



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103664572 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310683590. 8

(22) 申请日 2013. 12. 14

(71) 申请人 济南开发区星火科学技术研究院

地址 250000 山东省济南市历城区七里河路
北段 2 号

(72) 发明人 车春玲

(74) 专利代理机构 济南舜源专利事务所有限公
司 37205

代理人 张汝瑜

(51) Int. Cl.

C07C 53/08 (2006. 01)

C07C 51/215 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种由乙烷制备醋酸的工艺

(57) 摘要

本发明属于化学工程技术领域,具体涉及一种由乙烷制备醋酸工艺。本发明的由乙烷制备醋酸的工艺,包括下述的步骤:将包括乙烷、氧气、水蒸气的原料混合预热后注入到固定床反应器内进行氧化,在 200-400℃、0.5-4.5MPa 下反应,选择 Mo16V6.8Nb1.9Sb1.0Ca1.0 作为该反应的催化剂组成,反应 5-8h 后分离生成的醋酸并循环未反应物料。本发明的乙烷制备醋酸的工艺,乙烷的转化率和醋酸的收率明显提高,乙烷的转化率可达到 90-94%,醋酸收率达到 87% 以上,而且通过本发明的乙烷制备醋酸的工艺制备的醋酸副产物少,纯度高,可达到 96% 以上。

1. 一种由乙烷制备醋酸的工艺,包括下述的步骤:

将包括乙烷、氧气、水蒸气的原料混合预热后注入到固定床反应器内进行氧化,在 200-400℃、0.5-4.5MPa 下反应,选择 $\text{Mo}_{16}\text{V}_{6.8}\text{Nb}_{1.9}\text{Sb}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}$ 作为该反应的催化剂组成,反应 5-8h 后分离生成的醋酸并循环未反应物料。

2. 根据权利要求 1 所述的由乙烷制备醋酸的工艺,其特征在于,所述乙烷、氧气、水蒸气的用量重量比为 2:1:2。

3. 根据权利要求 1 所述的由乙烷制备醋酸的工艺,其特征在于,所述 $\text{Mo}_{16}\text{V}_{6.8}\text{Nb}_{1.9}\text{Sb}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}$ 的用量为总重量的 10%-20%。

4. 根据权利要求 1 所述的由乙烷制备醋酸的工艺,其特征在于,所述 $\text{Mo}_{16}\text{V}_{6.8}\text{Nb}_{1.9}\text{Sb}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}$ 的用量为总重量的 15%。

5. 根据权利要求 1 所述的由乙烷制备醋酸的工艺,其特征在于,所述反应温度为 250℃。

6. 根据权利要求 1 所述的由乙烷制备醋酸的工艺,其特征在于,所述反应压力为 2.0MPa。

7. 根据权利要求 1 所述的由乙烷制备醋酸的工艺,其详细步骤为:

将包括乙烷、氧气、水蒸气的原料以 2:1:2 的重量比混合预热后注入到固定床反应器内进行氧化,在 250℃、2.0MPa 下反应,选择重量为混合物总量 15% 的 $\text{Mo}_{16}\text{V}_{6.8}\text{Nb}_{1.9}\text{Sb}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}$ 作为该反应的催化剂组成,反应 8h 后分离生成的醋酸并循环未反应物料。

一种由乙烷制备醋酸的工艺

技术领域

[0001] 本发明属于化学工程技术领域,涉及一种醋酸的制备工艺,具体涉及一种由乙烷制备醋酸工艺。

背景技术

[0002] 21 世纪石油化工原料将可能转向更廉价的天然气类烷烃为主,因而,原料路线由烯烃向烷烃的转移将是新世纪石油化工技术研究开发的重点之一。为利用

[0003] 偏远地区的天然气资源,不通过裂解或脱氢制取烯烃而使烷烃活化直接生产化学品中间体的工艺正在加快开发。乙酸是一种简单的羧酸,由一个甲基一个羧基组成,是一种重要的化学试剂。在化学工业中,它被用来制造聚对苯二甲酸乙二酯,后者即饮料瓶的主要部分。乙酸也被用来制造电影胶片所需要的醋酸纤维素和木材用胶粘剂中的聚乙酸乙烯酯,以及很多合成纤维和织物。家庭中,乙酸稀溶液常被用作除垢剂。食品工业方面,在食品添加剂列表 E260 中,乙酸是规定的一种酸度调节剂。每年世界范围内的乙酸需求量在 650 万吨左右。

[0004] 世界上生产乙酸的方法主要有甲醇羰化法、乙烯氧化法、液态烃氧化法等。其中,甲醇羰化法应用最广且在经济上也具有一定的优势,但该法催化剂需要碘作为助剂,乙酸产品中痕量的碘则又会影响乙酸下游产品的应用,如碘会使乙酸乙烯的催化剂中毒,因此不得不再花费一定的费用除碘。瑞士苏尔寿化工提出一种反应精馏水解醋酸甲酯制甲醇和醋酸的工艺。另外,据报道,LanzaTech 和马来西亚国家石油公司 Petronas 将携手合作,加快以二氧化碳和天然气为原料生产可持续化学品所用技术的开发与工业化进程。LanzaTech 和 Petronas 将合力拓展这项技术,包括将炼厂尾气和天然气井等各种来源的 CO₂ 转化成醋酸。日本大赛璐公司通过控制醋酸合成催化剂中各组分的浓度,抑制碘化氢的生成及增长,由甲醇与 CO 在反应器中进行羰基化反应制备醋酸。另外,Sabir(沙特基础工业公司)开发了将乙烷转化为醋酸的 Sabox 工艺,同时联产乙烯,已将适时推向商业化。由于乙烷是天然气的第二组分比较容易得到,而且,采用乙烷直接氧化法制乙酸可避免羰化法存在的碘问题,另外乙烷直接氧化法工艺比甲醇羰化法工艺在原料成本上具有较大优势,因此乙烷直接氧化制乙酸具有潜在的工业价值。

发明内容

[0005] 本发明的目的之一是提供一种由乙烷直接制备得到醋酸的工艺。

[0006] 本发明的目的之二是针对现有技术存在的问题,提供一种工艺相对简单、降低成本的由乙烷直接制备醋酸的工艺。

[0007] 本发明是通过下述的技术方案来实现的:

[0008] 一种由乙烷制备醋酸的工艺,包括下述的步骤:

[0009] 将包括乙烷、氧气、水蒸气的原料混合预热后注入到固定床反应器内进行氧化,在 200-400℃、0.5-4.5MPa 下反应,选择 Mo₁₆V_{6.8}Nb_{1.9}Sb_{1.0}Ca_{1.0} 作为该反应的催化剂组成,反应

5-8h 后分离生成的醋酸并循环未反应物料。

[0010] 上述的由乙烷制备醋酸的工艺中,所述乙烷、氧气、水蒸气的用量重量比为 2:1:2。

[0011] 上述的由乙烷制备醋酸的工艺中,所述 $\text{Mo}_{16}\text{V}_{6.8}\text{Nb}_{1.9}\text{Sb}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}$ 的用量为总重量的 10%-20%。

[0012] 优选的,上述的由乙烷制备醋酸的工艺中,所述 $\text{Mo}_{16}\text{V}_{6.8}\text{Nb}_{1.9}\text{Sb}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}$ 的用量为总重量的 15%。

[0013] 优选的,上述的由乙烷制备醋酸的工艺中,所述反应温度为 250℃。

[0014] 优选的,上述的由乙烷制备醋酸的工艺中,所述反应压力为 2.0MPa。

[0015] 上述的由乙烷制备醋酸的工艺,其详细步骤为:

[0016] 将包括乙烷、氧气、水蒸气的原料以 2:1:2 的重量比混合预热后注入到固定床反应器内进行氧化,在 250℃、2.0MPa 下反应,选择重量为混合物总量 15% 的 $\text{Mo}_{16}\text{V}_{6.8}\text{Nb}_{1.9}\text{Sb}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}$ 作为该反应的催化剂组成,反应 8h 后分离生成的醋酸并循环未反应物料。

[0017] 本发明的有益效果在于:

[0018] (1) 由乙烷直接氧化制备醋酸可以显著降低生产成本,采用甲醇羰化法的制备成本比乙烷氧化法成本高 30%。另一方面,采用本发明生产醋酸工艺相对简单,而且对未反应物料进行循环反应,节约了资源,产生的副反应少,产率高,而且副产物只有二氧化碳,没有其他有害气体,对环境的污染少。

[0019] (2) 本发明的乙烷制备醋酸的工艺,乙烷的转化率和醋酸的收率明显提高,乙烷的转化率可达到 90-94%,醋酸收率达到 87% 以上,而且通过本发明的乙烷制备醋酸的工艺制备的醋酸副产物少,纯度高,可达到 96% 以上。

具体实施方式

[0020] 下面结合具体实施例对本发明作更进一步的说明,以便本领域的技术人员更了解本发明,但并不因此限制本发明。

[0021] 实施例 1

[0022] 将包括乙烷、氧气、水蒸气的原料以 2:1:2 的重量比混合预热后注入到固定床反应器内进行氧化,在 200℃、0.5MPa 下反应,选择重量为混合物总量 10% 的 $\text{Mo}_{16}\text{V}_{6.8}\text{Nb}_{1.9}\text{Sb}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}$ 作为该反应的催化剂组成,反应 5h 后分离生成的醋酸并循环未反应物料。

[0023] 本实施例中,乙烷的转化率为 90.3%,醋酸的收率为 87.6%,制备的醋酸纯度为 96.1%。

[0024] 实施例 2

[0025] 将包括乙烷、氧气、水蒸气的原料以 2:1:2 的重量比混合预热后注入到固定床反应器内进行氧化,在 250℃、2.0MPa 下反应,选择重量为混合物总量 15% 的 $\text{Mo}_{16}\text{V}_{6.8}\text{Nb}_{1.9}\text{Sb}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}$ 作为该反应的催化剂组成,反应 8h 后分离生成的醋酸并循环未反应物料。

[0026] 本实施例中,乙烷的转化率为 94.0%,醋酸的收率为 89.2%,制备的醋酸纯度为 98.9%。

[0027] 实施例 3

[0028] 将包括乙烷、氧气、水蒸气的原料以 2:1:2 的重量比混合预热后注入到固定床反应器内进行氧化, 在 350 °C、3.5MPa 下反应, 选择重量为混合物总量 20% 的 $\text{Mo}_{16}\text{V}_{6.8}\text{Nb}_{1.9}\text{Sb}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}$ 作为该反应的催化剂组成, 反应 6h 后分离生成的醋酸并循环未反应物料。

[0029] 本实施例中, 乙烷的转化率为 93.5%, 醋酸的收率为, 制备的醋酸纯度为 98.5%。

[0030] 实施例 4

[0031] 将包括乙烷、氧气、水蒸气的原料以 2:1:2 的重量比混合预热后注入到固定床反应器内进行氧化, 在 450 °C、4.5MPa 下反应, 选择重量为混合物总量 15% 的 $\text{Mo}_{16}\text{V}_{6.8}\text{Nb}_{1.9}\text{Sb}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}$ 作为该反应的催化剂组成, 反应 7h 后分离生成的醋酸并循环未反应物料。

[0032] 本实施例中, 乙烷的转化率为 93.2%, 醋酸的收率为 88.2%, 制备的醋酸纯度为 97.3%。

[0033] 本发明的乙烷制备醋酸的工艺, 乙烷的转化率和醋酸的收率明显提高, 乙烷的转化率可达到 90-94%, 醋酸收率达到 87% 以上, 而且通过本发明的乙烷制备醋酸的工艺制备的醋酸副产物少, 纯度高, 可达到 96% 以上。