

公 告 本

380132

申請日期	86 年 6 月 23 日
案 號	86108775
類 別	C07C 01/12

A4
C4

380132

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	製備二甲醚和氯代甲烷之混合液及利用甲醇充作提取液以分餾該混合液之方法
	英 文	A process for the preparation and fractionation of a mixture of dimethyl ether and chloromethane with methanol as extractant
二、發明 人	姓 名	(1) 彼得·路斯 Roth, Peter (2) 額哈得·雷茲特納 Leistner, Erhard (3) 沃夫剛·汪達 Wendel, Wolfgang
	國 籍	(1) 德國 (2) 德國 (3) 德國
	住、居所	(1) 德國易普司登·貝爾坎斯街十號 Bezirksstraße 10, 65817 Eppstein, Germany (2) 德國布朗佛·威森斯街一號 Wiesenstraße 1, 35619 Braunfels, Germany (3) 德國克漢姆·唐和克街十二號 An der Dornheck 12, 65779 Kelkheim, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 赫斯特化工廠 Hoechst Aktiengesellschaft
三、申請人	(名稱)	
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國緬因河畔法蘭克福 D-65926 Frankfurt am Main, Federal Republic of Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 漢斯·卓諾 Zauner, Hans 喬傑·路茲 Lutz, Jurgen

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期：

案號：

， ☐ 有 ☐ 無主張優先權

德國

1996 年 6 月 25 日 196 25 282.2

☒ 有主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

民國 88 年 10 月呈
88 年 10 月 11 日
修正
充

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

餵入，以約 35 °C 為佳。萃取性蒸餾塔 (26) 頂部溫度約 40 °C，可使用循環冷卻水使頂部產物冷凝。底部溫度約 124 °C，以使用低壓蒸汽加熱。

來自萃取性蒸餾塔 (26) 底部之卸料借助泵 (35) 於熱交換器 (37) 中預熱並餵入塔 (39) 中。此塔同樣於 10 巴下操作。塔頂產物為約 40 °C 之 1.8 t / h 液體二甲醚。二甲醚中氯代甲烷含量低於 20 ppm。

第二個蒸餾塔 (39) 之底部產物溫度為 132 °C，為純甲醇，二甲醚含量低於 20 ppm。其由“萃取甲醇”及來自反應“過量甲醇”所組成。“過量甲醇”(0.01 t / h) 經由管線 (51) 送回反應中，而“萃取甲醇”於熱交換器 (37) 及 (55) 中冷卻，以經由管線 (56) 重新餵入萃取性蒸餾塔 (26) 中。

主要元件對照表

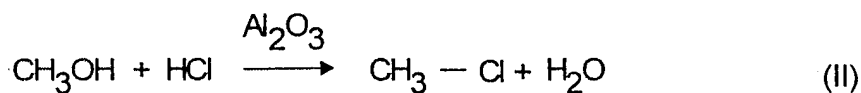
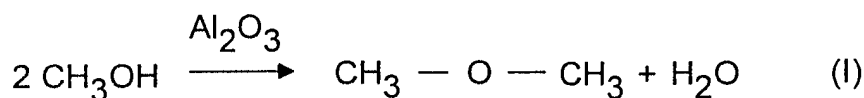
1	甲醇
2	H C l
3	管線
5	管線
6	二階酯化反應器
10	管線
11	冷凝器
12	管線

五、發明說明(1)

本發明有關一種製備二甲醚與氯代甲烷之混合物的方法，及其藉以甲醇作為萃取劑之萃取性蒸餾進行分餾之方法。

氯代甲烷具有工業重要性，充作製備氯氟碳化物之起始物質，隨後於氣溶膠包裝中作為推進氣體。二甲醚逐漸於氣溶膠包裝中作為推進劑，因為其無鹵素，因此對臭氧之破壞性較低。

兩化合物皆於甲醇與HCl之反應中如式(I)及(II)中所示般地製備，該反應經常於 γ -Al₂O₃觸媒上工業化地進行，以增加反應速率：



先前技藝中，習慣視在氯代甲烷製備中所產生之二甲醚為廢棄物，藉著以硫酸水解而將之丟棄。然而，因為二甲醚因可充作推進劑而具有價值，故需要一種可工業化地利用不可避免之二甲醚產製之方法。

二甲醚與氯代甲烷之混合物無法藉先前技藝蒸餾加工，因為該成分之沸點彼此極接近（二甲醚沸點 = -24.9℃，氯代甲烷沸點 = -23.7℃），而且該成分形成共沸物。

因此本發明之目的係發展一種製備及分餾之方法，其同時產生純二甲醚及純氯代甲烷。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8-1)

- 1 3 泵
- 1 4 管線
- 1 5 蒸發器
- 1 6 管線
- 1 7 第一蒸餾塔
- 1 8 管線
- 1 9 冷凝器
- 2 0 管線
- 2 1 管線
- 2 3 蒸發器
- 2 4 管線
- 2 5 水
- 2 6 萃取性蒸餾塔
- 2 7 管線
- 2 8 冷凝器
- 2 9 管線
- 3 0 管線
- 3 1 管線
- 3 2 產物儲存處
- 3 3 蒸發器
- 3 4 管線
- 3 5 泵
- 3 6 管線
- 3 7 熱交換器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

本發明藉二階合成法隨後使用包括以甲醇萃取性蒸餾之三階加工法而達成該項目的。

本發明因此有關一種製備並分餾二甲醚與氯代甲烷之混合物的方法，其包括

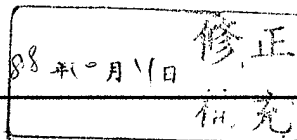
- a) 甲醇與過量 $\text{HC}\ell$ 反應，
- b) 步驟 a) 所得之混合物與過量甲醇反應，
- c) 將步驟 b) 所得之混合物餵至第一個蒸餾塔，
- d) 於第一個蒸餾塔之底部產物取出水，
- e) 自第一個蒸餾塔頂取出含有甲醇、二甲醚及氯代甲烷之混合物，
- f) 將步驟 (e) 所得之混合物餵至萃取性蒸餾塔，
- g) 於萃取性蒸餾塔頂添加充作萃取劑之甲醇，
- h) 自萃取性蒸餾塔底部產物取出甲醇與二甲醚之混合物，
- i) 自萃取性蒸餾塔頂取出氯代甲烷，
- k) 將步驟 h) 所得之混合物餵入第二個蒸餾塔中，
- l) 自第二個蒸餾塔底取出純甲醇，
- m) 自第二個蒸餾塔頂取出二甲醚，
- n) 將步驟 l) 所得之甲醇部分餵入在步驟 a) 及 b) 所述之反應中，及
- o) 將步驟 l) 所得甲醇之殘留部分如步驟 g) 所述般地餵入萃取性蒸餾塔頂部。

以於步驟 a) 及 b) 所述之酯化反應中使用觸媒為佳。
適當實例為 $\text{r} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



五、發明說明 (8-2)

- 3 8 管 線
- 3 9 第 二 蒸 餾 塔
- 4 0 管 線
- 4 1 冷 凝 器
- 4 2 管 線
- 4 3 管 線
- 4 4 管 線
- 4 5 管 線
- 4 6 管 線
- 4 7 產 物 儲 存 處
- 4 8 蒸 發 器
- 4 9 管 線
- 5 0 泵
- 5 1 管 線
- 5 2 管 線
- 5 3 管 線
- 5 4 管 線
- 5 5 冷 卻 器
- 5 6 管 線
- 5 7 蒸 發 器
- 5 8 管 線
- 5 9 管 線
- 6 0 甲 醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

步驟 c) 所述之混合物的輸送藉著液化混合物而進行，其於冷凝器中以氣體形式藉泵輸送冷凝物，再於進入萃取性蒸餾塔之前使其蒸發。

萃取性蒸餾以於 1 及 25 巴間之壓力下進行為佳。所使用之所有蒸餾塔可為任何適當設計，而使用經充填塔為佳。

於本發明之一具體實例中，取出步驟 m) 所得之部分產物流，餵入步驟 a) 及 b) 所述之反應中。此具體實例使氯代甲烷與二甲醚所產生之量的比例受平衡移動影響。

圖 1 為本發明方法較佳具體實例之流程圖，說明如下。

甲醇 (1) 蒸汽經由管線 (3) 餵入二階酯化反應器 (6) 中。此外，氣體 $\text{HC}\ell$ (2) 經由管線 (5) 餵入反應器 (6) 中。二階酯化反應器可設計成二階管式反應器形式。於第一階段中，將 $\text{HC}\ell$ 及甲醇添加於反應器中。反應物用量係使 $\text{HC}\ell$ 用量較與甲醇反應所需之物質的化學計量高出達 20 % 。 $\text{HC}\ell$ 與甲醇之混合物流經反應器之第一階段，其可裝有觸媒。若為氣相反應，則該反應為放熱，以針對反應器之兩階段提供冷卻。離開反應器第一階段之氯化甲烷、水與 $\text{HC}\ell$ 之混合物與甲醇混合，其用量較與混合物中之 $\text{HC}\ell$ 反應之化學計量高出達 20 % 。混合物流經反應器之第二階段，其同樣可裝有觸媒。該反應可使用液體或氣體反應物進行。反應式 (I) 及 (II) 所示之反應於反應器 (6) 中進行。由二甲醚、氯代甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

烷、甲醇及水組成之反應混合物經管線(10)離開反應器(6)，可於冷凝器(11)中冷凝。之後通經管線(12)到達泵(13)，經由管線(14)直達蒸發器(15)。經蒸發之反應混合物隨後經管線(16)而進入第一個蒸餾塔(17)。反應水(25)與其他成份，於第一個蒸餾塔(17)中分離，其他成份即二甲醚、氯代甲烷及甲醇。反應水(25)為第一個蒸餾塔(17)之底部產物，經管線(24)取出。第一個蒸餾塔(17)之塔頂產物蒸汽由二甲醚、氯代甲烷及甲醇組成，經過管線(18)，而進入冷凝器(19)中。來自蒸餾塔(17)之塔頂產物可部分經由管線(21)回到第一個蒸餾塔(17)頂，其餘部分則經由管線(20)到達萃取性蒸餾塔(26)。或者，產物流亦可以蒸汽形式餵入萃取性蒸餾塔(26)內。於萃取性蒸餾塔(26)中進行二甲醚與氯代甲烷之分離。經由管線(56)將作為萃取劑之甲醇添加於萃取性蒸餾塔(26)之頂部。於5至50℃溫度下添加甲醇為佳。二甲醚溶於甲醇中，並沈積於塔底產物中。來自萃取性蒸餾塔(26)而由二甲醚及甲醇所組成之塔底產物經由管線(34)、泵(35)、管線(36)一適合熱交換器(37)及管線(38)一餵入第二個蒸餾塔(39)。經由管線(27)自萃取性蒸餾塔(26)取出之塔頂產物係為純氯代甲烷，其可於冷凝器(28)中液化。經由管線(29)取出該塔頂產物，部分經由管線(30)回到萃取性蒸餾塔(26)，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

或是全部或某些經由管線(31)餵至產物儲存處(32)。於第二個蒸餾塔(39)中進行二甲醚與甲醇之分離。來自第二個蒸餾塔(39)之塔頂產物係為純二甲醚。此物經由管線(40)餵至冷凝器(41)。塔頂產物部分經由管線(42)及(43)送回第二個蒸餾塔(39)，或者全部或部分經由管線(42)、(44)及(46)餵至產物儲存處(47)。

或者，二甲醚分流可自管線(44)、經過管線(45)、餵入酯化反應器(6)。酯化反應器(6)置入二甲醚可藉著影響平衡而改變二甲醚與氯代甲烷產物之比例。

第二個蒸餾塔(39)之塔底產物係為純甲醇。經由管線(49)餵至泵(50)，通過管線(52)，部分通過管線(51)到達蒸發器(57)，經由管線(58)餵入酯化反應器(6)中。其他甲醇分流經由管線(53)－適合熱交換器(37)、管線(54)、冷卻器(55)及管線(56)餵入萃取性蒸餾塔(26)之頂部。經由管線(59)將新鮮甲醇(60)餵入系統中，以補償損失。來自三個蒸餾塔(17)、(26)及(39)之塔底產物各以蒸發器(23)、(33)及(48)加熱。

下表列出在較佳壓力範圍內之塔頂及塔底溫度(溫度以℃表示)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

	1巴		25巴	
蒸餾塔	塔頂	塔底	塔頂	塔底
(17)	-20	100	70	224
(26)	-24	80	90	180
(39)	-25	64	85	180

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

實施例：

將 7.1 t / h 甲醇及 5.3 t / h H C l 餵入酯化反應器 (6) 中。於 4 巴壓力下於 250 °C 下使用 γ - Al_2O_3 觸媒進行之二階反應產生具有以下組成之反應氣體：

二甲醚： 1.8 t / h

甲醇： 0.01 t / h

氯代甲烷： 7.3 t / h

 H_2O ： 3.29 t / h

此反應氣體於約 4 巴下於約 10 °C 最小溫度下於冷凝器中完全液化。形成之冷凝物藉泵 (13) 輸送至蒸發器

五、發明說明(7)

(15)。

冷凝物於10巴下於約100℃下部分蒸發。可用作加熱介質，以用於冷凝器(11)釋放之冷凝熱。來自蒸發器(15)之蒸汽／液體混合物完全餵入第一個蒸餾塔(17)中。後者同樣於約10巴壓力下操作，塔頂溫度45℃，塔底溫度177℃。塔底產物由約3.3 t/h反應水所組成。反應水不含其他產物，可餵入生物水處理中。冷凝器(19)之塔頂產物蒸汽下游包含：

二甲醚：1.8 t/h

甲醇：0.01 t/h

氯代甲烷：7.3 t/h

含有少量水(約5 ppm H_2O)。

經由管線(20)餵入萃取性蒸餾塔(26)。二甲醚溶於42 t/h作為萃取劑之甲醇中。因為特定量之氯代甲烷亦溶於萃取劑中，故其於萃取性蒸餾塔(26)底部提出。來自蒸發器(33)之加熱蒸汽係為以下化合物之混合物

1.8 t/h 二甲醚

42 t/h 萃取甲醇

0.01 t/h 反應過量甲醇

塔底產物中氯代甲烷含量約1 ppm。萃取性蒸餾塔(26)之頂部產物為7.3 t/h氯代甲烷，二甲醚含量低於20 ppm。萃取性蒸餾塔(26)同樣於10巴壓力下操作。萃取用甲醇需儘可能冷地經由管線(56)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

民國 88 年 10 月呈
88 年 10 月 11 日
修正
充

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

餵入，以約 35 °C 為佳。萃取性蒸餾塔 (26) 頂部溫度約 40 °C，可使用循環冷卻水使頂部產物冷凝。底部溫度約 124 °C，以使用低壓蒸汽加熱。

來自萃取性蒸餾塔 (26) 底部之卸料借助泵 (35) 於熱交換器 (37) 中預熱並餵入塔 (39) 中。此塔同樣於 10 巴下操作。塔頂產物為約 40 °C 之 1.8 t / h 液體二甲醚。二甲醚中氯代甲烷含量低於 20 ppm。

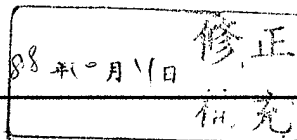
第二個蒸餾塔 (39) 之底部產物溫度為 132 °C，為純甲醇，二甲醚含量低於 20 ppm。其由“萃取甲醇”及來自反應“過量甲醇”所組成。“過量甲醇”(0.01 t / h) 經由管線 (51) 送回反應中，而“萃取甲醇”於熱交換器 (37) 及 (55) 中冷卻，以經由管線 (56) 重新餵入萃取性蒸餾塔 (26) 中。

主要元件對照表

1	甲醇
2	H C l
3	管線
5	管線
6	二階酯化反應器
10	管線
11	冷凝器
12	管線

五、發明說明 (8-1)

- 1 3 泵
- 1 4 管線
- 1 5 蒸發器
- 1 6 管線
- 1 7 第一蒸餾塔
- 1 8 管線
- 1 9 冷凝器
- 2 0 管線
- 2 1 管線
- 2 3 蒸發器
- 2 4 管線
- 2 5 水
- 2 6 萃取性蒸餾塔
- 2 7 管線
- 2 8 冷凝器
- 2 9 管線
- 3 0 管線
- 3 1 管線
- 3 2 產物儲存處
- 3 3 蒸發器
- 3 4 管線
- 3 5 泵
- 3 6 管線
- 3 7 熱交換器



五、發明說明 (8-2)

- 3 8 管 線
- 3 9 第 二 蒸 餾 塔
- 4 0 管 線
- 4 1 冷 凝 器
- 4 2 管 線
- 4 3 管 線
- 4 4 管 線
- 4 5 管 線
- 4 6 管 線
- 4 7 產 物 儲 存 處
- 4 8 蒸 發 器
- 4 9 管 線
- 5 0 泵
- 5 1 管 線
- 5 2 管 線
- 5 3 管 線
- 5 4 管 線
- 5 5 冷 卻 器
- 5 6 管 線
- 5 7 蒸 發 器
- 5 8 管 線
- 5 9 管 線
- 6 0 甲 醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：）

製備二甲醚和氯代甲烷之混合液及
利用甲醇充作提取液以分餾該混合
液之方法

本發明有關一種以甲醇作為萃取劑以藉萃取性蒸餾製
備並分餾二甲醚與氯代甲烷之混合物的方法。該混合物係
藉甲醇與氯化氫反應而製備。隨後餾除水並以甲醇作為萃
取劑進行萃取性蒸餾，產生塔頂產物氯代甲烷。於另一個
蒸餾步驟中，分離殘留之二甲醚與甲醇。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

英文發明摘要（發明之名稱：）

A process for the preparation and fractionation of a mixture of dimethyl ether and chloromethane with methanol as extractant

This invention relates to a process for the preparation and fractionation of a mixture of dimethyl ether and chloromethane by extractive distillation with methanol as extractant. The mixture is prepared by reacting methanol with hydrogen chloride. The mixture is then distilled to remove water and is subsequently subjected to an extractive distillation with methanol as extractant, with chloromethane resulting as top product. In another distillation step, the remaining dimethyl ether is separated from the methanol.

六、申請專利範圍

1 . 一種製備並分餾二甲醚與氯代甲烷之混合物的方法，其包括

- a) 甲醇與過量 $\text{HC}\ell$ 反應，
- b) 步驟 a) 所得之混合物與過量甲醇反應，
- c) 將步驟 b) 所得之混合物餵至第一個蒸餾塔，
- d) 於第一個蒸餾塔之底部產物取出水，
- e) 自第一個蒸餾塔頂取出含有甲醇、二甲醚及氯代甲烷之混合物，
- f) 將步驟 (e) 所得之混合物餵至萃取性蒸餾塔，
- g) 於萃取性蒸餾塔頂添加充作萃取劑之甲醇，
- h) 自萃取性蒸餾塔底部產物取出甲醇與二甲醚之混合物，
- i) 自萃取性蒸餾塔頂取出氯代甲烷，
- k) 將步驟 h) 所得之混合物餵入第二個蒸餾塔中，
- l) 自第二個蒸餾塔底取出純甲醇，
- m) 自第二個蒸餾塔頂取出二甲醚，
- n) 將步驟 l) 所得之甲醇部分餵入在步驟 a) 及 b) 所述之反應中，及
- o) 將步驟 l) 所得甲醇之殘留部分如步驟 g) 所述般地餵入萃取性蒸餾塔頂部。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 m) 所得之產物流部分餵入步驟 a) 所述之反應中。

3 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中步驟

i) 及 m) 所得之塔頂產物於進一步使用前被冷凝。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

4 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中步驟 e) 中所得之混合物被冷凝後餵入液相以進一步加工。

5 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中於步驟 c) 所述之進料期間所產生之氣體形式反應混合物先冷凝再蒸發。

6 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中於步驟 f) 後所進行之萃取性蒸餾係於介於 1 及 2 5 巴間之壓力下進行。

7 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中所用之所有塔皆設計為填充塔。

8 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該萃取甲醇係於介於 5 及 5 0 °C 間之溫度下餵入步驟 g) 之萃取性蒸餾中。

9 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中步驟 k) 所述之混合物於添加於第二個蒸餾塔之前先加熱，其中步驟 o) 所述之甲醇在添加於萃取性蒸餾塔之前先冷卻。

1 0 . 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中步驟 k) 所述之混合物之加熱於熱交換器中進行，其中步驟 o) 所述之甲醇的冷卻同樣於熱交換器中進行，而其中該甲醇於冷卻器中冷卻至夠低之溫度。

1 1 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中步驟 a) 及 b) 所述之反應係借助觸媒進行。

1 2 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中步驟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

a) 及 b) 所述之先質較反應所需之化學計量過量高達 20 % 。

13 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中

- 1) 步驟 e) 所得之混合物部分送回第一個蒸餾塔頂，
且 / 或
- 2) 步驟 i) 所得之產物部分送回萃取性蒸餾塔頂，且
/ 或
- 3) 步驟 m) 所得之產物部分送回第二個蒸餾塔頂。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

