



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90101447.8

[51] Int.Cl⁵

C07C 69/36

[43] 公开日 1991年9月25日

[22] 申请日 90.3.14

[71] 申请人 中国科学院福建物质结构研究所
地址 350002 福建省福州市山头角 123 号

[72] 发明人 陈贻盾

C07C 67/36

说明书页数: 8 附图页数: 1

[54] 发明名称 气相催化合成草酸酯连续工艺

[57] 摘要

气相催化合成草酸酯连续工艺。用富含一氧化碳的工业气体为原料,经净化除去硫、氨、氢、氧、水等杂质后,与亚硝酸酯在钨催化剂作用下,气固相合成草酸酯。反应尾气中的一氧化氮与普氧和醇水溶液接触反应,再生回收亚硝酸酯循环使用。未反应气体经压缩、冷凝、分离回收亚硝酸酯后排除。

<20>

权 利 要 求 书

1、气相催化合成草酸酯连续工艺，是用一氧化碳和亚硝酸酯为原料，在钨催化剂作用下气固相反应合成草酸酯，反应尾气中的一氧化氮用氧气和醇再生亚硝酸酯循环使用，本发明特征是：

- (1)采用富含一氧化碳的工业气体经净化后作一氧化碳气源；
- (2)采用醇的水溶液进行亚硝酸酯的再生；
- (3)采用压缩和冷凝相结合的方法，将过量未反应的气体与亚硝酸酯分离后放空。

2、权利要求1所述合成草酸酯工艺，其特征是富含一氧化碳工业气体的组成(体积百分数)为：

$\text{CO} = 40 \sim 95\%$ 、 $\text{N}_2 = 2 \sim 35\%$ 、 $\text{CO}_2 = 0.5 \sim 20\%$

$\text{H}_2 = 0.1 \sim 15\%$ 、 $\text{O}_2 = 0.2 \sim 5\%$ 、 $\text{CH}_4 = 0.05 \sim 10\%$

$\text{Ar} = 0.05 \sim 10\%$ 、 $\text{NH}_3 = 0.05 \sim 3\%$ 、 $\text{H}_2\text{O} = 0.1 \sim 3\%$

硫化物 = 5 ~ 500ppm.

3、权利要求1、2所述合成草酸酯工艺，其特征是气源中氢与氧的净化采取催化氧化方法，用铂族金属载体催化剂，反应温度在50-400℃，空速是100~15000hr⁻¹。

4、权利要求1所述合成草酸酯工艺，其特征是再生亚硝酸酯所用的醇水溶液浓度在20%(重量百分浓度)以上。

气相催化合成草酸酯连续工艺

本发明是关于合成草酸酯的工艺，特别是用富含一氧化碳的工业气体作为一氧化碳原料，气相催化合成草酸酯的连续工艺。

草酸酯是十分重要的化工原料，它在合成草酸、乙二醇、草酰胺和某些医药、染料中间体等方面有重要的用途。传统的草酸酯合成工艺是采用草酸和醇类在甲苯中长时间加热酯化制得。自Kenton等发现草酸酯的催化合成方法以后，Ube等公司早在七十年代末就提出用一氧化碳和亚硝酸酯气相催化合成草酸酯的方法，并先后提出了反应尾气的循环使用工艺，但它们都是取用纯一氧化碳气和亚硝酸酯作原料，用惰性气体氮、二氧化碳等进行稀释，反应制得草酸酯，反应尾气中的一氧化氮经纯氧及98%的醇反应再生亚硝酸酯循环使用。全部循环系统采用“封闭式”工艺(见特公昭54—103817，特开昭57—42655)，难于使用富含一氧化碳的工业气体作为原料气进行连续生产草酸酯。

我国是一个煤炭资源十分丰富的国家，有许多富含一氧化碳的工业气体，例如富氧煤气、密闭电石炉尾气、黄磷炉尾气、炼钢转炉尾气以及合成氨厂的铜洗回收再生气等，有待开发利用。如何将这些气体中的一氧化碳气作为合成草酸酯的原料气，是一个极有经济价值和社会意义的问题。我国专利CN85101616中虽以空气煤气作为一氧化碳气进行草酸酯合成，用空气氧化反应尾气中的一氧化氮，再生亚硝酸酯循环使用。但未提出对亚硝酸酯与未反应气体氮，甲烷、氩等的分离及回收技术。

本发明目的之一是解决一氧化碳气含量在40—95%，并含有氮、二氧化碳、氢、氧、甲烷、氨、水、氩、硫化物等杂质的气体作为一氧化碳原料气，与亚硝酸酯反应的气相催化合成草酸酯连续工艺。

本发明目的之二是解决用普氧和20%以上醇水溶液再生回收合成草酸酯反应尾气中一氧化氮的气相催化合成草酸酯连续工艺。

本发明目的之三是解决亚硝酸酯与未反应气体如氮、甲烷、氩等的有效分离，将亚硝酸酯回收循环使用，过剩的未反应气体放空排除的气相催化合成草酸酯连续工艺。

以上目的的实现按下列步骤进行：

第一步，原料气的净化处理：凡是组成(体积百分数)为：

$\text{CO} = 40 \sim 95\%$ ， $\text{N}_2 = 2 \sim 35\%$ ， $\text{CO}_2 = 0.5 \sim 20\%$

$\text{H}_2 = 0.1 \sim 15\%$ ， $\text{O}_2 = 0.2 \sim 5\%$ ， $\text{CH}_4 = 0.05 \sim 10\%$

$\text{Ar} = 0.05 \sim 10\%$ ， $\text{NH}_3 = 0.05 \sim 3\%$ ， $\text{H}_2\text{O} = 0.1 \sim 3\%$

硫化物 = 5~500ppm等的混合气体

作为合成草酸酯的一氧化碳原料气，必须把其中的硫化物、氨、氢、氧和水等杂质除去。本发明采用氧化锌脱硫，硫酸溶液吸氨，催化氧化技术除去氢和氧，最后以分子筛脱水。将混合气体按 $100 \sim 5000 \text{hr}^{-1}$ 的空速导入 $80 \sim 400^\circ\text{C}$ 的氧化锌床层除硫，再导入 $10 \sim 50\%$ 的硫酸水溶液，常温下吸收气体中的氨，再按一定比例混入普氧或空气，并送入载有催化剂的固定床反应器中，催化反应同时除去所含的氢气和氧气。其催化剂是负载有铂族金属或它们的盐的载体催化剂。金属主要是铂、钯或铂—钯合金。其盐

可以是硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、碳酸盐、草酸盐、醋酸盐、卤化物及其络合物等。金属含量为载体重量的0.05~5%。载体可采用硅胶、浮石、硅藻土、活性炭、分子筛及氧化铝等物质。反应温度在50~400℃，最好在80~250℃。接触时间在0.1~20秒，最好在0.5~10秒。最后再导入分子筛床层常温脱水。气体中所含氮、二氧化碳、甲烷、氩不必除去。净化后气体中有害杂质含量控制在硫化物 $\leq 1.5\text{ppm}$ ， $\text{NH}_3 \leq 20\text{ppm}$ ， $\text{H}_2 \leq 100\text{ppm}$ ， $\text{O}_2 \leq 1000\text{ppm}$ ， $\text{H}_2\text{O} \leq 100\text{ppm}$ 。该混合气体即可作为合成草酸酯的一氧化碳原料气；

第二步，草酸酯的合成：将净化后的一氧化碳原料气与亚硝酸酯混合，其含量(体积百分数)：一氧化碳为25%~90%，亚硝酸酯为5%~40%，导入装有以氧化铝作载体的钯催化剂的列管反应器中进行催化反应。金属含量为载体重的0.1~5%。接触时间为0.1~20秒。反应温度为80~200℃。反应产物经冷凝分离后得草酸酯；

第三步，尾气再生：将分离了草酸酯的反应尾气导入再生塔，按NO与 O_2 分子比为4.1~6.5，配入氧气氧化，按醇与NO的分子比为2~6送入20%以上的醇水溶液接触反应，控制塔温在相应酯的沸点以上，分离醇的水溶液循环使用。当醇的浓度低于20%时，更换新的醇液；

第四步，亚硝酸酯的回收：将再生塔得到的亚硝酸酯气相导入冷凝分离塔，控制温度在相应酯的沸点以上，将亚硝酸酯气体中的醇和水进一步分离，其大部分亚硝酸酯(含非反应气体)送回合成塔循环使用，另小部分转入压缩冷凝塔处理；

第五步，非反应气体的排放：将含有非反应气体的亚硝酸酯导入压缩冷凝塔，控制冷凝温度在 $-20^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，压力在 $0.5\sim 4\text{MPa}$ ，使亚硝酸酯完全液化回收，经气化后再导入合成塔循环使用，不凝气体，主要是氮气和少量的甲烷、氩、一氧化碳、一氧化氮，放空排除。

利用本发明制备草酸酯的优点是：采用富含一氧化碳的工业气体，例如：密闭电石炉气，黄磷炉尾气，炼钢转炉尾气，富氧煤气，合成氨厂的铜洗再生气等为主要原料，这不仅使作为废气排除的大量能源资源得到利用，而且还改善了环境。同时草酸酯的合成反应是气相反应，所得产品经分析均达到国家化学纯剂试剂标准。所用催化剂性能稳定可靠。气源脱氢除氧催化剂经1300小时的连续使用活性不变。气相合成草酸酯催化剂经1004小时连续使用，活性和选择性稳定，在 $SV=2600\text{hr}^{-1}$ 时，平均时空得率达 $891\text{克}(\text{CH}_3\text{OCO})_2/\text{升催化剂}\cdot\text{小时}$ 。

用本发明制备草酸酯工艺无需使用纯一氧化碳、纯氧和纯醇，因此降低了能耗和成本，利于广泛地推广和应用，具有良好的经济效益和社会效益。

本发明工艺流程如图1所示：

标号[1]为气源脱氢除氧净化装置，[2]为合成塔，[3]、[5]为冷凝塔，[4]为再生塔，[6]为压缩冷凝塔，[21]直到[37]均为导管。

气源除去硫化物和氨后经[21]导入脱氢除氧净化装置[1]，与由[22]导入的普氧经催化反应脱氢除氧，最后用分子筛除水。

净化后的气体经[23]管导入合成塔[2]，与[37]管导入的亚硝酸酯催化合成草酸酯，反应产物经[24]管进入冷凝塔[3]，由[26]管喷入醇液吸收，分离的草酸酯溶液由[25]收集，含NO的反应尾气经[27]导入再生塔[4]，与[28]管送入的普氧和[29]管送入的醇液在塔中进行氧化酯化反应，由管[30]排出醇水溶液循环使用，直至醇含量低于20%时更换新的醇液，再生的亚硝酸酯气体经管[31]导入冷凝塔[5]，再次分离醇水液体，分离的液体由[32]管排出，亚硝酸酯(含非反应气体)经[33]管汇入[37]管循环使用，部分亚硝酸酯(含非反应气体)经[34]导入压缩冷凝塔[6]，使亚硝酸酯完全液化，液体亚硝酸酯经[36]管汽化后汇入[37]管循环使用，不凝气体经管[35]放空排除。

实施例1~3: 原料气的净化

将合成氨厂铜洗回收一氧化碳气(其组成见表2)以120升/hr的流速依次送入脱硫除氨塔，在ZnO脱硫剂作用下脱硫，用硫酸溶液除氨，然后经管[21]进入脱氢除氧装置[1]，和由管[22]配入的普氧相混合，在催化剂作用下脱氢除氧。催化剂由3—5mm条状氧化铝负载铂或钯(含量见表1)组成，催化剂装于21×1.5mm的玻璃管中。脱氢除氧后的气体在常温下进入分子筛塔除水。气体净化反应条件和结果见表1和表2。

实施例4:

在内径为38mm、高900mm的不锈钢列管反应器[2]内，装有含钯量为0.8wt%的直径3—5mm球形 Al_2O_3 载体催化剂3.2升，垂直固定放置，上部用80mm高瓷环作予热层，由[23]管通入净化后的富

表 1: 原料气净化反应条件:

实施 例	脱 硫		除 氨		脱 氮		除 氧		配 氧 量 (升/hr)
	SV (hr) ⁻¹	T (°C)	H ₂ S ₂ 浓度 (wt%)	T (°C)	催 化 剂	催 化 剂 用 量 (ml)	反 应 温 度 T _{min} T _{max}	流 量 (升/hr)	
1	450	305	35	20	0.4Pd, Al ₂ O ₃	30	95 170	120	3.38
2	500	270	32	20	0.21Pd+0.16Pt, Al ₂ O ₃	30	107 167	105	3.60
3	420	280	28	18	0.37Pt, Al ₂ O ₃	25	98 168	85	2.90

表 2: 原料气净化前后气体组分变化

实 施 例	气 体 组 分 含 量 (V%)										
	* CO	N ₂	CO ₂	CH ₄	Ar	H ₂	O ₂	H ₂ O	NH ₃	硫化物(ppm)	
1	I	79.5	7.2	2.1	1.07	2.4	6.0	0.22	1.05	0.30	22
	II	85.5	7.7	2.25	1.15	2.56	15(ppm)	205(ppm)	75(ppm)	12(ppm)	1.2
2	I	61.8	18.7	4.3	1.2	3.0	8.05	0.61	1.25	0.61	26.5
	II	68.3	20.7	4.4	1.4	3.3	27(ppm)	926(ppm)	56(ppm)	16.2(ppm)	0.7
3	I	49.8	27.2	7.05	0.81	0.48	10.4	1.8	1.62	0.42	19.2
	II	57.7	31.8	8.2	0.92	0.55	89(ppm)	105(ppm)	39(ppm)	19.2(ppm)	0.97

* I 代表净化前气体组分含量, II 代表净化后气体组分含量

含CO的工业气体和由管[37]送入再生回收气体的混合气 $9.0\text{m}^3/\text{hr}$ ，其组成为(体积百分数): $\text{CO}=25.5\%$ ， $\text{CH}_3\text{ONO}=15.2\%$ ， $\text{NO}=2.5\%$ ， $\text{CH}_4=1.9\%$ ， $\text{Ar}=3.5\%$ ， $\text{CH}_3\text{OH}=0.5\%$ ， $\text{N}_2=47.6\%$ ，反应温度在 $130^\circ\text{C}\pm 10^\circ\text{C}$ ，催化反应合成草酸酯，反应后气体由管[24]进入冷凝吸收塔[3]，塔上部由[26]送入6升/小时甲醇，自上而下吸收草酸酯等产物，塔上部温度 18°C ，下部温度 24°C ，冷凝的液体由[25]排出，得到 $4.6\text{kg}/\text{hr}$ 液体，经色谱分析其组成(重量百分数)为： $(\text{CH}_3\text{OCO})_2=58.5\%$ ， $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}=1.02\%$ ， $\text{HCOOCH}_3=0.48\%$ ， $\text{CH}_3\text{OH}=40\%$ 。反应尾气由管[27]送入再生塔[4]，使其中NO气体与由[28]送入的 $0.62\text{m}^3/\text{hr}$ 的普氧和由[29]送入的含52%的甲醇溶液 $1.2\text{m}^3/\text{hr}$ 接触反应并生成 CH_3ONO 。再生塔[4]的温度为 0°C ，未反应的甲醇水溶液及副产的水由[30]排出并循环使用，经再生后的气体由管[31]进入气液分离塔[5]，温度为 -5°C ，进行气液分离，分离后的液体经管[32]排放(主要是醇水溶液)，分离后的气体(主要是 CH_3ONO 并含 N_2 、 CH_4 、 Ar 及 CO 、 NO 等，下同)85%由管[33]经[37]送回合成塔循环使用，另15%的气体经[34]送入压缩冷凝塔[6]，冷凝温度为 -15°C ，压力为 3.0mPa ，使其中的 CH_3ONO 完全液化，由管[36]排出，汽化后经管[37]送回合成塔循环使用，其他不凝气体由[35]管排出，处理后放空。本实施例测得 CH_3ONO 转化率为75.1%，草酸二甲酯的时空得率为 $840\text{克}(\text{CH}_3\text{OCO})_2/\text{升}\cdot\text{小时}$ ，选择性为97.5%。

实施例 5：

在和实施例 4 相同的反应器[2]内，由[23]通入净化后的富

含CO的气体和由[37]送入的再生回收循环气体的混合气 $12.0\text{m}^3/\text{hr}$ ，其组成为(体积百分数): $\text{CO}=26.5\%$ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}=15.8\%$ ， $\text{NO}=3.1\%$ ， $\text{CO}_2=2.3\%$ ， $\text{CH}_4=1.4\%$ ， $\text{Ar}=2.8\%$ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.47\%$ ， $\text{N}_2=47.8\%$ ，反应温度控制在 $120^\circ\text{C}\pm 10^\circ\text{C}$ ，进行催化合成草酸二乙酯。反应后气体经[24]管送入冷凝分离塔[3]，冷凝温度为 15°C ，冷凝液体经管[25]排出，每小时得 4.28kg ，经色谱分析其组成为(重量百分数): $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2=92.5\%$ ， $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO}=3.72\%$ ， $\text{HCOOC}_2\text{H}_5=1.05\%$ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=2.65\%$ 。反应尾气经[27]进入再生塔[4]，与由[28]送入 $0.83\text{m}^3/\text{hr}$ 的普氧及由[29]送入的含 65.2% 的乙醇溶液接触反应，再生塔的温度为 20°C 左右，使NO气体再生成 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ ，再生气体由[31]管送入气液分离塔[5]，塔温为 $15\pm 1^\circ\text{C}$ 。气液分离后，液体由管[32]排出，气体(包括再生的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ 和CO、N₂等)约 87% 经[33]和[37]送回合成塔循环使用，另 13% 左右再生气体经[34]送入压缩冷凝塔[6]，冷凝温度为 -10°C ，压力为 2.5mPa ，使 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ 气体完全冷凝成液体，经[36]放出汽化后由[37]送回合成塔循环使用。塔[6]的不凝气体(主要是N₂和少量的CH₄、Ar、CO等)由管道[35]排出处理后放空。本实施例草酸二乙酯的时空收率为 $1237\text{克/升}\cdot\text{小时}$ ，选择性为 92.5% ，亚硝酸乙酯的转化率为 69.5% 。

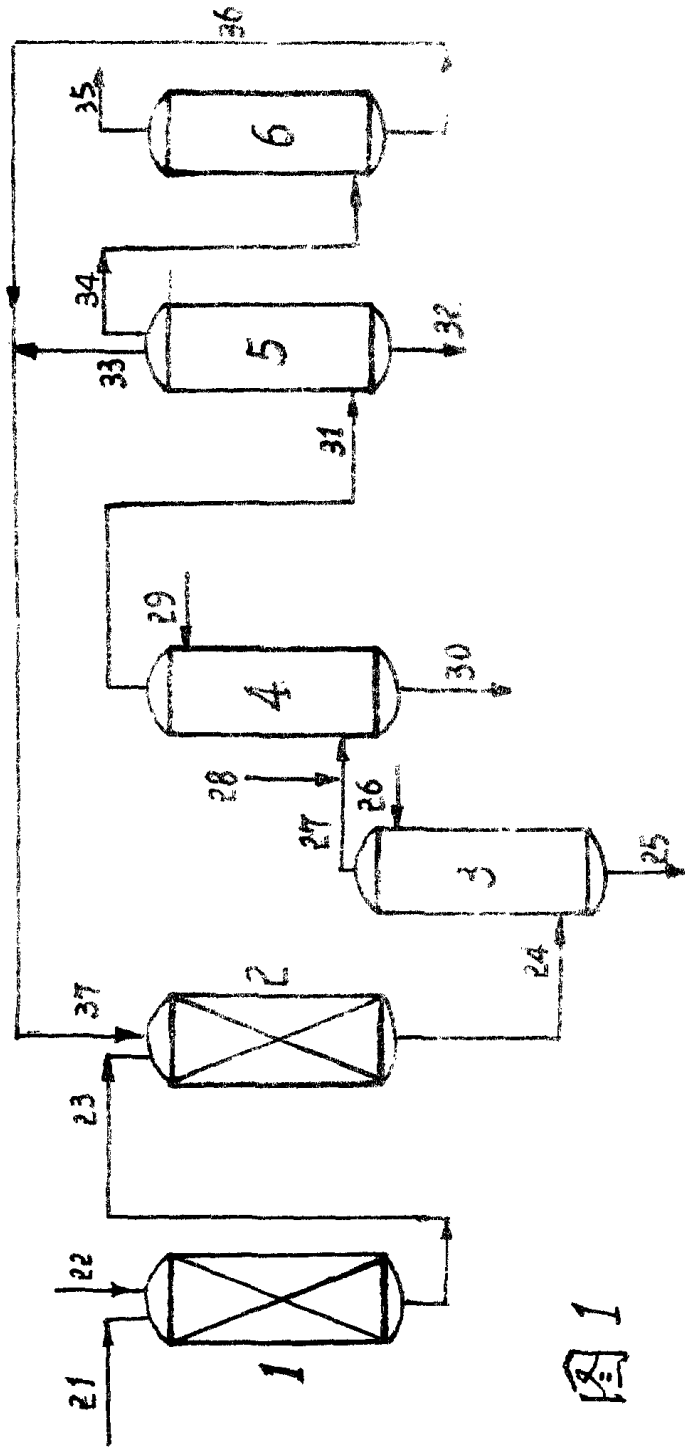


图 1