



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104892400 B

(45)授权公告日 2016.09.07

(21)申请号 201510294499.6

C07C 51/09(2006.01)

(22)申请日 2015.06.02

C07C 51/44(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104892400 A

(56)对比文件

WO 91/10637 A1,1991.07.25,说明书第1-5页.

(43)申请公布日 2015.09.09

CN 1263082 A,2000.08.16,说明书第1-2页.

(73)专利权人 福州大学

地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇  
大学城学园路2号福州大学新区

CN 102001938 A,2011.04.06,说明书第1-10页.

(72)发明人 邱挺 周丽华 黄智贤 李玲  
王红星 杨臣 叶长燊

审查员 陈文瑞

(74)专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 蔡学俊

(51)Int.Cl.

C07C 55/06(2006.01)

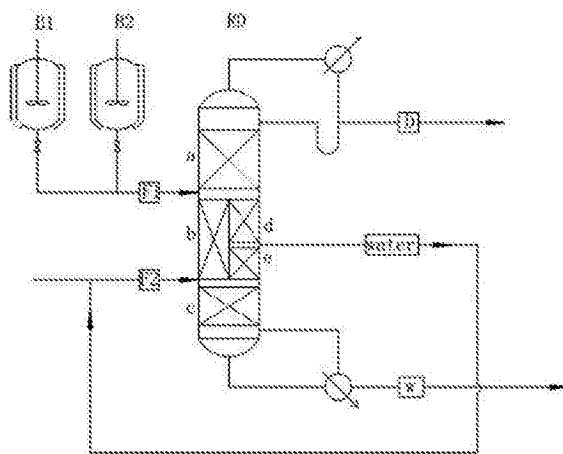
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

催化合成草酸间歇反应与连续反应精馏组合工艺

(57)摘要

本发明公开了一种催化合成草酸间歇反应与连续反应精馏组合工艺,具体步骤如下:(1)采用双间歇釜切换形式对隔壁式反应精馏塔进行连续进料。(2)草酸二甲酯和水进入间歇反应釜初步反应,平衡转化率达50%~60%。(3)反应液从上进料口连续进入隔壁塔左侧反应段(b区),常温水从b区下进料口连续进入塔内,塔顶将反应过程中生成的甲醇连续排出,由于甲醇的排出,反应向生成草酸的方向进行,直至草酸二甲酯全部水解,转化率可达99.5%以上。隔壁式反应精馏塔将合成反应、产品分离与提纯在一个塔里实现,简化现有工艺流程,节省能耗和投资。本发明具有无需添加额外催化剂、反应速率快、转化率高、水酯比低、产品分离简单,能耗低等特点。



1. 一种催化合成草酸间歇反应与连续反应精馏组合工艺,其特征在于:具体步骤如下:

(1)草酸二甲酯和水进入间歇反应釜B1中,在55~65℃下进行初步反应,反应3~4h达到平衡状态;

(2)步骤(1)中得到的反应液从上进料口连续进入隔壁塔左侧反应段b区,常温水从下进料口连续进入塔内,塔顶将反应过程中生成的甲醇连续分离馏出,促进正反应的进行;隔壁塔右侧精馏段(d区)下部连续采出过量的水,并循环回隔壁塔左侧反应段b区下进料口进料,塔釜连续采出含少量甲醇的草酸溶液,经蒸发结晶得到草酸产品;

(3)与步骤(2)同时进行的是,往间歇釜B2中投料,反应条件与步骤(1)相同;

(4)间歇反应釜B1中反应液进料完毕后,切换到由间歇釜B2中反应液进料,由此交替为隔壁塔提供连续进料;

隔壁塔内装填的均为填料或塔板,其操作压力为常压,回流比为0.5~3。

2. 根据权利要求1所述的催化合成草酸间歇反应与连续反应精馏组合工艺,其特征在于:水和草酸二甲酯的总摩尔比8~11:1,其中间歇反应釜中水和草酸二甲酯的摩尔比3~5:1,隔壁塔左侧反应段b区下进料口的水与间歇反应釜中的草酸二甲酯的摩尔比5~6:1。

## 催化合成草酸间歇反应与连续反应精馏组合工艺

### 技术领域

[0001] 本发明属于草酸的制备技术领域,具体涉及一种催化合成草酸间歇反应与连续反应精馏组合工艺。

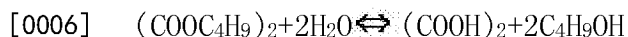
### 背景技术

[0002] 草酸是一种重要的有机化工原料,广泛地应用于医药、纺织、有机合成、稀土元素精制及皮革等工业,亦可用于合成染料中间体、以及净化金属设备、制备催化剂、合成草酸衍生物、合成化学品的中间体及某些必要的试剂等方面。

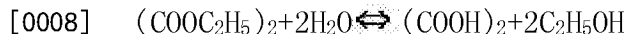
[0003] 目前,国内采用的主要生产草酸的方法有甲酸钠法和硝酸氧化法,此两种方法不仅生产成本低而且会严重地污染环境。尽管大部分的企业对这两种方法都做了相应的改进,但是整体的水平仍不高。近年来,随着草酸应用领域的不断扩展,草酸的需求量也在持续地增加。所以开发原料易得、成本低、工艺简单、无污染的草酸生产工艺具有重大的意义。近年来,随着天然气化工和C1化工的高速发展,由“CO氧化偶联制备草酸酯,进一步水解制草酸”工艺路线正受到广泛的关注,亦是国际上公认的草酸制备新途径。

[0004] 草酸二烷基酯水解制备草酸的反应主要有以下三种:

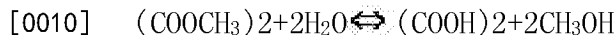
[0005] 1. 草酸二丁酯水解:



[0007] 2. 草酸二乙酯水解:



[0009] 3. 草酸二甲酯水解:



[0011] 草酸二烷基酯水解制备草酸可选用以上三种方法,但与草酸二丁酯和草酸二乙酯相比,草酸二甲酯是草酸二烷基酯中分子尺寸最小与水溶解性最好的一种物质,这一特性使其作为草酸的制备原料,在工艺流程上有其无可比拟的优越性。反应后生成的甲醇沸点低,容易在较低的温度下从体系中分离出来。因此,草酸二甲酯更适合作为草酸的生产原料。目前,水解草酸二甲酯的工艺研究较少,主要反应装置是水解反应器或间歇反应釜,但该工艺有反应时间长、需添加其他催化剂、以及转化率低、水酯比高、后续产品提纯与分离复杂、能耗高等缺点。

[0012] 隔壁式反应精馏技术是将反应精馏应用于隔壁塔的概念,集中了隔壁塔与反应精馏塔技术的优势,是一种实现反应与分离提纯同时进行、实现能量耦合从而达到节能目的的复杂技术。除此之外,隔壁式反应精馏塔技术还在保障原有的高转化率的基础上,大幅度节省设备投资。

### 发明内容

[0013] 本发明要解决的技术问题是:针对现有技术存在的不足,提供了一种催化合成草酸间歇反应与连续反应精馏组合工艺,具有无需添加额外催化剂、反应速率快、转化率高、

水酯比低、产品分离简单,能耗低等特点。

[0014] 为解决上述技术问题,本发明的技术方案是:

[0015] 一种催化合成草酸间歇反应与连续反应精馏组合工艺,具体步骤如下:

[0016] (1)草酸二甲酯和水进入间歇反应釜B1中,在55~65℃下进行初步反应,反应3~4h达到平衡状态;

[0017] (2)步骤(1)中得到的反应液从上进料口连续进入隔壁塔左侧反应段b区,常温水从下进料口连续进入塔内,塔顶将反应过程中生成的甲醇连续分离馏出,促进正反应的进行;隔壁塔右侧精馏段d区下部连续采出过量的水,并循环回隔壁塔左侧反应段b区下进料口进料,塔釜连续采出含少量甲醇的草酸溶液,经蒸发结晶得到草酸产品;

[0018] (3)与步骤(2)同时进行的是,往间歇釜B2中投料,反应条件与步骤(1)相同;

[0019] (4)B1中反应液进料完毕后,切换到由B2中反应液进料,由此交替为隔壁塔提供连续进料。

[0020] 隔壁塔内装填的均为填料或塔板,其操作压力为常压,回流比为0.5~3。

[0021] 水和草酸二甲酯的总摩尔比8~11:1,其中间歇反应釜中水和草酸二甲酯的摩尔比3~5:1,隔壁塔左侧反应段b区下进料口的水与间歇反应釜中的草酸二甲酯的摩尔比5~6:1。

[0022] 本发明的优点和积极效果是:

[0023] 采用间歇反应与反应精馏相结合的工艺与设备合成草酸,反应精馏中将草酸二甲酯和水反应过程中生成的甲醇连续排出,促进正反应的进行,通过间歇反应与连续反应精馏组合工艺可在较低水酯比条件下使草酸二甲酯完全反应,反应转化率可达99.5%以上。塔顶得到高纯度的甲醇,此甲醇可以直接回收利用,水解反应生成的草酸具有自催化作用,反应过程无需添加其他催化剂,可避免催化剂的分离及循环使用等复杂操作。同时该工艺采用双间歇釜切换形式对隔壁塔进行连续进料,实现草酸二甲酯完全转化,降低了反应水酯比,且在隔壁塔中侧线采出部分的水可有效降低反应后续草酸产品的蒸发结晶的能耗。采用的隔壁式反应精馏塔将水解反应、产品分离与提纯在一个精馏塔内完成,大大简化了工艺流程,节省了能耗和投资。

## 附图说明

[0024] 图1是间歇反应与连续反应精馏组合制备草酸工艺的流程示意图。

[0025] 图中:B1和B2为间歇反应釜,RD为隔壁式连续反应精馏塔(其中a区为隔壁塔精馏段,b区为隔壁塔左侧反应段,c区为隔壁塔提馏段,d区为隔壁塔右侧精馏段,e为隔壁塔右侧提馏段)。

## 具体实施方式

[0026] 以下结合附图1以及具体的实施例来进一步阐述本发明。

[0027] 连续反应精馏水解草酸二甲酯制备草酸的工艺方法采用的装置如图1所示:该装置主要包括间歇反应釜和隔壁式反应精馏塔。

[0028] 实施例1

[0029] 水和草酸二甲酯按摩尔比5:1配料,进入间歇反应釜中,在65℃下进行初步反应,

反应3h后向隔壁精馏塔进料,间歇釜中的反应液从上进料口连续进入隔壁塔RD的反应区(b区),相应比例(整个工艺的总水酯比10:1)的常温水从反应区(b区)下进料口进入塔内,塔顶将反应过程中生成的甲醇连续排出,隔壁塔右侧精馏区(d区)下部连续采出部分水,塔釜连续采出草酸和过量的水以及极少量甲醇,具体参数如下:

[0030] (1)间歇反应釜容积为 $10\text{m}^3$ ,反应温度为 $65^\circ\text{C}(\pm 1^\circ\text{C})$ 。

[0031] (2)隔壁式反应精馏塔塔径800mm,精馏段(a区)6m,左侧反应段(b区)12m,提馏段(c区)4m;右侧精馏段(d区)6m,右侧提馏段(e区)5m。

[0032] (3)隔壁式反应精馏塔的反应液空速(LHSV $0.5\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ )。

[0033] (4)隔壁式反应精馏塔回流比控制为4。

[0034] (5)隔壁式反应精馏塔塔顶温度为 $65^\circ\text{C}(\pm 1^\circ\text{C})$ ,塔釜温度 $108^\circ\text{C}(\pm 1^\circ\text{C})$ 。

[0035] 隔壁式反应精馏塔塔顶甲醇含量 $\geq 99.8\%$ (质量分数),塔釜甲醇含量 $\leq 0.1\%$ ,草酸二甲酯转化率 $\geq 99.8\%$ 。

[0036] 实施例2

[0037] 水和草酸二甲酯按摩尔比4:1配料,进入间歇反应釜中,在 $60^\circ\text{C}$ 下进行初步反应,约4h后向隔壁精馏塔进料,间歇釜中的反应液从上进料口连续进入隔壁塔RD的反应区(b区),相应比例(整个工艺的总水酯比10:1)的常温水从反应区(b区)下进料口进入塔中,塔顶将反应过程中生成的甲醇连续排出,隔壁塔右侧精馏区(d区)下部连续采出部分水,塔釜连续采出草酸和过量的水以及极少量甲醇,具体参数如下:

[0038] (1)间歇反应釜容积为 $10\text{m}^3$ ,反应温度为 $60^\circ\text{C}(\pm 1^\circ\text{C})$ 。

[0039] (2)隔壁式反应精馏塔塔径800mm,精馏段(a区)6m,左侧反应段(b区)12m,提馏段(c区)4m;右侧精馏段(d区)6m,右侧提馏段(e区)5m。

[0040] (3)隔壁式反应精馏塔的反应液时空速(LHSV) $0.4\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ 。

[0041] (4)隔壁式反应精馏塔回流比控制为3。

[0042] (5)隔壁式反应精馏塔塔顶温度为 $65^\circ\text{C}(\pm 1^\circ\text{C})$ ,塔釜温度 $106^\circ\text{C}(\pm 1^\circ\text{C})$ 。

[0043] 隔壁式反应精馏塔塔顶甲醇含量 $\geq 99.6\%$ (质量分数),塔釜甲醇含量 $\leq 0.2\%$ ,草酸二甲酯转化率 $\geq 99.5\%$ 。

[0044] 实施例3

[0045] 水和草酸二甲酯按摩尔比5:1配料,进入间歇反应釜中,在 $65^\circ\text{C}$ 下进行初步反应,反应3h后向隔壁精馏塔进料,间歇釜中的反应液从上进料口连续进入隔壁塔RD的反应区(b区),相应比例(整个工艺的总水酯比11:1)的常温水从反应区(b区)下进料口进入塔内,塔顶将反应过程中生成的甲醇连续排出,隔壁塔右侧精馏区(d区)下部连续采出部分水,塔釜连续采出草酸和过量的水以及极少量甲醇,具体参数如下:

[0046] (1)间歇反应釜容积为 $10\text{m}^3$ ,反应温度为 $65^\circ\text{C}(\pm 1^\circ\text{C})$ 。

[0047] (2)隔壁式反应精馏塔塔径800mm,精馏段(a区)6m,左侧反应段(b区)12m,提馏段(c区)6m;右侧精馏段(d区)6m,右侧提馏段(e区)5m。

[0048] (3)隔壁式反应精馏塔的反应液空速(LHSV $0.4\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ )。

[0049] (4)隔壁式反应精馏塔回流比控制为3。

[0050] (5)隔壁式反应精馏塔塔顶温度为 $65^\circ\text{C}(\pm 1^\circ\text{C})$ ,塔釜温度 $107^\circ\text{C}(\pm 1^\circ\text{C})$ 。

[0051] 隔壁式反应精馏塔塔顶甲醇含量 $\geq 99.8\%$ (质量分数),塔釜甲醇含量 $\leq 0.05\%$ ,草

酸二甲酯转化率  $\geq 99.6\%$ 。

[0052] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

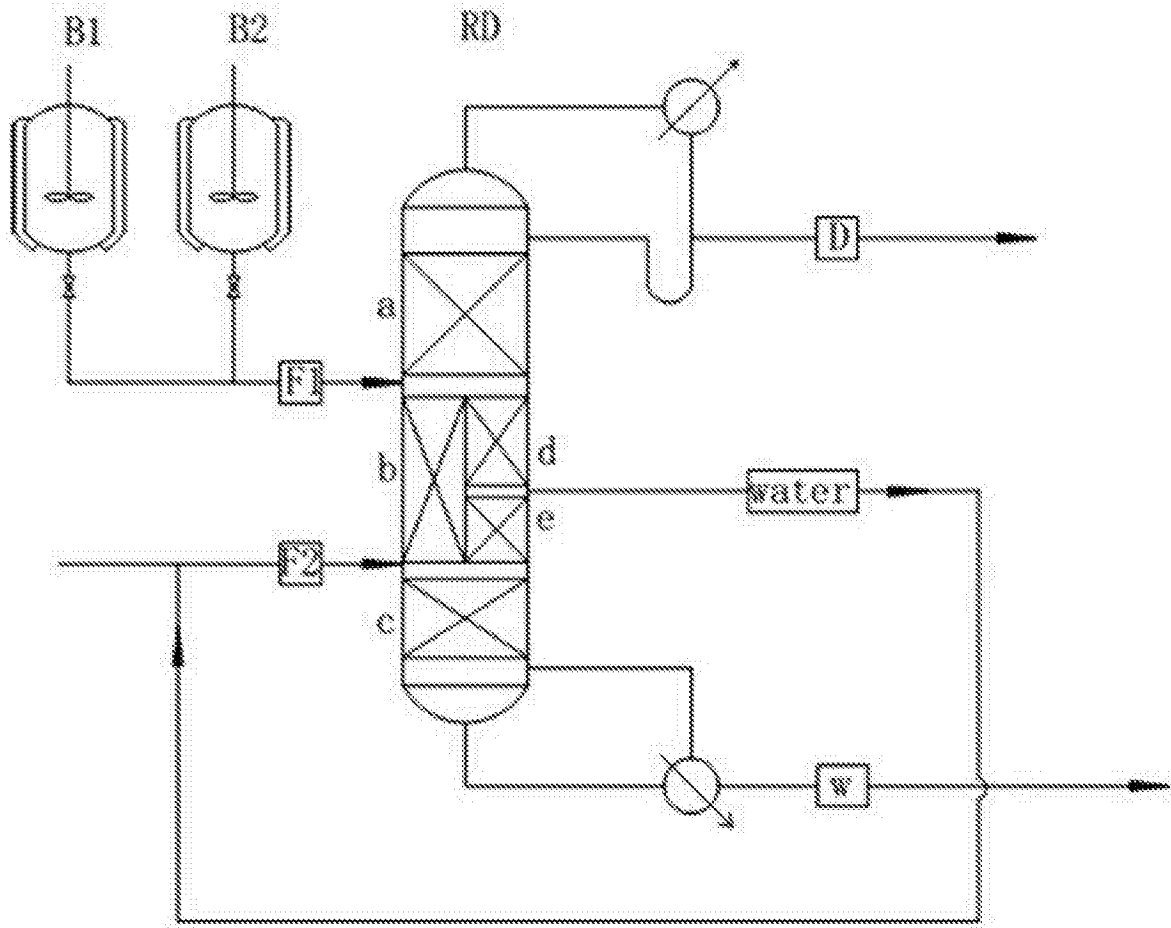


图1