

公告本

申請日期	P0.12.26
案 號	P0132322
類 別	C07C29/82

A4
C4

593244

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	自含水甲醇去除水之方法
	英 文	"PROCESS FOR REMOVING WATER FROM AQUEOUS METHANOL"
二、發明 創作人	姓 名	1.班哲明 A. 吉爾伯特 BENJAMIN A. GILBERT 2.傑弗瑞 R. 凱爾派崔克 JEFFREY R. KIRKPATRICK 3.約翰 C. 麥卡爾 JOHN C. MCCALL 4.肯尼斯 A. 溫賀斯特 KENNETH A. WINDHORST
	國 籍	1.2.3.4.均美國
三、申請人	住、居所	1.美國德州潘帕市德克薩斯路411號 2.美國德州潘帕市北勒瑪路1817號 3.美國德州潘帕市畢許路2346號 4.美國德州波特蘭市里瑪街345號
	姓 名 (名稱)	美商瑟蘭斯國際公司 CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德州達拉斯市LBJ高速公路1601號
三、申請人	代 表 人 名 姓	瓊斯 J. 默倫 JAMES J. MULLEN

(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

美國

2001年01月22日

09/766,765

有 無主張優先權

有關微生物已寄存於：

寄存日期：

，寄存號碼：

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

發明範疇

本發明係關於藉共沸蒸餾自含水甲醇去除水之方法。

相關技藝說明

甲醇在化工上廣泛用於合成很多不同化合物及工業產物。在用甲醇作為合成原料化合物的數方法中，例如，製造甲酯類，未反應的含甲醇作為副產物必須經處理除去水，以便將可接受純度(例如，具有不大於某一最大百分比的水)的甲醇循環到製程中。自含水甲醇去除水的普通提純形式為分餾。但該處理的缺點為，用於完成處理的設備具有相當高成本，且為滿足環境規定，作為殘留物產生的廢水不能有超過一定比例的甲醇，例如，約1000 ppm。因此，非常需要能夠使設備及其成本盡可能小且殘留物的分離水中甲醇盡可能低之有利方法。

1966年12月20日頒予R. H. 牛頓(Newton)的美國專利第3,293,154號揭示一種方法，其中使蒸氣態甲醇-水混合物與沸點實質上不高於甲醇沸點之水不溶性、正常為液態的烴接觸，以形成具有游離水之共沸物，該共沸物具有與甲醇完全不同之沸點，以自甲醇分離足夠水，產生基本無水的醇。

1972年8月22日頒予朱伯特(Jobert)等人的美國專利第3,686,268號揭示製造丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之方法，該方法使第一醇與碳原子少於第一醇碳原子之第二醇之丙烯酸或甲基丙烯酸酯在苯氧基鈦催化劑存在下發生酯基轉移，並由與第二醇之酯共沸蒸餾排出第二醇。

五、發明說明 (3)

此方法處理含水甲醇，以用較小設備及/或較低能量花費比沒有丙烯酸甲酯加入獲得含相似量甲醇之經分離水殘留物及含可比較百分比水之塔頂流。或者，可以不同水平設備大小、能量花費和甲醇在殘留水中的百分比獲得此等相對優勢組合。

因此可以看到，由於殘留水中甲醇量較低，如果此水廢棄，則本發明之方法能夠以較低設備和/或能量花費及/或環境優勢產生顯著經濟利益。

圖式簡單說明

繪圖為本發明自水-甲醇混合物分離水之方法示意圖，該方法用於處理由丙烯酸與甲醇酯化製造丙烯酸甲酯之製程提純部分之至少一種循環流。

發明詳細說明

根據本發明用以處理減少水百分比之初始含水甲醇混合物在加入丙烯酸甲酯前可包括(例如)約1至約99重量%甲醇及約99至約1重量%水，較佳包括約5至約10重量%甲醇及約85至約95重量%水，所有百分比均以總混合物重量計。初始含水甲醇混合物中亦可存在相對少量其它化合物，例如，丙烯酸甲酯，特別在將根據本發明自甲醇分離水之方法用於以後充分討論的有關丙烯酸甲酯製造時。

進行共沸蒸餾的初始含水甲醇混合物之丙烯酸甲酯加入量可在(例如)與所存在全部甲醇形成共沸物所需量的約95%至超過所需量過量20%之範圍內，較佳自與所存在實質全部甲醇形成共沸物所需量的近似量至超過所需量過

五、發明說明(4)

量5%之範圍內。

由於丙烯酸甲酯在水中的溶解度低及物流循環，在加入所述量丙烯酸甲酯之前，可能有少量丙烯酸甲酯存在於以穩態條件經過共沸蒸餾的初始含水甲醇混合物中。如果用本發明之共沸蒸餾方法回收及循環與丙烯酸甲酯製程有關的甲醇，這一少量可能更大，因為在回收和循環溶於酯化水(其中丙烯酸甲酯亦微溶)的部分過量甲醇過程中得到很多經處理的初始含水甲醇。在加入丙烯酸甲酯前存在於欲經處理初始含水甲醇之丙烯酸甲酯之量以混合物重量計可在約2至約10重量%範圍內，在確定應將多少丙烯酸甲酯加入初始含水甲醇混合物以達到所需量時，應將此量考慮在內。

可將根據本發明處理用於分離水之待處理含水甲醇混合物作為單一物流或一種以上物流加入分餾塔，例如，自丙烯酸甲酯製程各種提純裝置的不同循環流。如果一種以上物流進入塔，則前述甲醇、水和丙烯酸甲酯之百分比應用於所有物流總體。此外，在蒸餾期間用於與甲醇形成共沸物的所加丙烯酸甲酯可作為單獨物流加入蒸餾塔，此時應低於含水甲醇的最低加料點加入，或者可較佳在送入蒸餾塔前與含水甲醇流混合。

蒸餾可用習知用於完成分餾的設計塔進行，例如，含篩板、擋板或填充材料者。較佳使用具有(例如)約5至約20數目的篩板，其中一些可開眼。可用習知裝置對塔進行加熱，例如注入活蒸汽、使用蒸汽加熱套或電熱裝置。分離

五、發明說明 (5)

處理期間，塔內溫度在接近殘留水排出的底部可為(例如)約95至約100°C；在接近初始含水甲醇進料混合物單一流或主流進入塔的中間點處可為(例如)約90至約95°C；而在接近塔頂處則為(例如)約60至約65°C，丙烯酸甲酯共沸蒸氣自塔頂作為塔頂餾出物離開並流到冷凝器/接收器，在此冷凝成具有類似於甲醇/丙烯酸甲酯共沸物組合物的含水量減低之液混合物，該低量水存在係由於生成具71°C大氣壓沸點之水/丙烯酸甲酯共沸物。為增加共沸蒸餾分離效率，大部分冷凝液以(例如)約3比約10之回流比作為回流返回到塔。可對未作為回流返回塔到的部分冷凝液進行處理，以自丙烯酸甲酯分離具相當低水含量之甲醇、丙烯酸甲酯可與補充丙烯酸甲酯循環到共沸蒸餾。自共沸蒸餾的殘留物主要為含少量甲醇的水，甲醇量較佳不大於約1000 ppm，更佳不大於約150 ppm。可處理殘留水，以回收其熱能並再用於有關製程中，或可將其作為廢物流棄去。

用共沸蒸餾自含水甲醇分離水之本發明方法便利與技藝上熟知類型的丙烯酸甲酯製程組合，該丙烯酸甲酯製程以丙烯酸與過量甲醇用酸催化劑(如硫酸)酯化，得到包含酯化的丙烯酸甲酯、水及未反應甲醇之粗產物。為獲得純丙烯酸甲酯，使該粗產物經過各種包括水萃取之提純操作，由此作為殘留物得到含水甲醇，該含水甲醇適合作為送至本發明共沸蒸餾以回收具減低水含量甲醇之初始混合物。可將此甲醇作為具有丙烯酸甲酯之混合物循環到丙烯酸甲酯

五、發明說明(6)

酯化反應器，或在自丙烯酸甲酯共沸劑分離後循環。由於將水加到丙烯酸甲酯酯化反應因平衡傾向於使反應反向，所以在自共沸蒸餾循環到酯化反應器的部分甲醇/丙烯酸甲酯塔頂流中，水的百分比應盡可能低，例如，不高於約10重量%，較佳不高於約3重量%。

在實施本發明製程中，需要將水溶性聚合抑制劑加入系統中，如吩噻吡(PTZ)或氫醌，以減少丙烯酸甲酯聚合物生成，太多將導致污染設備，並由於存在此等聚合物妨礙自水殘留物回收熱量，或妨礙水殘留物的再利用。雖然可將抑制劑注入系統中的任何物流，包括進料和回流及塔頂冷凝器/接收器中的液體，但已發現，在只將抑制劑加塔頂冷凝器/接收器時獲得最大益處。

現在轉向繪圖，通過管線2進入共沸蒸餾塔1者為自丙烯酸甲酯製程提純區域的含水甲醇萃取殘液之進料流，該進料流項通過管線3加入自較後提純區段獲得的丙烯酸甲酯共沸劑，通過管線4進入的回流包括甲醇、丙烯酸甲酯及少量水，該回流為自冷凝器/接收器5的液態冷凝液部分，自接收塔頂冷凝液[自丙烯酸甲酯製程的反應器或分餾塔(未顯示)]之滲析器(未顯示)且作為重相獲得的含水甲醇通過管線6進入塔1，而對塔1提供熱能和額外水的活蒸汽通過管線7送入。自塔1的塔蒸氣主要由甲醇/丙烯酸甲酯共沸物和較少量水/丙烯酸甲酯共沸物組成，塔頂蒸氣自塔1排出，並通過管線8流到冷凝器/接收器5。含少量甲醇的水作為殘留物通過管線9自塔1排出，其係經處

五、發明說明 (7)

理回收其熱能並再用於丙烯酸甲酯製程，或送去進行廢物處理。通過管線10送入冷凝器/接收器5的少量聚合抑制劑[如吩噻吡(PTZ)]用於減少污染及降低殘留水中的聚合物量，如果欲將水再用於丙烯酸甲酯製程，這非常理想。自冷凝器/接收器5且未作為回流返回塔1的塔頂冷凝液部分為本發明製程的主要產物，該部分通過管線11送入丙烯酸甲酯製程的反應器/分餾塔，以再用於製程。

以下實例進一步說明本發明。

實例1

本發明之實驗室模擬方法利用奧德紹(Oldershaw)蒸餾塔，其包含由電裝置加熱的底部再沸器區域、高於再沸器區域的10板區域、高於10板區域的進料區域、高於進料區域的5板區域、高於5板區域的塔頂接取區域及高於塔頂接取區域的冷凝器。該製程由加熱一種進料起動，該進料含9.4重量%丙烯酸甲酯、10.47重量%甲醇及約80重量%水，且包括超過與所存在甲醇形成過沸物所需量過量約5%之添加丙烯酸甲酯。進料速率為9.2克/分鐘，殘留物接取為7.2毫升/分鐘，回流比為5:1。讀取再沸器溫度(塔底T)、進料點溫度(進料T)、塔頂接取點溫度(OHT)(均以 $^{\circ}\text{C}$ 表示)、塔頂的水百分比(OH H₂O, %)及殘留物中的甲醇百萬分比(Res. MeOH, ppm)。當殘留甲醇低於1000 ppm時假定該系統相對穩定，並將滿足此條件的第一組讀數認作為時間零點(時間=0)。隨後以不同時間間隔讀取前述讀數，並記錄離時間零點的對總時間，如下表中所列

五、發明說明 (8)

(時間, 小時)

表

溫度 小時	塔底T °C	進料T °C	塔頂T °C	OH H ₂ O %	Res. MeOH ppm
0	97.8	94	47.7	2.8	35
0.5	97.8	92.6	49.6	5.4	4.8
1.0	97.6	91.7	54.6	9.9	22
1.5	97.6	90.5	50.0	3.0	26
1.75	97.4	90.3	49.6	2.5	33
2.5	97.4	80	48.8	2.3	55
3.0	97.5	77.4	48.6	3.1	65
3.33	97.4	80.6	48.5	2.6	96
4.0	97.5	72.3	49.0	3.1	235

在時間 = 0.5 的 OH H₂O 和 Res. 讀數及在時間 = 1.0 的 OH H₂O 讀數可能由此等時間內回流閥暫時故障影響條件改變。

表中總體數值顯示，本發明之方法適用於自含水甲醇有效分離水，其中殘留水包含特別少量甲醇，以環境觀點看這很理想，與此同時產生一種含可接受低百分比甲醇之塔頂冷凝液。冷凝液的其餘主要部份主要由比例接近此等化合物共沸物比例的甲醇和甲酸甲酯組成，該冷凝液可由技藝上的熟知方法分離，例如，甲醇之水萃取。

實例 2

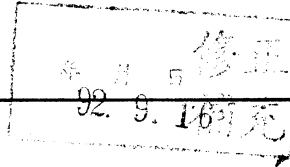
本實例以前述繪圖圖解方法為基礎。共沸蒸餾塔 1 包含

五、發明說明 (9)

20個篩板，其中6-9個篩板開眼。供至塔1的含水甲醇進料包含9.5 MLBH(千磅/小時)自包含甲醇和甲酸甲酯之塔頂流(由反應器/蒸餾塔中丙烯酸與甲醇酯化產生)進行甲醇水萃取獲得的萃取殘留物及1.5 MLBH自較後反應器/蒸餾塔之塔頂流淨析產生的重相組成，且含水殘留物通過管線2進入塔1，重相通過管線6送入。管線2中的進料流通過管線3加有足量丙烯酸甲酯，以超過與所存在甲醇完全共沸所需要過量5%。通過管線2，3，和6送入塔1的含水甲醇和丙烯酸甲酯產生一種總體進料，其包含8重量%甲醇、6重量%丙烯酸甲酯及86重量%水。

通過管線7送入塔1者為提供熱能的6.0 MLBH 50磅/平方英寸表壓活蒸汽。穩態操作期間，塔1具有96°C塔底溫度、接近管線2進料點處93°C中間溫度及接近管線6進料點處60°C塔頂溫度。塔頂蒸氣由51重量%甲醇、47重量%丙烯酸甲酯及2重量%水組成，且以9.0 MLBH量通過管線8離開塔1頂部、並在冷凝器/接收器5冷凝，其7.5 MLBH作為回流循環回到塔1頂部、1.5 MLBH作為產物通過管線5排出，回流比為5:1。排出產物循環回到丙烯酸甲酯製程的反應器/蒸餾塔。少量吩噻吡聚合抑制劑通過管線10注入冷凝器/接收器5。

殘留水含100 ppm 甲醇，且以15.0 MLBH作為流出物通過管線9自塔1底部抽出，並經過處理，以回收熱能及作為甲醇萃取劑再用於自丙烯酸甲酯分離甲醇，或送去進行廢物處理。



五、發明說明 (2)

1975年4月16日頒予奧瑞(Ohrui)等人的美國專利第3,875,212號揭示一種合成丙烯酸酯(如,丙烯酸甲酯)之方法,該方法用甲醇或乙醇使丙烯酸在水不溶性烴溶劑存在下酯化,將酯化中生成的水與溶劑共沸性沸騰,且同時將酯蒸餾;並將所得酯化流出溶液由傾析分離成有機溶劑層及水性層。

1978年2月28日頒予斯德瓦特(Stewart)等人的美國專利第4,076,950號教示一種製備丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯(如丙烯酸甲酯)之連續方法,其中將實質上無水的酯產物加入反應器,以滿足酯/烷酯和酯/水共沸物需要,由之自酯化反應器去除酯化的粗酯產物、未反應烷醇和水,而在反應器中留下實質上所有高沸點,丙烯酸或甲基丙烯酸。

發明概要

根據本發明,為自含甲醇和水之初始混合物去除水,使該混合物在與該混合物中大部分甲醇形成共沸物的足量添加丙烯酸甲酯存在下進行共沸分餾,以使該初始混合物中大部分甲醇作為甲醇和丙烯酸甲酯之塔頂共沸物移除,該共沸物具有62.5°C之大氣壓沸點,且包含約46重量百分比(重量%)丙烯酸甲酯和約54重量%甲酯,而該初始甲醇-水混合物的大部分水作為蒸餾殘留物去除,該殘留物通常包含少量甲醇和不超過微量的丙烯酸甲酯。

本發明之方法能夠處理含水甲醇,以用相似設備和能量花費比沒有丙烯酸甲酯加入在含更少量甲醇的殘留物中獲得分離水及(某些情況下)含更少之塔頂餾出物,或者可用

五、發明說明(10)

圖號說明

<u>符號</u>	<u>意義</u>
1	蒸餾塔
2至4	管線
5	冷凝器/接收器
6至11	管線

四、中文發明摘要(發明之名稱: 自含水甲醇去除水之方法)

一種自含水甲醇初始混合物之甲醇中分離水之方法，其包括使該混合物在添加足量丙烯酸甲酯存在下共沸蒸餾，以與該初始混合物中大部分甲醇形成共沸物，使該初始混合物中相當部分的甲醇以在該蒸餾產生的塔頂蒸氣中之甲醇和丙烯酸甲酯之共沸物形式去除，而該初始混合物中的大部分水則以該蒸餾的液態殘餘物形式去除。

英文發明摘要(發明之名稱: "PROCESS FOR REMOVING WATER FROM AQUEOUS METHANOL")

A process for separating water from methanol in an aqueous methanol initial mixture, comprising subjecting said mixture to azeotropic distillation in the presence of sufficient added methyl acrylate to form an azeotrope with most of the methanol in said initial mixture such that a substantial proportion of methanol in the initial mixture is removed as an azeotrope of methanol and methyl acrylate in the overhead vapors resulting from said distillation and a major proportion of water in said initial mixture is removed in the liquid residue of said distillation.

92. 9. 16

六、申請專利範圍

1. 一種自含水甲醇初始混合物之甲醇中分離水之方法，其包括使該混合物在足量添加丙烯酸甲酯存在下，與該初始混合物中大部分甲醇進行共沸蒸餾形成共沸物，使該初始混合物中相當大部分甲醇作為甲醇和丙烯酸甲酯之共沸物，以自該蒸餾產生的塔頂蒸氣形式去除，而該初始混合物中大部分水以該蒸餾的液態殘留物形式去除，其中加入該系統的丙烯酸甲酯之量在與所存在所有甲醇形成共沸物所需量的95%至超過所需量過量20%之範圍內。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該初始混合物包含1至99重量%甲醇及99至1重量%水。
3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中該甲醇係以5至10重量%存在於該初始混合物中，而水則以85至95重量%存在。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該丙烯酸甲酯之量在與所存在實質上所有甲醇形成共沸物所需量的近似量至超過所需量過量5%之範圍內。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該共沸蒸餾係在中間點處送入初始含水甲醇進料混合物的單一或主流之分餾塔中進行，抽取殘留物處的塔底係於95至100°C溫度，初始含水甲醇混合物的單一或主流進入塔處的塔中間點係於90至95°C溫度，而去除塔頂蒸氣處的塔頂係於60至65°C溫度。
6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中使該塔頂蒸氣冷

六、申請專利範圍

- 凝，其大部分冷凝液以3比10之回流比作為回流循環到蒸餾區域，冷凝液餘者作為具減低水含量之共沸蒸餾產物排出。
7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中該冷凝液之水含量不大於10重量%。
 8. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中該水含量不大於3重量%。
 9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該殘留物中甲醇之量不大於1000 ppm。
 10. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中該甲醇之量不大於150 ppm。
 11. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中該作為共沸蒸餾產物排出的部分冷凝液係送入由丙烯酸與過量甲醇酯化製造丙烯酸甲酯製程的反應階段，而反應產物中的甲醇以水萃取而自丙烯酸甲酯分離。
 12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中送入該共沸蒸餾的至少部分含水甲醇初始混合物為自該萃取獲得的含水殘留物。
 13. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中將一種聚合抑制劑加入該冷凝液。
 14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中該抑制劑為吩噻吡。
 15. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中能量係藉直接將活蒸氣注入該塔提供到該共沸蒸餾。