(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118696022 A
(43)申请公布日 2024.09.24

(21)申请号 202380021722.2

(22)申请日 2023.03.08

(30)优先权数据
2203264.3 2022.03.09 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2023/050543 2023.03.08

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/170409 EN 2023.09.14

(71)申请人 庄信万丰戴维科技有限公司
地址 英国伦敦

(72)发明人 H·A·克拉克斯顿 保罗·戈登 G·里德

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
专利代理师 钟善宝 臧建明

(51)Int.Cl.
C07C 29/149(2006.01)
C07C 29/88(2006.01)
C07C 31/20(2006.01)

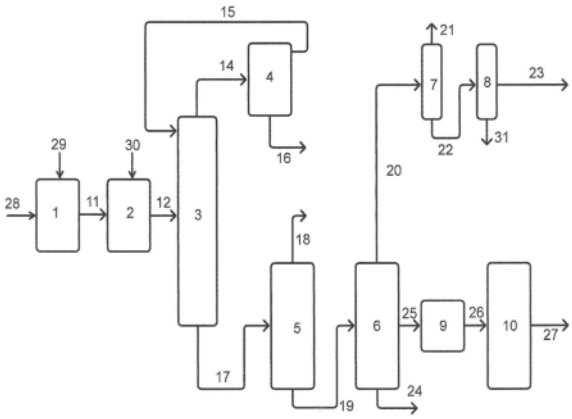
权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

用于生产精制的1,4-丁二醇流的方法

(57)摘要

公开了用于生产精制的1,4-丁二醇流的方法。该方法包括在一个或多个混合的气/液相反应阶段中使琥珀酸二烷基酯氢解以形成包含1,4-丁二醇、γ-丁内酯、四氢呋喃和链烷醇的粗1,4-丁二醇流,并且将该粗1,4-丁二醇流送至精制方法,其中从该1,4-丁二醇中除去该γ-丁内酯、四氢呋喃和链烷醇中的至少一些,并且从该精制方法回收具有比该粗1,4-丁二醇流高的浓度的1,4-丁二醇的精制的1,4-丁二醇流。该精制方法包括抛光区段,在该抛光区段中使包含1,4-丁二醇和2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的中间流通过催化床以降低该中间流的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃含量。



CN 118696022 A

1.一种用于生产精制的1,4-丁二醇流的方法,所述方法包括在一个或多个混合的气/液相反应阶段中使琥珀酸二烷基酯氢解以形成包含1,4-丁二醇、γ-丁内酯、四氢呋喃和链烷醇的粗1,4-丁二醇流,并且将所述粗1,4-丁二醇流送至精制方法,其中从所述1,4-丁二醇中除去所述γ-丁内酯、四氢呋喃和链烷醇中的至少一些,并且从所述精制方法回收具有比所述粗1,4-丁二醇流高的浓度的1,4-丁二醇的精制的1,4-丁二醇流,其中所述精制方法包括抛光区段,在所述抛光区段中使包含1,4-丁二醇和2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的中间流通过催化床以降低所述中间流的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃含量。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述中间流还包含链烷醇或水,并且其中所述中间流在所述催化床上与氢接触。

3.根据权利要求2所述的方法,其中所述催化床中的氢压力为20巴至60巴。

4.根据权利要求2或权利要求3所述的方法,其中所述中间流还包含酸。

5.根据权利要求4所述的方法,其中所述酸在所述精制方法中由γ-丁内酯形成。

6.根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述琥珀酸二烷基酯通过马来酸二烷基酯的氢化来生产。

7.根据权利要求6所述的方法,其中所述氢化在一个或多个单独的混合的气/液相反应阶段中进行。

8.根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述催化床中的温度为40℃至160℃。

9.根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述催化床包含催化剂,所述催化剂包含活性金属,优选地包含镍、铜、钯、铂、铑和钌中的至少一种。

10.根据权利要求9所述的方法,其中所述催化剂包含载体,优选地包含氧化铝、二氧化硅、氧化锆、锌、铬、碳或它们的混合物。

11.根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述抛光区段朝向所述精制方法的下游端定位,以便除去在所述精制方法中形成的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃。

12.根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述精制方法包括至少一个真空蒸馏塔,并且所述抛光区段位于所述至少一个真空蒸馏塔的下游。

13.根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述抛光区段包括将包含1,4-丁二醇和2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的进料流与水混合以形成中间流,并且将所述中间流与包含氢的流一起送至包括所述催化床的抛光反应器。

14.根据权利要求13所述的方法,其中将与所述中间流相比具有降低的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃含量的抛光反应器流出物流从所述抛光反应器中取出;并且其中优选地在水汽提塔中从所述抛光反应器流出物流中除去水,以获得具有比所述进料流低的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃含量的抛光的1,4-丁二醇流。

15.根据权利要求13或14所述的方法,其中所述进料流中的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃浓度是所述粗1,4-丁二醇流中的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃浓度的至少1.5倍。

16.一种用于生产精制的1,4-丁二醇流的方法,所述方法包括将琥珀酸二烷基酯氢解以形成包含1,4-丁二醇、γ-丁内酯、四氢呋喃、链烷醇和小于0.15重量%的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的粗1,4-丁二醇流,并且将所述粗1,4-丁二醇流送至精制方法,其中从所述1,4-丁二醇中除去所述γ-丁内酯、四氢呋喃和链烷醇中的至少一些,并且从所述精制方法回收具有比所述粗1,4-丁二醇流高的浓度的1,4-丁二醇的精制的1,4-丁二醇流,其中所

述精制方法包括抛光区段,在所述抛光区段中使包含1,4-丁二醇和2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的中间流通过催化床以降低所述中间流的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃含量。

17.根据权利要求16所述的方法,其中所述中间流中的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃浓度为所述粗1,4-丁二醇流中的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃浓度的至少1.5倍。

用于生产精制的1,4-丁二醇流的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于生产精制的1,4-丁二醇流的方法。特别地,但不排他地,本发明涉及在一个或多个混合的气/液相反应阶段中在琥珀酸二烷基酯的氢解之后用于生产精制的1,4-丁二醇流的方法。

背景技术

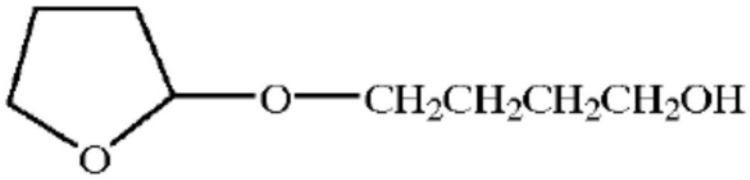
[0002] 丁烷-1,4-二醇在塑料生产中用作单体,诸如聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)和聚已二酸对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)。它还用作用于制备γ-丁内酯和重要溶剂四氢呋喃的中间体。

[0003] 丁烷-1,4-二醇的一条途径涉及乙炔与甲醛通过Reppe反应进行反应以生成丁炔-1,4-二醇,该丁炔-1,4-二醇然后被氢化以生产丁烷-1,4-二醇。

[0004] 用于生产丁烷-1,4-二醇的另一种方法使用马来酸酐作为起始材料。马来酸酐用链烷醇(通常是C_1至C_4链烷醇,诸如甲醇或乙醇)进行酯化,以生成相应的马来酸二烷基酯,然后使该马来酸二烷基酯经受氢化为琥珀酸二烷基酯并氢解以生成丁烷-1,4-二醇和链烷醇,其可以被再循环以生产另外的马来酸二烷基酯。例如在US4795824和WO90/08127中描述了用于由马来酸酐生产马来酸二烷基酯的方法和设备。在US4584419、US4751334和WO88/00937中进一步讨论了将马来酸二烷基酯气相氢化以生成丁烷-1,4-二醇。

[0005] 在琥珀酸二烷基酯诸如琥珀酸二甲酯或琥珀酸二乙酯的氢解中,还可能产生大量有价值的副产物γ-丁内酯和四氢呋喃。由于对于这些副产物存在现成的市场,因此它们与丁烷-1,4-二醇的共同生产不是不利的。此外,氢解产物混合物通常将含有微量相应的琥珀酸二烷基酯、正丁醇、相应的烷氧基琥珀酸二烷基酯(例如乙氧基琥珀酸二乙酯)和水。

[0006] 另一种次要副产物已经被确认为环状缩醛,即下式的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃:

[0007] 

[0008] 环状缩醛副产物,即2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃是麻烦的,因为其沸点非常接近于丁烷-1,4-二醇的沸点,并且因为它与丁烷-1,4-二醇形成共沸物。因此,使用常规蒸馏技术生产基本上不含该环状缩醛的丁烷-1,4-二醇产物是困难的(如果不是不可能的话)。因此,在现有技术中通过这种氢解途径生产的丁烷-1,4-二醇通常据称含有约0.15重量%至约0.20重量%的环状缩醛,其中其他杂质总共占不超过约0.02重量%。在丁烷-1,4-二醇中存在甚至微量的环状缩醛2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃也是不利的,因为它是一种颜色形成材料并且因此引起丁烷-1,4-二醇中的颜色形成。

[0009] WO9736846A1、WO2006037957A1和WO2013034881A1描述了用于纯化丁烷-1,4-二醇的方法。

[0010] WO9736846A1提出,环状缩醛2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃可以通过丁烷-1,4-二醇与4-羟基丁醛的反应形成,该4-羟基丁醛是氢解反应序列中的潜在中间体;或者可以通过丁烷-1,4-二醇本身的脱氢形成。WO9736846A1则描述了用于纯化含有微量环状缩醛2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的基本上无水的丁烷-1,4-二醇进料的方法,该方法包括在氢化催化剂的存在下在氢化区中氢化丁烷-1,4-二醇进料,以及从氢化区回收具有降低含量的2-(4'-羟基丁氧基)四氢呋喃的丁烷-1,4-二醇产物,其特征在于氢化在基于丁烷-1,4-二醇进料的重量为约0.5重量%直至约5重量%的水的存在下进行。在此类方法中,水的添加量可以对应于约20:1至约500:1的水:2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃摩尔比。

[0011] WO2006037957A1提出,环状缩醛2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃可以通过1,4-丁二醇与2-羟基四氢呋喃的反应形成,该2-羟基四氢呋喃是氢解反应序列中的潜在中间体;和/或它可以通过1,4-丁二醇脱氢成羟基丁醛并将其环化成更稳定的2-羟基四氢呋喃而形成。WO2006037957A1则描述了用于纯化包含1,4-丁二醇和微量2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃和/或其前体的粗液体进料流的方法,其中该方法包括使粗进料在氢气的存在下在反应区中在氢化条件下在液相中通过非均相耐液性铜催化剂,并且回收纯化的1,4-丁二醇流,该1,4-丁二醇流具有比粗液体进料流低的量的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃。

[0012] WO2013034881A1确定了在现有方法中形成4-羟基丁基(4-羟基丁酸酯)的问题。4-羟基丁基(4-羟基丁酸酯)的形成是平衡反应,其中4-羟基丁基(4-羟基丁酸酯)在一定条件下可以还原成1,4-丁二醇和γ-丁内酯。WO2013034881A1确定,在现有技术的蒸馏布置中,这些重质组分在常规或分隔壁塔的底部分馏,并且在塔再沸器和贮槽的高温和高停留时间区域中,组分诸如4-羟基丁基(4-羟基丁酸酯)反应以重新形成包括γ-丁内酯的较轻质组分。这引起常规蒸馏布置的问题,因为轻质组分(诸如γ-丁内酯),其是在例如贮槽中反应的结果,不能从具有常规侧馏分布置的系统的塔顶馏出物中除去。这是因为由重质组分在塔贮槽中的反应产生的轻质组分沿着塔向上行进并且用轻质组分污染产物侧馏分并且由此限制可以在侧馏分处除去的产物的纯度。WO2013034881A1还确定,在酯(诸如在US4584419、US4751334和WO88/00937中描述的那些)的氢化中,3-(4-羟基丁氧基)-四氢呋喃作为杂质形成,并且应当理解,这不同于以上讨论的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃。WO2013034881公开了在贮槽中形成的附加的γ-丁内酯的存在将使其更难以在最终1,4-丁二醇蒸馏塔中除去3-(4-羟基丁氧基)-四氢呋喃,并且因此进一步限制可通过常规分离方法获得的1,4-丁二醇的纯度。WO2013034881A1则公开了一种用于纯化包含1,4-丁二醇的流的方法,该方法包括以下步骤:

[0013] (a)将包含1,4-丁二醇、以及γ-丁内酯、2-(4-羟基丁氧基)-四氢呋喃、

[0014] 4-羟基丁基(4-羟基丁酸酯)和3-(4-羟基丁氧基)-四氢呋喃中的一种或多种的粗产物流供应到第一蒸馏塔;

[0015] (b)除去包含1,4-丁二醇和轻质组分的侧馏分,所述轻质组分包括由第一蒸馏塔中的反应产生的那些轻质组分中的至少一些轻质组分;

[0016] (c)将该流送至氢化区;

[0017] (d)使来自步骤(c)的流在氢化催化剂的存在下在氢化区中经受氢化,并且从氢化区回收具有降低含量的2-(4-羟基丁氧基)-四氢呋喃并且任选地另外包括由γ-丁内酯的反应形成的(4-羟基丁基)-4-羟基丁酸酯的1,4-丁二醇产物流;

[0018] (e)将来自步骤(d)的1,4-丁二醇产物流送至第二蒸馏塔,该第二蒸馏塔被操作使得(4-羟基丁基)-4-羟基丁酸酯作为塔底物流被除去并且1,4-丁二醇流作为塔顶馏出物被除去;以及

[0019] (f)将在(e)中除去的塔顶馏出物流送至第三蒸馏塔并回收纯化的1,4-丁二醇流。

[0020] 现有技术诸如WO2006037957A1公开了在至少一种C_4化合物中2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃及其前体的量可以使用峰值缩醛测试来测量。峰值缩醛测试被公开为涉及在120℃下从1,4-丁二醇粗氢化产物中除去轻质物,然后在160℃下进一步加热持续三个小时。使用Isomantle加热器、圆底烧瓶、冷凝器和收集罐进行的加热在氮气覆盖下在大气压下进行。该程序允许缩醛前体的反应,并且因此在现有技术中公开为如果粗氢化产物经受通过标准蒸馏系统的纯化,则报告产物1,4-丁二醇流中可能的最大缩醛含量。然后通过气相色谱法来分析残余物。

[0021] WO9736846A1提出,通过US4584419、US4751334或WO88/00937的氢解途径生产的丁烷-1,4-二醇通常包含约0.15重量%至约0.20重量%的环状缩醛。

[0022] WO2006037957A1包含相同的公开内容,但是公开了对0.429重量%和更高的粗氢化流的峰值缩醛测试,其中在根据该发明的流的处理之后降低至约0.2重量%。

[0023] WO2013034881A1没有提及2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃水平。

[0024] 以Conser SpA的名义的WO2013076747A1公开了一种用于通过马来酸二烷基酯的催化氢化来生产1,4-丁二醇和四氢呋喃的方法。该方法主要包括以下步骤:

[0025] a)在反应的第一阶段中,在合适的催化剂上氢化马来酸二烷基酯的流,以生产琥珀酸二烷基酯;

[0026] b)在反应的第二阶段中通过使用不同的合适催化剂进一步氢化琥珀酸二烷基酯,用于主要生产1,4-丁二醇以及作为副产物的γ-丁内酯和四氢呋喃。

[0027] 在反应的两个阶段中,如氢气/有机物进料比、压力和温度的条件使得反应器保持在混合的液/气相中。

[0028] WO2013076747A1还公开了,在令人惊讶地比预期更有利的程度上,使用上述WO2013076747A1反应在混合相中并且在两个步骤中产生的测试表明,与在气相中的其他类似方法相比,副产物环状缩醛2-(羟基丁氧基)-四氢呋喃(WO2013076747A1指出,其代表一种特别不期望的杂质,因为它的沸点非常接近于BDO的沸点)的形成显著减少。应当注意,WO2013076747A1所提及的2-(羟基丁氧基)-四氢呋喃是与在其他现有技术和该文献的其余部分中称为2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃相同的环状缩醛。WO2013076747A1指出,与US2007/0260073(对应于WO2006037957A1)相比,这种副产物环状缩醛形成的减少代表了WO2013076747A1发明的另外的且不可忽略的优点。WO2013076747A1指出,US2007/0260073教导了缩醛的还原可以通过在液相中与氢气流接触并且在与WO2013076747A1发明中描述的相同类型的催化剂的存在下,在另一个氢解反应器中通常以气相产生的丁二醇来实现。WO2013076747A1指出,WO2013076747A1的发明在缩醛污染方面仅通过在混合的液-气相中操作氢解反应就达到了仍然更好的结果,而不需要任何附加的在液相中的纯化步骤。换句话说,WO2013076747A1声称,WO2013076747A1中公开的混合的液气相氢解意味着不需要如US2007/0230073中的抛光氢化,因为在混合的液气相氢解中减少了副产物环状缩醛的形成。

[0029] 然而,本申请人已经令人惊讶地发现,即使当在通过琥珀酸二烷基酯的氢解产生的粗1,4-丁二醇流中存在低水平的环状缩醛2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃时,在精制以除去链烷醇和有价值的副产物诸如γ-丁内酯和四氢呋喃之后,在纯化的1,4-丁二醇中仍然存在不可接受地高的水平。

[0030] 本发明的优选实施方案试图克服现有技术的上述缺点中的一个或多个缺点。特别地,本发明的优选的实施方案寻求提供生产具有低水平的环状缩醛2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的精制的1,4-丁二醇的改进的方法。

发明内容

[0031] 根据本发明的第一方面,提供了一种用于生产精制的1,4-丁二醇流的方法,该方法包括在一个或多个混合的气/液相反应阶段中使琥珀酸二烷基酯氢解以形成包含1,4-丁二醇、γ-丁内酯、四氢呋喃和链烷醇的粗1,4-丁二醇流,并且将该粗1,4-丁二醇流送至精制方法,其中从1,4-丁二醇中除去γ-丁内酯、四氢呋喃和链烷醇中的至少一些,并且从精制方法中回收具有比粗1,4-丁二醇流高的浓度的1,4-丁二醇的精制的1,4-丁二醇流,其中该精制方法包括抛光区段,在该抛光区段中使包含1,4-丁二醇和2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的中间流通过催化床以降低中间流的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃含量。

[0032] 其中本发明可能有利的特定方法是涉及混合相氢解(例如如WO2013076747A1中公开的混合相氢解)的方法。由于氢解产物中的低2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃水平,此类混合相氢解方法在现有技术中被认为是有益的。然而,申请人已经发现,在1,4-丁二醇的精制期间可以产生另外的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃,并且因此本发明的方法是对混合相氢解方法的有价值的补充。

[0033] 琥珀酸二烷基酯可以通过马来酸二烷基酯的氢化来生产。优选地,将马来酸二烷基酯氢化为琥珀酸二烷基酯在氢解上游的一个或多个单独的反应阶段中进行。优选地,不同的催化剂用于将马来酸二烷基酯氢化为琥珀酸二烷基酯并且将琥珀酸二烷基酯氢解以生产粗1,4-丁二醇流。优选地,反应阶段是混合的气/液相反应阶段。即,反应阶段中的条件使得保持混合的液/气相。这可以例如通过控制一个或多个条件诸如氢气与有机进料的进料比、压力和温度来实现。然而,在一些实施方案中,将马来酸二烷基酯氢化为琥珀酸二烷基酯可以在与琥珀酸二烷基酯的氢解相同的一个或多个反应阶段中进行。在此类实施方案中,可以将马来酸二烷基酯进料至一个或多个反应阶段,其中马来酸二烷基酯经历氢化为琥珀酸二烷基酯,然后琥珀酸二烷基酯通常与副产物γ-丁内酯和四氢呋喃一起在相同的反应区中经历氢解以形成1,4-丁二醇。琥珀酸二烷基酯因此可以被视为反应阶段中的中间体。优选地,反应阶段是混合的气/液相反应阶段。即,反应阶段中的条件使得保持混合的液/气相。这可以例如通过控制一个或多个条件诸如氢气与有机进料的进料比、压力和温度来实现。

[0034] 例如,马来酸二烷基酯到1,4-丁二醇的混合相氢化和氢解可以包括第一反应阶段和第二反应阶段,在第一反应阶段中马来酸二烷基酯在催化剂上被氢化以生产琥珀酸二烷基酯,在第二反应阶段中琥珀酸二烷基酯通常与副产物γ-丁内酯和四氢呋喃一起进一步氢化成1,4-丁二醇。优选地,第二反应阶段在与第一反应阶段不同的催化剂上进行,尽管在一些实施方案中催化剂可以是相同的。例如,第一反应阶段中的催化剂可以包含钯,其例如

负载在包含碳或氧化铝的载体上。例如,第二反应阶段中的催化剂可以包含铜,诸如铜-铬铁矿催化剂或铜-氧化锌催化剂。在每个反应阶段中,条件使得保持混合的液/气相。这可以通过控制一个或多个条件诸如氢气与有机进料的进料比、压力和温度来实现。优选地,第一反应阶段在第一反应器中进行并且第二反应阶段在第二反应器中进行,尽管在一些实施方案中,两个阶段可以在例如具有两个或更多个区的单个反应器中进行。

[0035] 通常将氢源(通常为氢气)添加到发生氢解的反应阶段中。

[0036] 优选地,抛光区段中的催化床包含含有活性金属的催化剂。活性金属可以包括铂族金属。活性金属可以包括镍或铜。优选地,活性金属包括镍、铜、钯、铂、铑和钌中的至少一种。优选地,催化剂包含载体。优选地,载体包括氧化铝、二氧化硅、氧化锆、锌、铬、碳或它们的混合物,诸如二氧化硅/氧化铝或氧化锆/氧化铝。在一些情况下,可以将二氧化硅添加到载体中,这可以改善载体的水热稳定性。

[0037] 优选地,中间流在催化床上与氢接触。氢可以例如作为氢气流引入。

[0038] 优选地,催化床中的氢压力为20巴至60巴,更优选地30巴至50巴,最优选地约40巴。优选地,催化床中的温度为40℃至160℃,更优选地80℃至120℃。优选地,中间流还包含水或链烷醇,最优选地水,并且中间流在催化床上与氢接触。优选地,水或链烷醇的量为中间流的0重量%至30重量%,更优选地1重量%至30重量%,还更优选地5重量%至30重量%,甚至更优选地5重量%至20重量%,并且最优选地10重量%至20重量%。

[0039] 因此,有利地,2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃经历水解,然后氢化。水是最优选的,因为2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃然后有利地经历水解,然后氢化以每摩尔的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃回收2摩尔的1,4-丁二醇。水然后可以通过蒸馏除去并且被再循环。

[0040] 优选地,抛光区段包括滴流床;即,催化床是滴流床,并且更优选地包括多个催化床的反应器,在每个催化床之间具有流量分配器。

[0041] 优选地,中间流包含酸。酸可以直接添加到中间流中。然而,优选地,通过向中间流中添加成酸物质,或者最优选地通过不从中间流中除去或不完全除去成酸物质来添加酸。优选地,成酸物质是γ-丁内酯。例如,虽然精制方法可将粗1,4-丁二醇流中的γ-丁内酯作为γ-丁内酯产物分离,但一部分γ-丁内酯可保持未分离并且包含在中间流中。酸可以有利地促进缩醛2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃水解成半缩醛,该半缩醛然后可以比缩醛本身更快地经历氢化。酸的存在因此可以除去作为限速步骤的水解并且改善总体反应速率。由γ-丁内酯形成酸可能是有利的,因为随后不需要单独的酸流来将酸添加到该方法中。

[0042] 优选地,抛光区段朝向精制方法的下游端定位。这样,抛光区段优选地除去在氢解中形成的或在氢解中形成的前体中的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃,以及在精制方法中以其他方式形成的任何2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃。2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃可以例如由于空气进入精制方法,特别是进入精制方法中的真空塔,或通过1,4-丁二醇的脱氢而形成,该1,4-丁二醇可以在来自琥珀酸二烷基酯的氢解的细粒的存在下被催化。

[0043] 优选地,精制方法包括至少一个真空蒸馏塔,并且抛光区段位于至少一个真空蒸馏塔的下游。

[0044] 在一个实施方案中,抛光区段可以是精制方法中的最后一个单元。此类实施方案在抛光区段被改装到不包括抛光区段的现有精制方法的情况下可以是有利的。

[0045] 在一个实施方案中,可以将粗1,4-丁二醇流送至粗塔,该粗塔优选地被操作使得

四氢呋喃在塔顶馏出物流中取出并且γ-丁内酯和1,4-丁二醇在塔底物流中取出。优选地将塔顶馏出物流送至一个或多个THF塔,从该一个或多个THF塔中回收纯化的四氢呋喃,优选地将四氢呋喃和链烷醇再循环至粗塔。优选地,将塔底物流送入轻质物塔,在轻质物塔中优选地在塔顶馏出物流中除去链烷醇,其中γ-丁内酯和1,4-丁二醇优选地在被送至重质物塔的另外的塔底物流中取出。在重质物塔中,γ-丁内酯和琥珀酸二甲酯优选地从塔顶取出,其中1,4-丁二醇优选地作为1,4-丁二醇侧馏分取出,并且重质物优选地作为重质物塔底物流除去。轻质物塔和重质物塔中的一者或两者优选地为真空蒸馏塔。γ-丁内酯优选地经由DMS再循环塔和γ-丁内酯重质物塔纯化,该DMS再循环塔将用于再循环的琥珀酸二甲酯与γ-丁内酯分离,在γ-丁内酯重质物塔中优选地除去剩余的重质组分以形成精制的γ-丁内酯流,其通常作为侧馏分从γ-丁内酯重质物塔取出。优选地将1,4-丁二醇侧馏分送至抛光区段用于除去2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃。从抛光区段回收的抛光的1,4-丁二醇流优选地送至BDO产物塔,从BDO产物塔中取出精制的1,4-丁二醇,优选地作为侧馏分取出。在一些实施方案中,可以将侧馏分送至侧汽提塔以生产精制的1,4-丁二醇。

[0046] 优选地,抛光区段包括在将中间流与包含氢的流一起送至抛光反应器之前将水或在一些实施方案中链烷醇添加到中间流中。将与中间流相比具有降低的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃含量的抛光反应器流出物流从抛光反应器取出。水优选地从抛光反应器流出物流中除去,优选地在水汽提塔中除去,并且优选地被再循环。在除去水之后,获得抛光的1,4-丁二醇流,其具有比中间流低的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃含量。

[0047] 在抛光区段的一个实施方案中,优选地将中间流进料到进料鼓,在该进料鼓中将它与水混合。中间流优选地从进料鼓被进料到抛光反应器中,该抛光反应器优选地包括滴流催化床,并且更优选地包括在每个催化床之间具有流量分配器的多个催化床。还优选地将包含氢源(优选地氢气)的流进料到抛光反应器。中间流和包含氢气的流优选地都在抛光反应器的顶部或在抛光反应器的顶部附近进料。例如,可以将两种流进料到抛光反应器的顶部空间或抛光反应器中的最上催化剂床上方。将具有降低含量的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的抛光反应器流出物流从抛光反应器中取出。抛光反应器流出物流优选地在反应器的底部或在反应器的底部附近取出,例如从抛光反应器中最下面的催化剂床下面取出。抛光反应器流出物流优选地被送至分离鼓,优选地在通过过滤器之后被送至分离鼓。优选地将液体流从分离鼓进料到水汽提塔,从水汽提塔中,优选地从水汽提塔的底部取出抛光的1,4-丁二醇流。来自水汽提塔的塔顶馏出物流优选地包含水,水优选地被冷凝并被再循环至进料鼓。

[0048] 进料到抛光区段的中间流中的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃浓度是来自琥珀酸二烷基酯的氢解的粗1,4-丁二醇流中的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃浓度的至少1.5倍,优选地至少两倍。因此,虽然粗1,4-丁二醇流中的缩醛水平可能似乎是可接受的,但是在精制方法中产生的附加的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃可能提高缩醛水平,使得在没有本发明的抛光区段的情况下,精制的1,4-丁二醇流将具有太高的缩醛水平。因此,本发明可以在预期不需要在琥珀酸二烷基酯的氢解的下游除去缩醛的方法中提供显著的优点。

[0049] 优选地,精制的1,4-丁二醇流包含小于0.15重量%、更优选地小于0.1重量%、更优选地小于0.8重量%、更优选地小于0.6重量%并且更优选地小于0.4重量%的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃。

[0050] 琥珀酸二烷基酯优选地包含C_1-C_6烷基基团,并且更优选地C_1-C_4烷基基团。特别优选的是琥珀酸二甲酯和琥珀酸二乙酯,并且更优选地琥珀酸二甲酯。马来酸二烷基酯优选地包含C_1-C_6烷基基团,并且更优选地C_1-C_4烷基基团。特别优选的是马来酸二甲酯和马来酸二乙酯,并且更优选地马来酸二甲酯。

[0051] 虽然本发明对于混合相氢解方法可能是特别有利的,现有技术保持不需要抛光区段,但是本发明同样可以应用于似乎在粗1,4-丁二醇流中生产低水平的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的其他氢解方法。本发明人已经认识到2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃不仅作为氢解的副产物产生,或者作为为氢解的副产物形成的前体的结果产生,而且还由在精制方法中发生的额外反应形成。因此,即使离开氢解的粗1,4-丁二醇流中的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃水平似乎已经可接受地低,根据本发明的抛光区段仍有利于处理在精制方法中形成的新的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃。因此,根据本发明的第二方面,提供了一种用于生产精制的1,4-丁二醇流的方法,该方法包括将琥珀酸二烷基酯氢解以形成包含1,4-丁二醇、γ-丁内酯、四氢呋喃、链烷醇和小于0.15重量%的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的粗1,4-丁二醇流,并且将该粗1,4-丁二醇流送至精制方法,其中从1,4-丁二醇中除去γ-丁内酯、四氢呋喃和链烷醇中的至少一些,并且从精制方法中回收具有比粗1,4-丁二醇流高的浓度的1,4-丁二醇的精制的1,4-丁二醇流,其中所述精制方法包括抛光区段,在该抛光区段中使包含1,4-丁二醇和2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的中间流通过催化床以降低中间流的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃含量。

[0052] 优选地,粗1,4-丁二醇流包含小于0.1重量%、并且更优选小于0.75重量%的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃。粗1,4-丁二醇流可以包含小于0.7重量%、或小于0.6重量%、或小于0.5重量%、或小于0.4重量%、或小于0.3重量%、或小于0.2重量%的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃。从其表面上看,此类低水平表明最终产物中的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃水平不存在问题,但是本发明人已经认识到在精制方法中可以形成新的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃,并且包括根据本发明的抛光区段的精制方法因此仍然可以是有利的。

[0053] 中间流中的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃浓度可以是来自琥珀酸二烷基酯的氢解的粗1,4-丁二醇流中的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃浓度的至少1.5倍,优选地至少两倍。例如,中间流可以包含至少0.2重量%、更优选地至少0.25重量%、并且还更优选地至少0.3重量%的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃。

[0054] 优选地,中间流在催化床上与氢接触。氢可以例如作为氢气流引入。

[0055] 优选地,催化床中的氢压力为20巴至60巴,更优选地30巴至50巴,最优选地约40巴。优选地,催化床中的温度为40℃至160℃,更优选地80℃至120℃。

[0056] 优选地,中间流还包含水或链烷醇,最优选地水,并且中间流在催化床上与氢接触。优选地,水或链烷醇的量为中间流的0重量%至30重量%,更优选地1重量%至30重量%,还更优选地5重量%至30重量%,甚至更优选地5重量%至20重量%,并且最优选地10重量%至20重量%。

[0057] 优选地,中间流包含酸。酸可以直接添加到中间流中。然而,优选地,通过向中间流中添加成酸物质,或者最优选地通过不从中间流中除去或不完全除去成酸物质来添加酸。优选地,成酸物质是γ-丁内酯。例如,虽然精制方法可将粗1,4-丁二醇流中的γ-丁内酯作为γ-丁内酯产物分离,但一部分γ-丁内酯可保持未分离并且包含在中间流中。

[0058] 优选地,抛光区段朝向精制方法的下游端定位。这样,抛光区段优选地除去在氢解中形成的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃以及在精制方法中形成的任何2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃。2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃可以在精制方法中由在氢解中形成的前体形成,但另外的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃也可以在精制方法中形成,例如由于空气进入精制方法中,特别是进入精制方法中的真空塔,或通过1,4-丁二醇的脱氢形成,该1,4-丁二醇可以在来自琥珀酸二烷基酯的氢解的细粒的存在下被催化。至少一些此类另外的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃有利地在抛光区段中除去。

[0059] 优选地,精制方法包括至少一个真空蒸馏塔,并且抛光区段位于至少一个真空蒸馏塔的下游。

[0060] 2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的量使用上述峰值缩醛测试来测量。峰值缩醛测试涉及在120℃下从待测量的流中除去轻质物,并且然后在160℃下进一步加热持续三个小时。可以使用isomantle加热器、圆底烧瓶、冷凝器和收集罐进行的加热在氮气覆盖下在大气压下进行。然后通过气相色谱法来分析残余物以确定2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃含量。该程序允许2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的前体在流中反应。在工业1,4-丁二醇设备中,当回收精制的1,4-丁二醇流时,前体将反应以形成2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃,并且因此峰值缩醛测试测量最终1,4-丁二醇产物中预期的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的量,其可归因于已经存在于所测量的流中的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃或前体。因此,在现有技术中,如果使粗氢解产物经受通过标准蒸馏系统的纯化,则该测试有时被建议代表最终产物1,4-丁二醇流中可能的最大2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃含量。然而,如上所述,本发明人已经认识到,在精制方法期间,例如由于空气进入或催化剂细粒,形成新的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃,并且甚至当峰值缩醛测试报道粗1,4-丁二醇流中的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃水平似乎是可接受的时,除非采用本发明,否则最终产物可能含有不可接受的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃水平。

[0061] 本发明的第二方面的方法可以另外地或可替代地包括例如相对于本发明的第一方面的上述任何特征。

[0062] 应当理解,相对于本发明的一个方面描述的特征可同样适用于本发明的另一个方面。例如,相对于本发明的第一方面描述的特征同样可以适用于本发明的第二方面,并且反之亦然。一些特征可能不适用于本发明的特定方面,并且可能被排除在本发明的特定方面之外。

附图说明

[0063] 现在将参考附图以举例而非任何限制性的方式描述本发明的实施方案,其中:

[0064] 图1是包括本发明的实施方案的方法的示意图;

[0065] 图2是适用于图1的方法的抛光区段的图示;并且

[0066] 图3是实验1、实验2、实验3的图表。

具体实施方式

[0067] 在图1中,将马来酸二烷基酯的进料供应到第一反应器1,还向第一反应器中供应氢29。在第一反应器1中将至少一些马来酸二烷基酯氢化为琥珀酸二烷基酯。将包含琥珀酸

二烷基酯的流11从第一反应器1中取出并进料到第二反应器2,还向第二反应器中供应另外的氢30。在第二反应器2中,至少一些琥珀酸二烷基酯通过氢解被转化成1,4-丁二醇。在该实施方案中,反应器1和反应器2两者均在混合的气/液相中操作,但在其他实施方案中,它们可以在气相中或在液相中操作。在其他实施方案中,可以仅存在一个反应器。在此类实施方案中,到一个反应器的进料可以包含例如由琥珀酸生产的琥珀酸二烷基酯,或者它可以包含例如由马来酸酐生产的马来酸二烷基酯。如果它包含马来酸二烷基酯,则在一个反应器中的反应将包括马来酸二烷基酯氢化为琥珀酸二烷基酯和随后琥珀酸二烷基酯氢解为1,4-丁二醇。在其他实施方案中,氢可以仅进料到第一反应器1,或者进料到第二反应器2的氢可以是从第一反应器1回收的至少部分氢。从第二反应器2回收包含1,4-丁二醇、γ-丁内酯、四氢呋喃和链烷醇的粗1,4-丁二醇流12,并且将其送至精制方法。将粗1,4-丁二醇流12进料到粗塔3,该粗塔被操作使得四氢呋喃在塔顶馏出物流14中取出并且γ-丁内酯和1,4-丁二醇在塔底物流17中取出。将塔顶馏出物流14送至通常包括一个或多个塔的THF分离单元4,从中回收纯化的四氢呋喃16,其中四氢呋喃和链烷醇再循环15至粗塔3。将塔底物流17送至轻质物塔5,在该轻质物塔中在塔顶链烷醇流18中除去链烷醇,其中γ-丁内酯和1,4-丁二醇在送至重质物塔6的另外的塔底物流19中取出。在重质物塔6中,γ-丁内酯和琥珀酸二甲酯在粗γ-丁内酯流20中从塔顶取出,其中1,4-丁二醇作为1,4-丁二醇侧馏分25取出,并且重质物作为重质物塔底物流24除去。在该实施方案中,轻质物塔5和重质物塔6是真空蒸馏塔。粗γ-丁内酯流20中的γ-丁内酯经由DMS再循环塔7和γ-丁内酯重质物塔8纯化,该DMS再循环塔将琥珀酸二甲酯分离成DMS再循环21,在该γ-丁内酯重质物塔中剩余的重质组分作为除去的重质物流31被除去。从γ-丁内酯重质物塔8中取出精制的γ-丁内酯流23作为侧馏分。1,4-丁二醇侧馏分25作为进料流被送至抛光区段9,在该抛光区段中包含1,4-丁二醇和2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的中间流通过催化床用于除去2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃。合适的抛光区段9的示例实施方案在下文和图2中描述。从抛光区段9回收的抛光的1,4-丁二醇流26被送至BDO产物塔10,精制的1,4-丁二醇流27作为侧馏分从该BDO产物塔取出。在一些实施方案中,可以将侧馏分送至侧汽提塔以生产精制的1,4-丁二醇。可替代地,在一些实施方案中,在BDO产物塔10之前可以存在1,4-丁二醇预塔。精制的1,4-丁二醇流27具有比粗1,4-丁二醇流12高的浓度的1,4-丁二醇。1,4-丁二醇侧馏分25具有比粗1,4-丁二醇流12高的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃含量,因为2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃在粗塔3、轻质物塔5和重质物塔6中的一者或多者中形成。抛光区段9有利地将2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃含量降低回到可接受的水平,使得精制的1,4-丁二醇流27具有的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃浓度低于1,4-丁二醇侧馏分25中的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃浓度,并且满足1,4-丁二醇的期望的下游用途的规格。在图1的实施方案中,抛光区段9在BDO产物塔10之前。然而,抛光区段9可以在精制方法中的其他点,并且可以例如在BDO产物塔10的下游。在将抛光区段9改装到设备上的情况下,此类布置可以是特别有利的。

[0068] 适用于以上相对于图1所述的方法中的抛光区段9的实施方案在图2中例示。应当理解,抛光区段9的其他布置也是可能的。在图2中,将包含1,4-丁二醇和2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的1,4-丁二醇侧馏分25作为进料流进料到抛光区段9。在抛光区段9中,将1,4-丁二醇侧馏分25进料到进料鼓40,在该进料鼓中将它与水流45混合。来自进料鼓40的中间流46被进料到包括多个催化剂床的抛光反应器41,在每个床之间具有流量分配器。包含

氢气的氢进料流53也被进料到抛光反应器41。来自进料鼓40的中间流46和氢进料流53均在抛光反应器41中最上催化剂床上方靠近抛光反应器41的顶部进料。具有降低含量的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的抛光反应器流出物流47在抛光反应器41的底部附近、在抛光反应器41中的最低催化剂床下面被取出。抛光反应器流出物流42通过过滤器42以形成过滤的抛光反应器流出物流48,该过滤的抛光反应器流出物流被送至分离鼓43。将液体流49从分离鼓43进料到水汽提塔44,从该水汽提塔的底部取出抛光的1,4-丁二醇流26。抛光的1,4-丁二醇流26具有比1,4-丁二醇侧馏分25低的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃含量。来自水汽提塔44的塔顶水流50被冷凝并再循环52至进料鼓40,其中净化液51被再循环至精制方法中的上游点。

[0069] 实验

[0070] 实验1

[0071] 向500ml反应容器中装入400g的粗氢化产物。将反应容器在氮气的惰性气氛下加热至120℃,并通过蒸馏除去轻质组分。然后将该单元修改成以回流模式操作,以确保不会发生进一步的损失,并且将温度升高至160℃,此时随时间获取样品并通过GC分析缩醛含量。

[0072] 可见该体系的最大2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃水平为1800ppm。该实验的图解总结可见于图3中。

[0073] 实验2

[0074] 重复实验1,不同之处在于使用空气代替氮气。结果表明,在测试的最初45分钟内,2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的形成速率与使用氮气时的形成速率一致。然而,如由第一个实验所示出的,当初始缩醛前体被消耗时,随着测试进行,空气的存在导致缩醛的显著增加。与实验1相比,该实验的总结可见于图3中。

[0075] 实验3

[0076] 重复实验1,不同之处在于向反应器中添加约10重量%的粉末状氢化催化剂。样品随时间的分析表明,高水平的催化剂细粒促进2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的形成。与实验1相比,该实验的总结可见于图3中。

[0077] 该实验证明了在1,4-丁二醇产物的精制期间2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃水平可能增加的两种机制。因此,即使似乎具有可接受地低水平的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的粗1,4-丁二醇流(包括当在峰值缩醛测试中测量时)也可令人惊讶地导致在精制的1,4-丁二醇流中过量的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃。本发明通过包括抛光区段来减轻该问题,在该抛光区段中使包含1,4-丁二醇和2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的中间流通过催化床以降低2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃含量。当粗1,4-丁二醇流似乎具有可接受地低水平的2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃时,包括此类抛光区段是违反直觉的,尤其是因为添加额外的明显不必要的设备可能增加资金和操作成本。然而,申请人已经认识到,如实验1至实验3所证明的,2-(4'-羟基丁氧基)-四氢呋喃的水平可以在精制期间增加,并且因此包括本发明的抛光区段可以是有利的。例如,当与确保零不想要的空气或细粒流入精制方法所需的措施的成本相比时,抛光区段的成本可能是有利的。

[0078] 本领域的技术人员应当理解,以上实施方案仅以举例的方式而非以任何限制性的方式进行描述,并且在不脱离所附权利要求所限定的本发明范围的前提下,可以进行更改

和修改。例如,在精制方法中不同的分离顺序或不同数量的塔是可能的,并且精制方法中抛光区段的位置可以改变。

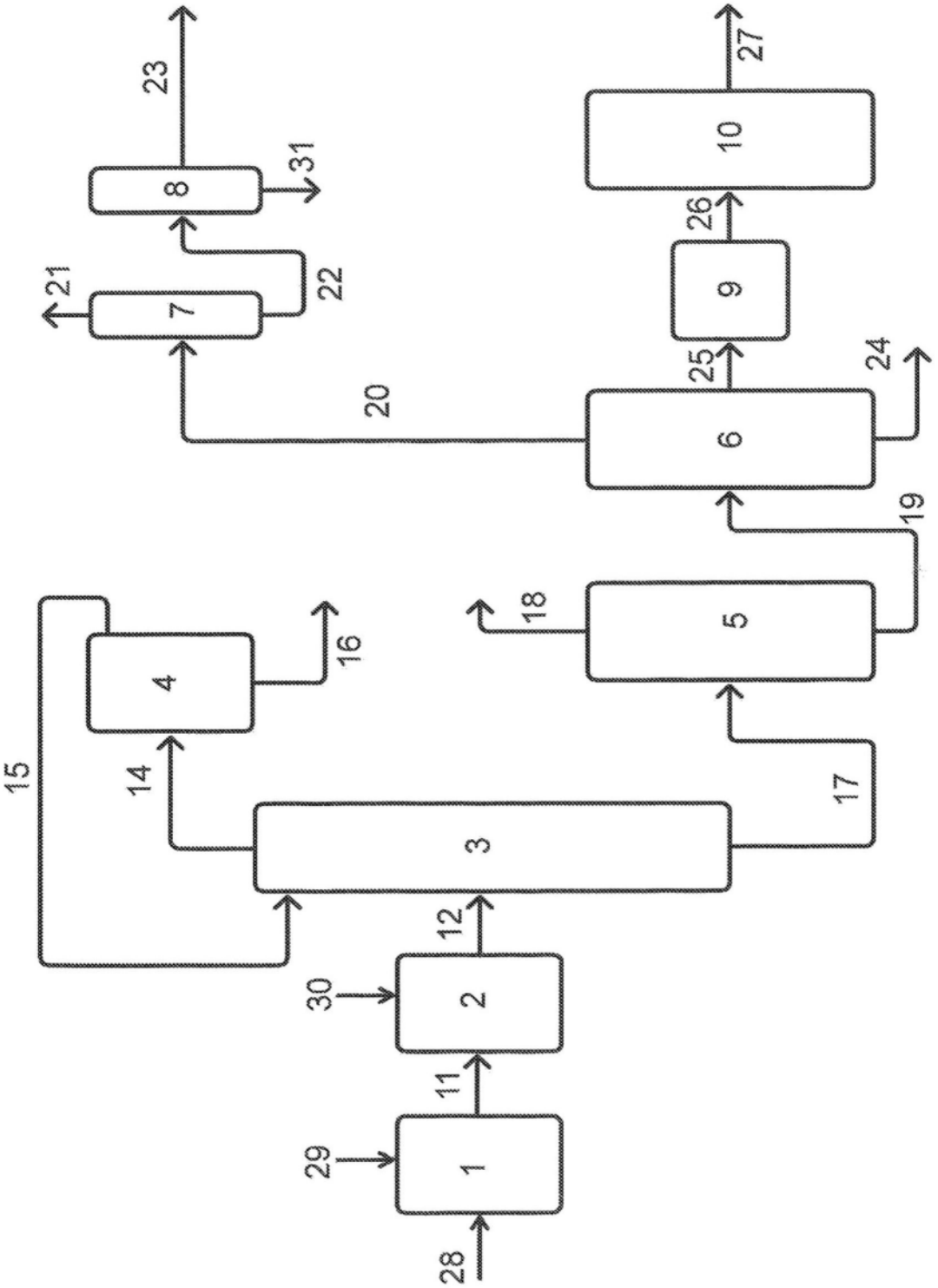

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31

图1

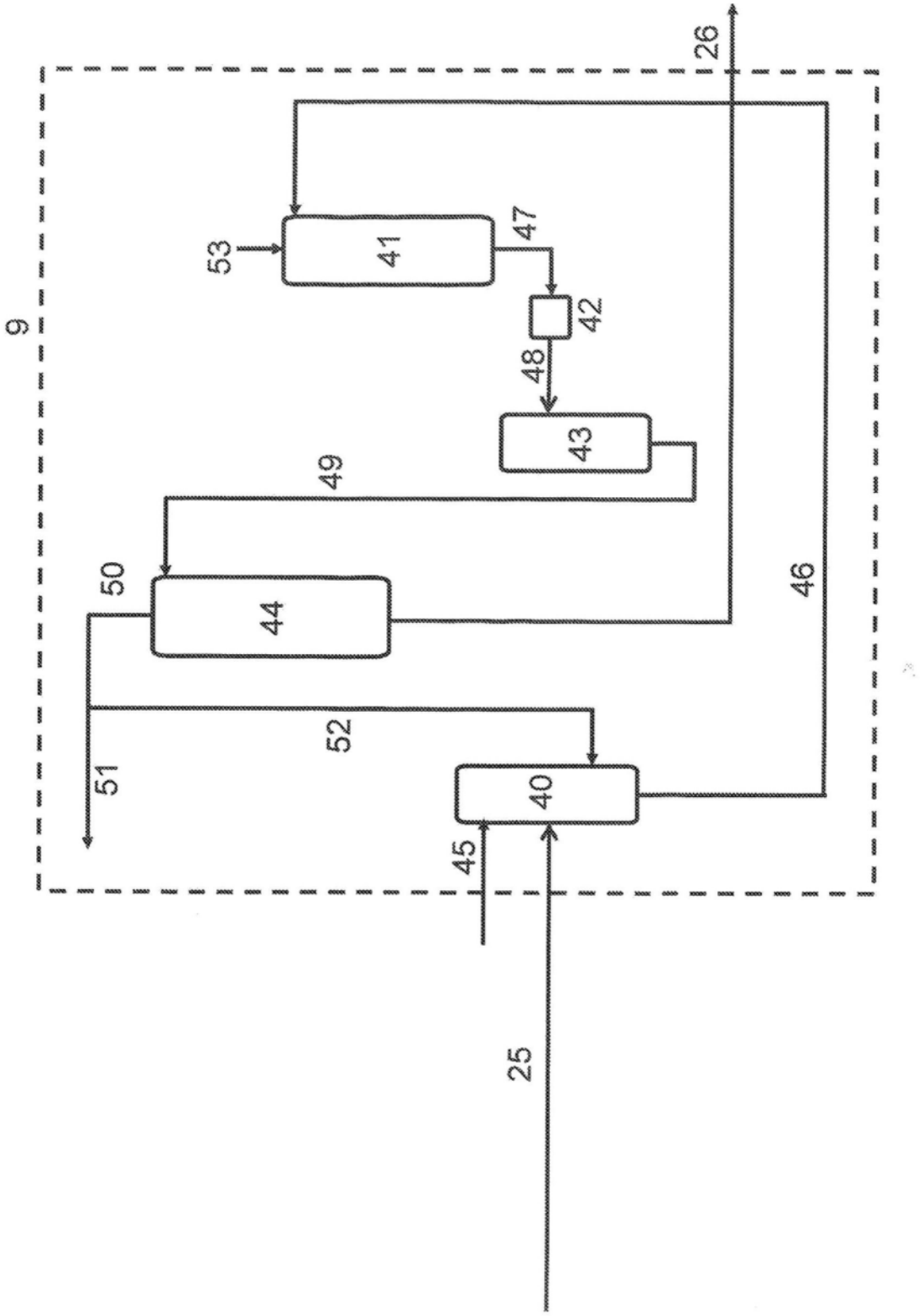


图2

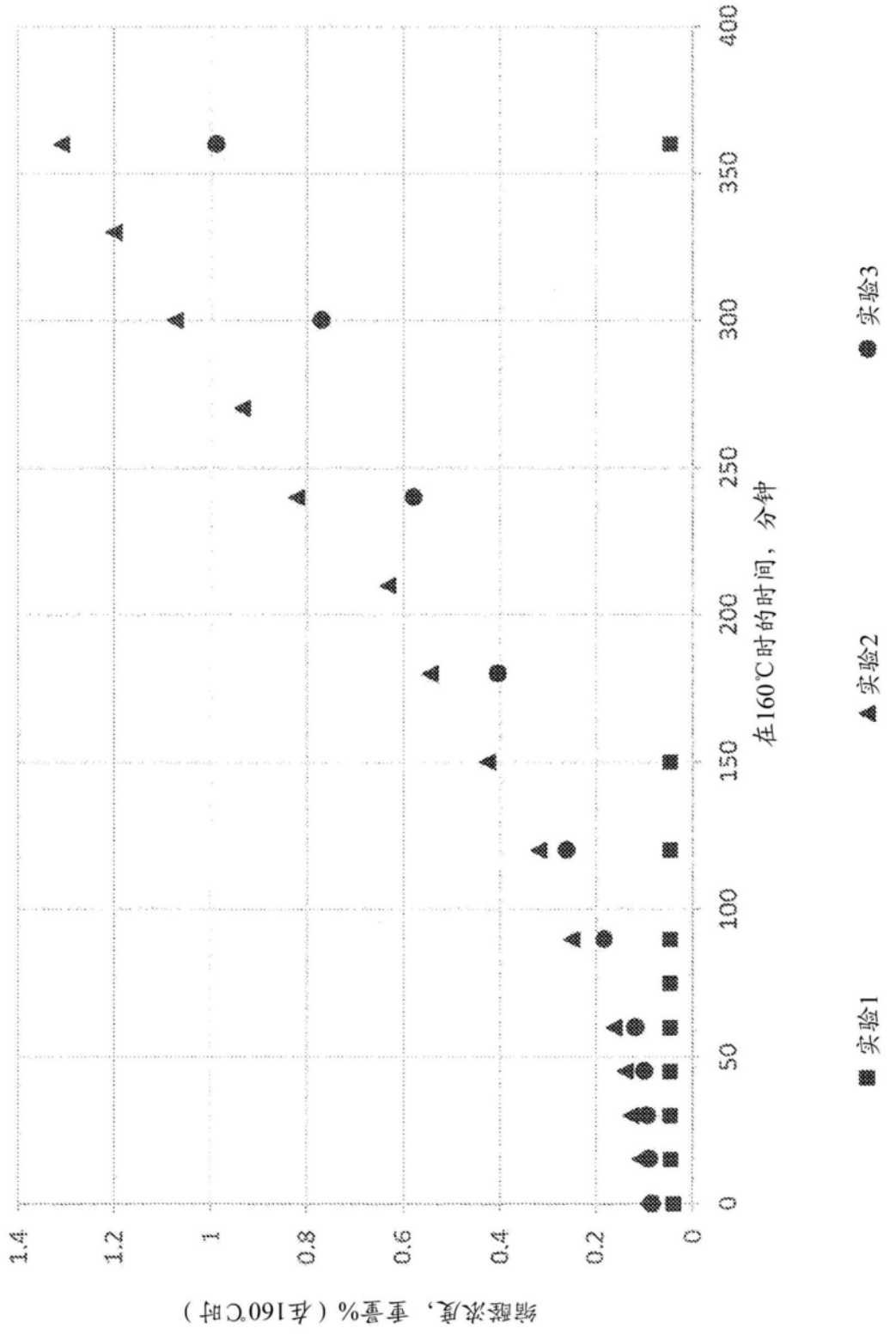

缩醛浓度，重量%（在160℃时）
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
0
50
100
150
200
250
300
350
400
在160℃时的时间，分钟
实验1
实验2
实验3

图3