



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102015102 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 10

(21) 申请号 200980113904. 2

(22) 申请日 2009. 02. 20

(30) 优先权数据

0803663. 4 2008. 02. 28 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 10. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2009/050171 2009. 02. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02009/106877 EN 2009. 09. 03

(73) 专利权人 戴维加工技术有限公司

地址 英国伦敦

(72) 发明人 迈克尔·安东尼·伍德

保罗·威利特 保罗·阿普尔顿

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理
有限责任公司 11204

代理人 王达佐 阴亮

(51) Int. Cl.

B01J 23/889 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1414934 A, 2003. 04. 30,

CN 1106783 A, 1995. 08. 16,

CN 1031336 A, 1989. 03. 01,

审查员 张雨

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

方法

(57) 摘要

活化减少量的锰铜催化剂的方法,其包括在大于 300℃至约 400℃的温度下用氢处理所述催化剂。

1. 活化减少量的锰铜催化剂的方法,其包括在大于 300℃至 400℃的温度下用氢处理所述催化剂,所述方法包括如下步骤:

- (i) 在室温下向所述催化剂供给含有最大量为 0.5%氢的气流;
- (ii) 在 10 至 20 小时的时间内,将所述温度升高至超过 300℃的温度;以及
- (iii) 增加所述气流的气含量,直至所述氢含量为 100%;

其中在步骤 (i) 中供给的所述气流以 0.1%氢开始,随后在 5 至 10 小时的时间内,逐步增加至 0.5%,以及随着步骤 (i) 中供给的所述气流的气含量的增加,所述温度从室温升高到 100℃至 160℃范围内的温度。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述温度为大于 300℃至 330℃。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述减少量的锰铜催化剂是零锰铜催化剂。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一权利要求所述的方法活化的催化剂。

5. 在氢的存在下,通过相应的有机原料的反应生产醚的方法,所述有机原料选自二羧酸和/或酸酐、二羧酸和/或酸酐的单酯、二羧酸和/或酸酐的二酯、内酯、以及两种或多种上述物质的混合物,其中所述反应是在权利要求 4 所述的催化剂或根据权利要求 1 至 3 中任一权利要求所述的方法活化的催化剂的存在下进行的。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其包括下列步骤:

(a) 向第一汽化区供给包含所述有机原料的物流,并使所述原料与含有氢的循环气体接触,使至少一部分的所述原料被所述循环气体汽化并进入所述循环气体内;

(b) 将所述循环气体和所述汽化的原料供给到包含催化剂的第一反应区,所述反应区在允许发生氢化和脱水的反应条件下运行;

(c) 从所述第一反应区中回收中间产物流,所述中间产物流包含未反应的原料、循环气体、所需产物以及任何的联合产物和副产物;

(d) 向第二汽化区供给所述中间产物流,并使所述中间产物流与补充的原料接触,使所述补充的原料被所述中间产物流汽化并进入所述中间产物流内;

(e) 向包含催化剂的后续反应区供给步骤 (d) 的产物,并在允许发生氢化以及如果需要发生脱水的反应条件下运行;以及

(f) 从所述后续反应区中回收包含所述醚的产物流,

其中步骤 (b) 和 (e) 中的所述催化剂中的至少一种包含权利要求 4 所述的催化剂或根据权利要求 1 至 3 中任一权利要求所述的方法活化的催化剂。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其中步骤 (b) 中使用的所述催化剂包含耐酸催化剂,以及步骤 (e) 中使用的所述催化剂包含权利要求 4 所述的催化剂或根据权利要求 1 至 3 中任一权利要求所述的方法活化的催化剂。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其中步骤 (b) 中使用的所述催化剂包含促进的亚铬酸铜催化剂。

9. 如权利要求 6 至 11 中任一权利要求所述的方法,其中所述方法包括依次位于第一后续反应区和最终后续反应区之间的一个或多个另外的后续反应区,以及其中在所述另外的后续反应区或每一另外的后续反应区之前有汽化区,在所述汽化区内补充的原料、再循环或新鲜的原料以及再循环物质被来自先前反应区的所述中间产物流汽化,并进入所述中间产物流内。

10. 如权利要求 9 所述的方法,其中所述中间反应区中的所述催化剂是锰促进的铜催化剂。

11. 如权利要求 6 至 10 中任一权利要求所述的方法,其中所述原料选自 C_4 - C_{12} 二羧酸和 / 或酸酐的单 C_1 - C_4 烷基酯、 C_4 - C_{12} 二羧酸和 / 或酸酐的二 C_1 - C_4 烷基酯、 C_4 - C_{12} 羟基羧酸的内酯,以及两种或多种上述物质的混合物。

12. 如权利要求 11 所述的方法,其中所述原料选自马来酸单甲酯、富马酸单甲酯、琥珀酸单甲酯、马来酸二甲酯、富马酸二甲酯、琥珀酸二甲酯、 γ -丁内酯、再循环的 γ -丁内酯和 / 或 1,4-丁二醇,以及两种或多种上述物质的混合物。

13. 如权利要求 6 至 12 中任一权利要求所述的方法,其中所述醚是环醚。

14. 如权利要求 13 所述的方法,其中所述醚是四氢呋喃。

方法

[0001] 本发明涉及活化催化剂的方法和根据该方法活化的催化剂。此外,本发明涉及醚类的生产,在氢的存在下通过有机原料的反应任选地联合生产二醇和/或内酯。所述反应通常是通过氢化和/或脱水。有机原料选自二羧酸和/或酸酐、二羧酸和/或酸酐的单酯、二羧酸和/或酸酐的二酯、内酯、上述物质的混合物或两种或多种上述物质的混合物。本发明特别地涉及 C_4 至 C_{12} 醚类的生产,在氢的存在下通过 C_4 - C_{12} 二羧酸和/或酸酐的二(C_1 - C_4)烷基酯的反应任选地联合生产相应的二醇和/或内酯。本发明更特别地涉及环醚类的生产。

[0002] 更特别地,本发明涉及联合生产 C_4 化合物的方法,更特别地涉及在富氢流中通过气相反应由含有马来酸二烷基酯的烃原料联合生产四氢呋喃、1,4-丁二醇和/或 γ -丁内酯的方法。在本发明特别优选的实施方案中,其涉及生产至少20%四氢呋喃并联合生产1,4-丁二醇和/或 γ -丁内酯的方法。在最优选的实施方案中,其涉及生产四氢呋喃,并将任何剩余的1,4-丁二醇和/或 γ -丁内酯重复利用且进一步转化为四氢呋喃。

[0003] 已知通过二羧酸和/或酸酐的二烷基酯、内酯及其与较少量的、通常不多于约10wt/wt%且优选地不多于1wt/wt%的二羧酸和/或酸酐的单酯的混合物的氢化来生产二醇。已建立工业设备,其通过马来酸和/或马来酸酐的二烷基酯的氢化来生产作为主产物的1,4-丁二醇,并伴有少量的、通常最多约10mol%的四氢呋喃和最多约15mol%的 γ -丁内酯,所述马来酸和/或马来酸酐的二烷基酯例如为马来酸二甲酯或马来酸二乙酯,其可能含有较少量的富马酸二烷基酯和/或琥珀酸二烷基酯。也已提出将琥珀酸二甲酯或琥珀酸二乙酯作为用于氢化以生产1,4-丁二醇、四氢呋喃和 γ -丁内酯的合适的起始材料。这些琥珀酸酯可由任何合适的方式生成,以及可以来自于生物技术来源。

[0004] 关于这些设备操作的更多信息可参见例如US-A-4584419、US-A-4751334、WO-A-86/03189、WO-A-88/00937、US-A-4767869、US-A-4945173、US-A-4919765、US-A-5254758、US-A-5310954和WO-A-91/01960,通过参考的方式将每个专利/申请的公开内容引入本文中。

[0005] 虽然很多设备操作者旨在使1,4-丁二醇的产率最大化,同时使联合产物四氢呋喃和 γ -丁内酯的产率最小化,但这些联合产物本身是具有价值的商用化学品。四氢呋喃通常被回收,因为其是用于制造弹性体纤维的重要单体,也是重要的溶剂,因而其是商业上重要的化学品。 γ -丁内酯可以被回收,但因该产品的市场行情小,因而其经常被再循环至氢化步骤以用于进一步转化为1,4-丁二醇和联合产物四氢呋喃。

[0006] 在所述氢化过程中用作原料的马来酸二烷基酯可以通过任何合适的方法生成。氢化马来酸二烷基酯以生产1,4-丁二醇已在US-A-4584419、US-A-4751334和WO-A-88/00937中详细讨论,将其通过参考的方式引入本文中。

[0007] 通过常规方法生产的1,4-丁二醇中有相当大的一部分随后被转化为四氢呋喃。这一转化步骤在需要转化的设备的投资和运转方面具有重要的成本含义,而且由于四氢呋喃的重要性和其在衍生应用方面的用途的增加,亟需提供不需要此昂贵的下游处理而生产四氢呋喃的方法。常规方法的下游处理包括回收1,4-丁二醇,使其反应生成四氢呋喃,然

后精制四氢呋喃产品。

[0008] 常规方法通常生产最高约 10mol% 的四氢呋喃。

[0009] 因此,亟需提供不需要昂贵的下游处理而生产更高 mol% 的四氢呋喃的方法。

[0010] 一种提高所生产的四氢呋喃量的方案记载于 W003/00644 中。在这一方法中,将原料进料到汽化区中,在那里该原料被循环气体汽化并进入循环气体中。将所得的物流进料到含催化剂的第一反应区中,在这里发生氢化和脱水。将中间产物流回收并传递至第二汽化区中,在这里加入补充的原料。将所得的物流传递至另外的反应区中,在那里发生氢化和脱水。该方法优选地在减少量的锰促进的铜催化剂 (reduced manganese promoted copper catalyst) 的存在下完成。

[0011] 虽然上述方法成功地增加了所产生的四氢呋喃的比例,但其存在催化剂的稳健性受操作条件的较小变化影响的问题。在极端情况下,随着条件改变,催化剂上生成四氢呋喃的部位停止发挥作用,并可被视为已被除去。已经提出对操作条件的变化更耐受的催化剂方案,但其通常无法提供所需要的转化水平和 / 或选择性。

[0012] 常规催化剂的另外的问题出现在当方法在更高的温度下操作时的情况,例如需要更高的温度以将四氢呋喃生产量增加至 90% 以上,此时副产物生产量也增加。

[0013] 现已发现如果使减少量的锰铜催化剂 (reduced manganese copper catalyst) 在约 300°C 至约 400°C 的温度下在氢气流中活化,则得到了在醚的生产过程中具有优势的催化剂。

[0014] 因此,根据本发明的第一方面,提供了活化减少量的锰铜催化剂 (reduced manganese copper catalyst) 的方法,其包括在大于 300°C 至约 400°C 的温度下用氢处理该催化剂。在优选的实施方案中,温度为大于 300°C 至约 330°C。

[0015] 本文中的“减少量的锰”意指所述催化剂含有低于 0.1wt% 的锰,更优选 0.05wt% 或更少的锰,例如 0.03wt% 的锰。所述减少量的锰铜催化剂最优选为零锰铜催化剂。

[0016] 现已发现如果将此催化剂用于在氢的存在和在常规使用的较高温度下,例如约 215°C 至约 230°C 以改进酯的转化的温度,通过相应的有机原料的反应生产醚的方法时,注意到改进了对所需的醚的选择性,所述有机原料选自二羧酸和 / 或酸酐、二羧酸和 / 或酸酐的单酯、二羧酸和 / 或酸酐的二酯、内酯、以及两种或多种上述物质的混合物。例如,可以实现基本上 100% 转化成所需的醚。在这些条件下,能够预期由丁醇含量表示的高的副产物生产量。然而,令人惊奇的是,当所述催化剂按本发明的方法活化后,丁醇含量比以相似的转化率但温度低 20°C 的情况下获得的丁醇含量更低。还发现活化后的催化剂具有可接受的寿命且不随时间降低醚的生产。由于该反应能在较高的温度下操作,因此也减少了原料中存在的任何水的影响。

[0017] 优选的活化方法包括下列步骤:

[0018] (i) 在室温下向所述催化剂供给含有最大量为 0.5% 氢的气流;

[0019] (ii) 在 10 至 20 小时的时间内将温度升高至超过 300°C 的温度;

[0020] (iii) 提高气流的氢含量直至其达到 100%。

[0021] 当步骤 (i) 中供给的气流以 0.1% 氢开始,随后在 5 至 10 小时内,更优选约 7 小时的时间内逐步增加至 0.5% 时,可获得特殊的优势。在更优选的实施方案中,随着步骤 (i) 中供给的气流中氢含量的增加,温度从室温升高到在约 100°C 至约 160°C 范围内的温度。

[0022] 仔细监测和调整氢入口和出口含量以控制放热曲线是有利的。

[0023] 根据本发明的第二方面,提供了按照上文第一方面所述的方法活化的催化剂。

[0024] 根据本发明的第三方面,提供了在氢存在下通过相应的有机原料的反应生产醚的方法,所述有机原料选自二羧酸和 / 或酸酐、二羧酸和 / 或酸酐的单酯、二羧酸和 / 或酸酐的二酯、内酯、以及两种或多种上述物质的混合物,其中所述反应在本发明的第二方面所述的催化剂或按照上文第一方面所述的方法活化的催化剂的存在下进行。

[0025] 在本发明的第三方面的一个优选实例中,所述方法包括下列步骤:

[0026] (a) 向第一汽化区供给含有有机原料的物流,并使所述原料与含有氢气的循环气体接触,使至少一部分的所述原料被该循环气体汽化并进入循环气体中;

[0027] (b) 将所述循环气体和汽化的原料供给至含有催化剂的第一反应区,该反应区在允许发生氢化和脱水的反应条件下运行;

[0028] (c) 从第一反应区回收中间产物流,该中间产物流包含未反应的原料、循环气体、所需产物以及任何联合产物和副产物;

[0029] (d) 向第二汽化区供给所述中间产物流,并使中间产物流与补充的原料接触,使所述补充的原料被中间产物流汽化并进入中间产物流中;

[0030] (e) 向包含催化剂的后续反应区供给步骤 (d) 的产物,并在允许发生氢化和如果需要发生脱水的反应条件下运行;以及

[0031] (f) 从后续反应区中回收包含醚的产物流,

[0032] 其中步骤 (b) 和 (e) 中的催化剂中的至少一种包含本发明的上述第二方面的催化剂。

[0033] 在一个实施方案中,步骤 (b) 和 (e) 中使用的催化剂可以不同。当步骤 (b) 和 (e) 中使用的催化剂不同时,步骤 (b) 中使用的催化剂可以是耐酸催化剂,例如促进的亚铬酸铜催化剂 (promoted copper chromite catalyst),而步骤 (e) 的催化剂可以是本发明第二方面所述的催化剂。用于步骤 (b) 的合适的催化剂是购自 Davy Process Technology Ltd 的 PG85/1 催化剂。

[0034] 虽然用特指的两个反应区描述了上述优选方法,但是在本发明的一个实施方案中,所述方法可以包括多于两个的反应区。当存在多于两个的反应区时,相应的汽化区可位于相邻的反应区之间。这些后续区中的汽化可以直接地在来自前一个反应区的中间产物流内实施,或者如果需要,可以包括补充的循环气体流,该补充的循环气体流可包含一种或多种新鲜的有机原料、精制的再循环材料和氢。如果存在,可将所述的有机原料、再循环材料和 / 或氢加热。

[0035] 当这些中间反应区存在时,其可包括与步骤 (b) 或 (e) 中相同的催化剂,或者在可选择的实施方案中可以使用不同的催化剂。在一个实施方案中,催化剂可以有效地使酯氢化成二醇和内酯的催化剂,如锰促进的铜催化剂 (manganese promoted copper catalyst)。合适的锰促进的铜催化剂是购自 Davy Process Technology Ltd 的 DRD 92/89A 催化剂。该催化剂在通常的操作条件下显示了二烷基酯的优良转化。

[0036] 在所述反应区中使用的催化剂可以是单一催化剂或催化剂的混合物。在特别优选的方法中,第一反应区的催化剂可包括贵金属和 / 或含铜催化剂。由此,第一反应区的催化剂可以是或者包括钯催化剂、减少量的亚铬酸铜催化剂 (reduced copper chromite

catalyst) 或减少量的含铜催化剂 (reduced copper containing catalyst) 中的一种或多种。在后续的和任何的附加的反应区中也可以使用相同或不同的催化剂。

[0037] 含铜催化剂的实例包括减少量的氧化铜 / 氧化锌催化剂 (reduced copper oxide / zinc oxide catalyst)、减少量的锰促进的铜催化剂 (reduced manganese promoted copper catalyst)、减少量的亚铬酸铜催化剂 (reduced copper chromite catalyst) 以及减少量的促进的亚铬酸铜催化剂 (reduced promoted copper chromite catalyst)。

[0038] 活性的催化物质可以至少部分地承载在载体上, 所述载体选自氧化铬、氧化锌、氧化铝、二氧化硅、硅铝氧化物、碳化硅、氧化锆、二氧化钛、碳, 或两种或多种上述物质的混合物, 例如氧化铬和碳的混合物。

[0039] 在一个实施方案中, 可使用包含多种催化剂的反应床, 只要在一个反应床中的至少一种催化剂是上述本发明第二方面的催化剂。在一个实例中, 反应床可包括能耐受残余的原料酸含量的催化剂、适于促进酯的氢化的催化剂, 以及使用不包括锰的促进的铜催化剂 (promoted copper catalyst), 其促进对所需醚的选择性。包含多于一种类型的催化剂的催化剂床可在该床内包含分离的催化剂层, 使得不同类型的催化剂各自分离, 或者可将不同的催化剂类型混合。

[0040] 在酯类原料含有酸性组分的情况下, 可存在合适催化剂的保护床以使酸氢化并保护本发明的第二方面的催化剂。

[0041] 在本发明的产醚反应中, 转化酸、酸酐和 / 或内酯或酯以形成二醇是酯的氢化或氢解, 以及二醇转化为醚的反应是脱水反应。

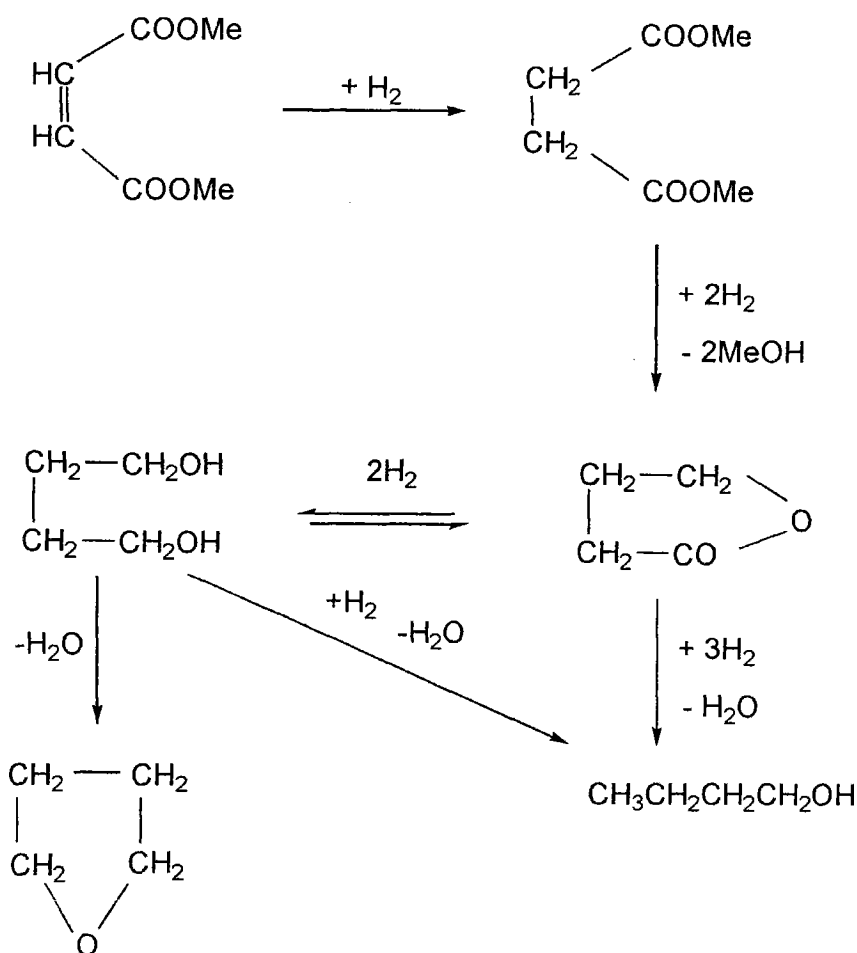
[0042] 不希望受任何理论束缚, 认为优选的方法允许所产生的产物中轻沸腾 (较高蒸汽压) 的醚而不是二醇的量增加, 使得反应器的出口露点降至操作温度以下, 使得更多的原料能被汽化至物流中, 直到该物流达到饱和。这与常规的生产二醇的方法形成对照, 常规方法中反应器的入口和出口接近蒸汽露点。通过本发明的方法汽化的补充的原料随后可在第二反应区中转化为产物。

[0043] 循环气体通常包含高浓度的氢气, 但也可包括其它气体, 所述其它气体包括烃类、二氧化碳、甲烷以及氮气。此外, 当循环气体包括来自下游的再循环气体时, 也可能存在包括产物醚、C₁ 至 C₄ 烷醇、水、联合产物以及副产物在内的可冷凝物。

[0044] 在本发明的第三方面的特别优选的实施方案中, 所述醚是环醚。最优选地, 所述环醚是四氢呋喃。在这后一种情况中, 有机原料优选为马来酸二烷基酯。在该实施方案中, 可能存在或多或少的包括 1,4- 丁二醇和 γ -丁内酯在内的联合产物, 也可能不存在该联合产物。在方案 1 中示例性描述了该反应。在该实例中, 烷醇是甲醇, 中间物质是部分氢化的琥珀酸二甲酯。

[0045] 副产物可能包括在酸或酸酐的酯化中使用的烷醇, 例如甲醇; 在副反应中形成的不需要的物质, 例如丁醇; 二醇脱水形成醚中生成的水; 中间物质, 如琥珀酸二甲酯; 以及在该过程中形成的其它轻物质或重物质。

[0046]



[0047] 方案 1

[0048] 副产物可以在精制区中与醚分离,并且如果需要可以进一步被纯化。类似地,联合产物也可以在精制区中与醚分离,并且如果需要可以进一步被纯化。

[0049] 然而,在一实施方案中,联合产物和/或副产物中的一种或多种会再循环到汽化区,在那里它们将被汽化。在一可选择的实施方案中,联合产物和/或副产物中的一种或多种会再循环到第二汽化区,在那里它们被汽化至离开第一反应区的中间产物流内。

[0050] 因此,在优选的实施方案中,作为副产物存在的任何琥珀酸二烷基酯可以被再循环到第一汽化区,并由此进入第一反应区,以改进反应对所需的四氢呋喃和联合产物 1,4-丁二醇和/或 γ -丁内酯的总体选择性。

[0051] 从后续反应区回收的循环气体在被加热并再循环到汽化区之前优选地被压缩,再循环并与补充的氢混合。

[0052] 从产物中分离的任何含水的烷醇流 (aqueous alkanol stream) 可再循环到上游的酯化区。

[0053] 进料到所述汽化区或进料到各汽化区的原料可以是或可以包括一种或多种再循环物流。新鲜的有机原料和精制的再循环物流可以一同被汽化,也可以在所述汽化区或各个汽化区内的分开的部分内被汽化。这是特别有利的,因为这将使酯和二醇间发生酯交换反应的风险最小化。

[0054] 在一实施方案中,循环气体和进料到第一汽化区的有机原料(步骤 a) 都供给到第一反应区(步骤 b),剩余的有机原料和精制的再循环物流被汽化(步骤 d) 至从第一反应区

中回收的中间产物流内（步骤 c），以形成进料到后续反应区内的中间原料流（步骤 d）。

[0055] 在第二可选择的实施方案中，来自第一汽化室的气态物流（步骤 a）可分为供给第一反应区（步骤 b）的主要部分，优选约 70% 至约 80%，和绕过第一反应区而进料到后续汽化区，优选进料到后续汽化区的一部分（步骤 d）的次要部分，优选约 20% 至约 30%，在后续汽化区中次要部分被进一步加热，以使补充的有机原料在产生热的次级原料流之前能被汽化至循环气体内。当将所述次要部分进料到后续汽化区的一部分中时，将从第一反应区回收的中间产物流（步骤 c）进料到精制的再循环物流所进料的后续汽化区的第二部分（步骤 d）。随后将来自该后续汽化区两个分离部分的两组物流混合以形成中间原料流，该中间原料流进料到后续反应区（步骤 e）。

[0056] 该优选实施方案的一个优点是将可以是酯或者包括酯的液态的补充有机原料与含有二醇和 / 或内酯的液态的精制的再循环物流分离，并且仅在汽相时将这两者混合。这将使二者的接触时间最小化，从而使发生酯交换反应和累进的链长增长的可能性最小化。

[0057] 进料至所述汽化区或每一汽化区的有机原料可以完全是或者包括一种或多种再循环物流。

[0058] 循环气体通常包含高浓度的氢气，但也可包含其它气体，所述其它气体包括烃类、二氧化碳、甲烷以及氮气。此外，当循环气体包含了来自下游的再循环气体时，也可能存在包含产物醚、C₁ 至 C₄ 烷醇、水、联合产物以及副产物的可冷凝物。

[0059] 进料到汽化区的原料可以是或可以包括一种或多种再循环物流。新鲜的有机原料和精制的再循环物流可以一同被汽化，也可以在汽化区的分开的部分内被汽化。这是特别有利的，因为这将使酯和二醇间发生酯交换反应的风险最小化。

[0060] 有机原料优选地选自 C₄-C₁₂ 二羧酸和 / 或酸酐的单 (C₁-C₄) 烷基酯、C₄-C₁₂ 二羧酸和 / 或酸酐的二 (C₁-C₄) 烷基酯、C₄-C₁₂ 羟基羧酸的内酯，以及两种或多种上述物质的混合物。

[0061] 例如，有机原料可以选自 C₄ 二羧酸和 / 或酸酐的单 (C₁-C₄ 烷基) 酯、C₄ 二羧酸和 / 或酸酐的二 (C₁-C₄) 烷基酯、γ-丁内酯，以及两种或多种上述物质的混合物。特别优选的有机原料可以选自马来酸单甲酯、富马酸单甲酯、琥珀酸单甲酯、马来酸二甲酯、富马酸二甲酯、琥珀酸二甲酯、γ-丁内酯、再循环的 γ-丁内酯和 / 或 1,4-丁二醇，以及两种或多种上述物质的混合物。可选择地，有机原料可以选自马来酸单乙酯、富马酸单乙酯、琥珀酸单乙酯、马来酸二乙酯、富马酸二乙酯、琥珀酸二乙酯、γ-丁内酯、再循环的 γ-丁内酯和 / 或 1,4-丁二醇，以及两种或多种上述物质的混合物。

[0062] 在一实施方案中，进料到汽化区的有机原料被包含在有机溶剂内。当存在有机溶剂时，在使有机原料通过循环气体气提与有机溶剂基本分离的条件下运行所述汽化区。

[0063] 合适的有机溶剂包括：最多含 13 个碳原子的烷基二羧酸的二 (C₁-C₄ 烷基) 酯；马来酸，富马酸和琥珀酸的单 (C₁₀-C₁₈ 烷基) 酯和二 (C₁₀-C_x 烷基) 酯及其混合物；萘单羧酸的 (C₁-C₄ 烷基) 酯；芳香族三羧酸的三 (C₁-C₄ 烷基) 酯；间苯二甲酸的二 (C₁-C₄ 烷基) 酯；邻苯二甲酸烷基酯；以及癸二酸二甲酯。

[0064] 供给至第一反应区的物流优选地具有约 50 : 1 至约 1000 : 1 的含氢的循环气体：汽化的原料的比。通常，供给至第一反应区的物流在约 100℃ 至约 300℃ 的温度内，更优选地在约 150℃ 至约 250℃。可使用任何合适的压力，但第一反应区的进料压力通常为约 50

磅/平方英寸(约 344.74kPa)至约 2000 磅/平方英寸(约 13789kPa)。在一实施方案中,压力为约 450 磅/平方英寸(约 3102.64kPa)至 1000 磅/平方英寸(约 6894.76kPa)。进料至第一反应区的原料优选地以对应于约 0.05h^{-1} 至约 5.0h^{-1} 液时空速的速度供给到第一反应区。

[0065] 如果需要,可在反应区之间以任何便利的方式调节所述压力和/或温度。所述温度可通过任何合适的方法调节,包括使用热交换器或多个换热器。

[0066] 用于本发明的方法的氢补充气体(hydrogen make-up gas)可通过任何便利的方式获得。优选地,氢补充气体包含至少约 50 体积%,直至约 99.99 体积%或更多的氢,例如约 80 体积%至约 99.9 体积%的氢。其还可包含一种或多种惰性气体,例如氮气或甲烷。通过变压吸附的方法方便地产生氢补充气体,使得循环气体的分子量最小化,从而降低压缩和循环该循环气体所需要的能耗。

[0067] 可氢化物质通常包含约 0.01wt/wt%至约 1.0wt/wt%或更多,例如高达约 10wt/wt%的酸性物质,但通常包含不多于约 2.0wt/wt%的酸性物质。

[0068] 在第一反应区中催化剂装料量优选地足够大以至将通过第一反应区的汽化混合物中的酸性物质的含量降至小于约 0.005wt/wt%。

[0069] 各反应区中使用的催化剂的量可以相同或不同。第一反应区中的催化剂装料量可以构成反应区中的总的催化剂体积的约 10%至约 70%,更通常为约 20%至约 50%。相似地,后续反应区中的催化剂通常为反应区中的总的催化剂体积的约 70%至约 10%,更通常为约 20%至约 50%。

[0070] 所选的催化剂优选地将酯,优选为马来酸二烷基酯转化为所需的醚,优选为环醚,最优选为四氢呋喃,选择性为约 20%至约 90%或更高,最优选为约 70%或更高。选择性接近 100%是特别需要的。

[0071] 将来自最后的反应区的产物流优选地进料到精制区,该产物流优选地已被浓缩,在精制区中所需的醚,优选为四氢呋喃,作为产品而被分离。任何可能存在的诸如 1,4-丁二醇和/或 γ -丁内酯的联合产物可以被分离或可以再循环至反应系统中。当存在多于一种的联合产物时,可以将一种或多种联合产物分离并回收,而将剩余的联合产物进行再循环。

[0072] 在需要 100%转化成诸如四氢呋喃的醚的一实施方案中,将所有的诸如 1,4-丁二醇和/或 γ -丁内酯的联合产物进行再循环。

[0073] 在精制过程中,优选地将粗产物流中来源于有机原料的任何烷醇以及水浓缩并分离,该烷醇通常是 C_1 - C_4 烷醇。如果存在烷醇时,则通常将烷醇再循环到生成有机原料的酯化反应器中。如果需要,精制系统可包括将水从烷醇中分离的装置。精制系统通常包括将其它可以再循环的副产物分离的装置。可以再循环的副产物的实例例如是任何的中间物质。或者,可以将部分或全部的所产生的任何副产物作为废弃物排放。可以再循环的副产物的实例是所产生的任何单醇。

[0074] 当催化剂的润湿可能引起催化剂恶化时,可能需要将反应混合物在露点以上的温度时进料至反应器。这可以通过如下方法实现:使合适的过量的循环气体流经过汽化器,或者在汽化器后加入额外的循环气体流,或者在进料到反应区之前向反应混合物中加入额外的热。然而,如果催化剂的润湿不会对催化剂的作用有害时,可以存在夹带的液体。然而,

所述反应基本上仍然是气相反应。

[0075] 关于合适方法的更多细节可参见 W003/00644, 通过参考的方式将其引入本文。

[0076] 参考所附的实施例将进一步描述本发明。

[0077] 实施例 1

[0078] 为了活化铜催化剂, 即活化购自 Davy Process Technology Limited 的 DRD 92/89 “D” 催化剂, 将 500mL 所述催化剂置于反应区中。气体流速设立为 1250NLPH。压力设定为 50psig (磅 / 平方英寸)。然后实施下列步骤:

[0079] 1. 室温下将氢浓度增加至 0.1%。然后将入口温度在 3 小时内升高到 120°C。一旦温度超过 100°C, 监测氢的入口 / 出口含量并将氢的入口浓度维持在 0.1%。

[0080] 在步骤 2 至 6 中, 如果需要, 通过减少氢的入口含量以防止放热曲线超过 10°C, 并保持在这些条件下直至降低放热曲线。

[0081] 2. 以 10°C 升高温度直至其达到 160°C。

[0082] 3. 在 160°C 下保持 1 小时后, 在 1 小时内将入口气体中氢含量增加至 0.2%, 并在这些条件下保持 2 小时。

[0083] 4. 将入口组合物的氢含量增加至 0.3% 并保持 2 小时。

[0084] 5. 将入口组合物的氢含量增加至 0.4% 并保持 2 小时。

[0085] 6. 将入口组合物的氢含量增加至 0.5%, 直至入口的氢含量和出口的氢含量相等。

[0086] 7. 将氢的入口含量保持在 0.5%, 并在 12 小时内将温度增加至 340°C。确保放热曲线不超过 10°C 并保持直至氢的入口含量和氢的出口含量相等。

[0087] 8. 将温度在 340°C 下保持 1 小时。

[0088] 9. 在 1 小时的时间内将氢的入口含量增加至 1%, 并保持这一条件直至氢的入口含量和氢的出口含量相等。如果需要, 通过降低氢浓度以保持放热曲线低于 10°C。

[0089] 10. 然后在 4 小时内将入口处的氢浓度增加至高达 5%。

[0090] 11. 然后将入口处的氢含量增加至 10%, 并保持这一条件直至氢的入口含量和氢的出口含量相等。保持放热曲线低于 10°C。

[0091] 12. 然后将氢浓度增加至 100%, 并确保放热曲线不超过 10%。

[0092] 13. 将压力增加至反应的操作压力。然后将催化剂冷却至所需温度, 并在提供原料前使其置于氢中休眠 4 小时。

[0093] 实施例 2 至 5

[0094] 将得自 Davy Process Technology Limited 的并按上文详述的方法活化的催化剂 DRD 92/89D 用于由包含马来酸酐的原料生产四氢呋喃的方法中。所述反应条件详述于表 1 中, 结果列于表 2 中。

[0095] 表 1

[0096]

	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
入口温度°C	194	194	204	217

出口温度℃	190	189	198	210
压力 psig	885	900	900	900
氢:酯	352	246	246	246
真实的 LHSV, hr ⁻¹	0.344	0.344	0.344	0.344

[0097] 表 2

[0098]

选择性, mole%	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
四氢呋喃	83.21	82.69	92.78	97.43
正丁醇	0.15	0.15	0.25	0.52
γ-丁内酯	11.79	13.38	4.07	0.13
1,4-丁二醇	1.63	1.85	0.70	0.00
转化, mole%	67.72	67.48	91.59	99.28

[0099] 实施例 6

[0100] 将购自 Davy Process Technology Ltd 的催化剂 DRD 92/89D 经上述方法活化, 并与购自 Davy Process Technology 的催化剂 DRD 92/89A 组合使用。组合的催化剂用于由包含马来酸酐的原料生产四氢呋喃的方法中。反应条件详述于表 3 中, 结果列于表 4 中。

[0101] 比较实施例 7

[0102] 将购自 Davy Process Technology Ltd 的催化剂 DRD 92/89D 经常规方法活化, 并与购自 Davy Process Technology 的催化剂 DRD 92/89A 组合使用。组合的催化剂用于由包含马来酸酐的原料生产四氢呋喃的方法中。反应条件详述于表 3 中, 结果列于表 4 中。

[0103] 尽管比较实施例 7 中使用了 2 倍量的实施例 6 中所用的 D 型催化剂, 但是所述催化剂在经本发明的活化方法活化后, 相当大地改进了对四氢呋喃的选择性。

[0104] 表 3

[0105]

	实施例 6	比较实施例 7
催化剂	65wt% DRD 92/89A 35wt% DRD 92/89D	30wt% DRD 92/89A 70wt% DRD 92/89D
入口温度 °C	186	182
出口温度 °C	198	200
压力 psig	885	885
氢:酯	350	346
真实的 LHSV, hr ⁻¹	0.344	0.344

[0106] 表 4

[0107]

选择性, mole%	实施例 6	比较实施例 7
四氢呋喃	89.98	48.10
正丁醇	4.29	2.25
γ -丁内酯	0.71	7.67
1,4-丁二醇	4.55	41.59
转化, mole%	99.95	99.85

[0108] 实施例 8

[0109] 将购自 Davy Process Technology Ltd 的催化剂 DRD 92/89D 经上述方法活化,并用于由含有马来酸酐的原料生产四氢呋喃的方法中。反应条件详述于表 5 中,结果列于表 6 中。

[0110] 比较实施例 9 和 10

[0111] 将购自 Davy Process Technology Ltd 的催化剂 DRD 92/89D 经常规的低温方法活化。所述催化剂用于由含有马来酸酐的原料生产四氢呋喃的方法中。反应条件详述于表 5,结果列于表 6 中。

[0112] 表 5

[0113]

	实施例 8	比较实施例 9	比较实施例 10
温度 °C	190	180	197
压力, psig	900	900	900
LSHV, hr ⁻¹	0.34	0.33	0.33

氢:酯	350	377	378
停留时间,秒	6.61	6.8	6.6

[0114] 表 6

[0115]

选择性, mol%	实施例 8	比较实施例 9	比较实施例 10
四氢呋喃	83.21	45.1	69.8
1,4- 丁二醇	0.15	29.1	19.2
γ - 丁内酯	11.79	21.2	7.2
转化%	67.7	50.6	60.1