



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104254389 B

(45)授权公告日 2017.05.31

(21)申请号 201380016221.1

(22)申请日 2013.02.18

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104254389 A

(43)申请公布日 2014.12.31

(30)优先权数据

PCT/JP2012/054498 2012.02.17 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/054639 2013.02.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/122268 EN 2013.08.22

(73)专利权人 璐彩特国际英国有限公司

地址 英国汉普郡

(72)发明人 姬野良幸 大矢知健 金土雅秀

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 高瑜 郑霞

(51)Int.Cl.

B01D 61/36(2006.01)

C07C 45/78(2006.01)

C07C 47/04(2006.01)

C07C 69/54(2006.01)

B01D 71/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 101721920 A, 2010.06.09, 权利要求1、说明书第[0002]、[0022]段.

DE 10004562 A1, 2001.08.09, 全文.

CN 1264374 A, 2000.08.23, 全文.

CN 1304396 A, 2001.07.18, 权利要求1、权利要求4、权利要求5、权利要求9、权利要求10、说明书第3页第4行-第5页第2行、说明书第5页第19-20行.

审查员 高堂

权利要求书3页 说明书17页 附图2页

(54)发明名称

含水的甲醛源的脱水及用于生产烯属不饱和和羧酸酯的方法

(57)摘要

本发明提供一种具有优良脱水性能的用于使含水的甲醛源脱水的方法、以及一种用于使用脱水的甲醛源生产(甲基)丙烯酸烷基酯的方法。本发明提供一种用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中使用沸石膜使水从含有甲醛和水的所述含水的甲醛源中分离,其中所述含水的甲醛源包括具有在2.5和20之间的相对静态电容率的分离增强剂并且其中所述含水的甲醛源还含有甲醇。本发明延伸到一种用于通过使用脱水的甲醛源与羧酸酯反应生产(甲基)丙烯酸烷基酯的方法,所述脱水的甲醛源通过脱水获得,其中使用沸石膜使水从含有甲醛和水的所述含水的甲醛源中分离。

1. 一种用于使含水的甲醛源脱水的方法,所述方法包括:

使所述甲醛源与沸石膜以从所述甲醛源中有效地分离至少部分的水的方式接触,其中所述含水的甲醛源包括具有在20℃和大气压下在2.5和20之间的相对静态电容率的分离增强剂并且其中所述含水的甲醛源还含有甲醇,其中所述甲醛源与所述沸石膜的所述接触是以从所述甲醛源和所述分离增强剂中有效地分离至少部分的水的方式进行。

2. 根据权利要求1所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所述方式选自由沸石膜全蒸发或沸石膜蒸气渗透组成的组。

3. 根据权利要求2所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中水通过沸石膜蒸气渗透从所述含水的甲醛源中分离。

4. 根据权利要求1到3中任一项所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所分离的水是渗透物并且脱水的甲醛源是渗余物。

5. 根据权利要求1到3中任一项所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所述分离增强剂是羧酸酯。

6. 根据权利要求4所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所述分离增强剂是羧酸酯。

7. 根据权利要求5所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所述羧酸酯选自甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙酸甲酯、乙酸乙酯或乙酸甲酯。

8. 根据权利要求6所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所述羧酸酯选自甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙酸甲酯、乙酸乙酯或乙酸甲酯。

9. 根据权利要求7或8所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所述羧酸酯是丙酸甲酯。

10. 根据权利要求1到3或6到8中任一项所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所述沸石膜是Linde A型沸石膜或菱沸石沸石膜。

11. 根据权利要求4所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所述沸石膜是Linde A型沸石膜或菱沸石沸石膜。

12. 根据权利要求5所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所述沸石膜是Linde A型沸石膜或菱沸石沸石膜。

13. 根据权利要求9所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所述沸石膜是Linde A型沸石膜或菱沸石沸石膜。

14. 根据权利要求10所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所述沸石膜是Linde 4A型沸石膜或菱沸石沸石膜。

15. 根据权利要求11-13中任一项所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所述沸石膜是Linde 4A型沸石膜或菱沸石沸石膜。

16. 根据权利要求1到3、6到8或11到14中任一项所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中在所述含水的甲醛源中水的浓度是基于按质量计100%的所述含水的甲醛源的按质量计至少0.5%。

17. 根据权利要求4所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中在所述含水的甲醛源中水的浓度是基于按质量计100%的所述含水的甲醛源的按质量计至少0.5%。

18. 根据权利要求5所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中在所述含水的甲醛源

中水的浓度是基于按质量计100%的所述含水的甲醛源的按质量计至少0.5%。

19. 根据权利要求9所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中在所述含水的甲醛源中水的浓度是基于按质量计100%的所述含水的甲醛源的按质量计至少0.5%。

20. 根据权利要求10所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中在所述含水的甲醛源中水的浓度是基于按质量计100%的所述含水的甲醛源的按质量计至少0.5%。

21. 根据权利要求15所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中在所述含水的甲醛源中水的浓度是基于按质量计100%的所述含水的甲醛源的按质量计至少0.5%。

22. 一种用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,所述方法包括:

使脱水的甲醛源与羧酸酯在催化剂存在下接触,

其中所述脱水的甲醛源通过使含水的甲醛源与沸石膜以从所述含水的甲醛源中有效地分离至少部分的水的方式接触以产生所述脱水的甲醛源来获得,其中所述含水的甲醛源包括具有在20℃和大气压下在2.5和20之间的相对静态电容率的分离增强剂。

23. 根据权利要求22所述的用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,所述方法包括:

使含水的所述分离增强剂的源与所述含水的甲醛源合并以产生合并的源,并且

使所述合并的源按照根据权利要求22中所述的用于使含水的甲醛源脱水的方法脱水以提供含有所述分离增强剂的脱水的甲醛源。

24. 根据权利要求22或23所述的用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,其中所述分离增强剂是羧酸酯。

25. 根据权利要求22或23所述的用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,其中所述含水的甲醛源还含有甲醇。

26. 根据权利要求24所述的用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,其中所述含水的甲醛源还含有甲醇。

27. 根据权利要求23或26所述的用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,其中所述含水的所述分离增强剂的源除了分离增强剂之外还含有甲醇。

28. 根据权利要求24所述的用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,其中所述含水的所述分离增强剂的源除了分离增强剂之外还含有甲醇。

29. 根据权利要求25所述的用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,其中所述含水的所述分离增强剂的源除了分离增强剂之外还含有甲醇。

30. 根据权利要求22、23、26、28或29所述的用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,其中所述烯属不饱和羧酸酯选自由甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯组成的组。

31. 根据权利要求24所述的用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,其中所述烯属不饱和羧酸酯选自由甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯组成的组。

32. 根据权利要求25所述的用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,其中所述烯属不饱和羧酸酯选自由甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯组成的组。

33. 根据权利要求27所述的用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,其中所述烯属不饱和羧酸酯选自由甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯组成的组。

34. 根据权利要求23、26、28、29或31到33中任一项所述的方法,其中所述甲醛源与所述沸石膜的所述接触是以从所述甲醛源和所述分离增强剂中有效地分离至少部分的水的方式进行。

35. 根据权利要求24所述的方法, 其中所述甲醛源与所述沸石膜的所述接触是以从所述甲醛源和所述分离增强剂中有效地分离至少部分的水的方式进行。

36. 根据权利要求25所述的方法, 其中所述甲醛源与所述沸石膜的所述接触是以从所述甲醛源和所述分离增强剂中有效地分离至少部分的水的方式进行。

37. 根据权利要求27所述的方法, 其中所述甲醛源与所述沸石膜的所述接触是以从所述甲醛源和所述分离增强剂中有效地分离至少部分的水的方式进行。

38. 根据权利要求30所述的方法, 其中所述甲醛源与所述沸石膜的所述接触是以从所述甲醛源和所述分离增强剂中有效地分离至少部分的水的方式进行。

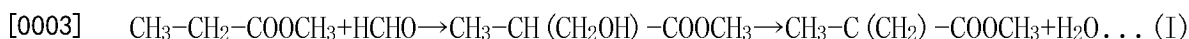
## 含水的甲醛源的脱水及用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于使含水的甲醛源脱水的方法、以及一种用于生产(甲基)丙烯酸烷基酯的方法。

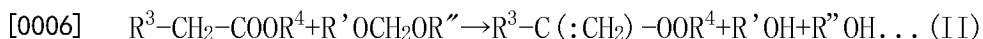
### 背景技术

[0002] 目前已经开发一种用于通过使羧酸酯与甲醛在催化剂存在下反应(气相缩合反应)来生产(甲基)丙烯酸烷基酯的方法。例如,当丙酸甲酯被用作羧酸酯时,甲基丙烯酸甲酯如以下式(I)所示被获得。

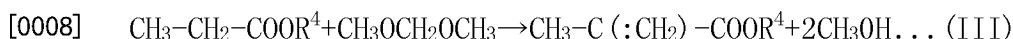


[0004] 在多种情况下甲醛以福尔马林的形式被使用。福尔马林是含有甲醛的水溶液,并且通常含有甲醇作为稳定剂。因此,当福尔马林被用作(甲基)丙烯酸烷基酯的原材料时,水被引入到反应体系中。当水存在于反应体系中时,反应进程的抑制和催化剂的劣化更可能发生。

[0005] 与缩醛的另外的反应在以下式(II)中被示出。



[0007] 与二甲氧基甲烷的式(II)的理论实例在以下式(III)中被示出。



[0009] 二甲氧基甲烷的使用因此理论地提供无水体系,所述无水体系避免随后的水分离和/或产物水解的困难。此外,二甲氧基甲烷的使用避免游离甲醛的使用但在一般意义上仍然作为甲醛源。水和游离甲醛的不存在可以很大程度上简化甲基丙烯酸甲酯从产物流中的分离。

[0010] 然而,在实践中,式(III)是有问题的,因为甲醇脱水成二甲醚和水。此外,二甲氧基甲烷在催化剂条件下分解成二甲醚和甲醛。在这些反应中形成的任何水可以使酯原料或产物水解成其相应的酸,这可能是不合需要的。

[0011] 此外,在反应混合物中水的存在增加催化剂变质,以致水的存在甚至在烯属不饱和羧酸的生产中可能是不合需要的。

[0012] 因此,当(甲基)丙烯酸烷基酯被生产时,有对减少被引入到反应体系中的水的量的需求,并且,例如通过甲醛水溶液的蒸馏来脱水的方法已经被提出(见PTL 1)。

[0013] 引用列表

[0014] 专利文献

[0015] [PTL 1] JP-A-2006-265123

[0016] 发明概述

[0017] 技术问题

[0018] 然而,在PTL 1中公开的方法具有不充足的脱水性能。

[0019] 本发明从这些问题的观点中做出,并且其提供具有优良脱水性能的用于使含水的甲醛源脱水的方法,并且提供用于使用脱水的甲醛源生产(甲基)丙烯酸烷基酯的方法,所

述脱水的甲醛源通过使含水的甲醛源脱水获得。问题的解决方案

[0020] 根据本发明的第一方面,提供了用于使含水的甲醛源脱水的方法,所述方法包括使甲醛源与沸石膜以有效地从甲醛源中分离至少部分的水的方式接触的步骤,其中含水的甲醛源包括具有在20℃和大气压下在2.5和20之间的相对静态电容率的分离增强剂(separation enhancer),并且其中含水的甲醛源还含有甲醇。

[0021] 优选地,水通过沸石膜全蒸发或沸石膜蒸气渗透从所述含水的甲醛源中分离,并且更优选地,水通过蒸气渗透分离。

[0022] 通常,在本发明的方法中,富含水的流体是渗透物并且脱水的甲醛源是渗余物。然而,脱水的甲醛源成为渗透物并且富含水的流体成为渗余物是可能的。

[0023] 根据本发明的另一方面,提供了用于通过使甲醛源与羧酸酯在催化剂存在下接触来生产烯属不饱和羧酸酯优选地 $\alpha, \beta$ 烯属不饱和羧酸酯的方法,其中脱水的甲醛源通过使含水的甲醛源与沸石膜以有效地从含水的甲醛源中分离至少部分的水的方式接触以产生所述脱水的甲醛源来获得,并且脱水的甲醛源被用作用于所述方法的所述甲醛源。

[0024] 本发明的所述另一方面的特别优选的特征是含水的甲醛源包含具有在2.5和20之间的相对静态电容率的分离增强剂,更优选地并且根据本发明的所述第一方面或另一方面,相对静态电容率在20℃和大气压下在3和15之间,并且最优选在4和10之间,特别地,在4和8之间。

[0025] 本文中通过“大气压”意指101.325kPa。

[0026] 本文中通过“相对静态电容率”意指在真空中的电场强度与在零频率的给定介质中的电场强度的比,这通常被称为介电常数。

[0027] 已经发现分离增强剂羧酸酯是特别有效的。优选地,羧酸酯是丙酸甲酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙酯或乙酸甲酯,更优选地,羧酸酯是丙酸甲酯或乙酸甲酯,并且最优选地,羧酸酯是丙酸甲酯。

[0028] 本发明的所述另一方面的优选特征是含水的分离增强剂的源与含水的甲醛源合并以产生合并的源并且其中所述合并的源按照本发明的所述第一方面或另一方面被脱水以提供含有分离增强剂的所述脱水的甲醛源。不管含水的甲醛源是被合并还是不被合并,其可以以间歇法、循环的间歇法(即相同批次的重复暴露)或连续法与沸石膜接触。在连续法中,还设想用串联的两个或更多个膜的一系列沸石处理。

[0029] 在优选实施方案中,含水的甲醛源和任选地含水的分离增强剂的源含有甲醇。

[0030] 从前述中将理解的是,分离增强剂不是甲醇。通常地,分离增强剂不是C1-C5烷基醇,更通常地,其不是烷基醇,最通常地,其不是醇。

[0031] 通常地,烯属不饱和羧酸酯选自甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯组成的清单。

[0032] 沸石膜优选地是Linde A型沸石膜,更优选地是Linde 4A型沸石膜。

[0033] 在含水的甲醛源中,水的浓度优选地是按质量计0.5%或更多。

[0034] [1] 用于使含水的甲醛源脱水的方法包括:

[0035] 使甲醛源与沸石膜以从甲醛源中有效地分离至少部分的水的方式接触,其中含水的甲醛源包括具有在20℃和大气压下在2.5和20之间的相对静态电容率的分离增强剂,并且其中含水的甲醛源还含有甲醇。

[0036] [2] 根据[1]的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所述方式选自由沸石膜全蒸

发或沸石膜蒸气渗透组成的组。

[0037] [3] 根据[2]的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中水通过沸石膜蒸气渗透从含水的甲醛源中分离。

[0038] [4] 根据[1]到[3]中任一项的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所分离的水是渗透物并且脱水的甲醛源是渗余物。

[0039] [5] 根据[1]到[4]中任一项的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所述分离增强剂是羧酸酯。

[0040] [6] 根据[5]的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所述羧酸酯选自甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙酸甲酯、乙酸乙酯或乙酸甲酯。

[0041] [7] 根据[6]的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所述羧酸酯是丙酸甲酯。

[0042] [8] 根据[1]到[7]中任一项的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所述沸石膜是Linde A型沸石膜或菱沸石沸石膜。

[0043] [9] 根据[8]的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中所述沸石膜是Linde 4A型沸石膜。

[0044] [10] 根据[1]到[9]中任一项的用于使含水的甲醛源脱水的方法,其中在含水的甲醛源中水的浓度是基于按质量计100%的含水的甲醛源的按质量计至少0.5%。

[0045] [11] 用于生产烯属不饱和羧酸酯优选地 $\alpha, \beta$ 烯属不饱和羧酸酯的方法,所述方法包括:使脱水的甲醛源与羧酸酯在催化剂存在下接触,

[0046] 其中脱水的甲醛源通过使含水的甲醛源与沸石膜以有效地从含水的甲醛源中分离至少部分的水的方式接触以产生所述脱水的甲醛源来获得。

[0047] [12] 根据[11]的用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,其中所述含水的甲醛源还包括具有在20℃和大气压下在2.5和20之间的相对静态电容率的分离增强剂。

[0048] [13] 根据[12]的用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,所述方法包括:使含水的分离增强剂的源与含水的甲醛源合并以产生合并的源,并且按照根据[11]的用于使含水的甲醛源脱水的方法使合并的源脱水以提供含有分离增强剂的脱水的甲醛源。

[0049] [14] 根据[12]到[13]中任一项的用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,其中所述分离增强剂是羧酸酯。

[0050] [15] 根据[11]到[14]中任一项的用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,其中所述含水的甲醛源还含有甲醇。

[0051] [16] 根据[13]到[15]中任一项的用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,其中所述含水的分离增强剂的源除了分离增强剂以外还含有甲醇。

[0052] [17] 根据[11]到[16]中任一项的用于生产烯属不饱和羧酸酯的方法,其中所述烯属不饱和酸酯选自由甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯组成的组。

[0053] 发明的有益效果

[0054] 本发明可以提供用于使含水的甲醛源脱水的具有优良脱水性能的方法、以及用于通过使用脱水的甲醛源生产(甲基)丙烯酸烷基酯的方法,所述脱水的甲醛源通过前述脱水获得

[0055] 附图简述

[0056] 图1是示出分离装置的一个实例的示意性构造视图,在该分离装置中,水从含水的

甲醛源中分离。

[0057] 图2是示出分离装置的另一实例的示意性构造视图,在该分离装置中,水从含水的甲醛源中分离。

### 具体实施方式

[0058] 本发明将在下面详细描述。

[0059] 本发明的用于使含水的甲醛源脱水的方法(在下文中,简称为“脱水法”)通过使用沸石膜从含水的甲醛源中分离水。

[0060] 在本发明中,含水的甲醛源被定义为含有甲醛、水以及不同于甲醛的有机溶剂的溶液。脱水的甲醛源的实例是其中至少某些水已经从含水的甲醛源中分离的溶液。通常本文中,“脱水的甲醛源”指的是通过本发明的方法已经使至少某些水被除去的含水的甲醛源。

[0061] 含水的甲醛源含有甲醛和水。因为甲醛容易聚合,含水的甲醛源优选含有不同于甲醛的有机溶剂,用于防止含水的甲醛源中甲醛的聚合。不同于甲醛的有机溶剂没有被特别地限定,并且多种有机溶剂可以被使用。通常地,然而,通过本文提到的“有机溶剂”不意指下面描述的分离增强剂。优选的有机溶剂是甲醇。然而,通常地,优选的溶剂是下述的化合物:甲醛与所述化合物形成弱的或强的络合物,这减少甲醛朝向聚合的活性。

[0062] 含水的甲醛源以福尔马林的形式可供使用。可商购的福尔马林含有甲醇作为稳定剂。

[0063] 甲醛的含量没有被特别地限制,但优选地是相对于按质量计100%的含水的甲醛源的按质量计5%到70%。当可商购的福尔马林被用做含水的甲醛源时,甲醛的含量通常是按质量计37%或更多。当甲醛的含量低例如低于5%并且在生产(甲基)丙烯酸烷基酯的反应中甲醛被用作原材料时,充足的收率没有被获得。当甲醛的含量高例如高于50%时,甲醛的聚合反应可能发生并且稳定性趋向于劣化。因此,在含水的甲醛源中用于甲醛含量的优选范围是高至少于按重量计20%,更优选地,按重量计5%-18%,最优选地,按重量计5%-15%。当合并的含水的甲醛源和含水的分离增强剂的源被使用时,在合并的流中总的甲醛水平优选地是相对于按质量计100%的含水的合并的流的按质量计2%到70%。此外,在含水的合并的流中用于甲醛含量的优选范围是高至少于按重量计20%,更优选地,按重量计3%-18%,最优选地按重量计5%-15%。

[0064] 另一方面,在合并的含水的甲醛源和含水的分离增强剂的源中不同于甲醛的有机溶剂的含量优选地是按质量计100%的合并的含水的甲醛源和含水的分离增强剂的源的按质量计5%到90%。当不同于甲醛的有机溶剂的含量低于按质量计5%时,甲醛可能不是充分稳定的。当不同于甲醛的有机溶剂的含量高于按质量计90%时,用于生产(甲基)丙烯酸烷基酯的原材料的浓度被降低,并且因此不易于获得充足的产量。

[0065] 在本发明中,当使用沸石膜使水从含水的甲醛源中分离时,分离增强剂被添加或优选地被添加到含水的甲醛源中。因此,脱水性能增加。分离增强剂可以与有机溶剂比如甲醇一起在溶液中。此外,分离增强剂可以与水一起在溶液中。优选地,分离增强剂与水 and 甲醇一起在溶液中。因此,分离增强剂可以作为含水的并且任选地含甲醇的分离增强剂的源被添加。因此,合并的含水的甲醛源和含水的分离增强剂的源可以含有甲醇以及水。



[0066] 分离增强剂的含量优选地是相对于按质量计100%的含水的甲醛源的按质量计10%或更多,更优选地按质量计20%或更多。当分离增强剂的量低于按质量计10%时,难以获得充足的脱水性能。添加的分离增强剂的量的上限没有被特别地限制,但优选地是按质量计90%或更少,并且更优选地是按质量计80%或更少。

[0067] 优选的分离增强剂优选地是中等极性溶剂。

[0068] 合适的分离增强剂可以选自三氟甲烷、间二氟苯、氟苯、三氟甲苯、邻氟甲苯、间氟甲苯、对氟甲苯、1,3-双(三氟甲基)苯;甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、丙烯酸甲酯、甲酸丙酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙烯酸乙酯、反式-2-丁烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙二酸二甲酯、甲酸丁酯、甲酸异丁酯、乙酸丙酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、2-丁烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、草酸二乙酯、琥珀酸二甲酯、乙二醇二乙酸酯、甲酸戊酯、甲酸异戊酯、乙酸丁酯、乙酸叔丁酯、丙酸丙酯、丁酸乙酯、戊酸甲酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、甲酸环己酯、丙烯酸丁酯、丙二酸二乙酯、戊二酸二甲酯、1,2,3-丙三醇-1,3-二乙酸酯、乙酸戊酯、丙酸丁酯、丁酸丙酯、戊酸乙酯、3-甲基丁酸乙酯、己酸甲酯、甲酸苄酯、乙酸苄酯、苯甲酸甲酯、水杨酸甲酯、马来酸二乙酯、富马酸二乙酯、环己烷羧酸甲酯、乙酸环己酯、草酸二异丙酯、琥珀酸二乙酯、己二酸二甲酯、乙酸己酯、丙酸戊酯、丙酸异戊酯、丁酸丁酯、戊酸丙酯、己酸乙酯、庚酸甲酯、苯甲酸乙酯、4-甲基苯甲酸甲酯、乙酸苄酯、丙酸苄酯、水杨酸乙酯、2-甲氧基苯甲酸甲酯、三乙酸甘油酯、丙酸环己酯、环己烷羧酸乙酯、戊二酸二乙酯、乙酸庚酯、丁酸戊酯、辛酸甲酯、2-(乙酰氧基)苯甲酸甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、乙酸2-苯基乙酯、丙酸苄酯、丙酸苯酯、苯甲酸丙酯、苯乙酸乙酯、丁酸环己酯、己二酸二乙酯、乙酸辛酯、乙酸2-甲基庚酯、戊酸戊酯、反式-肉桂酸乙酯、丁酸苄酯、戊酸苄酯、苯甲酸丁酯、己酸戊酯、肉桂酸丙酯、邻苯二甲酸二乙酯、苯甲酸戊酯、水杨酸戊酯、乙酸1-冰片酯、酒石酸二丁酯、水杨酸苄酯、苯甲酸己酯、壬二酸二乙酯、苯甲酸苄酯、水杨酸苄酯、肉桂酸戊酯、己二酸二异丁酯、癸二酸二乙酯、2-(乙酰氧基)苯甲酸苄酯、三丁酸甘油酯、邻苯二甲酸二丁酯、水杨酸2-萘酯、邻苯二甲酸二戊酯、己二酸二环己酯、癸二酸二丁酯、邻苯二甲酸二己酯、己酸1,2,3-丙三酯、油酸丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、癸二酸二辛酯;2-甲基-2-丁醇、2,2-二甲基-1-丙醇、1-甲基环戊醇、3-己醇、3-甲基-3-戊醇、2-乙基-1-丁醇、邻甲酚、环己烷甲醇、2-甲基环己醇、2-庚醇、3-庚醇、4-庚醇、3-甲基-2-己醇、2,2-二甲基-1-戊醇、2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、1-苯乙醇、2-辛醇、3-辛醇、4-辛醇、2-甲基-1-庚醇、4-甲基-1-庚醇、5-甲基-1-庚醇、3-甲基-2-庚醇、5-甲基-2-庚醇、6-甲基-2-庚醇、3-甲基-4-庚醇、2-乙基-1-己醇、2,2-二甲基-1-己醇、2,2-二甲基-1-己醇、1-苯基-1-丙醇、2-苯基-2-丙醇、1-苯基-2-丙醇、1-壬醇、2-壬醇、3-壬醇、1-萘酚、2-萘酚、1-苯基-2-甲基-2-丙醇、百里酚、1-癸醇、2-癸醇、3-癸醇、2,2-二甲基-1-辛醇、1-十一醇、1-十二醇、1-十三醇、1-十四醇;二甲醚、乙氧基乙炔、四氢呋喃、二乙醚、乙二醇二甲醚、四氢吡喃、2-甲基四氢呋喃、苯氧基乙炔、丁氧基乙炔、二乙二醇二甲醚、苯甲醚、三乙氧基甲烷、乙基苯基醚、1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、1,4-二甲氧基苯、三乙二醇二甲醚、桉油精、四乙二醇二甲醚、1-甲氧基萘;1,4-环己二酮、2-辛酮、2-壬酮、二叔丁基酮、2,6-二甲基-4-庚酮、2-癸酮、2-十一酮、7-十三酮、9-十七酮、10-十九酮;戊醛、2,2-二甲基丙醛以及1-庚醛;或选自排除C1-C5烷基醇的以上清单;或选自排除烷基醇的以上清单;或选自排除醇的以上清单。

[0069] 此外,分离增强剂延伸到上文列出溶剂中的两种或更多种的混合物,或上文列出溶剂中的一种或更多种与一种或更多种另外的溶剂的混合物,在任何一种情况下的那种混合物具有在20℃和大气压下落在上文限定的范围内的相对静态电容率。

[0070] 分离增强剂优选地是由以下式(IV)代表的羧酸酯。

[0071]  $R^1-COOR^2 \dots$  (IV)

[0072] 在式(IV)中, $R^1$ 是氢原子或有机基团,并且有机基团优选地是具有1个到4个碳原子的有机基团。有机基团是本质上具有碳原子的基团,并且例如包括烷基或烷氧基。

[0073]  $R^2$ 是烷基,并且烷基优选地是具有1个到4个碳原子的烷基。

[0074] 羧酸酯的特定实例包括丙酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、乙酸甲酯或乙酸乙酯。在这些中,当丙酸甲酯或乙酸乙酯被用作分离增强剂时,渗透通量趋向于被增加。此外,丙酸甲酯可以被用作反应的原材料,所述反应通过使甲醛与丙酸甲酯反应产生甲基丙烯酸甲酯,并且因此丙酸甲酯在本发明中是特别优选的。

[0075] 含水的甲醛源经受使用沸石膜的脱水。

[0076] 沸石膜是具有优良的分选性质、耐热性质以及耐化学性质的膜。

[0077] 沸石膜的实例包括Linde A型(LTA)沸石膜、T型(ERI-OFF)沸石膜、X型(FAU)沸石膜、Y型(FAU)沸石膜、丝光沸石(MOR)膜、ZSM-5(MFI)沸石膜、BEA沸石膜、菱沸石膜(CHA)、以及硅质岩(silicalite)膜。这些沸石的结构在“The Atlas of Zeolite Framework Types”,由Ch Baerlocher、L B McCusker以及D H Olsen的第6次修订版,Elsevier,ISBN 978-0-444-53064-6。在这些中,Linde A型沸石膜、T型沸石膜、菱沸石膜(CHA)、X型沸石膜以及Y型沸石膜是优选的。根据水可以选择性地从含水的甲醛源中分离的观点,具有高Al含量的Linde A型沸石膜和菱沸石(CHA)膜是优选的。

[0078] 此外,本发明提供有利地高通量率。

[0079] 通常地,作为沸石类型,铝含量越高,对水的亲和力被增加得越多,并且脱水性能趋向于被改进得越多。

[0080] 在含水的甲醛源中水的浓度通常是按质量计25%或更少,更通常地,按质量计20%或更少。当Linde A型沸石膜被用作沸石膜时,根据其耐水性的观点,在含水的甲醛源中水的浓度优选地是按质量计15%或更少,更优选是按质量计10%或更少。当在含水的甲醛源中水的浓度多于按质量计15%时,分离性能的劣化可能由于Linde A型沸石膜的劣化而发生。然而,如果在含水的甲醛源中水的浓度被减少,渗透通量趋向于被减少。因此,在不考虑膜的含水的甲醛源中水的浓度优选地是基于按质量计100%的含水的甲醛源的按质量计0.5%或更多,更优选地按质量计2%或更多,并且甚至更优选地按质量计5%或更多。

[0081] 沸石的量足以使含水的甲醛源脱水优选地至少10%、更优选地至少20%、并且最优选地至少30%。通常地,多于50%的存在的总水从含水的甲醛源中分离。

[0082] 通常地,在沸石组成中硅/铝摩尔比越高,水分分离性能趋向于减小得越多。与Linde A型沸石( $Si/Al \approx 1.0$ )相比,T型沸石( $Si/Al = 3.6$ )和丝光沸石( $Si/Al = 5.1$ )具有更低的水分分离性能。用于沸石膜的Si:Al摩尔比范围优选地在1:1和10:1之间,更优选在1:1和9:1之间。

[0083] Linde A型沸石膜可以通过使Linde A型沸石晶体在多孔载体表面上沉淀来形成。

[0084] 多孔载体的实例包括:陶瓷比如氧化铝、硅石、氧化锆、氮化硅、以及碳化硅;金属

比如铝和不锈钢;以及聚合物比如聚乙烯、聚丙烯、以及聚四氟乙烯。根据膜分离性能的观点,无机化合物比如陶瓷或金属是优选的。多孔载体的形状没有被特别限制,但管的形状是优选的。

[0085] 其中Linde A型沸石晶体被沉淀在多孔载体表面上的方法包括其中Linde A型沸石晶种被应用于载体表面上、随后在硅石原材料(例如,硅酸钠、硅胶、硅溶胶、硅粉或类似的)和/或氧化铝原材料(例如,铝酸钠、氢氧化铝或类似的)的存在下通过合成法比如热液合成法或气相法沉淀的方法。Linde A型沸石可以呈其钠盐的形式,其通常以所述其钠盐的形式合成或可以以其钠盐的形式与金属离子溶液例如氯化物盐或硝酸盐、特别是钾离子或钙离子或这些与钠离子的混合物离子交换。优选地部分的钠离子与钙离子离子交换以产生被称为Linde 5A型沸石的结构。最优选地Linde A型沸石呈被称为Linde 4A型沸石的100%钠的形式。

[0086] X型沸石和Y型沸石优选地呈其钠形式或酸形式,更优选地钠形式。

[0087] 菱沸石型沸石优选地可以呈酸、钠、钾、钙或锶的形式,更优选地钠、钾或钙的形式。可商购的产品可以被用作Linde A型沸石膜。

[0088] 如上文提到,使用沸石膜使水从含水的甲醛源中分离的方法包括全蒸发或蒸气渗透。根据装置的尺寸可以被减少的观点,全蒸发是优选的,而根据在与相传递无关的情况下热量的消耗可以被降低的观点,蒸气渗透是优选的。

[0089] 如上文描述,在通过沸石膜的脱水中,分离因子和渗透通量趋向于被增加以与在含水的甲醛源中水的浓度的增加一致。通常地,渗透通量趋向于被增加以与含水源的温度的增加一致。

[0090] 在本发明中,含水的甲醛源的温度在分离期间优选地是0℃到200℃,更优选地,30℃到180℃,并且最优选地50℃到150℃。

[0091] 全蒸发的一个实例将使用图1来特别地描述。

[0092] 图1示出用于通过全蒸发使用沸石膜使水从含水的甲醛源中分离的分离器10。实例中的分离器10包括存储含水的甲醛源的容器11、在容器11中提供的沸石膜12、以及温度计13、用于保持容器11中含水的甲醛源的恒定温度的恒温槽14、用于减少减压线(decompression line)16和沸石膜12内的压力的真空泵15、把沸石膜12连接到真空泵15的减压线16、在减压线16中提供的第一收集装置17和第二收集装置18以及真空计19。

[0093] 在沸石膜12中,一端被密封并且另一端通过塞子12a比如不锈钢管被连接到减压线16。

[0094] 温度计13的实例包括热电偶、或类似的。

[0095] 第一收集装置17和第二收集装置18收集从含水的甲醛源中分离的组分(渗透溶液)。这些装置包括杜瓦瓶17a和18a以及捕集管17b和18b,所述杜瓦瓶17a和18a存储冷冻剂用于冷却以蒸气状态渗透沸石膜12并且经过第一收集装置和第二收集装置即17和18的组分;所述捕集管17b和18b用于捕集以冷却的液态或固态的组分(渗透溶液)。冷冻剂的实例包括液氮。

[0096] 使用图1中示出的分离器10的全蒸发的特定实例将被描述。使用Linde A型沸石膜作为沸石膜12的例子在下面被描述。

[0097] 首先,含水的甲醛源被存储在容器11中。在容器11中含水的甲醛源的温度通过恒

温槽14被保持以便是恒定的。含水的甲醛源的温度优选地是50℃到150℃。在下面的特定实例中其是60℃。

[0098] 液氮被分别存储在杜瓦瓶17a和18a中。

[0099] 然后,真空泵15运行以减少减压线16和沸石膜12内部的压力。然后,在含水的甲醛源中的水以蒸气形式渗透沸石膜12。渗透沸石膜12的水蒸气通过填充在第一收集装置17中的杜瓦瓶17a中的液氮被冷却并且通过捕集管17b被收集。

[0100] 第二收集装置18不必被提供。然而,当第二收集装置18被提供时,在其中水蒸气没有被第一收集装置17收集的情况下,经其通过的水蒸气可以被第二收集装置18收集,并且因此能够压制水渗入到真空泵15内。

[0101] 为了实现有效的膜分离,有必要提供在相对于沸石膜的供给侧和渗透侧的水的浓度差。作为用于提供浓度差的特定装置,提供在渗透侧和供给侧之间尽可能大的压力差的装置、或使不同于水的气体流动以便不把水保留在渗透侧的装置可以被例示。

[0102] 为了提供尽可能大的压力差,供给侧可以被增压,或渗透侧可以被降压。考虑到容易和渗透率,供给侧的压力优选地是50kPa到800kPa,渗透侧的压力优选地是15.0kPa或更低,供给侧的压力更优选地是大气压到500kPa,并且渗透侧的压力更优选地是5.0kPa或更低。

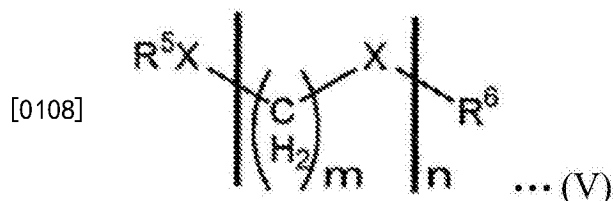
[0103] 作为不同于水以便不把水保留在渗透侧的气体,考虑到不与水反应的惰性和可利用的容易,氮气或氩气是优选的。

[0104] 根据前面提到的方法,水可以从含水的甲醛源中分离。被分离的水被收集在第一收集装置17的捕集管17b中。另一方面,脱水的甲醛源被存储在容器11中。

[0105] 前面提到的方法使水渗透到沸石膜12内,并且使水从含水的甲醛源中分离,然而,本发明不局限于此。例如,当沸石膜12的种类改变时,可以使不同于水的组分渗透沸石膜12并且从含水的甲醛源中分离。在这种情况下,脱水的甲醛源作为渗透溶液被收集在第一收集装置17的捕集管17b中并且水可以作为渗余物被保留。

[0106] 术语“甲醛源”是游离甲醛可以在反应条件下从该甲醛源原位形成或是该甲醛源可以在反应条件下充当游离甲醛的等效物,例如,其可以形成与甲醛相同的反应性中间体以便等效反应发生。为避免疑义,甲醛源可以自身是游离甲醛。

[0107] 合适的甲醛源可以是式(V)的化合物,



[0109] 其中 $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 优选独立地选自 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 烃或H,X是O,n是从1到100的整数,并且m是1。

[0110]  $\text{R}^5$ 和 $\text{R}^6$ 独立地选自如本文定义的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 烷基、烯基或芳基、或H,更优选地, $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 烷基、或H,最优选地 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基或H,并且特别是甲基或H.n优选地是从1到10的整数,更优选地是从1到5的整数,并且特别是从1到3的整数。

[0111] 然而,可以使用其他甲醛源,包括三氧杂环己烷或含三氧杂环己烷的源。

[0112] 因此,合适的甲醛源包括可以提供甲醛源的任何平衡组成。这样的实例包括但不

受限于二甲氧基甲烷、三氧杂环己烷、聚氧化甲烷 $R^1-O-(CH_2-O)_i-R^2$  (其中 $R^1$ 和/或 $R^2$ 是烷基或氢,  $i=1$ 到100)、多聚甲醛、福尔马林(甲醛、甲醇、水)以及其他平衡组合物比如甲醛、甲醇以及丙酸甲酯的混合物。

[0113] 通常地, 聚氧化甲烷是甲醛和甲醇的较高的甲缩醛或半缩甲醛 $CH_3-O-(CH_2-O)_i-CH_3$  (“甲缩醛- $i$ ”) 或 $CH_3-O-(CH_2-O)_i-H$  (“半缩甲醛- $i$ ”) (其中 $i=1$ 到100, 优选地 $i=1$ 到5, 并且特别地 $i=1$ 到3)、或具有至少一个非甲基端基的其他聚氧化甲烷。因此, 甲醛源还可以是式 $R^{31}-O-(CH_2-O)_iR^{32}$ 的聚氧化甲烷, 其中 $R^{31}$ 和 $R^{32}$ 可以是相同或不同的基团并且至少一个选自 $C_1-C_{10}$ 烷基, 例如 $R^{31}$ =异丁基并且 $R^{32}$ =甲基。

[0114] 优选地, 术语福尔马林是甲醛: 甲醇: 水以按重量计25%到65%: 0.01%到25%: 25%到70%的比例的混合物。更优选地, 术语福尔马林是甲醛: 甲醇: 水以按重量计30%到60%: 0.03%到20%: 35%到60%的比例的混合物。最优选地, 术语福尔马林是甲醛: 甲醇: 水以按重量计35%到55%: 0.05%到18%: 42%到53%的比例的混合物。优选地, 包含甲醛、甲醇以及丙酸甲酯的混合物含有少于按重量计50%的水。更优选地, 包含甲醛、甲醇以及丙酸甲酯的混合物含有少于按重量计20%的水。最优选地, 包含甲醛、甲醇以及丙酸甲酯的混合物含有按重量计0.1%到15%的水。

[0115] 通常地, 含水的甲醛源是包含甲醛、水以及任选地甲醇的甲醛溶液。应理解的是甲醛源可以不含水, 例如在其呈三氧杂环己烷或游离甲醛的形式, 但水可以通过使此流与第二含水的甲醛源和/或与含水的分离增强剂的源比如湿的丙酸甲酯混合被添加。

[0116] 作为渗透物或作为其中水作为渗透物已经被除去的渗余物的通过本发明的方法获得的脱水的甲醛源, 可以被有利地用作用于生产(甲基)丙烯酸烷基酯的原材料。

[0117] 生产(甲基)丙烯酸烷基酯的方法将作为实例在下面被描述。

[0118] (甲基)丙烯酸烷基酯可以在气相缩合反应中通过使羧酸酯和甲醛在催化剂存在下反应来获得。因此, 使用通过本发明获得的脱水的甲醛源作为用于反应的原材料是可能的。由于水被充分地脱水的甲醛源中除去, 水到反应体系内的不合需要的引入可以被减少。因此, 反应进程的压制和催化剂的劣化不容易发生。

[0119] 用于这样的气相缩合反应的催化剂的实例包括碱催化剂, 特别是其中碱金属比如钾、铷以及铯被支撑在载体比如硅石、氧化铝、氧化锆, 氧化钪以及其组合上的催化剂。

[0120] 在气相缩合反应中羧酸酯与甲醛的合适的摩尔比是1:1到20:1。

[0121] 气相缩合反应的反应温度优选地是250°C到400°C并且反应压力优选地是 $1 \times 10^5$ Pa到 $1 \times 10^6$ Pa。

[0122] 有利地, 当脱水的甲醛源含有甲醛和羧酸酯时, 并且当脱水的甲醛源中的摩尔比在用于气相缩合反应的前面提到的比例内时, 在反应期间, 需要添加较低水平的羧酸酯或无羧酸酯的原材料。当在脱水溶液中的羧酸酯的比例太低或没有时, 羧酸酯被单独地添加到脱水溶液以达到必需的水平并且溶液经受气相缩合反应。

[0123] 作为被添加到脱水的甲醛源的羧酸酯, 在含水的甲醛源的脱水方法中提到的羧酸酯可以被例示。被添加到脱水的甲醛源的羧酸酯优选地与在含水的甲醛源的脱水中被添加到含水的甲醛源的羧酸酯一样。

[0124] 作为被添加到脱水的甲醛源的羧酸酯, 可商购的产品或合成的化合物可以被使用。

[0125] 羧酸酯的合成方法没有被特别地限制,但合成方法将通过丙酸甲酯的实例被描述。

[0126] 乙烯和甲醇在催化剂存在下与一氧化碳反应以获得丙酸甲酯(液相均相反应)。

[0127] 催化剂的实例包括贵金属络合物催化剂,特别是使膦或类似的与贵金属配位的络合物催化剂或类似的。

[0128] 液相均相反应的反应温度优选地是10℃到150℃。

[0129] 气相缩合反应产生除了(甲基)丙烯酸烷基酯的水,所述(甲基)丙烯酸烷基酯是通过使羧酸酯和甲醛反应的目标物质。(甲基)丙烯酸烷基酯被水水解,产生适合于起始酯的醇。因此,气相缩合反应优选地在适当的醇的存在下被进行以压制(甲基)丙烯酸烷基酯的水解。

[0130] 当通过前面提到的液相均相反应产生的丙酸甲酯作为羧酸酯被添加到脱水的甲醛源中并且经受气相缩合反应时,与乙烯相比,甲醇过量地被使用,并且因此产生的丙酸甲酯含有未反应的甲醇。由于气相缩合反应优选地在醇的存在下被进行,未反应的甲醇不必从丙酸甲酯中分离,并且除了丙酸甲酯之外可以在气相缩合反应中被提供。

[0131] 通过使甲醇和含水的甲醛源脱水获得的脱水的甲醛源含有甲醇。

[0132] 因此,当含甲醇的脱水溶液被使用或通过液相均相反应产生的丙酸甲酯被添加到脱水溶液时,气相缩合反应可以在没有单独添加甲醇到反应体系中的情况下在甲醇的存在下被进行。

[0133] 通过气相缩合反应获得的反应产物除了是期望的产物的(甲基)丙烯酸烷基酯之外含有水。在气相缩合反应中,与甲醛相比,羧酸酯被大过量地使用,并且因此反应产物含有未反应的羧酸酯。此外,当气相缩合反应在醇的存在下被进行时,反应产物含有醇。

[0134] 因此,(甲基)丙烯酸烷基酯应该从反应产物中分离。

[0135] 用于从反应产物中分离(甲基)丙烯酸烷基酯的方法没有被特别地限制,并且例如(甲基)丙烯酸烷基酯可以通过蒸馏反应产物来分离。

[0136] 另一方面,在从反应产物中分离(甲基)丙烯酸烷基酯后的残留物含有未反应的羧酸酯和水。因此,当羧酸酯和水从残留物中分离时,羧酸酯被回收并且在(甲基)丙烯酸烷基酯的生产中作为反应物被再利用。

[0137] 在本发明的前面提到的脱水方法中,上文中的反应产物的残留物可以被用作被添加到含水的甲醛源中的羧酸酯。因此,使含水的甲醛源脱水和从未反应的羧酸酯中分离水可以同时被进行。

[0138] 当反应产物的残留物被添加到含水的甲醛源中并且被脱水时产生的脱水的甲醛源,除了甲醛之外含有未反应的羧酸酯。因此,当脱水的甲醛源被用作(甲基)丙烯酸烷基酯的原材料时,未反应的羧酸酯被重复使用。

[0139] 反应产物的残留物被添加到含水的甲醛源中并且被脱水并且产生的含有甲醛的脱水溶液被用作(甲基)丙烯酸烷基酯的原材料。因此,本发明的脱水方法可以被并入到用于生产(甲基)丙烯酸烷基酯的方法的一部分内,凭此生产成本可以被减少。

[0140] 如上文描述,根据本发明的脱水方法,水可以从含水的甲醛源中被高度有效地分离。特别地,当分离增强剂被添加并且被脱水时,脱水性能是优良的。在这种情况下,相对于分离增强剂和含水的甲醛源,如果渗透物富含水,那么渗余物富含甲醛和分离增强剂;或如

果渗余物富含水,那么渗透物富含甲醛和分离增强剂。优选的是,渗透物富含水。

[0141] 通过本发明的脱水方法获得的脱水的甲醛源优选作为(甲基)丙烯酸烷基酯的原材料。特别地,当甲基丙烯酸甲酯从丙酸甲酯产生时其是优选的。此外,当脱水的甲醛源被用作原材料时,到反应体系内的水的引入可以被减少,并且因此,反应进程不容易被压制并且催化剂不容易劣化。

[0142] [实施例]

[0143] 在下文中,通过给出实施例将给出关于本发明的具体描述。然而,本发明不限于这些。

[0144] [制备实施例1]

[0145] Linde 4A型沸石膜通常按照EP1930067的实施例来制备。特别地,辅助均匀膜形成的晶种在载体上形成。Linde 4A型沸石细颗粒(晶种,粒径:100nm)被放置在水中并且被搅拌以产生具有按重量计0.5%的浓度的悬浮液。

[0146] 密封体被用于此实施例。特别地,由 $\alpha$ -氧化铝制成并且在两端具有开口部分的管状多孔体被制备。多孔体具有1.3 $\mu$ m的平均孔径、12mm的外径、9mm的内径以及10cm的长度。密封构件被紧紧地固定多孔体的一个开口部分中,并且被敞开的空气导管穿透的密封件被紧紧地固定在另一个开口部分中。

[0147] 密封体被浸入前面提到的悬浮液中。整个多孔体被浸入悬浮液中,并且敞开的空气导管的顶端未被浸入悬浮液中。密封体被浸入悬浮液中持续3分钟。密封体然后以约0.2cm/s的速率被抽出。通过除去密封构件并且从密封体中获得的多孔体在恒温槽中在25 $^{\circ}$ C下被干燥2小时,并且然后在恒温槽中在70 $^{\circ}$ C下被干燥16小时以产生晶种附着的多孔体。

[0148] 硅酸钠、氢氧化铝以及蒸馏水被混合以产生反应溶液。按摩尔计1份的氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、按摩尔计2份的二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )以及按摩尔计2份的氧化钠( $\text{Na}_2\text{O}$ )被添加到按摩尔计150份的水中以产生反应溶液。晶种附着的多孔体被浸入反应溶液中并且在80 $^{\circ}$ C下被保持3小时以在晶种附着的多孔体的表面上形成沸石膜。

[0149] 获得的沸石膜然后用刷子清理。此外,其被浸入40 $^{\circ}$ C的温水中持续16小时。Linde 4A型沸石膜因此被获得。

[0150] [制备实施例2]

[0151] T型沸石膜通常按照US6387269的实施例来制备。

[0152] 无定形硅石在搅拌下被引入到包含铝酸钠、氢氧化钠以及氢氧化钾的水溶液内,并且被允许老化48小时。溶液的组成对应以下的摩尔比: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=112$ 、 $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.77$ 、 $\text{Na}^+/( \text{Na}^{++}\text{K}^+ )=0.77$ 、以及 $\text{H}_2\text{O}/( \text{Na}^{++}\text{K}^+ )=20.75$ 。

[0153] 然后其表面被提供有T型沸石的晶种的多孔管状载体被浸入到上述反应混合物中。由“莫来石(Mullite)”组成的载体,具有10cm的长度、1.2cm的外径、1.5mm的厚度、1.3 $\mu$ m的孔径以及40%的孔隙度。晶种的平均尺寸是100 $\mu$ m。在多空载体上晶种的数量是30mg/cm<sup>2</sup>。热液合成在100 $^{\circ}$ C下进行24小时,随后冲洗12小时并且在70 $^{\circ}$ C下干燥。

[0154] [制备实施例3]

[0155] CHA型沸石膜通常通过热液合成经由次级生长方法在多孔 $\alpha$ -氧化铝载体的外表面上来制备。为避免疑义,通过“CHA型沸石”我们意图指的是具有如由国际沸石协会(IZA)定义的CHA结构的沸石并且是具有与天然形成的菱沸石相同的结构的沸石。

[0156] 首先,晶种被附着到多孔 $\alpha$ -氧化铝载体以辅助均匀膜的形成。

[0157] 在下种过程中以下的作为用于热液合成的反应混合物被制备。在含有12.8g的1mol/L-NaOH水溶液和75g的水的混合物中,0.8g的氢氧化铝(含有53.5wt%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,从Aldrich获得)在搅拌下被添加并且被溶解以制得透明溶液。其中,10.8g的氢氧化N,N,N-三甲基-1-金刚烷铵(TMADAOH)水溶液(含有25wt%的TMADAOH,从Sachem Inc.获得)作为有机模板剂被添加,并且19.2g的胶体硅石(Snowtex-40,从Nissan Chemicals Industries, Ltd.获得)也被添加。这样的混合物被搅拌3小时。约0.5 $\mu\text{m}$ 的CHA型沸石晶种在160 $^{\circ}\text{C}$ 下被热液地合成2天。浸涂技术被用于下种。特别地,无机多孔载体被垂直浸泡到含有以按重量计1%的浓度的CHA型沸石晶体的水悬浮液的烧瓶中持续预定时间。然后其在100 $^{\circ}\text{C}$ 下被干燥约5小时,产生晶种-附着的多孔体。

[0158] 以下的作为用于膜热液合成的反应混合物被制备。在含有10.5g的1mol/L-NaOH水溶液、7.0g的1mol/L-KOH水溶液以及100.0g的水的混合物中,0.88g的氢氧化铝(含有53.5wt%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,从Aldrich获得)在搅拌下被添加并且被溶解以制得透明溶液。其中,2.95g的氢氧N,N,N-三甲基-1-金刚烷铵(TMADAOH)水溶液(含有25wt%的TMADAOH,从Sachem Inc.获得)作为有机模板剂被添加,并且10.5g的胶体硅石(Snowtex-40,从Nissan Chemicals Industries, Ltd.获得)也被添加。这样的混合物被搅拌2小时。与晶种附着的载体以垂直方向被浸泡在含有上述反应混合物的Teflon(注册商标)制成的内圆筒中,并且在紧紧关闭高压釜后在自身产生的压力下在160 $^{\circ}\text{C}$ 下被加热48小时。体系被允许冷却,并且载体-沸石膜复合材料从反应混合物中被取出、被冲洗并且然后在120 $^{\circ}\text{C}$ 被干燥5小时或更多。膜样品以0.1 $^{\circ}\text{C}$ -0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率被煅烧以除去模板剂。450 $^{\circ}\text{C}$ -500 $^{\circ}\text{C}$ 的较高的温度被应用持续>20h。

[0159] 沸石膜的摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 通过SEM-EDX来测量并且被发现是17。

[0160] [实施例1]

[0161] 甲醛( $\text{HCHO}$ )、水( $\text{H}_2\text{O}$ )、甲醇( $\text{MeOH}$ )、以及丙酸甲酯( $\text{MeP}$ )被混合以致质量比( $\text{HCHO}:\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}:\text{MeP}$ )是10:9:11:70,以制备样品(进料溶液)。通过使用图1中示出的分离器10按照以下方法使水从进料溶液中分离。

[0162] 作为沸石膜12的Linde 4A型沸石膜(以上文制备实施例1的方式制造,有效膜面积: $2.64 \times 10^{-3}\text{m}^2$ )、以及作为温度计13的热电偶被提供在容器11中。沸石膜12的一端被密封,并且另一端与减压线16通过由不锈钢制成的塞子12a连接,然后,沸石膜12和真空泵15通过减压线16连接。此外,第一收集装置17、第二收集装置18以及真空计19在减压线16的中间被提供。

[0163] 500ml的先前制备的进料溶液被储存在容器11中。然后,容器11中进料溶液的温度在恒温槽14中被控制以便温度是60 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0164] 液氮被分别存储在杜瓦瓶17a和18a中。

[0165] 然后,真空泵15运转30分钟,并且在减压线16和沸石膜12内的压力被减少以便在渗透侧的压力变为3.0kPa或更少。渗透沸石膜12的蒸气在第一收集装置17中用填充杜瓦瓶17a的液氮冷却,并且渗透液体被收集在捕集管17b中。

[0166] 沸石膜的分离性能按照以下方法被评估以获得渗透通量、在收集的渗透物中水的浓度以及分离因子。结果被示出在表1中。



[0167] (1) 渗透通量

[0168] 分离后收集在捕集管17b中的渗透物的质量被测量,并且渗透通量从以下表达式(VI)计算。在表达式(VI)中,“w”是渗透物的重量[kg],“A”是沸石膜的有效膜面积[m<sup>2</sup>],并且“t”是渗透时间[h]。这样的渗透通量是表明每单位膜面积以及每单位时间的渗透物的重量的指数。

[0169] 渗透通量[kg/m<sup>2</sup>·h] = w / (A × t) ... (VI)

[0170] (2) 渗透物中水的浓度

[0171] 在渗透物中水的浓度通过使用气相色谱仪(检测器:TCD(热导检测器),分离柱:porapakQ)在170℃的柱温下获得。

[0172] (3) 分离因子

[0173] 与上文渗透物中水的浓度(2)相同的方式,进料溶液中水的浓度被获得并且分离因子从以下表达式(VII)计算。在表达式(VII)中,“X”是进料溶液中水的浓度[%按质量计],并且“Y”是渗透物中水的浓度[%按质量计]。

[0174] 分离因子 = {Y / (100 - Y)} / {X / (100 - X)} ... (VII)

[0175] [实施例2]

[0176] 通过使用在实施例1中使用的沸石膜使水以与实施例1中相同的方式从进料溶液中再次分离。然后,分离性能在重复使用的沸石膜中被评估。结果被示出在表1中。

[0177] [实施例3]

[0178] 除了使用制备的水溶液(进料溶液)以致在水溶液中的质量比(HCHO:H<sub>2</sub>O:MeOH:MeP)变为10:9:41:40之外,水以与实施例1相同的方式从进料溶液中分离。然后,沸石膜的分离性能被评估。结果被示出在表1中。

[0179] [实施例4]

[0180] 除了使用制备的水溶液(进料溶液)以致在水溶液中的质量比(HCHO:H<sub>2</sub>O:MeOH:MeP)变为10:9:61:20之外,水以与实施例1中相同的方式从进料溶液中分离。然后,沸石膜的分离性能被评估。结果被示出在表1中。

[0181] [实施例5]

[0182] 除了使用T型沸石膜(以制备实施例2的方式制造,有效膜面积:2.64 × 10<sup>-3</sup> m<sup>2</sup>)作为沸石膜并且使用制备的水溶液(进料溶液)以致在水溶液中的质量比(HCHO:H<sub>2</sub>O:MeOH:MeP)变为10:9:41:40之外,水以与实施例1中相同的方式从进料溶液中分离。然后,沸石膜的分离性能被评估。结果被示出在表1中。

[0183] [实施例6]

[0184] 除了乙酸甲酯(MeAc)代替MeP并且使用制备的水溶液(进料溶液)以致在水溶液中的质量比(HCHO:H<sub>2</sub>O:MeOH:MeAc)变为10:9:41:40之外,水以与实施例1中相同的方式从进料溶液中分离。然后,沸石膜的分离性能被评估。结果被示出在表1中。

[0185] [实施例7]

[0186] 除了使用甲基丙烯酸甲酯(MMA)代替MeP并且使用制备的水溶液(进料溶液)以致在水溶液中的质量比(HCHO:H<sub>2</sub>O:MeOH:MMA)变为10:9:41:40之外,水以与实施例1中相同的方式从进料溶液中分离。然后,沸石膜的分离性能被评估。结果被示出在表1中。

[0187] [实施例8]

[0188] 除了使用制备的水溶液(进料溶液)以致在水溶液中的质量比(HCHO:H<sub>2</sub>O:MeOH:MeP)变为11:0.6:12:76.4之外,水以与实施例1中相同的方式从进料溶液中分离。然后,沸石膜的分离性能被评估。结果被示出在表1中。

[0189] [实施例9]

[0190] 除了使用制备的水溶液(进料溶液)以致在水溶液中的质量比(HCHO:H<sub>2</sub>O:MeOH:MeP)变为11:3:12:74之外,水以与实施例1中相同的方式从进料溶液中分离。然后,沸石膜的分离性能被评估。结果被示出在表1中。

[0191] [实施例10]

[0192] 除了使用制备的水溶液(进料溶液)以致在水溶液中的质量比(HCHO:H<sub>2</sub>O:MeOH:MeP)变为10:6:11:73之外,水以与实施例1中相同的方式从进料溶液中分离。然后,沸石膜的分离性能被评估。结果被示出在表1中。

[0193] [实施例11]

[0194] 除了进料溶液的温度被调整到50℃之外,水以与实施例1中相同的方式从进料溶液中分离。然后,沸石膜的分离性能被评估。结果被示出在表1中。

[0195] [实施例12]

[0196] 除了进料溶液的温度被调整到40℃之外,水以与实施例1中相同的方式从进料溶液中分离。然后,沸石膜的分离性能被评估。结果被示出在表1中。

[0197] [实施例13]

[0198] 除了使用通过混合HCHO、H<sub>2</sub>O以及MeOH制备的水溶液(进料溶液)以致质量比(HCHO:H<sub>2</sub>O:MeOH)变为10:9:81之外,水以与实施例1中相同的方式从进料溶液中分离。然后,沸石膜的分离性能被评估。结果被示出在表1中。

[0199] [实施例14]

[0200] 除了使用通过混合HCHO、H<sub>2</sub>O、MeOH以及MeP制备的水溶液(进料溶液)以致质量比(HCHO:H<sub>2</sub>O:MeOH:MeP)变为6:9:15:70之外,水以与实施例1中相同的方式从进料溶液中分离。然后,沸石膜的分离性能被评估。结果被示出在表1中。

[0201] [实施例15]

[0202] 除了使用通过混合HCHO、H<sub>2</sub>O、MeOH以及1-戊醇制备的水溶液(进料溶液)以致质量比(HCHO:H<sub>2</sub>O:MeOH:1-戊醇)变为6:9:15:70之外,水以与实施例14中相同的方式从进料溶液中分离。然后,沸石膜的分离性能被评估。结果被示出在表1中。

[0203] [实施例16]

[0204] 除了使用通过混合HCHO、H<sub>2</sub>O、MeOH以及1,4-丁二醇制备的水溶液(进料溶液)以致质量比(HCHO:H<sub>2</sub>O:MeOH:1,4-丁二醇)变为6:9:15:70之外,水以与实施例14中相同的方式从进料溶液中分离。然后,沸石膜的分离性能被评估。结果被示出在表1中。

[0205] [实施例17]

[0206] 除了使用通过混合HCHO、H<sub>2</sub>O、MeOH以及甘油(1,2,3-三羟基丙烷)制备的水溶液(进料溶液)以致质量比(HCHO:H<sub>2</sub>O:MeOH:甘油)变为6:9:15:70之外,水以与实施例14中相同的方式从进料溶液中分离。然后,沸石膜的分离性能被评估。结果被示出在表1中。

[0207] [表1]

[0208]

|        | 沸石膜        | 温度<br>[°C] | 进料溶液                                              |                 | 渗透通量<br>[kg/m <sup>2</sup> ×h] | 渗透物中<br>水的浓度<br>[%按质量计] | 分离因子  |
|--------|------------|------------|---------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------|-------------------------|-------|
|        |            |            | 组成                                                | 水的浓度<br>[%按质量计] |                                |                         |       |
| 实施例 1  | Linde 4A 型 | 60         | HCHO/H <sub>2</sub> O/MeOH/MeP<br>=10/9/11/70     | 9.0             | 2.61                           | 99.98                   | 40000 |
| 实施例 2  | Linde 4A 型 | 60         | HCHO/H <sub>2</sub> O/MeOH/MeP<br>=10/9/11/70     | 9.0             | 2.46                           | 99.97                   | 31000 |
| 实施例 3  | Linde 4A 型 | 60         | HCHO/H <sub>2</sub> O/MeOH/MeP<br>=10/9/41/40     | 9.0             | 1.75                           | 99.93                   | 15000 |
| 实施例 4  | Linde 4A 型 | 60         | HCHO/H <sub>2</sub> O/MeOH/MeP<br>=10/9/61/20     | 9.0             | 1.45                           | 99.8                    | 5000  |
| 实施例 5  | T 型        | 60         | HCHO/H <sub>2</sub> O/MeOH/MeP<br>=10/9/41/40     | 9.0             | 0.21                           | 98.68                   | 760   |
| 实施例 6  | Linde 4A 型 | 60         | HCHO/H <sub>2</sub> O/MeOH/MeAc<br>=10/9/41/40    | 9.0             | 1.3                            | 99.91                   | 12000 |
| 实施例 7  | Linde 4A 型 | 60         | HCHO/H <sub>2</sub> O/MeOH/MMA<br>=10/9/41/40     | 9.0             | 1.65                           | 99.93                   | 14000 |
| 实施例 8  | Linde 4A 型 | 60         | HCHO/H <sub>2</sub> O/MeOH/MeP<br>=11/0.6/12/76.4 | 0.6             | 0.33                           | 88.57                   | 1300  |
| 实施例 9  | Linde 4A 型 | 60         | HCHO/H <sub>2</sub> O/MeOH/MeP<br>=11/3/12/74     | 3.0             | 1.35                           | 99.37                   | 5100  |
| 实施例 10 | Linde 4A 型 | 60         | HCHO/H <sub>2</sub> O/MeOH/MeP<br>=10/6/11/73     | 6.0             | 1.94                           | 99.67                   | 4700  |
| 实施例 11 | Linde 4A 型 | 50         | HCHO/H <sub>2</sub> O/MeOH/MeP<br>=10/9/11/70     | 9.0             | 2.24                           | 99.93                   | 15000 |
| 实施例 12 | Linde 4A 型 | 40         | HCHO/H <sub>2</sub> O/MeOH/MeP<br>=10/9/11/70     | 9.0             | 1.77                           | 99.88                   | 8100  |
| 实施例 13 | Linde 4A 型 | 60         | HCHO/H <sub>2</sub> O/MeOH<br>=10/9/81            | 9.0             | 0.92                           | 99.45                   | 1800  |
| 实施例 14 | Linde 4A 型 | 60         | HCHO/H <sub>2</sub> O/MeOH/MeP<br>=6/9/15/70      | 9.0             | 2.44                           | 99.98                   | 50663 |
| 实施例 15 | Linde 4A 型 | 60         | HCHO/H <sub>2</sub> O/MeOH/<br>1-戊醇=6/9/15/70     | 9.0             | 2.1                            | 99.95                   | 20090 |
| 实施例 16 | Linde 4A 型 | 60         | HCHO/H <sub>2</sub> O/MeOH/<br>1,4-丁二醇=6/9/15/70  | 9.0             | 1.11                           | 99.86                   | 7131  |
| 实施例 17 | Linde 4A 型 | 60         | HCHO/H <sub>2</sub> O/MeOH/甘油<br>=6/9/15/70       | 9.0             | 0.93                           | 99.89                   | 9080  |

[0209] 如从表1中明显的是,在实施例1到13中,水能够从进料溶液(甲醛的水溶液)中有效地分离,并且脱水性能优良。特别地,在其中脱水使用Linde 4A型沸石膜在水溶液中含有分离增强剂的情况下进行的实施例1到4、6、7、11、12、14以及15中用于渗透通量和分离因子的值是较高的,并且与其中脱水使用Linde 4A型沸石膜在水溶液中不含有分离增强剂的情况下进行的实施例13相比,分离性能(脱水性能)被改善。

[0210] 此外,从实施例1和2的结果确定的是,即使沸石膜被再次使用,分离性能被极好地保持。

[0211] 因此,特别优选的是,把本发明应用于用于(甲基)丙烯酸烷基酯的生产过程,所述生产过程包括使羧酸酯与甲醛在催化剂存在下反应,其中脱水的甲醛源被用于上述反应的原材料。

[0212] [实施例18]

[0213] 具有5:10:16:66的HCHO/H<sub>2</sub>O/MeOH/MeP质量比的进料溶液被连续不断地进给。按照以下方法使用如图2中示出的分离器使水从进料溶液中分离。

[0214] 400mm CHA型沸石膜20 (以上文制备实施例3的方式制造) 被安置在在不锈钢外壳21中。多孔的 $\alpha$ -氧化铝载体的膜顶部用实心不锈钢圆筒22塞住并且密封。在侧臂23下面的管底部被附着于空心金属带螺纹的塞子24并且被密封以使过程为气密密封。暴露的36mm膜长度的有效面积是 $1.36 \times 10^{-3} \text{m}^2$ 。

[0215] 设备位于空气循环烘箱中(未示出)。热平衡的进料溶液通过侧臂23在1.5ml/min和110℃(3巴的表压)下被泵送到CHA型沸石膜上。进料溶液在通过装有法兰的排出口25a离开之前向上经过沸石膜表面。3.0kPa的真空被应用到在不锈钢外壳21的基底处的排出口25b以使组分能够经过膜20的壁(渗透物)以从设备中被除去。渗透物液体被收集到渗透物收集容器(未示出)中并且非渗透物液体被收集到非渗透物收集容器(未示出)中。收集容器中的液体被采样用于分析。沸石膜的分离性能使用与实施例1中描述的那些相同的分析方法来评估。

[0216] 通过CHA型沸石膜脱水的进料在表2中给出。

[0217] [表2]

[0218]

| 进料组分 | Wt%  |
|------|------|
| 水    | 10.2 |
| 甲醛   | 4.9  |

[0219]

|         |       |
|---------|-------|
| 甲醇      | 15.7  |
| 甲缩醛 1   | 0.23  |
| 异丁醛     | 0.27  |
| 异丁烯醛    | 0.21  |
| 丙酸甲酯    | 66.23 |
| 异丁酸甲酯   | 0.77  |
| 甲基丙烯酸甲酯 | 1.31  |
| 其他      | 0.18  |

[0220] 进料组合物被连续不断地进给300小时并且渗透物液体和非渗透物液体样品被定期收集用于分析。非渗透物的水含量在整个300小时中被测得为3.0%+/-0.1%。渗透物含有90%的水和10%的甲醇,伴随着表2中所有其他组分处于其检测限以下(通常是10ppm)。

[0221] 如(VII)中定义,在进料和渗透物之间相对于有机物的用于水的分离因子是79.2。

[0222] 渗透物中甲醇和水可以通过常规蒸馏容易地分开。通过增加接触时间以及溶液与膜接触的线速度,非渗透物中水的水平可以容易地减少。

[0223] 工业可用性

[0224] 本发明可以提供具有优良脱水性能的用于使含水的甲醛源脱水的方法和用于通过使用通过此脱水法获得的脱水的甲醛源来生产(甲基)丙烯酸烷基酯的方法。

- [0225] 参考标记列表
- [0226] 10:分离器
- [0227] 11:容器
- [0228] 12:沸石膜
- [0229] 12a:塞子
- [0230] 13:温度计
- [0231] 14:恒温槽
- [0232] 15:真空泵
- [0233] 16:减压线
- [0234] 17:第一收集装置
- [0235] 18:第二收集装置
- [0236] 17a、18a:杜瓦瓶
- [0237] 17b、18b:捕集管
- [0238] 19:真空计
- [0239] 20:CHA型沸石膜
- [0240] 21:不锈钢外壳
- [0241] 22:在多孔 $\alpha$ -氧化铝载体上的不锈钢管
- [0242] 23:侧臂
- [0243] 24:带螺纹的塞子
- [0244] 25a、25b:装有法兰的排出口

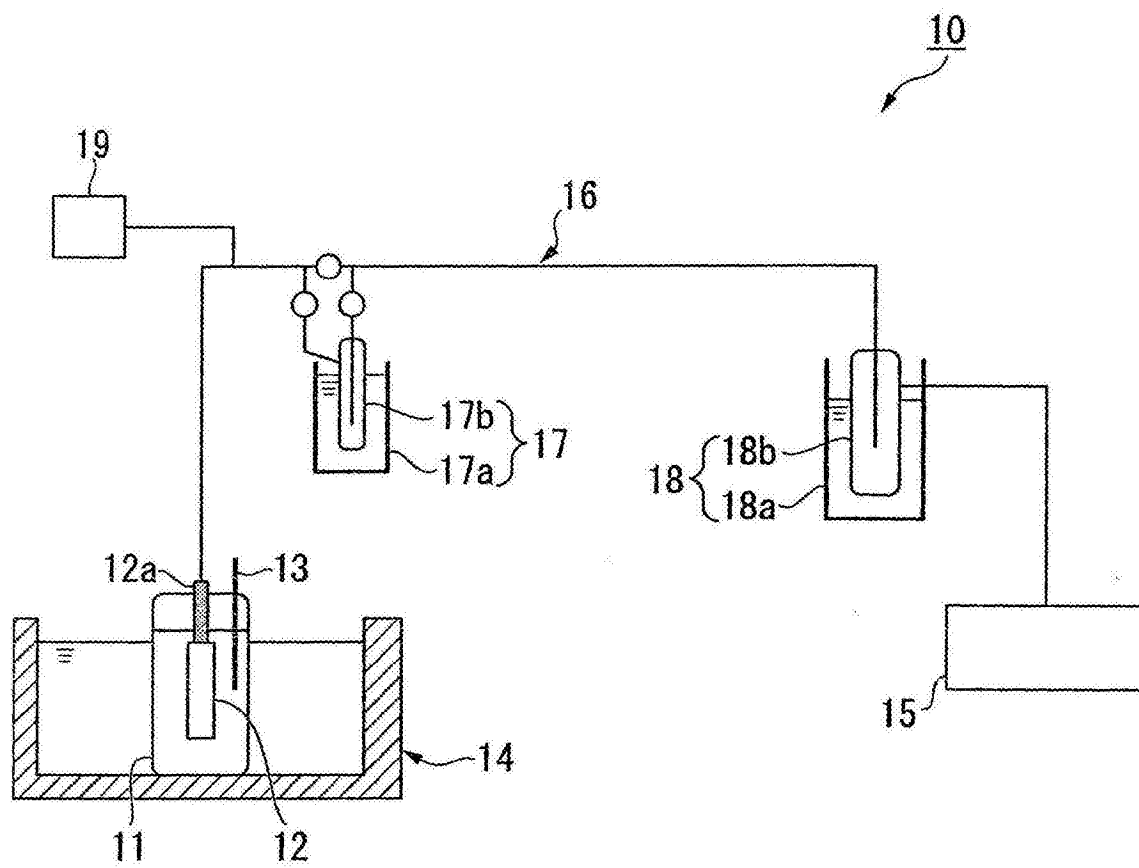


图1

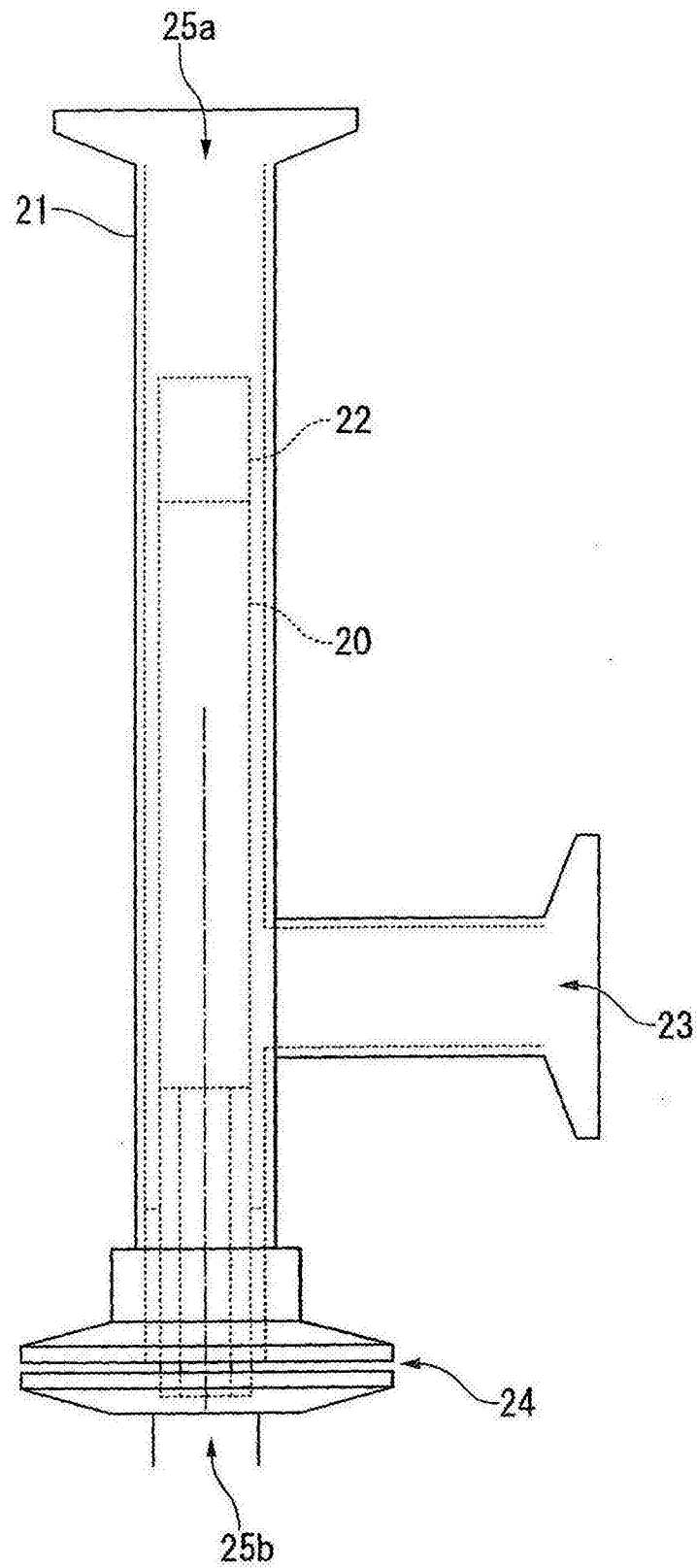


图2