



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101367698 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 23

(21) 申请号 200810145699. 5

C07C 45/74 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 08. 13

C07C 47/21 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 122/10 (2006. 01)

60/964, 733 2007. 08. 14 US

(56) 对比文件

(73) 专利权人 罗门哈斯公司

US 6982343 B2, 2006. 01. 03,

地址 美国宾夕法尼亚州

EP 0261264 A1, 1988. 08. 30,

(72) 发明人 A·本德里 S·汉 M·A·西尔瓦诺
D·L·佐洛特罗夫

CN 1817458 A, 2006. 08. 16,

US 2604495 A, 1952. 07. 22,

US 2604495 A, 1952. 07. 22,

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

审查员 尹晓娟

代理人 白益华

(51) Int. Cl.

C07C 11/04 (2006. 01)

C07C 1/02 (2006. 01)

B01J 27/057 (2006. 01)

C07C 69/54 (2006. 01)

C07C 67/38 (2006. 01)

C07C 67/333 (2006. 01)

C07C 45/49 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

用来由乙烷制备乙烯和一氧化碳混合物的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种由乙烷制备乙烯和一氧化碳的混合物的方法, 该方法包括使得乙烷和二氧化碳在至少 500℃ 的温度下接触, 以制备乙烯和一氧化碳。本发明还涉及一种通过以下步骤制备丙酸烷基酯的方法: (a) 在至少 500℃ 的温度下使得乙烷和氧源接触, 以制备乙烯; (b) 使得醇、乙烯和一氧化碳与乙烯羰基化催化剂接触, 以制备丙酸烷基酯; (c) 将丙酸烷基酯与副产物和起始材料分离。该方法还包括使得丙酸烷基酯与甲醛缩合, 以制备甲基丙烯酸烷基酯。

1. 一种制备乙烯和一氧化碳的混合物的方法,该方法包括使得乙烷和二氧化碳在至少 500℃ 的温度下接触,以制备乙烯和一氧化碳,其中所述乙烷和二氧化碳与经验式为 $A_aD_bE_cX_dO_e$ 的 MMO 催化剂接触,其中 A 是选自 Mo 和 W 的至少一种元素,D 是选自 V 和 Ce 的至少一种元素,E 是选自 Te、Sb 和 Se 的至少一种元素,X 是选自 Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, Sb, Bi, B, In, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Hf, Ag, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 和 Lu 的至少一种元素; $a = 1, b = 0.01-1.0, c = 0.01-1.0, d = 0.01-1.0, e$ 取决于除了氧以外的元素的氧化态。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述 MMO 催化剂是 $Mo_aV_bTe_cNb_dO_e$,温度为 600-700℃。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述方法还包括以下步骤:

- (a) 使得醇、所述乙烯和一氧化碳与乙烯羰基化催化剂接触,以制备丙酸烷基酯;
- (b) 将所述丙酸烷基酯与副产物和原料分离。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于,该方法还包括使得丙酸烷基酯与甲醛反应,以制备甲基丙烯酸烷基酯。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述醇是甲醇,所述丙酸烷基酯是丙酸甲酯,所述甲基丙烯酸烷基酯是甲基丙烯酸甲酯。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述方法还包括使得所述甲基丙烯酸甲酯聚合。

7. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述方法还包括使得乙烯和一氧化碳共聚。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述方法还包括将所述乙烯和一氧化碳与氢气混合,以制备丙醛。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述方法包括使得所述丙醛与甲醛缩合,以制备异丁烯醛。

用来由乙烷制备乙烯和一氧化碳混合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及由乙烷和二氧化碳制备乙烯和一氧化碳混合物的方法,还涉及用来由乙烷和二氧化碳制备丙酸烷基酯或甲基丙烯酸酯的各种整体化的方法。

背景技术

[0002] 乙烯和一氧化碳混合物被用作乙烯同系化 (homologation) 制备丙酸衍生物的原料。例如,先使得乙烯羰基化来制备丙酸甲酯,然后与甲醛缩合,这是一条重要的工业制备甲基丙烯酸甲酯的途径。例如,美国专利第 6,284,919 号解释了一种乙烯羰基化制备丙酸甲酯的方法。在该方法的第一步中,乙烯、CO 和甲醇进料转化为丙酸甲酯。使用的乙烯和 CO 进料通常来自常规的来源,例如蒸汽裂化和甲烷-蒸汽重整。但是,由于这些制备乙烯方法的需要很高的成本,乙烯仍然是较为昂贵的原料。使用作为天然气的组分的乙烷作为原料的方法较为经济,这是因为乙烷和乙烯价格相差很大。能够使用廉价而且来源充足的原料制备酯(例如丙酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯)的整体化的工艺将会具有很高的价值。本发明所解决的问题是提供一种替代的方法,用来制备适合作为其它方法的原料的乙烯和一氧化碳的混合物。

发明内容

[0003] 本发明提供了一种制备乙烯和一氧化碳的混合物的方法,该方法是通过使乙烷与二氧化碳在至少 500℃ 的温度下接触来制备乙烯和一氧化碳。

[0004] 本发明还包括以下步骤:(a) 使得醇和乙烯以及一氧化碳与乙烯羰基化催化剂接触,制备丙酸烷基酯;以及 (b) 将所述丙酸烷基酯与副产物和起始材料分离,从而提供用于制备丙酸烷基酯的整体化的方法。本发明还包括使得所述丙酸烷基酯与甲醛缩合,从而提供整体化的制备甲基丙烯酸酯的方法。本发明还包括将所述乙烯和一氧化碳转化为共聚物。本发明还包括将所述乙烯和一氧化碳与氢气混合,以制备丙醛,并且任选地,使得丙醛与甲醛缩合以制备异丁烯醛。

[0005] 发明详述

[0006] 除非另外说明,百分数为重量百分数,温度的单位为℃。烷基是包含 1-20 个碳原子的饱和烃基,可以是直链或支化的。较佳的是,烷基包含 1-8 个碳原子,或者包含 1-4 个碳原子,或者包含 1 或 2 个碳原子,或者包含 1 个碳原子。用于乙烯羰基化反应的醇相当于上文所述的烷基被羟基取代。

[0007] 在本发明的一些实施方式中,用于乙烷和二氧化碳反应的催化剂选自:(a) 包括选自 Pt、Pd、Rh、Ir 和 Ru 的一种或多种金属的催化剂;(b) 包含至少一种选自以下的金属的氧化物的催化剂:Li、Mo、W、V、Nb、Sb、Sn、Ga、Zr、Mg、Mn、Ni、Co、Ce 和稀土金属。

[0008] 在本发明的一些实施方式中,使用混合金属氧化物 (“MMO”) 催化剂作为乙烷和二氧化碳反应的催化剂。MMO 催化剂的经验通式是 $A_d D_b E_c X_d O_e$, 其中 A 是选自 Mo 和 W 的至少一种元素, D 是选自 V 和 Ce 的至少一种元素, E 是选自 Te、Sb 和 Se 的至少一种元素, X 是

选自 Nb, Ta, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pt, Sb, Bi, B, In, As, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Hf, Ag, Pb, P, Pm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 和 Lu 的至少一种元素; $a = 1$, $b = 0.01-1.0$, $c = 0.01-1.0$, $d = 0.01-1.0$, e 取决于除了氧以外的元素的氧化态。

[0009] 较佳的是, 当 $a = 1$, $b = 0.1-0.5$, $c = 0.05-0.5$, 且 $d = 0.01-0.5$ 。较佳的是, 当 $a = 1$, $b = 0.15-0.45$, $c = 0.05-0.45$, 且 $d = 0.05-0.2$ 。 e 的数值, 即氧的含量, 取决于催化剂中其它元素的氧化态。但是, e 通常为 3-4.7。较佳的是, A 为 Mo。较佳的是, D 是 V。较佳的是, E 是 Te。较佳的是, X 是 Nb 或 Ta; 最佳的是, X 是 Nb。在本发明一个优选的实施方式中, 所述催化剂是 $Mo_aV_bTe_cNb_dO_e$ 。

[0010] MMO 催化剂及其制备可参见例如美国专利第 6,982,343 号和第 7,049,466 号。

[0011] 较佳的是, 所述乙烷和二氧化碳在 500-1000°C 的温度下接触。在使用催化剂的实施方式中, 优选温度为 550-800°C, 或者为 600-700°C。较佳的是, 流速为 100-5000 小时⁻¹ 总气时空速 (GHSV), 或者为 500-2500 小时⁻¹ GHSV, 或者为 1000-2000 小时⁻¹ GHSV。

[0012] 在乙烷-二氧化碳反应中不使用催化剂的实施方式中, 优选乙烷和二氧化碳在 600-750°C 的温度下接触。优选流速为 0.1-10 升/分钟, 或者为 1-3 升/分钟。

[0013] 除了乙烷和二氧化碳以外, 还可存在惰性载气, 例如氮气。惰性载气不参与所研究的反应, 也不会受到该反应的影响。

[0014] 催化剂可包含载体材料, 例如氧化铝、二氧化硅、碳化硅、氧化镁、氧化锆、二氧化钛、以及它们的组合, 还可包括负载体, 例如整体型负载体, 其包括例如堇青石、金属或陶瓷。载体可进行改性、稳定化或预处理, 以便在操作条件下具有结构稳定性。

[0015] 乙烯羰基化催化剂和条件是人们众所周知的, 见述于例如美国专利第 6,284,919 号。常规的催化剂包括例如包括第 VIII 族金属 (例如钯) 和膦配体的那些, 所述膦配体是例如烷基膦、环烷基膦、芳基膦、吡啶基膦或二配位膦。

[0016] 在本发明的一些实施方式中, 所述乙烷和二氧化碳的反应产物 (包括乙烯和一氧化碳) 与乙烯羰基化催化剂以及醇接触。所述乙烯和一氧化碳物流可以通入不同的反应器进行羰基化, 或者通入相同反应器的另一个部分。所述丙酸烷基酯产物可以在氧化脱氢工艺中转化为丙烯酸烷基酯。

[0017] 在乙烷和二氧化碳反应的产物流以及羰基化反应的产物流中可包含未反应的乙烷和二氧化碳。在分离羰基化产物流之后, 可以将乙烷和二氧化碳再循环到乙烷和二氧化碳反应的入口。还可包含痕量的乙烯和醇。来自羰基化反应的未反应的乙烯和醇可以再循环到羰基化反应的入口。

[0018] 在本发明的一些实施方式中, 所述醇是甲醇, 所述丙酸烷基酯是丙酸甲酯, 所述甲基丙烯酸烷基酯是甲基丙烯酸甲酯。在这些实施方式中, 该方法表示由乙烷和二氧化碳制备甲基丙烯酸甲酯的整体化方法。

[0019] 在本发明的一些实施方式中, 如美国专利第 4,408,079 号所述, 乙烷和二氧化碳反应制得的乙烯和一氧化碳产物发生加氢甲酰基化反应, 制备丙醛。所述丙醛可以氧化为丙酸或者与甲醛缩合制备异丁烯醛, 所述异丁烯醛又可用于制备甲基丙烯酸。

[0020] 在本发明的一些实施方式中, 所述方法还包括使得甲基丙烯酸甲酯产物聚合, 从而提供一种以乙烷和二氧化碳为原料制备甲基丙烯酸甲酯聚合物或共聚物的整体化方法。

[0021] 在本发明的一些实施方式中,如本文所述使用甲醇制备甲基丙烯酸甲酯,然后使得所述甲基丙烯酸甲酯与其他的醇发生酯交换反应以制备其他的甲基丙烯酸烷基酯。

[0022] 在本发明的一些实施方式中,所述乙烯和一氧化碳共聚。较佳的是,使用钪化合物作为催化剂,例如使用氟化钪、钪的芳基膦络合物或卤化钪,或者四(三芳基膦)铂络合物。在美国专利第 3,530,109 号和第 3,694,412 号中描述了聚合方法。所述乙烯-一氧化碳聚合物可以通过加热转化为热固性化合物。

[0023] 在本发明的一些实施方式中,乙烷、二氧化碳和氧气在毫秒接触时间下反应,得到自热反应。毫秒接触时间表示小于 1 秒,或者小于 900 毫秒,或者小于 500 毫秒,或者小于 100 毫秒,或者小于 50 毫秒,或者小于 10 微秒。在本发明的一些实施方式中,乙烷和二氧化碳在单独的反应器中反应,或者在分级的反应器中反应,以提供改进的热平衡。

[0024] 实施例

[0025] 实施例 1 用催化剂进行乙烷转化

[0026] 使用的催化剂是依照美国专利第 6,982,343 号所述制备的 Mo/V/Te/Nb 混合金属氧化物。

[0027] 进行催化实验的时候使用用 4 毫升碳化硅小片稀释的 4 毫升催化剂,将其加入 1/2" (12.7 毫米) O.D. 的不锈钢反应器管中进行实验。所述反应器在 N₂ 气流中加热至 675°C。一旦达到 675°C,将包含摩尔比为 C₂H₆:CO₂:N₂ = 1:3:1 的进料加入所述反应器。所述气体以 100 毫升/分钟的总速率加入(乙烷:20 毫升/分钟,CO₂:60 毫升/分钟,N₂:20 毫升/分钟)。使用 GC,以 N₂ 为内标对产品进行分析。进料转化率和产物产率根据摩尔量进行计算。上述实验测得的数据见下文。

[0028]

生产时间	C ₂ H ₆ 转化率, %	C ₂ H ₄ 产率, %	CO 产率, %
0.5	38.0	13.5	4.3
1.0	20.5	15.5	5.2
1.5	19.8	15.2	4.9
2.0	18.4	14.5	4.5
2.5	16.5	13.6	4.0
3.0	14.5	12.3	3.4
3.5	9.5	10.9	2.8
4.0	7.3	9.3	2.2
4.5	5.7	7.5	1.7

[0029] 数据清楚地显示,该工艺得到的所需的乙烯和 CO 产物形成的量适于进一步加工形成丙酸甲酯。