

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 41/09

C07C 41/01

C07C 43/04 C07C 43/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96192554. X

[45] 授权公告日 2001 年 10 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1073979C

[22] 申请日 1996. 3. 11

[21] 申请号 96192554. X

[30] 优先权

[32] 1995. 3. 15 [33] US [31] 08/404, 256

[86] 国际申请 PCT/US96/03207 1996. 3. 11

[87] 国际公布 WO96/28408 英 1996. 9. 19

[85] 进入国家阶段日期 1997. 9. 15

[73] 专利权人 斯塔彻穆技术公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 C · P · 范笛克

[56] 参考文献

US4665249 1987. 5. 12 C07C1/20

US4709113 1987. 11. 24 0741/09

US4857667 1987. 11. 24 C07C41/04

审查员 刘广新

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 从甲醇生产和回收二甲醚

[57] 摘要

一种通过甲醇脱水生产和回收二甲醚的方法, 该方法显著减少制备新鲜甲醇原料和/或回收未转化的甲醇、以用于二甲醚生产过程的再循环时须采用的蒸馏过程的负荷量, 同时保持了甲醇向二甲醚转化的高转化率。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种生产二甲醚(DME)的方法, 包括下列步骤:

(1) 将含有新鲜甲醇(MeOH)部分和由 MeOH 与水(H₂O)组成的再循环物流的甲醇(MeOH)原料一种脱水催化剂接触, 形成由 DME, MeOH 和 H₂O 组成的气体产物组合物;

(2) 蒸馏气体产物组合物, 以使 DME 与 MeOH 和 H₂O 相分离并回收;

(3) 将从气体产物组合物蒸馏得到的 MeOH 和 H₂O 送入蒸馏器, 用于产生

(a) 一种底部物流, 包括的 H₂O 总量等于新鲜 MeOH 所含的水与形成气体产物中的 DME 时所产生的水之和, 所说底部物流中含有小于底部物流 0.5%(重量)的 MeOH, 及

(b) 一种塔顶馏出物流, 包含占送入蒸馏器的原料至少 99%(重量)的 MeOH 且具 H₂O: MeOH 摩尔比至少为 0.25, 以及

(4) 将从蒸馏器得到塔顶馏出物物料进行再循环并与新鲜 MeOH 部分汇合, 形成与脱水催化剂接触的甲醇原料。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所说新鲜 MeOH 原料部分含有约 3 - 18%(重量)的水。

3. 权利要求 2 的方法, 其中甲醇原料中至少有 74%的 MeOH 被转化成 DME。

4. 权利要求 3 的方法, 其中甲醇原料中至少有 76%的 MeOH 被转化成 DME。

5. 权利要求 2 的方法, 其中从蒸馏器得到的塔顶馏出物物流中 H₂O:MeOH 的摩尔比为 2.0 或更少。

6. 权利要求 5 的方法, 其中蒸馏器作为汽提塔使用, 从汽提塔得到

的塔顶馏出物中 $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ 的摩尔比至少为 0.6。

7. 权利要求 6 的方法，其中从汽提塔得到的塔顶馏出物中 $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ 的摩尔比为 1.0 或更少。

8. 权利要求 5 的方法，其中甲醇原料中至少有 71.5% 的甲醇被转化成 DME。

9. 权利要求 7 的方法，其中甲醇原料中至少有 75% 的甲醇被转化成 DME。

10. 权利要求 4 的方法，其中所说新鲜 MeOH 原料部分含有约 7% (重量) 的水。

11. 权利要求 7 的方法，其中所说新鲜 MeOH 原料部分含有约 3 - 10% (重量) 的水。

12. 权利要求 1 的方法，进一步包括蒸馏从气体产物组合物中回收的 DME 的步骤，以便从 DME 中分离和回收高沸点醚。

13. 权利要求 6 的方法，其中从汽提塔得到的底部物流含有占底部物流 0.05% (重量) 以下的甲醇。

14. 权利要求 6 的方法，其中从汽提塔得到的塔顶馏出物物流含有占送入汽提塔原料中的至少 99.5% (重量) 的 MeOH。

15. 一种生产二甲醚 (DME) 的方法，包括下列步骤：

(1) 将由新鲜 MeOH 部分和含有 MeOH 与水 (H_2O) 的再循环物料组成的甲醇 (MeOH) 原料与脱水催化剂接触，形成由 DME, MeOH 和 H_2O 组成的气体产物组合物；

(2) 蒸馏该气体产物，从中将 DME 部分与 MeOH 和 H_2O 分离并回收 DME;

(3) 将从气体产物蒸馏得到的 MeOH 和 H_2O 送入蒸馏器，用于产生

(a) 一个底部物流，包括的 H_2O 总量等于新鲜 MeOH 所含的水与形成气体产物 DME 时所产生的水之和，所说底部物流中含有小于底部物流 0.5%(重量)的 MeOH，及

(b) 一种塔顶馏出物，包含占送入汽提塔的原料至少 99%(重量)的 MeOH，且其 H_2O :MeOH 摩尔比至少为 0.6，以及

(4) 将从汽提塔得到的塔顶馏出物进行再循环，使之与新鲜 MeOH 部分汇合，形成与脱水催化剂接触的甲醇原料。

16. 一种生产二甲醚(DME)的方法，包括下列步骤:

(1) 将由含水量约为 15-18%(重量)的新鲜 MeOH 部分与含有 MeOH 与水(H_2O)的再循环物流组成的甲醇(MeOH)原料与脱水催化剂接触，以生成由 DME, MeOH 和 H_2O 组成的气体产物;

(2) 蒸馏气体产物，从中将 DME 部分与 MeOH 和 H_2O 分离并回收 DME;

(3) 将从气体产物蒸馏中得到的 MeOH 和 H_2O 回流送入蒸馏塔，该塔在回流物与馏出物之比(R/D)为 0.5 或更低的条件下操作，以产生

(a) 一个底部物流，包括的 H_2O 总量等于新鲜 MeOH 所含的水与形成气体产物中的 DME 时所产生的水之和，所说底部物流含有其含量小于 0.05%(重量)底部物流的 MeOH，及

(b) 一个塔顶馏出物，包含占送入蒸馏塔的原料的至少 99%(重量)的 MeOH，且其 H_2O :MeOH 摩尔比至少为 0.25，以及

(4) 将从蒸馏塔得到的塔顶馏出物进行再循环，使之与新鲜 MeOH 部分汇合，形成与脱水催化剂接触的甲醇原料。

17. 权利要求 16 的方法，其中甲醇原料中至少有 76%的 MeOH 被转化成 DME。

从甲醇生产和回收二甲醚

本发明涉及通过甲醇脱水生产二甲醚，以及使产生的二甲醚与仍未转化的甲醇原料分离和回收的方法，它包括使未转化的甲醇再循环，将其进一步转化为二甲醚。

二甲醚的制备可通过将 2 摩尔甲醇与酸性催化剂接触生成 1 摩尔二甲醚（DME）和 1 摩尔水实现。但甲醇脱水并不完全，与催化剂接触后仍有部分甲醇原料未转化，而且脱水过程产生气体组合物。以前，由于生产甲醇-二甲醚混合物只是用作进一步生产其它最终产物的中间体甲氧基组分，所以甲醇未完全转化为二甲醚不成为问题。

一旦要回收二甲醚作为脱水反应所需的最终产物，则对于大规模生产而言必须从二甲醚产物中分离未转化的甲醇，回收并再循环至 DME 转化反应器，以完成甲醇到二甲醚的转化。DME 作为与未转化甲醇与水分离的产物，其分离相对简单，因为 DME 的沸点为 -23°C (-9.4°F)，相比甲醇的沸点 64.9°C (148.8°F) 和水的沸点 100°C (212°F) 要低得多。但是，从 DME 反应的水副产物中分离甲醇以实现未转化的甲醇经过再循环再转化成 DME 却存在某些困难。对于向 DME 的转化，无论是新鲜甲醇原料还是再循环得到的甲醇，都希望它尽可能不含水，因为甲醇原料中水的存在会降低甲醇向 DME 的转化率。即使是无水甲醇，经过单一转化过程能转化成 DME 的平衡点限于约 80.8%。甲醇原料中存在的水随甲醇原料中含水量的增加而使甲醇向 DME 转化的程度而降低。

无水甲醇原料向 DME 转化过程产生的产物气体含有 19.16%（摩尔）的甲醇原料作为未转化甲醇，气体产物中未转化的甲醇和含水量相对于它们摩尔数之和为 0.3216（甲醇）和 0.6784（水）。当然，进一步增加甲醇原料中水的含量会增加气体产物中未转化甲醇所占的摩尔比，同时也增加气体产物中水相对于未转化甲醇的摩尔比例。因此，如果 DME 是转化过程所需的最终产物，为了最大限度的使甲醇转化成 DME，甲醇的回收和再循环

操作需要蒸馏处理，这种处理可以基本完全地从副产物水中分离出未转化的甲醇，而在该方法 DME 回收步骤中水被共回收。通过新鲜甲醇原料携带进气体产物中的水本只应加到为了合并的甲醇原料而要得到的再循环甲醇部分所需的蒸馏中。至今，使未转化的甲醇与 DME 相分离，进行再循环反应生成 DME 还没有在大规模的、从甲醇到 DME 的转化过程中成为需要。现有技术已经达到可以大规模地部分地将甲醇转化成 DME 的程度，采用这种部分转化方法，降低了进一步将甲氧基化合物（指含有水蒸汽的甲醇和 DME 的气体混合物）加工成其它终产物如汽油级别的烃的过程中热交换的负荷量。在这些过程中气体产物中的 DME 和甲醇含量只是向其它产物转化的中间体组分，而且，处理含水 DME - 甲醇气体产物时，没有考虑分离这些成分时的困难。

在同时所有的共同未决美国专利申请号 08/336,430 中，已经描述了从甲氧基化合物如甲醇和/或 DME 生产汽油级别烃方法的巨大改进。改进方法的实施方案之一是利用基本上不含任何甲醇和/或水的 DME。从最佳地使用该文献描述的 DME 改进方法观点来看，开发 DME 的生产方法和从伴随 DME 产生的未转化甲醇和共产物水中分离回收 DME 是需要的，从实现该方法的基本投资和运行费用考虑也是实际的。如果能开发出这一方法，它将使 DME 作为商用化学品也能够大规模生产，而且经济上适合于各种其它用途如作为燃料的氧化添加剂以及作为燃料等等。

最近，在自动工程协会年会 (Annual Congress of the Society Automotive Engineers) (1995) 上，Haldor Topsoe A/S 提出了一种大规模生产二甲醚的方法，通过采用特定的催化剂组合物，用该方法直接从合成气体生产 DME，这样就避开了在由甲醇大规模生产 DME 的过程中常见的困难。这个提议说明从甲醇脱水制备 DME 肯定要比甲醇昂贵，而且认为直到 Haldor Topsoe 建议进行直接 DME 生产时，甲醇脱水方法仅作为填补小规模生产 DME 的空白的办法。他们对于甲醇到 DME 转化过程的描述显示了甲醇作为从蒸馏塔出来的顶部产物的再循环。他们提到，对于将基本无水的甲醇装到 DME 反应器这种方法，甲醇的转化率约为 80 %。为了得到这种相对无水的甲醇，包括新鲜甲醇原料和再循环甲醇两种情况，蒸馏甲醇需要花费很多，这就大大增加了 DME 产品的价格。

因此，从运行费用和规模的实际应用考虑，现有技术中从甲醇脱水生产 DME 的方法仍存在未解决的问题。

本发明方法利用含有大量水的甲醇、包括新鲜甲醇原料和/或再循环甲醇蒸汽来生产二甲醚（DME），该二甲醚基本上无任何显著含量的甲醇或水。本方法还包括从 DME 产物分离出的未转化甲醇中的显著量水的分离，这样足以防止在 DME 方法中由于甲醇再循环操作所致水的积累。该方法最大限度地减少了蒸馏过程的负荷和设备费用，和将甲醇转化成 DME 的最佳回流再循环提供了切实可行的商品化生产 DME 的方法。

图 1 说明通过用酸性催化剂进行甲醇（MeOH）脱水生产和回收 DME 的方法，用汽提塔使未转化的 MeOH 回收并再循环至 DME 反应器，并使新鲜 MeOH 原料带进的气体产物中的水和作为 DME 反应的副产物的水分离并从 DME 工艺中排出。

本发明方法利用甲醇生产含二甲醚（DME）的反应气体，从该气体中单独回收二甲醚，使它与未转化的甲醇和作为反应副产物的水或从新鲜甲醇原料带进反应气体产物中的水或含在再循环甲醇中的水相分离。装到 DME 反应器中的甲醇包括新鲜甲醇原料部分和从气体产物中回收并送回 DME 反应器进行再循环的甲醇部分。

新鲜甲醇原料部分可以从任何来源获得。优选的新鲜甲醇原料的水含量小于 18 %（重量），更优选水含量小于 10 %（重量）的甲醇。水含量在约 5 %（重量）或以下的甲醇蒸汽可直接从天然气体制备而无需美国专利 5,177,114 和 5,245,110 所述方法蒸馏，所说文献的说明书在此一并引作参考。另外，共同所有的共同未决美国专利申请号 08/336,298 描述了制备甲醇的改进方法，可产生含水量约为 10 %（重量）或更低的甲醇而无需蒸馏，该申请的说明书在此引作参考。

甲醇原料中再循环甲醇部分是如下回收的，首先是将 DME 方法的反应气体产物进行蒸馏处理，气体产物中所含的 DME 作为塔顶馏出物与未转化的甲醇分离，气体产物中的水作为底部物流被回收。底部物流所含甲醇至少含有 54 %（重量）水的甲醇。这种甲醇-水底部物流要进行另一个蒸馏步骤以产生塔顶馏出物，在此蒸汽流中甲醇相对于水的浓度更大，这时，底部物流的水中甲醇含量不超过 0.5 %，优选不超过 0.05 %（重量）。该第

二蒸馏步骤的塔顶馏出物至少含有 99 % 未转化的甲醇，而且，不用进一步处理即可用作甲醇再循环物流。本发明方法最有利的方面集中在使用第二步蒸馏，其中从 DME 蒸馏过程回收的甲醇-水底部物流被用来得到甲醇的再循环物流和一股从 DME 方法中排出的底部水物流。由于这一步得到的甲醇再循环物流也含有一定量的水，它将水引入甲醇原料并被带进 DME 反应器。为了防止 DME 生产过程中水的积累，此步通过底部物流被排出的水量必须等于新鲜甲醇原料所致的气体产物中的水含量和甲醇到 DME 转化过程中副产的水量之和。

根据本发明，规定的排出水量可以用简单的蒸馏设备如汽提塔方便地得到，在排出的水中没有明显的甲醇损失。在适当选择的 DME 转化条件下，可用汽提塔来得到规定量的排出水，其中甲醇的含量不超过 0.05 % (重量)。汽提塔是极为简单的蒸馏器，它无需对蒸馏头部分进行回流。所说汽提塔是没有外部回流能力的蒸馏器。所说汽提塔的效率基本上是等效塔板数量和再沸器负荷量的函数。而且，如果需要，可将带少数几块理论塔板的回流蒸馏器以低回流率使用以获得甲醇含量不超过约 0.05 % (重量) 的规定排出水量。简单的顶部冷凝器可用来得到需要回送到塔顶部回流的规定液体量。在零回流率下的回流蒸馏塔就相当于一个汽提塔。因而，使用这种简单的回流蒸馏塔就可以相当灵活地用各种含水量的新鲜甲醇原料进行 DME 生产。

无论排出水量是通过汽提器得到的还是通过低回流率和理论塔板数的回流蒸馏器得到的，根据本发明处理的塔顶部物流为含显著量水的甲醇。该顶部物流无需进一步蒸馏便可用作甲醇再循环物流添加到新鲜甲醇原料中，形成合并的甲醇原料，被送进 DME 反应器。尽管使用这种顶部甲醇-水物流再循环、以形成合并的甲醇原料把水带入了甲醇原料，但该甲醇再循环所含的水只将甲醇向 DME 的转化降低了一定程度，它与为了回收所进行的简化了的蒸馏负荷带来的优点相比简直微不足道。

对于含有约 3 - 18 % (重量) 水 (H_2O) 的新鲜甲醇 ($MeOH$) 原料，可用简单的汽提塔将在 DME 回收步骤中从底部物流回收的甲醇-水分离成排出水物流和 $MeOH$ - 水再循环物流，同时保持 $MeOH$ 向 DME 的单程转化率在有 74 - 79 % 甲醇转化的量级 (理论可转化率的 91.5 - 97.7%)。例如，

对于至少含有约 7 % (重量) H_2O 的新鲜甲醇原料, 用简单汽提塔就可相对容易地保持水在 DME 工艺过程中的平衡, 不会有不希望量的 MeOH 损失到排出水中, 同时保持 MeOH 的转化率至少为 76 %, 即基于平衡极限的约 94 % 理论值。可以采用含水量大于约 10 % (重量) 的新鲜 MeOH 原料, 这样可以减少新鲜 MeOH 原料的消耗, 而且对 MeOH 向 DME 的转化的影响相对很小。因此, 对于含有约 10 - 15 % (重量) H_2O 的新鲜 MeOH 原料, 可用简单的汽提塔得到排出水和 MeOH - 水再循环物流, 同时保持 MeOH 向 DME 的转化率在 75 % 甲醇或以上 (理论值约为 92.8%)。

可以直接生产含水量在 3 - 10 % 范围的粗甲醇原料, 而无需用美国专利 5,177,114 和 5,245,119 以及美国专利申请号 08/336,298 中所述的方法进行任何蒸馏处理。用这些方法制成的粗 MeOH 原料作为新鲜 MeOH 原料是优选的, 因为这样就允许使用简单的汽提塔, 以获得进行 DME 生产所需的排出 H_2O 和 MeOH - H_2O 再循环物流。

用常规生产方法制成的含有约 15 - 18 % (重量) H_2O 的粗 MeOH 原料也可以被用作新鲜 MeOH 原料, 以及使用简单汽提塔得到的必要的排出水和 MeOH - 水再循环物流, 但是, MeOH 向 DME 的转化率将因此降低到 70 - 75 % (理论值为 86.6 - 92.8%)。

为了维持 DME 过程的进行, 使用湿的新鲜甲醇原料, 以约 77 % 或更大 (即理论值为 95.25% 或更大) 的 MeOH 转化率进行, 可以要求采用回流蒸馏器而不用简单的汽提塔。回流速率和理论塔板数是额定的。因此, 装有塔顶部冷凝器以使回流液体被送入塔板的一个理论塔板的塔将提供需要量的排出水和必要的再循环 MeOH - 水, 对于含有 5 % (重量) 或更多 H_2O 的新鲜 MeOH 原料有必要进行这种操作。比简单汽提塔效率更高的回流塔 (回流比约为 0.5/1) 可以允许含水量高达约 15 % (重量) 的 MeOH 原料的转化率为 76 % 或更高。

图 1 用于说明本发明的一个具体实例。新鲜 MeOH 原料 2 首先与再循环 MeOH - 水 3 合并, 经压缩机 4 加压至约 10 - 12 个绝对大气压 (ata), 再由管道 6 送至间接热交换器 8, 在此, 合并的 MeOH 原料被经管道 14 流经热交换器 8 的反应产物气体用间接热交换方式加热至约 550 - 650°F。然后, 合并的 MeOH 原料通过管道 10 进入反应器 12, 在此与酸性催化剂如酸

性氧化铝接触，使合并原料中的一部分 MeOH 转化成 DME 和副产物水。含有 DME、未转化 MeOH 和水的反应产物气通过管道 14 回到热交换器 8，流经这里后经管道 16 进入冷却水热交换器 18，在此，气体产物被冷却到约 150 - 200°F，然后经过管道 20 进入 DME 蒸馏塔 22，在此，从气体产物所含的未转化 MeOH 和水中分离出 DME 和微量的其它醚如甲乙醚。

DME 蒸馏塔在约 9.5 - 11.5 ata 压力下运行。DME 作为塔顶馏出物 23 被回收，然后流经冷却水热交换器 24 并通过管道 26 进入 DME 冷凝器 28。从冷凝器 28 流出的冷凝液体 30 含有 DME 和其它高沸点醚。该 DME 冷凝液从冷凝器出来后被分成两股；一股经管道 32 回流进入 DME 蒸馏塔 22；另一股作为 DME 产物被回收，并通过管道 34 进入产物储存容器或其它后续过程。如果需要，可将这部分 DME 进一步蒸馏以分离出微量高沸点醚如甲乙醚。因此，用本发明方法可以生产高纯度 DME 产品，而无需高成本蒸馏甲醇以从中除去产生甲乙醚的微量乙醇。从 DME 蒸馏塔 22 得到的底部物流包括 MeOH 和 H₂O。将该底部物流分流，一部分经管道 38 流过再沸器 40，在此被加热到约 320 - 480°F，然后经管道 42 回到 DME 蒸馏塔 22 的底段。另一部分底部物流经管道 44 通过阀门 46 然后经管道 48 作为原料抵达在约 1 ata 下操作的汽提塔 50 的顶部。汽提塔 50 产生的底部物流 52 含有其 MeOH 含量小于 0.05 % (重量) 的 H₂O。将该底部物流分流，其中一部分 H₂O 蒸汽经管道 54 排出。另一部分 H₂O 经管道 56 进入再沸器 58，在此加热到约 215 - 230°F，然后经管道 60 被送回到汽提塔 50 的底段。塔顶馏出物 62 含有 MeOH 和 H₂O。该塔顶馏出物经过冷却水热交换器 64 进入 MeOH 冷凝器 66。MeOH 冷凝液 68 从冷凝器 66 出来通过管道 3 与由管道 2 提供的 MeOH 原料的新鲜部分合并。

如果需要，可以用部分新鲜 MeOH 原料洗涤来自 DME 冷凝器 28 的顶部气体 29，以回收该顶部气体中残余的所有 DME 蒸汽。在这种情况下，让顶部气体 29 进入涤气器 70，由管道 72 提供的新鲜 MeOH 原料也进入涤气器 70，在与上述气体逆流接触之后，通过管道 74 排放掉气体，该部分 MeOH 原料通过管道 76 回收，然后与已经说明过的管道 3 中的再循环 MeOH - 水物流合并（或加到管道 2 中的新鲜 MeOH 原料中，没有示出）。

实施例

为了说明利用简单汽提塔简便易行地处理在 DME 回收阶段得到的底物 MeOH - 水物流,使之成为实现本方法的排出水和 MeOH - 水再循环物流这一点,我们进行了大量测试,试验了含水量约为 1 % (重量) H₂O 到约 18 % (重量) H₂O 的新鲜甲醇原料的不同情况,并测定了为达到最小的 H₂O: MeOH 摩尔比对汽提塔的要求,该摩尔比是从汽提塔塔顶馏出物得到的、作为全部 MeOH 原料的一部分返回到 DME 反应器进行再循环物料中的 H₂O : MeOH 的最小摩尔比。

对于给定的、反应产物气中的 MeOH 和 H₂O 的含量 - 当从产物气中分离出 DME 后它们形成向汽提塔的 MeOH - H₂O 进料,和对于给定的理论上可能的塔顶组成 - 当用一个具有无穷理论板数或无穷塔高 (以理论富集因子表示) 的汽提塔处理时,可从该 MeOH - H₂O 进料得到该塔顶组合物组成,至少为理论富集因子的约 96 % 的、顶部气体的实际富集因子,用来测定出自汽提塔的顶部气体组合物组成。富集因子是送入汽提塔的原料中 H₂O: MeOH 的摩尔比被出自汽提塔的馏出物中 H₂O: MeOH 的摩尔比除得到的值。实施例 1 - 11 的结果列于表 IA 和 IB。

所有在这里列出的值都基于 MeOH 向 DME 和 H₂O 转化反应的平衡值 4.45。MeOH, H₂O 和 DME 的分子量分别取 32, 18 和 46。采用了在 Perry 氏化学工程师手册 (Perry's Chemical Engineer's Handbook), 第 6 版, (1984), 第 13 - 13 页上所报道的甲醇和水二元体系的“常压液 - 汽平衡数据 (Constant-Pressure Liquid-Vapor Equilibrium Data)”。表中所示 MeOH, H₂O 和 DME 值的单位为磅 - 摩尔/小时 (lb-mole/h)。

表 IA					
实施例号					
	1	2	3	4	5
新鲜原料					
MeOH	100	100	100	100	100
H ₂ O	2	3	4	5	6

(wt% H ₂ O)	1.11	1.66	2.20	2.74	3.26
再循环原料					
MeOH	27.2	27.49	27.72	27.94	28.33
H ₂ O	14.42	14.84	14.97	15.09	15.53
(H ₂ O: MeOH)	0.53	0.54	0.54	0.54	0.55
气体产物					
MeOH	27.3	27.59	27.82	28.04	28.33
H ₂ O	66.37	67.79	68.92	70.04	71.48
DME	49.95	49.95	49.95	49.95	49.95
排出物流					
MeOH	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
H ₂ O	51.95	52.95	53.95	54.95	55.95
富集因子					
理论值	4.706	4.725	4.740	4.754	4.772
实际值	4.587	4.550	4.588	4.626	4.587
(比值)	0.975	0.961	0.968	0.973	0.961
MeOH 转化的百分比					
	78.54	78.36	78.22	78.08	77.91

表 IB						
实施例号						
	1	2	3	4	5	6
新鲜原料						
MeOH	100	100	100	100	100	100
H ₂ O	9	10	15	20	30	40
(wt% H ₂ O)	4.82	5.23	7.78	10.11	14.44	18.37
再循环原料						
MeOH	28.91	29.17	30.28	31.36	33.47	35.40
H ₂ O	15.90	16.34	17.26	18.19	20.42	22.40

(H ₂ O: MeOH)	0.55	0.56	0.57	0.58	0.61	0.63
气体产物						
MeOH	29.01	29.27	30.38	31.46	33.57	35.50
H ₂ O	74.85	76.29	82.21	88.14	100.37	112.25
DME	49.95	49.95	49.95	49.95	49.95	49.95
排出物流						
MeOH	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
H ₂ O	58.95	59.95	64.95	69.95	79.95	89.95
富集因子						
理论值	4.812	4.829	4.894	4.953	5.061	5.151
实际值	4.691	4.654	4.747	4.830	4.901	5.019
(比值)	0.975	0.964	0.97	0.975	0.968	0.974
MeOH 转化的百分比						
	77.5	77.34	76.68	76.05	74.85	73.78

实施例 12 - 15

进一步考察了在含水量为 5.32 % (重量) 或 MeOH: H₂O 的摩尔比为 10:1 的新鲜甲醇原料情况下、增加汽提塔塔顶馏出物中 H₂O: MeOH 摩尔比的效果, 即从实施例 7 的 0.56, 此时汽提塔要在约 96 % 的理论上的最大能力下运行, 增大到 1.0 和 2.0, 此时汽提塔应在分别不超过理论上的最大能力的 57.4 % 和 33.1 % 的范围内运行, 该汽提塔是设计用来处理在这些操作中得到的 MeOH - 水进料的。进一步考察了的是含水量为 7 % (重量) 的新鲜甲醇原料与 H₂O: MeOH 的摩尔比为 0.8 的再循环 MeOH 原料的混合物以及含水量为 15.66 % (重量) 的新鲜 MeOH 原料与 H₂O: MeOH 的摩尔比为 1.0 的再循环 MeOH 原料的混合物。结果列于表 II。

表 II					
实施例号					
	7	12	13	14	15

新鲜原料					
MeOH	100	100	100	100	100
H ₂ O	10	10	10	13.38	30
(wt% H ₂ O)	5.33	5.33	5.33	7.00	14.44
再循环原料					
MeOH	29.17	32.04	39.36	31.42	35.98
H ₂ O	16.34	32.04	78.72	25.14	35.98
(H ₂ O: MeOH)	0.56	1.0	2.0	0.8	1.0
气体产物					
MeOH	29.27	32.14	39.46	31.52	36.08
H ₂ O	76.29	91.99	138.67	88.47	115.93
DME	49.95	49.95	49.95	49.95	49.95
排出物流					
MeOH	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
H ₂ O	59.95	59.95	59.95	63.33	79.95
富集因子					
理论值	4.829	4.989	5.314	4.956	5.176
实际值	4.654	2.862	1.757	3.508	3.213
(比值)	0.964	0.574	0.331	0.7079	0.6207
MeOH 转化的百分比					
	77.34	75.66	71.68	76.02	73.47

通过实施例 7 与实施例 12 - 13 比较可以看出, 当汽提塔顶部接受了比回收的用于再循环的 MeOH 量更多的水时, 虽然由于汽提塔顶部产物中的水量有所增加而使汽提塔再沸器的负荷量有所增加, 但以汽提塔等效理论塔板表示的对汽提塔的要求减低了, 即减少了汽提塔的费用。以综合考虑了汽提塔费用的 MeOH 转化率考虑, 使用汽提塔进行最佳运行时的塔顶馏出物中的 H₂O : MeOH 的摩尔比应在约 0.6 - 2.0 之间, 优选约 0.7 - 1.2, 更优选约 0.8 - 1.0。

此外,如实施例所示,其中我们选择用含有约 10 - 15 % (重量) H_2O 的新鲜 MeOH 原料而要保持 MeOH 的转化率约为 76 % 或更高时,实际上并不能采用所说的简单汽提塔,而要用一个相对简单的回流蒸馏器。在这种情况下,用带有顶部冷凝器以获得一个液体回流到顶部理论塔板的回流物并使回流物比馏出物之比小至 0.5 : 1 的简单蒸馏器可以很容易地得到 H_2O : MeOH 摩尔比为 0.25 的塔顶馏出物组合物。

参考优选实施例我们对本发明进行了描述,在不背离本发明这里所述或下面权利要求的范围和精神的条件下,本领域技术人员在实际中可以对本发明的内容进行适当变化和改进。

