

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 67/08



[12] 发明专利说明书

C07C 69/60 C07C 29/17

C07C 31/20 C07D307/08

C07D307/32

[21] ZL 专利号 98811037.7

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1125026C

[22] 申请日 1998.11.2 [21] 申请号 98811037.7

[30] 优先权

[32] 1997.11.13 [33] GB [31] 9724004.8

[86] 国际申请 PCT/GB98/03264 1998.11.2

[87] 国际公布 WO99/25678 英 1999.5.27

[85] 进入国家阶段日期 2000.5.10

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 M·W·M·图克 M·A·伍德

A·G·希尔斯

[56] 参考文献

WO8800937A 1988.02.11 C07C29/13

WO9008127A 1990.07.26 B01D3/18

审查员 罗 玲

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

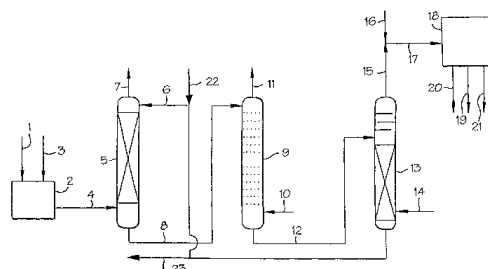
代理人 吴亦华

权利要求书 4 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称 制备 γ -丁内酯、丁-1,4-二醇
和四氢呋喃的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种生产选自丁-1,4-二醇、 γ -丁内酯和四氢呋喃的至少一种 C₄ 化合物的方法，其中用 C₁-C₄ 烷醇将马来酸酐在高沸点酯中的溶液酯化，形成相应的马来酸二-(C₁-C₄ 烷基)酯，然后氢化形成至少一种 C₄ 化合物。该高沸点酯在大气压下的沸点至少比所述马来酸二-(C₁-C₄ 烷基)酯高约 30°C，且选自包含最高 13 个碳原子的烷基二羧酸的二-(C₁-C₄ 烷基)酯、马来酸的、富马酸的、琥珀酸的单-和二-(C₁₀-C₁₈ 烷基)酯及其混合物、萘单羧酸的(C₁-C₄ 烷基)酯、芳族三羧酸的三-(C₁-C₄ 烷基)酯、以及间苯二甲酸的二-(C₁-C₄ 烷基)酯。



1. 一种生产选自丁-1,4-二醇、 γ -丁内酯和四氢呋喃的至少一种 C_4 化合物的方法,包括在粒状酯氢化催化剂的存在下,将马来酸二-(C_1 - C_4 烷基)酯在蒸汽相中进行氢化的步骤,该方法包括:

(a) 在吸收区,将包含马来酸酐蒸汽、水蒸气和碳氧化物的蒸汽流与作为溶剂的高沸点酯进行接触,形成马来酸酐在高沸点酯中的溶液,所述高沸点酯在大气压下的沸点至少比马来酸二-(C_1 - C_4 烷基)酯高约 30°C ,且选自包含最高 13 个碳原子的烷基二羧酸的二-(C_1 - C_4 烷基)酯、马来酸的、富马酸的、琥珀酸的单-和二-(C_{10} - C_{18} 烷基)酯及其混合物、萘单羧酸的(C_1 - C_4 烷基)酯、芳族三羧酸的三-(C_1 - C_4 烷基)酯、以及间苯二甲酸的二-(C_1 - C_4 烷基)酯;

(b) 从吸收区中回收废气流;

(c) 在酯化区,将步骤(a)马来酸酐溶液中的马来酸酐在酯化条件下与 C_1 - C_4 烷醇进行反应,形成相应的马来酸二-(C_1 - C_4 烷基)酯;

(d) 从酯化区回收马来酸二-(C_1 - C_4 烷基)酯在高沸点酯中的溶液;

(e) 将马来酸二-(C_1 - C_4 烷基)酯在高沸点酯中的溶液与包含氢气的气体流进行接触,这样可从中汽提掉马来酸二-(C_1 - C_4 烷基)酯,形成包含氢气和马来酸二-(C_1 - C_4 烷基)酯的蒸汽流;

(f) 在氢化区,将步骤(e)蒸汽流中的物质在酯氢化条件下与多相酯氢化催化剂进行接触,这样可通过氢化将马来酸二-(C_1 - C_4 烷基)酯转化成选自丁-1,4-二醇、 γ -丁内酯和四氢呋喃的至少一种 C_4 化合物;和

(g) 从氢化区回收包含所述至少一种 C_4 化合物的产物流。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述 C_1 - C_4 烷醇是甲醇且所述马来酸二-(C_1 - C_4 烷基)酯是马来酸二甲酯。

3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的方法,其中步骤(a)的所述蒸汽流是在部分氧化催化剂的存在下使用分子氧气部分氧化烃原料而得到的。

4. 根据权利要求 3 的方法,其中所述烃原料是正丁烷。

5. 根据权利要求4的方法, 其中所述部分氧化催化剂包括五氧化二钒, 且其中部分氧化条件包括使用约 350-450℃的温度和约 1-3 巴的压力, 空气与正丁烷的比率为约 15:1-50:1, 且接触时间为约 0.01-0.5 秒。

6. 根据权利要求1-5中任何一项的方法, 其中在步骤(a)中, 将所述蒸汽马来酸酐流与高沸点酯在约 60-160℃的温度和约 1-3 巴的压力进行接触, 形成在高沸点酯中包含马来酸酐的溶液。

7. 根据权利要求6的方法, 其中所述接触步骤是在逆流接触设备中进行的, 其中在气体-液体接触设备中, 将下降溶剂流与上升蒸汽流接触。

8. 根据权利要求1-7中任何一项的方法, 其中所述溶剂为一种烷基酯, 其烷基衍生自与用于酯化步骤(c)的 C_1-C_4 烷醇相同的烷醇。

9. 根据权利要求1-8中任何一项的方法, 其中所述 C_1-C_4 烷醇为甲醇, 所述马来酸二-(C_1-C_4 烷基)酯为马来酸二甲酯, 且所述高沸点溶剂也为一种甲酯。

10. 根据权利要求9的方法, 其中所述甲酯是癸二酸二甲酯。

11. 根据权利要求9的方法, 其中所述高沸点酯为萘-2-甲酸酯、苯-1,2,4-三甲酸三甲酯、或间苯二甲酸二甲酯。

12. 根据权利要求1-7中任何一项的方法, 其中所述高沸点酯包括马来酸二-($C_{10}-C_{18}$ 烷基)酯、富马酸二-($C_{10}-C_{18}$ 烷基)酯、琥珀酸二-($C_{10}-C_{18}$ 烷基)酯、或其两种或多种的混合物。

13. 根据权利要求12的方法, 其中所述高沸点酯进一步包括马来酸单-($C_{10}-C_{18}$ 烷基)酯、富马酸单-($C_{10}-C_{18}$ 烷基)酯、琥珀酸单-($C_{10}-C_{18}$ 烷基)酯、或其两种或多种的混合物。

14. 根据权利要求1-13中任何一项的方法, 其中用于步骤(a)的所述高沸点酯包括来自氢气汽提步骤(e)的循环物质。

15. 根据权利要求1-14中任何一项的方法, 其中所述酯化区包括非催化反应器, 其中在没有所加催化剂的存在下, 将高沸点酯溶液中的马来酸酐与 C_1-C_4 烷醇反应形成相应的马来酸单-(C_1-C_4 烷基)酯。

16. 根据权利要求 1-15 中任何一项的方法, 其中所述催化酯化步骤包括配有多于个酯化塔板的塔式反应器, 每个酯化塔板载有固体酯化反应催化剂, 具有蒸汽上升管装置, 使蒸汽由下进入塔板, 在塔板上的涡流区中搅动液体与固体酯化催化剂的混合物并保持催化剂颗粒悬浮, 并具有下降管装置, 使液体而不是催化剂颗粒由该塔板向下流向下—较低塔板, 该塔式反应器在最底酯化塔板的下方供给 C_1-C_4 烷醇蒸汽流, 且将包含选自马来酸酐、马来酸单- $(C_1-C_4$ 烷基) 酯及其混合物的一种物质的高沸点酯溶液加料到上酯化塔板, 其中所述马来酸单- $(C_1-C_4$ 烷基) 酯中的 C_1-C_4 烷基衍生自所述 C_1-C_4 烷醇。

17. 根据权利要求 16 的方法, 其中每个塔板的基底朝向涡流区倾斜, 其斜度超过催化剂颗粒在液体下静止时的角度。

18. 根据权利要求 1-17 中任何一项的方法, 其中所述酯化区包括自动催化酯化区, 其中酯化反应条件包括使用约 $70^{\circ}C-250^{\circ}C$ 的温度、约 1-50 巴的压力, 且其中将马来酸酐通过与 C_1-C_4 烷醇的反应而至少部分转化成相应的马来酸单- $(C_1-C_4$ 烷基) 酯。

19. 根据权利要求 1-18 中任何一项的方法, 其中所述酯化区包括催化酯化区, 其中酯化反应条件包括使用约 $65-135^{\circ}C$ 的温度和包括包含磺酸侧基的离子交换树脂的固体酯化催化剂。

20. 根据权利要求 1-19 中任何一项的方法, 其中所述氢气汽提步骤是基本上在酯氢化区入口压力下进行的。

21. 根据权利要求 1-20 中任何一项的方法, 其中所述氢气汽提步骤是在氢化区入口温度至低于氢化区入口温度约 $20^{\circ}C$ 的某个温度下进行的。

22. 根据权利要求 1-21 中任何一项的方法, 其中所述氢化步骤在蒸汽相中, 在约 $150-240^{\circ}C$ 的温度和约 5-100 巴的压力下, 使用还原的促进的铜催化剂来进行。

23. 根据权利要求 1-22 中任何一项的方法, 其中从氢化区回收一种氢化产物混合物, 其中包含丁-1, 4-二醇和 C_1-C_4 烷醇、以及少量的四氢呋喃和 γ -丁内酯。

24. 根据权利要求 23 的方法，其中所述氢化产物混合物通过在一个或多个阶段中进行蒸馏而纯化，这些阶段包括在“轻馏分”塔中进行蒸馏，从塔顶分离出该混合物的各种挥发性组分，包括四氢呋喃、 C_1-C_4 烷醇、水和正丁醇。

25. 根据权利要求 24 的方法，其中将来自所述“轻馏分”塔的底部产物在一个或多个阶段中进行蒸馏，这样可对其进一步纯化以得到纯的丁-1,4-二醇。

制备 γ -丁内酯、丁-1,4-二醇和四氢呋喃的方法

本发明涉及丁-1,4-二醇、 γ -丁内酯和四氢呋喃的生产。

丁-1,4-二醇与变化量的 γ -丁内酯和四氢呋喃一起可通过马来酸、富马酸的二酯及其混合物的氢解而制成。丁-1,4-二醇主要用作塑料工业的原料，特别用于生产聚对苯二甲酸丁二醇酯。它还可用作生产 γ -丁内酯以及重要溶剂四氢呋喃的中间体。

通过这种氢解法用作生产丁-1,4-二醇的原料的马来酸二酯和富马酸二酯适合由马来酸酐制成，而后者本身则在部分氧化催化剂的存在下，通过烃原料如苯、混合 C_4 烯烃、或正丁烷的蒸汽相氧化而制成。在苯的部分氧化过程中，通常使用一种由 MoO_3 和可能其它促进剂促进的五氧化二钒载体催化剂。反应温度为约 $400-455^\circ C$ ，反应压力为约1-3巴，同时使用约4倍理论量的空气以保持在爆炸极限之外。接触时间为约0.1秒。如果该原料是一种混合 C_4 烯烃原料，即混合丁烯原料，那么部分氧化催化剂可以是承载在矾土上的五氧化二钒。典型的反应条件包括，采用约 $425-485^\circ C$ 的温度和约1.70-2.05巴的压力。空气与丁烯的体积比为约75:1以保持在爆炸极限之下。另外，按照更现代的做法，可以设计出尽管空气与丁烯的加料混合物处于可燃限度内，但能够令人满意地进行安全操作的装置。如果正丁烷作为原料，该催化剂通常是五氧化二钒且反应条件包括使用约 $350-450^\circ C$ 的温度和约1-3巴的压力。空气:正丁烷的体积比为约20:1，即使这可能在可燃限度内。用于这种部分氧化反应的反应器的一种设计包括立式管，周围有熔融盐循环通过的夹套，这样可控制反应温度。

在每种情况下，将热蒸汽反应混合物从反应物的出口端取出，其中除了有机杂质如甲酸、乙酸、丙烯酸、和未转化烃原料，还包含马来酸酐蒸汽、水蒸气、碳氧化物、氧气、氮气、和其它惰性气体。

从该反应混合物中回收马来酸酐的一种方法是使用能产生蒸汽的液

流将其冷却至约 150℃，然后通过水冷却将其进一步冷却至约 60℃，这样可冷凝部分马来酸酐，通常约 30-60% 的马来酸酐。然后用水洗涤剩余物流。

用水或水溶液与含水淤浆进行洗涤，例如描述于 US-A-2638481。这种洗涤可形成马来酸的溶液，然后通过例如用二甲苯蒸馏来脱水，这样可去除水并重新形成酸酐。但该方法的一个缺点在于，不可接受比例的产物留在蒸汽相中。此外，某些马来酸不可避免地异构化成富马酸。副产物富马酸表示损失了有价值的马来酸酐且难以从工艺体系中回收，因为它往往形成结晶物质，造成工艺问题。

由于这种异构化问题，已经提出各种其它的无水洗涤液体。例如，GB-A-727828、GB-A-763339 和 GB-A-768551 已经提出将邻苯二甲酸二丁酯作为洗涤液体。US-A-4118403 提出，使用包含最高 10% 重量邻苯二甲酸酐的邻苯二甲酸二丁酯。US-A-3818680 提出，使用通常为液体的分子内羧酸酐，如支链 C_{12-15} -链烯基取代的琥珀酸酐，从离开部分氧化反应器的反应混合物中吸收马来酸酐。为这一目的，FR-A-1125014 已经提出了磷酸三(甲苯)酯。JP-A-32-8408 已经提出用于此目的的对苯二甲酸二甲酯，JP-A-35-7460 提出了马来酸二丁酯。US-A-3040059 提出将高分子量蜡作为洗涤溶剂，而 US-A-2893924 提出用五氯联苯进行洗涤。FR-A-2285386 提出，在高于蒸汽反应混合物中水的露点的某个温度下，使用分子量 150-400 且沸点在 140℃ 以上的芳族烃溶剂，例如二苄基苯。US-A-3850758 描述，在从蒸汽部分氧化反应混合物中将马来酸酐吸收到二甲基二苯酮之后进行蒸馏。按照 US-A-4071540，至少一部分包含至少 3 个甲基的多甲基二苯酮可用作马来酸酐的液体吸收剂。US-A-3891680 提出，使用具有 C_4-C_8 烷基和在两个烷基中总共 10-14 个碳原子的邻苯二甲酸二烷基酯从反应混合物中吸收马来酸酐。ZA-A-80/1247 提出将环脂族酸的酯如六氢邻苯二甲酸二丁酯作为马来酸酐的吸收溶剂。

还已提出，将离开部分氧化反应器的反应混合物中的马来酸酐进行直接冷凝。但这种方法因为在蒸汽相中留有不可接受比例的马来酸酐

而低效。

然后，将冷凝之后或通过洗涤或吸收和蒸馏而回收的马来酸酐产物与合适的 C_1-C_4 烷醇如甲醇或乙醇进行反应，得到相应的马来酸二- $(C_1-C_4$ 烷基)酯。除了痕量的相应马来酸单- $(C_1-C_4$ 烷基)酯和/或富马酸单- $(C_1-C_4$ 烷基)酯，这种马来酸二- $(C_1-C_4$ 烷基)酯可包含少量的相应的富马酸二- $(C_1-C_4$ 烷基)酯。然后将其进行氢解，得到丁-1,4-二醇与变化量(取决于所选氢解条件)的 γ -丁内酯和四氢呋喃、以及可循环再生成马来酸二- $(C_1-C_4$ 烷基)酯的 C_1-C_4 烷醇的混合物。

例如，US-A-4795824 和 WO-A-90/08127 描述了由马来酸酐生产马来酸二烷基酯的工艺和装置。所述后一文献描述了一种包含多个酯化塔板的塔式反应器，其中每个塔板都具有预定的填柱液且包含一定量的固体酯化反应催化剂，如包含磺酸侧基的离子交换树脂。包含例如羧酸组分的液相向下流过该塔式反应器，逆着酯化试剂(通常是 C_1-C_4 烷醇)的较低沸点组分的上流蒸汽流，由一个酯化塔板流向下一较低塔板。从塔式反应器的顶部去除蒸汽流中的酯化水，同时从反应器的储槽中回收酯产物。液体在向下流过塔板时遇到逐渐干燥的反应条件，因此酯化反应可进一步驱动形成 100% 酯。该塔式反应器之后可以有一个在液相反应条件下操作的精炼反应器(polishing reactor)，其中将来自塔式反应器底部的含酯流在进入精炼反应器之前与另外的 C_1-C_4 烷醇进行混合。如果用于生产马来酸二- $(C_1-C_4$ 烷基)酯，该塔式反应器之前可以有一个非催化单酯化反应器，其中将马来酸酐与 C_1-C_4 烷醇在没有所加催化剂的存在下进行反应，形成马来酸单- $(C_1-C_4$ 烷基)酯。

US-A-4584419、US-A-4751334 和 WO-A-88/00937 进一步讨论将马来酸二烷基酯氢化成丁-1,4-二醇，在此将其作为参考都并入本发明。

需要简化马来酸二- $(C_1-C_4$ 烷基)酯氢解法，由马来酸酐生产出丁-1,4-二醇、 γ -丁内酯和四氢呋喃。特别需要降低组建这种装置的资金成本并降低其运行成本，这样可更容易制成丁-1,4-二醇、 γ -丁内酯和四氢呋喃。

因此, 本发明的一个目的是简化通过马来酸二-(C_1-C_4 烷基)酯氢解法, 由马来酸酐生产出丁-1,4-二醇、 γ -丁内酯和四氢呋喃。另一目的是通过显著降低所需的蒸馏塔数和其它设备数量, 来降低组建这种装置的资金成本。本发明另外寻求降低丁-1,4-二醇装置的运行成本, 这样可更容易制成丁-1,4-二醇、 γ -丁内酯和四氢呋喃。

按照本发明, 提供了一种生产选自丁-1,4-二醇、 γ -丁内酯和四氢呋喃的至少一种 C_4 化合物的方法, 包括在粒状酯氢化催化剂的存在下, 将马来酸二-(C_1-C_4 烷基)酯在蒸汽相中进行氢化的步骤, 该方法包括:

(a) 在吸收区, 将包含马来酸酐蒸汽、水蒸气和碳氧化物的蒸汽流与作为溶剂的高沸点酯进行接触, 形成马来酸酐在高沸点酯中的溶液, 所述高沸点酯在大气压下的沸点至少比马来酸二-(C_1-C_4 烷基)酯高约 30°C , 且选自包含最高 13 个碳原子的烷基二羧酸的二-(C_1-C_4 烷基)酯、马来酸的、富马酸的、琥珀酸的单-和二-($C_{10}-C_{18}$ 烷基)酯及其混合物、萘单羧酸的 (C_1-C_4 烷基)酯、芳族三羧酸的三-(C_1-C_4 烷基)酯、以及间苯二甲酸的二-(C_1-C_4 烷基)酯;

(b) 从吸收区中回收废气流;

(c) 在酯化区, 将步骤 (a) 马来酸酐溶液中的马来酸酐在酯化条件下与 C_1-C_4 烷醇进行反应, 形成相应的马来酸二-(C_1-C_4 烷基)酯;

(d) 从酯化区回收马来酸二-(C_1-C_4 烷基)酯在高沸点酯中的溶液;

(e) 将马来酸二-(C_1-C_4 烷基)酯在高沸点酯中的溶液与包含氢气的气体流进行接触, 这样可从中汽提掉马来酸二-(C_1-C_4 烷基)酯, 形成包含氢气和马来酸二-(C_1-C_4 烷基)酯的蒸汽流;

(f) 在氢化区, 将步骤 (e) 蒸汽流中的物质在酯氢化条件下与多相酯氢化催化剂进行接触, 这样可通过氢化将马来酸二-(C_1-C_4 烷基)酯转化成选自丁-1,4-二醇、 γ -丁内酯和四氢呋喃的至少一种 C_4 化合物;
和

(g) 从氢化区中回收包含所述至少一种 C_4 化合物的产物流。

优选在该方法中, C_1-C_4 烷醇为甲醇或乙醇, 且所述马来酸二-(C_1-C_4 烷基)酯为马来酸二甲酯或马来酸二乙酯。特别优选使用甲醇作为 C_1-C_4

烷醇和使用马来酸二甲酯作为马来酸二-(C₁-C₄ 烷基)酯。

本发明方法中步骤(a)的蒸汽流优选在部分氧化催化剂的存在下,通过使用分子氧气(通常是空气形式)部分氧化烃原料而制成。烃原料可以是苯、或混合 C₄ 烯烃流,但最优选正丁烷。使用正丁烷作为烃原料在成本角度上是目前优选的,因为它是一种比苯或丁烯更廉价的原料。因此,在本发明方法中,用于生产步骤(a)中包含马来酸酐的蒸汽流的原料最优选正丁烷,且催化剂优选五氧化二钒。这时典型的部分氧化条件包括,使用约 350-450℃ 的温度和约 1-3 巴的压力,空气与正丁烷的比率为约 15:1-50:1,如约 20:1,且部分氧化催化剂包括五氧化二钒;接触时间通常为约 0.01-0.5 秒,如约 0.1 秒。

烃原料的部分氧化适合在这样一种反应器中进行,其中包括立式管,周围有熔融盐循环通过的夹套,这样可控制反应温度。来自部分氧化反应器的蒸汽流可随后通过外冷却由锅炉加料水冷却以产生蒸汽,而且还可通过进一步外冷却由冷却水冷却至约 60-160℃。

在本发明工艺的步骤(a)中,蒸汽马来酸酐流优选与高沸点酯在约 60-160℃,优选约 80-120℃ 的温度以及约 1-3 巴的压力下进行接触,形成在高沸点酯中包含马来酸酐的溶液。接触可通过将蒸汽流吹泡经过高沸点酯而进行。另外,高沸点酯可喷雾到蒸汽流中。还可使用逆流接触设备,其中在气体-液体接触设备如填充涤气塔或配有塔板的涤气塔中,用高沸点酯的下降流与上升蒸汽流接触。在该步骤中,高沸点酯通常处于比蒸汽流要低的温度,这样可冷却后者。

在所得马来酸酐在高沸点酯中的溶液中,马来酸酐在高沸点酯中的浓度可以是约 100-400 克/升。

高沸点酯在大气压下的沸点至少比马来酸二-(C₁-C₄ 烷基)酯高约 30℃,优选至少高约 60℃-70℃。

作为可从中选择合适高沸点酯的包含最高 13 个碳原子的烷基二羧酸酯的例子,可以提及辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、和十三烷二酸的二甲酯、二乙酯、二-正-或异-丙酯、二-正-、-仲-或异-丁酯。该酯的烷基部分优选衍生自与用于酯化步骤(c)的 C₁-

C_4 烷醇相同的烷醇。这样，发生任何酯化反应都不会产生其它酯。因此，如果所用烷醇为甲醇且马来酸二烷基酯为马来酸二甲酯，用作高沸点酯的任何酯也优选二甲酯，如癸二酸二甲酯。

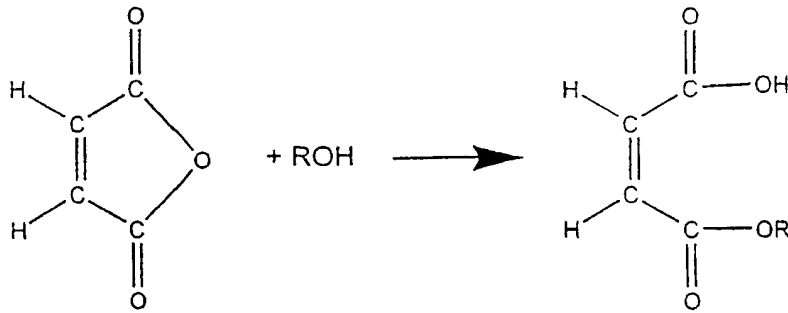
高沸点酯可另外选自一种 C_4 烷基二羧酸，即马来酸、富马酸、和琥珀酸的单-和二- (C_{10} - C_{18} 烷基) 酯、及其混合物。这些酯的例子包括衍生自正癸醇、月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇、硬脂醇和二十烷醇的酯及其混合物。在这情况下高沸点酯可能在酯化区中发生一定的水解作用，释放出较小比例的相应 C_{10} - C_{18} 烷基醇。此外，某些酯基转移反应可发生在酯化区，形成较少量的 C_4 烷基二羧酸的单- (C_1 - C_4 烷基) 单- (C_{10} - C_{18} 烷基) 酯。例如，如果使用马来酸二月桂基酯作为高沸点酯且如果使用甲醇作为 C_1 - C_4 烷醇，那么可通过酯基转移反应形成较少量的马来酸甲基月桂基酯。但形成这些次要副产物并非缺点，即使用于步骤 (a) 的高沸点酯包含来自步骤 (e) 的循环物质，因为任何游离的 C_{10} - C_{18} 烷醇都可与新鲜马来酸酐在步骤 (a) 中反应形成新鲜马来酸单-或二- (C_{10} - C_{18} 烷基) 酯。此外， C_4 烷基二羧酸的任何单- (C_1 - C_4 烷基) 单- (C_{10} - C_{18} 烷基) 酯都可在下一场合，即，经过酯化区时进行酯基转移反应，形成所需的溶剂或所需的马来酸二- (C_1 - C_4 烷基) 酯。

高沸点酯可另外选自萘单羧酸的 (C_1 - C_4 烷基) 酯如萘-2-甲酸甲酯、芳族三羧酸的三- (C_1 - C_4 烷基) 酯如苯-1, 2, 4-三甲酸三甲酯、或间苯二甲酸的二- (C_1 - C_4 烷基) 酯如间苯二甲酸二甲酯。

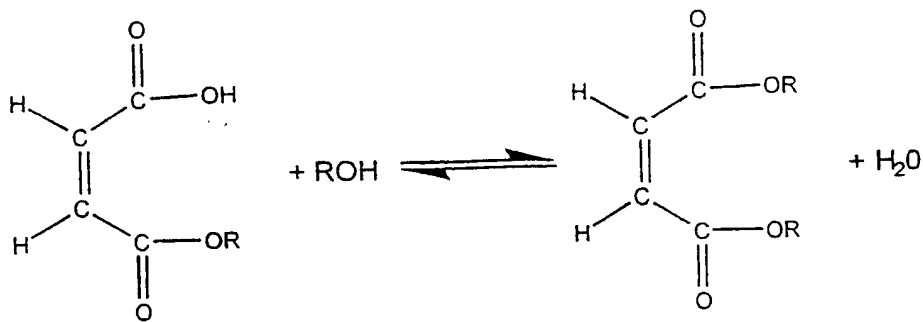
用于步骤 (a) 的高沸点酯适合包含来自氢气汽提步骤 (e) 的物质。因此，它可能已经包含某些马来酸二- (C_1 - C_4 烷基) 酯。

只要在步骤 (a) 中采用合适的条件，从本发明工艺步骤 (b) 中回收的气体流就基本上没有马来酸酐。

在酯化区中，用 C_1 - C_4 烷醇在步骤 (c) 酯化马来酸酐。它可包括一种非催化反应器，其中在高沸点酯溶液中的马来酸酐在没有任何所加催化剂的存在下与 C_1 - C_4 烷醇反应形成相应的马来酸单- (C_1 - C_4 烷基) 酯。反应如下：



其中 R 为 C₁-C₄ 烷基。某些马来酸单-(C₁-C₄ 烷基)酯还可转化成相应的马来酸二-(C₁-C₄ 烷基)酯。有关反应如下：



其中 R 定义如上。

这种非催化反应器可在通常包括使用约 65-260℃ 的温度和约 1-50 巴的压力的单酯化条件下操作。因此酯化区可以包括自动催化（即，非催化）酯化区，其中酯化反应条件优选包括使用约 70℃-250℃ 的温度、约 1-50 巴的压力，且在自动催化酯化区中将马来酸酐通过与 C₁-C₄ 烷醇的反应而至少部分转化成相应的马来酸单-(C₁-C₄ 烷基)酯。其后可进行催化酯化步骤。例如，催化酯化步骤可包括多个带搅拌的反应罐，如 US-A-4795824 所公开。但该催化酯化步骤优选包括 WO-A-90/03127 中公开的那种类型塔式反应器。在这种情况下，非催化单酯化步骤可包括带搅拌的反应罐或包含一个或多个塔板的塔式反应器，这些塔板不含任何酯化反应催化剂，甲醇或其它 C₁-C₄ 烷醇蒸汽由底部加料，同时来自步骤 (a) 的马来酸酐溶液向下加料经过塔式反应器。

如果催化酯化步骤包括 WO-A-90/03127 中公开的那种类型塔式反应器，那么将马来酸酐在高沸点酯中的溶液（或包含相应马来酸单-(C₁-C₄ 烷基)酯的溶液，如果采用单独的单酯化步骤的话）加料到塔式反应器的顶部酯化塔板，同时将过量 C₁-C₄ 烷醇蒸汽加料到该反应器的底部。

在塔式反应器中，酯化塔板分别载有一定量的固体酯化反应催化剂。每个塔板都具有蒸汽上升管(upcomer)装置，使蒸汽由下进入塔板，在塔板上的涡流区中搅动液体与固体酯化催化剂的混合物并保持催化剂颗粒悬浮。为了避免由于形成沉降催化剂颗粒的料袋而在塔板上形成“热点”的危险，优选这样设计每个塔板的基底，使得以超过催化剂颗粒在液体下静止时的角度的斜度朝向涡流区倾斜。此外，每个酯化塔板都具有下降管(downcomer)装置，使液体而不是催化剂颗粒由该塔板向下流向下一较低塔板。这种下降管装置通常配有筛网以防催化剂颗粒由其向下通过。

塔式反应器中的典型反应条件包括使用在蒸馏 C_1-C_4 烷醇时的温度和压力。这种温度和压力条件可根据所选 C_1-C_4 烷醇而变化，但通常包括使用约 65-135℃ 的温度和约 1-3 巴的压力。典型的固体酯化反应催化剂是由 Rohm and Haas (U. K.) Limited of Lenning House, 2 Mason's Avenue, Croydon CR9 3NB, England) 售卖的品名 Amberlyst™16 的离子交换树脂或得自 Kvaerner Process Technology Limited of The Technology Centre, Princeton Drive, Thornaby, Stockton-on-Tees TS17 6PY, England) 的离子交换树脂 DPT1。

在由一个酯化塔板向上通过塔式反应器到达下一较高塔板时，上流 C_1-C_4 烷醇蒸汽携带以酯化水。因此，由一个酯化塔板向下通过塔式反应器到达下一较低塔板的包含马来酸二-(C_1-C_4 烷基)酯的液体随着向下经过塔式反应器而遇到越来越干燥的条件。这样，可更进一步驱动导致形成马来酸二-(C_1-C_4 烷基)酯的酯化反应，以趋向 100% 转化成马来酸二-(C_1-C_4 烷基)酯。

同样存在于来自部分氧化反应器的蒸汽流中的任何副产物酸如乙酸或丙烯酸、以及供料给酯化区的溶液中的任何马来酸或富马酸可根据情况转化成相应的 C_1-C_4 烷基酯或二酯。

由最上酯化塔板出来的蒸汽相流包含 C_1-C_4 烷醇蒸汽和水蒸气；除了痕量的马来酸二-(C_1-C_4 烷基)酯和丙烯酸 C_1-C_4 烷基酯，它还可包含痕量的次要副产物如二-(C_1-C_4 烷基)醚。可在最上酯化塔板上配以一

个或多个其它附加塔板以起涤气塔形式的作用，这样可将马来酸二-(C₁-C₄烷基)酯返回到酯化塔板。现已基本上没有马来酸二-(C₁-C₄烷基)酯的所得蒸汽流离开塔式反应器顶部。

由塔式反应器底部回收液体流，其中包含马来酸二-(C₁-C₄烷基)酯在高沸点酯中的溶液。它基本上没有酸。该液体可根据需要与另外的C₁-C₄烷醇进行混合，然后将其通过在液相操作条件下操作的包含固体酯化反应催化剂床的精炼反应器。这些条件通常包括使用约 65-135℃ 的温度和约 1-3 巴的压力。典型的固体酯化反应催化剂是由 Rohm and Haas (U. K.) Limited of Lenning House, 2 Mason's Avenue, Croydon CR9 3NB, England) 售卖的品名 Amberlyst™16 的离子交换树脂或得自 Kvaerner Process Technology Limited of The Technology Centre, Princeton Drive, Thornaby, Stockton-on-Tees TS17 6PY, England) 的离子交换树脂 DPT1。

在本发明的工艺步骤(e)中，将包含氢气的气体流通过马来酸二-(C₁-C₄烷基)酯的溶液。

氢气汽提步骤优选基本上在酯氢化区入口压力或在稍高于酯氢化区入口压力的压力下进行。氢气汽提步骤类似地优选在基本上氢化区所需入口温度或稍低于该温度，例如低于该温度约 5-20℃ 的温度下进行。然后通过另外混入热的含氢气气体将温度升至所需入口温度，该气体具有将蒸汽含酯流稀释的附加优点，这样可保证其温度在其露点之上，优选高于其露点至少约 5℃。

氢化步骤有利地在蒸汽相中进行，其中使用多相酯氢化反应催化剂。典型的酯氢化反应催化剂包括还原的促进的铜催化剂，如还原的亚铬酸铜催化剂，例如由 Kvaerner Process Technology Limited of 20 Eastbourne Terrace, London W2 6LE) 售卖，品名为 PG 85/1。

催化剂颗粒的粒径优选为约 0.5-5 毫米。颗粒可以是任何合适的形状，如球、粒、环或鞍状。如果使用固定床催化剂，反应器可以是管壳式反应器，可在基本上等温下操作；但优选绝热反应器。使用绝热反应器是有利的，因为其资金成本相对管壳式反应器较低，且一般更

容易将所选催化剂加料到反应器中。

氢化是在高温如约 150-240℃、和高压如约 5-100 巴 (优选约 50-70 巴) 下进行。

从氢化区回收氢化产物混合物, 其中除了 C_1-C_4 烷醇, 还包含丁-1, 4-二醇、以及某些四氢呋喃和 γ -丁内酯。即使有价值的主要产物为丁-1, 4-二醇, 这些较少量四氢呋喃和 γ -丁内酯的存在并非缺点, 因为这些化合物是商业上重要的化学品, 因此将它们回收成纯净态是经济的。如果需要, 可将 γ -丁内酯循环到氢化区以另外生产丁-1, 4-二醇。此外, 氢解产物混合物通常包含较少量的相应琥珀酸二- (C_1-C_4 烷基) 酯、正丁烷、相应的烷氧基琥珀酸二烷基酯如甲氧基琥珀酸二甲酯 (如果 C_1-C_4 烷醇为甲醇)、和水。

关于氢化马来酸二- (C_1-C_4 烷基) 酯以及随后纯化所得粗氢化产物混合物的其它细节, 可以参考 US-A-4584419、WO-A-86/03189、WO-A-88/0937、US-A-4767869、US-A-4945173、US-A-4919765、US-A-5254758、US-A-5310954 和 WO-A-91/01960。

为了清楚地理解本发明并便于将其实现为用于生产丁-1, 4-二醇以及一些 γ -丁内酯和四氢呋喃的装置, 现在仅通过实施例并参考附图 (所述装置的流程图) 来描述使用按照本发明的一种优选工艺。

参考附图, 将正丁烷在 1-3 巴的压力和 400℃ 的温度下在线路 1 供料到部分氧化装置 2 (另外在线路 3 向其供给空气)。部分氧化装置 2 是常规设计, 包括部分氧化反应器, 其中包括填充有部分氧化催化剂的管, 所述催化剂由填充到管中的五氧化二钒组成, 该管配有夹套, 熔融盐可循环通过该夹套以控制温度。该部分氧化反应器在 20:1 的空气: 正丁烷加料比下操作。

通过用锅炉加料水外冷却, 将热蒸汽部分氧化产物流冷却以产生蒸汽, 然后用冷却水冷却, 将其温度降至 138℃。将其从装置 2 的线路 4 处回收。其中包含 2.9% 重量/重量的马来酸酐、5.8% 重量/重量的水、1.3% 重量/重量的二氧化碳、1.0% 重量/重量的一氧化碳、0.01% 重量/重量的乙酸、0.01% 重量/重量的丙烯酸、15.7% 重量/重量的氧气,

余量基本上包含氮气和它性气体。将其加料到涤气塔 5 的底部，向上与通过在约 68℃ 下由线路 6 供料的癸二酸二甲酯的下流喷雾流逆流而行。包含 0.03% 重量/重量马来酸酐的该洗涤废气流在排气线路 7 离开涤气塔 5 的顶部，然后将其通入废气燃烧器。

从涤气塔 5 的底部回收线路 8 中的液体流，其中包含约 22% 重量/重量马来酸酐和 0.04% 重量/重量丙烯酸在癸二酸二甲酯中的溶液。将其供料到 WO-A-90/08127 中所述类型塔式反应器 9 的顶部。该塔式反应器包括一个安装在另一个之上的许多酯化塔板，每个塔板都包含一定量的固体酯化反应催化剂如 Amberlyst™16 树脂或 DPT1 离子交换树脂，且每个塔板都具有用于上流蒸汽的蒸汽上升管和液体下降管，这样液体可由一个酯化塔板向下流到下一较低塔板。甲醇蒸汽通过线路 10 供料到塔式反应器的底部。在线路 11 在离开塔式反应器的蒸汽流中去除酯化水。塔式反应器 9 在约 110℃-125℃ 的温度和约 1-3 巴的压力下操作。塔式反应器中的停留时间为约 3 小时。通常，顶塔板上的温度相对最底塔板(如，约 115℃)多少更高一些(如 约 125℃)。

在线路 12, 从塔式反应器 9 的底部取出在癸二酸二甲酯中包含约 250 克/升马来酸二甲酯的溶液，然后抽吸到汽提塔 13 的接近顶部附近，该塔在 170℃ 的温度和 885psia(61.02 巴)的压力下操作。在将马来酸二甲酯溶液注入塔 13 的位置以上，塔 13 具有许多蒸馏塔板，这样可降低高沸点酯癸二酸二甲酯在塔 13 塔顶流中的带出。马来酸二甲酯在癸二酸二甲酯中的溶液逆着来自线路 14 的氢气上升流，向下通过汽提塔 13。汽提的癸二酸二甲酯通过线路 6 从汽提塔 13 的底部回收到涤气塔 5 的顶部。从汽提塔 13 的顶部，在线路 15 中出现几乎饱和的蒸汽混合物流，其中包含在氢气中的马来酸二甲酯，氢气:马来酸二甲酯的摩尔比为约 320:1。该蒸汽混合物流的温度为约 180-195℃，且压力为 62 巴。用来自线路 16 的其它热氢气(温度为约 180-195℃)将其稀释，得到一种蒸汽流，其中氢气:马来酸二甲酯的摩尔比为约 350:1 且至少比其露点高约 5℃。

该蒸汽混合物在线路 17 中向前通入氢化装置 18，其中包括填充有

还原铜基催化剂，例如还原的亚铬酸铜催化剂且操作时的入口温度为 173℃、入口压力为 885psia(61.02 巴)、和出口温度为 190℃的绝热反应器。马来酸二甲酯的加料速率对应于 0.5/小时的液体时空速率。该装置还包括一纯化区，其中将粗氢化产物混合物在一个或多个，优选几个阶段中进行蒸馏而纯化，在线路 19 中生成纯丁-1,4-二醇，这些阶段包括在“轻馏分”塔中进行蒸馏，从塔顶分离出该混合物的各种挥发性组分，包括四氢呋喃、C₁-C₄ 烷醇、水和正丁醇。将来自所述“轻馏分”塔的底部产物在一个或多个阶段中进行蒸馏，这样可对其进行进一步纯化以得到纯的丁-1,4-二醇。用于单独回收γ-丁内酯和四氢呋喃的线路分别标为 20 和 21。新鲜癸二酸二甲酯溶剂可通过线路 22 加入，而循环溶剂流的清洗流可在线路 23 中取出。

用作溶剂的癸二酸二甲酯可，例如由萘-2-甲酸甲酯、苯-1,2,4-三甲酸三甲酯或间苯二甲酸二甲酯替代。另外，癸二酸二甲酯作为高沸点酯可由马来酸二-(C₁₀-C₁₈ 烷基)酯、富马酸二-(C₁₀-C₁₈ 烷基)酯、或琥珀酸二-(C₁₀-C₁₈ 烷基)酯、或其两种或多种的混合物的替代，它们视需要可以与相应的马来酸单-(C₁₀-C₁₈ 烷基)酯、富马酸单-(C₁₀-C₁₈ 烷基)酯、或琥珀酸单-(C₁₀-C₁₈ 烷基)酯、或其两种或多种的混合物、和/或与相应的游离酸或酸混合物，即马来酸、富马酸、和/或琥珀酸进行混合。通常，在这种情况下，高沸点酯主要包含二酯或二酯混合物，不超过少量(通常都各低于约 5% 摩尔)的相应单酯或单酯混合物和/或相应酸或酸混合物。作为这种高沸点酯的一个例子，可以提及马来酸二月桂基酯，它可包含少量，优选分别低于约 1% 摩尔，甚至更优选分别低于约 0.25% 摩尔的富马酸二月桂基酯、琥珀酸二月桂基酯、马来酸单月桂基酯、富马酸单月桂基酯、琥珀酸单月桂基酯、马来酸、富马酸、和琥珀酸中的一种或多种。此外，由于在塔式反应器 9 中的酯基转移反应，线路 6 中的循环流在这种情况下还可包含显著量的马来酸甲基月桂基酯，例如最高约 10% 摩尔或更高，通常不超过约 5% 摩尔，通常低于约 1% 摩尔；另外，它还可包含少量，通常分别低于约 1% 摩尔，甚至更优选分别低于约 0.25% 摩尔的月桂醇、富马酸甲基月

桂基酯、和琥珀酸甲基月桂基酯。

本发明通过参考以下实施例进一步说明。

实施例 1

在圆底烧瓶中，将 98.0 克甲醇和 32.0 克马来酸酐在一起进行反应。向所得混合物中加入 130 克癸二酸二甲酯和 26.0 克 DPT1 离子交换树脂。(DPT1 离子交换树脂是一种包含磺酸基团的大网络离子交换树脂，购自 Kvaerner Process Technology Limited，位于 Technology Centre, Princeton Drive, Thornaby, Stockton-on-Tees TS17 6PY, England)。将该混合物加热至 110℃，然后以 6 摩尔/小时的速率将无水甲醇加入烧瓶中。冷凝之后，从塔顶回收所有的未转化甲醇、以及副产物水和二甲醚。通过从反应烧瓶中定期取出样品并分析该样品的酸含量，跟踪马来酸单甲酯向马来酸二甲酯的转化。继续实验，直到酸的含量降至 0.5% 重量以下。结果在下表 1 中给出。

表 1

时间 (分钟)	塔顶产物			
	重量/重量%酸	重量(克)	%重量 DME	DME(克)
0	55.9	-	-	-
30	18.3	72.5	0.04	0.03
60	2.9	114	0.09	0.14
90	0.41	94	0.19	0.31
120	0.27	101	0.31	0.62
150	0.12	110	0.36	1.02

注：DME=二甲醚

另外使用毛细管气相色谱法来分析最终样品。这样可确定出癸二酸二甲酯发生水解的量。结果在表 2 中给出。

表 2

组分	wt/wt%
甲醇	4.7
癸二酸二甲酯	45.8
癸二酸单甲酯	0.06
癸二酸	0.01
马来酸单甲酯	0.18
富马酸单甲酯	0.14
马来酸	0.02
马来酸二甲酯	46.9
富马酸二甲酯	1.91
未知物	0.9
水	0.09

结果表明, 在采用无水甲醇时, 少量癸二酸二甲酯水解成癸二酸单甲酯和癸二酸。

实施例 2

按照实施例 1 的方法, 将 32.0 克马来酸酐和 98.0 克无水甲醇在一起进行反应, 然后在 26.0 克 DPT1 离子交换树脂的存在下, 在 130 克癸二酸二甲酯中加热至 110℃。然后按照实施例 1 所述的方式, 以 6 摩尔/小时的速率, 将包含 30% 摩尔水的甲醇加料到烧瓶中, 直到体系达到平衡。然后将加料到烧瓶的甲醇中的水量降至 15% 摩尔, 体系再次达到平衡。继续使用包含 5% 摩尔水的甲醇, 最后使用无水甲醇进行实验。所得结果在表 3 中给出。

表 3

% 摩尔水	产物酸度	癸二酸二甲酯	癸二酸单甲酯	癸二酸
30	9.76	43.4	5.0	0.1
15	4.48	52.0	2.7	0.1
5	1.27	42.6	0.5	痕量
0	0.16	59.7	0.2	0.1

注: 产物酸度是指马来酸单甲酯的百分数

