

顺酐加氢方法及包括其的丁二酸生产方法

技术领域

本发明涉及一种顺酐加氢生产丁二酸酐方法。本发明还涉及一种包括这种方法的
5 生产丁二酸的方法。本发明还涉及一种液相加氢反应系统和包括这种系统的生产丁二酸的系统。

背景技术

丁二酸 ($C_4H_6O_4$) 为无色或白色、无嗅而具有酸味的固体，可与碱反应，也可以
10 发生酯化和还原等反应，受热脱水生成丁二酸酐，可发生亲核取代反应，羟基被卤原子、胺基化合物、酰基等取代，是一种重要的精细化工产品和有机合成中间体。丁二酸及其衍生物是有用的平台化学品，被广泛应用于聚合物、燃料添加剂、油墨、化妆品的制造，并且用作食品和药品中的添加剂。丁二酸是生产聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 的重要单体，随着可降解塑料 PBS 树脂在全球范围内的兴起，丁二酸的生产受到越来越广泛的关注，市场潜力巨大，发展前景广阔。
15

丁二酸的生产方法主要有微生物发酵法、电化学合成法及顺酐催化加氢法。微生物发酵法制备丁二酸工艺繁琐，废水排放量大，生产分离成本高。电化学合成法制备丁二酸的转化率不高，耗电量大，电解槽维修困难，电极腐蚀严重，污水排放大，不利于大规模生产。催化加氢法是使顺丁烯二酸酐或顺丁烯二酸在催化剂作用下发生加
20 氢反应，生成丁二酸酐，经水解得到丁二酸。该方法生产丁二酸具有转化率高、产品纯度高、无明显副反应、环境友好等优点，是目前工业上应用最广泛的丁二酸合成方法。

丁二酸酐是一种重要的有机合成中间体和精细化工原料，可发生水解、醇解、酯化、卤化、酰化等反应，被广泛应用于医药、农药、食品、石化、建筑材料、合成树脂和染料等领域。目前，世界范围内生产丁二酸酐的厂商较少，产量不大，而丁二酸酐用途又十分广泛，从而导致世界范围内丁二酸酐供不应求。中国生产丁二酸酐的企业规模不大，产量较少，远远不能满足国内丁二酸酐的需求，特别是高纯度的丁二酸酐几乎全部依赖进口。
25

按原料来源，制备丁二酸酐的方法主要有顺酐加氢法、丁二酸脱水法、乙炔羰化法等。目前工业化生产方式主要为顺酐加氢法和丁二酸脱水法。
30

丁二酸脱水法需要首先获得丁二酸原料，再在一定条件下脱水，是生产丁二酸酐最早的方法。由于丁二酸的来源渠道较少，主要依靠顺酐催化加氢或者电解生产，生产成本高。从合成路线来看，丁二酸脱水制备丁二酸酐是丁二酸酐水解的逆反应，而丁二酸酐很容易水解生成丁二酸，因而该方法无论是从工艺路线合理性还是经济性方面都不具有发展前景。

目前，世界上多数丁二酸酐生产均采用顺酐加氢法，顺酐在有机溶剂中直接加氢制得丁二酸酐，工艺转化率、产率高，无明显副反应，产品纯度好。但由于顺酐加氢制丁二酸酐为强放热反应（ $\Delta H = -128 \text{ kJ/mol}$ ），反应绝热温升大，容易引发有机物在催化剂表面聚合结焦，降低催化剂活性。同时，由于反应热的累积，容易造成催化剂床层温度急剧升高，发生飞温现象。因此，如何采取有效手段降低反应放热问题是顺酐加氢工艺的重点和难点。

CN103570650A 公开了一种顺酐加氢连续生产丁二酸酐联产丁二酸的工艺，采用两级加氢反应器，在一级加氢反应器出口，物料换热后，部分反应液进入二级加氢反应器，其余反应液与原料顺酐溶液混合后，重新进入一级加氢反应器装置。虽然采用此种方法可以达到一定的反应热移除效果，但是，由于一级反应器出口物料仍然含有一定量的顺酐，此物料再次循环至一级反应器入口，使得进入一级反应器的顺酐量下降并不明显，一级反应器内反应放热量下降不明显，该反应器的反应热移除压力大。

CN107253938A 公开了一种顺酐直接加氢制备高纯度丁二酸酐的生产工艺，顺酐直接加氢采用固定床加氢，氢气循环使用，只需补入少量氢气，氢气与顺酐的摩尔比为 800-1000，氢气通过四段冷氢加入，使顺酐从顶部下降的过程中能够充分反应，减少生成丁内酯等其他重组分，使顺酐能够完全参与反应，反应产物主要组分为丁二酸酐、顺酐、丁内酯。采用该方法可以达到一定的反应热移除效果，但是由于循环氢气量比较大，致使循环氢气压缩机能耗比较大，同时进入反应器的氢气量大，相应的反应器体积需要增大，导致投资增高，能耗变大。

因此，亟待开发一种顺酐加氢反应方法，以有效移除反应放出的热量，同时解决目前氢酐比太大、投资大、能耗高等问题。

顺酐（全称顺丁烯二酸酐）的生产方法按原料路线主要包括苯氧化法和正丁烷氧化法。随着顺酐生产大规模集约化的发展，顺酐后处理越来越倾向于采用溶剂吸收解吸的技术工艺，典型的溶剂吸收解吸工艺有亨斯曼工艺、Conser 工艺以及 ALMA 工艺，前两者采用邻苯二甲酸二丁酯(DBP)作溶剂，后者采用六氢邻苯二甲酸二异丁酯

(DIBP)作溶剂。无论何种工艺，经过吸收解吸后的粗顺酐，还需要经过多次精馏提纯，才可得到精顺酐产品，并且多个分离塔均是减压操作，设备投资大，工艺复杂，流程长。

而且，生产顺酐所用的吸收溶剂与顺酐加氢反应溶剂是不同的溶剂，使得现有生产顺酐过程无法与顺酐加氢反应过程匹配，是两个独立过程。在生产顺酐过程和生产丁二酸酐过程中，因使用不同的溶剂导致两次溶剂的解吸、提纯与循环，以及两次产品的分离精制，需采用两套独立的溶剂分离回收和产品分离精制系统。因此，现有工艺路线存在流程长、投资大、能耗高、原辅料损耗大、操作费用高等问题。对于有碳四资源或者苯资源的企业来说，从丁烷或者苯为原料生产丁二酸，亟待需要对工艺进行优化改进。

因此，仍需要一种反应热有效移除、氢气与顺酐的摩尔比降低的顺酐加氢生产丁二酸酐方法和系统，以及联合顺酐加氢生产丁二酸酐方法和系统的丁二酸生产方法和系统。此外，仍需要顺酐分离操作得到简化和改进的丁二酸生产方法和系统，其还能够将生产顺酐过程和顺酐加氢生产丁二酸酐过程有效整合以实现丁二酸的连续生产。

15

发明内容

为解决现有技术中，加氢反应方法和系统例如顺酐加氢制丁二酸酐反应放热较大、不易移热、氢气与顺酐的摩尔比较高、生产工艺投资大、能耗高等诸多问题，本发明的目的是提供一种顺酐加氢生产丁二酸酐方法和系统，该方法和系统具有反应热容易移出，低的氢气与顺酐的摩尔比，同时投资省，能耗低的特点，并能够实现期望的顺酐转化率和丁二酸酐选择性。

本发明的另一目的是提供包括所述顺酐加氢生产丁二酸酐方法和系统的丁二酸生产方法和系统，其可以实现反应热容易移出、氢气与顺酐摩尔比低等上述效果，并获得期望品质的丁二酸。

本发明的又一目的是提供一种由丁烷/苯为原料的全流程生产丁二酸的方法和系统，该方法和系统对顺酐分离操作过程进行简化和改进，能够实现生产顺酐所用吸收溶剂与顺酐加氢反应溶剂相同且彼此适用，获得期望品质的丁二酸，具有流程简单、节省投资、适用性强，易于控制等特点。该方法和系统实现了顺酐分离过程和顺酐加氢过程的联合使用。

本发明的目的是通过以下的一个或多个方面实现的。

30

在第一方面，本发明提供了一种顺酐加氢生产丁二酸酐的方法，该方法包括以下步骤：

(1) 顺酐溶液和氢气原料分别地从一段加氢反应器上部液相进料口和顶部气相进料口进入一段加氢反应器进行一段加氢反应，得到一段加氢产物；

5 (2) 一段加氢产物进入二段加氢反应器进行二段加氢反应，得到二段加氢产物；
任选地，在进入二段加氢反应器之前，将一段加氢产物进行一段气液分离得到一段气相和一段液相，然后将一段气相和一段液相分别地从二段加氢反应器顶部气相进料口和上部液相进料口进料；和

(3) 二段加氢产物进行二段气液分离得到二段气相和二段液相，一部分二段液相返回步骤(1)以与顺酐溶液混合用于一段加氢反应，任选地将二段气相部分或全部作为循环氢气使用。

在第二方面，本发明提供了一种包括根据本发明的顺酐加氢方法的生产丁二酸的方法。

在第三方面，本发明提供了一种液相加氢反应系统，该系统包括：一段加氢反应器，所述一段加氢反应器包括顶部气相进料口、上部液相进料口和底部出料口；

依次串联连接在所述一段加氢反应器底部出料口的一段加氢产物冷却器以及一段气液分离器；

二段加氢反应器，所述二段加氢反应器与所述一段气液分离器串联连通，所述二段加氢反应器包括顶部气相进料口和上部液相进料口以及底部出料口；

20 二段气液分离器，所述二段气液分离器与所述二段加氢反应器底部出料口串联连通；

液相原料供给管线，所述液相原料供给管线与所述一段加氢反应器的上部液相进料口和所述二段加氢反应器的上部液相进料口均连通。

在第四方面，本发明提供了包括根据本发明的液相加氢反应系统作为顺酐加氢反应单元的丁烷和/或苯生产丁二酸的系统。

在第五方面，本发明提供了根据本发明的液相加氢反应系统在丁二酸生产系统中的用途。

本发明的技术方案至少具有如下益处：

采用本发明方法，改进了顺酐加氢撤热方式，可有效对顺酐加氢产生的热量进行移除，降低体系氢酐比，减少投资，并获得了期望的顺酐转化率和丁二酸酐选择性；

顺酐溶液中的顺酐浓度可以不用太低，降低了溶剂使用量，使得后续溶剂回收能耗降低；本发明在一段加氢反应后，经降温气液分离后，气相全部进入二段反应器，有利于有效移除二段加氢反应产生的反应热；本发明反应操作条件温和，反应器能够在 40℃ 操作，大大降低了反应苛刻度，反应床层温升低，有利于提高催化剂选择性和延长催化剂寿命；

将顺酐溶液分为数股例如两股或三股物料，分别与不同物料混合后进入各个如两个或三个加氢反应器，在同样处理量的情况下，使得进入一段反应器的顺酐量下降，可以有效控制反应放出的热量，操作灵活，易于控制；

本发明的顺酐分离单元较传统工艺流程简单，节省设备投资；顺酐分离单元所用溶剂与顺酐加氢所用溶剂相同，并且可为本方法自产副产品，且溶剂循环使用，不用外购溶剂，投资省，工艺独立，实用性强；顺酐分离单元可以不采用真空操作，既节省了设备投资，又有利于节省能耗；顺酐分离单元依据后续顺酐加氢反应所需要的溶液浓度或溶剂，随时调整吸收剂等操作条件即可满足，在工业上实现了全流程可控操作；顺酐分离系统有效脱除了易引发副反应的物质有利于丁二酸酐的生产；

本发明的丁二酸酐分离单元操作方便，易于控制；

本发明的丁二酸生产方法具有流程简单、节省投资、适用性强、易于控制等特点，实现了顺酐分离过程、顺酐加氢过程和丁二酸酐分离过程的联合使用，获得了期望的丁二酸总收率和品质。

附图说明

图 1 是根据本发明的一种实施方案的顺酐加氢方法的示意图。

图 2 是根据本发明的另一种实施方案的顺酐加氢方法的示意图。

图 3 是根据本发明的又一种实施方案的顺酐加氢方法的示意图。

图 4 是根据本发明的一种实施方案的由丁烷/苯生产丁二酸的方法的示意图。

图 5 是根据本发明的另一种实施方案的由丁烷/苯生产丁二酸的方法的示意图。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到

一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

下面结合具体附图及实施例对本发明进行具体的描述，有必要在此指出的是以下实施例只用于对本发明的进一步说明，不能理解为对本发明保护范围的限制，本领域技术人员根据本发明内容对本发明做出的一些非本质的改进和调整仍属本发明的保护范围。

顺酐加氢方法

本发明提供了一种顺酐加氢生产丁二酸酐的方法，包括以下步骤：

(1) 顺酐溶液和氢气原料分别地从一段加氢反应器上部液相进料口和顶部气相进料口进入一段加氢反应器进行一段加氢反应，得到一段加氢产物；

10 (2) 一段加氢产物进入二段加氢反应器进行二段加氢反应，得到二段加氢产物；
任选地，在进入二段加氢反应器之前，将一段加氢产物进行一段气液分离得到一段气相和一段液相，然后将一段气相和一段液相分别地从二段加氢反应器顶部气相进料口和上部液相进料口进料；和

(3) 二段加氢产物进行二段气液分离得到二段气相和二段液相，一部分二段液
15 相返回步骤(1)以与顺酐溶液混合用于一段加氢反应，任选地将二段气相部分或全部作为循环氢气使用。

本发明对顺酐溶液的组成等无特殊要求，根据本发明的优选实施方案，在步骤(1)中，顺酐溶液为顺酐和溶剂的混合物，溶剂种类可以为常用溶剂，例如溶剂为醋酐、 γ -丁内酯、二氧六环、四氢呋喃、芳烃、乙酸乙酯、四碳二元酸酯、乙醇、异丙醇、
20 己烷、环己烷、环氧丙烷、酮和醚中的一种或多种。

通常，原料溶液中顺酐浓度增大可以提高反应器产能，但会容易在催化剂表面的加氢位点形成极高温造成催化剂活性组分烧结或有机物聚合结焦。采用本发明的方法，由于一部分二段液相（基本不含顺酐）返回步骤(1)起到稀释顺酐溶液的作用，降低了热量产生，来料顺酐溶液中的顺酐浓度可以不用太低，这降低了溶剂使用量，
25 使得后续溶剂回收能耗降低。根据本发明的优选实施方案，顺酐溶液的顺酐浓度为1-90重量%，优选为5-40重量%，更优选为10-40重量%。

现有技术中采用氢气来移除反应热，然而高的氢气与顺酐之比（即氢酐比）带来的大量氢气会导致丁二酸酐深度加氢生成 γ -丁内酯等副产物，而且会大大提高氢气压缩机能耗。本发明中通过将部分二段液相循环至一段加氢反应器，有效降低了反应热，
30 从而实现了氢酐比的大幅降低。根据本发明的优选实施方案，总氢气量与顺酐溶液中

总顺酐的摩尔比为 5-100, 优选 5-60, 更优选 10-40, 例如 15-35 或 20-30。在本文中, 低的氢酐比可以用于表明反应热的有效移除。

本发明中, 氢气原料可以为新鲜氢气也可以为循环氢气。根据本发明的优选实施方案, 步骤 (1) 的氢气原料为步骤 (3) 的循环氢气与补充氢气的混合氢气, 从而可以
5 可以有效移除反应热且能够提高催化效率。

根据本发明的优选实施方案, 步骤 (1) 中, 一段加氢反应器的操作条件无特殊要求, 可以为常规的操作条件, 例如包括: 温度为 30-100℃, 优选为 40-80℃, 例如为 40℃、41℃、42℃、43℃、44℃、45℃、46℃、47℃、48℃、49℃、50℃等, 依次类推, 各个反应温度均适用于本发明; 和/或反应压力为 0.1-10MPa, 优选为 0.5-5MPa;
10 和/或空速为 0.5-8h⁻¹, 优选为 0.5-5h⁻¹, 例如 1、2、3、4h⁻¹。

根据本发明, 在步骤 (1) 中, 原料顺酐溶液与来自步骤 (3) 的二段加氢反应的一部分液相物料混合后, 从一段加氢反应器液相进料口进入一段加氢反应器与氢气接触进行加氢反应。

在步骤 (1) 中, 可将顺酐溶液分为数股如两股或三股物料, 然后可以分别与不同物料混合后进入各个如两个或三个加氢反应器, 使得进入反应器的顺酐量下降, 使得每一个反应器内的放热量降低, 操作灵活, 易于控制。在一个实施方案中, 可将顺酐溶液至少分为两股物料, 其中第一股物料可与步骤 (3) 中循环的一部分二段液相混合后进入一段加氢反应器进行一段加氢反应, 第二股物料进入二段加氢反应器进行二段加氢反应。例如, 第二股物料可与一段加氢产物或者一段液相 (在进行一段气液
15 分离的情况下) 混合后用于二段加氢反应。
20

根据本发明的一种优选的实施方式, 第一股物料和第二股物料相对于原料顺酐溶液计各自为 5-95 重量%; 更优选地, 第一股物料为 20-60 重量%, 例如 20-50 重量%, 第二股物料为 40-80 重量%, 例如 50-80 重量%。由此, 能够降低每一个反应器的放热量, 对移除热量非常有利, 且提高反应效率。

根据本发明的优选实施方案, 在步骤 (2) 中, 二段加氢反应器的操作条件无特殊要求, 可以为常规的操作条件, 例如包括: 温度为 30-100℃, 优选为 40-80℃, 例如为 40℃、41℃、42℃、43℃、44℃、45℃、46℃、47℃、48℃、49℃、50℃等, 依次类推, 各个反应温度均适用于本发明; 和/或压力为 0.1-10MPa, 优选为 0.5-5MPa; 和/或空速为 0.5-8h⁻¹, 优选为 0.5-5h⁻¹, 例如 1、2、3、4h⁻¹。
25

本发明主要在于工艺设计, 对加氢催化剂例如一段加氢反应器和二段加氢反应器
30

中装填的催化剂不限定，可以采用任意顺酐加氢催化剂，比如中国专利申请 CN114433100(A)、CN114433127(A)中描述的催化剂。

根据本发明的优选实施方案，气相和液相进入一段加氢反应器和二段加氢反应器时，任选地经过分布装置，再与催化剂接触。

- 5 本发明在一段反应器之后，根据需要可设置气液分离，气相和液相分别进入加氢反应器，并优选通过分布装置，使得进入反应器的物料接触更充分，气液固接触好，催化剂有效利用率高，投资省。

根据本发明的一个实施方案，在步骤（2）中，一段加氢产物进行一段气液分离得到一段气相和一段液相，一段气相和一段液相分别地由二段加氢反应器顶部气相进料口和上部液相进料口进入二段加氢反应器进行二段加氢反应，得到二段加氢产物。

根据本发明的优选实施方案，在步骤（2）中，一段加氢产物可在进行一段气液分离之前进行冷却降温。

- 15 根据本发明的优选实施方案，在步骤（3）中，所述的一部分二段液相物料可在与顺酐溶液混合之前经过冷却处理，转化为经过冷却的物料，从而可以有效移除反应热且能够提高催化效率。优选地，所述的一部分二段液相物料为冷却至 30-80℃，优选为冷却至 40-60℃的物料。

根据本发明的优选实施方案，在步骤（3）中，二段液相物料的 20-90 重量%，优选 30-70 重量%返回步骤（1）作为原料使用，其余的二段液相作为液相产物送往后续分离系统，例如丁二酸酐分离单元。由此，能够有效撤热且提高反应效率。

- 20 根据本发明的优选实施方案，二段加氢反应的二段气相物料采出 0.5-2 重量%作为燃料气，其余的二段气相作为循环氢气使用。优选地，二段气相采出 0.5%~2%作为燃料气，其余的二段气相经降温后循环至一段加氢反应器，与补充的新鲜氢气混合后，进入一段加氢反应器。

- 25 根据本发明的优选实施方案，将二段加氢产物气液分离得到的部分或全部二段气相循环至一段加氢反应器作为循环氢气使用，其余作为放空气体，二段加氢产物气液分离得到的二段液相物料部分循环至一段加氢反应器作为原料使用。

- 30 根据本发明的优选实施方案，该方法还包括：将步骤（3）的二段加氢产物进行气液分离得到的二段气相进行冷却然后进行第三气液分离，得到第三气相和第三液相，第三气相部分或全部作为循环氢气与补充氢气混合作为一段加氢反应器的氢气原料，任选地将第三液相返回二段气液分离器进行二段气液分离。优选将二段加氢产物进行

气液分离得到的二段气相经换热器冷却至 30-80℃ 的温度，从而可以有效撤热且能够提高催化效率。

根据本发明的优选实施方案，二段加氢反应产物经气液分离后，二段气相物料可再经换热器冷却，冷却温度优选 30-80℃，冷却后的物料再一步进行气液分离，得到
5 的气相循环至步骤（1），得到的液相返回至前一个气液分离器。

在本发明的一个具体实施方案中，顺酐加氢方法包括进行二段的加氢反应，其中

（1）顺酐溶液分为两股物料，其中，第一股物料与经冷却或未冷却的一部分二段液相物料混合后，从一段加氢反应器上部液相进料口进入一段加氢反应器与氢气原料接触进行加氢反应，氢气原料从一段加氢反应器的顶部气相进口进入所述一段加氢
10 反应器；

（2）一段加氢产物依次进行冷却降温和一段气液分离得到一段气相和一段液相，一段气相全部从二段加氢反应器顶部气相进料口进入二段加氢反应器，一段液相与第二段顺酐溶液混合后，从二段反应器上部液相进料口进入二段加氢反应器，与氢气发生反应，将全部顺酐加氢反应转化为丁二酸酐；和

15 （3）二段加氢产物进行二段气液分离得到二段气相和二段液相，其中的一部分二段液相循环至步骤（1）用于混合，任选地将二段气相部分或全部作为循环氢气使用。

在本发明的一种优选顺酐加氢方法中，以顺酐为原料，加氢生产丁二酸酐，将顺酐溶液分为至少两股物料，其中第一股物料与二段加氢反应的一部分二段液相物料混合后，从一段加氢反应器上部进入一段加氢反应器，第二股物料与一段加氢反应的一段液相物料混合后，从二段加氢反应器上部进入二段加氢反应器，经过两段加氢反应，顺酐全部转化为丁二酸酐。本发明通过将顺酐溶液分为至少两股，分别与不同物料混合后进入两个加氢反应器，使得进入反应器的顺酐量下降，使得每一个反应器的放热量降低，操作灵活，易于控制，同时来料顺酐溶液中的顺酐浓度可以不用太低，降低
20 了溶剂使用量，使得后续溶剂回收能耗降低。本发明具有流程简单，投资省，适用性强，易于控制等特点。

本发明的顺酐加氢方法气液固接触好，催化剂有效利用率高，节省投资。反应操作条件温和，能够在 40℃ 左右反应，反应床层温升低，相比于现有技术的反应温度大降低，有利于提高催化剂选择性和延长催化剂寿命。

30 生产丁二酸的方法

本发明提供了一种生产丁二酸的方法，包括根据本发明的顺酐加氢方法。该方法容易移出反应热，氢气与顺酐的摩尔比低，并获得了期望的丁二酸品质和收率。

本发明还提供了生产丁二酸的方法，包括顺酐分离过程和顺酐加氢过程、优选根据本发明的顺酐加氢方法。在顺酐分离过程中，包含顺酐的混合物进入包括吸收塔和精馏塔的顺酐分离单元，经过吸收-精馏得到顺酐溶液。由此，本发明简化和改进了顺酐分离过程，降低了能耗和投资，提高了丁二酸酐产率。顺酐分离过程与顺酐加氢过程联合操作使得生产顺酐的吸收溶剂直接用作顺酐加氢生产丁二酸酐的原料，有助于搭建起全流程生产工艺。

在本发明的一种具体实施方案中，丁烷和/或苯生产丁二酸的方法包括：

- 1) 丁烷和/或苯与含氧气体在氧化反应单元内发生氧化反应，得到氧化反应产物；
- 2) 氧化反应产物进入包括吸收塔和精馏塔的顺酐分离单元经过吸收-精馏得到顺酐溶液；
- 3) 顺酐溶液进入顺酐加氢反应单元进行顺酐加氢反应、优选根据本发明的顺酐加氢反应得到加氢产物；
- 4) 将二段加氢反应的未循环二段液相进入丁二酸酐分离单元，分离得到丁二酸酐和溶剂，任选地，分离得到的溶剂可返回步骤（2）作为吸收塔的吸收剂循环使用；任选地，分离得到的溶剂可用于稀释来自顺酐分离单元的顺酐溶液，然后送往顺酐加氢反应单元；
- 5) 丁二酸酐进入丁二酸酐水解单元进行水解、结晶，得到丁二酸产品。

本发明对含氧气体无特殊要求，常用的用于氧化的含氧气体均可以用于本发明，例如为空气和/或氧气。

本发明的方法具体包括以下步骤：

- 1) 丁烷/苯与空气进入氧化反应单元；
- 2) 氧化反应产物进顺酐分离单元，经过吸收-精馏得到顺酐溶液；
- 3) 顺酐溶液进入顺酐加氢反应单元；
- 4) 加氢产物的未循环二段液相经丁二酸酐分离单元，得到的产品有丁二酸酐、溶剂。分离得到的溶剂返回步骤（2）循环使用；
- 5) 分离得到的丁二酸酐进入水解单元进行水解-结晶，得到丁二酸产品。

根据本发明，在步骤 1) 中，丁烷/苯与含氧气体如空气进入氧化反应单元，该氧化反应单元的设计和操作条件不做具体限定，本领域技术人员根据专业知识和现有技术

术确定，比如氧化反应器操作温度 400~450℃，操作压力 0.1~0.3MPag，反应热由熔盐冷却器和气体冷却器移出。

根据本发明，在步骤 2) 中，顺酐分离单元主要包括吸收塔、精馏塔、其他设备，例如换热器，泵，罐，管线等，本领域技术人员根据情况和现有技术确定。顺酐分离单元可以不用真空操作。换热冷却后的氧化反应产物从吸收塔底部进入吸收塔内，溶剂从塔顶部进入吸收塔内，吸收塔顶物料送往界区外，吸收塔釜得到的富溶剂进精馏塔，精馏塔塔顶物料采出送往界区外，塔釜物料送往顺酐加氢反应单元。精馏塔可精馏脱水、乙酸、丙烯酸等物质，减少顺酐生成顺酸，提高了丁二酸酐产率。

根据本发明，任选地，在步骤 2) 中的精馏塔中，也可将塔顶物料采出送往界区外，塔侧线采出顺酐溶剂混合物，送往顺酐加氢反应单元，塔釜物料送往溶剂净化单元。

根据本发明，在步骤 2) 中，吸收塔操作压力为 0.0-1.0MPag，例如 0.0-0.8MPag，操作温度为 40-120℃，例如 60-100℃，理论塔板数为 5-50，例如 15-35。

根据本发明，在步骤 2) 中，精馏塔操作压力为 0.0-1.0MPag，例如 0.0-0.8MPag，操作温度为 40-150℃，例如 60-120℃，理论塔板数为 5-100，例如 15-80。

根据本发明，在步骤 2) 中，优选补充新鲜吸收剂，进入吸收塔塔顶。

根据本发明，在步骤 2) 中，吸收剂优选为顺酐加氢反应所需的溶剂，例如选自 γ -丁内酯、邻苯二甲酸二丁酯、六氢邻苯二甲酸二异丁酯、四氢呋喃、芳烃、乙酸乙酯、四碳二元酸酯、乙醇、异丙醇、己烷、环己烷、环氧丙烷、苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、二氧六环、以及部分酮类、醚类溶剂等的一种或者一种以上混合溶剂，优选 γ -丁内酯、二氧六环、四氢呋喃。

根据本发明，在步骤 2) 中，吸收剂与顺酐的溶剂比不做具体限定，本领域技术人员根据专业知识和现有技术确定。优选吸收剂与氧化反应物之比为 0.1-5。

根据本发明，任选地，在步骤 2) 中，吸收塔塔釜物料的一部分冷却至 30-80℃后返回吸收塔，其余部分送往精馏塔。

根据本发明，任选地，在步骤 2) 中，吸收塔塔顶物料经换热器冷却至 20-50℃，再经气液分离器，气相送往界区外，液相送往精馏塔。

根据本发明的优选实施方案，顺酐分离单元内：吸收塔操作条件包括：压力为 0.0-1.0MPag，温度为 40-120℃，理论塔板数 5-50；吸收剂选自 γ -丁内酯、邻苯二甲酸二丁酯、六氢邻苯二甲酸二异丁酯、四氢呋喃、芳烃、乙酸乙酯、四碳二元酸酯、

乙醇、异丙醇、己烷、环己烷、环氧丙烷、苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、二氧六环、酮和醚中的一种或者一种以上混合溶剂，优选 γ -丁内酯、二氧六环和/或四氢呋喃。

本发明的丁二酸生产方法的步骤 3) 中，未对顺酐加氢反应单元和顺酐加氢反应过程作具体限定，本领域技术人员根据专业知识和现有技术确定。根据本发明的一种
5 优选实施方案，步骤 3) 所述的顺酐加氢反应为如上文所述的根据本发明的顺酐加氢方法。

根据本发明的一种具体实施方案，丁二酸生产方法中步骤 3) 所述的加氢反应包括：

(1) 顺酐溶液和氢气原料分别地从一段加氢反应器上部液相进料口和顶部气相
10 进料口进入一段加氢反应器进行一段加氢反应，得到一段加氢产物；

(2) 一段加氢产物进入二段加氢反应器进行二段加氢反应，得到二段加氢产物；
任选地，在进入二段加氢反应器之前，将一段加氢产物进行一段气液分离得到一段气相和一段液相，然后将一段气相和一段液相分别地从二段加氢反应器顶部气相进料口和上部液相进料口进料；和

15 (3) 二段加氢产物进行二段气液分离得到二段气相和二段液相，一部分二段液相返回步骤 (1) 以与顺酐溶液混合用于一段加氢反应，任选地将二段气相部分或全部作为循环氢气使用。

(4) 将剩余二段液相物料送往丁二酸酐分离单元。

根据本发明的一种优选实施方案，丁二酸生产方法中步骤 3) 所述的加氢反应包
20 括：

(1) 顺酐溶液分为两股物料，其中，第一股物料与经冷却或未冷却的一部分二段液相物料混合后，从一段加氢反应器上部液相进料口进入一段加氢反应器与氢气原料接触进行加氢反应；

(2) 一段加氢产物依次进行冷却降温 and 一段气液分离得到一段气相和一段液相，
25 一段气相全部从二段加氢反应器顶部气相进料口进入二段加氢反应器，一段液相与第二股顺酐溶液混合后，从二段反应器上部液相进料口进入二段加氢反应器，将全部顺酐加氢反应转化为丁二酸酐；

(3) 二段加氢产物进行二段气液分离得到二段气相和二段液相，其中的一部分二段液相循环至步骤 (1) 用于混合，任选地将二段气相部分或全部作为循环氢气使
30 用；

(4) 将其余二段液相物料送往丁二酸酐分离单元。

根据本发明的优选实施方案，二段加氢反应的二段液相物料的 20-90 重量%返回步骤(1)作为原料使用，其余二段液相送往丁二酸酐分离单元的脱轻塔。采用本发明的顺酐加氢方法，利用脱轻塔和脱重塔联合操作，得到丁二酸酐产品，工艺简单，易于操作控制，丁二酸酐产品纯度高。

根据本发明的优选实施方案，优选地，二段加氢产物经气液分离后的二段液相的 10-80 重量%送往脱轻塔，其余二段液相先经冷却器冷却至 40-80℃，再与顺酐溶液混合后，进入一段加氢反应器循环使用。

根据本发明的一种优选实施方案，步骤(2)中，一段加氢反应器的操作条件包括：温度为 30-100℃，优选 40-80℃；反应压力为 0.1-10MPa，优选 0.5-5MPa；空速为 0.5-8h⁻¹，优选为 0.5-5h⁻¹。

根据本发明的一种优选实施方案，步骤(2)中，二段加氢反应器的操作条件包括：温度为 30-100℃，优选 40-80℃；反应压力为 0.1-10MPa，优选 0.5-5MPa；空速为 0.5-8h⁻¹，优选为 0.5-5h⁻¹。

根据本发明，在步骤(4)中，丁二酸酐分离单元主要包括脱轻塔和脱重塔。来自顺酐加氢反应单元的物料进入脱轻塔，脱轻塔塔釜物料进入脱重塔，脱重塔塔顶采出溶剂，塔侧线采出丁二酸酐，塔釜采出重组分。

根据本发明，任选地，在步骤(4)中，丁二酸酐分离单元还包括溶剂回收塔。来自顺酐加氢反应单元的物料进入脱轻塔，脱轻塔塔釜物料进入溶剂回收塔，溶剂回收塔塔顶采出溶剂，溶剂回收塔塔釜物料送往脱重塔，脱重塔塔顶采出丁二酸酐，脱重塔塔釜采出重组分。由此，可以提高丁二酸酐的产率和纯度。

根据本发明的优选实施方案，在步骤(4)中，丁二酸酐分离单元包括：串联连接的脱轻塔和脱重塔，来自顺酐加氢反应单元的其余二段液相物料进入脱轻塔，脱轻塔塔釜物料进入脱重塔，脱重塔塔顶采出溶剂，塔侧线采出丁二酸酐，塔釜采出重组分。优选地，丁二酸酐分离单元包括：串联连接的脱轻塔、溶剂回收塔和脱重塔，来自顺酐加氢反应单元的其余二段液相物料进入脱轻塔，脱轻塔塔釜物料进入溶剂回收塔，溶剂回收塔塔釜采出重组分进入脱重塔，脱重塔塔顶采出丁二酸酐。

根据本发明的优选实施方案，从脱轻塔塔顶排出轻组分，脱轻塔塔釜物料进入脱重塔；从脱重塔塔顶排出副产品，塔釜排出重组分，侧线采出丁二酸酐。

在本发明中，轻组分指的是溶解的氢气、少量溶剂如 γ -丁内酯以及四氢呋喃等。

在本发明中,脱轻塔的目的在于脱除氢气、少量溶剂如 γ -丁内酯以及四氢呋喃等。对其设置和操作条件无特殊要求,只要能实现本发明的目的即可。

在本发明中,脱重塔的目的在于从塔顶脱除溶剂,从塔釜脱除聚合产生的重组分,侧线采出满足要求的丁二酸酐,对其设置和操作条件无特殊要求,只要能实现本发明的目的即可。

本发明对脱轻塔的操作条件无特殊要求,常用的脱轻塔操作条件均适用于本发明。在本发明中,优选在步骤4)中,脱轻塔操作压力为0.5-20KPa,优选6-15KPa;操作温度为30-150℃,优选80-130℃;理论塔板数为10-80,优选20-60。

本发明对脱重塔的操作条件无特殊要求,常用的脱重塔操作条件均适用于本发明。在本发明中,优选在步骤4)中,脱重塔操作压力为0.5-20KPa,优选3-15KPa;操作温度为30-250℃,例如30-150℃、优选100-130℃,例如50-250℃、优选100-200℃;理论塔板数为10-80,优选20-60。

根据本发明,在步骤4)中,溶剂回收塔操作压力为0.5-20KPa,优选3-15KPa;操作温度为30-150℃,优选100-130℃;理论塔板数为10-80,优选20-60。

根据本发明,在步骤4)中,优选分离得到的溶剂需要换热至吸收温度,再循环至步骤2)的吸收塔用于循环使用。

根据本发明,在步骤5)中,本发明对水解单元不做具体限定,本领域技术人员根据专业知识和现有技术确定,比如采用热水进行水解,水解温度为50-95℃,水解压力为0.1-0.3MPa。

20 液相加氢反应系统

本发明提供一种液相加氢反应系统,该系统包括:

一段加氢反应器,一段加氢反应器包括顶部气相进料口、上部液相进料口和底部出料口;

依次串联连接在一段加氢反应器底部出料口的一段加氢产物冷却器以及一段气液分离器;

二段加氢反应器,二段加氢反应器与一段气液分离器串联连通,二段加氢反应器包括顶部气相进料口、上部液相进料口和底部出料口;

二段气液分离器,二段气液分离器与二段加氢反应器底部出料口串联连通;和

液相原料供给管线,液相原料供给管线与一段加氢反应器的上部液相进料口和任选地与二段加氢反应器的上部液相进料口均连通。

在本发明的实施方案中，液相原料供给管线与一段加氢反应器的上部液相进料口连通。优选地，液相原料供给管线与一段加氢反应器的上部液相进料口和二段加氢反应器的上部液相进料口均连通。

在本发明的实施方案中，一段气液分离器的顶部气相出料口与二段加氢反应器的顶部气相进料口通过管线连通。由此，一段气液分离器的顶部气相能够从顶部气相进料口进入二段加氢反应器。

在本发明的实施方案中，一段气液分离器的底部液相出料口与二段加氢反应器的上部液相进料口通过管线连通。由此，一段气液分离器的底部液相能够从上部液相进料口进入二段加氢反应器。

在本发明的实施方案中，二段气液分离器的顶部气相出料口与一段加氢反应器的顶部气相进料口通过管线连通。由此，二段气液分离器的顶部气相能够从顶部气相进料口返回进入一段加氢反应器。

在本发明的实施方案中，二段气液分离器的底部液相出料口与一段加氢反应器的上部液相进料口通过管线连通。由此，二段气液分离器的底部液相能够从上部液相进料口返回进入一段加氢反应器。

在本发明的实施方案中，优选在二段气液分离器的底部液相出料口与一段加氢反应器的上部液相进料口的连通管线上设置有循环物料冷却器。

在本发明的实施方案中，优选在二段气液分离器的顶部气相出口所述一段加氢反应器的顶部气相进料口的连通管线上设置有循环气体冷却器。

在本发明的实施方案中，优选在二段气液分离器的顶部气相出料口依次串联设置二段冷却器和第三气液分离器，第三气液分离器的气相出料口与一段加氢反应器的顶部气相进料口通过管线连通；第三气液分离器的底部液相出料口与二段气液分离器的液相进料口连通。由此，第三气液分离器的气相能够从顶部气相进料口返回进入一段加氢反应器，第三气液分离器的底部液相能够返回二段气液分离器的液相进料口重新进行气液分离。优选地，第三气液分离器的气相出料口与一段加氢反应器的顶部气相进料口的连通管线上设置有循环气体冷却器。

在本发明的实施方案中，该系统还包括：分配器，用于将液相原料依据需要分配成两股以供应一段加氢反应器和二段加氢反应器。

在本发明的实施方案中，任选地，一段加氢反应器和二段加氢反应器在顶部设置有原料分布器，气相和液相进入一段加氢反应器和二段加氢反应器经过分布器之后，

再与催化剂接触进行反应。

在本发明中，除了本发明的特殊设置如附图中所列设备之外，还可以依据需要包括泵、换热器、罐、压缩机等设备，本领域技术人员根据需要进行设置。

本发明的液相加氢反应系统能够加强催化效率，提高催化转化率，且能够有效移除反应热，适用于各种需要进行撤热、加强催化效率的加氢反应。本发明的液相加氢反应系统特别适合用于顺酐加氢反应，例如根据本发明的顺酐加氢方法。

例如，本发明的液相加氢反应系统原料分成两股分别进入各段反应器，且在一段加氢反应器之后，设置冷却器和气液分离器，得到的气相和液相分别进入二段加氢反应器，能够提高催化效率，同时可以有效移除反应放出的热量，操作灵活，易于控制。

10 本发明提供了根据本发明的液相加氢反应系统在顺酐加氢方法中的用途。

本发明提供了根据本发明的液相加氢反应系统在丁二酸生产系统中的用途。

丁二酸生产系统

本发明提供了一种丁烷和/或苯生产丁二酸的系统，包括根据本发明的液相加氢反应系统作为顺酐加氢反应单元。

15 本发明还提供了一种丁烷和/或苯生产丁二酸的系统，包括顺酐分离单元和顺酐加氢反应单元、优选根据本发明的液相加氢反应系统作为顺酐加氢反应单元，顺酐分离单元包括吸收塔和精馏塔。

在本发明的一种具体实施方案中，丁烷和/或苯生产丁二酸的系统包括沿物料流向，串联连接的：氧化反应单元、包括串联连通的吸收塔和精馏塔的顺酐分离单元、顺酐加氢反应单元、丁二酸酐分离单元、丁二酸酐水解单元；

其中，丁烷和/或苯与含氧气体在氧化反应单元内发生氧化反应，进入顺酐分离单元进行吸收-精馏得到顺酐溶液；顺酐溶液进入顺酐加氢反应单元进行加氢反应得到加氢产物；加氢产物进入丁二酸酐分离单元，分离得到丁二酸酐和溶剂；丁二酸酐进入丁二酸酐水解单元进行水解、结晶，得到丁二酸产品。

25 本发明对氧化反应单元、丁二酸酐分离单元、丁二酸酐水解单元等无特殊要求，本领域技术人员可以根据本领域技术作出判断和选择。

本发明对顺酐加氢反应单元无特殊要求，本领域技术人员可以根据专业知识和现有技术确定。根据本发明的一种优选实施方案，顺酐加氢反应单元为如上文所述的根据本发明的液相加氢反应系统。

30 根据本发明的具体实施方案，顺酐加氢反应单元包括：

沿物料流向，依次串联连通的一段加氢反应器、一段反应产物冷却器以及一段气液分离器；通过顶部气相进料口与一段气液分离器的气相出料口连通，且通过上部液相进料口与一段气液分离器的液相出料口连通的二段加氢反应器，以及与二段加氢反应器串联连通的二段气液分离器；

- 5 液相原料供给管线，液相原料供给管线与一段加氢反应器的上部液相进料口和任选地与二段加氢反应器的上部液相进料口均连通。

在本发明的具体实施方案中，

丁二酸酐分离单元包括：

串联连通的脱轻塔和脱重塔；

- 10 脱轻塔的进料口与二段气液分离器的液相出料口连通，脱轻塔设置有顶部出料口和塔釜出料口；

脱重塔的进料口与脱轻塔的塔釜出料口连通，脱重塔设置有顶部出料口、底部出料口和侧线采出口；或者

丁二酸酐分离单元包括：

- 15 串联连通的脱轻塔、溶剂回收塔和脱重塔；

脱轻塔的进料口与二段气液分离器的液相出料口连通，脱轻塔设置有顶部出料口和塔釜出料口；

溶剂回收塔的进料口与脱轻塔的塔釜出料口连通，溶剂回收塔设置有顶部出料口和塔釜出料口；

- 20 脱重塔的进料口与溶剂回收塔的塔釜出料口连通，脱重塔包括塔釜出料口和顶部出料口。

下面，通过结合附图对本发明示例性实施方案进行更详细的描述。

参考图 1-3，示例性描述了根据本发明的顺酐加氢方法以及所适用的液相加氢反应系统的示意图。

- 25 图 1、图 2 和图 3 中，1 分配器；2 一段加氢反应器；3 一段加氢产物冷却器；4 一段气液分离器；5 二段加氢反应器；6 二段气液分离器；7 循环物料冷却器；11 二段冷却器；12 第三气液分离器；16 循环气体冷却器；21 顺酐溶液；15 液相产物；22 补充氢气。

如图 1 所示，在本发明示例性实施方案中，顺酐加氢方法包括：

- 30 (1) 顺酐溶液 21 与经冷却或未冷却的二段加氢反应的一部分二段液相物料（在

循环物料冷却器 7 中进行冷却) 混合后, 从一段加氢反应器 2 的上部液相进料口进入一段加氢反应器 2, 与氢气 (含有补充氢气 22 和循环氢气) 接触进行加氢反应, 氢气 (含有补充氢气 22 和循环氢气) 从一段加氢反应器 2 的顶部气相进料口进入一段加氢反应器 2;

5 (2) 一段加氢产物依次进入一段加氢产物冷却器 3 进行冷却降温, 和一段气液分离器 4 进行一段气液分离得到一段气相和一段液相, 一段气相全部从二段加氢反应器 5 的顶部气相进料口进入二段加氢反应器 5, 一段液相从二段加氢反应器 5 的上部液相进料口进入二段加氢反应器 5, 与氢气发生反应, 将全部顺酐加氢反应转化为丁二酸酐;

10 (3) 二段加氢产物进入二段气液分离器 6 进行二段气液分离得到二段气相和步骤 (1) 所述的二段加氢反应的一部分二段液相物料以及液相产物 15, 任选地将二段气相部分或全部作为循环氢气使用。

如图 2-3 所述, 在本发明示例性实施方案中, 顺酐加氢方法包括:

(1) 顺酐溶液 21 通过分配器 1 分为两股物料, 其中, 第一股物料与经冷却或未
15 冷却的二段加氢反应的一部分二段液相物料 (在循环物料冷却器 7 中进行冷却) 混合后, 从一段加氢反应器 2 的上部液相进料口进入一段加氢反应器 2, 与氢气 (含有补充氢气 22 和循环氢气) 接触进行加氢, 氢气 (含有补充氢气 22 和循环氢气) 从一段加氢反应器 2 的顶部气相进料口进入一段加氢反应器 2;

(2) 一段加氢产物依次进入一段加氢产物冷却器 3 进行冷却降温, 和一段气液
20 分离器 4 进行一段气液分离得到一段气相和一段液相, 一段气相全部从二段加氢反应器 5 的顶部气相进料口进入二段加氢反应器 5, 一段液相与第二股顺酐溶液混合后, 从二段加氢反应器 5 的上部液相进料口进入二段加氢反应器 6, 与氢气发生反应, 将全部顺酐加氢反应转化为丁二酸酐;

(3) 二段加氢产物进入二段气液分离器 6 进行二段气液分离得到二段气相和步
25 骤 (1) 所述的二段加氢反应的一部分二段液相物料以及液相产物 15, 任选地将二段气相部分或全部作为循环氢气使用 (如图 2 所示); 或者

二段加氢产物进行二段气液分离得到的二段气相进入二段冷却器 11 冷却然后进入第三气液分离器 12 进行第三气液分离, 得到第三气相和第三液相, 第三气相部分或全部作为循环氢气与补充氢气 22 混合后返回一段加氢反应器 2; 任选地, 将第三液
30 相返回二段气液分离器 6 进行气液分离 (如图 3 所示)。优选将二段加氢产物进行二

段气液分离得到的二段气相在二段冷却器 11 中冷却至 30-80℃ 的温度，从而可以有效移除热量且能够提高催化效率。

如图 1-3 所示，在本发明示例性实施方案中，液相加氢反应系统包括：

沿物料流向，依次串联连通的一段加氢反应器 2、一段加氢产物冷却器 3 以及一段气液分离器 4；通过气相进料口与一段气液分离器 4 的气相出料口连通，且通过液相进料口与一段气液分离器 4 的液相出料口连通的二段加氢反应器 5，以及与二段加氢反应器 5 串联连通的二段气液分离器 6；

液相原料供给管线，液相原料供给管线与一段加氢反应器 2 的液相进料口连通，或者

10 液相原料供给管线，液相原料供给管线与一段加氢反应器 2 的液相进料口和二段加氢反应器 5 的液相进料口均连通。

如图 1-3 所示，液相加氢反应系统中，一段反应产物冷却器 3 以及一段气液分离器 4 依次串联连接在一段加氢反应器 2 的底部出料口。

如图 1-3 所示，液相加氢反应系统中，二段气液分离器 6 与二段加氢反应器 5 的底部出料口串联连通。

如图 1-3 所示，液相加氢反应系统中，一段加氢反应器 2 包括顶部气相进料口、上部液相进料口和底部出料口。

如图 1-3 所示，液相加氢反应系统中，二段加氢反应器 5 包括顶部气相进料口、上部液相进料口和底部出料口。

20 如图 1-3 所示，液相加氢反应系统中，一段气液分离器 4 的顶部气相出口与二段加氢反应器 5 的顶部气相进料口通过管线连通。

如图 1-3 所示，液相加氢反应系统中，一段气液分离器 4 的底部液相出口与二段加氢反应器 5 的上部液相进料口通过管线连通。

25 如图 1-3 所示，液相加氢反应系统中，二段气液分离器 6 的顶部气相出口与一段加氢反应器 2 的顶部气相进料口通过管线连通。

如图 1-3 所示，液相加氢反应系统中，二段气液分离器 6 的底部液相出口与一段加氢反应器 2 的上部液相进料口通过管线连通。

如图 1-3 所示，优选在二段气液分离器 6 的底部液相出口与一段加氢反应器 2 的上部液相进料口的连通管线上设置有循环物料冷却器 7。

30 如图 1-3 所示，优选在二段气液分离器 6 的顶部气相出口与一段加氢反应器 2 的

顶部气相进料口的连通管线上设置有循环气体冷却器 16。

如图 2-3 所示，液相加氢反应系统还包括分配器 1，用于将液相原料依据需要分配成两股供应一段加氢反应器 2 和二段加氢反应器 5。

如图 3 所示，在二段气液分离器 6 的顶部气相出口端依次串联设置二段冷却器 11 和第三气液分离器 12，第三气液分离器 12 的气相出口与一段加氢反应器 2 的顶部气相进料口通过管线连通；第三气液分离器 12 的底部液相出口与二段气液分离器 6 的液相进料口连通。

如图 3 所示，第三气液分离器 12 的气相出口与一段加氢反应器 2 的顶部气相进料口的连通管线上设置有循环气体冷却器 16。

10 参考图 4-5，示例性描述了根据本发明的丁二酸生产方法以及所适用的丁二酸生产系统的示意图。

图 4 和图 5 中，8 脱轻塔；9 脱重塔；10 溶剂回收塔；13 吸收塔；14 精馏塔。

如图 4-5 所示，在本发明示例性实施方案中，丁烷和/或苯生产丁二酸的方法包括：

1) 丁烷和/或苯与空气在氧化反应单元内发生氧化反应，得到氧化反应产物；
15 2) 氧化反应产物进入吸收塔（13），吸收剂从吸收塔塔顶进入吸收塔（13）进行吸收，吸收塔塔釜得到的富溶剂进入精馏塔（14）进行精馏，精馏塔塔釜物料送往顺酐加氢反应单元；

3) 在顺酐加氢反应单元进行加氢反应得到加氢产物（如图 1-3 所示）；

4) 加氢产物进入脱轻塔（8），脱轻塔（8）塔顶采出轻组分，脱轻塔（8）塔釜物料进入脱重塔（9），脱重塔（9）塔顶采出溶剂返回吸收塔（13）作为吸收剂循环使用，脱重塔（9）侧线采出丁二酸酐，脱重塔（9）塔釜采出重组分（如图 4 所示），
20 任选地，脱重塔（9）采出的溶剂用于稀释来自顺酐分离单元的顺酐溶液（未示出）；
或者

加氢产物进入脱轻塔（8），脱轻塔（8）塔顶采出轻组分，脱轻塔（8）塔釜物料进入溶剂回收塔（10），溶剂回收塔（10）塔顶采出溶剂返回吸收塔（13）作为吸收剂循环使用，溶剂回收塔（10）塔釜采出重组分进入脱重塔（9），脱重塔（9）塔顶采出丁二酸酐（如图 5 所示），
25 任选地，溶剂回收塔（10）采出的溶剂用于稀释来自顺酐分离单元的顺酐溶液（未示出）；

5) 丁二酸酐进入丁二酸酐水解单元进行水解、结晶，得到丁二酸产品。

30 如图 2 所示，在本发明示例性实施方案中，丁烷和/或苯生产丁二酸方法的步骤 3)

中的顺酐加氢反应包括：

(1) 顺酐溶液 21 通过分配器 1 分为两股物料，其中，第一股物料与经冷却或未冷却的二段加氢反应的一部分液相物料混合后，从一段加氢反应器 2 的上部液相进料口进入一段加氢反应器 2，与氢气接触进行加氢，氢气从一段加氢反应器 2 的顶部气相进料口进入一段加氢反应器 2；

(2) 一段加氢产物依次进入一段加氢产物冷却器 3 进行冷却降温，和一段气液分离器 4 进行一段气液分离，气液分离的一段气相全部从二段加氢反应器 5 的顶部气相进料口进入二段加氢反应器 5，气液分离的一段液相与第二股物料混合后，从二段加氢反应器 5 的上部液相进料口进入二段加氢反应器 5，与氢气发生反应，将全部顺酐加氢反应转化为丁二酸酐；

(3) 二段加氢产物进行二段气液分离得到二段气相和二段液相，二段加氢反应的一部分液相物料返回步骤 (3)，任选地将二段加氢产物的气相部分或全部作为循环氢气使用；

(4) 将二段加氢反应的剩余液相物料送往脱轻塔 (8)，脱轻塔 (8) 塔顶采出轻组分，脱轻塔 (8) 塔釜物料送往脱重塔 (9)；

(5) 脱重塔 (9) 侧线采出丁二酸酐，塔顶采出包括溶剂如 γ -丁内酯的副产品，塔釜采出包括聚合物的重组分。

如图 4-5 所示，在本发明示例性实施方案中，丁烷和/或苯生产丁二酸的系统包括：

沿物料流向，串联连接的：氧化反应单元、包括串联连通的吸收塔 (13) 和精馏塔 (14) 的顺酐分离单元、顺酐加氢反应单元、丁二酸酐分离单元、丁二酸酐水解单元；

其中，丁烷和/或苯与氧气在氧化反应单元内发生氧化反应，进入顺酐分离单元进行吸收-精馏得到顺酐溶液；顺酐溶液进入顺酐加氢反应单元进行加氢反应得到加氢产物；加氢产物进入丁二酸酐分离单元，分离得到丁二酸酐和溶剂；丁二酸酐进入丁二酸酐水解单元进行水解、结晶，得到丁二酸产品。

如图 4 所示，丁二酸酐分离单元包括：串联连通的脱轻塔 (8) 和脱重塔 (9)；脱轻塔 (8) 的进料口与二段气液分离器的液相出料口连通，脱轻塔 (8) 设置有顶部出料口和塔釜出料口；脱重塔 (9) 的进料口与脱轻塔 (8) 的塔釜出料口连通，脱重塔 (8) 设置有顶部出料口、底部出料口和侧线采出口。

如图 5 所示，丁二酸酐分离单元包括：串联连通的脱轻塔 (8)、溶剂回收塔 (10)

和脱重塔（9）；脱轻塔（8）的进料口与二段气液分离器的液相出料口连通，脱轻塔（8）设置有顶部出料口和塔釜出料口；溶剂回收塔（10）的进料口与脱轻塔（8）的塔釜出料口连通，溶剂回收塔（10）设置顶部出料口和塔釜出料口；脱重塔（9）的进料口与溶剂回收塔（10）的塔釜出料口连通，脱重塔（9）包括塔釜出料口和顶部出料口。

实施例

以下实施例采用如下催化剂：

加氢催化剂 S1

10 参考申请人的专利申请 CN114433100(A)的制备例 1 中所描述的加氢催化剂制备方法，按照以下程序制备加氢催化剂 S1：

（1）称取 50.00g 碱式碳酸镍（镍含量 45 重量%）、9.16g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，49.91g 乙二胺四乙酸、500g 去离子水以及 100g 的 25 重量%氨水混合，并通入氨气，调节溶液 pH 值为 10.5，在 45℃下搅拌至所有固体溶解，得到镍-铜氨络合物的溶液；

15 （2）称取 458.31g 的硅溶胶与步骤（1）得到的镍-铜氨络合物溶液进行混合，得到混合液；

（3）在搅拌下，将所述混合液在温度为 60℃下老化 14h，再在 120℃干燥 12h，得到催化剂前驱体；

20 （4）将含有 11.41g 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的硝酸铈溶液饱和浸渍所述催化剂前驱体，得到基体催化剂；

（5）将所述基体催化剂在 115℃干燥 12h，然后在 400℃焙烧 4h，成型得到催化剂 S1。

以所述催化剂 S1 的总重量为基准，所述催化剂 S1 中含有：19 重量%的 NiO 、2 重量%的 CuO 、3 重量%的 CeO_2 和 76 重量%的 SiO_2 。

25 加氢催化剂 S2

参考申请人的专利申请 CN114433127(A)的实施例 1 中所描述的加氢催化剂制备方法，按照以下程序制备加氢催化剂 S2：

30 （1）称取 10.90g 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 5.04g 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 铈，溶于水并定容至 50.0ml，然后将 50g 的载体 SiO_2 （比表面积 300m²/g，吸水率 1.0mL/g）浸渍于硝酸镍-硝酸铈混合溶液中，搅拌均匀，并静置老化 4 小时，然后在 120℃烘干 12

小时，最后在空气中 450℃焙烧 4 小时与，得到复合氧化物载体 E；

(2)将复合氧化物载体 E 加入到 100ml 放热 Ru 含量为 0.02g/L 的钌金属溶液中，在搅拌条件下，滴加质量浓度为 25%的氨水，调节溶液的 pH 值并维持在 9，55℃反应 6 小时后，过滤，然后在 110℃烘干 12 小时，最后在空气中 500℃焙烧 4 小时，得到成品催化剂 S2。

所述催化剂 S2 中含有：以所述催化剂载体 SiO₂ 的质量为基准，其中催化剂中 Ni 的质量分数为载体质量的 7%，CeO₂ 的质量分数为载体质量的 4%，Ru 的质量分数为载体质量的 0.4%。

10 实施例 1

根据发明进行顺酐加氢反应，溶剂采用 γ -丁内酯，顺酐溶液中顺酐含量为 10 重量%，该顺酐溶液与循环回来的二段加氢反应的一部分二段液相物料混合后，从反应器上部液相进料口进入一段加氢反应器。循环氢气与补充的新鲜氢气的总氢气量与来料顺酐溶液中总顺酐的摩尔比为 12。

15 在一段加氢反应器内，一段加氢反应器空速 2.5h⁻¹，反应温度 40℃，反应压力 1.5MPa。一段加氢反应产物冷却至 40℃，经过一段气液分离后，一段气相和一段液相全部分别从反应器顶部气相进料口和上部液相进料口进入二段加氢反应器。在二段加氢反应器内，二段加氢反应器空速 1h⁻¹，反应温度 45℃，反应压力 1.3MPa。二段加氢反应产物经过二段气液分离后，二段气相采出 1 体积%放空，其余气相与补充的新鲜氢气一起送入一段加氢反应器内，气液分离后的二段液相中的 65 重量%液相送往后续分离系统（如脱轻塔），35%液相经换热至 40℃后，与顺酐溶液混合后进入一段加氢反应器。

一段和二段加氢反应器内所装填的催化剂均为加氢催化剂 S1（Ni 活性组分催化剂）。

25 两段加氢反应之后，顺酐总转化率 99.91%，丁二酸酐总选择性 99.85%。

实施例 2

根据发明进行顺酐加氢反应，溶剂采用 γ -丁内酯，顺酐溶液中顺酐含量为 10 重量%。将该顺酐溶液按照 50 重量%和 50 重量%比例分为两股，其中第一股（50 重量%的顺酐溶液）与循环回来的二段加氢反应的一部分二段液相物料混合后，从反应器上部液相进料口进入一段加氢反应器。第二股（50 重量%的顺酐溶液）与一段加氢反应

的一段液相产物混合后，从二段加氢反应器上部液相进料口进入二段加氢反应器。循环氢气与补充的新鲜氢气的总氢气量与来料顺酐溶液中总顺酐的摩尔比为 10。

在一段加氢反应器内，一段加氢反应器空速 2.5h^{-1} ，反应温度 40°C ，反应压力 1.5MPa 。一段加氢反应产物冷却至 40°C ，经过一段气液分离后，一段气相全部从二段加氢反应器顶部气相进料口进入二段加氢反应器，一段液相与第二股顺酐溶液混合后，从二段加氢反应器上部液相进料口进入二段加氢反应器。在二段加氢反应器内，二段加氢反应器空速 1h^{-1} ，反应温度 42°C ，反应压力 1.3MPa 。二段加氢反应产物经过二段气液分离器后，二段气相经冷却至 40°C 后，与补充的新鲜氢气一起送入一段加氢反应器内，气液分离后的二段液相中的 65 重量%液相送往后续分离系统(如脱轻塔)，35 重量%液相经换热至 40°C 后，与第一股顺酐溶液混合后进入一段加氢反应器。

一段和二段加氢反应器内所装填的催化剂均为加氢催化剂 S1 (Ni 活性组分催化剂)。

经两段加氢反应之后，顺酐总转化率 99.91%，丁二酸酐总选择性 99.83%。

实施例 3

根据发明进行顺酐加氢反应，溶剂采用二氧六环，顺酐溶液中顺酐含量为 18 重量%。该顺酐溶液按照 20 重量%和 80 重量%比例分为两股，其中第一股(20 重量%的顺酐溶液)与循环回来的二段加氢反应的一部分二段液相物料混合后，从一段反应器上部液相进料口进入一段加氢反应器，第二股(80 重量%的顺酐溶液)与一段加氢反应的一段液相产物混合后，从二段加氢反应器上部液相进料口进入二段加氢反应器。循环氢气与补充的新鲜氢气的总氢气量与来料顺酐溶液中总顺酐的摩尔比为 30。

在一段加氢反应器内，一段加氢反应器空速 1.8h^{-1} ，反应温度 40°C ，反应压力 1.3MPa 。一段加氢反应产物冷却至 45°C ，经过一段气液分离后，一段气相全部从二段加氢反应器顶部气相进料口进入二段加氢反应器，一段液相与第二股顺酐溶液混合后，从二段加氢反应器上部液相进料口进入二段加氢反应器。在二段加氢反应器内，二段加氢反应器空速 1.2h^{-1} ，反应温度 48°C ，反应压力 1.2MPa 。二段加氢反应产物经过二段气液分离器后，二段气相与补充的新鲜氢气一起送入一段加氢反应器内，气液分离后的二段液相中的 60%液相送往后续分离系统(如脱轻塔)，40%液相经换热至 40°C 后，与第一股顺酐溶液混合后，进入一段加氢反应器。

一段和二段加氢反应器内所装填的催化剂均为加氢催化剂 S1 (Ni 活性组分催化剂)。

经两段加氢反应之后，顺酐总转化率 99.83%，丁二酸酐总选择性 99.85%。

实施例 4

根据发明进行顺酐加氢反应，溶剂采用己烷，顺酐溶液中顺酐含量为 25 重量%。该顺酐溶液按照 40 重量%和 60 重量%比例分为两股，其中第一股（40 重量%的顺酐溶液）与循环回来的二段加氢反应的一部分二段液相物料混合后，从一段反应器上部液相进料口进入一段加氢反应器，第二股（60 重量%的顺酐溶液）与一段加氢反应的一段液相产物混合后，从二段加氢反应器上部液相进料口进入二段加氢反应器。循环氢气与补充的新鲜氢气的总氢气量与来料顺酐溶液中总顺酐的摩尔比为 40。

在一段加氢反应器内，一段加氢反应器空速 3h^{-1} ，反应温度 40°C ，反应压力 1.7MPa 。一段加氢反应产物冷却至 42°C ，经过一段气液分离后，一段气相全部从二段加氢反应器顶部气相进料口进入二段加氢反应器，一段液相与第二股顺酐溶液混合后，从二段加氢反应器上部液相进料口进入二段加氢反应器。在二段加氢反应器内，二段加氢反应器空速 0.8h^{-1} ，反应温度 45°C ，反应压力 1.5MPa 。二段加氢反应产物经过二段气液分离器后，气相再次冷却至 40°C ，再经第三气液分离器后，得到的气相与补充的新鲜氢气一起送入一段加氢反应器内，二段气液分离器的二段液相中的 50 重量%液相送往后续分离系统（如脱轻塔），50 重量%液相经换热至 40°C 后，与第一股顺酐溶液混合后，进入一段加氢反应器。

一段和二段加氢反应器内所装填的催化剂均为加氢催化剂 S2（Ni 活性组分催化剂）。

经两段加氢反应之后，顺酐总转化率 99.89%，丁二酸酐总选择性 99.78%。

对比例 1

采用实施例 1 的顺酐加氢反应，溶剂采用 γ -丁内酯，顺酐溶液中顺酐含量为 10 重量%，不同之处在于，二段加氢反应产物的液相物料全部送往后续分离单元，不循环回与顺酐溶液混合。

在一段加氢反应器内，一段加氢反应器空速 2.5h^{-1} ，反应温度 40°C ，反应压力 1.5MPa 。一段加氢反应产物冷却至 40°C ，经过一段气液分离后，一段气相和一段液相全部分别从反应器顶部气相进料口和上部液相进料口进入二段加氢反应器。在二段加氢反应器内，二段加氢反应器空速 1h^{-1} ，反应温度 45°C ，反应压力 1.3MPa 。二段加氢反应产物经过二段气液分离后，二段气相采出 1 体积%放空，其余气相与补充的新鲜氢气一起送入一段加氢反应器内，气液分离后的二段液相全部送往后续分离系统

(如脱轻塔)。

一段和二段加氢反应器内所装填的催化剂均为加氢催化剂 S1 (Ni 活性组分催化剂)。

两段加氢反应之后, 顺酐总转化率 99.91%, 丁二酸酐总选择性 99.85%。

- 5 在对比例 1 中, 为保证加氢反应器出口温度与实施例相同, 循环氢气与补充的新鲜氢气的总氢气量与来料顺酐溶液中总顺酐的摩尔比至少需要提高 78%, 氢酐比增大较多。能耗提高较多, 仅考虑循环氢气压缩机能耗, 该压缩机能耗增加 84.8%。

对比例 2

- 10 采用实施例 2 的顺酐加氢反应, 溶剂采用 γ -丁内酯, 顺酐溶液中顺酐含量为 10 重量%, 将该顺酐溶液按照 50 重量%和 50 重量%比例分为两股, 不同之处在于, 二段加氢反应产物的液相物料全部送往后续分离单元(如脱轻塔), 不循环回与第一股顺酐溶液混合。

经两段加氢反应之后, 顺酐总转化率 99.91%, 丁二酸酐总选择性 99.83%。

- 15 在对比例 2 中, 为保证加氢反应器出口温度与实施例相同, 循环氢气与补充的新鲜氢气的总氢气量与来料顺酐溶液中总顺酐的摩尔比至少需要提高 79%, 氢酐比增大较多。能耗提高较多, 仅考虑循环氢气压缩机能耗, 该压缩机能耗增加 84.0%。

对比例 3

- 20 采用实施例 3 的顺酐加氢反应, 溶剂采用二氧六环, 顺酐溶液中顺酐含量为 18 重量%, 该顺酐溶液按照 20 重量%和 80 重量%比例分为两股, 不同之处在于, 二段加氢反应产物的液相物料全部送往后续分离单元(如脱轻塔), 不循环回与第一股顺酐溶液混合。

经两段加氢反应之后, 顺酐总转化率 99.83%, 丁二酸酐总选择性 99.85%。

- 25 在对比例 3 中, 为保证加氢反应器出口温度与实施例相同, 循环氢气与补充的新鲜氢气的总氢气量与来料顺酐溶液中总顺酐的摩尔比至少需要提高 120%, 氢酐比增大较多。能耗提高较多, 仅考虑循环氢气压缩机能耗, 该压缩机能耗增加 168.4%。

对比例 4

- 30 采用实施例 4 的顺酐加氢反应, 溶剂采用己烷, 顺酐溶液中顺酐含量为 25 重量%, 该顺酐溶液按照 40 重量%和 60 重量%比例分为两股, 不同之处在于, 二段加氢反应产物的液相物料全部送往后续分离单元(如脱轻塔), 不循环回与第一股顺酐溶液混合。

经两段加氢反应之后，顺酐总转化率 **99.83%**，丁二酸酐总选择性 **99.85%**。

在对比例 4 中，为保证加氢反应器出口温度与实施例相同，循环氢气与补充的新鲜氢气的总氢气量与来料顺酐溶液中总顺酐的摩尔比至少需要提高 **125%**，氢酐比增大较多。能耗提高较多，仅考虑循环氢气压缩机能耗，该压缩机能耗增加 **171.7%**。

- 5 在对比例 1-4 中，当二段加氢反应产物的液相物料没有循环使用而是全部进入后续分离单元时，如果分别采用与实施例 1-4 相同的低氢酐比，则加氢反应器内放出的热量无法有效撤出，使得反应器出口温度远高于实施例。由上述实施例与对比例的比较可见，本发明采用二段加氢反应产物的液相物料的部分循环使用，能够有效移除反应热，降低循环氢气与补充的新鲜氢气的总氢气量与来料顺酐溶液中总顺酐的摩尔氢酐比，降低能耗，并实现了期望的顺酐转化率和丁二酸酐选择性。
- 10

实施例 5

根据本发明，由丁烷为原料生产丁二酸。

- 丁烷和空气混合进入氧化反应单元，氧化反应温度为 **420℃**，反应压力为 **0.2MPa**。氧化反应产物进入顺酐分离单元的吸收塔，从吸收塔塔釜进入，溶剂采用 γ -丁内酯，从吸收塔塔顶进入吸收塔。吸收塔共 **18** 块理论塔板，操作温度 **75℃**，操作压力 **0.06MPa**，吸收塔塔顶采出尾气，塔釜富溶剂进入精馏塔。精馏塔共 **20** 块理论塔板，操作温度 **95℃**，操作压力 **0.003MPa**，精馏塔塔顶采出轻组分，塔釜物料为顺酐含量为 **35** 重量%的顺酐溶液，经稀释得到顺酐含量为 **10** 重量%的顺酐溶液，送往顺酐加氢反应单元。
- 15

- 20 顺酐加氢反应单元采用两段加氢反应器，按照实施例 1 的方法进行顺酐加氢反应。两段加氢反应之后，顺酐总转化率 **99.91%**，丁二酸酐总选择性 **99.85%**。

- 来自顺酐加氢反应单元的液相物料进入丁二酸酐分离单元，先经过脱轻塔从塔顶分离轻组分，塔釜物料送往脱重塔。脱重塔塔顶采出 γ -丁内酯，一部分 γ -丁内酯返回顺酐分离单元的吸收塔用于循环使用，其余部分的 γ -丁内酯用作溶剂稀释来自顺酐分离单元的顺酐含量为 **35%wt** 的顺酐溶液，经混合得到顺酐含量为 **10%** 的顺酐溶液，然后进加氢反应器。脱重塔塔釜采出重组分，侧线采出丁二酸酐，送往丁二酸酐水解单元。
- 25

脱轻塔理论板数 **26** 块塔板，塔顶压力 **10KPa**，操作温度 **100℃**，脱重塔理论板数 **25** 块塔板，塔顶压力 **3KPa**，操作温度 **105℃**。所得丁二酸酐纯度 **99.9%**。

- 30 丁二酸酐水解单元的水解釜操作压力为 **0.12MPa**，操作温度为 **80℃**，再经离心分

离和干燥后得到丁二酸产品。丁二酸产品纯度 99.9%。

实施例 6

根据本发明，由丁烷为原料生产丁二酸。

按照实施例 5 的方法进行氧化反应-顺酐分离，得到顺酐含量为 10 重量%的顺酐溶液，溶剂采用 γ -丁内酯。

顺酐加氢反应单元采用两段加氢反应器，按照实施例 2 的方法进行顺酐加氢反应。经两段加氢反应之后，顺酐总转化率 99.91%，丁二酸酐总选择性 99.83%。

然后进行分离、水解，得到丁二酸产品纯度 99.9%的产品。

实施例 7

10 根据本发明，由丁烷为原料生产丁二酸。

吸收剂采用二氧六环，按照实施例 5 的方法进行氧化反应-顺酐分离，得到顺酐含量为 18 重量%的顺酐溶液。

顺酐加氢反应单元采用两段加氢反应器，按照实施例 3 的方法进行顺酐加氢反应。经两段加氢反应之后，顺酐总转化率 99.83%，丁二酸酐总选择性 99.85%。

15 然后进行分离、水解，得到丁二酸产品纯度 99.9%的产品。

实施例 8

根据本发明，由丁烷为原料生产丁二酸。

吸收剂采用己烷，按照实施例 5 的方法进行氧化反应-顺酐分离，得到顺酐含量为 25 重量%的顺酐溶液，溶剂为己烷。

20 顺酐加氢反应单元采用两段加氢反应器，按照实施例 4 的方法进行顺酐加氢反应。经两段加氢反应之后，顺酐总转化率 99.89%，丁二酸酐总选择性 99.78%。

然后进行分离、水解，得到丁二酸产品纯度 99.9%的产品。

对比例 5

根据现有技术，由丁烷为原料生产丁二酸。

25 丁烷和空气混合进入氧化反应单元，氧化反应温度为 420℃，反应压力为 0.2MPa。氧化反应产物进入顺酐分离单元的吸收塔，从吸收塔塔釜进入，吸收剂采用邻苯二甲酸二丁酯，从吸收塔塔顶进入吸收塔。吸收塔共 20 块理论塔板，操作温度 90℃，操作压力 0.06MPa，吸收塔塔顶采出尾气，送往界区外，塔釜富溶剂进入汽提塔。汽提塔共 25 块理论塔板，操作温度 142℃，操作压力 12KPa。汽提塔塔顶物料送往轻组分塔，汽提塔釜物料送往吸收塔循环使用。轻组分塔共 20 块理论塔板，操作温度 40℃，

30

操作压力 10KPa。轻组分塔塔顶物料送往界区外，塔釜物料送往产品精制塔。产品精制塔共 25 块塔板，操作温度 132℃，操作压力 10KPa。产品精制塔上部侧线采出顺酐产品，送往顺酐加氢反应单元，塔釜物料经换热至 50℃后，返回吸收塔循环使用。

顺酐加氢反应单元操作条件与实施例 5 相同，不同之处在于还需要从外界引入 γ -丁内酯/二氧六环作为溶剂。两段加氢反应之后，顺酐总转化率 99.50%，丁二酸酐总选择性 99%。

丁二酸酐分离单元和水解单元与实施例 5 相同。丁二酸产品纯度 99.5%。在顺酐分离单元中，实施例 5 比对比例 5 少了两台塔设备，至少节省 4 台换热器，8 台泵等辅助设备。实施例 5 的顺酐分离单元均为常压以上操作，而对比例 5 除了吸收塔外，其余塔设备均为减压操作，因此实施例 5 较对比例 5 可节省设备投资。另外，从能耗角度分析顺酐分离单元，实施例 5 与对比例 5 比较，能耗可降低大约 35%，折合约节省 68kg 标油/吨碳四。

可以看出，在现有技术的方法中，顺酐分离单元操作复杂，同时需要额外引入吸收剂和溶剂，增加工艺成本和能耗。相比之下，本发明的顺酐分离单元流程简单，节省设备投资且有利于节省能耗。

而且，根据本发明的丁二酸生产方法搭建起了全流程生产工艺，实现了顺酐分离过程和顺酐加氢过程的联合使用，获得了高纯度的丁二酸产品。以上详细描述了本发明的优选实施方案，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权 利 要 求

1. 顺酐加氢生产丁二酸酐的方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：

(1) 顺酐溶液和氢气原料分别地从一段加氢反应器上部液相进料口和顶部气相进料口进入一段加氢反应器进行一段加氢反应，得到一段加氢产物；

(2) 一段加氢产物进入二段加氢反应器进行二段加氢反应，得到二段加氢产物；
任选地，在进入二段加氢反应器之前，将所述一段加氢产物进行一段气液分离得到一段气相和一段液相，然后将一段气相和一段液相分别地从二段加氢反应器顶部气相进料口和上部液相进料口进料；和

(3) 二段加氢产物进行二段气液分离得到二段气相和二段液相，一部分二段液相返回步骤(1)以与顺酐溶液混合用于一段加氢反应，任选地将二段气相部分或全部作为循环氢气使用。

2、根据权利要求1所述的方法，其中，步骤(1)中，

顺酐溶液为顺酐和溶剂的混合物，所述溶剂为醋酐、 γ -丁内酯、二氧六环、四氢呋喃、芳烃、乙酸乙酯、四碳二元酸酯、乙醇、异丙醇、己烷、环己烷、环氧丙烷、酮和醚中的一种或多种；和/或

顺酐溶液的顺酐浓度为1-90重量%，优选为5-40重量%；和/或

总氢气量与顺酐溶液中总顺酐的摩尔比为5-100，优选10-40；和/或

一段加氢反应器的操作条件包括：温度为30-100℃，优选为40-80℃；和/或反应压力为0.1-10MPa，优选为0.5-5MPa；和/或空速为0.5-5h⁻¹；和/或

氢气原料为步骤(3)的循环氢气与补充氢气的混合氢气。

3、根据权利要求1-2中任一项所述的方法，其中，步骤(1)中，顺酐溶液至少分为两股物料，其中第一股物料与步骤(3)的一部分二段液相混合用于一段加氢反应，第二股物料用于二段加氢反应；

优选地，第一股物料和第二股物料相对于顺酐溶液计各自为5-95重量%；更优选地，第一股物料为20-60重量%，第二股物料为40-80重量%。

4、根据权利要求1-3中任一项所述的方法，其中，步骤(2)中，

二段加氢反应器的操作条件包括：温度为 30-100℃，优选为 40-80℃；和/或压力为 0.1-10MPa，优选为 0.5-5MPa；和/或空速为 0.5-5h⁻¹；和/或

一段加氢产物在进行一段气液分离之前进行冷却降温。

5、根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其中，步骤（3）中，

该一部分二段液相在混合之前经过冷却处理，优选地，冷却至 30-80℃、优选为冷却至 40-60℃的物料；和/或

二段液相的 20-90 重量%返回步骤（1）作为原料使用，优选二段液相的 30-70 重量%返回步骤（1）作为原料使用，其余作为液相产物送往后续分离系统；和/或

二段气相采出 0.5-2 重量%作为燃料气，其余作为循环氢气使用。

6、根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法，其中，所述方法还包括：

将步骤（3）的二段气相进行冷却然后进行第三气液分离，得到第三气相和第三液相，第三气相部分或全部作为循环氢气与补充氢气混合作为一段加氢反应器的氢气原料；

任选地，将第三液相返回二段气液分离器进行二段气液分离；

优选地，将二段气相冷却至 30-80℃的温度。

7、根据权利要求 1-6 中任一项所述的方法，其中，

（1）顺酐溶液分为两股物料，其中，第一股物料与经冷却或未冷却的一部分二段液相混合后，从一段加氢反应器上部液相进料口进入一段加氢反应器与氢气原料接触进行加氢反应，氢气原料从一段加氢反应器的顶部气相进料口进入一段加氢反应器；

（2）一段加氢产物依次进行冷却降温和一段气液分离得到一段气相和一段液相，一段气相全部从二段加氢反应器顶部气相进料口进入二段加氢反应器，一段液相与第二股物料混合后，从二段反应器上部液相进料口进入二段加氢反应器，与氢气发生反应；

（3）二段加氢产物进行二段气液分离得到二段气相和二段液相，其中的一部分二段液相循环至步骤（1）用于混合，任选地将二段气相部分或全部作为循环氢气使用。

8、生产丁二酸的方法，其特征在于，所述方法包括根据权利要求 1-7 中任一项所述的顺酐加氢生产丁二酸酐的方法。

9、根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述方法包括：

1) 丁烷和/或苯与含氧气体在氧化反应单元内发生氧化反应，得到氧化反应产物；
2) 氧化反应产物进入包括吸收塔和精馏塔的顺酐分离单元经过吸收-精馏得到顺酐溶液；

3) 顺酐溶液进入顺酐加氢反应单元进行根据权利要求 1-7 中任一项所限定的加氢反应；

4) 二段加氢反应的未循环二段液相进入丁二酸酐分离单元，分离得到丁二酸酐和溶剂，任选地，分离得到的溶剂返回步骤（2）作为吸收剂循环使用；

5) 丁二酸酐进入丁二酸酐水解单元进行水解、结晶，得到丁二酸产品。

10、根据权利要求 9 所述的方法，其中，顺酐分离单元内：

吸收塔操作条件包括：压力为 0.0-1.0MPa，温度为 40-120℃，理论塔板数为 5-50；

吸收剂选自 γ -丁内酯、邻苯二甲酸二丁酯、六氢邻苯二甲酸二异丁酯、四氢呋喃、芳烃、乙酸乙酯、四碳二元酸酯、乙醇、异丙醇、己烷、环己烷、环氧丙烷、苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、二氧六环、酮和醚中的一种或者一种以上混合溶剂，优选 γ -丁内酯、二氧六环和/或四氢呋喃；

精馏塔操作条件包括：压力为 0.0-1.0MPa，温度为 40-150℃，理论塔板数 5-100。

11、根据权利要求 9-10 中任一项所述的方法，其中，步骤 2) 中，

吸收塔塔釜物料的一部分冷却至 30-80℃后返回吸收塔，其余部分送往精馏塔；
和/或

吸收塔塔顶物料经换热器冷却至 20-50℃，再经气液分离器，气相送往界区外，液相送往精馏塔。

12、根据权利要求 9-11 中任一项所述的方法，其中，步骤 4) 中，

丁二酸酐分离单元包括：串联连接的脱轻塔和脱重塔，二段加氢反应的其余二段液相进入脱轻塔，脱轻塔塔釜物料进入脱重塔，脱重塔塔顶采出溶剂，塔侧线采出丁

二酸酐，塔釜采出重组分；

优选地，丁二酸酐分离单元包括：串联连接的脱轻塔、溶剂回收塔和脱重塔，二段加氢反应的其余二段液相进入脱轻塔，脱轻塔塔釜物料进入溶剂回收塔，溶剂回收塔塔釜采出重组分进入脱重塔，脱重塔塔顶采出丁二酸酐。

13、根据权利要求 12 所述的方法，其中，

脱轻塔操作条件包括：压力为 0.5-20KPa，温度为 30-150℃，理论塔板数 10-80；
和/或

脱重塔操作条件包括：压力为 0.5-20KPa，温度为 30-250℃，理论塔板数 10-80；
和/或

溶剂回收塔操作条件包括：压力为 0.5-20KPa，温度为 30-150℃，理论塔板数 10-80。

14、液相加氢反应系统，其适用于根据权利要求 1-7 中任一项所述的方法，其特征在于，所述系统包括：

一段加氢反应器，所述一段加氢反应器包括顶部气相进料口、上部液相进料口和底部出料口；

依次串联连接在一段加氢反应器底部出料口的一段加氢产物冷却器以及一段气液分离器；

二段加氢反应器，所述二段加氢反应器与一段气液分离器串联连通，所述二段加氢反应器包括顶部气相进料口、上部液相进料口和底部出料口；

二段气液分离器，所述二段气液分离器与二段加氢反应器底部出料口串联连通；
和

液相原料供给管线，所述液相原料供给管线与一段加氢反应器的上部液相进料口和任选地与二段加氢反应器的上部液相进料口均连通。

15、根据权利要求 14 所述的加氢反应系统，其中

一段气液分离器的顶部气相出料口与二段加氢反应器的顶部气相进料口通过管线连通；和/或

一段气液分离器的底部液相出料口与二段加氢反应器的上部液相进料口通过管线连通；和/或

二段气液分离器的顶部气相出料口与一段加氢反应器的顶部气相进料口通过管线连通；和/或

二段气液分离器的底部液相出料口与一段加氢反应器的上部液相进料口通过管线连通；

优选在二段气液分离器的底部液相出料口与一段加氢反应器的上部液相进料口的连通管线上设置有循环物料冷却器；

优选在二段气液分离器的顶部气相出料口与一段加氢反应器的顶部气相进料口的连通管线上设置循环气体冷却器。

16、根据权利要求 14 或 15 所述的加氢反应系统，所述系统还包括：分配器，用于将液相原料依据需要分配成两股以供应一段加氢反应器和二段加氢反应器；和/或

在二段气液分离器的顶部气相出料口依次串联设置二段冷却器和第三气液分离器，第三气液分离器的气相出料口与一段加氢反应器的顶部气相进料口通过管线连通；第三气液分离器的底部液相出料口与二段气液分离器的液相进料口连通；

优选第三气液分离器的气相出料口与一段加氢反应器的顶部气相进料口的连通管线上设置有循环气体冷却器。

17、生产丁二酸的系统，其适用于根据权利要求 8-13 中任一项所述的方法，其特征在于，所述系统包括根据权利要求 14-16 中任一项所述的液相加氢反应系统作为顺酐加氢反应单元。

18、根据权利要求 17 所述的系统，其特征在于，所述系统包括：

沿物料流向，串联连接的：氧化反应单元、包括串联连通的吸收塔和精馏塔的顺酐分离单元、所述顺酐加氢反应单元、丁二酸酐分离单元、丁二酸酐水解单元；

其中，丁烷和/或苯与含氧气体在氧化反应单元内发生氧化反应，进入顺酐分离单元进行吸收-精馏得到顺酐溶液；顺酐溶液进入所述顺酐加氢反应单元进行加氢反应得到加氢产物；加氢产物进入丁二酸酐分离单元，分离得到丁二酸酐和溶剂；丁二酸酐进入丁二酸酐水解单元进行水解、结晶，得到丁二酸产品。

19、根据权利要求 18 所述的系统，其中，

丁二酸酐分离单元包括：

串联连通的脱轻塔和脱重塔；

脱轻塔的进料口与二段气液分离器的液相出料口连通，所述脱轻塔设置有顶部出料口和塔釜出料口；

脱重塔的进料口与脱轻塔的塔釜出料口连通，所述脱重塔设置有顶部出料口、底部出料口和侧线采出口；或者

丁二酸酐分离单元包括：

串联连通的脱轻塔、溶剂回收塔和脱重塔；

脱轻塔的进料口与二段气液分离器的液相出料口连通，所述脱轻塔设置有顶部出料口和塔釜出料口；

溶剂回收塔的进料口与脱轻塔的塔釜出料口连通，所述溶剂回收塔设置有顶部出料口和塔釜出料口；

脱重塔的进料口与溶剂回收塔的塔釜出料口连通，所述脱重塔包括塔釜出料口和顶部出料口。