



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102070448 B

(45) 授权公告日 2013.04.03

(21) 申请号 201110042296.X

行,12-15行,第6页第7-8行.

(22) 申请日 2011.02.22

审查员 马晓婧

(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 李庆华 向明林 余喜春

(74) 专利代理机构 岳阳市大正专利事务所

43103

代理人 皮维华

(51) Int. Cl.

C07C 69/40(2006.01)

C07C 67/303(2006.01)

B01J 31/08(2006.01)

(56) 对比文件

EP 0190424 A2, 1986.08.13, 说明书第2栏
第50-58行,第3栏第一段、实施例1、.

CN 101314564 A, 2008.12.03, 说明书第4页
第9-15行,第16行至第5页第1行,第5页第4-6

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种制备丁二酸二甲酯的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种顺酐制备丁二酸二甲酯的方法,该方法包括酯化、加氢两个反应过程:(1)顺酐-甲醇溶液经过预酯化反应后从催化蒸馏塔的上部精馏段进入塔内,而甲醇从催化蒸馏塔的下部提馏段进入塔内,反应段中装有固体酸催化剂,两种物流在催化剂表面逆流接触,经酯化反应合成马来酸二甲酯;(2)在加氢催化剂和反应条件下,马来酸二甲酯与氢气在固定床反应器内加氢反应成丁二酸二甲酯产品。该方法具有原料转化率高和产品选择性好的优点,工艺流程简单、能耗低、无污染、可规模化生产丁二酸二甲酯。

1. 一种顺酐制备丁二酸二甲酯的方法,其特征在于:包括酯化和加氢两个反应过程:(1) 顺酐-甲醇溶液经过预酯化反应后从催化蒸馏塔的上部精馏段进入塔内,而甲醇从催化蒸馏塔的下部提馏段进入塔内,反应段中装有一种固体酸催化剂,两种物流在催化剂表面逆流接触,经酯化反应合成马来酸二甲酯,所述顺酐-甲醇溶液的预酯化反应在固定床反应器中进行;(2) 在加氢催化剂和反应条件下,马来酸二甲酯与氢气在固定床反应器内加氢反应成丁二酸二甲酯产品,所述加氢反应工艺条件为:压力 0.1 ~ 5MPa ;温度 60 ~ 200℃ ;酯进料空速 0.2 ~ 3.0h⁻¹ ;氢酯摩尔比 2 ~ 100。

2. 根据权利要求1所述制备丁二酸二甲酯的方法,其特征在于:所述的预酯化反应在固定床反应器中进行,催化剂为固体酸催化剂,反应条件为:温度 60 ~ 90℃ ,压力 0.2 ~ 0.8MPa,甲醇与顺酐摩尔比为 2 ~ 6,顺酐空速为 0.5 ~ 1.0h⁻¹。

3. 根据权利要求1或2所述制备丁二酸二甲酯的方法,其特征在于:所述的固体酸催化剂为酸性阳离子交换树脂。

4. 根据权利要求1所述制备丁二酸二甲酯的方法,其特征在于:所述催化蒸馏塔的操作条件为:压力 0.1 ~ 0.4MPa,塔顶温度 65 ~ 80℃ ,反应段中部温度 70 ~ 110℃ ,塔釜温度 80 ~ 120℃ ,甲醇与马来酸单甲酯摩尔比为 1.2 ~ 4,停留时间为 80 ~ 140 分钟。

5. 根据权利要求1所述制备丁二酸二甲酯的方法,其特征在于:所述加氢催化剂的活性组分为第VIII族金属中的一种或几种,活性组分总量在催化剂中的含量为 0.2 ~ 10%wt,载体为 Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、活性炭中的一种或几种。

6. 根据权利要求5所述制备丁二酸二甲酯的方法,其特征在于:所述的VIII族金属为Pd,含量为 0.4 ~ 2.0%wt。

7. 根据权利要求1所述制备丁二酸二甲酯的方法,其特征在于:所述加氢反应工艺条件为:压力 2 ~ 3MPa ;温度 120 ~ 160℃ ;酯进料空速 0.5 ~ 1.5h⁻¹ ;氢酯摩尔比 10 ~ 40。

一种制备丁二酸二甲酯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备丁二酸二甲酯的方法,具体地说涉及一种由顺酐经酯化、加氢制备丁二酸二甲酯的方法。

背景技术

[0002] 丁二酸二甲酯(亦称琥珀酸二甲酯),是一种无色或淡黄色液体(室温),被广泛用于环保型高沸点溶剂。丁二酸二甲酯也是一种重要的化工中间体,广泛用于食品、香料、医药、涂料、橡胶、塑料等行业,用于合成光稳定剂、高档涂料、杀菌剂、医药中间体。

[0003] 传统的丁二酸二甲酯工艺技术为丁二酸和甲醇间歇法催化酯化合成,催化剂常用浓硫酸。由于浓硫酸腐蚀设备,具有氧化性、副反应多、产品不易分离及污染环境等缺点,且生产能力较低,已不能满足当今绿色化工的要求。另外,现有采用丁二酸和甲醇的酯化工艺反应速度比较慢,反应难以进行彻底,使产品的分离精制困难。

[0004] CN101824627 公开了一种丁二酸二甲酯的制备方法,在硫酸或盐酸作用下顺酐与甲醇在釜式反应器中间歇地催化酯化合成马来酸二甲酯,然后采用电解还原法将马来酸二甲酯转化成丁二酸二甲酯。顺酐作为生产丁二酸的原料,其与甲醇的催化酯化反应比丁二酸与甲醇的酯化反应要更容易、更彻底。但该方法在酯化过程中使用液体酸易导致设备腐蚀,催化剂与产品需进行多次分离且产品损失较大,不仅能耗高,而且污染环境;另外,马来酸二甲酯电解还原法合成丁二酸二甲酯中电流效率和原料转化率不高,整个过程能耗、物耗均较大,且占地面积大不利于规模化生产。

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明提供一种工艺流程比较简单、原料转化率高且能耗低、可规模化连续生产丁二酸二甲酯的方法。

[0006] 本发明是通过如下技术方案实现的:一种制备丁二酸二甲酯的方法,其特征在于:包括酯化、加氢两个反应过程:(1) 顺酐-甲醇溶液经过预酯化反应后从催化蒸馏塔的上部精馏段进入塔内,而甲醇从催化蒸馏塔的下部提馏段进入塔内,反应段中装有固体酸催化剂,两种物流在催化剂表面逆流接触,经酯化反应合成马来酸二甲酯;(2) 在加氢催化剂和反应条件下,马来酸二甲酯与氢气在固定床反应器内加氢反应成丁二酸二甲酯产品。

[0007] 所述顺酐-甲醇溶液的预酯化反应在固定床反应器中进行。催化剂为固体酸催化剂,反应条件为:温度 60 ~ 90℃,压力 0.2 ~ 0.8MPa,甲醇与顺酐摩尔比为 2 ~ 6,顺酐空速为 0.5 ~ 1.0h⁻¹。经预酯化反应后,仍有少量顺酐未转化,同时马来酸二甲酯选择性有待进一步提高,产品中含有大量马来酸单甲酯。

[0008] 所述催化蒸馏塔包括一个塔釜、一个提馏段、一个反应段、一个精馏段和一个塔顶回流冷凝器,反应段中装填固体酸催化剂。其中,固体酸催化剂为强酸性阳离子交换树脂。树脂催化剂在使用前需按照本领域已知方法进行预处理。

[0009] 所述催化蒸馏塔的操作条件为:压力 0.1 ~ 0.4MPa,塔顶温度 65 ~ 80℃,反应段

中部温度 70 ~ 110℃,塔釜温度 80 ~ 120℃,甲醇与马来酸单甲酯摩尔比为 1.2 ~ 4,停留时间为 80 ~ 140 分钟。由于采用催化蒸馏方式,能及时移走生成物马来酸二甲酯和水,使马来酸单甲酯达到深度转化,同时也使在预酯化反应器中未反应的顺酐反应完全。

[0010] 所述加氢催化剂为负载型催化剂,采用常规的浸渍方法制备。催化剂活性组分为第Ⅷ族金属 Fe、Co、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Ir 中的一种或几种,活性组分总量在催化剂中的含量为 0.2 ~ 10%(wt),载体为 Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、活性炭(C)中的一种或几种。其中,催化剂活性组分优选为 Pd,含量为 0.4 ~ 2.0%(wt)。

[0011] 所述加氢反应工艺条件为:反应压力 0.1 ~ 5MPa,优选 2 ~ 3MPa;温度 60 ~ 200℃,优选 120 ~ 160℃;酯进料空速 0.2 ~ 3.0h⁻¹,优选 0.5 ~ 1.5h⁻¹;氢酯摩尔比 2 ~ 100,优选 10 ~ 40。

[0012] 本发明方法中,操作条件适用于丁二酸二甲酯制备的情况,实质上本方法也适用于其它丁二酸二烷基酯的制备情况。

[0013] 本发明具有如下优点:(1) 采用固体酸催化剂和催化蒸馏工艺,简化了分离工艺,整个反应流程简单、能耗低、无污染;(2) 在顺酐催化酯化反应段中,顺酐转化率 100%,马来酸二甲酯选择性大于 99%;(3) 在马来酸二甲酯催化加氢反应段中,马来酸二甲酯的转化率和产品丁二酸二甲酯的选择性均大于 99.8%;(4) 连续的酯化、加氢过程使丁二酸二甲酯的生产实现了连续化、规模化。

具体实施方式

[0014] 下面通过实施例进一步说明本发明方法和效果,但不仅限于实施例。

[0015] 实施例 1 ~ 5

[0016] 按照本发明方法,使用酸性树脂催化剂,配合适宜的工艺条件,以顺酐与甲醇为原料进行催化酯化合成马来酸二甲酯,具体条件及反应结果见表 1。

[0017] 表 1 顺酐与甲醇催化酯化合成马来酸二甲酯结果

[0018]

项目	实施例				
	1	2	3	4	5
预酯化反应器					
催化剂/树脂型号	D72	A-15W	DNW-II	A-39W	NKC-9
压力/MPa	0.2	0.6	0.5	0.3	0.8
温度/℃	70	60	85	90	80
醇酐摩尔比	4	6	3	2	4
顺酐空速/h ⁻¹	0.6	0.5	0.7	1.0	0.8
顺酐转化率/%	96.7	95.3	98.2	99.1	98.7
双酯选择性/%	88.9	87.7	89.9	92.7	92.0
催化蒸馏塔					
催化剂/树脂型号	A-39W	D72	NKC-9	A-39W	A-36W
压力/MPa	0.4	0.3	0.1	0.13	0.28
塔顶温度/℃	70	65	80	75	75
反应段中部温度/℃	90	70	110	80	100
塔釜温度/℃	100	80	120	95	110
醇与单酯摩尔比	2.7	4	1.2	1.8	3.2
停留时间/min	120	140	80	100	90
顺酐转化率/%	100	100	100	100	100
双酯选择性/%	99.1	99.3	99.6	99.9	99.7

[0019] 从表 1 可知,在顺酐催化酯化反应段中,顺酐转化率 100%,马来酸二甲酯选择性大于 99%。

[0020] 实施例 6 ~ 12

[0021] 按照本发明方法,使用加氢催化剂(催化剂组成按重量计),配合适宜的工艺条件,以马来酸二甲酯为原料催化加氢合成丁二酸二甲酯,具体条件及反应结果见表 2。

[0022] 表 2 马来酸二甲酯催化加氢合成丁二酸二甲酯结果

[0023]

实施例	催化剂	反应条件				反应结果	
		温度/℃	压力/Mpa	空速/h ⁻¹	氢酯比	转化率%	选择性%
6	Pd/C 0.4%	80	3.0	1.0	2	100	100
7	Pd/Al ₂ O ₃ 2.0%	60	0.6	0.5	20	100	100
8	Ir-Ni/TiO ₂ 0.1%-0.3%	140	2.0	1.5	10	100	100
9	Rh-Co/SiO ₂ 0.1%-5.0%	120	5.0	3.0	100	99.8	100
10	Ni-Ru/ZrO ₂ 8%-2%	200	0.1	0.2	40	100	99.8
11	Fe-Pd/Al ₂ O ₃ 0.3%-1.8%	160	3.0	0.3	20	100	100
12	Pt/C 0.2%	150	4.5	0.3	6	100	100

[0024] 从表 2 可知,在马来酸二甲酯催化加氢反应段中,马来酸二甲酯的转化率和产品丁二酸二甲酯的选择性均大于 99.8%。