



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107074729 B

(45)授权公告日 2020.08.04

(21)申请号 201580056032.6

S·W·霍伊 J·M·克罗斯恩韦特

(22)申请日 2015.10.07

(74)专利代理机构 上海专利商标事务有限公司 31100

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107074729 A

代理人 钱文字 陈哲峰

(43)申请公布日 2017.08.18

(51)Int.CI.

C07C 67/54(2006.01)

C07C 69/54(2006.01)

(30)优先权数据
62/073406 2014.10.31 US

(56)对比文件

US 4162200 A, 1979.07.24,

US 4162200 A, 1979.07.24,

CN 103833551 A, 2014.06.04,

JP 2007045803 A, 2007.02.22,

胡兴兰,周荣琪.萃取精馏技术及其在分离
过程中的应用.《化学世界》.2009,(第7期),

杨文东.萃取精馏分离二元共沸物的研究.
《中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I
辑》.2014,(第7期),第B015-8页.

审查员 高思淼

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.04.14

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/054479 2015.10.07

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/069227 EN 2016.05.06

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州
专利权人 罗门哈斯公司

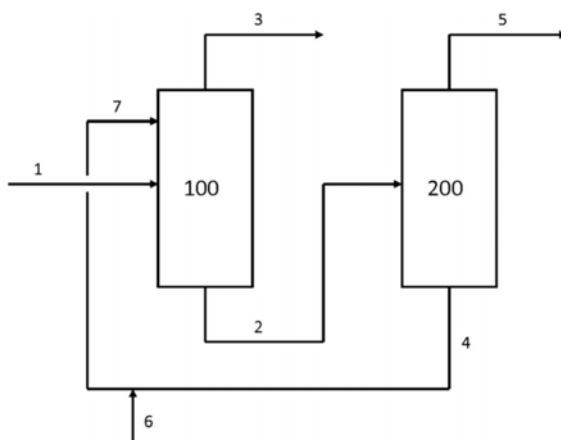
(72)发明人 J·G·彭德格斯特
J·洛佩兹-托莱多 W·G·沃利

(54)发明名称

分离方法

(57)摘要

本发明涉及使用包括环己酮的萃取蒸馏溶
剂经由萃取蒸馏来分离甲醇和MMA中的共沸物,
或几乎共沸物。



1. 一种方法,其包括使用包括环己酮的萃取蒸馏溶剂,经由萃取蒸馏从MMA分离甲醇。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中: (a) 将包括MMA和甲醇的进料流供应到第一蒸馏管柱; (b) 将包括环己酮溶剂的物料流供应到所述第一管柱; (c) 从所述第一管柱获得第一底部物料流,所述第一底部物料流主要包括MMA和溶剂; 和 (d) 从所述第一管柱获得第一顶部物料流,所述第一顶部物料流主要包括甲醇。
3. 根据权利要求2所述的方法,其进一步包括以下步骤: (e) 将所述第一底部物料流的至少一部分供应到第二蒸馏管柱; (f) 从所述第二管柱获得第二底部物料流,所述第二底部物料流主要包括溶剂; (g) 从所述第二管柱获得第二顶部物料流,所述第二顶部物料流主要包括MMA; 和 (h) 将所述第二底部物料流的至少一部分再循环到所述第一蒸馏管柱。
4. 根据权利要求2或3中任一权利要求所述的方法,其中供应到所述第一蒸馏管柱的环己酮与MMA的摩尔比是3:1到10:1。
5. 根据权利要求3所述的方法,其中在所述管柱的最上部蒸气出口处测量,所述第一管柱中的压力至少是大气压。
6. 根据权利要求3所述的方法,其中在所述管柱的最上部蒸气出口处测量,所述第二管柱中的压力低于大气压。
7. 根据权利要求3所述的方法,其中所述第二管柱中的压力是250到700mmHg,即33.3到93.3KPa。
8. 根据权利要求3所述的方法,其中所述第二管柱配备有再沸器,其具有处理侧和实用侧,且其中所述处理侧再沸器温度是130°C到160°C。
9. 根据权利要求3所述的方法,其中所述第一底部物料流含有至多8重量份甲醇/100份MMA。
10. 根据权利要求3所述的方法,其进一步包括 (i) 在所述第二底部物料流再循环到所述第一蒸馏管柱之前,在第三蒸馏管柱中蒸馏所述第二底部物料流的至少一部分以移除重物质。

分离方法

背景技术

- [0001] 本发明涉及用于分离甲醇和甲基丙烯酸甲酯(MMA)的方法。
- [0002] 甲醇是用于制造MMA。一种用于制备MMA的方法涉及用甲醇进行甲基丙烯醛(MAL)的氧化酯化。在制造过程中,形成MMA与甲醇的混合物。难以从这些混合物分离各组分,因为MMA与甲醇形成共沸物或“几乎共沸物”,也称为“切箍(tangent pinch)”。这意味着无法通过常规蒸馏分离各组分,且需要进行具体测量以实现分离。
- [0003] JP 03819419 B2描述甲醇回收管柱,其中在不添加其它分离剂的情况下,在蒸馏管柱中自MMA分离甲醇和甲基丙烯醛。顶部组合物受到共沸组合物(含11重量%MMA的甲醇)限制。尽管可使用许多塔盘和/或高回流比实现共沸组合物,但顶部中的MMA组合物无法少于共沸组合物。这是不合需要的,因为MMA是所需产物,并且将其送回反应器需要较大设备且更重要的是,提供有价值的产物进一步反应形成副产物的机会,由此降低MMA产率。
- [0004] US 4,518,462描述使用C₆–C₇饱和烃(例如己烷、环己烷、庚烷、甲基环戊烷或二甲基戊烷)作为夹带剂从MMA移除甲醇。不向顶部倾析器中添加水,因此各相分成富含烃的层和富含甲醇的层。这种方法的一个缺陷在于干燥再循环物料流的能力有限。此外,为了使再循环物料流中的MMA降低至低含量,需要大量夹带剂,引起使用较高能量以及大型和昂贵的蒸馏管柱。
- [0005] US 5,028,735、US 5,435,892和JP 02582127 B2描述类似夹带剂过程,其中馈料中含有足够的水或向顶部倾析器中添加水以形成有机和水性层。在这种情况下,基本上所有烃夹带剂驻留于有机层中。可将水性层传送到干燥管柱以从再循环物料流移除水;然而,仍需要大量己烷以使再循环物料流中的MMA降至最低。举例来说,5,028,735描述使用己烷作为夹带剂的夹带剂过程,其中己烷用量是馈料中水含量的至少17倍并且是馈料中甲醇的3倍。
- [0006] US 6,680,405使用甲基丙烯醛作为夹带剂。尽管共沸物组合物分解,但其仅产生较小改良,也就是说,再循环物料流中含7.4%MMA。
- [0007] 鉴于先前技术的缺陷,需要经改良的用于分离甲醇和MMA的方法。

发明内容

- [0008] 本发明的方法是这类过程,其包括使用包括环己酮的萃取蒸馏溶剂,经由萃取蒸馏从MMA分离甲醇。
- [0009] 意外的是,与现有技术的方法相比,环己酮提供改良的分离。

附图说明

- [0010] 图1是本发明的实施例的过程框方案图。

具体实施方式

- [0011] 如本文中所使用,“一种(a/an)”、“所述”、“至少一种”以及“一种或多种”可互换使

用。术语“包括”、“包含”和其变化形式在这些术语在说明书和权利要求书中出现时不具有限制意义。因此,举例来说,包含“一种”疏水性聚合物的粒子的水性组合物可解释为意谓组合物包含“一种或多种”疏水性聚合物的粒子。

[0012] 另外,在本文中,通过端点对数值范围进行的叙述包括所述范围中所包含的所有数字(例如1到5包含1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。在本发明中,应理解,与所属领域的技术人员将理解的一致,数值范围意图包含且支持所述范围内所包含的所有可能的子范围。举例来说,范围1到100意图传达1.01到100、1到99.99、1.01到99.99、40到60、1到55等。

[0013] 另外,在本文中,数值范围和/或数值的叙述(包含权利要求书中的这类叙述)可以解读为包含术语“约”。在这类情况下,术语“约”是指与本文中所述的数值范围和/或数值实质上相同的数值范围和/或数值。

[0014] 如本文中所使用,术语“ppmw”意指每百万份的重量份数。

[0015] 除非所述相反或上下文暗示,否则所有份数和百分比都按重量计且所有测试方法都是本申请案的申请日期的现行方法。出于美国专利实务的目的,任何所参考专利、专利申请案或公开案的内容都以全文引用的方式并入(或其等效美国版本如此以引用的方式并入),尤其在所属领域中的定义(在与本发明具体提供的任何定义不一致的程度上)和常识的披露方面。

[0016] 本发明的方法使用甲醇、MMA和环己酮。这些材料中的每一个是众所周知和可商购的。甲醇和MMA在共同以混合物形式存在于方法的输入流中。通过多种化学方法产生包括甲醇和MMA的混合物,包括例如用于产生MMA的MAL的氧化酯化。氧化酯化方法是众所周知的。参见例如美国专利案5,969,178、US 6,107,515、6,040,472、5,892,102、4,249,019和4,518,796。MMA也可以经由3步骤方法产生,其包括:(a)用氢和CO进行乙烯的氢甲酰化以产生丙醛;(b)使丙醛与甲醛反应以产生MAL;和(c)使用甲醇和氧氧化酯化MAL以产生MMA。本发明的方法的一个目的是从甲醇分离MMA。

[0017] 环己酮广泛市售且在本发明的方法中用作萃取蒸馏溶剂。所使用的环己酮的量宜足以提供甲醇和MMA的良好分离。在本发明的一个实施例中,供应到第一蒸馏管柱的环己酮与MMA的摩尔比是3:1到10:1,优选是6:1到8:1。

[0018] 图1描绘本发明的优选实施例。出于说明简洁起见,图1不包含辅助设备,如泵、再沸器、冷凝器等,因为所属领域的技术人员将深知关于这些设备的设计考虑因素。进料流1包括甲醇与MMA的混合物。在本发明的一个实施例中,混合物是来自过程的流出物流,其中MMA是通过MAL的氧化酯化而产生。在所述方法中,其是所属领域的技术人员众所周知的, MAL与催化剂上方的含氧气体和甲醇接触以产生MMA。反应器流出物流1包括MMA、未反应的甲醇和副产物。物料流1供应到蒸馏管柱100中。物料流7(一种萃取溶剂再循环物料流)也供应到管柱100。

[0019] 物料流3是来自管柱100的顶部物料流,且其主要包括甲醇。物料流2是来自管柱100的底部物料流。其供应到蒸馏管柱200中,其于蒸馏管柱200中经蒸馏以从产物以底部物料流4形式移除萃取溶剂,产物是在顶部于物料流5中获得。物料流5是来自管柱200的顶部物料流,且主要包括MMA和水。将物料流5传送到产物回收区域以用于进一步纯化。来自管柱200的底部物料流4主要包括萃取溶剂。物料流6包括补充溶剂,即环己酮。物料流4与物料流6组合以形成物料流7,其传送到管柱100以使溶剂再循环。

[0020] 在本发明的一个实施例中,将物料流7引入物料流1的进料点上的管柱100。举例来说,可将物料流1引入管柱100的垂直中心附近,例如中心塔盘附近,且可将物料流7引入管柱100的顶部下的2到5个塔盘。在本发明的一个实施例中,将物料流2引入管柱200的中心附近。

[0021] 在本发明的一个实施例中,从方法获得纯净物料流以避开固体和重物质的聚集。出于本发明的目的,术语“重物质”意指任何具有高于MMA的沸点的沸点的化合物。举例来说,在图1中,可从第二蒸馏管柱200的底部物料流4获得重物质纯净物料流(未图示)。在这类实施例中,物料流6是溶剂补充物料流,其提供萃取溶剂以置换由于纯净物料流或其它构件损失的任何萃取溶剂。

[0022] 在本发明的一个实施例中,并非纯净物料流或除纯净物料流以外,可在任选的第三蒸馏管柱中从萃取溶剂移除重物质。举例来说,在图1的情形下,可将全部或部分来自管柱200的底部物料流4供应到任选的第三管柱(未图示),其中萃取溶剂经蒸馏以移除重物质。接着将经蒸馏的溶剂传送到第一管柱。

[0023] 蒸馏管柱可在适用于实现所需分离的压力和温度下操作。举例来说,进行MMA的萃取蒸馏的吸收剂管柱或第一管柱可在任何适合的压力下操作。有利的是,吸收剂管柱中的压力是大气压或稍微高于大气压。这使得顶部物质,其主要是甲醇和其它较轻的组分,由正常冷却水或空气冷却器冷凝。从萃取溶剂回收MMA的第二管柱宜在低于大气压的压力下操作。这主要由于以下事实而进行:MMA是反应性分子,且暴露于高温可促进通过MMA分子的聚合而发生的积垢。因此,通过在250到700mmHg,优选500到650mmHg、绝对压力下操作第二管柱,可保持所回收的MMA产物的温度(例如第二管柱的顶部的温度)远低于视为问题的聚合发生温度。可保持第二管柱的底部处于130°C到160°C,或140°C到150°C,使得可使用低至中等压力加热介质回收溶剂。类似地,若使用第三管柱,则可在所属领域的技术人员易于辩别的条件下操作。如所属领域的技术人员已知,蒸馏温度和压力基于待分离材料的组成而彼此相关。

[0024] 当产物是可聚合化合物时,在所述方法中可使用聚合抑制剂。多种抑制剂是已知且可商购的。抑制剂的实例包含对苯二酚(HQ)、啡噻嗪(PTZ)、对苯二酚的甲酯(MEHQ)、4-羟基-2 2 6 6-四甲基哌啶-n-氧基(4-羟基TEMPO,或4HT)、亚甲基蓝、烷基-芳基-苯二胺、水杨酸铜、二烷基二硫基氨基甲酸铜等。

[0025] 本发明的蒸馏可在任何适合的设备中进行。举例来说,蒸馏可在具有内部构件的塔中进行,所述内部构件包括塔盘和/或包装。过程设计细节(包括构造的设备和材料的选择)属于所属领域的技术人员的能力范围内。

[0026] 本发明的方法的产物是从甲醇分离的MMA。可能一些甲醇将仍存在于经纯化的MMA中。在本发明的各种实施例中,回收输入流中至少95重量%、至少99重量%或至少99.5重量%MMA。在本发明的各种实施例中,以重量计,由本发明的方法产生的MMA含有小于1,000ppmw甲醇,或小于500ppmw甲醇。本发明的方法宜能够向反应器提供含有小于1重量%MMA(或小于7500ppmw,或小于5000ppmw,或小于2500ppmw,或小于1000ppmw,或小于500ppmw)的再循环物料流。

[0027] 本发明的具体实施例

[0028] 提供以下实例以说明本发明且不应解释为限制其范畴。

[0029] 实例1

[0030] 除了不包括物料流6以外,模拟如图1所示的方法。物料流1到5和7中的每一个的温度、压力、密度和流动速率展示于表1中。使用可购自Aspen Technologies, Inc.的Aspen PlusTM(8.0版本)模拟所述方法。使用严格工作台分离区块将分离过程、吸收剂(第一管柱)和汽提器(第二管柱)模型化,所述区块在Aspen模拟软体命名法中表示为RADFRAC。在Aspen模拟封装内,使用通过一般公认的最佳操作开发的活性系数模型(activity coefficient model)将物理特性模型化。通过实验二元资料获得精确反映蒸气/液体平衡状态所需的相互相用参数,以便验证和改良蒸气液体平衡以及液体/液体平衡的相互相用参数。

[0031] 表1中使用以下缩写:MEOH-甲醇;MEFORM-甲酸甲酯;MA-甲基丙烯醛;H2O-水;MMA-甲基丙烯酸甲酯;和CHEX-环己酮。

[0032] 表1-实例1的物料流资料

[0033]

	馈料	OHD-1	溶剂	REC-SOL	ENT-BTMS	MMA-PROD
温度(°C)	1	3	7	4	2	5
压力(巴)	84.4	62.9	25	148.7	102	70.6
密度(lb/cuft)	2	1.01	1.2	0.87	1.03	0.8
质量流(kg/hr)		47.493	58.826	51.653	54.857	56.303
H2O					668.0	668.0
MEOH	6207.9	6044.3			163.6	163.6
MEFORM	22.8	22.8				
MA	716.1	715.7			0.3	0.3
MMA	2385.2	1.0		0.0	2384.2	2384.2
CHEX	0.0	0.6	13668.5	13667.9	13667.9	
质量分数						
H2O	0.067	5PPM			0.0	0.208
MEOH	0.621	0.947			0.0	0.051
MEFORM	0.002	0.002				
MA	0.072	0.051			20PPM	102PPM
MMA	0.239	146PPM		0.00	0.1	0.741
CHEX		96PPM	1.0	1.00	0.8	
摩尔流(kmol/hr)						
H2O	37.08	0.00	0.00	0.00	37.08	37.08
MEOH	193.74	188.64	0.00	0.00	5.10	5.10
MEFORM	0.38	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00
MA	10.22	10.21	0.00	0.00	0.00	0.00
MMA	23.82	0.01	0.00	1.03	23.81	23.81
CHEX	0.00	0.00	1.42	1.42	1.42	0.00
摩尔分数						
H2O	0.140	9PPM		微量	0.2	0.562
MEOH	0.730	0.947		微量	0.0	0.077

MEFORM	0.001	0.002		微量	trace	trace
MA	0.039	0.051		微量	23PPM	71PPM
MMA	0.090	49PPM		微量	0.1	0.361
CHEX		33PPM	1.0	1.0	0.7	1PPM

[0034] 意外的是,第一管柱的顶部物料流中仅存在146ppm MMA,表明分离效用。

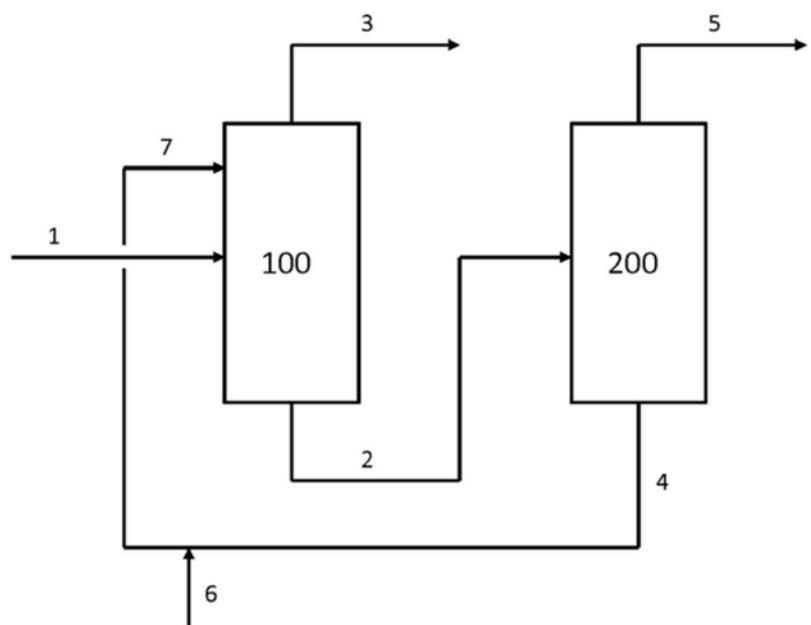


图1