〔19〕中华人民共和国专利局

〔51〕Int.Cl.⁴
C07C 69/67
B01J 32/00

〔12〕发明专利申请公开说明书

〔11〕CN 85 1 01409 A

CN 85 1 01409 A

〔43〕公开日 1987年1月24日

〔21〕申请号 85 1 01409
〔22〕申请日 85.4.1
〔71〕申请人 赫彻斯特股份公司
地址 联邦德国美因河畔法兰克福 80.6230 区
〔72〕发明人 罗伯特·肯森·德斯可尔 恩斯特·英格·刘伯德 沃尔夫冈·爱伯茨

〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部
代理人 戴真秀 俞辉君

〔54〕发明名称 制备水合乙醛酸酯的工艺方法

〔57〕摘要

本发明涉及在管状反应器中，将相应的气态乙醛酸酯通过被支承的催化剂，进行氧化脱氢生成水合乙醛酸酯的工艺过程。催化剂支承体由至少一个圆柱型单体组成，其直径与反应管直径基本相同，并带有从反应管入口端直至出口端的，直径为1～10mm的通道。该单体的60～90％体积是空心区域。

242/8710177/20

北京市期刊登记证第1405号

权　利　要　求　书

1. 一项方法，在管状反应器中使相应的气相乙醇酸酯通过被支承的催化剂，进行氧化脱氢制备水合乙醛酸酯的工艺方法。其中，催化剂支承体至少由一个圆柱型单体组成，该单体直径基本与反应管的直径相同，并含有从反应管入口端至出口端，直径为1～10mm的通道，该单体60～90%的体积是空心区域。

2. 根据权项1所述方法，其中通道直径为1～5 mm。

3. 根据权项1所述方法，其中几个圆柱型单体一个叠在另一个顶部或依次排列。

4. 根据权项2所述方法，其中几个圆柱型单体一个叠在另一个顶部或依次排列。

5. 根据权项1至4中任一项所述方法，其中，大部分通道与反应器轴线构成20～70°夹角。

6. 根据权项5所述方法，其中该单体具有沿所有三个空间方向的有序且连续重复的空心结构。

7. 根据权项6所述方法，其中单体是由波纹层组成，波纹层的排列与反应器轴线平行，一层置于另一层之上，相邻层间的沟槽交替与反应器轴线形成α和$-\alpha$角，α值为20～70°。

说　　明　　书

制备水合乙醛酸酯的工艺方法

本发明涉及制备水合乙醛酸酯的工艺方法。

从德国专利2，904，775和德国公开专利申请3，323，372已知，气相乙醇酸酯在多相催化剂的存在下，可以通过氧化脱氢，生成水合乙醛酸酯。这是一个放热反应过程；随着付反应或后续反应发生的完全氧化作用，生成CO_2和水，也能释放出大量的热。反应管通常以粒状被支承的催化剂为其填充体，因此具有较小的直径，务使热量能够更好地得到散发。为了抑制不可取的后续反应，一般多选用0.05～1.0秒的短停留时间的反应。高气体流量即可获得该停留时间。另外，还必须向反应器中通入大量惰性载气，如氮气，以便保持气相中氧含量低于爆炸极限，并将释出的反应热从催化剂处转送到被冷却的反应器壁上。采用窄小管子和高气体流量的综合措施，在粒状物料组成的催化床中构成相当大的压力损失。在实践中，稀释气体（约占气相的95%）是循环流通的。压力损失大意味着大量的压缩工作，以便使稀释气体重复使用。本发明的目的即在于克服这个缺点。

因此，本发明涉及在管状反应器中，将相应的气相乙醇酸酯通过被支承的催化剂进行氧化脱氢制备水合乙醛酸酯的工艺方法，其中催化剂支承体由不少于一个圆柱型单体组成，圆柱单体的直径与反应管直径基本相同，并带有从反应管入口端至出口端的直径为1～10 mm的通道，该单体的60～90%体积为空心区域。

“单体”一词在这里定义为有通道的用陶瓷材料制成的支承块。通道可以与反应管轴线相平行，或与其构成一定角度。通道直径最好是1～5 mm。

在反应管内，最好将几个圆柱型单体依次排列，或者一个叠在另一个顶部。因为这比制造和安装与反应管同样长度的单个单体容易。这些圆柱型体又可以由各个部分组成。

通道走向与反应管轴线平行的单体已见用于发动机废气的解毒（Ullmann，工业化学百科全书，13卷，561页）。这类单体也适用于本工艺过程。该通道横截面可以是环形或角型，角形横截面也称为“蜂窝体”。通道走向平行于反应器轴线的这种单体只能移除很少量的反应热。因此，为了避免过热，最好将反应管分成若干装有单体的反应区，并在反应区之间安置冷却区（栅格式反应器）。

根据本发明过程，大部分单体的通道不与反应管轴线相平行，最好与轴线成20°～70°交角。单体通道或各个单体的通道必须相互对应，使所采用的气体能从反应管入口端流向出口端。由于通道倾斜于反应器轴线，气体会撞击到反应器壁上，因此，必须保证气体能进一步通过另一通道流动。这一道理同样适用于气体从一个单体到另一个单体或从一个单体部分到另一个部分的转移。换句话说，整个催化剂的通道结构必须能使从反应管入口端到出口端的气体流动受到合理的低阻力。与具有与反应器轴线平行的单体的通道相比，由于气体通过催化剂时撞击到较冷的反应器壁上，因此移出热量更简单。如前所述，其通道截面可以是环形或成角度。

对于所提到的带倾斜通道的单体，特别适用的是那些具有沿所有三个空间方向都构成有序且连续重复的空心结构。这种结构载于所谓的“静态混合器”一文中，已为人所知（Chem.Ing.Tech.51(1979)，347—364页）。

图1和图2所示的带有一种结构的单体特别适用，这种结构已见于诸静态混合器中。这种单体，以下称I型单体，由波纹层组成（即形状近似波纹板）。波纹层的排列平行于反应器的轴线，一层在另一层之上，

相邻层间的沟槽交替地与反应器轴线成α和$-\alpha$角（$\alpha=20\sim70^0$）。由沟槽和一层叠放于另一层顶端的各层顶峰形成的通道呈三角形横截面，其角为圆形。叠放的波纹层的每个接触处均牢固地连结在一起，从而使每个单体构成具有通道的单一的空心结构。市场上提供的就是这类单体，称为"Sulzer-Packung"。如上所提到的更一般的情况，这里所说的单体也比较适于以几个圆柱体一个叠于另一个顶端之上的形式使用。因此，所述的结构自然地保证叠放圆柱体的通道取得相互对应，从而使所用的气体能够从反应管入口端流到出口端。

令人惊奇的是，与应用松散的球形催化剂颗粒的传统方法相比较，依照本发明采用单体支承能够获得更高的产率和更好的空间／时间收率。另外，依照本发明采用单体填充所引起的压力损失，也比使用松散球体时要小得多。

与使用球体催化床比较，使用本发明的单体还有如下优点：大大简便了催化剂的安装和更换，因为催化剂床仅仅由少数几个组件构成。另外，活性组份的磨损也大大减少。

对于单体；适用的陶瓷材料为硅酸盐，氧化铝、硅酸铝或碳化硅，其表面积最好小于$50\ m^2g^{-1}$，按BET方法测定。主要成分为硅酸铝的单体最为适用。

原则上，所有适合于氧化脱氢反应的元素都可以用作催化活性成分。但是，催化剂最好至少包含下列元素之一：V，Au，Mo，Ag，Cu，Sn，Sb，Bi和P。但主族3～5的其它元素也能显示出催化作用。

放入反应区的上述元素可以是金属形式或金属化合物的形式，如氧化物、硝酸盐、醋酸盐、乙酰丙酮化物、草酸盐、柠檬酸盐或卤化物。

支承体上的元素总量可以在很宽的范围内变动。一般说来，其量应为被支承催化剂总量的0.01～50%（重量比），最好是0.1～20%（重量比）。催化活性成分最好以溶液形式进到支承体，然后，蒸发掉

溶剂并干燥催化剂。所用的溶剂一般是水、盐酸、硝酸、碱金属氢氧化物溶液或氨水溶液，最好是水或盐酸。

已经证明，在将乙醇酸酯引入反应区之前，使氧化气体（特别是氧气或空气），或还原气体（特别是氢气或用惰性气体稀释的氢气）在100℃～800℃（特别是300～600℃）温度下通过催化剂是有利的。

依照本发明的工艺过程，使用通式为HO-CH₂-COOR的乙醇酸酯蒸气。式中，R是烃基，最好为1～8个碳原子的直链或支链脂肪族烷基，1～5个碳原子更好。

气态乙醇酸酯与氧化或含氧气体（如空气）一起通过催化剂。混合物最好用载气（如氮气或惰性气体）稀释。

依照本发明工艺过程，通常每一克分子的乙醇酸酯要用下列数量的添加剂：

氧气：0.1～5克分子，最好为0.5～3克分子。

载气：0～200克分子，最好30～100克分子。

在这些范围之外，仍然可得到满意的结果。

通常，氧化脱氢是在100～600℃（最好在200～400℃）的温度之间进行。停留时间最好为0.05～10秒，特别是0.05～1秒。在这些范围之外，仍然可得到满意的结果。

氧化脱氢最好在常压下进行，但也可减压或加压（即0.01～100巴）。

详细地说，采用的程序是，将乙醇酸酯和氧气或含氧气体（如果合适的话还有载气）从计量装置通过进入蒸发区，形成的气体混合物然后通过一个装有催化剂的外加热反应管。这里已经证明，在将氧气或含氧气体和载气引入反应器之前，加热至反应温度是很有利的。

下列实例将更详细地说明本发明。

实 例 1

试验于V4A型直立钢制反应管内进行，管长1，500mm，管直径27mm。反应器采取外部加热，管内温度用几支热电偶测量。

催化剂支承由9块一层叠于另一层顶部的圆柱型I型单体组成。每一块的直径是26mm，长度是50mm，通道直径约3 mm。单体结构中央有一个9 mm直径的穿孔，安设测量温度的热电偶。单体由硅酸铝构成并涂有氧化铝，表面积约为20m^2g^{-1}（按BET法测量）。催化剂支承体在反应管内占210ml体积，该体积以下称为催化剂体积。

制备催化剂时，将16.4g的五氧化二钒溶解于150ml浓盐酸中，将每个单体放入此溶液中浸渍。然后在蒸汽浴上蒸发掉溶剂并将单体在110℃下干燥。重复该程序，直至达到所需的钒浓度，即每升催化剂体积含25.8g钒。

用同样的方法，将已经用钒浸渍的单体浸入1.8克分子硝酸银水溶液中，使每升催化剂体积含54.3克银，用于单体。

在含有每小时2.4克分子氧气和每小时91.6克分子氮气的气流中，将整个催化剂于400℃温度下活化3小时。

将184.8毫升／小时的乙醇酸甲酯〔2.4克分子／小时〕，2.4克分子／小时的氧气和91.6克分子／小时的氮气同时引入蒸发釜。在进入立式反应器之前，将整个气相加热到275 ℃。反应管内的反应温度也是275 ℃，试运转一小时，建立恒定的操作条件之后，该试验继续进行4小时。

得到下列结果

乙醛酸甲酯的产率　　＝82.1%

空间／时间收率　　＝825.3克／升·小时

乙醇酸甲酯的转换率　　＝94.6%

乙醛酸甲酯的选择性　　＝86.8%

催化床的压力损失　　＜1毫巴

对比实例

催化剂支承体由硅酸铝球体（直径1 mm）构成，按BET方法测定的表面积为1 $m^2 g^{-1}$。催化剂含有每升催化剂体积38.5克钒和81.1克银。制备催化剂时，将14.4克五氧化二钒溶解在109毫升浓盐酸中，再将210毫升催化剂浸于此溶液中并在蒸汽浴上蒸发掉溶剂。用同样的方法，将26.8克硝酸银溶于43.7毫升水中，然后用其处理催化剂。再在110℃下干燥催化剂。将这两次210毫升的催化剂装入同一立式钢制反应器，并且用与实例1相同的方法将催化剂活化。

与实例1完全一样，实例1中提到的反应气体量在同样的反应温度下，通过这种松散状催化剂。

得到下列结果：

乙醛酸甲酯的产率　　＝75%

空间／时间收率　　＝754.3克／升·小时

乙醇酸甲酯转换率　　＝87.8%

乙醇酸甲酯选择性　　＝85.4%

催化床压力损失　　＝360毫巴

压力损失较实例1高得多，而催化剂的效率则有所降低。

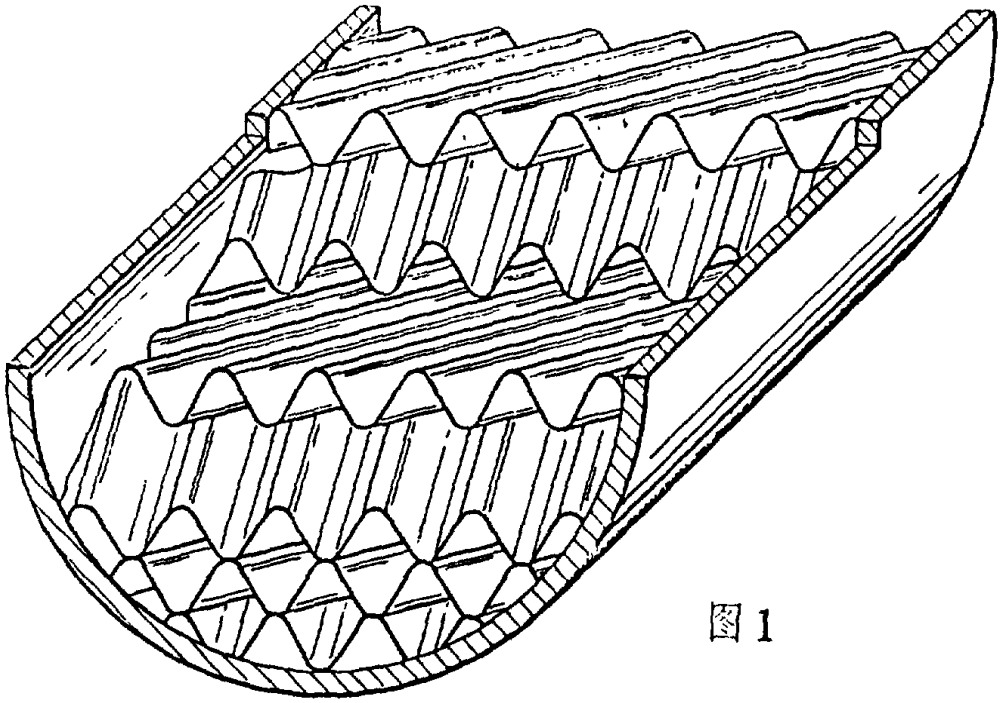

图 1

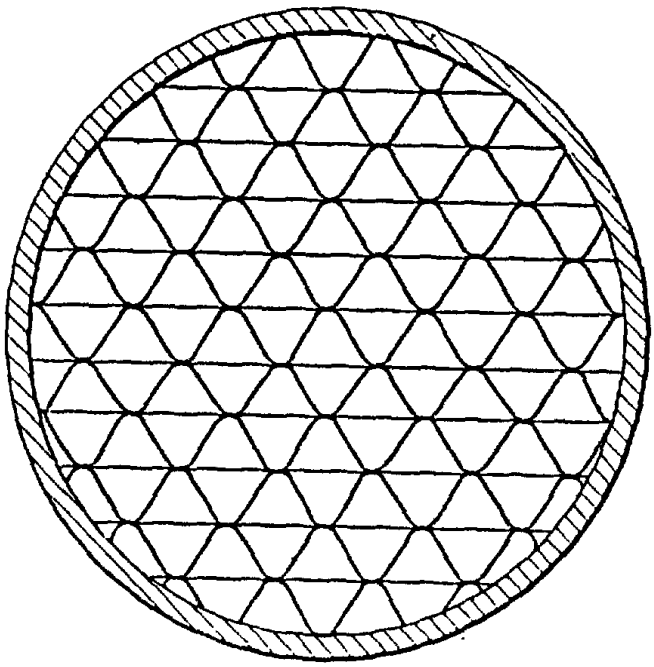

图 2