

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 41/36 (2006.01)

C07C 43/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03825154. X

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1283607C

[22] 申请日 2003.9.9 [21] 申请号 03825154. X

[30] 优先权

[32] 2002.11.21 [33] US [31] 10/301,441

[86] 国际申请 PCT/US2003/033329 2003.9.9

[87] 国际公布 WO2004/048303 英 2004.6.10

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.13

[71] 专利权人 阿克奥化学技术有限公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 L·J·卡拉斯 L·M·坎迪勒

A·P·卡恩

审查员 沈 琦

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称

甲基叔丁基醚的纯化

[57] 摘要

本发明涉及通过在液相与大孔沸石如 13X 或 Y
沸石接触纯化 MTBE 工艺物流。

1. 从 MTBE 工艺物流原料中分离杂质的方法，所述物流中含有少量所述杂质，该方法包括将液相 MTBE 原料与固体大孔沸石接触，并回收所述杂质含量降低了的 MTBE 产品物流。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述沸石为 13X。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述沸石为沸石 Y。

甲基叔丁基醚的纯化

技术领域

本发明涉及甲基叔丁基醚 (MTBE) 的纯化且特别地涉及通过将不纯的 MTBE 与大孔沸石如 13X 沸石或 Y 沸石接触将不纯 MTBE 中微量的沸点接近的氧化杂质分离。

背景技术

通常异丁烯与甲醇反应工艺生成的 MTBE 含有量少但显著的杂质，包括水，甲醇，丙酮，甲乙酮，叔丁醇等。某些应用中这些杂质的存在会对所针对的应用产生影响。因此希望提供一种方法可以方便地分离这些杂质。

已知沸点接近的氧化杂质可通过精细深入地精馏从 MTBE 中显著地分离出来。但是，这样的过程成本高且费时，因需大量资金且费用昂贵。

美国专利 US 5,401,887 表明对异丁烯与乙醇反应生成的含有乙醇的乙基叔丁基醚 (ETBE) 用 13X 沸石处理以脱除乙醇。但是根据相关的美国专利 US 5,621,150 叔丁醇 (TBA) 未被吸附处理所分离，仍保留在 ETBE 中。

美国专利 US 4,605,787 表明可通过与小孔沸石的接触从 MTBE 和 TBA 中分离出甲醇。实施例 19 表明 TBA 未得到分离。

在许多情况下将甲醇和 TBA 同时从 MTBE 中分离是很有利的，本发明就提供了这样一种方法。

美国专利 US 6,417,412 表明通过与大孔沸石如钠型 13X 接触可从 TBA 中分离各种杂质。

希望有一种简化的方法，其中可以通过相对简单且直接的方法方便地处理 MTBE 物流以分离沸点接近的杂质包括甲醇和 TBA。

发明内容

根据本发明，MTBE 工艺物流，其中含有与 MTBE 有关的杂质，在液

相与大孔沸石如 13X 沸石或 Y 沸石，其可能是钠型，接触。接触的结果是杂质如甲醇和 TBA 保留在沸石上从而被脱除或从 MTBE 中分离；所得污染性杂质含量降低了的 MTBE 可以方便地回收。通常操作多个接触段是有利的因为接触材料需要不时地进行再生，因为长期使用会使其失去去除杂质的效能。使用多个处理段，则 MTBE 可在一个段中处理而另外的段可以进行再生。

具体实施方式

通过例如甲醇与异丁烯反应工业化生产的 MTBE 含有量少但显著的杂质，如 0.1 至约 2.0wt%。这样的杂质的例子有水，甲醇，丙酮，甲乙酮 (MEK)，TBA 等。待处理 MTBE 物流所含上述杂质各自示例性的含量为 10ppm 重量至 2 重量%，通常约 20ppm 重量至 1 重量%。其他可通过例如蒸馏方便地除去的物质如二异丁烯也可能存在并不干扰本发明的分离。

根据本发明，液相中不纯的 MTBE 与固态大孔沸石如 13X 沸石或 Y 沸石接触，其中杂质保留在接触的沸石固体上而其中杂质含量降低了的 MTBE 液体产物被方便地分离。接触在温和的温度下进行，例如 0 至 150 °C，尽管温度要求不严格。其上存留了被吸附杂质的接触固体和纯化的 MTBE 可被分离。开始时，杂质的去除十分完全而且回收的 MTBE 非常纯。一段时间后接触固体对于这些成份的去除效率逐渐下降，在预定的时间当分离效率下降到希望的点之下时，接触固体可被有效地再生，如通过与加热的蒸汽物流如氮气或空气接触。使用多个平行的接触段是有利的，例如当一个段被再生时物料通过含有新鲜的或再生的接触材料的段，从而可以得到优化的杂质去除率。

用于本发明的沸石接触材料具有大的孔径 (10 埃) 如 13X 或沸石 Y；大孔沸石可以是钠型或氢型。

大孔沸石对于基本上所有上述杂质的去除都是有用的，它们通常含在工艺物流中，除了可容易地被蒸馏除去的二异丁烯。

为了显示本发明的应用效果提供以下实施例。

实施例 1

内径 1.0cm 的套层柱内装填 90cc 13X 沸石，沸石研磨至 14/30 目并

在 300℃氮气流中加热 18 小时。含有下述杂质的 97.5wt%的 MTBE 物料在 25℃以 90cc/小时的速率通过该柱,所含杂质为 0.12%的甲醇,0.37%的丙酮,1.12%的 TBA,0.15%的甲乙酮和 0.27%的二异丁烯。

从柱中回收的第一个 75cc 产品表明丙酮和甲乙酮完全除去, TBA 除去 99.3%, 甲醇去除多于 80%, 得到纯度约为 99.3%的 MTBE 产品。

实施例 2

内径 1.5cm 的柱中装填 48cc13X 沸石,沸石研磨至 30/50 目并在炉中干燥过夜。含有下述杂质的 99.7wt%的 MTBE 物料在 25℃以 24cc/小时的速率通过该柱,所含杂质为, 0.20wt%的 TBA, 0.15wt%的丙酮,和 0.35wt%的 MEK。

从柱中回收的第一个 288cc 产品表明丙酮和 MEK 完全除去, TBA 除去 98%, 得到纯度约为 99.95%的 MTBE 产品。

对比例 1

使用活性碳(48cc, Calgon CAL 12X40)重复实施例 2。未观察到产品纯度的提高,表明该物质无法进行 MTBE 的纯化。

对比例 2

使用 5A 分子筛(48cc, Grace Davision, 30/50 目)重复实施例 2。TBA 未被除去且丙酮量仅有很小降低,还测量到 MEK 杂质表明这种小孔沸石无法进行 MTBE 的纯化。

上述结果表明大孔沸石可以有效地从 MTBE 中去除各种氧化杂质,同时无论活性碳还是小孔沸石均无法得到相当的分离。