



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109092359 A

(43)申请公布日 2018.12.28

(21)申请号 201811113458.2

(22)申请日 2018.09.25

(71)申请人 煜格(北京)科技有限公司

地址 100101 北京市顺义区空港街道安华
大街1号2栋1层185号

(72)发明人 郭长任 刘毅

(74)专利代理机构 大连星海专利事务所有限公
司 21208

代理人 杨翠翠

(51)Int.Cl.

B01J 31/20(2006.01)

C07C 51/12(2006.01)

C07C 53/08(2006.01)

C07C 67/08(2006.01)

C07C 69/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种甲醇羰基合成醋酸及醋酸甲酯的催化
剂体系及其应用

(57)摘要

一种甲醇羰基合成醋酸及醋酸甲酯的催化
剂体系及其应用,其属于化工技术领域。催化剂
体系以羰基铑作为催化剂活性组分,反应组分中
包括烷基碘、水、碱金属碘盐,添加含氮化合物类
有机配体作为稳定剂。体系中加入碱金属盐及含
氮化合物内稳定剂,可使得羰基铑催化剂稳定性
大幅增强,可在高浓度醋酸甲酯体系下保持稳
定,不出现沉淀;用本催化体系进行生产,用户可
灵活调配目标产物,即可以醋酸为目标产品也可
以醋酸甲酯为目标产品,同时可通过工艺参数调
整同时生产醋酸及醋酸甲酯。

1. 一种甲醇羰基合成醋酸及醋酸甲酯的催化剂体系,其特征在于:羰基铑的用量按重量百分比以铑记为200-2000ppm;烷基碘在反应体系中的含量按重量百分比为5-40%;水在反应体系中的含量按重量百分比为4-15%;碱金属碘盐在反应体系中的含量按重量百分比为8-15%;铑与含氮化合物的摩尔比优选为1:(10-80);所述羰基铑为 $[Rh(CO)_2I_2]$,烷基碘为碘甲烷;碱金属盐为碘化锂;所述含氮化合物为吗啉类及咪唑类含氮化合物;吗啉类含氮化合物包括N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N-甲酰吗啉、N-乙酰吗啉;咪唑类含氮化合物包括N-甲基咪唑、N-乙基咪唑。

2. 根据权利要求1所述的一种甲醇羰基合成醋酸及醋酸甲酯的催化剂体系,其特征在于:羰基铑 $[Rh(CO)_2I_2]$ 的用量按重量百分比以铑记为400-1000ppm;碘甲烷在反应体系中的含量按重量百分比为10-30%;水在反应体系中的含量按重量百分比为5-8%;碘化锂在反应体系中的含量按重量百分比为10-12%;铑与含氮化合物的摩尔比优选为1:(30-50);

所述含氮化合物为N-甲酰吗啉、N-乙酰吗啉或N-乙基咪唑。

3. 根据权利要求1所述的一种甲醇羰基合成醋酸及醋酸甲酯的催化剂体系的应用,其特征在于:该催化剂体系应用于制备醋酸或醋酸甲酯。

4. 根据权利要求1所述的一种甲醇羰基合成醋酸及醋酸甲酯的催化剂体系的应用,其特征在于:该催化剂体系应用于同时制备醋酸和醋酸甲酯。

一种甲醇羰基合成醋酸及醋酸甲酯的催化剂体系及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于化工技术领域,特别涉及一种甲醇羰基合成醋酸及醋酸甲酯的催化剂体系及其应用。

背景技术

[0002] 醋酸是大宗化工产品,是最重要的有机酸之一。主要可用于生产醋酸乙烯、乙酐、醋酸酯和醋酸纤维素等。聚醋酸乙烯酯可用来制备薄膜和粘合剂,也是合成纤维维纶的原料。醋酸纤维素可制造人造丝和电影胶片。醋酸酯是优良的溶剂,广泛用于油漆工业。醋酸还可用来合成乙酐、丙二酸二乙酯、乙酰醋酸乙酯、卤代醋酸等,也可制造药物如阿司匹林、还可以用于生产醋酸盐等。在农药、医药和染料、照相药品制造、织物印染和橡胶工业中都有广泛应用。

[0003] 在食品工业中,醋酸用作酸化剂,增香剂和香料。制造食醋时,用水将醋酸稀释至4~5%浓度,添加各种调味剂而得食用醋。作为酸味剂,使用时适当稀释,可用于调饮料、罐头等,如制作蕃茄、芦笋、婴儿食品、沙丁鱼、鱿鱼等罐头,可制作软饮料,冷饮、糖果、焙烤食品、布丁类、胶媒糖、调味品等。

[0004] 醋酸具有防腐剂的作用。1.5%就有明显的抑菌作用。在3%范围以内,可避免霉斑引起的肉色变绿变黑。

[0005] 醋酸甲酯在工业上有广泛的用途,主要用于树脂、涂料、油墨、油漆、胶粘剂、皮革生产过程所需的有机溶剂,聚氨酯泡沫发泡剂,天那水等。近年来开发的醋酸甲酯加氢制乙醇工艺又将醋酸甲酯推向了新的运用领域,乙醇作为一种大宗的化工品,广泛用于燃料、溶剂等领域,市场需求量极大。

[0006] 传统甲醇羰基合成醋酸铑基催化剂体系在醋酸甲酯浓度较高的情况下容易出现沉淀,造成催化剂流失。而采用醋酸与甲醇酯化制备醋酸甲酯无疑流程过长,增加能耗。所以开发一种能同时兼顾甲醇羰基合成醋酸及醋酸甲酯的催化体系无疑可极大的优化生产工艺。

发明内容

[0007] 本发明通过对传统铑基催化体系添加特殊稳定剂,使得催化剂在保持原有反应活性的同时能保持稳定,反应体系中可保持较高的醋酸甲酯浓度,使得本反应体系可单独生产醋酸或醋酸甲酯也可同时生产醋酸和醋酸甲酯。

[0008] 为实现上述目的,本发明提供的甲醇羰基合成醋酸及醋酸甲酯的催化剂体系以羰基铑作为催化剂活性组分,反应组分中包括烷基碘、水、碱金属碘盐,添加含氮化合物类有机配体作为稳定剂。其中:

羰基铑的用量按重量百分比以铑记为200-2000ppm,优选400-1000ppm;烷基碘在反应体系中的含量按重量百分比为5-40%,优选10-30%;水在反应体系中的含量按重量百分比为4-15%,优选5-8%;碱金属碘盐在反应体系中的含量按重量百分比为8-15%,优选10-12%;铑

与含氮化合物的摩尔比优选为1:(10-80),优选1:(30-50)。

[0009] 所述的催化体系中羰基铑为 $[Rh(CO)_2I_2]$ 。所述的催化体系中烷基碘为碘甲烷;

所述的催化体系中碱金属盐为碘化锂;所述的催化体系中含氮化合物为吗啉类及咪唑类含氮化合物;所述的催化体系中含氮化合物吗啉类包括N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N-甲酰吗啉、N-乙酰吗啉,优选N-甲酰吗啉、N-乙酰吗啉;所述的催化体系中含氮化合物咪唑类包括N-甲基咪唑、N-乙基咪唑,优选N-乙基咪唑。

[0010] 本发明所述的催化体系用于甲醇羰基合成醋酸及醋酸甲酯时,反应原料为甲醇及CO,反应压力为2.8-3.6MPa,反应温度为170-195℃。

[0011] 本发明催化体系特征为:

催化体系中加入碱金属盐及含氮化合物内稳定剂,可使得羰基铑催化剂稳定性大幅增强,可在高浓度醋酸甲酯体系下保持稳定,不出现沉淀;

碱金属碘化锂有效的增加羰基铑在反应体系中的溶解度,而含氮化合物与均相铑催化剂形成稳定结构的螯合物,进一步增强了催化剂的稳定性。

[0012] 上述高浓度醋酸甲酯体系以醋酸甲酯在反应体系中的重量百分比为0.5-35%;

采用本催化体系进行生产,用户可灵活调配目标产物,即可以醋酸为目标产品也可以醋酸甲酯为目标产品,同时可通过工艺参数调整同时生产醋酸及醋酸甲酯;

以醋酸为目标产物生产过程中,反应体系中醋酸甲酯重量百分比可控制在0.5-5%,为保证较快的反应速度,提高装置产能,反应体系中醋酸甲酯重量百分比优选1.5-3%;

以醋酸甲酯为目标产物生产过程中,反应体系中醋酸甲酯重量百分比可控制在15-35%,为保证原料甲醇全部转化为醋酸甲酯,反应体系中醋酸甲酯重量百分比优选25-30%;

通过进料甲醇量及工艺参数调整,生产装置可同时产出醋酸及醋酸甲酯,此工艺条件下反应体系中醋酸甲酯重量百分比可控制在5-25%;

反应体系中由于添加了碱金属盐及含氮化合物稳定剂,可有效降低反应液中的HI含量,对后续分离工艺的设备腐蚀性大幅降低。

具体实施方式

[0013] 实施例1:

在500 毫升锆釜中,加入 $[Rh(CO)_2I_2]$,加入量按铑计为700 ppm,加入甲醇、碘甲烷、水、醋酸及碘化锂,以上具体组成见表1,加入N-甲基吗啉,铑与N-乙基吗啉摩尔比为1:30。

[0014] 用一氧化碳置换反应釜内空气两次,给系统充入一氧化碳,保持压力在3.0MPa,设置搅拌转速500转/分钟,维持反应温度为175℃,反应时间20分钟,得到反应产品液,具体组成见表1。醋酸收率以甲醇计为99%。

[0015] 表1:

	甲醇	碘化锂	醋酸	水	碘甲烷	醋酸甲酯
原料液 %	15.00	12.00	44.00	7.00	22.00	0.00
产品液%	0.03	10.61	63.22	6.19	19.45	0.50

实施例2:

在500 毫升锆釜中,加入 $[Rh(CO)_2I_2]$,加入量按铑计为600 ppm,加入甲醇、碘甲烷、水、醋酸及碘化锂,以上具体组成见表1,加入N-甲酰吗啉,铑与N-乙酰吗啉摩尔比为1:45。

[0016] 用一氧化碳置换反应釜内空气两次,给系统充入一氧化碳,保持压力在3.5MPa,设置搅拌转速450转/分钟,维持反应温度为185℃,反应时间8分钟,得到反应产品液,具体组成见表1。醋酸甲酯收率以甲醇计为99%。

[0017] 表2:

	甲醇	碘化锂	醋酸	水	碘甲烷	醋酸甲酯
原料液 %	20.00	11.00	43.00	6.00	20.00	0.00
产品液%	0.03	10.12	39.55	10.68	18.38	21.23

实施例3:

在500 毫升锆釜中,加入 $[Rh(CO)_2I_2]$,加入量按铑计为550 ppm,加入甲醇、碘甲烷、水、醋酸及碘化锂,以上具体组成见表1,加入N-甲基咪唑,铑与N-甲基咪唑摩尔比为1:50。

[0018] 用一氧化碳置换反应釜内空气两次,给系统充入一氧化碳,保持压力在3.0MPa,设置搅拌转速500转/分钟,维持反应温度为170℃,反应时间15分钟,得到反应产品液,具体组成见表1。醋酸+醋酸甲酯收率以甲醇计为99%。

[0019] 表3:

	甲醇	碘化锂	醋酸	水	碘甲烷	醋酸甲酯
原料液 %	22.00	10.00	41.00	5.00	22.00	0.00
产品液%	0.03	8.74	53.83	7.07	19.23	11.10