

(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90106658.3

[51] Int.Cl⁵

C07D307 / 08

[43]公开日 1991年2月20日

[22]申请日 90.8.4

[30]优先权

[32]89.8.4 [33]GB [31]8917864.4

[71]申请人 戴维·姆基(伦敦)有限公司

地址 英国伦敦

[72]发明人 安德鲁·乔治·海尔斯

米切尔·威廉姆·马歇尔·塔克

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

代理人 陈季壮

说明书页数: 15 附图页数: 2

[54]发明名称 从含有四氢呋喃和低级烷醇类及水的混合物回收四氢呋喃的方法

[57]摘要

本文公开了从含水、THF 和低级烷醇(如乙醇或甲醇)的混合物分离四氢呋喃(THF)的方法,该方法采用两个区蒸馏。来自第一区的汽状混合物被冷凝下来,并在第二区中以较高压力再蒸馏,从而在第二区的下部得到相当纯的四氢呋喃。

> 20 <

权 利 要 求 书

1.一种从含有水、低级烷醇和四氢呋喃的进料混合物分离四氢呋喃的方法，该方法包括：在第一种压力下，在第一蒸馏区蒸馏混合物；从蒸馏区的上部，回收含有水、低级烷醇和四氢呋喃的第一汽状混合物；将来自第一汽状混合物的物质在冷凝区冷凝；将来自冷凝区的冷凝液送入第二蒸馏区，此蒸馏区是在高于第一种压力的第二种压力下作业，从第二蒸馏区的上部回收含有水、烷醇和四氢呋喃的第二汽状混合物，该混合物的四氢呋喃的浓度比第一汽相混合物的低；并从第二蒸馏区的下部回收含基本纯净的四氢呋喃的料流，该方法的特征在于：第二汽状混合物在进入冷凝区之前与第一汽状混合物相混合。

2.按照权利要求1的方法，其特征在于第一蒸馏区是在约0.1～约5巴的压力下作业。

3.按照权利要求1或2的方法，其特征在于第二蒸馏区是在约5～约20巴的压力下作业。

4.按照权利要求1或3的任一项的方法，其特征在于低级烷醇是乙醇。

5.按照权利要求1或3任一项的方法，其特征在于低级烷醇是甲醇。

6.按照权利要求1或5任一项的方法，其特征在于进入第一蒸馏区的进料混合物是一种马来酸、富马酸、琥珀酸的二($C_1 \sim C_4$ 烷基)酯或其两种或多种混合物经加氢得到的粗的反应混合物。

7.按照权利要求6的方法，其特征在于该进料混合物含有：

- (a) 约30~约50摩尔%的-1,4-丁二醇;
- (b) 约45~约55摩尔%的低级烷醇;
- (c) 约10~约35摩尔%的 γ -丁内酯;
- (d) 约0.5~约2摩尔%的琥珀酸($C_1 \sim C_4$ 烷基) 酯;
- (e) 约0.5~约4摩尔%的正丁醇;
- (f) 约1~约10摩尔%的四氢呋喃;
- (g) 约5~约10摩尔%水; 和
- (h) 约1~约2摩尔%的“粘稠物”。

从含有四氢呋喃和低级烷醇类
及水的混合物回收四氢呋喃的方法

本发明涉及一种从含有四氢呋喃、一种和多种低级烷醇和水的混合物中回收四氢呋喃的方法。

在试图从含有水和低级烷醇以及四氢呋喃的混合物中回收纯的四氢呋喃时，产生了四氢呋喃与水及与低级烷醇（如甲醇和乙醇）形成共沸混合物的难题。

举例来说，按照EP-A-00143634、WO-A-86/03189和WO-A-86/07358的说明，在通过马来酸、富马酸、琥珀酸的二(C₁~C₄烷基酯或其两种或多种混合物的氢化作用制备1,4-丁二醇和/或γ-丁内酯的过程中，除了四氢呋喃外，还形成含有低级烷醇和水的混合物。这些混合物除了含有1,4-丁二醇和/或γ-丁内酯之外，还含有不同量的四氢呋喃及水和相当于起始酯的C₁~C₄烷基部分的醇（如乙醇）。另外，这类混合物可含有较少量的琥珀酸=烷基酯和少量的“粘稠物”（heavies），如相当的4-羟基丁基琥珀酸C₁~C₄烷基酯和其它化合物，其中一些尚未经鉴定，因此可归类为“未知物”。

已报导了从这类混合物中回收相当纯的四氢呋喃的多种方法。一种分离这种混合物的方法公开在GB-A-2175894，该申请叙述如下：

“将粗产品喂入第一蒸馏塔5内，此塔在0.27巴的真空下作业

顶温为48℃。在塔5内，汽提掉“轻馏分”，即四氢呋喃、乙醇、水和正丁醇的混合物，在塔顶管线6回收，送入第二蒸馏塔7。塔7在1.2巴下作业，顶温为58℃。四氢呋喃/水第一种共沸物在塔顶管道8处回收，并送到第三蒸馏塔9内，此塔在7.0巴下作业，顶温（塔顶温度）为126℃。从第三蒸馏塔9管线10处的塔底产物得到基本纯净的四氢呋喃。第三蒸馏塔9管线11处的塔顶产物是四氢呋喃/水的第二种共沸物，其水含量比从第二塔7得到四氢呋喃/水第一种共沸物的水含量明显要高。这种第二共沸物借助于管线6从管线9循环到第二蒸馏塔7内。”

EP- A- 0255400 和WO- A-88/00937 提出了类似的方法。

在GB- A-2207429中提出了用1,4-丁二醇萃取蒸馏。GB- A-2207431公开了用1,4-丁二醇或别的多醇萃取蒸馏的另一种方法。

US- A-4175009介绍了用水萃取蒸馏，从含四氢呋喃、一种或多种下述醇（也可含有水）的四氢呋喃液流中分离出一种或多种选自甲醇，乙醇，异丙醇和叔丁醇的脂肪醇。

在US- A-4105667中，在管线12处的四氢呋喃/水液流进一步在塔14中纯化，水以塔底液流形式通过管线15分离出，THF（四氢呋喃）作为塔顶液流通过管线16回收。”

DD- A-137188 介绍了从工业混合物，诸如从聚对苯二甲酸丁二醇酯生产得到的冷凝蒸汽，回收四氢呋喃，该方法涉及用添加的溶剂（1,4-丁二醇）萃取蒸馏。

S U- A-1025709的方法采用例如乙二醇的萃取蒸馏分离甲醇和乙醇。

DD- A-237056 描述了一种用于分离聚对苯二甲酸丁二醇酯制备过程中得到的甲醇/四氢呋喃共沸物的萃取蒸馏法，该方法采用了在多元醇(如二醇)中的碱金属或碱土金属氢氧化物的稀释液作为选择性萃取介质；其中乙二醇和1,4-丁二醇被看作是合适的多元醇。

J P- A-53/39427 叙述了不用第三种组分从四氢呋喃中除水的方法。该方法包括在减压下蒸馏含水的四氢呋喃以得到共沸的蒸馏液，然后在常压或较高压力下再次蒸馏，以得到纯的四氢呋喃和比第一种共沸蒸馏液水含量要高的共沸蒸馏液，该第二种共沸蒸馏液经冷凝循环到第一蒸馏塔中。

J P- A-53/130654公开了四氢呋喃和乙醇的混合物在真空下蒸馏的方法。

U S- A-4665205介绍了生产四氢呋喃的方法，该方法包括将1,4-丁二醇脱水，然后对反应产物进行萃取蒸馏，同时把1,4-丁二醇作为萃取溶剂加到系统中。

由于很难分离马来酸和琥珀酸的二($C_1 \sim C_4$)烷基酯加氢的产物，特别是从中回收纯的四氢呋喃，因此，本领域迫切需要更为有效的方法，从这类混合物中回收四氢呋喃。

本发明试图提供一种改进的方法，从含有四氢呋喃的反应混合物(如通过氢化马来酸、富马酸和/或琥珀酸的二($C_1 \sim C_4$ 烷基)酯或它们的混合物得到的反应混合物)回收四氢呋喃。

按照本发明，提供了一种从含水、低级烷醇和四氢呋喃的进料混合物分离四氢呋喃的方法，该方法包括：在第一压力下，在第一蒸馏区蒸馏混合物；从蒸馏区的上部分回收含有水、低级烷醇和四氢呋喃的第一种汽状混合物；使由第一汽相混合物得到的物质在冷凝区冷凝；将由冷凝区得到的冷凝液通入第二蒸馏区，此区在压力高于第一压力的第二压力下操作；从第二蒸馏区的上部分回收含水、低级烷醇和四氢呋喃的第二汽状混合物，该混合物中四氢呋喃的浓度低于第一汽状混合物；同时从第二蒸馏区的下部分回收主要由纯的四氢呋喃构成的液流，该方法的特征在于：第二汽相混合物与第一汽相混合物在进入冷凝区之前相混合。

术语“低级烷醇”指的是含1 ~ 4是碳原子的烷醇。这类烷醇包括甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，正丁醇和仲丁醇。本发明的方法特别适用于含乙醇和/或甲醇的进料混合物。

所以，本发明的方法预计两个蒸馏区只使用一个冷凝器，这便节省了建造工厂的投资成本。在第二蒸馏塔内不使用回流流体。该方法的一个优点是，与第二汽状混合物在重新进入第一蒸馏塔之前被冷凝并同进料混合物相混合的布局相比显著降低了第一蒸馏塔再沸器中的热容，热容一般至少降低约40%，如约50%或以上。这意味着操作费用相应地减少了。另外，由于再沸器较小，投资费用相应地减少了，本发明的另一优点是，如果第二汽状混合物被冷凝成液状并以液体形式循环到第一蒸馏塔的话，就使用直径比所要求的要小的第一蒸馏塔。这也会使投资成本相应地降低。

第一蒸馏区可以在约0.1巴~约5巴的常压、减压或较高压力

下作业。通常，最好是不高于约2巴的压力下（如约1.1巴）操作第一蒸馏区。第一蒸馏区的塔顶馏出物温度将取决于进入到该区内的进料混合物的组成和其中所含低级烷醇的性质，以及取决于主要的操作压力。该温度一般在约0℃～约160℃之间。

第二蒸馏塔是在较高压力下作业，通常超过约5巴～约20巴。最好，第二蒸馏塔在不高于约10巴的压力下操作（如约7巴）。而且，第二蒸馏区的塔顶温度也将取决于低级烷醇的性质和第一种汽状混合物的组成，以及在第二蒸馏区内主要的操作压力。该温度一般在约115℃～约215℃之间。

进入到第一蒸馏塔内的进了混合物一般是粗的反应混合物，该混合物是通过使用酯氢解催化剂如还原的铜铬铁矿催化剂或还原的助催化的铜铬铁矿催化剂（如还原的钼助催化的铜铬铁矿催化剂）将马来酸、富马酸、琥珀酸的 $\text{=}(C_1 \sim C_4 \text{ 烷基})$ 酯或其两种或两种以上的混合物加氢（最好是汽相加氢）而得到的，EP-A-0143634，WO-A-86/03/89和WO-A-86/07358进一步叙述了这类混合物的汽相加氢，这类反应混合物含有主要各一摩尔量的1,4-丁二醇和 $C_1 \sim C_4$ 烷醇，不同量的 γ -丁内酯和少量的琥珀酸 $\text{=}(C_1 \sim C_4 \text{ 烷基})$ 酯，正丁醇，四氢呋喃，水和“粘稠物”如相应的4-羟基丁基琥珀酸 $\text{=}(C_1 \sim C_4 \text{ 烷基})$ 酯和“未知物”。

典型地，反应混合物含有：

组分	摩尔%
1,4-丁二醇	30-50
$C_1 \sim C_4$ 烷醇	45-50

γ-丁内酯	10—35
琥珀酸=(C ₁ ~ C ₄ 烷基) 酯	0.5—2
正丁醇	0.5—4
四氢呋喃	1—10
水	5—10
“粘稠物”和“未知物”	1—2

在某个优选方法中，低级烷醇是乙醇。本发明的方法也可使用含有其它低级烷醇（如甲醇）的进料混合物。

为了清楚地理解易于实施本发明，以下将参考附图，以实施例的形式说明发明的某个优选方法。

图1 是按照先有技术生产的工厂的流程图，旨在从马来酸二乙酯加氢得到的加氢混合物中分离四氢呋喃，和

图2 是按照本发明叙述的有着类似且的工厂的流程图。

本领域技术人员可以理解，由于这些图是示意图，因此在工业化工厂中往往还要求另外的装置诸如冷凝器、热交换器、回流鼓、塔再佛器、泵、真空泵、温度监测器、压力监测器、卸压阀、控制阀、流量控制器、液面控制器、收集槽、储罐等等。补充的附加设备项目不构成本发明部分，且符合传统的化学工程实施。

按照EP-A 0255400 图1 说明内容的类似原理设计了图1 的对照工厂，可用于如从马来酸二乙酯汽相加氢得到的加氢混合物分离四氢呋喃。

在图1 的先有技术的工厂中，粗的液体加氢混合物含有水，乙醇，正丁醇，四氢呋喃，γ-丁内酯，琥珀酸二乙酯，1,4-丁二醇

和包括4-羟基丁基琥珀酸乙酯和“未知物”的“粘稠物”、该进料混合物的组成随时间变化，这取决于在马来酸二乙酯加氢的过程中选用的加氢条件。这些条件会在一时期内例如因铜铬铁矿催化剂失效而变化。该进料混合物由管线1供给，并与来自管线2的水、乙醇和四氢呋喃的循环液体混合物混合。混合进料经管线3流到第一蒸馏塔4的合适的中间塔盘，该塔4在1.2巴的压力和58℃的塔顶温度下作业。四氢呋喃，乙醇和水的混合物在塔顶管线5处回收，并通过冷凝器5冷凝。所得冷凝液被收集在鼓7中。大部分来自鼓7的冷凝液利用泵9再循环到第一蒸馏塔4的顶部，在冷凝9形成回流流体。剩余物用泵10通过阀11和管线12泵到第二蒸馏塔13。

参考号数14示出了来自鼓7的排气管线，它连接到致冷的冷凝器15上，冷凝器15与管线16相连，后者连到放空烟囱上（未示出）。来自致冷冷凝器15的冷凝液通过管线17返送到转鼓7。

第二蒸馏塔13在7巴的压力及126℃的塔顶温度下作业，基本上纯净的四氢呋喃（THF含量一般至少约99.9%）在塔13管线18回收；部分四氢呋喃通过塔再沸器19，经管线20循环到该塔中。

蒸汽管线22中的阀21在温度控制器23的作用下控制到塔再沸器19的供热速度。沿管线24放出产品四氢呋喃，并在泵26的作用下将其沿管线25泵出贮藏。管线25中的产品四氢呋喃的流速受阀27控制，阀又受第二蒸馏塔13槽中的液面控制器28控制。

来自塔13管线29的塔顶产物是水、乙醇和四氢呋喃的混合物。该混合物在冷凝器30中冷凝，冷凝液收集于鼓31中。部分冷凝液借助于泵32，通过管线33和34再循环到塔13顶部形成回流流体，其余

的冷凝液在鼓31的液面控制器37的控制下通过管线35和压力排出阀36和管线2再循环到第一蒸馏塔4。

参考号数38示出了控制管线12上的阀11的液面控制器（位在鼓7）。

来自塔4 管线39的塔底产品混合物含有 γ -丁内酯、琥珀酸二乙酯、1,4-丁二醇和“粘稠物”且基本上不含四氢呋喃；一部分这种混合物通过塔再沸器41沿管线40再循环，剩下的混合物利用泵42排出，在进一步蒸馏之前，在阀44控制下以某一速率沿管线43送去贮存，阀44又受塔4槽中的液面控制器45控制。

在管线1中混合物的进料速度为7415Kg/hr的情况下，塔再沸器41的设计加热载荷为12.0GBtu/hr(英热量单位/小时) [0.84GCal/sec(克卡/秒)]，同时塔再沸器19的加热载荷为1.0GBtu/hr(英热量单位/小时) [0.07GCal/sec(克卡/秒)]。在图1工厂的各种管线中典型的流速归纳在下面表1中。

表 1

管 线 号	1	2	5	8	12	29	25	34	43
流速(公斤/小时)									
水	75	27	1158	1131	27	162	-	135	75
乙醇	3677	7	301	294	7	40	-	33	3677
正丁醇	26	-	-	-	-	-	-	-	26
THF	311	182	21167	20674	493	1092	311	910	0
GBL	670	-	-	-	-	-	-	-	670
DES	362	-	-	-	-	-	-	-	362
BDO	2124	-	-	-	-	-	-	-	2124
"粘稠物"和"未知物"	70	-	-	-	-	-	-	-	70
总流速	7415	216	22626	22099	527	1294	311	1078	7104

注: THF = 四氢呋喃

GBL = γ-丁内酯

DES = 琥珀酸=乙酸酐

BDO = 1, 4-丁二醇

所设计的图1的工厂是为了从加氢粗产物液流中通过蒸馏萃取出溶剂及四氢呋喃产品，所述的加氢粗产物液流中含有大量的乙醇（即与一般占5~10wt%的四氢呋喃相比，约50wt%乙醇）和少量的水。在实施过程中，管线1的液流中的四氢呋喃的比例将随时间变化，随着加氢催化剂老化和不得不提高加氢区操作温度以补偿催化剂活性的损失，四氢呋喃浓度往往会增加。

设计计算值表明，随着管线1的进料混合物中四氢呋喃浓度的提高，塔再沸器41上的热载并不按比例增加，而管线1中进料混合物的四氢呋喃浓度下降也并不会造成塔再沸器41上热载相应按比例减少，在管线1中进料混合物进料速度恒定的情况下热载基本上保持不变。

由于这种设计计算的结果，可以看出塔4测定的负荷不能在管线5处得到四氢呋喃浓度高的汽状混合物，而是从管线1提供的加氢粗产物液流具有高的乙醇/水之比）在管线5处得到水/乙醇之比高的汽状混合物。因此，每吨四氢呋喃产品观测到的塔再沸器41热载提高的原因为，在管线1中进料混合物的水含量大致与其四氢呋喃浓度成比例时，乙醇含量基本保持恒定。这意味着随着管线1进料混合物中四氢呋喃浓度的下降，便使得在管线5塔顶产物中要得到高的水/乙醇比变得更加困难。这些因素就造成塔再沸器41有较高的比热负荷。

与图1工厂相比，图2的工厂具有很多共同的特点，因此，使用了同样的参考数来标明两张图中相同的部件。

从图2可以看出，管线1中的进料混合物直接喂入第一蒸馏塔

4。图2 的工厂与图1 的工厂的主要差别是来自塔13管线51的塔顶产物没有被冷凝，而是在通过压力排出阀52之后与来自蒸馏塔4 塔顶管线5 的蒸汽合并。

图2 工厂中的典型流速归纳在下表2 中

表 2

管 线 号	1	5	8	12	25	43	51
流速 (公斤/小时)							
水	71	543	543	55	-	71	55
乙醇	3293	205	205	21	-	3293	21
正丁醇	17	-	-	-	-	17	-
THF	311	9803	9492	956	311	0	645
GBL	443	-	-	-	-	443	-
DES	626	-	-	-	-	626	-
BDO	2794	-	-	-	-	2794	-
“粘稠物”	70	-	-	-	-	70	-
总流率	7625	10551	10240	1032	311	7514	721

注: THF=四氢呋喃 DES=琥珀酸二乙酯

GBL=γ-丁内酯 BDO=1, 4-丁二醇

在图2.的工厂中，塔4和塔13用的操作温度和操作压力基本上与图1工厂所用的相同。对于表2所示的流速来说，第一蒸馏塔4的塔再沸器41的设计热容为6.4 GBtu/hr(0.45 G Cal/sec)。第二蒸馏塔13的塔再沸器19的设计热容则为0.6 GBtu/hr(0.04 G Cal/sec)。

因此，可以容易地看出，对图工厂来说，第二蒸馏塔13的塔再沸器19的设计热容(0.6 GBtu/hr(0.04 G Cal/sec))略低于图1的设计热容(1.0 GBtu/hr(0.07 G Cal/sec))。但是，对图2工厂来说，第一蒸馏塔的塔再沸器41的设计热容(即6.4 GBtu/hr(0.45 G Cal/sec))则远低于图1工厂的相应值(12.0 GBtu/hr(0.84 G Cal/sec))。因此，要每小时得到相同体积的四氢呋喃，输入到图2工厂的总体热量约为输入到图1工厂的热量的一半。

本发明基于这一认识，即来自第二蒸馏塔13塔顶的汽相组成与来自第一蒸馏塔4管线5的塔顶产物具有相同的所要求的高水/乙醇比率。因此，认识到，如果将来自第二蒸馏塔13塔顶的循环料流喂入第一蒸馏塔4的塔顶，而不是返送到高乙醇浓度的塔4区，例如与管线1中高乙醇含量的加氢粗产物合并，则第一蒸馏塔4的塔再沸器41的负荷可以随四氢呋喃的产率大大下降，从而大大节省了操作费用。还注意到，将来第二蒸馏塔13的塔顶产物通过压力排出阀52后直接作为蒸汽再循环到来自第一蒸馏塔4的蒸汽回收系统，可节省其它投资成本。另外，业已知道，由于图1所示的工厂，它的来自第二蒸馏塔塔顶产物中的乙醇和水的含量受处蒸馏管线12进料流中乙醇和水的数量所决定，以及由于四氢呋喃/水共沸混合

物比四氢呋喃/乙醇共沸混合物的沸点要低，所以图1所示的工厂它的蒸馏塔13的上部，在精馏阶段发生了乙醇/水的比率朝塔13的塔底方向增加，从而使生产纯的四氢呋喃更为困难。但是在图2的工厂中，由于可以省去图1的蒸馏塔13的顶半部且不需要补偿系统（如装置30, 31和32）可将塔13制得远小于图1工厂的塔。第二蒸馏塔13尺寸的减小体现了显著节省投资成本。通过在图2工厂的管线51中使用比图1工厂的管线2更高的循环比，提供了进入第二蒸馏塔13所需的液体流率。

与图1的工厂相比，图2的工厂具有以下优点：

1. 第一蒸馏塔4的塔再沸器41的蒸汽载荷减少约50%。

2. 第一蒸馏塔4、它的冷凝器6和15及其再沸器41的截面尺寸减少约50%，随之减少了塔4的热载荷，从而相应地节省了投资成本。

3. 与图1工厂的相应的第二蒸馏塔13相比，第二蒸馏塔13的高度降低约50%。

4. 由于管线51中循环料流呈汽相形式，所以图2的工厂不需要图1工厂的辅助设备，如设备30, 31和32，以及

5. 由于减少了第二蒸馏塔的尺寸和负荷，容易保持管线25中产品四氢呋喃的质量，乙醇不易达到塔13的较低高度，且管线25中的四氢呋喃很少有被乙醇污染的危险。

甲醇，水和四氢呋喃还以类似于水-乙醇-四氢呋喃三元体系特性的方式彼此间形成一系列二元共沸物。如果管线1中的进料混合物是由马来酸二甲酯加氢得到的反应混合物，则用图2的工厂得

到了与上述类似的良好结果。在这种情况下，两塔可以采用类似的操作工艺，包括相应较低的塔顶温度正如进料混合物为马来酸二乙酯加氢得到的加氢产品混合物情形，马来酸二甲酯加氢工厂制得的产品混合物也能因所用的操作条件，如随催化剂的老化而随时间变化。

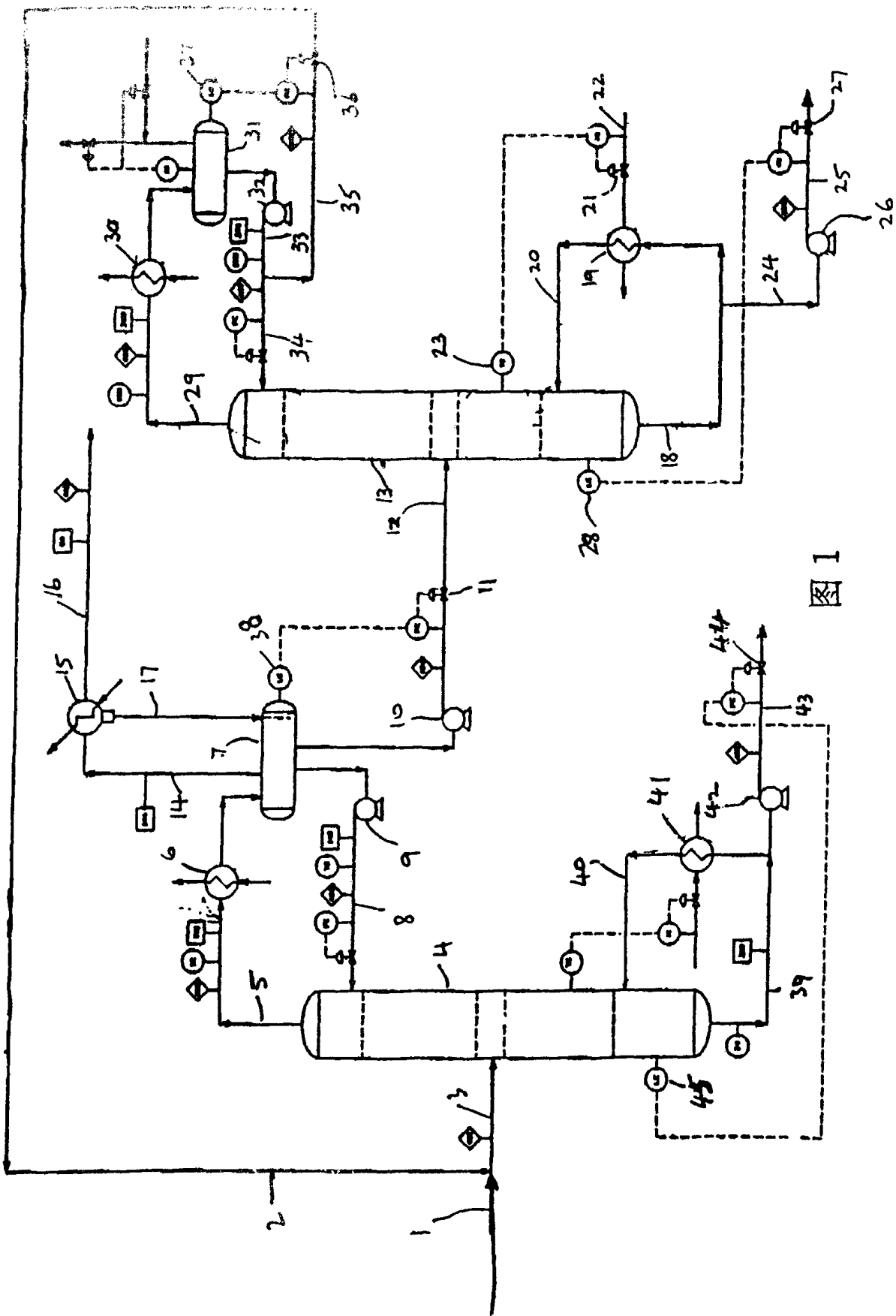


图 1

2/2

