(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102731302 A
(43)申请公布日 2012.10.17

(21)申请号 201210252023.2

(22)申请日 2012.07.19

(71)申请人 北京旭阳化工技术研究院有限公司
地址 100070 北京市丰台区南四环西路 188 号五区 21 号楼

(72)发明人 张英伟 刘康 张新志 孙长江

(74)专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司 11225
代理人 朱梅 张皓

(51)Int.Cl.
C07C 69/40(2006.01)
C07C 67/08(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54)发明名称

丁二酸二铵酯化制备丁二酸二酯的方法

(57)摘要

本发明公开了一种丁二酸二铵酯化制备丁二酸二酯的方法，属于化工技术领域。具体公开了以丁二酸二铵为原料，在装有固体酸催化剂的反应器内与酯化剂接触生成丁二酸二甲酯粗品，后经过精制，得到纯度可达 99.8% 以上的丁二酸二酯产品方法。本方法制备方法简单，工艺条件温和，流程合理，副反应少，产品纯度高，质量好。

CN 102731302 A

1. 一种由丁二酸二铵酯化制备丁二酸二酯的方法，其包括以下步骤：

（1）首先将丁二酸二铵水溶液和酯化剂以 1:2.5 至 1:10 的摩尔比并流加入到反应釜中，同时加入催化剂，并向反应釜中冲入氮气；

（2）在 120℃ -230℃的温度下使反应釜内的丁二酸二铵进行醇解反应，反应进行 8 ～ 14 小时；

（3）反应过程中，反应釜上部的气相产物经过冷凝器和气液分离器，分离为氨气、酯化剂和水，氨气进入氨气回收系统，酯化剂和水通过干燥系统除去反应生成的水，干燥后的酯化剂返回反应釜中；

（4）反应结束后，釜底产物通到共沸腾精馏塔中，并加入共沸剂进行蒸馏，得到的塔底产物即为相应的丁二酸二酯；

其中，步骤（1）中所述丁二酸二铵水溶液的质量浓度为 40% 至 90%，酯化剂为直链或支链的 C1 ～ C6 烷基醇，催化剂为 γ -Al_2O_3、H_3PO_4- 硅藻土、Al_2O_3/MgO、SiO_2-Al_2O_3、ZSM-5 分子筛或 SAPO-34 分子筛，催化剂的加入量为丁二酸二铵溶液的 8 ～ 10%，反应釜中的压力为 0.1 ～ 1.5Mpa，共沸剂为氯仿、四氯化碳、苯、甲苯、乙腈、异丙醇、吡啶、正丙醇、乙酸乙酯中的一种。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述酯化剂为甲醇，所述丁二酸二酯为丁二酸二甲酯。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述催化剂为 SiO_2-Al_2O_3。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述丁二酸二铵水溶液的质量浓度为 40 ～ 80%。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述步骤（2）的反应温度为 170℃～ 190℃。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述步骤（2）的反应时间为 10 ～ 14 小时。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述丁二酸二铵水溶液的质量浓度为 70%。

8. 根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述步骤（2）的反应温度为 170℃。

9. 根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述步骤（2）的反应时间为 10 小时。

10. 根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述步骤（4）精馏的压力为 0.2-1.0MPa，塔顶温度 64-72℃，塔底温度 85-120℃，蒸馏时间为 1.5-3h。

丁二酸二铵酯化制备丁二酸二酯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种丁二酸二铵酯化制备丁二酸二酯的方法，特别涉及一种以丁二酸二铵和甲醇为原料制备丁二酸二甲酯的方法。

背景技术

[0002] 丁二酸二甲酯（又名琥珀酸二甲酯，CAS：106-65-0）是重要的合成香料和食品添加剂，亦是有机合成和药物合成的中间体，广泛用于食品、香料、日用化工、医药、涂料、橡胶、塑料等行业。

[0003] 工业上，丁二酸二甲酯是以丁二酸和甲醇为原料，在浓硫酸催化剂的催化作用下通过酯化反应得到的。采用浓硫酸作为催化剂的酯化反应副反应多，产品收率低，硫酸的腐蚀性强，后处理复杂，污染严重，不能满足环保的要求。

[0004] 美国专利 US5872276A 中公开了一种以马来酸二甲酯为原料，液相连续加氢制备丁二酸二甲酯的方法，该方法采用固定床反应器，反应压力为 30 兆帕，反应温度为 40-100℃，液时空速为 0.6-1.5g/ml Cat.h^{-1}。但是该方法加氢所需的反应压力高，设备投资大，操作费用高。

[0005] 中国专利 CN101824627 公布了一种以顺酐和甲醇为原料制取丁二酸二甲酯的方法，在硫酸或盐酸的催化作用下顺酐和甲醇催化酯化合成马来酸二甲酯，然后电解还原马来酸二甲酯生成丁二酸二甲酯。以顺酐和甲醇为原料生产丁二酸二甲酯比以丁二酸为原料生产丁二酸二甲酯，反应更容易、更彻底。但是该方法在酯化过程中使用硫酸或盐酸，设备腐蚀，催化剂与产品分离难的问题依旧没有解决。另外，马来酸二甲酯电解还原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、物料消耗较大，不利于大规模化生产。

[0006] 中国专利 CN101824627A 中公布了一种以顺丁烯二酸二甲酯加氢制取丁二酸二甲酯的方法，具有产品纯度高、质量好等特点。但是该方法产物分离流程长、能耗大、主要原料不易获取，不利于大规模工业化生产。

发明内容

[0007] 本发明采用反应精馏过程，利用丁二酸二铵水溶液与酯化剂发生催化酯化反应生成丁二酸二酯，并在反应过程中及时除去所产生的氨气和水。本发明提高了丁二酸二铵的酯化度，保证了丁二酸二酯的收率到了 90-100%。同时，抑制了副产物的产生，产物中氮元素的含量在 1% 以下。

[0008] 具体而言，本发明提供了一种由丁二酸二铵酯化制备丁二酸二酯的方法，其包括以下步骤：

[0009] （1）首先将丁二酸二铵水溶液和酯化剂以 1:2.5 至 1:10 的摩尔比并流加入到反应釜中，同时加入催化剂，并向反应釜中冲入氮气；

[0010] （2）在 120℃ -230℃的温度下使反应釜内的丁二酸二铵进行醇解反应，反应进行

8 ～ 14 小时 ；

[0011] （3）反应过程中，反应釜上部的气相产物经过冷凝器和气液分离器，分离为氨气、酯化剂和水，氨气进入氨气回收系统，酯化剂和水通过干燥系统除去反应生成的水，干燥后的酯化剂返回反应釜中 ；

[0012] （4）反应结束后，釜底产物通到共沸腾精馏塔中，并加入共沸剂进行蒸馏，得到的塔底产物即为相应的丁二酸二酯 ；

[0013] 其中，步骤（1）中所述丁二酸二铵水溶液的质量浓度为 40% 至 90%，酯化剂为直链或支链的 C1 ～ C6 烷基醇，催化剂为固体酸催化剂，例如，γ -Al_2O_3、H_3PO_4- 硅藻土、Al_2O_3/MgO、SiO_2-Al_2O_3、ZSM-5 分子筛，SAPO-34 分子筛等，催化剂的加入量为丁二酸二铵溶液的 8 ～ 10%，反应釜中的压力为 0.1 ～ 1.5Mpa，共沸剂为氯仿、四氯化碳、苯、甲苯、乙腈、异丙醇、吡啶、正丙醇、乙酸乙酯中的一种。

[0014] 在上述步骤（1）中，所述丁二酸二铵水溶液的质量浓度优选为 40 ～ 80%，更优选为 60%。

[0015] 在上述步骤（1）中，所述酯化剂优选为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇或叔丁醇，更优选为甲醇。

[0016] 在上述步骤（1）中，所述丁二酸二铵水溶液和酯化剂的摩尔比优选为 1:5 至 1:10，更优选为 1:10。

[0017] 在上述步骤（1）中，所述催化剂优选为 SiO_2-Al_2O_3。

[0018] 在上述步骤（2）中，反应温度优选为 170℃～ 190℃，更优选为 170℃。

[0019] 在上述步骤（2）中，反应时间优选为 10 ～ 14 小时，更优选为 10 小时。

[0020] 在上述步骤（4）中，所述精馏的压力为 0.2-1.0MPa，塔顶温度 64-72℃，塔底温度 85-120℃，蒸馏时间为 1.5-3h。

[0021] 本发明的方法与现有技术中制备丁二酸二酯的方法相比具有如下优点 ：

[0022] （1）采用固体酸催化剂，简化了分离流程，整个反应流程简单，对设备的腐蚀小、能耗低、无污染。

[0023] （2）在酯化工段，采用反应蒸馏工艺，移出反应产生的氨气和水，提高了丁二酸二铵的转化率，丁二酸二铵的转化率达到了 80% 以上，丁二酸二甲酯的选择性大于 99%。

[0024] （3）在产品精制精馏工段，产品分离简单，产品质量好，纯度高。

附图说明

[0025] 图 1 为所制得的丁二酸二酯的质谱图。

[0026] 图 2 为所制得的丁二酸二酯的核磁共振谱。

具体实施方式

[0027] 下面通过实施例对本发明做进一步说明，但是本发明的范围不只限于实施例所覆盖的范围。本申请所述的丁二酸二铵购自陕西宝鸡宝玉化工有限公司。

[0028] 实施例 1

[0029] 将 7.6g 丁二酸二铵加到 11.4 水中，得到 19g 丁二酸二铵质量浓度为 40% 的溶液，将该溶液与 20ml 甲醇并流加入到反应釜中，同时加入催化剂（SiO_2-Al_2O_3）0.6g，向反应釜

中通入氮气，使反应釜内压力提升至 0.2Mpa。反应温度为 120℃，反应时间为 10h。

[0030] 丁二酸二酯共沸精馏塔的塔板数为 15 块，加入 16g 乙酸乙酯作为共沸剂，回流比为 1，塔顶温度为 62-65℃，塔底温度为 90-100℃。所制得的丁二酸二酯的质谱图如图 1 所示，核磁共振谱如图 2 所示。

[0031] 实验结果见后表 1。

[0032] 实施例 2

[0033] 将 7.6g 丁二酸二铵加到 7.6 水中，得到 15.2g 丁二酸二铵质量浓度为 50% 的溶液，将该溶液与 20ml 甲醇并流加入到反应釜中，同时加入催化剂（SiO_2-Al_2O_3）0.6g，向反应釜中通入氮气，使反应釜内压力提升至 0.2Mpa。反应温度为 150℃，反应时间为 10h。

[0034] 丁二酸二酯共沸精馏塔的塔板数为 15 块，加入 16g 乙酸乙酯作为共沸剂，回流比为 1，塔顶温度为 60-65℃，塔底温度为 90-100℃。所制得的丁二酸二酯的质谱图如图 1 所示，核磁共振谱如图 2 所示。

[0035] 实验结果见后表 1。

[0036] 实施例 3

[0037] 将 7.6g 丁二酸二铵加到 5.07 水中，得到 12.67g 丁二酸二铵质量浓度为 60% 的溶液，将该溶液与 20ml 甲醇并流加入到反应釜中，同时加入催化剂（SiO_2-Al_2O_3）0.6g，向反应釜中通入氮气，使反应釜内压力提升至 0.2Mpa。反应温度为 150℃，反应时间为 10h。

[0038] 丁二酸酯共沸精馏塔的塔板数为 15 块，加入 16g 乙酸乙酯作为共沸剂，回流比为 1，塔顶温度为 60-65℃，塔底温度为 90-100℃。所制得的丁二酸二酯的质谱图如图 1 所示，核磁共振谱如图 2 所示。

[0039] 实验结果见后表 1。

[0040] 实施例 4

[0041] 将 7.6g 丁二酸二铵加到 3.26 水中，配置 10.86g 丁二酸二铵质量浓度为 70% 的溶液，将该溶液与 20ml 甲醇并流加入到反应釜中，同时加入催化剂（SiO_2-Al_2O_3）0.6g，向反应釜中通入氮气，使反应釜内压力提升至 0.2Mpa。反应温度为 150℃，反应时间为 10h。

[0042] 丁二酸酯共沸精馏塔的塔板数为 15 块，加入 16g 乙酸乙酯作为共沸剂，回流比为 1，塔顶温度为 60-65℃，塔底温度为 90-100℃。所制得的丁二酸二酯的质谱图如图 1 所示，核磁共振谱如图 2 所示。

[0043] 实验结果见后表 1。

[0044] 表 1 实施例 1- 实施例 4 的结果

[0045]

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
反应温度（℃）	150	150	150	150
丁二酸二铵水溶液浓度 %	40	50	60	70
丁二酸二铵/甲醇（摩尔比）	1:10	1:10	1:10	1:10
反应压力（Mpa）	0.2	0.2	0.2	0.2

[0046]

反应时间（h）	10	10	10	10
催化剂（g）SiO_2-Al_2O_3	0.6	0.6	0.6	0.6
丁二酸二甲酯的选择性（%）	72.65	80.62	88.25	92.16
丁二酸二铵的转化率（%）	98.28	99.21	99.85	99.64
丁二酸二甲酯的收率(%)	71.40	79.98	88.11	91.83
产物分布 （%）				
丁二酸酐	0	0.02	0.78	0.54
丁二酸二甲酯	72.65	80.62	88.25	92.16
丁二酸单甲酯	18.07	13.31	9.65	6.01
丁二酸	9.28	6.05	1.32	1.29
丁二酰亚胺	0	0	0	0

[0047] 实施例 5

[0048] 将 7.6g 丁二酸二铵加到 3.26 水中，得到 10.86g 丁二酸二铵质量浓度为 70% 的溶液，同时加入催化剂（SiO_2-Al_2O_3）0.6g，将该溶液与 20ml 甲醇并流加入到反应釜中，向反应釜中通入氮气，使反应釜内压力提升至 0.2Mpa。反应温度为 120℃，反应时间为 10h。

[0049] 丁二酸酯共沸精馏塔的塔板数为 15 块，加入 16g 乙酸乙酯作为共沸剂，回流比为 1，塔顶温度为 60-65℃，塔底温度为 90-100℃。所制得的丁二酸二酯的质谱图如图 1 所示，核磁共振谱如图 2 所示。

[0050] 实验结果见后表 2。

[0051] 实施例 6

[0052] 将 7.6g 丁二酸二铵加到 3.26g 水中，得到 10.86g 丁二酸二铵质量浓度为 70% 的溶液，将该溶液与 20ml 甲醇并流加入到反应釜中，同时加入催化剂（SiO_2-Al_2O_3）0.6g，向反应釜中通入氮气，使反应釜内压力提升至 0.2Mpa。反应温度为 150℃，反应时间为 10h。

[0053] 丁二酸酯共沸精馏塔的塔板数为 15 块，加入 16g 乙酸乙酯作为共沸剂，回流比为 1，塔顶温度为 60-65℃，塔底温度为 90-100℃。所制得的丁二酸二酯的质谱图如图 1 所示，核磁共振谱如图 2 所示。

[0054] 实验结果见后表 2。

[0055] 实施例 7

[0056] 将 7.6g 丁二酸二铵加到 3.26g 水中，得到 10.86g 丁二酸二铵质量浓度为 70% 的溶液，将该溶液与 20ml 甲醇并流加入到反应釜中，同时加入催化剂（SiO_2-Al_2O_3）0.6g，向反应釜中通入氮气，使反应釜内压力提升至 0.2Mpa。反应温度为 170℃，反应时间为 10h。

[0057] 丁二酸酯共沸精馏塔的塔板数为 15 块，加入 16g 乙酸乙酯作为共沸剂，回流比为 1，塔顶温度为 60-65℃，塔底温度为 90-100℃。所制得的丁二酸二酯的质谱图如图 1 所示，核磁共振谱如图 2 所示。

[0058] 实验结果见后表 2。

[0059] 实施例 8

[0060] 将 7.6g 丁二酸二铵加到 3.26g 水中，得到 10.86g 丁二酸二铵质量浓度为 70% 的溶液，将该溶液与 20ml 甲醇并流加入到反应釜中，同时加入催化剂 Al_2O_3/MgO 0.6g，向反应釜中通入氮气，使反应釜内压力提升至 0.2Mpa。反应温度为 190℃，反应时间为 10h。

[0061] 丁二酸酯共沸精馏塔的塔板数为 15 块，加入 16g 乙酸乙酯作为共沸剂，回流比为 1，塔顶温度为 60-65℃，塔底温度为 90-100℃。所制得的丁二酸二酯的质谱图如图 1 所示，核磁共振谱如图 2 所示。

[0062] 实验结果见后表 2。

[0063] 表 2 实施例 5- 实施例 8 的结果

[0064]

项目	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
反应温度（℃）	120	150	170	190
丁二酸二铵水溶液浓度 %	70	70	70	70
丁二酸二铵/甲醇（摩尔比）	1:10	1:10	1:10	1:10
反应压力（Mpa）	0.2	0.2	0.2	0.2
反应时间（h）	10	10	10	10
催化剂（g）	0.6	0.6	0.6	0.6
丁二酸二甲酯的选择性（%）	82.45	92.61	95.35	92.69
丁二酸二铵的转化率（%）	98.87	99.64	100	100
丁二酸二甲酯的收率 (%)	81.60	91.83	95.35	92.69
产物分布 （%）				
丁二酸酐	0	0.54	0.52	3.68
丁二酸二甲酯	82.45	92.16	95.35	92.69
丁二酸单甲酯	15.82	6.01	3.11	2.57
丁二酸	1.65	1.29	1.02	1.01
丁二酰亚胺	0	0	0	0.05

[0065]

[0066] 实施例 9

[0067] 将 7.6g 丁二酸二铵加到 3.26g 水中，得到 10.86g 丁二酸二铵质量浓度为 70% 的溶液，将该溶液与 20ml 甲醇并流加入到反应釜中，同时加入催化剂（SiO_2-Al_2O_3）0.6g，向反应釜中通入氮气，使反应釜内压力提升至 0.2Mpa。反应温度为 170℃，反应时间为 8h。

[0068] 丁二酸酯共沸精馏塔的塔板数为 15 块，加入 16g 乙酸乙酯作为共沸剂，回流比为 1，塔顶温度为 60-65℃，塔底温度为 90-100℃。所制得的丁二酸二酯的质谱图如图 1 所示，

核磁共振谱如图 2 所示。

[0069] 实验结果见后表 3。

[0070] 实施例 10

[0071] 将 7.6g 丁二酸二铵加到 3.26g 水中，得到 10.86g 丁二酸二铵质量浓度为 70% 的溶液，将该溶液与 20ml 甲醇并流加入到反应釜中，同时加入催化剂（SiO_2-Al_2O_3）0.6g，向反应釜中通入氮气，使反应釜内压力提升至 0.2Mpa。反应温度为 170℃，反应时间为 10h。

[0072] 丁二酸酯共沸精馏塔的塔板数为 15 块，加入 16g 乙酸乙酯作为共沸剂，回流比为 1，塔顶温度为 60-65℃，塔底温度为 90-100℃。所制得的丁二酸二酯的质谱图如图 1 所示，核磁共振谱如图 2 所示。

[0073] 实验结果见后表 3。

[0074] 实施例 11

[0075] 将 7.6g 丁二酸二铵加到 3.26 水中，得到 10.86g 丁二酸二铵质量浓度为 70% 的溶液，将该溶液与 20ml 甲醇并流加入到反应釜中，同时加入催化剂（SiO_2-Al_2O_3）0.6g，向反应釜中通入氮气，使反应釜内压力提升至 0.2Mpa。反应温度为 170℃，反应时间为 12h。

[0076] 丁二酸酯共沸精馏塔的塔板数为 15 块，加入 16g 乙酸乙酯作为共沸剂，回流比为 1，塔顶温度为 60-65℃，塔底温度为 90-100℃。所制得的丁二酸二酯的质谱图如图 1 所示，核磁共振谱如图 2 所示。

[0077] 实验结果见后表 3。

[0078] 实施例 12

[0079] 将 7.6g 丁二酸二铵加到 3.26 水中，得到 10.86g 丁二酸二铵质量浓度为 70% 的溶液，将该溶液与 20ml 甲醇并流加入到反应釜中，同时加入催化剂（SiO_2-Al_2O_3）0.6g，向反应釜中通入氮气，使反应釜内压力提升至 0.2Mpa。反应温度为 170℃，反应时间为 14h。

[0080] 丁二酸酯共沸精馏塔的塔板数为 15 块，加入 16g 乙酸乙酯作为共沸剂，回流比为 1，塔顶温度为 60-65℃，塔底温度为 90-100℃。所制得的丁二酸二酯的质谱图如图 1 所示，核磁共振谱如图 2 所示。

[0081] 实验结果见后表 3。

[0082] 表 3 实施例 9- 实施例 12 的结果

[0083]

项目	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
反应温度（℃）	170	170	170	170
丁二酸二铵水溶液浓度 %	70	70	70	70
丁二酸二铵/甲醇（摩尔比）	1:10	1:10	1:10	1:10
反应压力（Mpa）	0.2	0.2	0.2	0.2
反应时间（h）	8	10	12	14
催化剂（g）SiO_2-Al_2O_3	0.6	0.6	0.6	0.6
丁二酸二甲酯的选择性（%）	86.78	95.35	94.29	93.78
丁二酸二铵的转化率（%）	100	100	100	100
丁二酸二甲酯的收率(%)	86.78	95.35	94.29	93.78
产物分布 （%）				
丁二酸酐	0.53	0.52	0.56	0.54
丁二酸二甲酯	86.78	95.35	94.29	93.78
丁二酸单甲酯	11.5	3.11	2.46	2.06
丁二酸	1.19	1.02	2.69	3.58
丁二酰亚胺	0	0	0	0.04

[0084] 由以上结果可以看出，当丁二酸二铵水溶液浓度为 70%，反应温度为 170℃，反应时间为 10 小时时，本文所述的方法得到的副产物少，原料的成本低，产品纯度高。

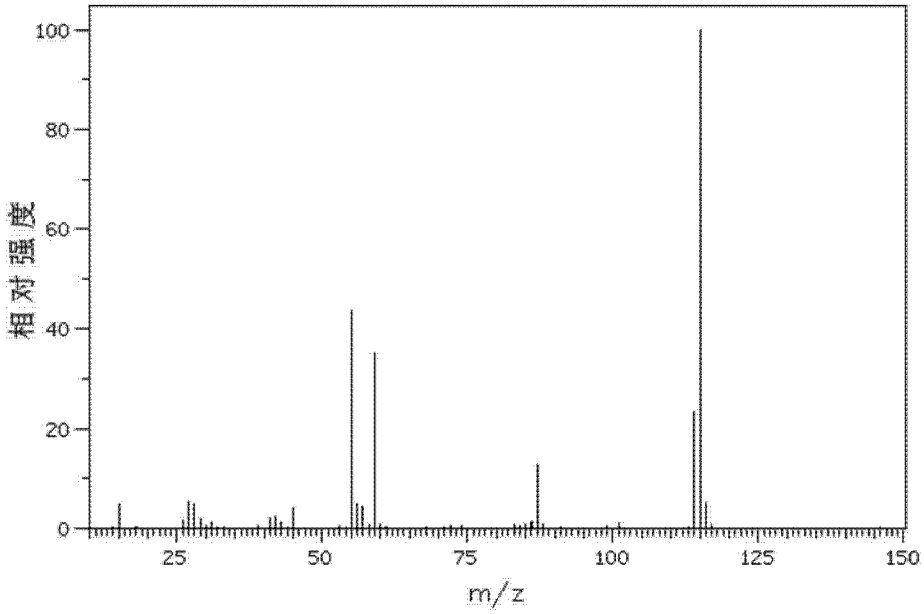

100
80
60
40
20
0
相对强度
25
50
75
100
125
150
m/z

图 1

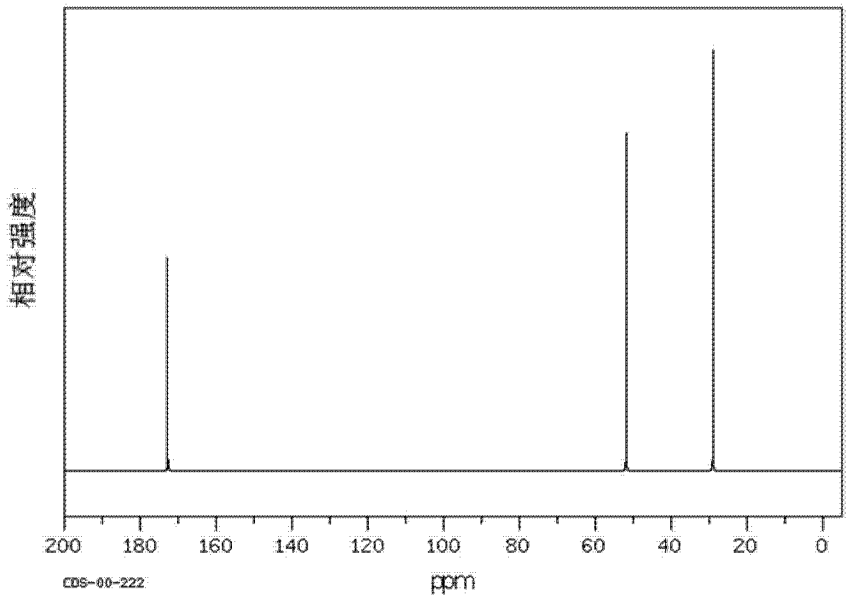

相对强度
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
CDS-00-222
ppm

图 2