

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93103406.X

C07C 41 / 09
C07C 41 / 42
C07C 41 / 34 C07C 41 / 36
C07C 43 / 04 C07C 29 / 76

[45]授权公告日 1998年7月1日

[11] 授权公告号 CN 1038927C

[22]申请日 93.4.3 [24]颁证日 98.4.16

[21]申请号 93103406.X

[73]专利权人 RWE-DEA矿物油化学有限公司

地址 联邦德国汉堡

[72]发明人 H·哈默

[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 侯天军

[56]参考文献

JP1007053 1989. 2. 7 C07C41 / 09

USA4453020 1984. 6. 5 C07C41 / 09

审查员 42 12

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 二甲醚的制备方法

[57]摘要

本发明涉及用作推进剂的无味二甲醚的生产方法，该二甲醚是由甲醇制得，在甲醇进入反应器之前用酸性材料，优选为酸性离子交换剂，处理甲醇原料，和/或处理含有有味物质的二甲醚产物。

权 利 要 求 书

1. 通过甲醇脱水和粗二甲醚的蒸馏提纯, 制备无汞二甲醚的方法, 其中在甲醇进入合成器之前, 先用酸性离子交换剂处理甲醇原料, 和/或处理二甲醚产物流。

2. 根据权利要求1所述方法, 其中二甲醚产物流在提纯蒸馏之前先用酸性离子交换剂处理。

3. 根据权利要求1所述方法, 其中经过蒸馏提纯的二甲醚用酸性离子交换剂处理。

4. 根据权利要求3所述方法, 其中产物流在蒸馏提纯过程中, 二甲醚馏份从被污染的二甲醚量较多的塔板处引出, 或者从接近该塔板的其它塔板处引出, 所述馏份由酸性离子交换剂处理后, 大部分返回蒸馏塔, 少量分离出。

二甲醚的制备方法

本发明涉及改进由甲醇制得的二甲醚(DME)气味的方法,特别涉及通过甲醇脱水并对二甲醚粗品进行提纯蒸馏,制备无味二甲醚的方法。

众所周知,迄今作为气雾推进剂使用的氯氟烃在同温层中具有消耗臭氧的作用。由于其化学稳定性,氯氟烃具有足够长的寿命,使其渗透该区域,并在太阳光的作用下,与臭氧反应,从而破坏了对减少紫外线辐射起重要作用的臭氧边界层。

二甲醚没有这些危害,它可溶于水,并且具有光化学活性,在到达臭氧层之前,就已发生反应而被破坏。

人们知道,喷雾罐中含有一种有效物质,例如防臭剂、香料、杀虫剂、颜料,还有一种溶剂(很可能是乙醇),以及一种推进剂。由于它的极性,二甲醚可溶于水,因而它可与作为溶剂的水或水-醇混合物结合使用。另一方面,如果使用非极性溶剂例如烃,二甲醚本身能够作为推进剂,在上述两种情况下,必须得到均匀混合物,以阻止推进剂提前释放出,而保证使有效物质完全溶于溶剂中。因而二甲醚作为推进剂具有优良的性能,并且在喷雾应用方面用途日益广泛。

使用二甲醚作为推进剂,特别是在家用和化妆品应用中,先决条件是二甲醚没有气味。

二甲醚是由纯甲醇脱水制得的，纯甲醇中含有99.9%（重量）的甲醇和ppm量的杂质，其它有味物质是甲醇反应过程中产生的。

主要杂质是二甲胺（沸点6.9℃），二甲基硫化物（沸点37.3℃），甲硫醇（沸点5.8℃），甲醛（沸点-21℃）；甲醛缩二甲醇（沸点45.5℃），三甲胺，一和二甲胺与甲醛缩合物，甲酸，甲酸酰胺，甲酸甲酯（沸点31.5℃），乙酸，乙酸酰胺，乙酸甲酯（沸点56.95℃），烃和其它少量有味物质。

由于部分杂质的沸点接近，并且杂质间形成一系列共沸混合物，而且它们的含量很少，因而通过蒸馏很难将它们除去。

甲醇的脱水反应是在多相催化剂作用下，于250—400℃的温度范围内，压力为8—15巴的条件下进行。合适的催化剂是 Al_2O_3 ， SiO_2 ，硅酸铝，优选的是 γ -氧化铝，反应混合物中含有甲醇和水，二甲醚通过蒸馏提纯，该方法可参考DD-270, 901-A1的专利说明书。

近几年来，报导了数种合成无味二甲醚的方法，例如EP0, 124, 078-A中叙述了一种方法，DME作为侧流从第一压力塔中取出，其它沸点在DME和甲醇之间的杂质从第二塔中除去，第二塔的操作压力低于第一塔。甲醇作为侧流从第二塔中取出。虽然上述方法不同于以前工艺，可以得到高纯度的DME，但两个蒸馏塔必须装有许多塔板，这不但使得投资较大而且操作费用也较高。另外，并非所有沸点在DME和甲醇之间的杂质都能进入第二塔，并且它们在第一塔中不断积累，而混于DME中造成产品有味。

欧洲专利申请 0, 270, 852-A 2 叙述了一种在含有少量 SiO_2 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂作用下, 由甲醇生产 DME 的方法, 高纯度的基本无味的 DME 通过蒸馏提纯得到, 其中沸点在 DME 和甲醇之间的杂质是从单一塔的某块塔板作为侧流除去。欧洲专利申请 EP-0, 340, 324-A 2 叙述了该方法的改进措施。

在安全的前提下, 上述方法的最佳条件适用于生产作为推进剂的二甲醚。专家们都知道通过精馏分离提纯混合物或某些化合物, 在蒸馏塔处于平衡状态时, 是可行的。由于偶然因素, 操作条件的变化, 例如负荷量的变化, 操作的开始和结束, 含有杂质量的变化都将破坏平衡状态, 从而不能有效提纯二甲醚使其不能适用于作为推进剂使用。

大部分带味物质是根据经验测定的, 通过有经验人员凭感觉估计, 例如由 150 人测定 H_2S 的气味损害阈值是 $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (参考 "Landesanstalt für Immissionschutz des Landes Nordrhein-Westfalen", no. 49, P. 1979, 77)。

在气味损害可用仪器测定的情况下, 阈值可用气相色谱, 特定传导率, 光度测定法或荧光法测定 (参考 "Erdoel und Rohle, Erdgas, Petrochemie" Vol. 32, no. 2, Feb. 1975, P. 86)。

在本发明申请中, 气味是通过感觉测定的。

因此, 为用作推进剂必须从二甲醚中除去杂质, 使得二甲醚基

本无味。

根据本发明，通过在甲醇进入二甲醚合成器之前，用酸性离子交换剂处理甲醇，和/或处理二甲醚产物流的方法，解决上述问题。

惊奇地发现，通过在甲醇进入二甲醚合成器之前，用酸性离子交换剂处理甲醇原料，和/或处理二甲醚产物流的方法，即使在上述有问题的条件下，仍可得到无味二甲醚。

优选的材料是基于交联苯乙烯聚合物上的阳离子交换剂。酸性或经酸处理过的沸石也是适用的，其中生产二甲醚的甲醇原料和被污染的二甲醚产物从沸石表面通过。

下图具体说明了本发明：

图 1 用于处理被污染的二甲醚的离子交换器，安装在邻近蒸馏塔的侧流出口，或高于或低于该侧流出口。

图 2 用于处理二甲醚产物的离子交换器，安装在进入蒸馏塔的产物进料管上。

图 3 用于处理纯的二甲醚的离子交换器，安装在邻近蒸馏塔侧流出口的位置上。

图 4 用于处理甲醇进料的离子交换器，安装在进入合成器的进料管上。

上面已经提到，虽然用生产二甲醚的纯甲醇中含有许多杂质，这些杂质在生产粗二甲醚后，或者是没有发生化学变化，或者是同脱水催化剂接触后而发生了化学变化，虽然这些杂质的量用传统分析的方法不能测出，但是本申请人已惊奇地发现，将“纯甲醇”或二甲醚馏份通过酸性离子交换剂处理，既使当二甲醚蒸馏塔处于不平



衡状态，也可得到无味二甲醚。因此从大量的不同结构的杂质中除去碱性物质就可足以。但是经过上述处理，在酸性物质上可发生其他反应，例如生成酯、酰胺或其它物质的反应。另外，从理论上讲，根据本发明只使用一个塔板数较少的二甲醚蒸馏塔就足够了，可以用较低的投资采用一种较经济的方法得到无味二甲醚。另一个有利方面是与没有进行离子交换处理方法相比，生产纯二甲醚的蒸馏塔的回流比较小。

从理论上讲，任何可商购的离子交换剂都适用，但是按图 3 所述方法，所选离子交换剂不能溶于二甲醚中，以避免由于溶解态的离子交换剂而污染纯二甲醚。例如可使用以下离子交换剂：*Lewatit*[®] 型如 *Lewatit S 100*（容量 1—1.2 克当量/升），*Lewatit SP 112*（容量 0.8—1 克当量/升），*Lewatit SP 120*（容量 0.6—0.8 克当量/升），或 *Amberlyst* 型，如 *Amberlyst 15*（容量约：1 克当量/升）或任何其它已知类型。

根据图 1，2 和 4 所述方法，酸性离子交换剂完全不溶是有利的，但并非绝对必要。

推荐离子交换剂为固体，并以固定床形式装入塔中。离子交换剂或任何其它固体酸性材料的放置在本领域中是已知的。

也可连接二个或多个装有酸性离子交换剂的容器，最好是并联，这种连接方式在本领域是已知。

参考附图，详细叙述本发明方法：

在图 1 中，于容器 1 中的离子交换剂是以固定床形式装填的，

纯的二甲醚馏份（馏份1）是由管线4从蒸馏提（10）中引出，被污染的二甲醚馏份（馏份2）是由管线3引出，从管线3或2物流通过容器1后再返回蒸馏塔，该物流可从下部经过离子交换剂，所选离子交换剂是 *Lewatit SP 112*。

通过容器的物流中通常有1—2%（重量）的粗二甲醚送入蒸馏塔中。

即将经过离子交换剂提纯处理的醚物流，从接近引出馏份2的塔板上方或下方的某块塔板处引出是有利的，这是由于该区域内的杂质量较高，优选的是，该物流与馏份2从同一塔板引出。如果从管线3和4引出相同的量，除去1—2%后，通过离子交换剂返回循环。管线6和4之间的塔板数可减少近60%。管线6是粗二甲醚进料管，5是塔顶部出料管，8是沸点低于二甲醚的产物出料管线，7是再沸器，9是釜底出料管。

用2,000Kg酸性离子交换剂生产无味二甲醚，在8,000小时（1年）内每小时生产10m³的纯二甲醚而不需进行离子交换剂再生，虽然在蒸馏塔操作、开车和停车时，出现无规律变化，仍可在一个贮罐中收集到高质量的二甲醚。

在图2中，离子交换器（1）位于粗二甲醚的进料管6上，如果使用更多的容器，至少一个，位于管线6上。所选离子交换剂为 *Amberlyst 15*。

10是蒸馏塔，7是再沸器，9是釜底出料管，5是冷凝管，8是轻组分出料管。

纯的二甲醚通过管线4引出，被污染的馏份由管3引出。

使用4,000Kg酸性离子交换剂生产无味二甲醚,在8000小时(1年)内每小时生产10m³纯二甲醚不需进行离子交换剂再生,尽管在操作、开车和停车时,出现无规律变化,仍可得到无味二甲醚。从管线3引出的物料重量可降至二甲醚进料的0.1-0.2%。

图3中,离子交换器(1)位于纯二甲醚引出管线4上,所选离子交换剂为Lewatit SP 120。

其它参数和管线的描述与图2相同。

在试运转中,可用200Kg酸性离子交换剂生产无味二甲醚,在8000小时(1年)内,每小时生产10m³纯二甲醚,而不需进行离子交换剂再生。

使用2000Kg酸性离子交换剂,从管线3引出的物料重量可降至粗二甲醚进料的0.1-0.2%,从而提高了二甲醚的收率。

图4中,离子交换器(1)位于将纯甲醇引入合成器(12)的管线11上,粗二甲醚从管线13引出。

所选离子交换剂的Lewatit S 100。

使用4,200Kg酸性离子交换剂生产无味二甲醚,8,000小时(1年内),每小时生产10m³纯二甲醚,不需进行离子交换剂再生。

虽然与图1和3所述方法相比,离子交换剂用量有所增加,在此情况下仍可得到无味产物,由管线3引出的物料量仍可减少到与图2和3所述方法相同的量。

从理论上讲，酸性离子交换剂床层也可位于通向合成器的气体原料管线上，即该操作比图4所述方法早一步。

综上所述，本发明的方法具有有效的技术和经济优势。

说明书附图

图1

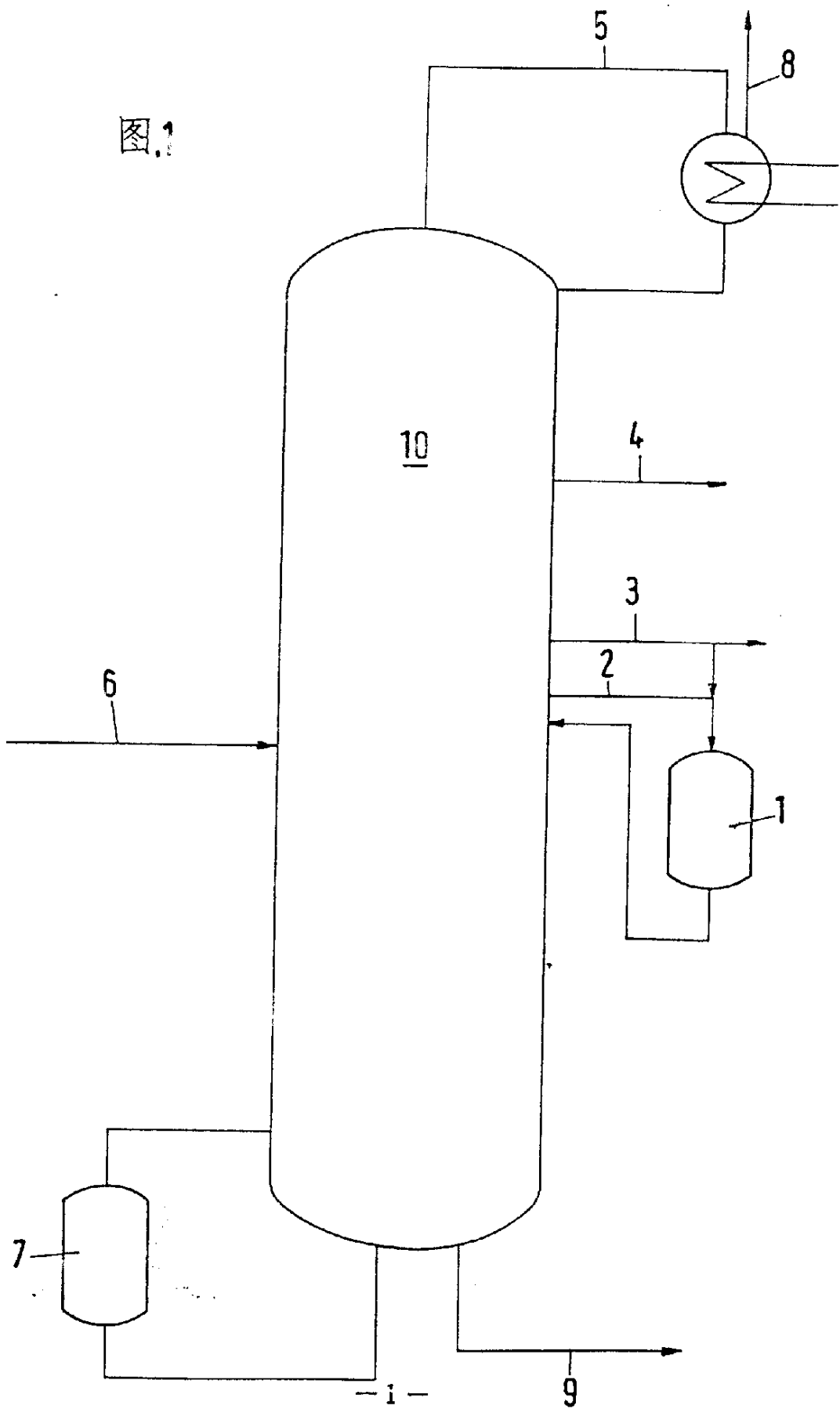


图.2

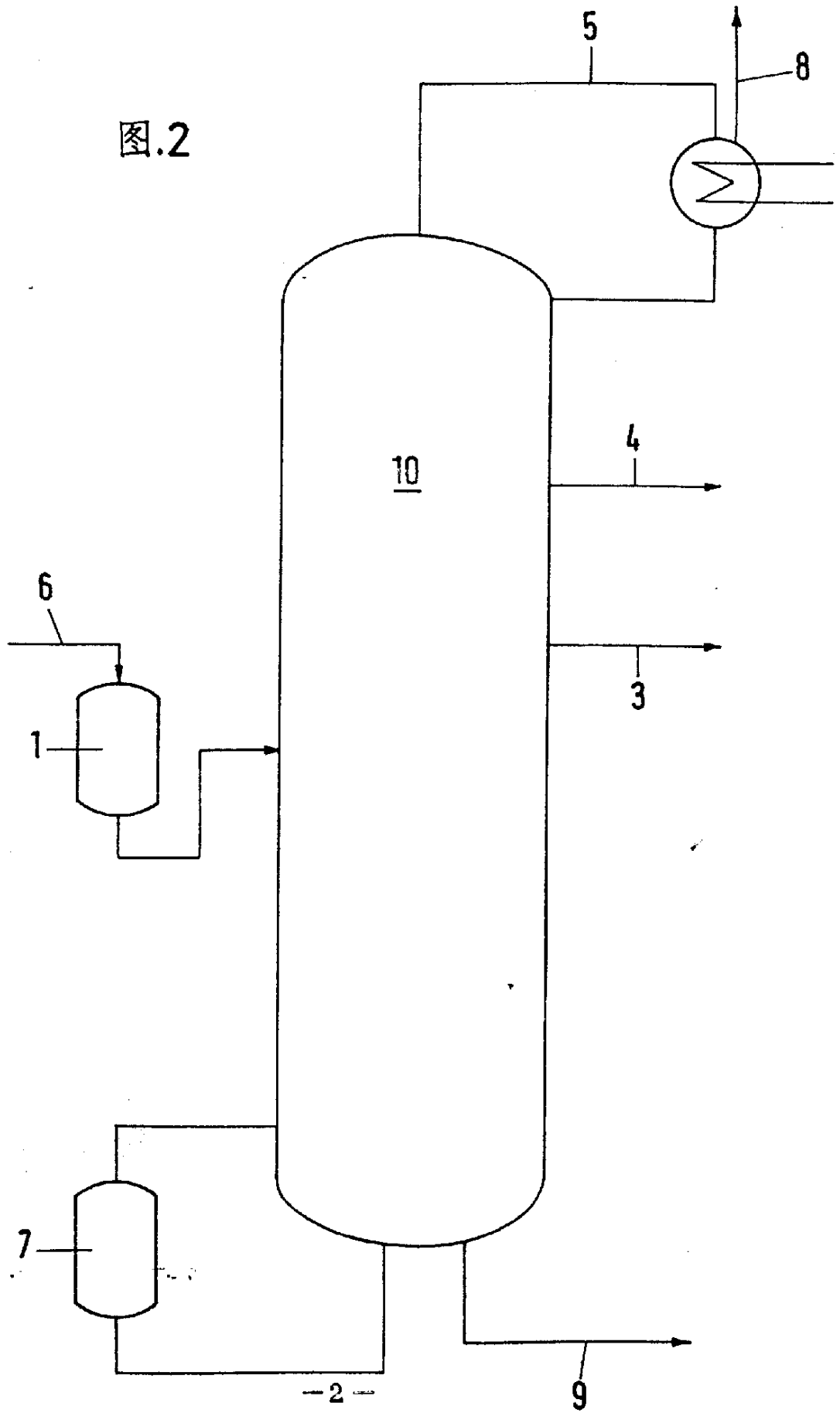


图.3

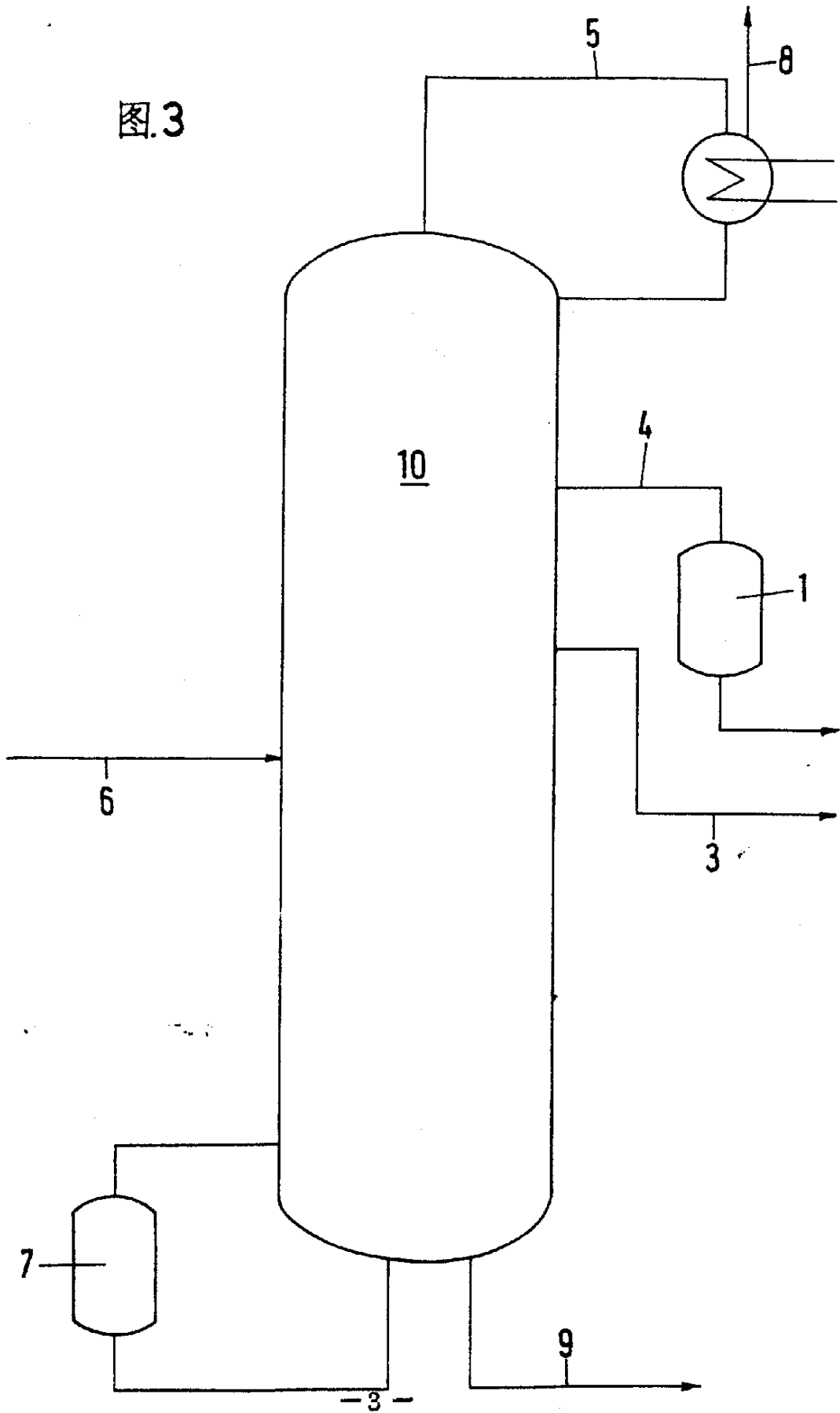


图.4

