



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107473954 A

(43)申请公布日 2017.12.15

(21)申请号 201710755622.9

(22)申请日 2017.08.29

(71)申请人 南京雪郎化工科技有限公司

地址 211500 江苏省南京市化学工业园区
千人计划研究院A幢218室

(72)发明人 李云政 张磊 伏大进 李龙辉

(74)专利代理机构 北京市中银律师事务所
11423

代理人 张菲菲 赵超

(51) Int. Cl.

C07C 51/36(2006.01)

C07C 51/087(2006.01)

C07C 55/10(2006.01)

B01J 29/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种丁二酸的绿色化生产方法

(57)摘要

本发明提供了一种丁二酸的绿色化生产方法,具体来讲是在装有催化剂的固定床管式反应器中,将顺酐水溶液、马来酸水溶液、富马酸水溶液中的一种或几种任意组合与氢气进行催化加氢反应生产丁二酸的方法。以有序介孔材料为载体负载贵金属作为加氢催化剂,可有效避免水合反应生成DL-苹果酸,使催化氢化选择性达到100%,原料完全转化为丁二酸,产品纯度达到99.5%以上,同时催化剂活性高,可重复使用多次。加氢后的水溶液冷却结晶后离心母液可返回继续用于配制加氢原料,无三废排放,采用固定床管式反应器催化加氢反应可以实现丁二酸的规模化连续化生产。

1. 一种丁二酸的绿色化生产方法,其特征在于:包括如下步骤:

①浓度为10~50wt% 的加氢原料与氢气在装有颗粒状负载型催化剂的固定床反应器内进行催化加氢反应;

②加氢所得物料冷却结晶后离心,得固体潮品和离心母液,潮品烘干得到丁二酸产品;

③离心母液返回前道用于配制加氢原料。

2. 根据权利要求1所述的一种丁二酸的绿色化生产方法,其特征在于:所述加氢原料为顺酐水溶液、马来酸水溶液、富马酸水溶液中的一种或几种任意组合。

3. 根据权利要求1所述的一种丁二酸的绿色化生产方法,其特征在于:所述颗粒状负载型催化剂的贵金属活性组分为Pd、Pt、Ru、Rh中的一种或几种,活性组分的含量为3.0~10.0wt%。

4. 根据权利要求1所述的一种丁二酸的绿色化生产方法,其特征在于:所述颗粒状负载型催化剂的载体为CMK-3介孔碳、Y-MCM-41介孔分子筛、M41S介孔氧化硅、FDU-15介孔树脂等有序介孔材料中的一种。

5. 根据权利要求1所述的一种丁二酸的绿色化生产方法,其特征在于:所述催化加氢反应条件为:反应入口温度40~100 °C,反应出口温度70~160 °C,反应氢分压0.5~5.0MPa,体积空速0.5~3.0h⁻¹,氢酸摩尔比2~10:1。

一种丁二酸的绿色化生产方法

技术领域

[0001] 本发明提供了一种丁二酸的绿色化生产方法,具体来讲是在装有催化剂的固定床管式反应器中,将顺酐水溶液、马来酸水溶液、富马酸水溶液中的一种或几种任意组合与氢气进行催化加氢反应生产丁二酸的方法,涉及丁二酸生产领域。

背景技术

[0002] 丁二酸是琥珀酸的学名,为白色结晶体,分子式 $C_4H_6O_4$,熔点 $185^{\circ}C$,相对密度1.572,常温下在水中的溶解度约为8g。丁二酸是一种重要的有机化工原料和中间体,广泛应用于表面活性剂、离子螯合剂、食品添加剂和医药工业等领域。以丁二酸和1,4-丁二醇为原料缩聚得到的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是一种完全生物降解塑料,它的力学性能和耐热性能优异,性价比高,具有广阔的应用前景。

[0003] 丁二酸的制备主要包括生物发酵法和化学法。生物发酵法是利用细菌或微生物发酵制备丁二酸,由于该方法存在生产效率低、生产成本昂贵及污染严重等缺陷,很难实现工业化生产。化学法主要包括石蜡氧化法、电解法和催化加氢法。其中,石蜡氧化法工艺比较成熟,但产品收率和纯度不高,且存在污染问题;电解法存在电流效率和转化率低、电极腐蚀严重、电解槽维修困难、投资成本高、占地面积大等问题,限制了丁二酸的大规模生产;催化加氢法具有转化率高、产品纯度高、环境友好等优点,是目前工业上最广泛的丁二酸合成方法。

[0004] 采用顺酐催化加氢制备丁二酸主要包括非水相法和水相法。

[0005] 非水相法为顺酐在有机溶剂或无溶剂下经催化加氢制得丁二酸酐,丁二酸酐再经水解制得的丁二酸。采用有机溶剂进行催化加氢,反应结束后需要脱溶剂,不用溶剂在加热条件下顺酐液化加氢,顺酐粘度大,生成的丁二酸酐熔点高达 $120^{\circ}C$,不易与催化剂分离,同时容易造成管道堵塞出料难等问题。

[0006] 水相法为在一定反应条件下采用负载型催化剂催化顺酐水相加氢制备丁二酸。顺酐首先水解为顺丁烯二酸,顺丁烯二酸在一定条件下异构化为更稳定的具有反式结构的富马酸;在催化剂作用下,中间体顺丁烯二酸和富马酸被加氢还原为丁二酸,同时伴随有水合副产物DL-苹果酸的生成。

[0007] 水相法催化加氢工艺存在的主要问题如下:

1. 目前使用的催化剂如Pd/C、Pt/C、雷尼镍等选择性不高,催化氢化和水合反应同时进行,会生成副产物DL-苹果酸;
2. 某些负载型催化剂中的金属活性组分如Fe、Co、Ni等会溶于酸性水溶液中造成催化剂流失降低催化活性同时影响产品质量;
3. 反应温度低,副产物苹果酸少,但反应慢,同时丁二酸溶解度较小,容易析出堵塞管道;
4. 反应温度高,反应快,但副产物苹果酸多,收率较低。

发明内容

[0008] 本发明针对上述问题,提供了一种流程简单、成本能耗低、可连续化大规模生产的固定床催化加氢生产丁二酸的绿色化方法。

[0009] 本发明的技术方案是一种丁二酸的绿色化生产方法,其特征在于:包括如下步骤:

①浓度为10~50wt% 的加氢原料与氢气在装有颗粒状负载型催化剂的固定床反应器内进行催化加氢反应;

②加氢所得物料冷却结晶后离心,得固体潮品和离心母液,潮品烘干得到丁二酸产品;

③离心母液返回前道用于配制加氢原料。

[0010] 所述加氢原料为顺酐水溶液、马来酸水溶液、富马酸水溶液中的一种或几种任意组合。

[0011] 所述颗粒状负载型催化剂的贵金属活性组分为Pd、Pt、Ru、Rh中的一种或几种,活性组分的含量为3.0~10.0wt%;所述催化剂的载体为CMK-3介孔碳、Y-MCM-41介孔分子筛、M41S介孔氧化硅、FDU-15介孔树脂等有序介孔材料中的一种。

[0012] 所述催化加氢反应条件为:反应入口温度40~100 °C,反应出口温度70~160 °C,反应氢分压0.5~5.0MPa,体积空速0.5~3.0h⁻¹,氢酸摩尔比2~10:1。

[0013] 本发明的优点:

- 1.采用固定床管式反应器催化加氢,可以实现丁二酸的连续化和规模化生产;
- 2.以有序介孔材料为载体负载贵金属作为加氢催化剂,可有效避免水合反应生成DL-苹果酸,使催化氢化选择性达到100%,原料完全转化为丁二酸,同时催化剂活性高,可重复使用20次以上;
- 3.加氢后的水溶液冷却结晶后离心母液可返回继续用于配制加氢原料;
- 4.无三废排放,为丁二酸的绿色化生产工艺。

具体实施方式

[0014] 为了使本发明实现的技术手段、创作特征、达成目的与功效易于明白了解,下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。

[0015] 实施例1

将n(Al₂O₃):n(SiO₂):n(Na₂O):n(H₂O)=1:10:10:180的硅铝水凝胶在98°C下剧烈搅拌10h,得到含Y沸石次级结构单元的水凝胶。将水凝胶加入到25%的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶液中,搅拌3h,调节PH=10。在晶化釜中110°C下晶化3天,过滤洗涤烘干,550°C下煅烧5h,得到硅铝比10:1的Y-MCM-41介孔分子筛载体。载体加入25倍量的水混合均匀,加入一定量的Pd(NH₃)₄Cl₂水溶液,使Pd与载体质量比为0.05:1。常温搅拌24h后过滤洗涤烘干,升温到450°C煅烧2h。加入粘结剂后挤出得到颗粒状5%的Pd-Y-MCM-41介孔分子筛负载型催化剂。

[0016] 采用5%的Pd-介孔分子筛负载型催化剂在固定床管式反应其中进行催化加氢制备丁二酸。加氢原料为40wt%的顺酐水溶液,反应条件为:反应入口温度为50°C,出口温度为100°C,反应氢分压为1.0MPa,体积空速1.0h⁻¹,氢酸摩尔比3:1。物料反应结束冷却结晶,离心过滤烘干得到丁二酸。原料转化率为99.5%,丁二酸选择性100%,丁二酸产品含量99.7%。

[0017] 实施例2

将硅铝比10:1的Y-MCM-41介孔分子筛载体加入25倍量的水混合均匀,加入一定量的Pt(NH₃)₄Cl₂水溶液,使Pt与载体质量比为0.05:1。常温搅拌24h后过滤洗涤烘干,升温到450℃煅烧2h。加入粘结剂后挤出得到颗粒状5%的Pt-Y-MCM-41介孔分子筛负载型催化剂。

[0018] 采用5%的Pt-介孔分子筛负载型催化剂在固定床管式反应其中进行催化加氢制备丁二酸。加氢原料为35wt%的顺水(苯氧化法所得含顺酐混合气体初步冷却后水吸收所得水溶液),主要成分为马来酸和少量富马酸。反应条件为:反应入口温度为70℃,出口温度为130℃,反应氢分压为2.0MPa,体积空速2.0h⁻¹,氢酸摩尔比2:1。物料反应结束冷却结晶,离心过滤烘干得到丁二酸。原料转化率为99.9%,丁二酸选择性100%,丁二酸产品含量99.9%。

[0019] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的仅为本发明的优选例,并不用来限制本发明,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。