



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102219682 A

(43) 申请公布日 2011.10.19

(21) 申请号 201010147053.8

(22) 申请日 2010.04.15

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石油  
油化工研究院

(72) 发明人 刘俊涛 王万民 张惠明

(74) 专利代理机构 上海东方易知识产权事务所  
31121

代理人 沈原

(51) Int. Cl.

C07C 69/36 (2006.01)

C07C 67/36 (2006.01)

B01J 29/44 (2006.01)

B01J 23/44 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

C0 偶联制备草酸酯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种 C0 偶联制备草酸酯的方法,主要解决以往技术中存在目的产物选择性低的技术问题。本发明通过采用以含有亚硝酸酯和 C0 的混合气体为原料,在反应温度为 100 ~ 180℃,体积空速为 500 ~ 10000 小时<sup>-1</sup>,反应压力为 -0.08 ~ 1.5MPa 的条件下,原料通过装有惰性填料和含钨催化剂的混合床反应器与催化剂接触,原料中亚硝酸酯和 C0 反应生成草酸酯,其中,以载体重量百分数计,含钨催化剂的金属钨或其氧化物含量为 0.05 ~ 1.5%;惰性填料和含钨催化剂的混装比例为 0.1 ~ 5 : 1 的技术方案,较好地解决了该问题,可用于增产草酸酯的工业生产中。

1. 一种 CO 偶联制备草酸酯的方法,以含有亚硝酸酯和 CO 的混合气体为原料,在反应温度为 100 ~ 180℃,体积空速为 500 ~ 10000 小时<sup>-1</sup>,反应压力为 -0.08 ~ 1.5MPa 的条件下,原料通过装有惰性填料和含钨催化剂的混合床反应器与催化剂接触,原料中亚硝酸酯和 CO 反应生成草酸酯,其中,以载体重量百分数计,含钨催化剂的金属钨或其氧化物含量为 0.05 ~ 1.5%;惰性填料和含钨催化剂的混装比例为 0.1 ~ 5 : 1。

2. 根据权利要求 1 所述 CO 偶联制备草酸酯的方法,其特征在于含钨催化剂以氧化硅、氧化铝或分子筛中的至少一种为载体,以载体重量百分数计,含钨催化剂中金属钨或其氧化物含量为 0.05 ~ 1.0%,惰性填料选自惰性氧化铝、瓷球或不锈钢填料。

3. 根据权利要求 2 所述 CO 偶联制备草酸酯的方法,其特征在于含钨催化剂的载体均选自氧化铝;以载体重量百分数计,含钨催化剂中金属钨或其氧化物含量为 0.05 ~ 0.8%,惰性填料选自惰性氧化铝或瓷球。

4. 根据权利要求 1 所述 CO 偶联制备草酸酯的方法,其特征在于混合床反应器反应温度为 110 ~ 160℃,体积空速为 1000 ~ 6000 小时<sup>-1</sup>,反应压力为 -0.02 ~ 1.0MPa。

5. 根据权利要求 4 所述 CO 偶联制备草酸酯的方法,其特征在于混合床反应器反应温度为 110 ~ 150℃,体积空速为 1500 ~ 6000 小时<sup>-1</sup>,反应压力为 -0.01 ~ 0.8MPa。

6. 根据权利要求 1 所述 CO 偶联制备草酸酯的方法,其特征在于含有亚硝酸酯和 CO 的混合气体原料中,CO 与亚硝酸酯的摩尔比为 0.5 ~ 5 : 1。

7. 根据权利要求 6 所述 CO 偶联制备草酸酯的方法,其特征在于含有亚硝酸酯和 CO 的混合气体原料中,CO 与亚硝酸酯的摩尔比为 0.8 ~ 2 : 1。

8. 根据权利要求 1 所述 CO 偶联制备草酸酯的方法,其特征在于惰性填料和含钨催化剂的混装比例为 0.2 ~ 3 : 1。

9. 根据权利要求 1 所述 CO 偶联制备草酸酯的方法,其特征在于亚硝酸酯选自亚硝酸甲酯或亚硝酸乙酯或其混合物。

## CO 偶联制备草酸酯的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种 CO 偶联制备草酸酯的方法,特别是关于 CO 与亚硝酸甲酯或亚硝酸乙酯偶联制备草酸二甲酯或草酸二乙酯的方法。

### 背景技术

[0002] 草酸酯是重要的有机化工原料,大量用于精细化工生产各种染料、医药、重要的溶剂,萃取剂以及各种中间体。进入 21 世纪,草酸酯作为可降解的环保型工程塑料单体而受到国际广泛重视。此外,草酸酯常压水解可得草酸,常压氨解可得优质缓效化肥草酰氨。草酸酯还可以用作溶剂,生产医药和染料中间体等,例如与脂肪酸酯、环己乙酰苯、胺基醇以及许多杂环化合物进行各种缩合反应。它还可以合成在医药上用作激素的胸酰碱。此外,草酸酯低压加氢可制备十分重要的化工原料乙二醇,而目前乙二醇主要依靠石油路线来制备,成本较高,我国每年需大量进口乙二醇,2007 年进口量近 480 万吨。

[0003] 传统草酸酯的生产路线是利用草酸同醇发生酯化反应来制备的,生产工艺成本高,能耗大,污染严重,原料利用不合理。多年来,人们一直在寻找一条成本低、环境好的工艺路线。上世纪六十年代,美国联合石油公司 D. F. Fenton 发现,一氧化碳、醇和氧气可通过氧化羰基化反应直接合成草酸二烷基酯,自此日本宇部兴产公司和美国 ARCO 公司在这一领域相继开展了研究开发工作。

[0004] 对于一氧化碳氧化偶联法合成草酸酯从发展历程进行划分可分为液相法和气相法。其中,一氧化碳液相法合成草酸酯条件比较苛刻,反应在高压下进行,液相体系易腐蚀设备,且反应过程中催化剂易流失。CO 偶联制草酸酯的气相法最具优势,国外日本宇部兴产公司和意大利蒙特爱迪生公司于 1978 年相继开展了气相法研究。其中,宇部兴产公司开发的气相催化合成草酸酯工艺,反应压力 0.5MP,温度为 80℃~150℃。

[0005] 随着国际上一氧化碳氧化偶联法制备草酸酯工艺技术的研究开发,国内许多研究机构也对这一领域开展了研究工作。根据我国资源分布特点,以一氧化碳为原料制备有机含氧化合物,对于缓解石油产品的紧张状况、合理利用煤炭和天然气资源具有十分重要的战略意义。目前,由一氧化碳氧化偶联法合成草酸酯已成为国内一碳化学及有机化工领域中重要的研究课题,先后有多家研究机构和科研院校致力于该领域的催化剂研制、工艺开发和工程放大工作,并取得了较大进展。

[0006] 尽管上述众多研究机构,在技术上已经取得较大进步,但技术本身仍有待进一步完善和发展,尤其在如何提高反应选择性,提高催化剂的活性等方面均需进一步研究和突破。

[0007] 文献 CN200710060003.4 公开了一种 CO 偶联制备草酸二乙酯的方法,采用气相法,CO 在亚硝酸乙酯的参加下,在双金属负载型催化剂的催化下,偶联生成草酸二乙酯粗品,反应为自封闭循环过程,CO 气与来自再生反应器的亚硝酸乙酯经混合预热进入偶联反应器,反应后气体经冷凝分离,得到无色透明的草酸二乙酯凝液,含 NO 的不凝气进入再生反应器,在再生反应器内与乙醇、氧气反应生成亚硝酸乙酯再循环回偶联反应器连续使用,该发

明是在前期小试研究的基础上,以工业生产为背景进行的,完成了在工业操作条件下的模试和中试放大连续运转考核,偶联反应温度低,产品浓度提高,本方法更节能,无污染,效益高。但该技术 CO 的单程转化率在 20 ~ 60%,目的产物选择性在 96%左右,均有待进一步提高。

[0008] 文献 CN 95116136.9 公开了一种草酸酯合成用的催化剂,选用 Zr 作助剂,用浸渍法研制出新型的 Pd-Zr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。该催化剂用作一氧化碳与亚硝酸酯气相催化合成草酸酯反应是采用固定床反应装置。但该专利中所采用的催化剂其草酸酯的收率较低,且对原料气的杂质要求较高,产物草酸酯的选择性为 95%,亚硝酸酯的单程转化率最高为 64%,均有待进一步提高。

## 发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题是以往文献中存在的草酸酯选择性低的问题,提供一种新的 CO 偶联制备草酸酯的方法。该方法具有草酸酯选择性高的优点。

[0010] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种 CO 偶联制备草酸酯的方法,以含有亚硝酸酯和 CO 的混合气体为原料,在反应温度为 100 ~ 180℃,体积空速为 500 ~ 10000 小时<sup>-1</sup>,反应压力为 -0.08 ~ 1.5MPa 的条件下,原料通过装有惰性填料和含钼催化剂的混合床反应器与催化剂接触,原料中亚硝酸酯和 CO 反应生成草酸酯,其中,以载体重量百分数计,含钼催化剂的金属钼或其氧化物含量为 0.05 ~ 1.5%;惰性填料和含钼催化剂的混装比例为 0.1 ~ 5 : 1。

[0011] 上述技术方案中含钼催化剂以氧化硅、氧化铝或分子筛中的至少一种为载体,优选氧化铝为载体,以载体重量百分数计,含钼催化剂中金属钼或其氧化物含量优选范围为 0.05 ~ 1.0%,更优选范围为 0.05 ~ 0.8%,惰性填料优选自惰性氧化铝、瓷球或不锈钢填料,更优选自惰性氧化铝或瓷球。

[0012] 上述技术方案中混合床反应器反应条件优选范围为:反应温度为 110 ~ 160℃,体积空速为 1000 ~ 6000 小时<sup>-1</sup>,反应压力为 -0.02 ~ 1.0MPa;反应条件更优选范围为:反应温度 110 ~ 150℃,体积空速为 1500 ~ 6000 小时<sup>-1</sup>,反应压力为 -0.01 ~ 0.8MPa。含有亚硝酸酯和 CO 的混合气体原料中,CO 与亚硝酸甲酯的摩尔比为 0.5 ~ 5 : 1;CO 与亚硝酸甲酯的摩尔比的优选范围为 0.8 ~ 2 : 1。惰性填料和含钼催化剂的混装比例优选范围为 0.2 ~ 3 : 1,亚硝酸酯选自亚硝酸甲酯、亚硝酸乙酯或其混合物,优选自亚硝酸甲酯。

[0013] 研究表明,亚硝酸酯是热敏性物质,尤其在温度高于一定温度后,随温度继续升高,亚硝酸酯的分解会不断加剧,因此,对于 CO 偶联制草酸酯反应而言,控制反应热点温度,对于防止亚硝酸酯的分解,提高目的产物的选择性非常重要。

[0014] 众所周知,CO 偶联制草酸酯的反应为强放热反应,而动力学研究表明,CO 偶联制草酸酯的反应速率与催化剂的活性组分的分布密切相关,单位载体比表面的活性组分的分布越高,其反应速率越快,局部温升越高,因此,如何控制反应过程平稳,防止局部温升过高,进而避免亚硝酸酯的大量分解,是提高目的产物的选择性的技术关键。本发明中采用混合床反应器,在反应器中将惰性填料与催化剂混装,不仅可有效降低单位体积反应器床层中活性组分分布的浓度,有效避免局部反应速率过快,同时,惰性填料的引入也起到热载体的功能,可有效加速热量传递,分散热量,避免局部温升过高而导致 CO 和亚硝酸甲酯的反

应速率过快,即充分保障了原料的转化率,同时也起到有效提高目的产物选择性的目的。本发明中,混合床反应器中惰性填料与催化剂的混装方式可以以多种方式进行装填,可以在反应器入口段处惰性填料与催化剂混装比例大,然后沿催化剂床层逐步降低,也可以整个床层均匀混装等。

[0015] 采用本发明的技术方案,以含有亚硝酸酯和 CO 的混合气体为原料,在反应温度为 100 ~ 180℃,体积空速为 500 ~ 10000 小时<sup>-1</sup>,反应压力为 -0.08 ~ 1.5MPa 的条件下,原料通过装有惰性填料和含钯催化剂的混合床反应器与催化剂接触,原料中亚硝酸酯和 CO 反应生成草酸酯,其中,以载体重量百分数计,含钯催化剂的金属钯或其氧化物含量为 0.05 ~ 1.5%;惰性填料和含钯催化剂的混装比例为 0.1 ~ 5 : 1;原料中 CO 与亚硝酸甲酯的摩尔比为 0.5 ~ 5 : 1 的条件下,草酸酯的选择性最高可达到 99.8%,取得了较好的技术效果。

[0016] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述,但不仅限于本实施例。

### 具体实施方式

#### [0017] 【实施例 1】

[0018] 用  $\alpha$  氧化铝为载体,以载体重量为基准,用负载法制备,氧化钯含量为 0.05% 的钯催化剂,惰性填料选自氧化铝,惰性填料和含钯催化剂的混装比例是 1 : 1,催化剂在使用前经过温度 300℃ 用氢气还原 4 小时,以 CO 和亚硝酸甲酯为原料,其中,CO 与亚硝酸甲酯的摩尔比为 1.2 : 1,在反应温度 130℃,反应体积空速为 2000 小时<sup>-1</sup>,反应压力为 0.08MPa 的条件下,原料通过装有惰性填料和含钯催化剂的混合床反应器与催化剂接触,其反应结果为:CO 单程转化率 78.4%,草酸二甲酯的选择性为 99.2%。

#### [0019] 【实施例 2】

[0020] 用  $\alpha$  氧化铝为载体,以载体重量为基准,用负载法制备,氧化钯含量为 0.08% 的钯催化剂,惰性填料选自氧化铝,惰性填料和含钯催化剂的混装比例是 0.2 : 1,催化剂在使用前经过温度 300℃ 用氢气还原 4 小时,以 CO 和亚硝酸甲酯为原料,其中,CO 与亚硝酸甲酯的摩尔比为 1.5 : 1,在反应温度 110℃,反应体积空速为 800 小时<sup>-1</sup>,反应压力为 -0.05MPa 的条件下,原料通过装有惰性填料和含钯催化剂的混合床反应器与催化剂接触,进行反应,其反应结果为:CO 单程转化率 63.2%,草酸二甲酯的选择性为 99.7%。

#### [0021] 【实施例 3】

[0022] 用  $\alpha$  氧化铝为载体,以载体重量为基准,用负载法制备,氧化钯含量为 0.15% 的钯催化剂,惰性填料选自瓷球,惰性填料和含钯催化剂的混装比例是 0.5 : 1,催化剂在使用前经过温度 300℃ 用氢气还原 4 小时,以 CO 和亚硝酸甲酯为原料,其中,CO 与亚硝酸甲酯的摩尔比为 2 : 1,在反应温度 140℃,反应体积空速为 3000 小时<sup>-1</sup>,反应压力为 -0.02MPa 的条件下,原料通过装有惰性填料和含钯催化剂的混合床反应器与催化剂接触,进行反应,其反应结果为:CO 单程转化率 45.2%,草酸二甲酯的选择性为 99.1%。

#### [0023] 【实施例 4】

[0024] 用  $\alpha$  氧化铝为载体,以载体重量为基准,用负载法制备,氧化钯含量为 0.3% 的钯催化剂,惰性填料选自氧化铝,惰性填料和含钯催化剂的混装比例是 2 : 1,催化剂在使用前经过温度 300℃ 用氢气还原 4 小时,以 CO 和亚硝酸甲酯为原料,其中,CO 与亚硝酸甲酯的

摩尔比为 4 : 1, 在反应温度 160℃, 反应体积空速为 6000 小时<sup>-1</sup>, 反应压力为 0.02MPa 的条件下, 原料通过装有惰性填料和含钨催化剂的混合床反应器与催化剂接触, 进行反应, 其反应结果为 :CO 单程转化率 22.2%, 草酸二甲酯的选择性为 98.3%。

**[0025] 【实施例 5】**

**[0026]** 用氧化硅为载体, 以载体重量为基准, 用负载法制备, 氧化钨含量为 0.3% 的钨催化剂, 惰性填料选自不锈钢, 惰性填料和含钨催化剂的混装比例是 1.5 : 1, 催化剂在使用前经过温度 300℃ 用氢气还原 4 小时, 以 CO 和亚硝酸甲酯为原料, 其中, CO 与亚硝酸甲酯的摩尔比为 1.3 : 1, 在反应温度 170℃, 反应体积空速为 8000 小时<sup>-1</sup>, 反应压力为 0.1MPa 的条件下, 原料通过装有惰性填料和含钨催化剂的混合床反应器与催化剂接触, 进行反应, 其反应结果为 :CO 单程转化率 74.6%, 草酸二甲酯的选择性为 97.3%。

**[0027] 【实施例 6】**

**[0028]** 用  $\alpha$  氧化铝为载体, 以载体重量为基准, 用负载法制备, 氧化钨含量为 0.5% 的钨催化剂, 惰性填料选自氧化铝, 惰性填料和含钨催化剂的混装比例是 0.5 : 1, 催化剂在使用前经过温度 300℃ 用氢气还原 4 小时, 以 CO 和亚硝酸甲酯为原料, 其中, CO 与亚硝酸甲酯的摩尔比为 1.5 : 1, 在反应温度 130℃, 反应体积空速为 2000 小时<sup>-1</sup>, 反应压力为 0.2MPa 的条件下, 原料通过装有惰性填料和含钨催化剂的混合床反应器与催化剂接触, 进行反应, 其反应结果为 :CO 单程转化率 63.8%, 草酸二甲酯的选择性为 99.5%。

**[0029] 【实施例 7】**

**[0030]** 用  $\alpha$  氧化铝为载体, 以载体重量为基准, 用负载法制备, 氧化钨含量为 0.8% 的钨催化剂, 惰性填料选自氧化铝, 惰性填料和含钨催化剂的混装比例是 0.8 : 1, 催化剂在使用前经过温度 300℃ 用氢气还原 4 小时, 以 CO 和亚硝酸甲酯为原料, 其中, CO 与亚硝酸甲酯的摩尔比为 1.3 : 1, 在反应温度 120℃, 反应体积空速为 1500 小时<sup>-1</sup>, 反应压力为 0.3MPa 的条件下, 原料通过装有惰性填料和含钨催化剂的混合床反应器与催化剂接触, 进行反应, 其反应结果为 :CO 单程转化率 73.9%, 草酸二甲酯的选择性为 99.8%。

**[0031] 【实施例 8】**

**[0032]** 用硅铝比为 600 : 1 的 ZSM-5 分子筛为载体, 以载体重量为基准, 用负载法制备, 氧化钨含量为 1.2% 的钨催化剂, 惰性填料选自瓷球, 惰性填料和含钨催化剂的混装比例是 0.6 : 1, 催化剂在使用前经过温度 300℃ 用氢气还原 4 小时, 以 CO 和亚硝酸甲酯为原料, 其中, CO 与亚硝酸甲酯的摩尔比为 1.3 : 1, 在反应温度 130℃, 反应体积空速为 4000 小时<sup>-1</sup>, 反应压力为 0.1MPa 的条件下, 原料通过装有惰性填料和含钨催化剂的混合床反应器与催化剂接触, 进行反应, 其反应结果为 :CO 单程转化率 72.8%, 草酸二甲酯的选择性为 99.4%。

**[0033] 【实施例 9】**

**[0034]** 用氧化硅为载体, 以载体重量为基准, 用负载法制备, 氧化钨含量为 1.4% 的钨催化剂, 惰性填料选自不锈钢, 惰性填料和含钨催化剂的混装比例是 3 : 1, 催化剂在使用前经过温度 300℃ 用氢气还原 4 小时, 以 CO 和亚硝酸乙酯为原料, 其中, CO 与亚硝酸乙酯的摩尔比为 1.5 : 1, 在反应温度 120℃, 反应体积空速为 3000 小时<sup>-1</sup>, 反应压力为 0.1MPa 的条件下, 原料通过装有惰性填料和含钨催化剂的混合床反应器与催化剂接触, 进行反应, 其反应结果为 :CO 单程转化率 62.5%, 草酸二乙酯的选择性为 98.8%。

**[0035] 【实施例 10】**

[0036] 用硅铝比为 800 : 1 的 ZSM-5 分子筛为载体,以载体重量为基准,用负载法制备,氧化钨含量为 0.7% 的钨催化剂,惰性填料选自不锈钢,惰性填料和含钨催化剂的混装比例是 1 : 1,催化剂在使用前经过温度 300℃ 用氢气还原 4 小时,以 CO 和亚硝酸乙酯为原料,其中,CO 与亚硝酸乙酯的摩尔比为 1.2 : 1,在反应温度 130℃,反应体积空速为 4000 小时<sup>-1</sup>,反应压力为 0.05MPa 的条件下,原料通过装有惰性填料和含钨催化剂的混合床反应器与催化剂接触,进行反应,其反应结果为:CO 单程转化率 74.1%,草酸二乙酯的选择性为 97.6%。

**[0037] 【实施例 11】**

[0038] 用  $\alpha$  氧化铝为载体,以载体重量为基准,用负载法制备,氧化钨含量为 0.6% 的钨催化剂,惰性填料选自  $\alpha$  氧化铝,惰性填料和含钨催化剂在反应器入口到反应器 1/2 高度处的混装比例是 2 : 1,在反应器 1/2 高度处到反应器出口处的混装比例是 1 : 1,催化剂在使用前经过温度 300℃ 用氢气还原 4 小时,以 CO 和亚硝酸乙酯为原料,其中,CO 与亚硝酸乙酯的摩尔比为 0.8 : 1,在反应温度 130℃,反应体积空速为 4000 小时<sup>-1</sup>,反应压力为 0.05MPa 的条件下,原料通过装有惰性填料和含钨催化剂的混合床反应器与催化剂接触,进行反应,其反应结果为:CO 单程转化率 85%,草酸二乙酯的选择性为 99.1%。

**[0039] 【实施例 12】**

[0040] 用  $\gamma$  氧化铝为载体,以载体重量为基准,用负载法制备,氧化钨含量为 0.6% 的钨催化剂,惰性填料选自  $\alpha$  氧化铝,惰性填料和含钨催化剂在反应器入口到反应器出口处的混装比例是由 3 : 1 ~ 0.5 : 1 逐渐递减进行装填,催化剂在使用前经过温度 300℃ 用氢气还原 4 小时,以 CO 和亚硝酸乙酯为原料,其中,CO 与亚硝酸乙酯的摩尔比为 0.6 : 1,在反应温度 130℃,反应体积空速为 4000 小时<sup>-1</sup>,反应压力为 0.05MPa 的条件下,原料通过装有惰性填料和含钨催化剂的混合床反应器与催化剂接触,进行反应,其反应结果为:CO 单程转化率 92.1%,草酸二乙酯的选择性为 99.0%。

**[0041] 【比较例 1】**

[0042] 按照实施例 7 相同反应条件及反应原料,仅采用含钨催化剂,不用惰性填料稀释,以 CO 和亚硝酸甲酯为原料,其中,CO 与亚硝酸甲酯的摩尔比为 1.3 : 1,在反应温度 120℃,反应体积空速为 1500 小时<sup>-1</sup>,反应压力为 0.3MPa 的条件下,原料和催化剂接触,进行反应,其反应结果为:CO 单程转化率 74.1%,草酸二甲酯的选择性为 96.8%。