

[0087] 在酸模式下,压力是更灵活参数,且蒸馏塔在任意合适的或期望的压力下运行。在一些实施方案中,塔在环境压力下运行。在一些实施方案中,塔在压力由700至800托下以酸模式运行。在一些实施方案中,塔的头温度使馏分乙酸重量组成为由1%至99%。在一些实施方案中,塔的头温度使馏分乙酸重量组成为例如,由20%至90%,由5%至30%,由10%至20%,由20%至50%或由70%至80%。运行的塔具有的回流比由2至20。在一些实施方案中,运行的塔具有的回流比,例如由7至15、由8至12或由9至11。在一些实施方案中,可以加入共沸剂,通过与水形成具有沸点低于水正常沸点的共沸物,以促进水从乙酸流中分离。可以使用任意有效的共沸剂。

[0088] 在酸酐模式下,至少50%的乙酰原料组合物绕开水解工艺,且被输送至第一分离区域或工艺,以在液体原料组合物中从乙酸酐中分离至少部分的乙酸。在多种实施方案中,在酸酐模式下绕开水解工艺的乙酰原料组合物的量是至少60%、至少70%、至少80%、至少90%、至少95%、至少97.5%、至少99%或至少99.5%。能够以任意合适的方式绕开水解工艺。例如存在实施方案,其中乙酰原料组合物(或其部分)通过完全绕开水解区域、通过被输送至水解区域而在此不被水解,或以上两种方式绕开水解工艺。能够以任意方式在水解区域降低或停止水解,但是在一些实施方案中,降低或消除至水解区域的水的原料。乙酸酐模式的分离工艺导致浓缩流包含具有期望的纯度水平的浓缩乙酸酐,且分离流包含酸酐和酸。

[0089] 在酸模式下,超过50%的乙酰原料组合物经历水解工艺,在此之前其被输送至第一分离区域或工艺以在输送至第一分离区域或工艺的流中从乙酸中分离至少部分水。在多种实施方案中,以酸模式经历水解工艺的乙酰原料组合物的量为至少60%,至少70%,至少80%,至少90%,至少95%,至少97.5%,至少99%,或至少99.5%。

[0090] 在酸酐模式的分离流将包含乙酸和乙酸酐的相对量将取决于上述参数,和在输送至分离区域或工艺的组合物中乙酸的量。在酸酐模式的一些实施方案中,酸酐浓缩流包含至少80%的酸酐。也存在实施方案,其酸酐浓缩流包含至少85%,至少90%,至少95%,至少97%,至少98%,至少99%,至少99.5%,至少99.75%,或至少99.8%的酸酐。在酸酐模式的一些实施方案中,分离流包含由0.5至99.5%的酸。

[0091] 在酸模式下,分离流将包含水和乙酸的相对量取决于上述参数,和输送至分离区域或工艺的水解产物流中水的量。在酸模式的一些实施方案中,分离流包含0.5%至95%之间的水。在酸模式的一些实施方案中,分离流包含0.5%至50%之间的水。在酸模式的一些实施方案中,分离流包含0.5%至25%之间的水。在酸模式的一些实施方案中,分离流包含0.5%至10%之间的水。在酸模式的一些实施方案中,分离流包含10%至20%之间的水。在酸模式的一些实施方案中,分离流包含25%至50%之间的水。在酸模式的一些实施方案中,分离流包含25%至40%之间的水。在酸模式的一些实施方案中,分离流包含40%至55%之间的水。在酸模式的一些实施方案中,分离流中水的量可以随时间增加,因为输送至水解区域的增加了化学计量过量的水可以弥补水解催化剂消耗或其它随老化或持续使用而减弱的效果

[0092] 运输组件

[0093] 本发明的系统进一步包括运输组件,用于将材料运输至、穿过、离开系统。所有类型和功能的运输组件均在本发明范围内。运输组件包括,例如,一种或一种以上原料运输组件,其被配置为允许将乙酰原料组合物运输至第一分离区域或工艺、水解区域,或两个区域。其它实施例是水解产物运输组件,配置其以将至少部分的水解产物流运输至本发明的分离区域或工艺。

[0094] 运输组件因此包括具有下述能力的组件,在将乙酰原料组合物输送至分离区域或工艺之前,绕开水解区域或工艺之前,进入分离区域或工艺之前,或前述情况皆有,将乙酸原料组合物输送至水解区域或工艺。

[0095] 可以使用合适的任意类型的运输组件。一些实施例包括管道和管道系统、泵、阀门、储存设备例如罐、热交换器、相关测控系统等。

[0096] 从一个至另一个具体区域、容器或工艺的组合物、流或材料的运输不限于直接运输,在直接运输中材料经过运输没有接触其他区域、容器或工艺。直接运输和间接运输(其中组合物、流或材料在达到目的地之前经过或接触其他区域、容器或工艺)都包含在术语“运输”的意义中。

[0097] 流的进一步处理和使用

[0098] 在一些实施方案中,可以进一步处理来自第一分离区域或工艺的浓缩流。例如,可以通过进一步分离工艺例如薄膜法、离子交换、过滤或蒸馏以去除杂质而提高浓缩流的纯度,所述杂质例如高沸点化合物例如彩色体或腐蚀金属。任意类型的期望的或有用的额外处理可以与本发明一起使用。

[0099] 在一些实施方案中,至少一种第二分离工艺或区域用于在酸酐模式下浓缩在浓缩流中的乙酸酐,和用于在酸模式下浓缩在浓缩流中的乙酸。这样的第二分离区域或工艺对于将酸或酸酐产物中的杂质浓缩至一种或一种以上的分离流中是有用的。该第二分离工艺或分离区域能够以第二酸模式和第二酸酐模式运行,且因此能够在第二酸酐模式和第二酸模式之间来回改变。在一些实施方案中,浓缩至一种或一种以上第二分离流中的杂质是较高沸点杂质,较低沸点杂质,或二者都有。参考具体产物流,“较高沸点杂质”是指具有的沸点高于产物的沸点的杂质,且“较低沸点杂质”是指具有的沸点低于产物酸或酸酐的沸点的杂质,杂质存在于产物酸或酸酐中。因此,在乙酸酐流中,与存在于产物流中乙酸酐的沸点相比,“较高沸点杂质”是指具有的沸点较高的杂质,且“较低沸点杂质”是指具有的沸点较

低的杂质。具体成分的“沸点”是指作为存在于流中的成分考虑周围环境、共沸成分的存在、以及其它因素。

[0100] 可以以多种实施方案浓缩至分离流中的较高沸点杂质的一些实施例包括腐蚀金属, (例如铁、镍、铬等)、来自上游工艺中残留的催化剂、(例如催化剂金属或其盐、催化剂树脂、和自水解催化剂例如对-甲苯磺酸、某些含碘化合物的残余) 获自处理材料(尤其是在乙酸酐模式下)的分解物的焦油、除了乙酸或乙酸酐以外的羧酸或酸酐、二乙酸亚乙酯、导致杂质的固体或颜色。可以以多种实施方案浓缩至分离流中的较低沸点杂质的一些实施例包括乙酸甲酯、乙醛、甲醇、水、丙酮和碘甲烷。存在具有两种或两种以上上文列举的低沸点和高沸点杂质的多种结合的实施方案。

[0101] 在一些实施方案中, 第二分离区域或工艺包括包含容器或塔的蒸馏系统, 该系统在第二浓缩流中浓缩产物(在酸酐模式的酸酐; 在酸模式的酸)且在至少一个第二分离流中浓缩杂质。在一些实施方案中, 第二浓缩流从蒸馏容器中一个位置处取出, 该位置在包含浓缩的较高沸点杂质的至少一种第二分离流的取出位置的垂直上方。在一些实施方案中, 第二浓缩流从容器中一个位置处取出, 该位置在包含浓缩的较低沸点杂质的第二分离流取出位置的垂直下方。任意有效的配置在本发明的范围内。例如, 也存在实施方案, 其中第二浓缩流作为塔顶流或第一侧馏分被去除, 第二分离流作为塔底流或垂直较低的第二侧馏分被去除。在一些这样的实施方案中, 第二浓缩流作为塔顶流被去除, 且第二分离流作为塔底流被去除。同样地, 存在实施方案, 其中第二浓缩流作为塔底流或第一侧馏分被去除, 且第二分离流作为塔顶流或垂直较高的第二侧馏分被去除。在一些这样的实施方案中, 第二浓缩流作为塔底流被去除, 且第二分离流作为塔的侧馏分被去除。在一些实施方案中, 分离流从蒸馏容器中两个或两个以上的位置处被去除, 其中: (a) 至少一个位置是在去除第二浓缩流的位置的垂直上方, 且去除包含较低沸点杂质的分离流; 和 (b) 至少另一个位置是在去除第二浓缩流位置的垂直下方, 且去除包含浓缩的较高沸点杂质的分离流。这样实施方案的一个实施例是, 蒸馏配置中第二浓缩流作为第一侧馏分被去除, 同时包含浓缩的较高沸点杂质的第二分离流作为底流或第二侧馏分被去除, 第二侧馏分垂直低于第一侧馏分, 且包含浓缩的较低沸点杂质的第三分离流作为顶流或第三侧馏分被去除, 第三侧馏分垂直高于第一侧馏分。

[0102] 正如第一分离区域和工艺, 用于以酸酐模式和酸模式进行分离的任意额外的分离区域或工艺的设备 and 参数是不重要的, 因为可以使用任意有效的设备或工艺用于以每个模式分离该流。在某种程度上改变大小或配置的设备将适应酸模式或酸酐模式之间参数的不同。在一些实施方案中, 分离工艺是分离塔, 该塔具有直径(以英尺计)等于至少0.22乘以组合物被输送至塔的最大速率(以加仑每分钟计)的平方根的结果。在一些实施方案中, 前述语句中的“0.22”可以替换为0.35、0.45、0.60、0.80、0.90、1.00、1.20、1.40、或1.50。

[0103] 在一些实施方案中, 使用第二蒸馏塔。在酸酐模式的一些实施方案中, 第二塔在压头为由10至1500托下运行。在一些实施方案中, 以酸酐模式的压头由50至400托。在一些实施方案中, 以酸酐模式的压头由100至200托。在一些实施方案中, 馏分乙酸组合物以重量组成计为由0.05%至0.5%。在一些实施方案中, 馏分乙酸组合物以重量组成计为由0.1%至0.3%。在一些实施方案中, 运行的第二塔具有回流比为由0.1至3.0。在一些实施方案中, 运行的第二塔具有回流比为由0.2至1.0。在一些实施方案中, 运行的第二塔具有回流比为由

0.2至0.3。

[0104] 在酸模式下,压力是更加灵活的参数,且蒸馏塔在任意合适或期望的压力下运行。在一些实施方案中,塔在环境压力下运行。在一些实施方案中,塔以酸模式在压力由700至800托下运行。在酸模式的一些实施方案中,运行的第二塔具有回流比为由0.1至3。在酸模式的一些实施方案中,运行的第二塔具有回流比为由0.2至1.0。在酸模式的一些实施方案中,运行的第二塔具有回流比为由0.2至0.3。

[0105] 第二分离区域或工艺是在一些实施方案中发现的任选的特征,且该发明不限于具有第二分离区域或工艺的实施方案。同样地,在一些实施方案中可以使用多于两个的分离区域或工艺。可以使用任意数量的额外的分离区域或工艺,其中适于去除额外的较高沸点或较低沸点的杂质。

[0106] 副产物流的用途

[0107] 可以以任意有用的方式处理或使用来自分离区域或工艺的分离流。例如可以在任意的乙酸的水稀释流是有用的工艺使用水和酸流。一些实施例包括在用甲醇和乙酸生产乙酸甲酯的工艺中,或在通过水解乙酸酐生产乙酸的工艺中,使用乙酸的水稀释流。

[0108] 在一些实施方案中,来自分离区域或工艺的被分离的水和酸流被循环至本方法的水解区域或工艺中。对于分离流是加热的流,例如蒸馏顶流或侧流,其可以在循环之前被冷却或浓缩。可以使用用于浓缩或冷却的任意的标准工艺或设备。通过将其直接引入至水解区域或使其与一种或一种以上的原料结合引入至水解区域,该流循环至水解区域。

[0109] 在涉及循环流的一些实施方案中,可以通过例如使用流内检测器,测量循环流中水的水平。一些这样的检测器和用于测量的其它工艺和设备是商业上可以获得的,且可以使用任何有效的适用于该流的检测设备。该检测器可以测量循环流自身或包括循环流与其它原料成分结合的原料管线。这个检测器能够提供反馈回路,以指示在至水解区域的原料中水的化学计量过量的变化。这样,来自检测器的回馈可以用作控制或调节加入至水解区域或工艺的新的水的速率的基础。这可以手动的或通过自动控制回路来实现。在一些实施方案中,是否调节至水解工艺的化学计量过量的水的给料速率取决于分离流中水含量的测量,如果决定调节流速,则根据决定作出流速的调节。在一些实施方案中,调节给料速率的决定包括决定那个水给料速率需要调节,且根据决定作出调节的量。

[0110] 在酸中包含少量的乙酸酐的分离的顶流或侧馏分流可以用于任意可接受的目的。在一些实施方案中,这样的流被输送至用于由混合的酸/酸酐制造酯的工艺,例如在美国专利号4,939,294中描述的乙酸甲酯方法。

[0111] 因此本发明的方法可以包含任意前述的进一步处理步骤。同样地,本发明的系统可以包括第一分离流循环组件以将分离流循环至方法中的其它位置。这样其它位置的一个实施例是水解区域。因此,在一些实施方案中,至少部分的第一分离流被循环至水解区域或工艺。本发明的系统可以包括第一分离流循环组件,以将分离流转移至其它工艺、系统或设备中使用。

[0112] 通过下述实施例可以进一步说明和描述本发明的多个方面。然而,应该理解的是,除非另行特别说明,这些包括的实施例仅用于说明目的,而不用于限制本发明的范围。

[0113] 实施例

[0114] 一种用于从液体乙酰流中制备浓缩的乙酸和乙酸酐的工艺被配置为允许原料流

被输送至水解区域或至第一蒸馏塔,其中液体乙酸流以每小时500份的流速供料。蒸馏塔由不锈钢建造,为316升,其具有20个理论段。进料点在从顶部数第8个理论段。塔能够在环境压力或负压力下运行,且具有的直径(以英尺计)等于至少0.34乘以组合物被输送至塔的最大速率(以加仑每分钟计)的平方根的结果。

[0115] 水解区域是一个由哈氏合金C-276组成的简单的反应器,且具有体积为1600体积份数(即该份数与每小时进料份数的体积成分具有相同的体积)。对于该设备可获得用于至容器的原料的非接触式冷却(用水)的热交换器,但不用于这个具体的运转。容器是用大孔树脂15(AMBERLYST15)、使用硫酸基团功能化的苯乙烯二乙烯基苯共聚物包裹的单床,其来自宾夕法尼亚州费城的Rohm&Haas。改变大小且控制该床以对于流提供至少10分钟的足够的保留时间。配置水解区域以将其底流输送至第一塔中。

[0116] 在酸模式下,包含以重量计95%的乙酸和5%的乙酸酐且温度为40至45°C的持续流以每小时500份的速率以及循环流(下文描述)被输送至水解区域,所述循环流来自第一塔的顶流,以每小时48份的速率输送,包含75%的乙酸和25%的水。在该实施例中描述的每小时份数是以质量计。该流与在被输送时流速为每小时84份的去矿物质的水流结合。

[0117] 来自水解区域的底流以流速为每小时632份的速率被输送至蒸馏塔中,所述蒸馏塔以回流比为10.1,压头为760托,且头温度使馏分酸重量组成为75wt%下运行。蒸馏塔的底流包含至少99.8%的乙酸且蒸馏塔的顶流包含75%的乙酸和25%的水。来自塔的顶流冷却至温度为62°C,且以每小时48份的速率用管道运输以与原有的包含乙酸和乙酸酐的原料流和水流结合(如上所述),从而三个流被一起输送至水解区域。

[0118] 底流以每小时584份的速率输送至第二塔中,该塔具有回流比为0.25且压头为760托。来自第二蒸馏塔的最终乙酸产物作为顶流以每小时555份的速率生产,且与来自第一塔的原料底流相比,降低了具有高于乙酸沸点的杂质的水平。

[0119] 在酸酐模式下,包含以重量计30%的乙酸和70%的乙酸酐的持续流且温度为由20至150°C以每小时500份的速率直接输送至第一蒸馏塔。该蒸馏塔以回流比为2.7,压头为150托,且头温度使馏分酸酐组合物为10wt%的温度下运行。蒸馏塔的底流包含99.5%的乙酸酐,且蒸馏塔的顶流包含90%的乙酸和10%的乙酸酐。底流以每小时335份的速率输送至第二塔中,第二塔以回流比为0.25,且压头为150托。来自第二蒸馏塔的最终乙酸酐产物被浓缩,且与原料相比降低了高沸点污染物的水平。

[0120] 在两种模式下,来自蒸馏塔的顶流以任意多种方式冷却和使用或循环。来自蒸馏塔的底流被输送至第二蒸馏塔中以从产物中分离腐蚀金属和低沸点杂质。这个第二塔具有6个塔板,且直径(以英尺计)等于至少0.34乘以组合物被输送至塔的最大速率(以加仑每分钟计)的平方根的结果。材料在底部塔层的下方进入塔。来自第二塔的顶流的流是浓缩的产物。

[0121] 发明人在此声明其目的是根据等同原则以确定和评估本发明合理公平的范围,因为如下述权利要求中提出的,任意装置没有实质上脱离但超出本发明的文字范围。