



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102008922 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 13

(21) 申请号 201010285375. 9

(22) 申请日 2010. 09. 14

(71) 申请人 中北大学

地址 030051 山西省太原市学院路 3 号

(72) 发明人 刘有智 焦纬洲 申红艳 祁贵生

袁志国

(74) 专利代理机构 山西太原科卫专利事务所

14100

代理人 任林芳

(51) Int. Cl.

B01J 8/10(2006. 01)

C07C 203/00(2006. 01)

C07C 201/04(2006. 01)

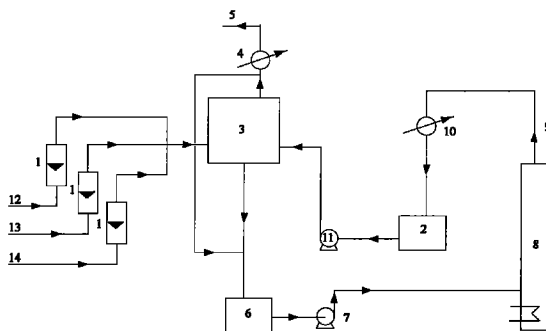
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的工艺方法及装置

(57) 摘要

本发明属于草酸二甲酯生产的技术领域,具体涉及一种草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的工艺方法及装置,提高了再生过程中一氧化氮的利用率并减少甲醇的使用量。装置包括旋转填料床;其气体进口分别接氮气、氧气以及一氧化氮的来源,液体进口与甲醇储槽连接,液体出口与醇水混合物储槽的进口相连,气体出口连接冷凝器 I。工艺方法的步骤如下,开启旋转填料床,将一氧化氮、氮气和氧气和无水甲醇在旋转填料床中进行接触反应,生成气相和液相;气相排出后进行冷凝,液相流入醇水混合物储槽。本发明的有益效果:工艺反应效率高、NO 全部实现高效利用、装置结构紧凑、体积小、投资少。设备,结构简单,易操作、能耗小、流程简单、开停车方便等优点。



1. 一种用于草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的装置，其特征在于包括旋转填料床(3)；旋转填料床(3)的气体进口分别连接相互独立的氮气、氧气以及一氧化氮的来源管路，液体进口(3.5)与甲醇储槽(2)连接，液体出口(3.2)与醇水混合物储槽(6)的进口相连，醇水混合物储槽(6)的出口连接精馏塔(8)的进口，精馏塔的气体出口(9)经过冷凝器II(10)连接甲醇储槽(2)，旋转填料床(3)的气体出口连接冷凝器I(4)。

2. 根据权利要求1所述的用于草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的装置，其特征在于旋转填料床的气体进口设置三个，包括氮气进口(3.7)、氧气进口(3.9)和一氧化氮进口(3.8)，氧气进口(3.9)和一氧化氮进口(3.8)相向设置，氮气进口(3.7)设置于氧气进口(3.9)和一氧化氮进口(3.8)之间、并且方向垂直于氧气进口(3.9)和一氧化氮进口(3.8)的方向。

3. 根据权利要求1或2所述的用于草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的装置，其特征在于旋转填料床的液体进口(3.5)和气体出口(3.6)为管状，气体出口(3.6)套于液体进口(3.5)之外。

4. 根据权利要求3所述的用于草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的装置，其特征在于旋转填料床(3)设置三个气体进口的部位为锥形。

5. 一种草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的工艺方法，在如权利要求1或2所述的用于草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的装置中完成，其特征在于步骤如下：开启旋转填料床(3)，调节转速，将一氧化氮(14)、氮气(13)和氧气(12)分别引入旋转填料床的气体进口，一氧化氮(14)和氧气(12)相向引入，将无水甲醇引入旋转填料床的液体进口(3.5)，一氧化氮、氮气和氧气混合后进入填料层(3.3)与无水甲醇在旋转填料床中进行接触反应，生成气相和液相；气相组分包括亚硝酸甲酯、甲醇和氮气，从旋转填料床的气体出口排出后进行冷凝，冷凝后液相的甲醇和水的混合物进入醇水混合物储槽(6)，气相的含氮气的亚硝酸甲酯气体(5)进入前一工序进行循环使用；液相组分包括甲醇和水，从旋转填料床的液体出口(3.2)流入醇水混合物储槽(6)，然后进入精馏塔(8)，进行醇水分离，分离提纯后的甲醇由精馏塔的气体出口(9)排出，经冷凝后成为液体，进入甲醇储槽(2)，进行循环使用。

6. 一种草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的工艺方法，在如权利要求4所述的用于草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的装置中完成，其特征在于步骤如下：开启旋转填料床(3)，调节转速，将一氧化氮(14)、氮气(13)和氧气(12)分别引入旋转填料床的气体进口，一氧化氮(14)和氧气(12)相向引入，将无水甲醇引入旋转填料床的液体进口(3.5)，一氧化氮、氮气和氧气混合后进入填料层(3.3)与无水甲醇在旋转填料床中进行接触反应，生成气相和液相；气相组分包括亚硝酸甲酯、甲醇和氮气，从旋转填料床的气体出口排出后进行冷凝，冷凝后液相的甲醇和水的混合物进入醇水混合物储槽(6)，气相的含氮气的亚硝酸甲酯气体(5)进入前一工序进行循环使用；液相组分包括甲醇和水，从旋转填料床的液体出口(3.2)流入醇水混合物储槽(6)，然后进入精馏塔(8)，进行醇水分离，分离提纯后的甲醇由精馏塔的气体出口(9)排出，经冷凝后成为液体，进入甲醇储槽(2)，进行循环使用。

7. 根据权利要求6所述的草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的工艺方法，其特征在于一氧化氮、氮气和氧气的体积比例为4~6：2.5~5：1~1.5。

8. 根据权利要求 6 所述的草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的工艺方法，其特征在进入旋转填料床中甲醇和一氧化氮的摩尔比为 1.2 ~ 1.8。

9. 根据权利要求 6 所述的草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的工艺方法，其特征在旋转填料床的转子转速为 200-2800r/min，旋转填料床内气液反应温度为 30-40℃。

10. 根据权利要求 6 所述的草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的工艺方法，其特征在精馏塔中温度为 70 ~ 80℃。

## 草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的工艺方法及装置

### 技术领域

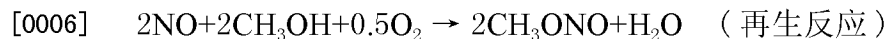
[0001] 本发明属于草酸二甲酯生产的技术领域，具体涉及一种草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的工艺方法及装置，特别是一氧化氮的循环利用。

### 背景技术

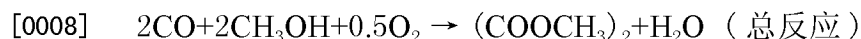
[0002] 草酸二甲酯是重要的有机化工原料及中间体，大量应用于精细化工制备各种染料、医药、农药等工业中，而且还是重要的溶剂和萃取剂等。草酸二甲酯水解制得草酸可制取高附加值的专用化学品用于电子信息及国防原子能工业，氨化可得草酸胺等有机化工产品，由草酸二甲酯加氢制乙二醇，乙二醇也是重要的化工原料，大量用于合成纤维、不饱和聚酯树脂和塑料薄膜的生产上，此外用于制造精细化工的粘合剂、溶剂、增塑剂等前景十分广阔，我国是乙二醇消费大国，预计 2010 年我国乙二醇产量将达到 420 万吨，而届时的需求量将达到 720 万吨，产量远远不能满足国内的需求，需要大量进口，乙二醇在我国具有很好的发展前景。

[0003] 目前传统草酸二甲酯的生产路线是利用草酸与甲醇发生酯化反应来制备，该生产工艺存在成本高，能耗大，污染严重等缺点，与国际先进水平有一定差距。国外草酸生产路线也不断更新，上世纪七十年代主要以石油化工为基础，进行了原料路线的改进，如法国罗纳-普朗克公司用丙烯氧化法合成草酸，以丙烯计草酸收率可达 90% 以上。进入上世纪八十年代由于石油能源曾出现危机，国际上又开展了以煤代替石油的“一碳化工”新原料路线。其中一氧化碳气相偶联催化制草酸二甲酯，是目前国际上“C1 化工”新工艺研究的热点，也是我国“十一五”规划重点立项的非石油路线可持续发展的重要课题之一，一氧化碳原料来源广泛而价廉，可从煤或天然气制取，特别对于我国富煤贫油少气的能源结构来讲，用一氧化碳来制草酸二甲酯是最经济合理的路线，开辟了利用煤炭资源合成乙二醇的一条新途径。

[0004] 一氧化碳气相催化偶联制备草酸二甲酯的反应过程分两步进行：



[0007] \_\_\_\_\_

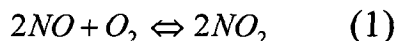


[0009] 在再生反应中，NO、O<sub>2</sub> 和甲醇首先反应形成亚硝酸甲酯，该反应无需催化剂，反应速度快，然后 CO 和亚硝酸甲酯在催化剂作用下进行羰基化反应，形成草酸二甲酯和 NO，NO 循环到再生反应中实现循环使用。

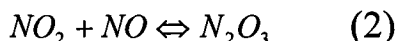
[0010] 此工艺过程，从工艺和经济上考虑必须将偶联反应所产生的副产物 NO 加以循环利用，因此 NO 再生亚硝酸甲酯的反应也引起了极大的关注。事实上 CO 催化偶联过程能否顺利进行，主要取决于再生反应匹配的程度，只有当催化偶联和再生两个反应速率相匹配时，才能达到偶联-再生循环形成无污染的自封闭系统。此步是整个工艺过程达到的关键。

[0011] 随着科技工作者对草酸二甲酯研究的深入，NO 的循环利用已成为草酸二甲酯合成装置顺利运转的关键，该问题涉及到亚硝酸甲酯的再生反应及与偶联反应速率的匹配问题，分析 NO 的循环利用问题，首先从亚硝酸甲酯的再生反应可能涉及到的系列反应着手：

[0012]



[0013]



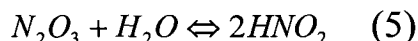
[0014]



[0015]



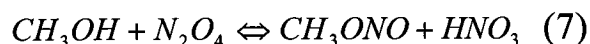
[0016]



[0017]



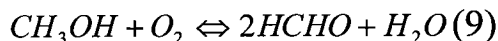
[0018]



[0019]



[0020]



[0021]



[0022] 由上述反应可见，过程相当复杂，有联串反应，有平行反应，除生产亚硝酸甲酯生成外，还形成了副产物硝酸和甲醛。亚硝酸甲酯的再生为四个反应(1)-(4)，这四个反应的总和即可得到亚硝酸甲酯的再生反应。

[0023] 一方面，从反应(5)-(10)可看出，反应中可能产生副产物硝酸和甲醛，对整个体系不利，所以反应中应尽量避免  $N_2O_4$  的生成，因此 NO 和  $O_2$  不能在反应前混合，但如果在传统塔设备中进行反应，由于流体在塔中的停留时间较长，且流体在塔中分布不均，就可能导致  $N_2O_4$  的生成，因此需要寻求混合均匀且停留时间短的高效率反应器势在必行。同时偶连反应中 NO 对偶联反应速率有抑制作用，这一点又要求 NO 在合成气中的含量尽可能低，所以 NO 对  $NO_2$  的比例应该尽量高，而亚硝酸甲酯再生反应中 NO 与  $O_2$  的化学计量比为 4 : 1，所以要求 NO 与  $O_2$  的化学计量比要小于 4 : 1；另一方面，偶联反应需在还原气氛中进行，通入再生塔中的氧气须在再生塔内全部反应，否则随原料气进入偶联反应器将使催化剂氧化失去活性。所以选择 NO 与  $O_2$  的化学计量比要大于 4 : 1，使再生塔的出口气体中氧气含量接近零，因此，NO 与  $O_2$  的化学计量比对于 NO 的有效循环利用显得尤为重要。

[0024] 另外，据反应(6)，再生塔中压力越高， $N_2O_4$  生成越多，为了减少产物硝酸和

甲醛，再生塔中压力越低越好，为此通常采用常压进行反应。为了提高NO的利用率，就要从上述反应的机理来分析：二氧化氮转化为四氧化氮的速度随着温度的降低而增加，因此为了防止四氧化氮的生成，温度不能太低；再生反应生成的水会使再生塔中甲醇溶液的浓度变小，当甲醇质量含量低于70%时会使副反应加剧，亚硝酸甲酯的生成速率降低；同时甲醇水溶液还需要用精馏塔精制，即使甲醇能被全部回收利用，这段工序消耗的能量也不容小视。因此，如果能将甲醇加入量降低到化学剂量比左右，将使这一系列问题得到有效地缓解，使此过程成为真正的原子经济性反应过程。当 $n(\text{甲醇})/n(\text{NO})$ 摩尔比为0.8-2.2时，亚硝酸甲酯选择性先逐渐升高，当摩尔比到1.5时达到最高点，然后逐渐下降，说明适量的甲醇有利于抑制副反应，促进亚硝酸甲酯的生成。考虑过多的甲醇除了会增大下游分离工序的负荷，还增加了上有甲醇气化室的热负荷，合适的 $n(\text{甲醇})/n(\text{NO})$ 摩尔比应该在1.5-2，比例接近化学计量比。氮气在系统中作为稀释气和保护气，其含量对反应的进行和反应热的移除具有重要的影响。整体来说，氮气浓度对亚硝酸二甲酯的选择性影响不明显，综合考虑反应器的加入量，选择氮气浓度为10-30%之间。

[0025] 综上所述，草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生反应的反应设备及工艺条件需要满足的要求：流体在再生设备中停留时间短，满足NO与O<sub>2</sub>的均匀混合、快速反应、反应效率高，提高了NO的利用率，阻止了副反应的发生。控制温度、以及反应物之间的比例，有效防止N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的生成，同时高效反应器避免了使用大量的甲醇，降低了精馏负荷，同时减少了副反应的发生。

[0026] 而目前发生上述再生反应通常在鼓泡塔和填料塔中进行，使用这些设备存在下述的问题：由于流体在这些设备中停留时间长且混合不均，造成N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、硝酸和甲醛等副产物的生成，致使NO的利用率较低，从而使得系统需要在偶联反应中补加一定量的NO，直接影响到偶联和再生反应中物料之间的配比关系，且传统塔设备中传质和反应效率低，使得需要大量甲醇，致使出现副反应增加和精馏负荷大等问题。

[0027] 本发明的目的是克服目前生产草酸二甲酯的弊端，提出了再生过程中提高NO的利用率。

## 发明内容

[0028] 本发明为了提高草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生过程中一氧化氮的利用率和减少甲醇的使用量。

[0029] 本发明采用如下的技术方案实现：

[0030] 用于草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的装置，其特征在于包括旋转填料床；旋转填料床的气体进口分别连接相互独立的氮气、氧气以及一氧化氮的来源管路，液体进口与甲醇储槽连接，液体出口与醇水混合物储槽的进口相连，醇水混合物储槽的出口连接精馏塔的进口，精馏塔的气体出口经过冷凝器II连接甲醇储槽，旋转填料床的气体出口连接冷凝器I。

[0031] 旋转填料床的气体进口设置三个，包括氮气进口、氧气进口和一氧化氮进口，氧气进口和一氧化氮进口相向设置，氮气进口设置于氧气进口和一氧化氮进口之间、并且方向垂直于氧气进口和一氧化氮进口的方向。旋转填料床的液体进口和气体出口为管

状，气体出口套于液体进口之外。旋转填料床设置三个气体进口的部位为锥形。

[0032] 草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的工艺方法，在上述的用于草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的装置中完成，其步骤如下，开启旋转填料床，调节转速，将一氧化氮、氮气和氧气分别引入旋转填料床的气体进口，一氧化氮和氧气相向引入，将无水甲醇引入旋转填料床的液体进口，一氧化氮、氮气和氧气混合后进入填料层与无水甲醇在旋转填料床中进行接触反应，生成气相和液相；气相组分包括亚硝酸甲酯、甲醇和氮气，从旋转填料床的气体出口排出后进行冷凝，冷凝后液相的甲醇和水的混合物进入醇水混合物储槽，气相的含氮气的亚硝酸甲酯气体进入前一工序进行循环使用；液相组分包括甲醇和水，从旋转填料床的液体出口流入醇水混合物储槽，然后进入精馏塔，进行醇水分离，分离提纯后的甲醇由精馏塔的气体出口排出，经冷凝后成为液体，进入甲醇储槽，进行循环使用。一氧化氮、氮气和氧气的体积比例为 4~6 : 2.5~5 : 1~1.5。旋转填料床中甲醇和一氧化氮的摩尔比为 1.2~1.8。旋转填料床的转子转速为 200-2800r/min，旋转填料床内气液反应温度为 30-40℃。精馏塔中温度为 70~80℃。

[0033] 传统再生系统中 NO 循环利用率不高的主要根源在于 NO 由于在停留时间长，使得 NO 氧化为 NO<sub>2</sub>，致使 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的生成，导致参与了部分副反应致使反应生成硝酸和甲醛，对整个反应系统不利，导致 NO 利用率低，最终涉及到亚硝酸甲酯的再生反应及与偶联反应速率的匹配问题。本发明通过理论分析，利用旋转填料床停留时间短和传质效率高的特性，抑制 NO 副反应的发生，NO 与氧气生成 NO<sub>2</sub>，就立即与 NO 生成了 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，随之与甲醇生成了亚硝酸甲酯，通过合理设计气体组分、体系温度和压力，使其 NO 充分反应，气体出口的 NO 和 O<sub>2</sub> 的浓度近于零，从而达到 NO 的高效循环利用。与鼓泡塔和精馏塔反应器相比，在达到同等反应结果的前提下，大大降低了甲醇的加入量。

[0034] 本发明具有如下有益效果：所述的工艺将旋转填料床进气口进行改进，使得一氧化氮和氧气在旋转填料床进气口完成初始均匀分布，提高了其混合效果，并将此旋转填料床作为反应装置，结合旋转填料床的特点和该再生反应的特点，将 NO 实现高效利用，使最终气相组分中的氧气和 NO 的浓度几乎为零，从而实现了 NO 的高效循环利用。且该工艺具有反应效率高、NO 全部实现高效利用、装置结构紧凑、体积小、投资少等优点。

[0035] 所述的设备，结构简单，易操作，与现有技术相比，NO 利用率高、有效解决了 NO 再生亚硝酸甲酯（简称甲酯）的反应、能耗小、流程简单、开停车方便等优点。

#### 附图说明

[0036] 图 1 亚硝酸甲酯再生工艺流程图。

[0037] 图 2 为旋转填料床的结构示意图。

[0038] 图中：1- 转子流量计，2- 甲醇储槽，3- 旋转填料床，4- 冷凝器 I，5- 含氮气的亚硝酸甲酯气体，6- 醇水混合物储槽，7- 液泵 I，8- 精馏塔，9- 精馏塔的气体出口，10- 冷凝器 II，11- 液泵 II，12- 氧气，13- 氮气，14- 一氧化氮；

[0039] 3.1- 电机，3.2- 液体出口，3.3- 填料层，3.4- 液体分布器，3.5- 液体进口，3.6- 气体出口，3.7- 氮气进口，3.8- 一氧化氮进口，3.9- 氧气进口，3.10- 外壳。

## 具体实施方式

[0040] 一种用于草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的装置，其特征在于包括旋转填料床 3；旋转填料床 3 的通用结构包括外壳 3.10 以及外壳 3.10 内的环形填料层 3.3，外壳 3.10 上设置气体进口、液体进口 3.5、气体出口 3.6、液体出口 3.2，填料层连接转子，环形填料层的中空处设置与液体进口 3.5 连接的液体分布器 3.4。本发明旋转填料床 3 的气体进口分别连接相互独立的氮气 13、氧气 12 以及一氧化氮 14 的来源管路，旋转填料床设置三个气体进口的部位为锥形。气体进口设置三个，包括氮气进口 3.7、氧气进口 3.9 和一氧化氮进口 3.8 分别与各自的气体来源管路连接，氧气进口 3.9 和一氧化氮进口 3.8 相向设置，氮气进口 3.7 设置于氧气进口 3.9 和一氧化氮进口 3.8 之间、并且方向垂直于氧气进口和一氧化氮进口的方向，同时氧气和一氧化氮两股气体进行对撞进入旋转填料床气体进口，完成氧气和一氧化氮的初始均匀分布，而氮气与这两股气体呈 90 度角度进入旋转填料床。旋转填料床的液体进口 3.5 通过液泵 II 11 与甲醇储槽 2 连接，液体出口 3.2 与醇水混合物储槽 6 的进口相连，醇水混合物储槽 6 的出口通过液泵 I 7 连接精馏塔 8 的进口，精馏塔的气体出口 9 经过冷凝器 II 10 连接甲醇储槽 2，旋转填料床 3 的气体出口连接冷凝器 I 4。旋转填料床的液体进口 3.5 和气体出口 3.6 为管状，气体出口 3.6 套于液体进口 3.5 之外。

[0041] 草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的工艺方法，在上述的用于草酸二甲酯生产过程中亚硝酸甲酯再生的装置中完成，其步骤如下：开启旋转填料床 3，调节转子转速，经转子流量计 1 计量的一氧化氮 14、氮气 13 和氧气 12 分别引入旋转填料床的气体进口 3.8、3.7 和 3.9，一氧化氮和氧气相向引入进行撞击完成初始均匀混合，三股气体在锥形口内混合，将无水甲醇引入旋转填料床的进液口，一氧化氮、氮气和氧气混合后进入填料层与无水甲醇在旋转填料床 3 中进行接触反应，生成气相和液相；气相组分包括亚硝酸甲酯、甲醇和氮气，从旋转填料床 3 的气体出口排出后经过冷凝器 I 4 进行冷凝，冷凝后液相的甲醇和水的混合物进入醇水混合物储槽 6，气相的含氮气的亚硝酸甲酯气体 5 进入前一工序进行循环使用（前一工序是亚硝酸甲酯与 CO 反应生成草酸二甲酯和 NO）；液相组分包括甲醇和水，从旋转填料床的液体出口流入醇水混合物储槽 6，然后在液泵 I 7 的作用下进入精馏塔 8，进行醇水分离，分离提纯后的甲醇由精馏塔气体出口排出，经冷凝器 II 10 冷凝后成为液体，进入甲醇储槽 2，进行循环使用。一氧化氮、氮气和氧气的体积比例为 4 ~ 6 : 2.5 ~ 5 : 1 ~ 1.5。进入旋转填料床中甲醇和一氧化氮的摩尔比为 1.2 ~ 1.8。旋转填料床转子转速为 200-2800r/min，旋转填料床内气液反应温度为 30-40℃。在精馏塔中温度为 70 ~ 80℃，经过精馏塔并冷凝后的甲醇质量浓度大于 90%。

[0042] 实施例 1：

[0043] 处理某化工厂的亚硝酸甲酯再生过程：一氧化氮、氮气和氧气混合气体气量为 50000m<sup>3</sup>/h，各组份的摩尔分数比为 4 : 5 : 1，进入旋转填料床中甲醇 : NO 的摩尔比为 1.2，旋转填料床的转速为 200r/min，填料为不锈钢丝网填料，气液在旋转填料床中的温度为 30℃，精馏塔的温度为 80℃，精馏后甲醇浓度为 94%，气液在旋转填料床中反应后，气体出口 NO 摩尔分数为 0.0011，亚硝酸甲酯的选择性为 99.2%。



[0044] 实施例 2：

[0045] 处理某化工厂的亚硝酸甲酯再生过程：一氧化氮、氮气和氧气混合气体气量为  $50000\text{m}^3/\text{h}$ ，各组份的摩尔分数比为 6 : 2.5 : 1.5，进入旋转填料床中甲醇：NO 的摩尔比为 1.8，旋转填料床的转速为 2800r/min，填料为塑料丝网填料，气液在旋转填料床中的温度为  $40^\circ\text{C}$ ，精馏塔的温度为  $70^\circ\text{C}$ ，精馏后甲醇浓度为 91%，气液在旋转填料床中反应后，气体出口 NO 摩尔分数为 0.0008，亚硝酸甲酯的选择性为 99.9%。

[0046] 实施例 3：

[0047] 处理某化工厂的亚硝酸甲酯再生过程：一氧化氮、氮气和氧气混合气体气量为  $50000\text{m}^3/\text{h}$ ，各组份的摩尔分数比为 5 : 3.77 : 1.23，进入旋转填料床中甲醇：NO 的摩尔比为 1.3，旋转填料床的转速为 1800r/min，填料为不锈钢丝网填料，气液在旋转填料床中的温度为  $35^\circ\text{C}$ ，精馏塔的温度为  $75^\circ\text{C}$ ，精馏后甲醇浓度为 93%，气液在旋转填料床中反应后，气体出口 NO 摩尔分数为 0.00025，亚硝酸甲酯的选择性为 99.5%。

[0048] 上述实施例中保持氧气量相对不足，NO 和甲醇均过量，因此以亚硝酸甲酯的选择性为指标，其收率表示为：亚硝酸甲酯的选择性 = 单位时间生成亚硝酸甲酯消耗的氧气物质的量  $\times 100\%$  / 单位时间反应掉的氧气物质的量。

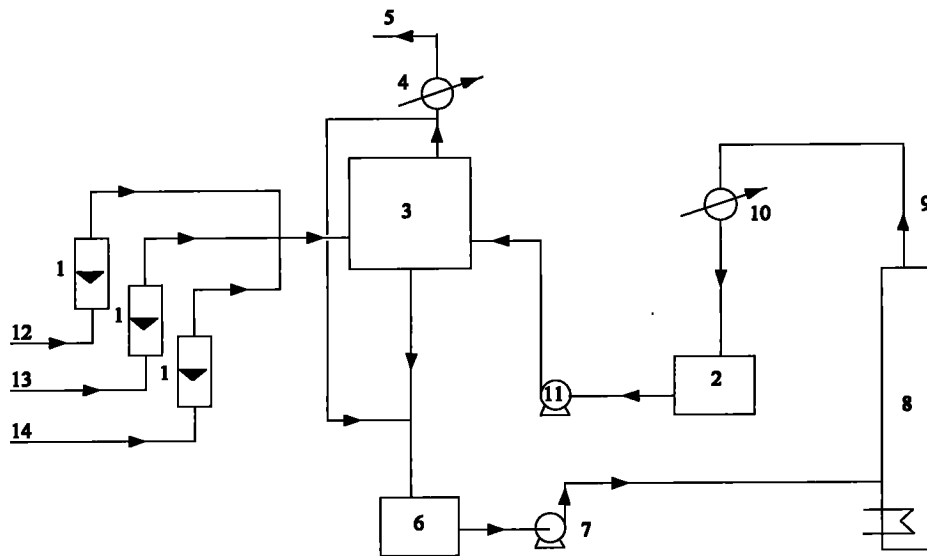


图 1

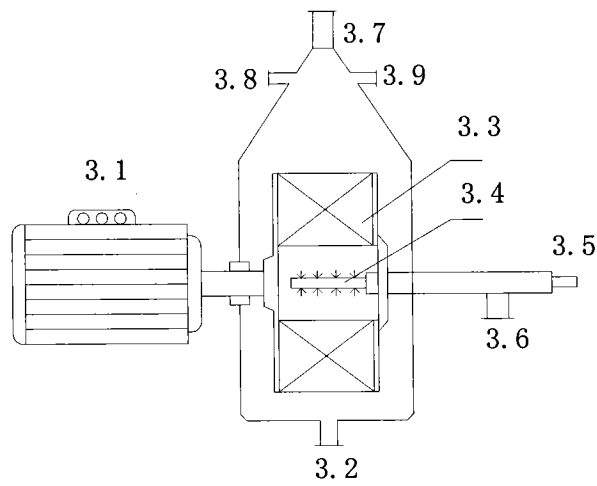


图 2