



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108368024 A

(43)申请公布日 2018.08.03

(21)申请号 201680070871.8

(22)申请日 2016.12.07

(30)优先权数据

62/269458 2015.12.18 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.06.02

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/065324 2016.12.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/105955 EN 2017.06.22

(71)申请人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

申请人 陶氏环球技术有限责任公司

(72)发明人 W·G·沃利 S·W·霍伊

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

代理人 徐舒

(51)Int.Cl.

C07C 67/39(2006.01)

C07C 67/54(2006.01)

C07C 69/54(2006.01)

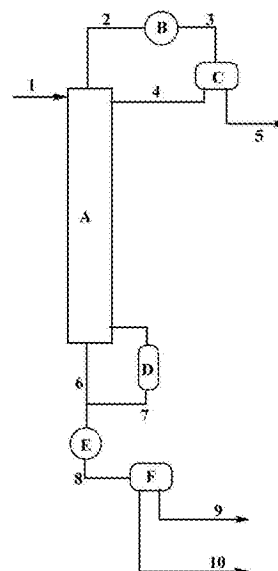
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

用于纯化甲基丙烯酸甲酯的方法

(57)摘要

一种用于纯化甲基丙烯酸甲酯的方法,其通过将包含甲醇、甲基丙烯酸甲酯和其碱金属盐、甲基丙烯醛、水和重质副产物的产物混合物进料到具有至少15个塔板的蒸馏塔来进行。所述产物混合物和C₆-C₇烃在所述蒸馏塔的中部上方进入所述蒸馏塔。包含C₆-C₇烃、甲基丙烯醛、甲醇、水和甲基丙烯酸甲酯的顶部物料流和包含水、甲基丙烯酸甲酯和其碱金属盐和重质副产物的底部物料流从所述塔中移出。



1. 一种用于纯化甲基丙烯酸甲酯的方法；所述方法包含：(a) 将包含甲醇、甲基丙烯酸甲酯和其碱金属盐、甲基丙烯醛、水和重质副产物的反应产物混合物进料到具有至少15个塔板的蒸馏塔；其中所述反应产物混合物和C₆-C₇烃在所述蒸馏塔的中部上方进入所述蒸馏塔；(b) 移出包含C₆-C₇烃、甲基丙烯醛、甲醇、水和甲基丙烯酸甲酯的顶部物料流；以及(c) 移出包含水、甲基丙烯酸甲酯和其碱金属盐和重质副产物的底部物料流。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中所述反应产物混合物包含至少0.8重量%的甲基丙烯酸甲酯的钠盐。

3. 根据权利要求2所述的方法，其中所述反应产物混合物包含1重量%到10重量%的水。

4. 根据权利要求3所述的方法，其中所述反应产物混合物在所述塔板的最高30%中进入蒸馏塔。

5. 根据权利要求4所述的方法，其中C₆-C₇烃是具有65℃到100℃的大气压沸点的饱和烃。

6. 根据权利要求5所述的方法，其中一部分所述顶部物料流在所述塔板的最高30%中返回到所述蒸馏塔，并且进入所述塔中的所述顶部物料流中的所述C₆-C₇烃的量是所述反应产物混合物中甲醇的量的2倍到10倍。

7. 根据权利要求6所述的方法，其中所述反应产物混合物在所述塔板的最高20%中进入所述蒸馏塔。

8. 根据权利要求7所述的方法，其中所述蒸馏塔具有20到40个塔板。

9. 根据权利要求8所述的方法，其中所述反应产物混合物在最高的四个塔板中进入所述蒸馏塔。

用于纯化甲基丙烯酸甲酯的方法

背景技术

[0001] 本发明涉及从氧化酯化反应器 (OER) 的流出物中纯化甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 反应产物的方法。

[0002] 使用氧化酯化从甲基丙烯醛和甲醇制备 MMA 是众所周知的。举例来说, US4518462 公开了一种具有使用己烷作为夹带剂的甲醇回收塔的方法。但是, 这种方法不适用于含有 MMA 盐的反应产物。需要一种更有效率的用于分离由制备甲基丙烯酸甲酯所得到的反应产物的组分的方法。

发明内容

[0003] 本发明涉及一种用于纯化甲基丙烯酸甲酯的方法; 所述方法包含: (a) 将包含甲醇、甲基丙烯酸甲酯和其碱金属盐、甲基丙烯醛、水和重质副产物的反应产物混合物进料到具有至少 15 个塔板的蒸馏塔; 其中所述反应产物混合物和 C₆-C₇ 烃在所述蒸馏塔的中部上方进入所述蒸馏塔; (b) 移出包含 C₆-C₇ 烃、甲基丙烯醛、甲醇、水和甲基丙烯酸甲酯的顶部物料流; 以及 (c) 移出包含水、甲基丙烯酸甲酯和其碱金属盐和重质副产物的底部物料流。

附图说明

[0004] 图式是本发明方法的示意图。

具体实施方式

[0005] 除非另外指示, 否则所有百分比组成都是重量百分比 (wt%), 并且所有温度都是以 °C 为单位。重质副产物是 OER 的副产物, 其具有比甲基丙烯酸甲酯更高的沸点, 并且除了未知产物外还包含甲基丙烯酸甲酯的低聚物。甲基丙烯酸甲酯的低聚物包含甲基丙烯酸甲酯的二聚物和较少量的高级低聚物, 包括例如三聚物。优选地, 碱金属盐是钠盐或钾盐, 优选钠盐。

[0006] C₆-C₇ 烃起着夹带剂的作用。据信它破坏了甲醇/MMA 共沸混合物, 允许去除和回收甲醇。优选地, C₆-C₇ 烃是脂肪族的。优选地, C₆-C₇ 烃是饱和烃, 优选无环链烷烃。在一个优选的实施例中, 使用 C₆-C₇ 烃的混合物。优选地, C₆-C₇ 烃或其混合物的大气压 (101 kPa) 沸点是 65 °C 到 100 °C, 优选至少 67 °C; 优选不高于 90 °C, 优选不高于 80 °C, 优选不高于 75 °C。优选地, C₆-C₇ 烃是正己烷。

[0007] 优选地, 蒸馏塔具有至少 20 个塔板, 优选至少 25 个塔板; 优选不多于 40 个塔板, 优选不多于 35 个塔板。优选地, 反应产物混合物进入蒸馏塔之处在塔板的最高 40%, 优选最高 30%, 优选最高 20%, 优选最高 10%, 优选最高 7%。优选地, 反应产物混合物进入蒸馏塔之处在最高的十个塔板中, 优选在最高的八个塔板中, 优选在最高的六个塔板中, 优选在最高的四个塔板中, 优选在最高的三个塔板中, 优选在最高的两个塔板中, 最好在顶部塔板中。优选地, 反应产物混合物包含至少 0.8 wt%, 优选至少 1 wt%, 优选至少 1.5 wt%, 优选至少 1.8 wt%, 优选不超过 3 wt%, 优选不超过 2.5 wt%, 优选不超过 2 wt% 的甲基丙烯酸甲酯碱金

属盐。优选地,反应产物混合物包含40wt%到80wt%,优选45wt%到70wt%,优选50wt%到68wt%的甲醇。优选地,反应产物混合物包含5wt%到40wt%,优选10wt%到35wt%,优选15wt%到32wt%的甲基丙烯酸甲酯。优选地,反应产物混合物包含1wt%到10wt%,优选3wt%到9wt%,优选4wt%到8wt%的水。优选地,作为回流进入塔中的C₆-C₇烃的量为产物混合物中甲醇量的2到10倍,优选3到5倍。优选地,当需要添加额外的C₆-C₇烃时,其在最高的十个塔板中,优选在最高的八个塔板中,优选在最高的六个塔板中,优选在最高的四个塔板中,优选在最高的三个塔板中,优选在最高的两个塔板中,优选在顶部塔板中进入蒸馏塔。

[0008] 在一个优选的实施例中,在本文所述的方法之前,来自OER的直接产物通过单独的蒸馏塔以移出轻组分,即具有比甲醇更高的蒸气压的组分。轻组分主要包含甲酸甲酯。直接产物中甲酸甲酯的典型含量是1wt%到6wt%,并且在本发明的方法中进料到蒸馏塔的反应产物混合物通常含有不超过1wt%的甲酸甲酯。

[0009] 顶部物料流通过冷凝器,然后进入水分离器,从其中将有机相返回到产物混合物进入的蒸馏塔的相同部分,并移出水相。优选地,将水加入到水分离器中。优选地,加入到水分离器中的水量是顶部物料流的量的0.2倍到1倍,优选为0.25倍到0.6倍。优选地,底部物料流在通过热交换器后进入水分离器以将其冷却。有机相主要是MMA,且优选地被进一步处理以获得高纯度MMA。水相含有甲基丙烯酸甲酯碱金属盐和水。

[0010] 可以借助于标准方法从物料流中倾析出水。在一个优选实施例中,借助于含有竖直阻挡层或一系列阻挡层的容器,其尺寸足以使有机相和水相分离成单独的相。较轻相的有机物在竖直阻挡层上活动并且较重的水相在阻挡层下方流动。从已经积累了各相的顶流和底流的容器部分中抽取出分离的液体。

[0011] 蒸馏塔中的温度和压力取决于被蒸馏物质的组成。在本发明的一个优选实施例中,所述塔在减压下操作,例如约100mmHg到约760mmHg (13kPa到101kPa) 或200mmHg到400mmHg (26kPa到53kPa)。优选调节塔压以保持底部温度低于120℃,优选低于100℃。

[0012] 优选将聚合抑制剂剂加入到塔中以使MMA的聚合降到最低。优选地,将抑制剂加到塔中部以上,优选加在回流中。抑制剂的量通常较小,并且类型和典型的使用量在所属领域中是熟知的。

[0013] 蒸馏塔的类型可以根据所属领域的技术人员熟知的准则来选择。

[0014] 图式描绘了将产物混合物1引入到塔中的蒸馏塔A。来自塔的底部物6被分开,使物料流8穿过热交换器E,有机物料流9和含水物料流10从塔中移出并且再循环物7通过再沸器D返回到塔中。顶部物料流2在顶部离开塔并通过冷凝器B,且得到的物料流3进入分流器C,水相5从塔中移出,而有机相4返回到塔中。

[0015] 实例

[0016] 实例1

[0017] 本实验使用图1所示的工艺配置进行。蒸馏塔是28mm内径的30个塔板的Oldershaw塔,且将正己烷用作夹带剂溶剂。蒸汽加热的热虹吸再沸器用于提供塔中的沸腾。塔顶部的压力绝对值是700mmHg。顶部温度是48℃,且底部温度是83℃。

[0018] 将含有29.9%MMA、58.1%甲醇、2.1%甲基丙烯醛、7.1%水和1.2%甲基丙烯酸钠、余量为轻质物(蒸汽压高于甲醇)和有机重质物(蒸气压低于MMA)的混合物通过管线1以197克/小时的速率进料到蒸馏塔的顶部塔板。

[0019] 令人惊讶的是,在运行8小时后,在塔板上或在再沸器中没有观察到盐沉淀。在底部有机粗MMA物料流中没有检测到甲基丙烯酸钠,所以下游工艺在盐沉淀方面不会有困难。

[0020] 表1-用于实例1的物料流组成和工艺条件

组分	管线编号						
	1	3	6	7	8	11	12
水	7.10%		99.96%	0.0%	61.1%	1.2%	84.40%
甲醇	58.10%	99%		0.2%	36.7%		
甲基丙烯醛	2.10%			1.6%	0.7%		
甲基丙烯酸甲酯	29.90%			8.4%	1.1%	97.0%	1.40%
甲基丙烯酸钠	1.20%					痕量	14.10%
己烷				89.50%			
吩噻嗪		1%		NA	NA	NA	NA
4-羟基 Tempo	0.04%		0.04%	NA	NA	NA	NA
流量 (克/小时)	197.0	5.0	187.8	371.5	315.0	58.1	16.8

[0022] NA-不适用

[0023] 实例2

[0024] 在30个塔板的蒸馏塔(塔板1是顶部塔板)中,ASPEN模拟进料位置,假设塔板效率是60%,产生以下再循环到塔中的MMA%结果。

进料塔板	再循环的 MMA%
1	5.6%
6	7.3%
11	7.4%
16	8.0%
21	9.8%

[0026] 随着反应产物混合物进料的位置在塔中上升,塔的效率增加。

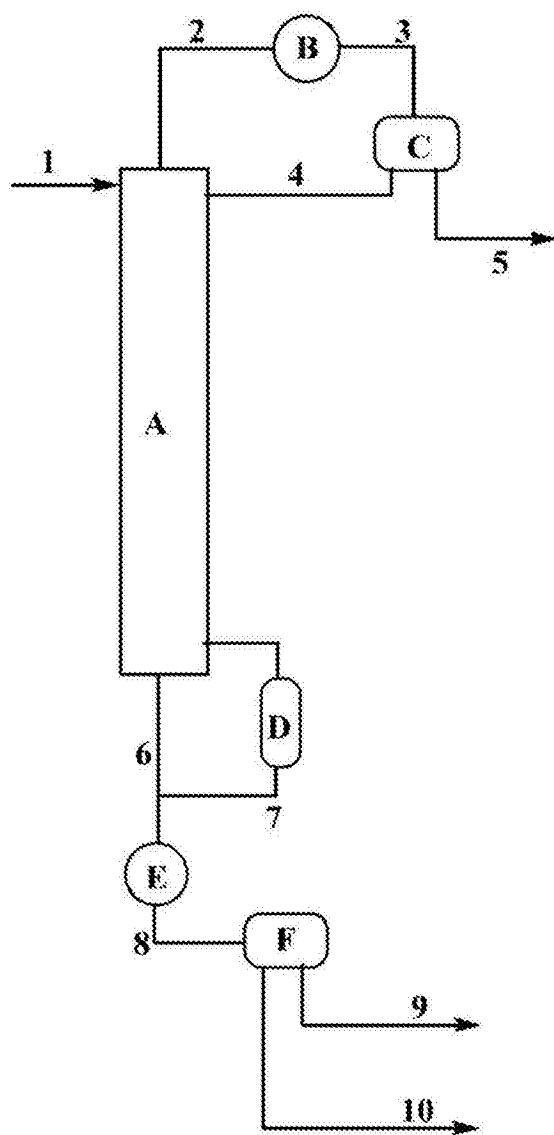


图1