

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610118543.9

[51] Int. Cl.

C07C 69/36 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

C07C 67/36 (2006.01)

C07C 68/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 6 月 4 日

[11] 公开号 CN 101190884A

[22] 申请日 2006.11.21

[21] 申请号 200610118543.9

[71] 申请人 上海焦化有限公司

地址 200241 上海市闵行区龙吴路 4280 号

共同申请人 上海交通大学

[72] 发明人 肖文德 江志东 吴良泉 鲁文质

黄 飏 单文波 肖招金

[74] 专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司

代理人 吴宝根

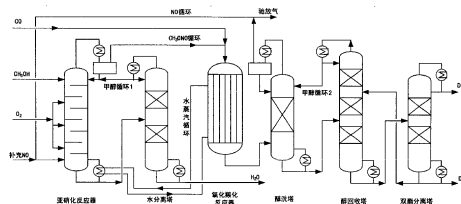
权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种合成草酸二甲酯并副产碳酸二甲酯的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种合成草酸二甲酯并副产碳酸二甲酯的方法，以纯度大于 98% 的工业级 CO、O₂、纯度大于 99.5% 的工业级甲醇为原料和辅助原料 NO 经过亚硝化反应、氧化羰化反应和萃取、精馏循环制备草酸二甲酯并副产碳酸二甲酯。在本发明中包括了四个循环回路：NO/CH₃ONO 循环回路，由氧化羰化反应器和亚硝化反应器构成；甲醇循环回路 1，由亚硝化反应器和水分分离塔构成；水/蒸汽循环回路，由氧化羰化反应器和亚硝化反应器构成；甲醇循环回路 2，由醇洗塔和醇回收塔构成；本发明提供了一种具有工业化发展价值的 CO 合成草酸二甲酯并副产碳酸二甲酯的方法。



1. 一种合成草酸二甲酯并副产碳酸二甲酯的方法，以纯度大于 98% 的工业级 CO、O₂、纯度大于 99.5% 的工业级甲醇为原料和辅助原料 NO 经过亚硝化反应、氧化羧化反应和萃取精馏循环制备草酸二甲酯并副产碳酸二甲酯，包括下列步骤：

a. CO 与 O₂ 的体积比为 4.02 ~ 4.2 : 1，甲醇与 O₂ 的体积比为 5.0 ~ 20.0 : 1，补充的 NO 与 O₂ 的体积比为 0.01 ~ 0.1 : 1；

b. 亚硝化反应器采用板式塔，总塔板数为 10 ~ 100 块，O₂ 分 1 ~ 3 路分段进入反应器，两段之间距离 1 ~ 10 块板，甲醇从塔顶第一块板进入亚硝化反应器，循环回来的 NO 和补充的 NO 混合后从亚硝化反应器的下部离底部 1 ~ 5 块板的位置进入反应器，由亚硝化反应器顶部出来的气相物料是亚硝酸酯混合气体，反应器回流量与 O₂ 进料总量的比例为 1 ~ 50，亚硝化反应器压力为 0.1 ~ 0.5 MPa，亚硝化反应器的塔顶温度在 -10 ~ 50℃ 之间，塔顶有冷却器，塔釜操作温度在 60 ~ 100℃ 之间，塔釜有再沸器；

c. 由亚硝化反应器顶部出来的亚硝酸酯混合气体再与原料 CO 混合后进入氧化羧化反应器，氧化羧化反应器进口温度在 100 ~ 150℃ 之间，压力在 0.10 ~ 0.30 MPa 之间，经过氧化羧化反应器后生成草酸二甲酯和碳酸二甲酯，离开反应器的物料温度在 120 ~ 130℃；氧化羧化反应器为外移热的列管式固定床反应器，反应管的内径为 10 ~ 60 mm。在氧化羧化反应器中，采用负载型钨催化剂，活性组分钨在载体上呈蛋壳型分布，活性组分只分布在载体外表面的一个很薄的壳层内。壳层的厚度 1 ~ 100 微米之间。催化剂载体采用蜂窝状 α -Al₂O₃，载体的内孔比表面积 (BET 面积) 在 1 ~ 20 m²/g 之间；

d. 氧化羧化反应后的物料直接进入醇洗塔，塔顶甲醇的进料温度在 5 ~ 60℃，塔顶冷凝器的温度为 5 ~ 60℃，醇洗塔塔顶温度在 30 ~ 50℃ 之间，塔底温度在 70 ~ 100℃ 之间，压力为 0.1 ~ 0.2 MPa；

e. 从醇洗塔塔顶出来的物料循环到亚硝化反应器，并驰放微小量的气体，驰放量与循环量之比为 1‰ ~ 5‰；

f. 醇洗塔塔釜出来的物料由醇回收塔的中下段进入，醇回收塔为一个以草酸二甲酯为萃取剂的萃取精馏塔，醇回收塔的塔顶温度在 63 ~ 70℃ 之间，

塔釜温度在 120~170℃之间, 压力为 0.05~0.20MPa, 醇回收塔塔顶得到甲醇并循环到醇洗塔塔顶;

g. 从醇回收塔塔釜出来的物料进入双酯分离塔, 双酯分离塔的塔顶温度在 60~120℃之间, 塔釜温度在 120~180℃之间, 压力为 0.05~0.20MPa, 从双酯分离塔塔顶得到碳酸二甲酯, 塔釜得到草酸二甲酯, 将一部分塔釜草酸二甲酯产品循环至醇回收塔上中部。

2. 根据权利要求 1 所述一种合成草酸二甲酯并副产碳酸二甲酯的方法, 其特征在于步骤 a 中所述 CO 与 O₂ 的体积比为 4.05~4.1: 1, 甲醇与 O₂ 的体积比为 6~10.0: 1, 补充的 NO 与 O₂ 的体积比为 0.01~0.05: 1。

3. 根据权利要求 1 所述一种合成草酸二甲酯并副产碳酸二甲酯的方法, 其特征在于步骤 b 中所述总塔板数为 20~30 块, 两个分管之间距离 2~5 块板。

4. 根据权利要求 1 所述一种合成草酸二甲酯并副产碳酸二甲酯的方法, 其特征在于步骤 b 中所述亚硝化反应器回流量与 O₂ 进料总量的比例为 5~20。

5. 根据权利要求 1 所述一种合成草酸二甲酯并副产碳酸二甲酯的方法, 其特征在于步骤 b 中所述亚硝酸酯混合气体组分为 NO₁~10%, CO₅~10%, 亚硝酸酯 5~10%, 甲醇 1~10%, 其余是 N₂, 所述循环回来的 NO 组分为 NO₁₀~20%, CO₅~10%, 亚硝酸酯 0.1~1%, 甲醇 1~10%, 其余是 N₂。

6. 根据权利要求 1 所述一种合成草酸二甲酯并副产碳酸二甲酯的方法, 其特征在于步骤 b 中所述亚硝化反应器的塔顶温度在 20~40℃之间, 塔釜操作温度在 70~80℃之间。

7. 根据权利要求 1 所述一种合成草酸二甲酯并副产碳酸二甲酯的方法, 其特征在于步骤 b 中所述塔顶冷却器采用循环冷却水冷却, 塔釜再沸器利用氧化碳化反应器产生的 0.15~0.2Mpa 的低压蒸汽供热, 不足部分热能可由外供蒸汽补充。

8. 根据权利要求 1 所述一种合成草酸二甲酯并副产碳酸二甲酯的方法, 其特征在于步骤 c 中所述氧化碳化反应器进口温度在 110~120℃之间, 压力在 0.15~0.20MPa 之间。

9. 根据权利要求 1 所述一种合成草酸二甲酯并副产碳酸二甲酯的方法，其特征在于步骤 e 中所述从醇洗塔塔顶出来的物料组成为 NO 10 ~ 20 %、 CO_2 ~ 10 %、亚硝酸酯 1 ~ 5 %、甲醇 1 ~ 10 %，其余是 N_2 。

10. 根据权利要求 1 所述一种合成草酸二甲酯并副产碳酸二甲酯的方法，其特征在于步骤 g 中所述从醇回收塔塔釜出来的物料组成为甲醇 30 ~ 60 %、碳酸二甲酯 1 ~ 5 %、草酸二甲酯 40 ~ 70 %。

11. 根据权利要求 1 所述的一种合成草酸二甲酯并副产碳酸二甲酯的方法，其特征是：步骤 b 所述亚硝化反应器的塔釜组分进入水分离塔，塔顶回收的甲醇循环回亚硝化反应器，塔顶甲醇中水含量小于 0.1 % (wt)，塔底排放的水中甲醇含量小于 0.1 % (wt)。

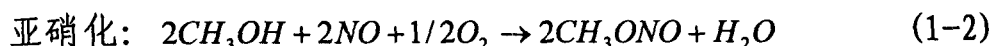
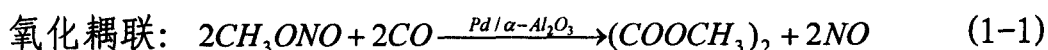
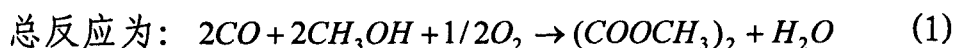
一种合成草酸二甲酯并副产碳酸二甲酯的方法

技术领域

本发明涉及一种合成草酸二甲酯的方法，更具体的说是涉及一种大规模工业化合成草酸二甲酯并同时副产碳酸二甲酯的方法。

背景技术

草酸二甲酯在化学工业中有重要的用途。传统的草酸二甲酯合成方法是利用草酸和甲醇的酯化反应，存在着废水排放量大，环境污染严重，原料浪费突出的问题。在1980年，日本UBE公司(EP0046598, 1981; EP0086370, 1983)和美国联碳公司(EP0057630, 1982)先后公开了以CO为原料，借助于亚硝酸甲酯或亚硝酸乙酯，并以Pd/a-Al₂O₃为催化剂，使CO氧化耦联生成草酸二甲酯或草酸二乙酯的方法，同时中国科学院福建物质结构研究所(CN1054765A, 1991)和天津大学(CN1149047, 1997)也公开了类似的方法。该方法的反应原理如下：



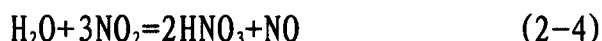
上述研究和专利确立了以CO为原料通过亚硝酸甲酯或亚硝酸乙酯，在Pd/a-Al₂O₃催化剂下，使CO氧化耦联生成草酸二甲酯或草酸二乙酯的工艺方法，公开了该类反应的基本特点，包括催化剂载体和活性成分，反应的基本工艺条件等。但是上述研究都是实验室工作，时至今日还未见有足够规模的工业化装置运转。主要有以下几个原因制约了该工艺的进一步发展：首先，氧化耦联反应的有效活性温度区域过小。反应活性在100℃即表现明显，但是由于亚硝酸酯的分解温度较低(亚硝酸甲酯的非催化分解温度140℃，催化分解80℃；亚硝酸乙酯分别为120和70℃)，温度不能过高，超

过 130℃ 将导致亚硝酸酯明显分解。而反应温度过低一方面导致生产效率低, 而且由于草酸酯的熔点和沸点高, 导致催化剂内孔的毛细管冷凝和结晶现象, 使催化剂中毒。因此耦联反应的工艺条件控制很苛刻。第二, 氧化耦联反应生成草酸二甲酯的选择性尽管较高, 大于 90%, 但是生成碳酸二甲酯的副反应也较明显 ($2\text{CH}_3\text{ONO} + \text{CO} = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + 2\text{NO}$), 一般在 5 ~ 10%。碳酸二甲酯也是一个价值较大, 用途也较广的化学产品。由于碳酸二甲酯与甲醇容易形成共沸物, 前人公开的方法都没有很好处理这个问题, 也限制了其工业化研究的发展。第三, 亚硝化反应的引入是该工艺的最大特征, 它将总反应 (1) 分解为两个分步进行的子反应 (1-2) 和 (1-1), 将两个产物草酸酯和水隔离取出, 从而可以使总反应得以实现 (因为草酸酯遇水很容易水解, 而草酸和水对催化剂都有严重的阻尼和中毒现象)。但是, 亚硝化的副反应比较明显。亚硝化反应实际上涉及多个具体步骤:

在气 (汽) 相:



在液相:



因此, 对亚硝化反应, 需要构造有利于生成亚硝酸酯, 限制硝酸的设备和工艺条件。但是, 现有的技术都未能很好处理这个问题。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是克服上述以 CO 为原料通过亚硝酸甲酯或亚硝酸乙酯, 在催化剂作用下使 CO 氧化耦联生成草酸二甲酯反应的缺点, 提供一种适合工业化大规模生产的合成草酸二甲酯并同时副产碳酸二甲酯的方法。

本发明采用的技术方案: 一种合成草酸二甲酯并副产碳酸二甲酯的方法, 以纯度大于 98% 的工业级 CO、O₂、纯度大于 99.5% 的工业级甲醇为原

料和辅助原料 NO 经过亚硝化反应、氧化羰化反应和萃取精馏循环制备草酸二甲酯并副产碳酸二甲酯，包括下列步骤：

a. CO 与 O₂ 的体积比为 4.02 ~ 4.2 : 1，甲醇与 O₂ 的体积比为 5.0 ~ 20.0 : 1，补充的 NO 与 O₂ 的体积比为 0.01 ~ 0.1 : 1；

b. 亚硝化反应器采用板式塔，总塔板数为 10 ~ 100 块，O₂ 分 1 ~ 3 路分段进入反应器，两段之间距离 1 ~ 10 块板，甲醇从塔顶第一块板进入亚硝化反应器，循环回来的 NO 和补充的 NO 混合后从亚硝化反应器的下部离底部 1 ~ 5 块板的位置进入反应器，由亚硝化反应器顶部出来的气相物料是亚硝酸酯混合气体，反应器回流量与 O₂ 进料总量的比例为 1 ~ 50，亚硝化反应器压力为 0.1 ~ 0.5MPa，亚硝化反应器的塔顶温度在 -10 ~ 50℃ 之间，塔顶有冷却器，塔釜操作温度在 60 ~ 100℃ 之间，塔釜有再沸器；

c. 由亚硝化反应器顶部出来的亚硝酸酯混合气体再与原料 CO 混合后进入氧化羰化反应器，氧化羰化反应器进口温度在 100 ~ 150℃ 之间，压力在 0.10 ~ 0.30MPa 之间，经过氧化羰化反应器后生成草酸二甲酯和碳酸二甲酯，离开反应器的物料温度在 120 ~ 130℃；氧化羰化反应器为外移热的列管式固定床反应器，反应管的内径为 10 ~ 60mm。在氧化羰化反应器中，采用负载型钨催化剂，活性组分钨在载体上呈蛋壳型分布，活性组分只分布在载体外表面的一个很薄的壳层内。壳层的厚度 1 ~ 100 微米之间。催化剂载体采用蜂窝状 α -Al₂O₃，载体的内孔比表面积 (BET 面积) 在 1 ~ 20m²/g 之间；

d. 氧化羰化反应后的物料直接进入醇洗塔，塔顶甲醇的进料温度在 5 ~ 60℃，塔顶冷凝器的温度为 5 ~ 60℃，醇洗塔塔顶温度在 30 ~ 50℃ 之间，塔底温度在 70 ~ 100℃ 之间，压力为 0.1 ~ 0.20MPa；

e. 从醇洗塔塔顶出来的物料循环到亚硝化反应器，并驰放微小量的气体，驰放量与循环量之比为 1‰ ~ 5‰；

f. 醇洗塔塔釜出来的物料由醇回收塔的中下段进入，醇回收塔是一个以草酸二甲酯为萃取剂的萃取精馏塔，醇回收塔的塔顶温度在 63 ~ 70℃ 之间，塔釜温度在 120 ~ 170℃ 之间，压力为 0.05 ~ 0.20MPa，醇回收塔塔顶得到甲醇并循环到醇洗塔塔顶；

g. 从醇回收塔塔釜出来的物料进入双酯分离塔，双酯分离塔的塔顶温度在 $60 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 之间，塔釜温度在 $120 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 之间，压力为 $0.05 \sim 0.20\text{MPa}$ ，从双酯分离塔塔顶得到碳酸二甲酯，塔釜得到草酸二甲酯，将一部分塔釜产品循环至醇回收塔上中部。

步骤 a 中所述 CO 与 O_2 的体积比为 $4.05 \sim 4.1:1$ ，甲醇与 O_2 的体积比为 $6 \sim 10.0:1$ ，补充的 NO 与 O_2 的体积比为 $0.01 \sim 0.05:1$ 。

步骤 b 中所述总塔板数为 $20 \sim 30$ 块，两个分管之间距离 $2 \sim 5$ 块板。

步骤 b 中所述亚硝化反应器回流量与 O_2 进料总量的比例为 $5 \sim 20$ 。

步骤 b 中所述亚硝酸酯混合气体组分为 $\text{NO} 1 \sim 10\%$ ， $\text{CO} 5 \sim 10\%$ ，亚硝酸酯 $5 \sim 10\%$ ，甲醇 $1 \sim 10\%$ ，其余是 N_2 ，所述循环回来的 NO 组分为 $\text{NO} 10 \sim 20\%$ ， $\text{CO} 5 \sim 10\%$ ，亚硝酸酯 $0.1 \sim 1\%$ ，甲醇 $1 \sim 10\%$ ，其余是 N_2 。

步骤 b 中所述亚硝化反应器的塔顶温度在 $20 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 之间，塔釜操作温度在 $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 之间。

步骤 b 中所述塔顶冷却器采用循环冷却水冷却，塔釜再沸器利用氧化碳化反应器产生的 $0.15 \sim 0.2\text{Mpa}$ 的低压蒸汽供热，不足部分热能可由外供蒸汽补充。

步骤 c 中所述氧化碳化反应器进口温度在 $110 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 之间，压力在 $0.15 \sim 0.20\text{MPa}$ 之间。

步骤 e 中所述从醇洗塔塔顶出来的物料组成为 $\text{NO} 10 \sim 20\%$ 、 $\text{CO} 5 \sim 10\%$ 、亚硝酸酯 $1 \sim 5\%$ 、甲醇 $1 \sim 10\%$ ，其余是 N_2 。

步骤 g 中所述从醇回收塔塔釜出来的物料组成为甲醇 $30 \sim 60\%$ 、碳酸二甲酯 $1 \sim 5\%$ 、草酸二甲酯 $40 \sim 70\%$ 。

步骤 b 所述亚硝化反应器的塔釜组分进入水分离塔，塔顶回收的甲醇循环回亚硝化反应器，塔顶甲醇中水含量小于 $0.1\%(\text{wt})$ ，塔底排放的水中甲醇含量小于 $0.1\%(\text{wt})$ 。

本发明所述气体组分百分比均为体积比。

本发明的有益效果：

在本发明中包括了四个循环回路：

- (1) NO/CH₃ONO 循环回路, 由氧化羰化反应器和亚硝化反应器构成。亚硝酸酯作为氧化羰化的氧化剂, 在氧化羰化反应器中, 使钨催化剂呈现为中等的氧化态, 并为羰化耦联提供了活性位, 并被还原位 NO; NO 在亚硝化反应器中被 O₂ 氧化为亚硝酸甲酯, 为氧化羰化反应器提供原料。
- (2) 甲醇循环回路 1: 由亚硝化反应器和水分离塔构成。甲醇既是反应原料, 又是溶剂和稀释剂, 促进了亚硝化反应, 限制了硝酸的生成, 同时使水和亚硝酸甲酯被隔离和分离。
- (3) 水/蒸汽循环回路: 由氧化羰化反应器和亚硝化反应器构成。这两个反应器都释放出热量。在亚硝化反应器中, 反应热被直接利用, 作为甲醇汽化的热源。此外, 氧化羰化反应器产生的蒸汽压力较低, 在 0.15 ~ 0.2Mpa, 温度在 110 ~ 120℃ 之间, 正好可作为亚硝化反应器的热源。
- (4) 甲醇循环回路 2: 由醇洗塔和醇回收塔构成, 用于回收和洗涤氧化羰化反应器的出料, 回收碳酸二甲酯。

本发明提供了一种新的具有工业化发展价值的由 CO 合成草酸二甲酯的方法。

附图说明

图 1 是本发明工艺流程示意图。

具体实施方式

下面通过附图和实施例对本发明进一步详细描述: 本发明的具体构思如附图 1 流程图所示, 该流程以 CO、甲醇和 O₂ 为主要原料, 同时 NO 辅助原料用于补充驰放气排除的损耗。驰放气是由于原料 CO 和 O₂ 带入的杂质的排放气, 常见的是 N₂。在该工艺中 N₂ 正好作为稀释剂, 是惰性组分, 其含量在 50 ~ 80 % (Vol) 之间。在原料 CO 和 O₂ 的纯度为 99 % (Vol) 下, 1 吨 DMO 需要

排除的 N_2 为 $5Nm^3$ ，附带排除的 CO 和 NO 在 $2Nm^3$ 左右。

本发明的方法主要包括以下关键设备：

1、亚硝化反应器

亚硝化反应器是一个具有吸收、精馏、气相化学反应和液相化学反应四个功能同时进行的多功能化工设备。在气相，为了促进 NO 氧化为 N_2O_3 的反应，需要气相足够的空间或停留时间。在液相，为了促进亚硝化反应，也需要一定的液相停留时间。很显然能同时满足这两个条件的就是板式气-液传质构件，或称板式塔。板的型式有筛板，浮阀塔板，或泡罩塔板。对于大型塔板，本发明选择导向浮阀塔板。

很显然，亚硝化存在并联的副反应。

在气相中，要尽量提高 NO/O_2 的比例，促进 N_2O_3 的生成。由于采用了板式塔亚硝化反应器，本发明采用 O_2 分段进料、 NO 一段进料的技术。由于 NO 与 O_2 的理论计量比为 4，本发明采用的实际计量比为 5~10，较好在 6~8 之间。如果 O_2 分三段均分进料，则实际气相反应的 NO/O_2 比大于 12，对促进 N_2O_3 的生成是很有利的。

在液相，提高亚硝化的选择性，抑制生成硝酸的反应选择性的有效措施是降低液相中水的含量。本发明的亚硝化反应器具有精馏的功能，可以使亚硝化形成的水与亚硝酸甲酯同时分离，亚硝酸甲酯上升到塔顶，而水下降到塔底。同时在亚硝化反应器中，采用过量的甲醇，可以使得液相中的水含量处于很低的水平。甲醇与 O_2 的理论计量比为 4，本发明采用的实际计量比为 5~20，较好在 6~10 之间。

在亚硝化反应器中，提供合适的塔顶回流量，以促进亚硝酸酯+甲醇，与甲醇+水的分离，确保塔顶出料中含水量低于 0.1% (Vol)，较好的低于 0.05%；和甲醇含量小于 10%，较好的为 2~8%，以免对下游氧化羰化反应器的催化剂活性造成影响。

回流量以进料的 O_2 量为基准，摩尔比为 1~50，较好的在 5~20 之间。

因此，本发明为了促进亚硝化反应采取了四个措施：

- (1) 控制 NO/O_2 的总进料比在 5~10 之间，最好在 6~8 之间；

- (2) 使 O_2 分段进料, NO 一段进料, 使实际的进料比在 12~20 之间。
- (3) 控制甲醇过量, CH_3OH/O_2 的总进料比为 5~20, 较好在 6~10 之间。
- (4) 在反应器中, 提供良好的塔顶回流, 回流量与 O_2 进料总量的比例为 1~50, 较好在 5~20 之间。
- (5) 此外, 本发明还有一个特征就是利用由氧化羰化反应器副产的低压蒸汽 0.15~0.20Mpa (温度 110~120℃) 作为塔底再沸器的热源, 充分利用低位反应热, 节能效果明显。

亚硝化反应器的塔底再沸器温度在 60~100℃, 较好在 70~80℃ 之间。塔顶温度最好在 20~40℃ 之间。

通过以上措施, O_2 的转化率大于 99%, 生成亚硝酸酯的选择性大于 98%。

2、水分离塔

水分离塔主要分离由亚硝化反应产生的水, 并回收甲醇。回收的甲醇循环到亚硝化反应器维持甲醇的过量比。水分离塔实际上相当于水~甲醇分离塔, 要求塔顶回收的甲醇中水含量小于 0.1%(wt), 塔底排放的水中甲醇含量小于 0.1%(wt)。由亚硝化反应器和水分离塔构造了一个甲醇循环。循环的甲醇可以维持亚硝化反应器中的过量的甲醇比, 促进亚硝化反应的选择性, 抑制硝酸副产物的生成。

3、氧化羰化反应器

亚硝酸甲酯和 CO 的氧化羰化催化剂是 Pd/a- Al_2O_3 , 活性组分是 Pd, 载体是 a- Al_2O_3 。

对于氧化羰化反应器, 本发明的特征在于:

- (1) 活性组分钯在载体上呈蛋壳型分布, 活性组分只分布在载体外表面的一个很薄的壳层内。壳层的厚度 1~100 微米之间, 较好的在 10~50 微米之间。这种技术的优点是可以显著减少活性组分的负载量, 使总负载量小于 0.1%(wt), 同时可以抑制副反应。
- (2) 催化剂载体采用蜂窝状 a- Al_2O_3 , 提供较大的外表面积, 促进反应的速度, 同时具有较大的空隙率, 和较低的反应器阻力。
- (3) 载体的内孔比表面积 (BET 面积) 在 1~20m²/g 之间, 较好的在 2~

10m²/g 之间。

- (4) 反应器为外移热的列管式固定床反应器,反应管的内径为 10~60mm,较好的在 20~40 之间,最好在 25~32mm 之间。管内装填催化剂,发生反应并释放出反应热,管外为水的沸腾撤热,管内外的最大温差为 2~15℃,较好的在 5~10℃之间。
- (5) 反应器进口温度在 100~150℃之间,较好在 110~120℃之间。反应器的热点温度与出口温度之差在 1~10℃,较好的在 2~8℃之间,最好在 3~5℃之间。操作压力为 0.1~0.3Mpa,最好在 0.15~0.20Mpa 之间。
- (6) 进入氧化碳化反应器的反应原料组成为: CH₃ON=5~10%(Vol, 下同), CO=10~20%, NO=1~10%, 甲醇=1~10%, 其余为 N₂。

4、醇洗塔

醇洗塔的作用是回收氧化碳化反应器生成的碳酸二甲酯,同时溶解草酸二甲酯,获得甲醇、碳酸二甲酯和草酸二甲酯的混合溶液。醇洗塔也是一个精馏塔,可以是板式塔,比如筛板、浮阀或泡罩塔,也可以是填料,充填规整填料和散堆填料。醇洗塔的塔顶操作温度在 30~50℃之间。塔底温度在 70~100℃之间。压力为 0.1-0.2Mpa。

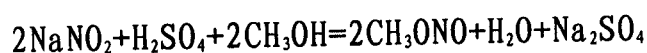
5、醇回收塔

醇回收塔是一个萃取精馏塔。由于甲醇和碳酸二甲酯可以形成共沸物,简单精馏不能得到高纯度的甲醇和碳酸二甲酯。但是产品草酸二甲酯与甲醇不形成共沸物,因此本发明将其作为萃取剂,采用萃取精馏的原理分离甲醇和碳酸二甲酯。在本发明中,醇分离塔分为三段。由醇洗塔来的物料进入中、下段之间进料口,由双酯分离塔来的草酸二甲酯进入上、中段之间的进料口。塔顶得到纯度大于 99%的甲醇,塔底得到含甲醇量小于 0.1%的碳酸二甲酯和草酸二甲酯混合物。醇分离塔的塔顶操作温度在 63~70℃之间,塔釜温度在 120~170℃之间,压力为 0.05—0.2Mpa。

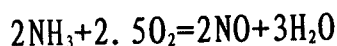
6、双酯分离塔

本发明由该设备得到草酸二甲酯，和副产的碳酸二甲酯。草酸二甲酯由塔底采出，碳酸二甲酯由塔顶采出。该设备是一个简单精馏塔，可以是板式，也可以是填料塔。双酯分离塔的塔顶操作温度在 60~120℃ 之间，塔釜温度在 120~180℃ 之间，压力在 0.05~0.20Mpa 之间。

本发明反应原料是纯度大于 98% 的工业级 CO，和大于 98% 的工业级 O₂，以及纯度大于 99.5% 的工业级甲醇。辅助原料是 NO，可由亚硝酸钠、硫酸和甲醇直接合成亚硝酸甲酯补充：



也可以利用氨氧化反应获得：



在进料量控制方面，以 O₂ 为基准，CO/O₂=4.02~4.2，较好在 4.05~4.1 之间；甲醇/O₂=5.0~20.0，较好在 6~10 之间；补充的 NO/O₂=0.01~0.1，较好在 0.01~0.05 之间。

首先，亚硝化反应器采用板式塔，总塔板数为 10~100 块，较好的在 20~30 块之间，O₂ 分 1~3 段进入反应器，两段之间距离 1~10 块板，较好的距离 2~5 块板，O₂ 进入反应器的分布管必须确保快速而良好的混合。甲醇从塔顶第一块板进入亚硝化反应器。循环回来的 NO (其中 NO=10~20%，CO=5~10%，亚硝酸酯=0.1~1%，甲醇=1~10%，其余是 N₂)，和补充的 NO 混合后从亚硝化反应器的下部离底部 1~5 块板的位置进入反应器。亚硝化反应器的塔顶温度在 -10~50℃ 之间，较好在 20~40℃ 之间，塔顶采用循环冷却水冷却。塔釜操作温度在 60~100℃ 之间，较好的在 70~80℃ 之间。并利用氧化碳化反应器产生的 0.15~0.2Mpa 的低压蒸汽供热。不足部分由外供蒸汽补充。由亚硝化反应器顶部出来的气相物料称为亚硝酸酯，其中 NO=5~10%，CO=5~10%，亚硝酸酯=5~10%，甲醇=1~10%，其余是 N₂，温度在 -10~50℃ 之间，与原料 CO 混合后进入氧化碳化反应器。

进入氧化碳化反应器的原料组成为：NO=1~10%，CO=10~20%，亚硝酸酯=5~10%，甲醇=1~10%，其余是 N₂。经预热后温度为 100~120

℃。压力 0.10 ~ 0.25Mpa。经过氧化羰化反应器后，以亚硝酸酯为基准的转化率在 90 ~ 95 % 之间，其中草酸二甲酯的选择性在 90 ~ 97 % 之间，碳酸二甲酯的选择性在 3 ~ 10 % 之间。离开反应器的物料温度在 120 ~ 130℃ 之间。

反应后的物料直接进入醇洗塔。醇洗塔具有吸收和精馏的双重功能，吸收反应物料中的碳酸二甲酯、未转化的亚硝酸甲酯和草酸二甲酯。塔顶甲醇的进料温度小于 60℃，较好的小于 40℃。塔顶冷凝器的温度也要小于 60℃，较好的小于 40℃。塔釜再沸器将吸收的低沸点组分，比如亚硝酸甲酯、NO、CO 等汽提。这样，塔釜含甲醇、碳酸二甲酯和草酸二甲酯。从醇洗塔顶出来的物料组成为：NO = 10 ~ 20 %，CO = 5 ~ 10 %，亚硝酸酯 = 1 ~ 5 %，甲醇 = 1 ~ 10 %，其余是 N₂。这股物料循环到亚硝化反应器，为下一个循环提供 NO 原料，同时驰放微小量的气体，驰放量与循环量之比为 1% ~ 5 %。从塔釜出来的组成为甲醇 30 ~ 60 % (wt)，碳酸二甲酯 1 ~ 5%，草酸二甲酯 40 ~ 70 %，进入醇回收塔。醇回收塔兼具萃取和精馏两个功能。产品草酸二甲酯同时作为萃取剂，破坏料甲醇和碳酸二甲酯的共沸物，使塔顶可以得到高纯度的甲醇，循环到醇洗塔的塔顶作为下一个循环洗涤氧化羰化反应器的容积。塔底可以得到甲醇含量很低的碳酸二甲酯和草酸二甲酯的混合物，其中碳酸二甲酯含量在 1 ~ 10 % (wt)，其余为草酸二甲酯，进入双酯分离塔。双酯分离塔是一个简单的精馏塔。塔顶得到碳酸二甲酯，作为副产品进入副产品储罐。塔釜得到草酸二甲酯，同时塔釜产品一部分循环到醇回收塔作为萃取剂，其余部分作为产品草酸二甲酯进入产品储罐。

实施例 1

本实施例为年产 5000 吨草酸二甲酯的规模。

CO 为 98.5% 纯度，其余作为 N₂。

O₂ 纯度也为 98.5%，其余为 N₂。

甲醇纯度为 99.9%，其余为水。

补充 NO 采用亚硝酸钠与硫酸、甲醇生成亚硝酸甲酯的方法补充。

在这个实施例中，驰放气的组成为： $\text{NO} = 15\%$ (Vol)， $\text{CO} = 10\%$ ，亚硝酸酯 = 2%，甲醇 = 8%， $\text{N}_2 = 65\%$ 。由原料气 CO 和 O_2 带入系统的 N_2 为 0.2kmol/h ，通过驰放气排放，排除的 NO 损失为 0.052kmol/h ， CO 损失为 0.03kmol/h ，甲醇为 0.03kmol/h 。

另外，在亚硝化反应器中，产生硝酸的选择性为 2%，因此，每小时产生硝酸的量为 0.17kmol/h ，折合 NO 损失量为 0.17kmol/h 。可见，总的 NO 损失量为 0.22kmol/h ，由亚硝酸钠和硫酸反应补充，消耗亚硝酸钠为 0.22kmol/h ，硫酸为 0.11kmol/h 。

反应进料量如下：

- (1) $\text{CO} = 246.5\text{Nm}^3/\text{h}$,
- (2) $\text{O}_2 = 64.0\text{Nm}^3/\text{h}$,
- (3) 甲醇 = 350kg/h 。

各主要设备尺寸及超作如下：

- (1) 亚硝化反应器： $D = 0.8\text{m}$ ，采用浮阀塔板，塔板总数为 25 块，板间距为 0.5m ，塔总高度为 15m 。塔顶冷凝器温度为 -5°C ，回流量为 550kg/h 。塔釜温度为 85°C 。塔顶压力为 0.25Mpa 。
- (2) 水分离塔： $D = 0.6\text{m}$ ，采用规整填料，分为两段，每段 4m ，为 500 型号的丝网波纹填料，塔总高度为 12m 。塔顶温度为 65°C ，回流量为 750kg/h 。塔釜温度为 105°C 。塔顶压力为 0.25Mpa 。
- (3) 氧化羧化反应器：采用内径为 32mm 的反应管，高度为 5m ，催化剂装填高度为 4m ，400 根反应管。反应器总的外径为 1m ，高 6m 。管外为蒸汽沸腾移热侧，管内装催化剂，为反应放热侧。反应器进口温度为 120°C ，进口压力为 0.3Mpa ，出口压力为 0.25Mpa ，温度为 130°C 。壳层产蒸汽 120°C ，压力 0.2Mpa 。
- (4) 醇洗塔： $D=0.8\text{m}$ ，采用规整填料，一段装填，填料高度 5m ，的为 500 型号的丝网波纹填料，塔总高度为 9m 。塔顶温度为 35°C ，压力为 0.25Mpa ，塔釜温度为 105°C 。

(5) 醇回收塔: $D = 0.6\text{m}$, 采用规整填料, 分为三段, 每段 3m , 为 500 型号的丝网波纹填料, 塔总高度为 15m 。塔顶温度为 65°C , 回流量为 350kg/h 。塔釜温度为 125°C 。塔顶压力为 0.25Mpa 。

(6) 双酯分离塔: $D = 0.3\text{m}$, 采用规整填料, 分为二段, 每段 4m , 为 500 型号的丝网波纹填料, 塔总高度为 12m 。塔顶温度为 91°C , 回流量为 100kg/h 。塔釜温度为 135°C 。塔顶压力为 0.25Mpa 。

在该实施例中, 得到的草酸二甲酯为 625kg/h , 纯度为 99.6% , 碳酸二甲酯为 30.5kg/h , 纯度为 99.5% 。

实施例 2

本实施例为年产 10000 吨草酸二甲酯的规模。

CO 为 98.5% 纯度, 其余作为 N_2 。

O_2 纯度也为 98.5% , 其余为 N_2 。

甲醇纯度为 99.9% , 其余为水。

补充 NO 采用氨氧化的方法补充。

在这个实施例中, 驰放气的组成为: $\text{NO} = 10\%$, $\text{CO} = 10\%$, 亚硝酸酯 = 1% , 甲醇 = 5% , N_2 为 74% 。由原料气 CO 和 O_2 带入系统的 N_2 为 0.4kmol/h , 通过驰放气排放, 排除的 NO 损失为 0.073kmol/h , CO 损失为 0.073kmol/h , 甲醇为 0.036kmol/h 。

另外, 在亚硝化反应器中, 产生硝酸的选择性为 1.2% , 因此, 每小时产生硝酸的量为 0.2kmol/h , 折合 NO 损失量为 0.2kmol/h 。可见, 总的 NO 损失量为 0.273kmol/h , 由氨氧化法补充, 消耗氨为 0.273kmol/h 。

反应进料量如下:

(1) $\text{CO} = 493\text{Nm}^3/\text{h}$,

(2) $\text{O}_2 = 128\text{Nm}^3/\text{h}$,

(3) 甲醇 = 700kg/h 。

各主要设备尺寸及操作条件如下:

(1) 亚硝化反应器: $D = 1.0\text{m}$, 采用浮阀塔板, 塔板总数为 60 块, 板间距为 0.2m , 塔总高度为 15m 。塔顶冷凝器温度为 30°C , 回流量为

1000kg/h。塔釜温度为 83℃。塔顶压力为 0.15Mpa。

(2)水分离塔: $D = 0.8\text{m}$, 采用规整填料, 分为两段, 每段 4m, 为 500 型号的丝网波纹填料, 塔总高度为 12m。塔顶温度为 68℃, 回流量为 750kg/h。塔釜温度为 108℃。塔顶压力为 0.15Mpa。

(3)氧化羧化反应器: 采用内径为 32mm 的反应管, 高度为 5m, 催化剂装填高度为 4m, 800 根反应管。反应器总的外径为 1.5m, 高 6m。管外为蒸汽沸腾移热侧, 管内装催化剂, 为反应放热侧。反应器进口温度为 120℃, 进口压力为 0.2Mpa, 出口压力为 0.15Mpa, 温度为 135℃。壳层产蒸汽 120℃, 压力 0.2Mpa。

(4)醇洗塔: $D=1.0\text{m}$, 采用规整填料, 一段装填, 填料高度 5m, 的为 500 型号的丝网波纹填料, 塔总高度为 9m。塔顶温度为 35℃, 压力为 0.15Mpa, 塔釜温度为 125℃。

(5)醇回收塔: $D = 0.8\text{m}$, 采用规整填料, 分为三段, 每段 3m, 为 500 型号的丝网波纹填料, 塔总高度为 15m。塔顶温度为 72℃, 回流量为 650kg/h。塔釜温度为 155℃。塔顶压力为 0.15Mpa。

(6)双酯分离塔: $D = 0.4\text{m}$, 采用规整填料, 分为二段, 每段 4m, 为 500 型号的丝网波纹填料, 塔总高度为 12m。塔顶温度为 96℃, 回流量为 200kg/h。塔釜温度为 160℃。塔顶压力为 0.15Mpa。

在该实施例中, 得到的草酸二甲酯为 1250kg/h, 纯度为 99.8%, 碳酸二甲酯为 60.0kg/h, 纯度为 99.8%。

实施例 3

本实施例为年产 1000 吨草酸二甲酯的规模。

CO 为 98.5%纯度, 其余作为 N_2 。

O_2 纯度也为 98.5%, 其余为 N_2 。

甲醇纯度为 99.9%, 其余为水。

补充 NO 的方法为采用外购 NO 钢瓶气补充。

在这个实施例中, 驰放气的组成为: $\text{NO} = 20\%$, $\text{CO} = 10\%$, 亚硝酸酯 = 3%, 甲醇 = 10%, N_2 是 57%。由原料气 CO 和 O_2 带入系统的 N_2 为 0.04kmol/h, 通过驰放气排放, 排除的 NO 损失为 0.016kmol/h, CO 损失为

0.007kmol/h, 甲醇为 0.007kmol/h。

另外, 在亚硝化反应器中, 产生硝酸的选择性为 2.0%, 因此, 每小时产生硝酸的量为 0.02kmol/h, 折合 NO 损失量为 0.02kmol/h。可见, 总的 NO 损失量为 0.036kmol/h, 相当于 0.81Nm³/h。

另外, 在亚硝化反应器中, 产生硝酸的选择性为 0.6%, 因此, 每小时产生硝酸的量为 0.006kmol/h, 折合 NO 损失量为 0.006kmol/h。可见, 总的 NO 损失量为 0.022kmol/h, 相当于 0.49Nm³/h。

反应进料量如下:

- (1) CO = 50Nm³/h,
- (2) O₂ = 13Nm³/h,
- (3) 甲醇 = 70kg/h。

各主要设备尺寸及操作条件如下:

- (1) 亚硝化反应器: D = 0.35m, 采用筛板塔板, 塔板总数为 90 块, 板间距为 0.2m, 塔总高度为 20m。塔顶冷凝器温度为 35℃, 回流量为 100kg/h。塔釜温度为 93℃。塔顶压力为 0.1Mpa。
- (2) 水分离塔: D = 0.35m, 采用规整填料, 分为两段, 每段 5m, 为 500 型号的丝网波纹填料, 塔总高度为 14m。塔顶温度为 70℃, 回流量为 100kg/h。塔釜温度为 110℃。塔顶压力为 0.1Mpa。
- (3) 氧化羧化反应器: 采用内径为 32mm 的反应管, 高度为 5m, 催化剂装填高度为 4m, 100 根反应管。反应器总的外径为 0.45m, 高 6m。管外为蒸汽沸腾移热侧, 管内装催化剂, 为反应放热侧。反应器进口温度为 120℃, 进口压力为 0.2Mpa, 出口压力为 0.11Mpa, 温度为 135℃。壳层产蒸汽 120℃, 压力 0.2Mpa。
- (4) 醇洗塔: D=0.35m, 采用规整填料, 一段装填, 填料高度 5m, 的为 500 型号的丝网波纹填料, 塔总高度为 9m。塔顶温度为 35℃, 压力为 0.11Mpa, 塔釜温度为 125℃。
- (5) 醇回收塔: D = 0.35m, 采用规整填料, 分为三段, 每段 3m, 为 500 型号的丝网波纹填料, 塔总高度为 15m。塔顶温度为 72℃, 回流量为 100kg/h。塔釜温度为 155℃。塔顶压力为 0.11Mpa。

(6) 双酯分离塔: $D = 0.2\text{m}$, 采用规整填料, 分为二段, 每段 5m , 为 500 型号的丝网波纹填料, 塔总高度为 12m 。塔顶温度为 96°C , 回流量为 30kg/h 。塔釜温度为 160°C 。塔顶压力为 0.11Mpa 。

在该实施例中, 得到的草酸二甲酯为 125kg/h , 纯度为 99.5% , 碳酸二甲酯为 10.0kg/h , 纯度为 99.5% 。

以上所述内容仅为本发明构思下的基本说明, 而依据本发明的技术方案所作的任何等效变换, 均应属于本发明的保护范围。

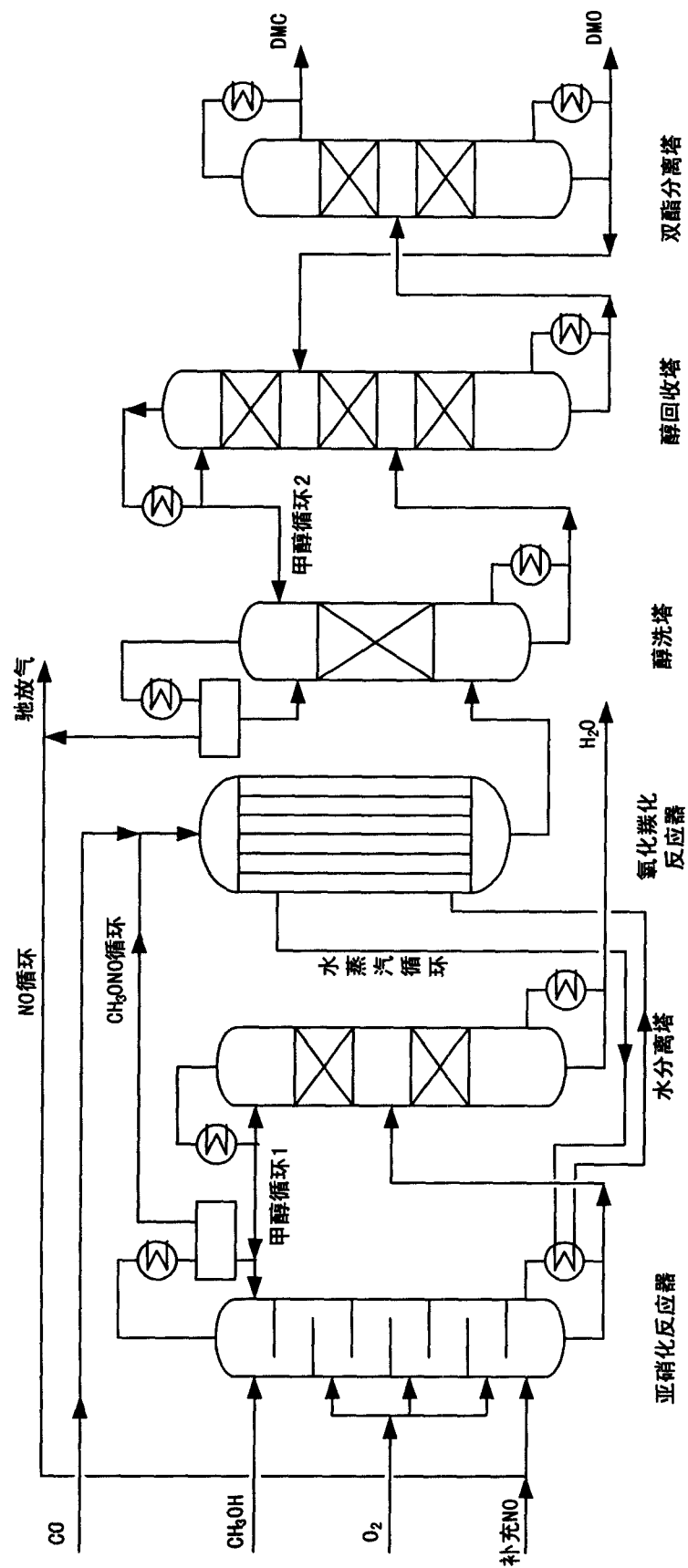


图 1