



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112961058 A

(43) 申请公布日 2021.06.15

(21) 申请号 202110180196.7

(22) 申请日 2021.02.08

(71) 申请人 宁波舜氏化学科技有限公司

地址 315100 浙江省宁波市高新区沧海路
189弄2-10-A15

(72) 发明人 舜和瑞

(74) 专利代理机构 宁波诚源专利事务所有限公
司 33102

代理人 方闻俊 莫梦婷

(51) Int.Cl.

C07C 69/60 (2006.01)

C07C 67/00 (2006.01)

C07C 67/08 (2006.01)

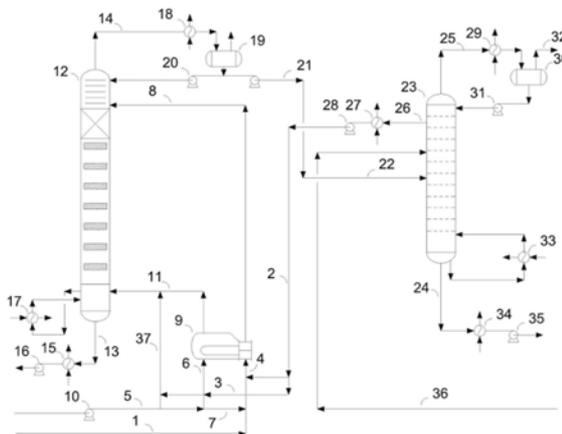
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种制备马来酸二醇酯的工艺方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备马来酸二醇酯的工艺方法,其特征在于包括有以下步骤:(1)将顺酐和低级脂肪醇在预酯化反应器中进行预酯化反应,得到相应水、醇、马来酸单醇酯、马来酸二醇酯以及少量顺酐的混合物;(2)将预酯化反应产生的反应混合物先进行闪蒸和精馏,再在酸性树脂的催化下和相应的低级脂肪醇通过反应精馏完成酯化,得到所需的马来酸二醇酯。与现有技术相比,本发明的制备马来酸二醇酯的工艺方法工艺污染小、能耗低和产品收率高,整个工艺操作平稳,避免了反应精馏塔塔盘上的超温,延长了催化剂的使用寿命。



1. 一种制备马来酸二醇酯的工艺方法,其特征在于包括有以下步骤:

(1) 将顺酐和低级脂肪醇在预酯化反应器中进行预酯化反应,得到相应水、醇、马来酸单醇酯、马来酸二醇酯以及少量顺酐的混合物;

(2) 将预酯化反应产生的反应混合物先进行闪蒸和精馏,再在酸性树脂的催化下和相应的低级脂肪醇通过反应精馏完成酯化,得到所需的马来酸二醇酯。

2. 根据权利要求1所述的制备马来酸二醇酯的工艺方法,其特征在于:所述步骤(2)中采用带有闪蒸段的反应精馏塔进一步反应完成酯化,该反应精馏塔分三段,上段为甲醇和水的提馏段,温度控制分布在80~100℃之间;中段为反应混合物的闪蒸段,温度自上而下控制分布在220~100℃之间,下段为多个自上而下依次布置的塔盘,温度控制分布在100~130℃之间,至少6个塔盘上装填有大孔酸性树脂催化剂,在该反应精馏塔中预酯化反应产生的混合物自上而下流动,低级脂肪醇和进一步酯化反应产生的水以气体状态自下而上逆流流动。

3. 根据权利要求1所述的制备马来酸二醇酯的工艺方法,其特征在于:所述步骤(2)中采用闪蒸精馏塔和反应精馏塔,进行闪蒸精馏后进一步进行反应精馏,该反应精馏塔分两段,下段为多个自上而下依次布置的塔盘,温度控制分布在100~130℃之间,至少6个塔盘上装填有大孔酸性树脂催化剂,在该反应精馏塔中,预酯化反应产生的混合物自上而下流动,低级脂肪醇和进一步酯化反应产生的水以气体状态自下而上逆流流动,所述闪蒸精馏塔的操作压力为0.1~0.5Mpa,温度控制分布在90~130℃之间。

4. 根据权利要求2或3所述的制备马来酸二醇酯的工艺方法,其特征在于:所述塔盘中,至少两个位于底部的塔盘不装填有催化剂。

5. 根据权利要求2或3所述的制备马来酸二醇酯的工艺方法,其特征在于:所述反应精馏塔的操作压力为0.1~0.5Mpa。

6. 根据权利要求2或3所述的制备马来酸二醇酯的工艺方法,其特征在于:所述反应精馏塔塔底得到的反应物经过双塔精馏,实现脱轻脱重,得到纯度在99.5%以上的马来酸二醇酯。

7. 根据权利要求2或3所述的制备马来酸二醇酯的工艺方法,其特征在于:所述的预酯化反应器为管壳式反应器,管壳式反应器的管程用于供预酯化反应进行,管壳式反应器的壳程用于供低级脂肪醇通过,管壳式反应器的管程中预酯化反应产生的混合物送入反应精馏塔上部,或经闪蒸精馏后再进入相应的反应精馏塔,管壳式反应器的壳程中的低级脂肪醇汽化移走预酯化反应所放热量后送入反应精馏塔下部。

8. 根据权利要求7所述的制备马来酸二醇酯的工艺方法,其特征在于:所述管壳式反应器的管程中顺酐和脂肪醇的摩尔比为1:1.5~4,反应温度为60~220℃,反应压力为0.1~1.6MPa,反应时间为0.1~8h;所述管壳式反应器的壳层中脂肪醇的温度为80~200℃,反应压力为0.3~1.6MPa,维持相应醇的该温度下的气液平衡汽化即可,相应量足以移走反应产生的热为准。

9. 根据权利要求1所述的制备马来酸二醇酯的工艺方法,其特征在于:所述的低级脂肪醇为甲醇、乙醇、丙醇和丁醇中的至少一种。

一种制备马来酸二醇酯的工艺方法

技术领域

[0001] 本发明涉及精细化学品和聚合物单体合成技术领域,具体指一种制备马来酸二醇酯的合成工艺方法和路线。

背景技术

[0002] 马来酸二醇酯中最具代表性的是马来酸二甲酯(Dimethyl Maleate, DMM)、马来酸二乙酯(Diethyl Maleate, DEM)和马来酸二丙酯(Dipropyl Maleate, DPM),前二者都是重要的精细化工原材料。其他马来酸二醇酯的生产工艺流程和方法基本类似于前二者,现有文章和专利中基本以DMM、DEM为代表介绍其工艺路线和方法。马来酸二甲酯(DMM)为无色粘稠液体,沸点(1.0bar) 200.4℃、熔点:19.0℃、相对密度(25℃) 1.1462g/cm³,为生产油漆、涂料、粘结剂、杀虫剂、净水剂、光学材料、防缩整理剂和防锈添加剂和等产品的重要化工原料,国内外对马来酸二甲酯的需求量日趋增长。

[0003] 传统的马来酸二甲酯的生产方法多采用以顺酐为原料,在以硫酸或者对甲苯磺酸的催化作用下与甲醇进行酯化反应,该生产工艺虽然催化剂的催化活性高、价格便宜,但存在副反应多、产品容易异构化成富马酸二甲酯DMF、设备腐蚀严重、后续处理复杂等缺点。传统的工艺为半连续式,一般以一个反应釜和搭配的反应精馏塔为反应装置,完成反应同时蒸出反应产生的水和多余的醇,得到相应的马来酸二甲酯和催化剂的混合液,蒸出的水和多余的醇的混合物进行精馏,回收有价值的甲醇。混合液接下来进行碱洗或者水萃取,除去催化剂后得到中间产品。中间产品再进一步地进行双塔精馏实现脱轻、脱重,得到纯品马来酸二甲酯。这种传统生产工艺在水洗或者碱洗的时候会损失相当量的马来酸二甲酯;传统工艺中至少涉及到4个精馏过程,能耗也相当高。即便如此这种传统工艺因为工艺难度小,设备投资小,在中国当下依然是生产DMM的主流工艺。

[0004] 马来酸二甲酯还是一种重要的有机化工原料,特别是通过催化加氢可用来生产1,4-丁二醇、四氢呋喃和 γ -丁内酯,使得马来酸酐和甲醇反应生产马来酸二甲酯的方法受到了极大的关注。这在很多专利中已经进行了详细说明,如CN87105388A、CN200410032595.5、CN87105338A、CN87105388A、EU0255399A2、W090/08127、US4795824、US4751334、W088/00937、US4584419等。

[0005] Davy Mckee公司开发出了以甲醇为酯化剂的顺丁烯二酸酐酯化工艺。该工艺的优点是:采用催化剂反应精馏工艺,酯化后的甲醇和水分离变得容易;增加了马来酸二甲酯的挥发度,使之气相加氢的操作范围变宽;顺丁烯二酸酐的酯化转化率高达99.5%,不需要未反应的顺丁烯二酸酐和顺丁烯二酸单甲酯循环,只有甲醇循环;简化了流程,工程总投资比以前减少约15%。自1987年以来,由英国Davy Mckee公司开发公布了前面所述路线的一系列专利。该技术虽然有一定的先进性,但是也有它的局限性。具体来说,英国Davy Mckee公司转让中国多家公司的数套的设备,没有一套现在依然开车的。这除了市场变化,该工艺失去竞争力的原因外,该技术的某些技术存在的缺陷,也是其失败的原因之一。具体原因有:其工艺过程对顺酐(MAH)和甲醇的酯化过程没有深入描述,对其两步酯化反应的反应进程、

放热量没有深刻的理解,导致其设备在运行过程中可操作性差;催化剂床层因反应放热出现的局部热点不能有效的控制,酸性树脂催化剂容易因超温脱酸失活,其使用的酸性树脂催化剂寿命较短(4~5个月);催化剂脱下的硫酸在高温下对反应精馏塔的塔内件、催化剂网状包装袋产生强烈腐蚀,导致最终的产品质量出现重大问题。中国某公司采用Davy Mckee公司的技术的装置上运行时发现,因其部分流程的设计不合理,反应精馏塔的温度极难操控,导致装有催化剂塔盘的超温,塔盘上酸性树脂脱下了硫酸,接着硫酸腐蚀了316L不锈钢材料的催化剂包装网袋和后续过滤网,导致以聚苯乙烯为骨架的酸性树脂进入下个工段,一周内对该工厂造成了数千万的经济损失。

[0006] 以专利EU0255399A2为代表,该专利以顺丁烯二酸酐(MAH)酯化生产马来酸二乙酯为具体实施例详细描述他们的工艺路线。目的是以顺丁烯二酸酐酯化生产马来酸二乙酯,然后加氢生产BDO、四氢呋喃和 γ -丁内酯。该工艺是由顺丁烯二酸酐和过量乙醇混合进行酯化反应先生成马来酸单乙酯。单酯化反应在0.1MPa、50~80℃条件下进行,不需催化剂,收率为99%。单乙酯再进一步和乙醇进行双酯化反应生成马来酸二乙酯。这一步采用催化剂精馏工艺,固体酸离子交换树脂为催化剂,反应温度100~130℃、压力为0.1MPa、双酯收率可达98%。通过精馏把过量乙醇和水从反应器中去除,生成的马来酸二乙酯气体进一步蒸馏提纯,除去未反应的单乙酯使之循环回反应器中。占生成物总量1%的副产物可燃烧去除。从反应部分回收的过量乙醇经精馏除水后再与从产物精馏处循环回的乙醇混合返回酯化反应器。该技术虽然有一定的先进性,但是也有像该公司其他一系列专利同样的局限性。

[0007] 中国的专利有CN103360252B,其技术的第一段仿照英国Davy Mckee公司的技术。其第一个单酯反应器,温度110~130℃,压力0.85~0.95Mpa,顺酐/甲醇的加料摩尔比为2~3,停留时间0.01-0.09h。这种工艺路线事实上是不合适的,根本无法解决戴维工艺伴随的最根本、最致命的问题。该专利所提出的双酯化反应器分多段,固定床1-4个,顶部温度80~130℃,压力0.15~0.25Mpa;塔底温度160~180℃,压力0.2~0.4Mpa,停留时间0.02~0.08h。固定床反应温度80~180℃,压力0.1~0.5Mpa。其第二段看似合理,并与英国Davy Mckee公司有了不同,但是对一个两段均可逆的酯化脱水反应来说,这种设计根本不符合实际:仅仅四级的反应平衡是不可能达到其所述的反应进程(转化率)和效果的。该专利在中国甚至全世界范围内没有一个工业化的实际案例。

[0008] 中国某公司的专利CN102908955B和专利CN102911053B在中国也获得了授权,但是这个专利中所叙述的流程和反应状况,和真实顺酐和甲醇的反应相去甚远。这两个专利都没有提到顺酐和甲醇酯化反应第一步和第二步并不是孤立存在的,均有其特定的平衡存在。其单酯化反应器的设计并不合理,反应的放热计算与设计与真实情况不符,亦无法避免酯化反应过度放热在装有酸性树脂的反应精馏塔的塔盘上过多发生,因此也无法避免酸性树脂催化剂因超温脱酸失活、催化剂脱下的稀硫酸在高温下对反应精馏塔中的塔内件和催化剂网状不锈钢包装袋的强烈腐蚀。这两个专利均对反应精馏塔的塔盘设计,催化剂和催化剂的装填提出了新的改进,但由于其根本性的问题没有解决,其应用也受到了限制。事实情况是:该专利在中国甚至全世界范围内没有一个工业化的实际工业化案例。

[0009] 中国的专利CN107473966A,提出了以顺酐和甲醇的最终反应产物DMM来吸收正丁烷法和苯法顺酐反应混合气中间的顺酐,然后再借鉴英国Davy Mckee公司的技术,以其混合物和甲醇等醇类反应,生成马来酸二甲酯DMM等。该专利所述技术看似合理,其实存在着

致命的问题：传统工艺中都是使用邻苯二甲酸二丁酯DBP(或者环己烷二酸二丁酯)作为顺酐生产过程中的吸收剂, DBP最大特点是能溶解正丁烷和苯法部分氧化产生的顺酐, 而和副产的水不相溶。因为生产顺酐的同时, 正丁烷和苯也部分氧化生成了大量的水。该专利所用作吸收剂的DMM和水是部分互溶的, 虽然DMM会和水相分层, 而溶解在水层中的DMM, 不仅难以回收, 更增加了系统废水排放量和处理难度, DMM油相也含水, 精馏难度加大。因此, 该专利是工程上不可行的。

[0010] 中国专利CN102070448B, “一种制备丁二酸二甲酯的方法”, 他们第一步合成马来酸二甲酯DMM段的工艺基本仿照了Davy Mckee公司的工艺。但是他们改动的是第一步预酯化用了固定床和酸性树脂催化剂, 与Davy Mckee公司的工艺过程不同, 其第二步反应精馏段和戴维工艺基本相同。我们按照他们的实施例重复了他们的实验, 发现实施例的结果不能重复。另外: 顺酐和甲醇第一步预酯化的反应, 其平衡比例也与其实施例中不符; 并且第一步的顺酐甲醇预酯化放热量非常大。该专利中第一段预酯化使用了固定床反应器, 其所述: 反应温度 $60\sim 90^{\circ}\text{C}$, 压力 $0.2\sim 0.8\text{Mpa}$, 酸酐/甲醇(摩尔比) $=2\sim 6$, 顺酐空速 $0.5\sim 1\text{h}^{-1}$; 顺酐的转化率达到 95% 以上, 反应进程的代表产物DMM的转化率在 87% 以上。根据我们的实验数据和理论模拟, 这种转化率和选择性不仅不可能, 其固定床中反应器的绝热温升也会在 120°C 以上, 反应混合物的温度在没有移热和物料汽化的情况下将会飞温到 180°C 以上。根据该专利提到的、其实施例所用的几种酸性树脂, 没有一种能耐温 140°C 以上。因此可以确定, 其专利描述的, 由顺酐和甲醇生产马来酸二甲酯DMM, 再选择性加氢的工艺是不可行的。

[0011] 本专利申请人的在原先申请的“一种超高分子量PBS及其制备方法”申请公布号“CN110563933A”的提出了以顺酐(MAH)、氢气(H_2)和1,4-丁二醇(BDO)为主原料三步法生产聚丁二酸丁二醇酯PBS的新路线。其路线是(1)将顺酐和低级脂肪醇进行酯化反应, 得到马来酸二醇酯; (2)将步骤(1)制得的马来酸二醇酯进行选择性加氢反应, 得到丁二酸二醇酯; (3)将步骤(2)制得的丁二酸二醇酯和脂肪族二醇进行酯交换和缩聚反应, 得到所需的超高分子量的PBS。顺酐和BDO在中国国内甚至是世界范围内都处于产能过剩的状态, 原料来源丰富。因此以顺酐、氢气和BDO为原料来生产PBS的的工艺路线是最有可行性、能解决中国甚至全世界范围内因传统塑料带来的白色污染, 是最有发展前途的工艺路径。该工艺路径中, 以顺酐和低级脂肪醇进行酯化反应, 得到马来酸二醇酯, 是后面两步反应的前段, 也是后两步的基础, 最需要在以前的工艺过程的基础上进行优化, 以利于大规模的工业化生产。

发明内容

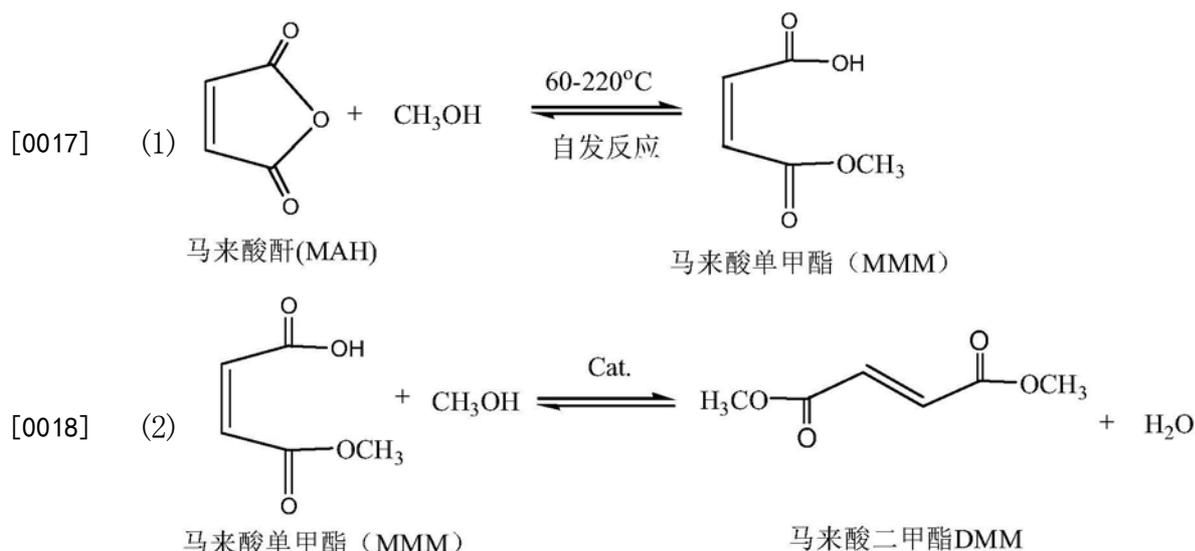
[0012] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术的现状, 提供一种工艺污染小、能耗低和产品收率高的制备马来酸二醇酯的工艺方法。

[0013] 本发明解决技术问题所采用的技术方案为“一种制备马来酸二醇酯的工艺方法”, 其特征在于包括有以下步骤:

[0014] (1) 顺酐和低级脂肪醇在预酯化反应器中进行预酯化反应, 得到相应水、醇、马来酸单醇酯、马来酸二醇酯以及少量顺酐的混合物;

[0015] (2) 将预酯化反应产生的混合物先进行闪蒸、精馏, 再在酸性树脂的催化下和相应的低级脂肪醇通过反应精馏完成酯化, 得到所需的马来酸二醇酯。

[0016] 其中,以顺酐和甲醇的反应为例,上述顺酐和低级脂肪醇进行单酯化反应和双酯化反应的反应方程式如下:



[0019] 该酯化反应两步的均是可逆反应,其中反应(1)和反应(2)均可在没有催化剂的情况下发生,但通常反应(2)都在有催化剂、使用反应精馏工艺的情况下才得以快速、彻底地进行。反应(2)需要用反应精馏的工艺蒸出反应产生的水和剩余的醇,得到较高含量的马来酸二甲酯(DMM)。乙醇和丙醇等醇类与顺酐和甲醇的酯化反应类似,也可以得到相应的马来酸二醇酯,如马来酸二乙酯(DEM)和马来酸二丙酯(DPM)等。这些酯化反应传统的工艺一般用硫酸、对甲苯磺酸和等酸催化剂,反应温度为90~140℃,反应压力为绝压0.1~1.6Mpa,反应装置包括酯化预反应器、中间闪蒸精馏塔、反应精馏塔、醇水分离精馏塔和产品精馏塔等。

[0020] 传统的工艺一般是以硫酸或者对甲苯磺酸为催化剂,以一个反应釜和所配的反应精馏塔为反应装置,完成反应(1)和反应(2),同时蒸出反应(2)产生的水和多余的醇,得到相应的马来酸二醇酯和催化剂的混合液,蒸出的水和多余的醇的混合物进行精馏,回收有价值的脂肪醇。混合液接下来进行碱洗或者水萃取,然后得到中间产品。中间产品在进一步的进行双塔精馏实现脱轻脱重,得到纯品马来酸二醇酯。这种传统生产工艺一般使用的污染和腐蚀性较大硫酸或者对甲苯磺酸做催化剂;在水洗或者碱洗的时候会损失相当量的马来酸二醇酯;传统工艺中至少涉及到4个精馏过程,能耗相当高。传统工艺虽然能得到纯品,但显然不是最优的工艺路径。我们借鉴总结传统工艺的同时,通过实验以及过程模拟,开发了一种全新的生产马来酸二醇酯的工艺路径,实现了马来酸二醇酯连续化的生产,同时解决了传统工艺污染大、能耗高和产品收率低的问题。

[0021] 为了实现物料降温,避免物料因过热在接下来的塔盘上继续反应放热伤害树脂催化剂,需要先对预酯化反应的产物进行闪蒸,第一个方案为:所述步骤(2)中采用带有闪蒸段的反应精馏塔进行闪蒸精馏和反应精馏,该反应精馏塔分三段,上段为甲醇和水的提馏段,温度控制分布在80~100℃之间;中段为反应混合物的闪蒸段,温度自上而下控制分布在220~100℃之间,下段为多个自上而下依次布置的塔盘,温度控制分布在100~130℃之间,至少6个塔盘上装填有大孔酸性树脂催化剂,在该反应精馏塔中,预酯化反应产生的混合物自上而下流动,低级脂肪醇和双酯化反应产生的水以气体状态自下而上逆流流动。第

二个方案为:所述步骤(2)中采用闪蒸精馏塔和反应精馏塔分别进行闪蒸精馏和反应精馏,该反应精馏塔分两段,下段为多个自上而下依次布置的塔盘,温度控制分布在100~130℃之间,至少6个塔盘上装填有大孔酸性树脂催化剂,该反应精馏塔中,预酯化反应混合物自上而下流动,低级脂肪醇和进一步酯化反应产生的水以气体状态自下而上逆流流动,闪蒸精馏塔的操作压力为0.1~0.5Mpa,温度控制分布在90~130℃之间。

[0022] 两个方案均有利于在生产马来酸二醇酯的工艺中让整个流程简便、易操作,进一步使每一段工艺能平稳操作,避免非可控的波动。第二个方案和第一个方案相比,增加了一个闪蒸精馏塔,虽然增加了投资,但是减少了反应精馏塔的总塔盘数,降低了该塔的高度,减少了反应精馏塔的制作成本和难度。同时,由于进入反应精馏塔物料温度较低,降低了操作难度,使整个塔的操作更简单平稳,降低了催化剂塔盘超温的可能性,同时也进一步降低了催化剂因超温脱酸的风险,有利于延长催化剂的寿命。

[0023] 为了利于下部上行过热甲醇蒸汽和以马来酸二醇酯为主的液体物料反应并换热,避免塔盘超温伤害催化剂,所述塔盘中,至少两个位于底部的塔盘不装填有催化剂。

[0024] 优选地,所述反应精馏塔的操作压力为0.1~0.5Mpa。

[0025] 为了对低级脂肪醇进行回收,所述反应精馏塔的塔顶蒸出相应的低级脂肪醇和双酯化反应产生的水,然后在醇回收塔中分离,得到的低级脂肪醇回收利用。

[0026] 为了对产物进行进一步提纯,所述反应精馏塔塔底得到的反应物经过双塔精馏,实现脱轻、脱重,得到纯度在99.5%以上的马来酸二醇酯。

[0027] 为了充分利用预酯化反应所放的热量,所述的预酯化反应器为管壳式反应器,管壳式反应器的管程用于预酯化反应进行,管壳式反应器的壳程用于供低级脂肪醇通过,管壳式反应器的管程中预酯化反应产生的混合物送入反应精馏塔上部,或经闪蒸精馏后再进入相应的反应精馏塔,管壳式反应器的壳程中的低级脂肪醇汽化移走预酯化反应所放热量后送入反应精馏塔下部。

[0028] 优选地,所述管壳式反应器的管程中顺酐和脂肪醇的摩尔比为1:1.5~4,反应温度为60~220℃,反应压力为0.1~1.6MPa,反应时间为0.1~8h;所述管壳式反应器的壳层脂肪醇的温度为80~200℃,反应压力为0.1~1.6Mpa,维持相应醇的该温度下的气液平衡汽化即可,相应量足以移走反应产生的热为准。

[0029] 优选地,所述的低级脂肪醇为甲醇、乙醇、丙醇和丁醇中的至少一种。

[0030] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0031] (1) 本发明的技术路线是以顺酐为最初原料生产马来酸二醇酯,而顺酐的原料可以是正丁烷,也可以纯苯,原料来源丰富,现在顺酐在中国已经是百万吨级的大宗化工品,全国的当前产能在200万吨/年以上,年产量在100万吨以上,各家大公司还在积极扩产;其来源也非常丰富;这就对中国以后发展百万吨以上的PBS所需的DMM需求提供了基本保障;

[0032] (2) 通过工艺过程优化,让预酯化反应放热对后续酯化反应需要的醇类进行了预热和汽化,有利于整个流程的进能量综合利用,实现能量的最大化利用;

[0033] (3) 本发明的工艺路线中提高了顺酐第一酯化段中醇的添加比例,提高了反应温度和反应压力,延长了反应时间,使两步反应进行的更低,以利于尽量达到其平衡状态,因而可以避免放热量较大的单酯化反应和同样放热的双酯化反应在随后的反应精馏塔中的塔盘上过多发生,降低了后面时因反应放热超温导致塔盘上酸性树脂脱酸的可能性,减少

了催化剂失活,有利于延长催化剂的寿命,同时减少了催化剂超温脱掉的硫酸对设备的腐蚀。

附图说明

[0034] 图1为本发明实施例C2所采用的马来酸二醇酯的反应装置的结构示意图;

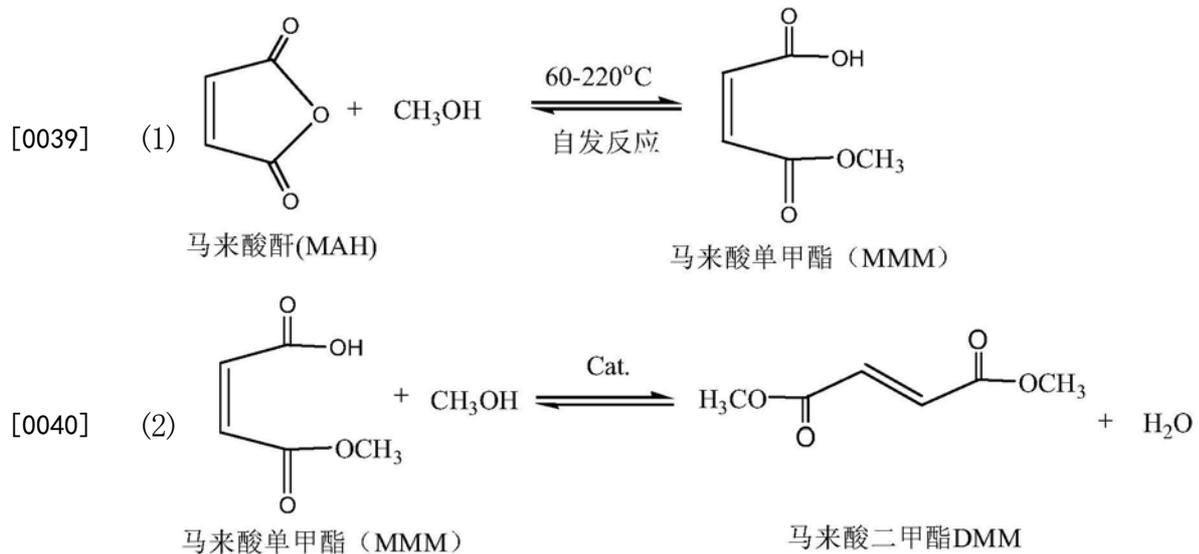
[0035] 图2为本发明实施例C1所采用的马来酸二醇酯的反应装置的结构示意图。

具体实施方式

[0036] 以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述。

[0037] 如图1所示,本发明利用以顺酐和甲醇为反应原料生产马来酸二甲酯(DMM)为例来介绍我们新发明的工艺路线。

[0038] 以顺酐和甲醇的反应为例,其反应分两步;第一步的预酯化包括单酯化反应(1),和双酯化反应(2),均为放热、可逆的反应,反应方程式为:



[0041] 管道1中为生产系统来的液体顺酐,温度为60℃~220℃,管道2中为醇回收塔回收的甲醇,温度35~60℃,混合后为物料4,温度为60~160℃,压力为0.1~1.6Mpa,顺酐和甲醇的摩尔比在1:1.5~4之间,优选1:2~3。反应起始阶段使用由甲醇储罐经泵10经管道5的分支管道7过来的甲醇。该系统所用的甲醇均为纯度>99.5%,含水<0.5%的甲醇,包括醇回收精馏塔精馏后的甲醇。物料4进入列管式反应器9,管程走顺酐和甲醇的混合物;壳程为甲醇,压力0.3~1.6Mpa。以顺酐和甲醇为反应原料生产马来酸二甲酯的两步反应均为放热、可逆的反应,所放热由壳程中甲醇汽化移走。物料进入反应器9管程后反应温度为60~220℃,压力为0.1~1.6Mpa,反应停留时间为0.1~8h,以利于反应进行彻底,消耗掉尽量多的顺酐,反应(2)也尽量接近于化学反应平衡点。

[0042] 本工艺段加了过量的甲醇,提高了反应温度和反应压力,延长了反应时间,目的是使反应进行的更快、更彻底。因而可以避免放热量较大的单酯化反应(1)和同样放热的双酯化反应(2)在随后的反应精馏塔中过多的发生。这也进一步降低了后面使用催化剂时因反应放热超温导致酸性树脂脱酸的可能,减少了催化剂失活,有利于延长催化剂的寿命。因为反应精馏塔中使用的催化剂一般为磺酸树脂催化剂,在130℃以上时,磺酸树脂催化剂就会

和水反应脱掉部分磺酸基团产生硫酸,极端高温情况下,会在短时间内脱出大量硫酸,造成催化剂失活,脱掉的硫酸还会腐蚀设备。该工艺段中反应管路2、3、5、6和7的流量协同控制,以利于调节顺酐和甲醇的摩尔比和反应放热的所需的汽化甲醇量。

[0043] 经由反应器9后的反应混合物,含有水、甲醇、马来酸单甲酯和马来酸二甲酯以及少量顺酐的混合物经由管道8进入反应精馏塔12上部,汽化的甲醇经管道11绝热膨胀后进入反应精馏塔12下部。反应精馏塔分三段,上段为甲醇和水的提馏段,中段为管道8反应混合物的闪蒸段,下段为装填有大孔酸性树脂催化剂的多个催化剂塔盘。主成分为马来酸单甲酯和马来酸二甲酯的液体自上流下,甲醇和反应产生的水以气体状态自下而上逆流流动,第二步的反应在各个塔盘上发生,液体反应停留时间为0.5~4h,具体时间根据大孔酸性树脂催化剂的类型、相关反应动力学数据和反应精馏塔的设计确定。反应液到塔12最底部未装催化剂的塔盘时,接触的为纯的甲醇蒸汽。整个反应精馏塔物料在催化剂的作用下反应进程达到99.5%以上,液体物料马来酸二甲酯的含量已经在95%以上,其余为甲醇、反应副产物以及痕量的马来酸酐和马来酸单甲酯。

[0044] 反应精馏塔12的压力控制在0.1~0.5Mpa,甲醇和水的提馏段温度控制在80~100℃,塔顶馏出物含有10~20%的水、80~90%的甲醇和少量的反应副产物二甲醚和痕量的马来酸二甲酯。该馏出物经管道14到换热器18冷凝,再到集液罐19,部分经泵20回流到塔12,其余的经泵21后经管道22到甲醇回收塔23。反应精馏塔12的中部为数个塔板的反应混合物的闪蒸段,温度控制分布在220~100℃,从上到下因甲醇和水的蒸发实现混合液温度的降低。反应精馏塔12下段为催化剂塔盘,温度控制在100~130℃,最底部的2~4个塔盘不装催化剂,以利于下部上行过热甲醇蒸汽和以马来酸二甲酯为主的液体物料反应并换热,避免塔盘超温伤害催化剂。反应精馏塔12底部配有再沸器17(温度130~150℃),使用中压蒸汽进性整个塔体的温度控制。塔底液为马来酸二甲酯为主混合物,DMM的摩尔含量已经在95%以上,其余为溶解的甲醇、反应副产物以及痕量的顺酐和马来酸单甲酯。该混合液经管道13到换热器15,再到泵16打出该系统。该混合物经经典的双塔精馏(图中未示出)后得到纯度>99.5%的马来酸二甲酯DMM,轻组分经管道36回到甲醇回收塔,重组分采取部分弃置后,再部分回用经管道1回到该系统。

[0045] 管道36和管道22的物料进入甲醇回收塔23,温度控制在60~120℃,压力控制0.1~0.2Mpa,塔23带有杂质侧线采出装置(图中未示出)。塔顶为甲醇和副产物二甲醚DME的蒸汽,经管道25到换热器29,并到集液槽30,部分经泵31形成回流液,不凝气(主要为二甲醚和四氢呋喃等),冷冻冷凝后经32采出回收。塔顶甲醇经管道26采出,并经换热器27到泵28再分为管道2和管道3形成甲醇的回用。塔底有再沸器33,使用低压蒸汽;釜底液体为99.5%以上浓度的废水,并含有<0.5%的马来酸二甲酯DMM,经换热器34后由泵35打到生化处理池。马来酸二甲酯DMM为可生化降解的有机物,废水处理压力较小。

[0046] 图2也是利用以顺酐和甲醇为反应原料生产马来酸二甲酯工艺路线,与图1不同的地方在于图2增加了一个闪蒸精馏塔37。经由管式反应器9管程反应后的含有水、甲醇、马来酸单甲酯和马来酸二甲酯以及少量顺酐的反应混合物,经由管道8进入的闪蒸精馏塔37进行闪蒸和精馏。闪蒸精馏塔37塔顶的水和甲醇混合物经管线39和泵21出来的水和甲醇混合物混合后经管道22进入甲醇回收塔。管线39的水和甲醇和含量,是根据管式反应器9中顺酐和甲醇比例以及反应进程的不同变化的,含有20~35%的水、65~80%的甲醇和痕量的马

来酸二甲酯。闪蒸精馏塔37具有闪蒸和精馏的双重属性,不足的热量由塔底再沸器40的低压蒸汽提供热量,闪蒸精馏塔37的压力0.1~0.5Mpa,各个塔板的温度变化较大,整个塔控制在100~220℃之间。闪蒸精馏塔37的底部物料,经由冷却器41后进入管线38到反应精馏塔12。

[0047] 图2所示流程与图1所示流程的反应精馏塔12在结构上也与图1中有所不同:图2反应精馏塔12分两段,上段为甲醇和水的提馏段,下段为多个装填有大孔酸性树脂的催化剂塔盘。进入到反应精馏塔12的管线38物料成分也与图1流程中不同,图2中进入塔中上部的管线38中为马来酸单甲酯、马来酸二甲酯和少量顺酐的混合物,温度为100~120℃。

[0048] 图2中反应精馏塔12的压力控制0.1~0.5Mpa,甲醇和水的提馏段温度控制在80~100℃,塔顶馏出物含有10~20%的水、80~90%的甲醇和少量的反应副产物二甲醚和痕量的马来酸二甲酯。反应精馏塔12下段的多个催化剂塔盘,温度控制在100~130℃,最底部的2-4个塔盘不装催化剂,以利于下部上行过热甲醇蒸汽和以马来酸二醇酯为主的液体物料反应并换热,避免塔盘超温伤害催化剂。与图1的流程相比,图2的流程增加了一个闪蒸精馏塔37,虽然增加了投资,但是减少了反应精馏塔12的总塔盘数,降低了该塔的高度,减少了反应精馏塔12制作成本和难度。同时,由于进入反应精馏塔12的物料38温度较低,降低了操作难度,使整个塔的操作更简单平稳,降低了催化剂塔盘超温的可能性,同时也进一步降低了催化剂因超温脱酸的风险,有利于进一步延长催化剂的寿命。

[0049] 实施例A1~A5:顺酐/甲醇摩尔配比探究

[0050] 在2.5L的高压釜中,加入4mol (392g) 的顺酐MAH,再加入6mol (192g) 的甲醇,经3次5公斤氮气置换后,升高反应温度到110℃并维持搅拌,经间隔取样,并用气相色谱检测,反应8小时后,体系内的各组分组成不再变化,可证明反应达到了平衡状态。同样的反应条件下,反应再进阶三次,不同的是顺酐和甲醇的摩尔比例分别从1:1.2、变化到了1:1.5、1:2、1:2.5和1:3,也就是加入的甲醇量分别为4.8mol (153.6g)、5.8mol (256g)、10mol (320g) 和12mol (384g),反应过程相同,最后都达到平衡状态,以上不同MAH/甲醇配比和反应的平衡组成(w%)见表1。

[0051] 表1:不同顺酐/甲醇摩尔配比的反应物的平衡组成(w%)

[0052]

实施例	A1	A2	A3	A4	A5
组分/摩尔配比	1/1.2	1/1.5	1/2.0	1/2.5	1/3.0
甲醇(%)	5.31	4.56	5.23	14.5	22.67
水(%)	2.03	6.8	7.57	7.8	6.33
顺酐(%)	12.49	6.57	4.01	0.30	0.55
马来酸单甲酯(%)	63.89	29.12	36.50	14.8	19.76
马来酸二甲酯(%)	16.27	54.4	56.63	62.4	50.69
其他(%)	0	0	0	0.20	0

[0053] 从上表可见,顺酐和甲醇的摩尔比例为1:2.5时,马来酸二甲酯的转化率最佳。

[0054] 实施例B1~B5:第一阶段酯化反应条件探究

[0055] 第一步酯化反应在一个壳程为Φ108X4(SS304),管程为7根Φ25X3(SS316L)列管式反应器中实施,管程中填装Φ5X5的陶瓷拉西环(堆密度1.2,孔隙率0.46),壳程以固定温度的循环导热油为传热介质;顺酐融化并恒温在90℃,进料泵泵头和管线均用电伴热保温

在110℃；甲醇保温在50℃，甲醇泵泵头和管线也保温在50℃；产品收集系统的两个产品收集罐压力以氮气背压的模式维持在1.0Mpa，使反应得以连续进行，进料的顺酐和甲醇的摩尔比例为1:2.5；反应分别在110℃和130℃的温度下进行；反应物在管壳式反应器的停留时间为1h, 2h和4h，反应产物的组成一并列在表2中；

[0056] 表2: 顺酐/甲醇不同温度条件和时间下的反应物组成 (w%)

实施 例	条件/组成 (w%)	甲醇 (%)	水 (%)	顺酐 (%)	MMM (%)	DMM (%)	其他 (%)
B1	110℃-1h	19.74	5.55	0.39	29.75	44.41	0.16
B2	110℃-2h	14.9	6.73	0.36	23.93	53.82	0.26
B3	110℃-4h	15.62	7.74	0.33	16.60	59.74	0.24
B4	130℃-1h	13.77	7.26	0.96	19.62	58.12	0.27
B5	130℃-2h	11.52	7.71	0.97	17.86	61.64	0.30
B6	130℃-4h	12.28	8.01	0.84	14.50	64.06	0.20

[0057] [0058] 实施例C1: 马来酸二甲酯DMM的合成

[0059] (1) 第一阶段酯化反应: 同实施例B3;

[0060] (2) 闪蒸精馏: 把上个步骤中所得的110℃-4h条件下的反应混合物4000g进行闪蒸精馏; 所用闪蒸精馏塔为中部连续进料, 总长度为一米, 内径为25mm、内部装有Φ5钛环丝网填料的玻璃精馏塔, 闪蒸精馏塔底部配有2500ml的三口烧瓶, 采用油浴加热; 整个闪蒸精馏塔配有上部回流和采出、中部进料和底部出料口, 进料和出料均用配有硅胶管的蠕动泵实行; 整个闪蒸精馏塔为微正压操作, 塔体温度为80~120℃, 底部三口烧瓶内的温度控制在140℃。在蒸出反应混合物中的大部分水和甲醇后, 最后得到主要成分为马来酸单甲酯和马来酸二甲酯的混合物3100g备用, 其组成见表3;

[0061] 表3: 110℃-4h产物闪蒸精馏后产品的组成 (w%)

组成 (w%)	甲醇 (%)	水 (%)	顺酐 (%)	MMM (%)	DMM (%)	其他 (%)
110℃-4h 精馏后	0.13	2.28	0.42	21.06	75.80	0.30

[0062] [0063] (3) 第二阶段酯化反应: 将上个步骤中所得的110℃-4h产物精馏后产品3100g送入反应精馏塔, 该反应精馏塔为自制的、两段精馏柱, 总长度1.5米, 内径为25mm的玻璃精馏塔, 釜底为2500ml的三口烧瓶, 采用油浴加热; 整个反应精馏塔配有上部回流和采出、中上部第二段进料和底部三口烧瓶出料口, 进料和出料均用配有硅胶管的蠕动泵实行; 使用的DZH酸性磺酸树脂先用甲醇浸泡置换4次, 再用80目的316不锈钢丝网包裹紧密, 制成约直径约25mm、高25mm的柱状包; 玻璃精馏柱分量段, 上段装填Φ5钛环丝网填料; DZH酸性磺酸树脂包填入下段精馏柱中, 每个催化剂包中间装填Φ5mm的陶瓷拉西环25mm; 精馏柱最下段100mm装填Φ5mm的陶瓷拉西环, 替代没有装催化剂的塔板; 两段精馏柱分别用电加热带加热保温控温, 上、下温度分别80~100℃, 110~130℃; 3100g的马来酸单甲酯和马来酸二甲酯混合物从第二段精馏塔上部以3ml/min的速度滴加; 下部用泵把甲醇经长玻璃滴管泵入此三口烧瓶底部, 流速为1.2ml/min; 三口烧瓶内温度维持在130-140℃之间, 整个塔维持在

微正压状态;通过实验中测试2500ml的三口烧瓶中的物料含量比例,再通过微调精馏柱的温度和上下进料的流量速度,以保证马来酸单甲酯转化为马来酸二甲酯的反应完成99.9%以上;反应20小时后,最后得到3200g的反应物,其中马来酸二甲酯含量为97%;

[0064] (4)精制:3200g的上述反应混合液分两次,在装配有简单蒸馏柱的2500ml的三口烧瓶,用油浴加热;先把反应液加热到120℃并维持搅拌,蒸出轻组分;再提高温度到180-200℃,减压蒸馏出3000g的纯度>99.7%的产品马来酸二甲酯DMM。

[0065] 实施例C2:马来酸二甲酯DMM的合成

[0066] (1)第一阶段酯化段反应:同实施例B5;

[0067] (2)第二阶段酯化反应:把上述步骤中所得的130℃-2h未经精馏产品4000g送入反应精馏塔;反应条件与实施例C1的步骤(3)基本相同,不同的地方有:该反应精馏塔分三段,第二段精馏柱不装填催化剂,装填Φ5mm的陶瓷拉西环100mm;4000g的甲醇、水、马来酸单甲酯、马来酸二甲酯混合物从第二段精馏塔上部以4ml/min的速度滴加,甲醇用泵经长玻璃滴管泵入此精馏塔底部的三口烧瓶底部,流速为1.2ml/min;经过反应20小时后,该实施例最后也得到3200g的反应物,其中马来酸二甲酯含量为96%;

[0068] (3)精制:与实施例C1的步骤(4)相同,经过脱轻脱重后,也得到了3000g的纯度>99.8%的产品马来酸二甲酯DMM。

[0069] 实施例D:马来酸二丙酯DPM的合成

[0070] (1)第一阶段酯化反应:选用与实施例B同样的管壳式反应器,顺酐和正丙醇的进料摩尔比例为1:2.5,反应温度为140℃,产品收集系统的双产品收集罐压力以氮气背压的模式维持在0.8Mpa,物料在反应器中的保留时间为3h;最后得到产品5000g,组成见表4;

[0071] 表4:140℃-3h DPM合成第一阶段酯化段反应产物的组成(w%)

组成 (w%)	丙醇 (%)	水 (%)	顺酐 (%)	MPM (%)	DPM (%)	其他 (%)
140℃-3h 产品	16.44	5.91	0.19	12.46	64.81	0.18

[0073] (2)闪蒸精馏:DPM合成第一阶段酯化段反应产物的闪蒸精馏同样在于实施例C1的精馏装置中进行,所不同的就是精馏所需的温度不同:塔体温度为90~140℃,底部三口烧瓶内的温度控制在155℃;在蒸出反应混合物中的大部分水和丙醇后,最后得到主要成分为马来酸单丙酯和马来酸二丙酯的混合物3950g备用,其组成见表5;

[0074] 表5:140℃-3h DPM合成产物精馏后的组成(w%)

组成 (w%)	丙醇 (%)	水 (%)	顺酐 (%)	MPM (%)	DPM (%)	其他 (%)
140℃-3h 精馏后	0.31	2.39	0.24	15.66	81.48	0.23

[0076] (3)第二阶段酯化反应:把上述所得的110℃-4h产物精馏后产品3950g在实施例C1使用的反应精馏塔实现产品的第二步酯化;两段精馏柱的温度自上而下分别为80~100℃,110~130℃,反应混合物从第二段精馏塔上部以5ml/min的速度滴加,丙醇泵进流速为2ml/min;三口烧瓶内温度维持在150~160℃之间,整个塔维持在微正压状态;通过实验中测试2500ml的三口烧瓶中的物料含量比例,再通过微调精馏柱的温度和上下进料的流量速度,

以保证马来酸单丙酯转化为马来酸二丙酯的反应完成99.9%以上,反应20小时后,最后得到4100g的反应物,其中马来酸二丙酯含量约为98%。

[0077] (4)精制:与实施例C1的步骤(4)相同,经过脱轻脱重后,也得到了4000g的纯度>99.9%的产品马来酸二丙酯DPM。

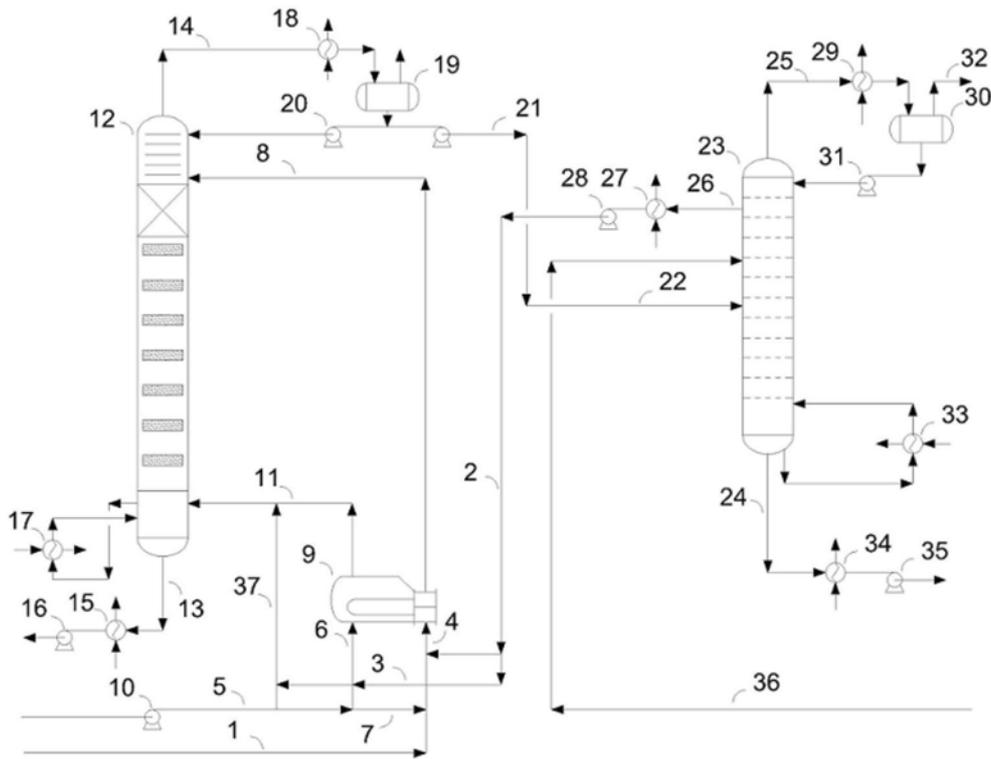


图1

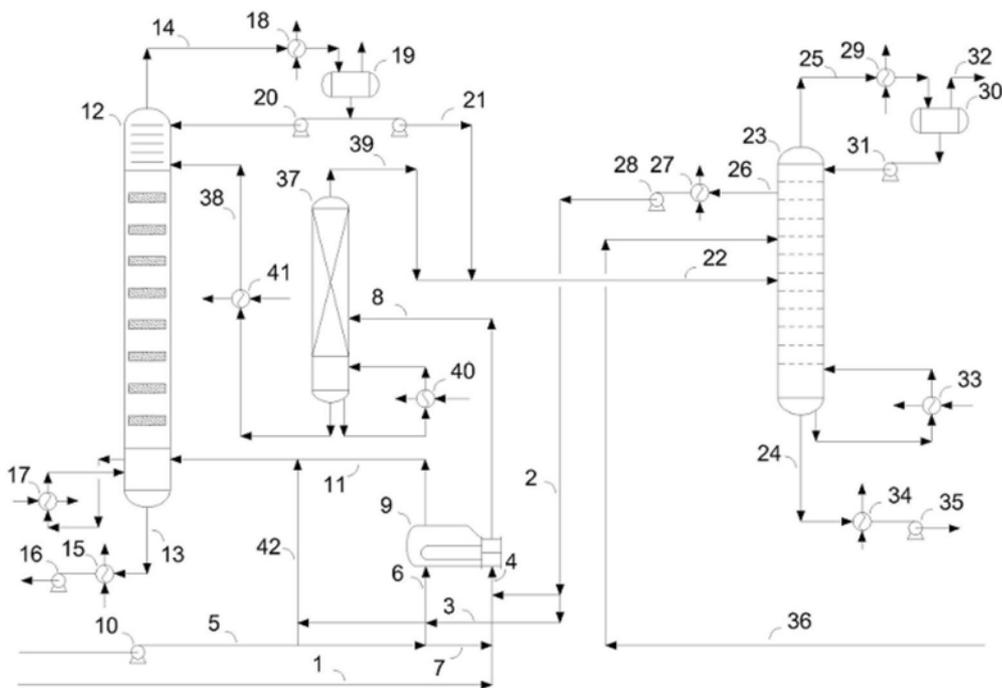


图2