



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103193636 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201310128064. 5

(22) 申请日 2013. 04. 15

(73) 专利权人 湖南长岭石化科技发展有限公司  
地址 414012 湖南省岳阳市云溪区长岭

(72) 发明人 李华 王伟 林榕伟 包建国  
伍小驹 阳清 何驰剑 高计皂

(74) 专利代理机构 岳阳市大正专利事务所  
43103

代理人 皮维华

(56) 对比文件

CN 102453241 A, 2012. 05. 16, 权利要求 1.

CN 101279897 A, 2008. 10. 08, 实施例 1-3.

CN 101328158 A, 2008. 12. 24, 实施例 1-2.

US 2012190883 A1, 2012. 07. 26, 权利要求  
1-10.

US 2012184767 A1, 2012. 07. 19, 全文.

审查员 赵愈林

(51) Int. Cl.

C07C 67/08(2006. 01)

C07C 69/16(2006. 01)

C07C 69/08(2006. 01)

C07C 69/28(2006. 01)

C07C 69/78(2006. 01)

C07C 69/58(2006. 01)

C07C 69/44(2006. 01)

C07C 69/60(2006. 01)

C07C 31/20(2006. 01)

C07C 29/48(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种合成 2, 3- 丁二醇酯的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种 2, 3- 丁二醇酯的合成方法, 它是混合 C4 烃先经氧化合成 2, 3- 丁二醇, 合成的 2, 3- 丁二醇经分离精制后, 再与有机酸进一步发生酯化反应生成 2, 3- 丁二醇酯。采用本发明, 2, 3- 丁二醇酯的选择性高, 且反应时间较短, 过程简单, 容易实现。

1. 一种合成 2,3-丁二醇酯的方法,其特征在于:

①摩尔比(1~40):(1~10):1的醇、混合C4烃和双氧水在装有催化剂的反应器内接触,混合C4烃和双氧水发生氧化反应;所述的反应条件是:反应温度:0℃~200℃,反应压力:0.5~8.5MPa,液体空速 $0.1\sim 60\text{h}^{-1}$ ;所述催化剂是三氧化二铝载体改性的钛硅分子筛催化剂,催化剂的具体制备方法是:取20%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与80%的钛硅分子筛催化剂,将两者混合均匀,通过挤条成型,100℃干燥4h,500℃焙烧4h;

②从反应器出来的产物先经过混合C4烃分离塔与醇分离塔,再进入水分离塔,塔顶水经过处理排放,塔底物料经过精制得到2,3-丁二醇;

③摩尔比(0.5~5):(0.5~5)的2,3-丁二醇与有机酸在装有催化剂的酯化反应器中接触,发生酯化反应生成2,3-丁二醇酯,反应条件是温度:0~200℃之间,反应压力:0~5Mpa;液体空速 $0.1\sim 20\text{h}^{-1}$ 。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的醇是甲醇、乙醇、丙醇和丁醇中的一种。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的混合C4烃是指来自炼厂的混合C4烃、用于生产聚异丁烯后的混合C4烃、用于生产甲基叔丁基醚后的混合C4烃中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述①的反应器可以是管道连续反应器,或者是固定床反应器,或者是淤浆床反应器,或者是釜式间歇反应器,或者是流化床反应器。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述有机酸为羧酸。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:所述羧酸为乙酸、丙酸、硬脂酸、月桂酸、油酸、戊酸、辛酸、己二酸、马来酸、苯甲酸中的一种。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中③的催化剂是对甲苯磺酸,氢氧化钠,乙酸钾,沸石,杂多酸,大孔树脂,离子交换树脂,氯化铜中的一种或多种。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的酯化反应器是管道连续反应器,或者是固定床反应器,或者是淤浆床反应器,或者是釜式间歇反应器。

## 一种合成 2, 3-丁二醇酯的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及化工领域,特别是涉及一种合成 2, 3-丁二醇酯的方法。

### 背景技术

[0002] 2, 3-丁二醇酯是许多有机化合物的溶剂,也是清漆的溶剂。它广泛用于香料、香精、化妆品、肥皂和药品等工业。2, 3-丁二醇酯一般可由 2, 3-丁二醇和有机酸酯化得到。其中,原料之一的 2, 3-丁二醇主要由生物发酵法制得。该方法一般是先采用常用的方法培养粘质沙雷氏菌,再将菌种子液接种于培养基中,通入空气,搅拌,一定温度下发酵培养 3~6 小时;然后补充产物促进因子-乙酸钠,于 25~35℃在培养液中再次发酵培养 15~18 小时;最后控制呼吸商(RQ),在 25~35℃在培养液中发酵培养 32~36 小时,获得含有 2, 3-丁二醇的发酵液。如专利 CN1884560A 用粘质沙雷菌种生物发酵生产 2, 3-丁二醇。因此,生物发酵法制 2, 3-丁二醇存在周期长、工艺复杂、产能低、成本高等不足,无法进行工业化实际生产应用,严重阻碍了 2, 3-丁二醇酯合成技术的发展。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种由混合 C4 烃合成 2, 3-丁二醇酯的方法。

[0004] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的,一种合成 2, 3-丁二醇酯的方法,其特征在于包括以下步骤:

[0005] ①醇、混合 C4 烃和双氧水在装有催化剂的反应器内,混合 C4 烃和双氧水发生氧化反应;

[0006] ②从反应器出来的产物先经过混合 C4 烃分离塔与醇分离塔,再进入水分离塔,塔顶水经过处理排放,塔底物料经过精制得到 2, 3-丁二醇;

[0007] ③所生成的 2, 3-丁二醇与有机酸在装有催化剂的反应器中接触,发生酯化反应生成 2, 3-丁二醇酯。

[0008] 所述醇、混合 C4 烃和双氧水摩尔比(1~40):(1~10):1。

[0009] 所述的醇是甲醇、乙醇、丙醇和丁醇中的一种。

[0010] 所述步骤①中的氧化反应条件是:反应温度:0℃~200℃,反应压力:0.5~8.5MPa,液体(双氧水和醇)空速 0.1~60h<sup>-1</sup>。

[0011] 所述步骤①反应器内的催化剂是三氧化二铝改性的钛硅分子筛催化剂。钛硅分子筛催化剂的具体改性方法是:取 20% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与 80% 的钛硅分子筛催化剂,将两者混合均匀,通过挤条成型,100 °C 干燥 4 h,500 °C 焙烧 4 h。

[0012] 所述步骤①中的反应器可以是管道连续反应器,或者是固定床反应器,或者是淤浆床反应器,或者是釜式间歇反应器,或者是流化床反应器。

[0013] 所述步骤③中的有机酸为羧酸。

[0014] 所述羧酸为乙酸、丙酸、硬脂酸、月桂酸、油酸、戊酸、辛酸、己二酸、马来酸、苯甲酸中的一种。

[0015] 所述步骤③中的酯化反应条件是：反应温度： $0^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，反应压力： $0 \sim 5\text{Mpa}$ ；液体空速  $0.1 \sim 20\text{h}^{-1}$ ；2,3-丁二醇和酸摩尔比为  $(0.5 \sim 5):(0.5 \sim 5)$ 。

[0016] 步骤③反应器内的催化剂可以是对甲苯磺酸，氢氧化钠，乙酸钾，沸石，杂多酸，大孔树脂，离子交换树脂，氯化铜中的一种或多种。

[0017] 所述酯选自：2,3-丁二醇二乙酸酯和一乙酸酯混合物；2,3-丁二醇二丙酸酯和一丙酸酯混合物；2,3-丁二醇二硬脂酸酯和一硬脂酸酯混合物；2,3-丁二醇二月桂酸酯和一月桂酸酯混合物；2,3-丁二醇二油酸酯和一油酸酯混合物；2,3-丁二醇二戊酸酯和一戊酸酯混合物；2,3-丁二醇二辛酸酯和一辛酸酯混合物；2,3-丁二醇己二酸酯；2,3-丁二醇马来酸酯；2,3-丁二醇二苯甲酸酯和一苯甲酸酯混合物；2,3-丁二醇二甲酸酯和一甲酸酯混合物。

[0018] 所述步骤③中的反应器可以是管道连续反应器，或者是固定床反应器，或者是淤浆床反应器，或者是釜式间歇反应器，或者是流化床反应器。

[0019] 本发明由混合 C4 烃合成 2,3-丁二醇酯，整个过程简单，容易实现，2,3-丁二醇酯选择性高达 99% 以上。

## 具体实施方式

[0020] 下面结合具体实施例对本发明作进一步的说明，但并不因此而限制本发明的内容。

[0021] 实施例 1：

[0022] ①将 15g 三氧化二铝改性的钛硅分子筛催化剂，用 10g 石英沙稀释后装于固定床反应器中。甲醇、双氧水与混合 C4 烃的摩尔比为 40 : 1 : 1，甲醇和双氧水分别用计量泵注入反应器，混合 C4 烃通过气体泵注入反应器，三种反应物与改性的钛硅分子筛催化剂接触反应，合成 2,3-丁二醇。反应条件：反应温度  $0^{\circ}\text{C}$ ，反应压力 0.5 MPa，反应床层液体空速  $60\text{h}^{-1}$ 。所得产物经过色谱分析，2,3-丁二醇选择性为 40.5%，双氧水转化率为 99.3%；

[0023] ② 2,3-丁二醇分离精制过程：由步骤①得到的产物经过混合 C4 烃分离塔与甲醇分离塔，分离混合 C4 烃与甲醇后的物料进入水分离塔，塔顶水经过处理排放，塔底物料经过精制得到 2,3-丁二醇；

[0024] ③将摩尔比为 0.5 : 1 的 2,3-丁二醇和乙酸的混合溶液，经计量泵进入管道连续反应器中，催化剂对甲苯磺酸装填量占总液体总质量 1%。反应条件：反应温度  $200^{\circ}\text{C}$ ，反应压力 0.5 MPa，空速为  $5.0\text{h}^{-1}$ 。所得产物经过色谱分析，2,3-丁二醇乙酸酯选择性为 99.5%，2,3-丁二醇转化率为 83.7%，产品为 2,3-丁二醇二乙酸酯和一乙酸酯混合物。

[0025] 实施例 2：

[0026] ①将三氧化二铝改性的钛硅分子筛催化剂装于淤浆床反应器中，液体总体积为 3 升，催化剂装填量占总液体量的 5%。乙醇、双氧水与混合 C4 烃摩尔比为 40 : 10 : 1，反应条件：反应温度  $60^{\circ}\text{C}$ ，反应压力 8.5 MPa，反应床层液体空速  $10\text{h}^{-1}$ ，其他步骤如同实施例 1 步骤①。所得产物经过色谱分析，2,3-丁二醇选择性为 41.8%，双氧水转化率为 99.5%；

[0027] ② 2,3-丁二醇分离精制过程如实施例 1 步骤②；

[0028] ③将 20g 离子交换树脂催化剂，装于固定床反应器中。将摩尔比为 10 : 1 的 2,3-丁二醇和甲酸混合均匀后，通过计量泵注入反应器，与离子交换树脂催化剂接触反应，合成 2,

3-丁二醇甲酸酯。反应条件:反应温度 80 °C,反应压力 5MPa,反应床层液体空速 20 h<sup>-1</sup>。所得产物经过色谱分析,2,3-丁二醇甲酸酯选择性为 99.6%,甲酸转化率为 52.4%,产品为 2,3-丁二醇二甲酸酯和一甲酸酯混合物。

[0029] 实施例 3:

[0030] ①将 10g 三氧化二铝改性的钛硅分子筛催化剂,用 20g 石英沙稀释,装于管道连续反应器中。反应条件:反应温度 80 °C,反应压力 2.1 MPa,丙醇、双氧水与混合 C4 烃的摩尔比为 1:1:1,反应床层液体空速 0.1 h<sup>-1</sup>,其它步骤同实施例 1 步骤①。所得产物经过色谱分析,2,3-丁二醇选择性为 39.5%,双氧水转化率为 99.1%;

[0031] ② 2,3-丁二醇分离精制过程如实施例 1 步骤②;

[0032] ③将氢氧化钠装于淤浆床反应器中,液体总体积为 3 升,催化剂装填量占总液体量的 5%。反应条件:反应温度 120 °C,反应压力 1 MPa,2,3-丁二醇和丙酸摩尔比为 2:1。所得产物经过色谱分析,2,3-丁二醇丙酸酯选择性为 99.3%,丙酸转化率为 71.5%,产品为 2,3-丁二醇二丙酸酯和一丙酸酯混合物。

[0033] 实施例 4:

[0034] ①将三氧化二铝改性的钛硅分子筛催化剂装于流化床反应器中,催化剂装填量为 25g,催化剂用 5g 石英沙稀释,丁醇和双氧水分别通过计量泵进入反应器,混合 C4 烃通过气体泵注入反应器,与钛硅分子筛催化剂接触反应,丁醇、双氧水与混合 C4 烃的摩尔比为 1:10:1,反应条件:反应温度 200 °C,反应压力 2.5 MPa,反应床层液体空速 2.4 h<sup>-1</sup>。所得产物经过色谱分析,2,3-丁二醇选择性为 40.5%,双氧水转化率为 99.4%。

[0035] ② 2,3-丁二醇分离精制过程如实施例 1 步骤②;

[0036] ③将摩尔比为 0.5:1 的 2,3-丁二醇和硬脂酸混合溶液置于釜式间歇反应器中,总质量约 100g,催化剂乙酸钾装填量占总液体总质量 1%。反应条件:反应温度 100 °C,反应压力 0.5 MPa。所得产物经过色谱分析,2,3-丁二醇硬脂酸酯选择性为 99.4%,2,3-丁二醇转化率为 74.8%,产品为 2,3-丁二醇二硬脂酸酯和一硬脂酸酯混合物。

[0037] 实施例 5:

[0038] ①将三氧化二铝改性的钛硅分子筛催化剂装于釜式间歇反应器中,液体总体积为 3 升,催化剂装填量占总液体量的 5%。双氧水与甲醇在反应初始一次性加入,混合 C4 烃通过计量泵注入反应器,反应条件:反应温度 60 °C,反应压力 2.3MPa,甲醇、双氧水与混合 C4 烃的摩尔比为 14:2:1,所得产物经过色谱分析,2,3-丁二醇选择性为 41.8%,双氧水转化率为 99.7%。

[0039] ② 2,3-丁二醇分离精制过程如实施例 1 步骤②;

[0040] ③将摩尔比为 1:1 的 2,3-丁二醇和苯甲酸的混合溶液置于釜式间歇反应器中,总质量约 100g,催化剂对氯化铜装填量占总液体总质量 1%。反应条件:反应温度 90 °C,反应压力 0.5 MPa,所得产物经过色谱分析,2,3-丁二醇苯甲酸酯选择性为 99.5%,2,3-丁二醇转化率为 56.7%,产品为 2,3-丁二醇二苯甲酸酯和一苯甲酸酯混合物。

[0041] 实施例 6:

[0042] ①如任一实施例 1~实施例 5 中的步骤①;

[0043] ② 2,3-丁二醇分离精制过程如实施例 1 步骤②;

[0044] ③将 20g 沸石催化剂,装于固定床反应器中。将摩尔比为 0.5:1 的 2,3-丁二醇和

月桂酸混合均匀后,通过计量泵注入反应器,与沸石催化剂接触反应,合成 2,3-丁二醇月桂酸酯。反应条件:反应温度 90 °C,反应压力 0.5 MPa,反应床层液体空速 0.1 h<sup>-1</sup>。所得产物经过色谱分析,2,3-丁二醇月桂酸酯选择性为 99.8%,2,3-丁二醇转化率为 88.9%,产品为 2,3-丁二醇二月桂酸酯和一月桂酸酯混合物。

[0045] 实施例 7:

[0046] ①如任一实施例 1~实施例 5 中的步骤①;

[0047] ② 2,3-丁二醇分离精制过程如实施例 1 步骤②;

[0048] ③将 20g 大孔树脂催化剂,装于固定床反应器中。将摩尔比为 1:10 的 2,3-丁二醇和油酸混合均匀后,通过计量泵注入反应器,与离子交换树脂催化剂接触反应,合成 2,3-丁二醇油酸酯。反应条件:反应温度 80 °C,反应压力 0 MPa,反应床层液体空速 2.5 h<sup>-1</sup>。所得产物经过色谱分析,2,3-丁二醇油酸酯选择性为 99.7%,2,3-丁二醇转化率为 89.7%,产品为 2,3-丁二醇二油酸酯和一油酸酯混合物。

[0049] 实施例 8:

[0050] ①如任一实施例 1~实施例 5 中的步骤①;

[0051] ② 2,3-丁二醇分离精制过程如实施例 1 步骤②;

[0052] ③将 20g 杂多酸催化剂,装于固定床反应器中。将摩尔比为 1:3 的 2,3-丁二醇和戊酸混合均匀后,通过计量泵注入反应器,与杂多酸催化剂接触反应,合成 2,3-丁二醇戊酸酯。反应条件:反应温度 95 °C,反应压力 0 MPa,反应床层液体空速 3 h<sup>-1</sup>。所得产物经过色谱分析,2,3-丁二醇戊酸酯选择性为 99.3%,2,3-丁二醇转化率为 77.4%,产品为 2,3-丁二醇二戊酸酯和一戊酸酯混合物。

[0053] 实施例 9:

[0054] ①如任一实施例 1~实施例 5 中的步骤①;

[0055] ② 2,3-丁二醇分离精制过程如实施例 1 步骤②;

[0056] ③将 20g 离子交换树脂催化剂,装于固定床反应器中。将摩尔比为 1:2 的 2,3-丁二醇和辛酸混合均匀后,通过计量泵注入反应器,与离子交换树脂催化剂接触反应,合成 2,3-丁二醇辛酸酯。反应条件:反应温度 100 °C,反应压力 0 MPa,反应床层液体空速 2.7 h<sup>-1</sup>。所得产物经过色谱分析,2,3-丁二醇辛酸酯选择性为 99.8%,2,3-丁二醇转化率为 63.4%,产品为 2,3-丁二醇二辛酸酯和一辛酸酯混合物。

[0057] 实施例 10:

[0058] ①如任一实施例 1~实施例 5 中的步骤①;

[0059] ② 2,3-丁二醇分离精制过程如实施例 1 步骤②;

[0060] ③将 20g 离子交换树脂催化剂,装于固定床反应器中。将摩尔比为 1:2 的 2,3-丁二醇和己二酸混合均匀后,通过计量泵注入反应器,与离子交换树脂催化剂接触反应,合成 2,3-丁二醇己二酸酯。反应条件:反应温度 90 °C,反应压力 0 MPa,反应床层液体空速 2.0 h<sup>-1</sup>。所得产物经过色谱分析,2,3-丁二醇己二酸酯选择性为 99.7%,2,3-丁二醇转化率为 59.3%,产品为 2,3-丁二醇二己二酸酯。

[0061] 实施例 11:

[0062] ①如任一实施例 1~实施例 5 中的步骤①;

[0063] ② 2,3-丁二醇分离精制过程如实施例 1 步骤②;

[0064] ③将 20g 离子交换树脂催化剂,装于固定床反应器中。将摩尔比为 1:4 的 2,3-丁二醇和马来酸混合均匀后,通过计量泵注入反应器,与离子交换树脂催化剂接触反应,合成 2,3-丁二醇马来酸酯。反应条件:反应温度 95 °C,反应压力 0 MPa,反应床层液体空速 1.8 h<sup>-1</sup>。所得产物经过色谱分析,2,3-丁二醇马来酸酯选择性为 99.5%,2,3-丁二醇转化率为 81.2%,产品为 2,3-丁二醇马来酸酯。