



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201718458 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：105111928

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 15 日

(51) Int. Cl. :

C07C67/48 (2006.01)

C07C67/58 (2006.01)

C07C69/40 (2006.01)

C07C69/60 (2006.01)

C07C29/17 (2006.01)

C07C29/149 (2006.01)

C07C31/12 (2006.01)

C07C31/20 (2006.01)

C07D307/08 (2006.01)

C07D307/32 (2006.01)

(30) 優先權：2015/04/28 英國

1507234.1

(71) 申請人：強生瑪西大維科技公司 (英國) JOHNSON MATTHEY DAVY TECHNOLOGIES LIMITED (GB)

英國

(72) 發明人：坎貝爾 伊恩 CAMPBELL, IAN (GB)；卡雷特 史蒂芬 CARRETT, STEPHEN (GB)；塔克 麥克 威廉 馬歇爾 TUCK, MICHAEL WILLIAM MARSHALL (GB)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：8 共 27 頁

(54) 名稱

方法

PROCESS

(57) 摘要

本發明提供一種從酯化反應塔之塔頂物流中回收產物琥珀酸二烷酯、馬來酸二烷酯或琥珀酸二烷酯及馬來酸二烷酯的方法，該塔頂物流包含作為主要組分之烷醇及水及作為次要組分之與水形成共沸液之該產物琥珀酸二烷酯、馬來酸二烷酯或琥珀酸二烷酯及馬來酸二烷酯，其中該方法包括用丁醇洗滌該塔頂物流。

A process for recovering product dialkyl succinate, dialkyl maleate or dialkyl succinate and dialkyl maleate from an overhead stream from an esterification reaction column, said overhead stream comprising as a major component alkanol and water and as a minor component the product dialkyl succinate, dialkyl maleate or dialkyl succinate and dialkyl maleate which forms an azeotrope with the water, wherein said process comprises washing the overhead stream with butanol.

指定代表圖：

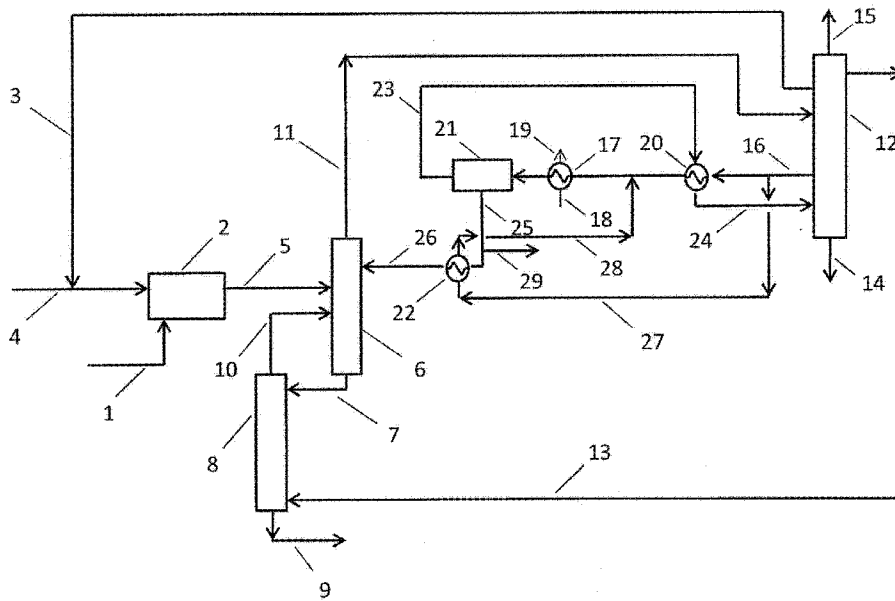


圖 1

符號簡單說明：

- 1 . . . 管線
- 2 . . . 預反應器
- 3 . . . 管線
- 4 . . . 管線
- 5 . . . 管線
- 6 . . . 閃蒸塔
- 7 . . . 管線
- 8 . . . 酯化反應器/
反應塔
- 9 . . . 塔底部
- 10 . . . 管線
- 11 . . . 管線
- 12 . . . 甲醇塔
- 13 . . . 管線
- 14 . . . 管線
- 15 . . . 塔頂物流
- 16 . . . 側取物/管線
- 17 . . . 熱交換器
- 18 . . . 管線
- 19 . . . 管線
- 20 . . . 第一熱交換
器
- 21 . . . 傾析器
- 22 . . . 第二額外熱
交換器
- 23 . . . 管線
- 24 . . . 管線
- 25 . . . 管線
- 26 . . . 管線
- 27 . . . 管線
- 28 . . . 管線
- 29 . . . 管線

發明摘要

※ 申請案號：105711928

※ 申請日：105.4.15

※IPC 分類：

C07C67/48(2006.01)
C07C67/58(2006.01)
C07C69/40(2006.01)
C07C69/60(2006.01)
C07C29/17(2006.01)
C07C29/149(2006.01)
C07C31/12(2006.01)
C07C31/20(2006.01)
C07D307/08(2006.01)
C07D307/32(2006.01)

【發明名稱】

方法

PROCESS

【中文】

本發明提供一種從酯化反應塔之塔頂物流中回收產物琥珀酸二烷酯、馬來酸二烷酯或琥珀酸二烷酯及馬來酸二烷酯的方法，該塔頂物流包含作為主要組分之烷醇及水及作為次要組分之與水形成共沸液之該產物琥珀酸二烷酯、馬來酸二烷酯或琥珀酸二烷酯及馬來酸二烷酯，其中該方法包括用丁醇洗滌該塔頂物流。

【英文】

A process for recovering product dialkyl succinate, dialkyl maleate or dialkyl succinate and dialkyl maleate from an overhead stream from an esterification reaction column, said overhead stream comprising as a major component alkanol and water and as a minor component the product dialkyl succinate, dialkyl maleate or dialkyl succinate and dialkyl maleate which forms an azeotrope with the water, wherein said process comprises washing the overhead stream with butanol.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|----|-----------|
| 1 | 管線 |
| 2 | 預反應器 |
| 3 | 管線 |
| 4 | 管線 |
| 5 | 管線 |
| 6 | 閃蒸塔 |
| 7 | 管線 |
| 8 | 酯化反應器/反應塔 |
| 9 | 塔底部 |
| 10 | 管線 |
| 11 | 管線 |
| 12 | 甲醇塔 |
| 13 | 管線 |
| 14 | 管線 |
| 15 | 塔頂物流 |
| 16 | 側取物/管線 |
| 17 | 熱交換器 |
| 18 | 管線 |
| 19 | 管線 |
| 20 | 第一熱交換器 |
| 21 | 傾析器 |
| 22 | 第二額外熱交換器 |
| 23 | 管線 |

24	管線
25	管線
26	管線
27	管線
28	管線
29	管線

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

方法

PROCESS

本發明係關於一種從自酯化反應塔作為塔頂物(overhead)回收之物流回收琥珀酸二烷酯或馬來酸二烷酯之方法。更特定言之，本發明係關於一種回收自酯化反應塔作為塔頂物回收之琥珀酸二甲酯或馬來酸二甲酯之方法。

藉由二元羧酸及/或酸酐、或單-或二-烷酯、內酯或其混合物與氫氣反應製備二醇已為吾人所知。商業上，在所需產物係1,4-丁二醇，通常具有連產物四氫呋喃及 γ -丁內酯之情況下，起始物質通常係馬來酸及/或馬來酸酐之二烷酯，諸如，馬來酸二甲酯或馬來酸二乙酯，其可包含較少量之富馬酸二烷酯及/或琥珀酸二烷酯。

有關此等方法的資訊可在例如，US4584419、US4751334、WO86/03189、WO88/00937、US4767869、US4945173、US4919765、US5254758、US5310954及WO91/01960中找到。

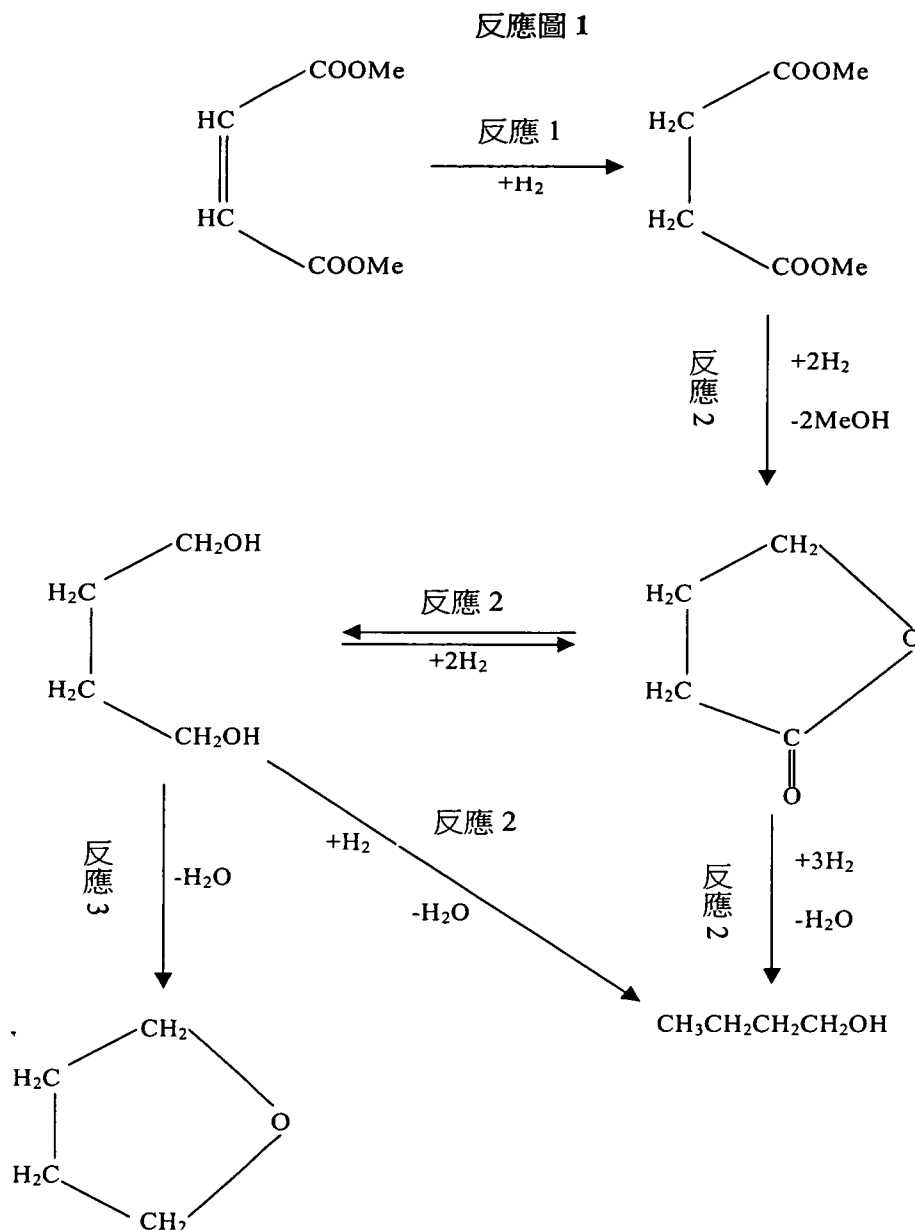
在此等習知反應方法中用作原料之馬來酸二烷酯可藉由任何合適方法製備。於此等方法中使用之馬來酸二烷酯之製備詳細論述於專利US4584419、US4751334、WO88/00937、US4795824及WO90/08127中。

在用於製備1,4-丁二醇及連產物四氫呋喃以及可選製備 γ -丁內醇之一習知方法中，將來自酯化反應器之二烷酯(諸如馬來酸二甲酯)連同任何殘留之甲醇送進入蒸發器，在該蒸發器中該二烷酯由送進入該

蒸發器中可與補償之氫氣混合之熱循環氣體物流氣化。該循環氣體通常包含高濃度的氫氣但亦可包含其他氣體，包括碳氫化合物、碳氧化物、甲烷及氮氣。此外，在該循環氣體包含來自下游之再循環氣體的情形下，亦可存在包括產物醚、甲醇、水、連產物及副產物之可凝結物。

將來自蒸發器之合併之蒸汽物流隨後傳送至反應器，在該反應器中在觸媒之存在下其反應以形成1,4-丁二醇、四氫呋喃及/或 γ -丁內酯。將產物物流冷卻且將反應產物冷凝及從過量循環氣體中分離，然後將其傳送至提純區域。在該提純區域中，將各種不同產物分離且將1,4-丁二醇及四氫呋喃移除。 γ -丁內酯連同中間產物琥珀酸二甲酯及一些1,4-丁二醇可再循環。在一配置中，在可選提純區域中至少部分萃取該 γ -丁內酯並回收。從產物混合物中分離之甲醇水物流將會在上游再循環。一般而言，藉由該種或其他習知方法製備之大部分1,4-丁二醇隨後將轉化為四氫呋喃。

所發生之總體反應為一系列步驟及可包括最終之脫水步驟，該步驟產生四氫呋喃。一種始自馬來酸二甲酯之最有可能之反應路徑列於反應圖1中。



在 WO99/35113 中描述一種替代之方法，其中將馬來酸酐酯送進入使用 3 種不同觸媒之反應方法。起初，在 120°C 至 170°C 之溫度及 3 至 40 bara 之壓力下，在第一觸媒(其為異質選擇性氫化觸媒)存在下將馬來酸酯轉化為琥珀酸酯。隨後，將該琥珀酸酯直接傳送至第二觸媒存在之處，在該處該酯主要轉化為 γ -丁內酯。接著，將反應之產物與該第二觸媒直接送進入第三觸媒存在之處，該觸媒用來使該 γ -丁內酯脫水以產生四氫呋喃。將在第二觸媒存在下形成之一些 γ -丁內酯轉移至在較高壓力下操作之第二反應環路上，在該環路中該 γ -丁內酯轉化為 1,4-丁二醇。

因為反應圖1中之第一步驟及用於WO99/35113所描述之該替代方法之第一觸媒係關於將馬來酸二甲酯氫化為琥珀酸二甲酯，所以已表明琥珀酸二甲酯或琥珀酸二乙酯可為用於與氫氣反應形成1,4-丁二醇、四氫呋喃及/或 γ -丁內酯之合適起始物質。

US4656297中描述一種使用琥珀酸二甲酯來製備四氫呋喃及1,4-丁二醇之方法。在該方法中，將甲醇添加至該酯進料以提高轉化率及減少轉酯化。建議將琥珀酸二甲酯作為進料之方法之另一實例為WO99/35136，其中，在2種不同觸媒上與氫氣發生反應以形成四氫呋喃及 γ -丁內酯之混合物。

最近，在從糖發酵中製備及回收琥珀酸之方法中存在重大改進。該等方法之實例可在例如US5958744、US6265190及US8246792中找到。當前已經構建證明工廠。可預見的是，在適當時候該等方法可能夠與馬來酸酐競爭作為經濟原料用於製備1,4-丁二醇。

為便於參考，視情況藉由發酵方法自生物來源製備之琥珀酸將稱為「生物琥珀酸」，且該術語應相應地解釋。可使用任一合適之發酵方法。由於生物琥珀酸通常包含雜質諸如發酵殘餘物及副產物，同時生物琥珀酸可用於針對琥珀酸設計之習知方法中，在專門定製來處理此等雜質的方法中可觀測到特定優勢。一種合適方法之一實例係WO2015/082916中所描述者。在該方法中，該反應為一種逆流反應。在WO2015/082915中描述一替代配置，其中發生並流反應。

不管起始物質為馬來酸、馬來酸酐、琥珀酸(包括生物琥珀酸)、或琥珀酸酐或其單烷酯，製備1,4-丁二醇、四氫呋喃及/或 γ -丁內酯之第一步驟為形成二烷酯。已知有許多製備二烷酯之方法，但是習知上反應係在反應塔內進行，其中將酸或酸酐送進入反應塔，在塔中該酸或酸酐依靠向上流動之醇向下流動。隨著該酸在塔中向下傳送，其會接觸愈來愈乾燥之醇，此有助於驅動反應平衡朝向完成。

雖然酯化反應可自催化，但是一般將使用觸媒，尤其在欲形成二烷酯的情況下。該觸媒一般放置於反應塔內之托盤中。在一些情況下，尤其在欲形成二烷酯(諸如琥珀酸二烷酯)之情況下，將進行形成單烷酯之預反應，且係將該單烷酯送進入反應塔。然而，雖然預反應主要是用來形成單烷酯，但是應瞭解將會形成一些二烷酯。

隨著在反應塔中之反應進展，產物二烷酯將從在或靠近反應塔之底部被移除且過量使用之醇連同在反應期間形成之水一起在或靠近頂部從反應塔被移除。此物流將被稱為「塔頂物流」。

然而，在一般從在或靠近反應塔之底部移除該酯同時，一些酯會損失進入水性塔頂物流。在已存在預反應之情況下，這特別成問題，此係由於這將意味著將朝向反應塔之上部分引入一些二烷酯，接近移除塔頂物流所在之處的反應塔之部分。

雖然這些問題可在始自馬來酸酐之反應塔中製備馬來酸二烷酯時出現，但是在至反應塔之進料為琥珀酸之情況下特別成問題，該情況中一般存在形成單烷酯之預反應，然後才開始形成二烷酯之反應。在使用酸酐(諸如馬來酸酐)作為起始物質之情況下，可藉由限制醇之量使得在沒有水釋放時優先形成單酯來控制損失。相對地，在使用二元酸作為起始物質之情況下，隨著形成單酯，釋放出水。由於酸的酯化反應為可逆反應，故轉化率受限制。因此為達成相比於酸酐起始物質時針對酸起始物質之相同轉化率，需加入更多化學計量過量之醇。這意味著未反應之酸、單酯及二酯將全部存在。

就此而言，已觀察到在塔頂物流中由琥珀酸形成之琥珀酸二甲酯損失高於彼等在製備馬來酸二甲酯(其一般由馬來酸酐形成)之對應系統中觀察到之損失。

這種情況的一個原因為琥珀酸二烷酯比當量馬來酸二烷酯更容易揮發。此外，正如上文所討論，在起始物質為琥珀酸，且因此相比

於馬來酸或酸酐為起始物質之流程(其中預反應較不常見)時，至反應塔頂部之進料將包含較高比例之二烷酯之情況下，很有可能存在預反應過程。

用於製備琥珀酸二烷酯之醇為甲醇之情況下，將形成琥珀酸二甲酯。在剛低於純水沸點之溫度下，琥珀酸二甲酯與水以約2莫耳%琥珀酸二甲酯形成低沸點共沸液。因此，在琥珀酸二甲酯轉入水性塔頂物流之情況下，該酯很難用習知蒸餾法或相分離技術回收。就此而言，應注意當冷卻至接近環境溫度時，該共沸液組合物似乎處在不混溶區域之外部或正在界限處，這使得相分離無效。

不管二烷酯為琥珀酸二烷酯或馬來酸二烷酯，無法回收轉入塔頂物流中之任何二烷酯導致反應之損失，這對於總體方法經濟學有嚴重負面影響。

另一問題在於在塔頂物流中存在二烷酯將意味著水性流出物物流將具有高有機負荷。事實上，在該酯為琥珀酸二烷酯之情況下，該負荷可高至約5重量%。該負荷將提高流出物物流釋放至環境中之前處理其之成本。

此外，存在於塔頂物流中之二烷酯在該塔頂物流之任何未來處理期間可水解回為單烷酯或起始酸。例如，在存在用於分離烷醇與水之烷醇塔的情況下，存在於塔頂物流中之任何酯之水解可由於高水及低烷醇含量(其創建有利於逆反應之平衡條件)而在烷醇塔之底部發生。

在水解確實發生之情況下，顯著濃度之單烷酯、二元羧酸或單烷酯及二元羧酸兩者可在烷醇塔之底部積聚。在此發生之情況下，腐蝕及積垢之風險增大。

以上詳述之問題將在反應塔中製備任一馬來酸二烷酯時發生，但是，在形成琥珀酸二烷酯之情況下，尤其在形成琥珀酸二甲酯之情

況下特別成問題。

已提出一些關於回收塔頂物流中進行之酯的建議。在US5536856中，討論一種形成酯之方法。雖然有建議可使用烷醇洗滌來從塔頂物流移除酯，但是沒有建議關於在該酯與水形成低沸點共沸液之情況下可如何達成移除。

在US5157168中，建議甲醇可用作洗液以回收塔頂物中之痕量脂肪酯或酸。然後，再次沒有建議關於在該酯與水形成低沸點共沸液之情況下可如何達成移除。

因此需要提供一種方法，該方法提供一種比例如水/琥珀酸二甲酯共沸液更易揮發之與水之低沸點共沸液且因此提供從形成琥珀酸二烷酯或馬來酸二烷酯的反應塔之塔頂物流中移除琥珀酸二烷酯或馬來酸二烷酯。

現已發現轉入塔頂物流之琥珀酸二烷酯或馬來酸二烷酯可藉由用丁醇洗滌該塔頂物流而從其中回收，其可使琥珀酸二烷酯或馬來酸二烷酯從塔頂物流中分離。為了將成本降至最低，與塔頂物流所接觸之丁醇可由總體流程中獲得。

因此，根據本發明提供一種從酯化反應塔之塔頂物流中回收產物琥珀酸二烷酯、馬來酸二烷酯或琥珀酸二烷酯及馬來酸二烷酯的方法，該塔頂物流包含作為主要組分之烷醇及水及作為次要組分之與水形成共沸液之該產物琥珀酸二烷酯、馬來酸二烷酯或琥珀酸二烷酯及馬來酸二烷酯，其中該方法包括用丁醇洗滌該塔頂物流。

該丁醇洗滌使得產物琥珀酸二烷酯或馬來酸二烷酯從塔頂物流之主要組分中分離。由於該洗滌物流將能使產物琥珀酸二烷酯或馬來酸二烷酯從塔頂物流之主要組分中分離，所以產物可回收且因此從反應塔之塔頂物流中存在產物琥珀酸二烷酯或馬來酸二烷酯不代表該系統之產物損失。

當該塔頂物流從反應塔中移除時可經歷作為第一步驟之洗滌或可先經歷處理然後再經歷洗滌。

在一配置中，在本發明中使用之丁醇可以從流程中被回收，因為這樣將會比提供分離物流更具成本效益。就此而言，應理解該流程可包括後酯化反應步驟。因此，例如，由於通常將琥珀酸二烷酯或馬來酸二烷酯用於製備1,4-丁二醇、四氫呋喃或 γ -丁內酯，作為洗滌物流使用之丁醇可係在製造1,4-丁二醇，四氫呋喃或 γ -丁內酯時之氫化過程回收者，該氫化過程發生在酯化反應之後。這提供特定優勢，因為產物丁醇正常會淨化且因此使用係由物流所造成，物流一般會損失且沒有必須要添加新組分，這會造成進一步的側化學。

雖然丁醇為本發明之洗滌物流，但是應理解可使用其他醇。例如，可使用具有2至4個碳原子之烷醇。

該洗滌可在流程中任一合適位置實施。在一配置中，從反應塔回收之塔頂物可傳送至閃蒸塔，其中用丁醇洗滌該塔頂物。在此配置中，產物琥珀酸二烷酯或馬來酸二烷酯將從閃蒸塔之底部回收。在該流程中，然後將其傳送至合適地方。在一配置中，將其返回至發生酯化反應之反應塔。來自閃蒸塔之塔頂物將係來自酯化之水、過量烷醇及隨後會傳送至烷醇塔用於分離之丁醇。

在將來自閃蒸塔之塔頂物傳送至烷醇塔而不是再循環之情況下，丁醇與水將作為側取物(side draw)而從烷醇塔移除。此側取物可經冷卻。雖然丁醇確實與水形成共沸液，但是當液體冷卻時，該共沸液組合物位於不混溶區域中，使得該丁醇與水將分離。該丁醇可經回收且用於提供至該閃蒸塔之回流，同時該水相可再循環至烷醇塔。

可存在熱交換器以允許流程中之不同物流之間之熱整合。

在該酯為琥珀酸二甲酯且使用丁醇作為閃蒸塔中之洗滌液之情況下，與最初流程相關之超過90%之琥珀酸二甲酯損失經回收且可返

回至反應器。

本發明之此配置之另一優點在於一般將不再需要在還原頂部用於酯化之烷醇習知洗滌。這相比於習知反應塔將減少塔之總體高度，從而減少資金及操作物資。

此外，在移除習知洗滌之需求的情況下，習知上用於該目的之烷醇不再必須在可用於酯化反應之前經由烷醇塔處理，其因此減少針對該烷醇塔之再沸器之能量需求。

在閃蒸塔中通常需要再沸器來強壓塔頂水並預加熱送至反應塔之進料。

閃蒸塔可以與反應塔整合。在該配置中，該塔將包括離散之反應及精餾區段。因此，這可意味著本發明可改裝成具有習知甲醇洗滌之反應塔，藉以使用丁醇洗滌來取代甲醇洗滌。

在一配置中，該烷醇塔可分成兩部分。在該配置中，可將來自烷醇塔上區段之底部液體送進入傾析器，在傾析器中將丁醇與水性組分分離。隨後將水性組分送進入該烷醇塔之下區段之頂部。將來自烷醇塔之下區段之塔頂蒸汽送進入上區段之底部。這允許回流比率、抽出比及類似者之靈活性。其亦可允許使用較低等級之蒸汽來使該塔之上區段再沸，此乃因其組成在相同壓力下將提供較低之起泡點。

雖然本發明之方法可併隨馬來酸二烷酯使用，但是當在至酯化反應之進料為琥珀酸酐、琥珀酸、琥珀酸單酯或其混合物之情況下操作時，該方法將提供特定優勢。該等可共同送進入反應塔或其等可分開送進入反應塔。

琥珀酸二烷酯或馬來酸二烷酯可為琥珀酸二甲酯或二乙酯或馬來酸二甲酯或二乙酯，以二甲酯為特佳。

根據本發明之第二態樣，其提供一種製造1,4-丁二醇及可選連產物四氫呋喃及/或 γ -丁內酯及副產物丁醇之方法，其包括：

5

在反應塔內形成琥珀酸二烷酯、馬來酸二烷酯或琥珀酸二烷酯及馬來酸二烷酯；

在或靠近該反應塔底部將該琥珀酸二烷酯、馬來酸二烷酯或琥珀酸二烷酯及馬來酸二烷酯移除且進一步處理該酯以形成1,4-丁二醇及可選連產物四氫呋喃及/或 γ -丁內酯及副產物丁醇；

根據以上第一態樣從該反應塔之塔頂物流回收琥珀酸二烷酯、馬來酸二烷酯或琥珀酸二烷酯及馬來酸二烷酯，其中用來洗滌該塔頂物流之丁醇為副產物丁醇。

【圖式簡單說明】

本發明現將參照附圖僅以舉例方式作說明，其中：

圖1係根據本發明之第一態樣的一種方法之概視圖；

圖2係說明在本發明之第一態樣中之閃蒸及甲醇塔再沸功率之圖表；

圖3係說明在本發明之第一態樣中之在0.1回流比率下之再沸功率之圖表；

圖4係說明在本發明之第一態樣中之在0.1回流比率下再沸功率之琥珀酸二甲酯滑落之圖表；

圖5係說明在275 kmol抽出物(draw)下琥珀酸二甲酯滑落之圖表；

圖6係比較琥珀酸二甲酯與馬來酸二甲酯之液體蒸汽壓之圖表；

圖7係比較根據對照實例1及實例2之塔頂物流中琥珀酸二甲酯濃度之圖表；及

圖8係比較根據對照實例1及實例2之琥珀酸二甲酯之累積損失之圖表。

熟習此項技術者應瞭解，該等圖表係概略的且在商業工廠中需

要另外設備項目，諸如回流槽、泵、真空泵、溫度感測器、壓力感測器、泄壓閥、控制閥、流量控制器、液位控制器、儲料槽、儲存槽及類似者。提供此等輔助設備項目不形成本發明之部分且係根據習知化學工程實踐。

本發明之方法將參考回收用於製備1,4-丁二醇之琥珀酸二甲酯進行討論。然而，該方法同樣可適用於回收其他二烷酯，包括馬來酸二烷酯。

本發明之一實施例之方法的示意插圖係在圖1中說明。在該實施例中，將琥珀酸由管線1送進入預反應器2，在其中與甲醇接觸。該甲醇可為從甲醇塔12返回之再循環甲醇及/或由管線4添加之新製或補償之甲醇。在該預反應器中，可發生一些酯化反應。

將來自預反應器2之物流由管線5傳送至閃蒸塔6，其隨後由管線7傳送至酯化反應器8，在其中發生進一步酯化反應。通常將在朝向閃蒸塔6之底部發現一側鍋爐(未顯示)。

將產物琥珀酸二甲酯在塔底部9移除，然後將傳送至氫化以反應生成1,4-丁二醇。

來自反應塔8之塔頂物流(其將包含作為主要組分之水及甲醇及作為次要組分之琥珀酸二甲酯)由管線10回收，然後傳送至閃蒸塔6。

將丁醇洗滌物流由管線26送進入閃蒸塔6。實務上，該物流將係約60重量%至70重量%之丁醇。該丁醇將琥珀酸二甲酯從水及甲醇中移除。隨後該琥珀酸二甲酯將由管線7返回至反應塔8。

水與丁醇在約1.6 bara之閃蒸塔操作壓力下以約26莫耳%丁醇形成低沸點共沸液。應瞭解，可使用其他操作壓力。

丁醇洗滌係用於接近朝向閃蒸塔6之頂部且通常在閃蒸塔6之頂板中之水/丁醇共沸液組合物，且防止琥珀酸二甲酯濃縮及從閃蒸塔之塔頂物離開。

在 102.6°C 之溫度及 1.6 bara 之壓力下，水/丁醇共沸液比在 111.7°C 下之水/琥珀酸二甲酯共沸液更易揮發，其顯著降低在塔頂物中琥珀酸二甲酯之濃度，降低超過 90%。

來自閃蒸塔之塔頂物(其將包含水、甲醇及丁醇)將由管線 11 視情況經由部分冷凝器(未顯示)傳送至甲醇塔 12，在其中發生分離。該物流可包含約 25 重量% 之水。如果在高溫下操作該閃蒸塔，則通常將使用該部分冷凝器。該分離之甲醇將在塔頂物流 15 中移除且可再循環至酯化反應器或至任何預反應器。該分離之水由管線 14 從塔底部移除。

甲醇可朝向甲醇塔 12 之頂部移除且由管線 13 再循環至酯化反應器 8 以為酯化反應提供甲醇。該物流較佳將具有約 99.95% 之純度。物流 3 可從移除純甲醇物流之處以下的某一點從甲醇塔 12 移除。雖然該甲醇物流將具有比以管線 13 回收之甲醇更低的純度，但是該甲醇適合供應給預反應器。

丁醇將在側取物 16 中從甲醇塔 12 移除。自甲醇塔 12 回收之丁醇物流將經冷卻，一般至約 40°C 使得可發生一些相分離。此可在熱交換器 17 中依靠管線 18 所供應之冷卻水進行。隨後此將經由管線 19 再循環以供再使用。

然而，在一替代配置中，將在該回路中包括兩個額外的熱交換器以增強熱整合。第一熱交換器 20 互換熱水-丁醇抽出物與從傾析器 21 中退出之經冷卻水相，因此重新加熱返回至甲醇塔 12 之物流且藉此減少甲醇塔之再沸器負荷。

第二額外熱交換器 22 依靠從傾析器 21 中退出之經冷卻有機相互換熱水-丁醇抽出物，藉此重新加熱該物流然後以管線 26 作為回流供應至閃蒸塔 6，藉此減少該閃蒸塔再沸器負荷。

因此在該配置中，丁醇/水之側取物係以管線 16 從甲醇塔 12 移除，然後傳送至熱交換器 20，在其中依靠自傾析器 21 回收之水性物流

冷卻。接著該側取物將依靠熱交換器17中之冷卻水進一步冷卻，然後傳送至傾析器21。該水性物流以管線23回收，將其交換器20中以逆流熱交換傳送，然後以管線24傳送回至甲醇塔12。

來自傾析器21之有機相係以管線25移除。然後經由熱交換器22傳送該有機相，然後送進入閃蒸塔6。於管線25中來自該傾析器之有機相所依靠用來加熱的熱物流係於管線27中自側取物16取出。該經冷卻之物流將以管線28傳送回該物流至熱交換器17。雜質可以管線29被移除。

該丁醇洗滌可使用任何合適之條件。在一配置中，可在約1.6 bara之塔頂物壓力，0.1至0.2之閃蒸塔回流比率下操作該閃蒸塔。閃蒸塔底部物流中之琥珀酸二甲酯之回收率將係約97%。呈塔中液體流量百分比之來自該甲醇塔之水/丁醇抽出比率將係約40%至約100%，其中最佳係約50%。

在進行自催化酯化反應之情況下，可在約7.8 bara之壓力下操作該閃蒸塔及反應塔。這可能需要閃蒸塔0.3至0.4的增加之回流比率來達成琥珀酸二甲酯之可相比擬的回收率。增加之壓力將允許一些有用之熱量藉由在傳送至甲醇塔12之前使該物流冷凝從閃蒸塔之塔頂物流中回收。

在供應丁醇洗滌至閃蒸塔之情況下，琥珀酸二甲酯之量損失其所必需之熱量輸入係由兩個主要變量控制，即閃蒸塔中之回流比率及來自甲醇塔之水-丁醇抽出比率。此兩個變量係互相關聯且針對給定閃蒸塔回流比率，存在為了滿足要求所必需的最小抽出比率。

如圖2所說明，至閃蒸塔及甲醇塔再沸器所必需之熱量輸入隨著閃蒸塔之回流比率而明顯增加。然而，如圖3所說明，熱量輸入很大程度上對水/丁醇抽出比率不敏感。

正如從圖4及圖5可見，琥珀酸二甲酯滑落強烈地受閃蒸塔回滯

比率影響且亦受來自甲醇塔之抽出比率影響。

增加自甲醇塔至傾析器之抽出比率會增加循環中之丁醇之量且因此可增加閃蒸塔中丁醇之濃度，從而允許閃蒸塔塔頂物組成更密切接近水/丁醇共沸液，其改良琥珀酸二甲酯自閃蒸塔塔頂物之排除。

馬來酸二甲酯與琥珀酸二甲酯之液體蒸汽壓之比較係說明於圖6中。液體蒸汽壓之差異將導致比針對馬來酸二甲酯所關注到者更多之琥珀酸二甲酯轉入來自反應塔之塔頂物流。雖然丁醇洗滌亦可用於回收轉入來自反應之塔頂物中之馬來酸二甲酯來製造馬來酸二甲酯，但是轉入之少量可能不會使得使用本發明方法可行具經濟性。

現將參考下列實例進一步描述本發明：

對照實例1

使用配備有500 mL反應燒瓶之石油套管連續攪拌槽反應器單元進行所有測試工作。攪拌係經由塔頂鐵氟龍攪拌器以300 rpm進行。將藉由實驗室加熱帶加熱至受控溫度之空氣冷凝器以相對垂直方向約25°之角度添加至塔頂物排出處。使用標準Leibig水冷卻之冷凝器使所得塔頂物流冷凝。

300 g存在少量琥珀酸二甲酯及未反應之琥珀酸酐之石油化學品琥珀酸單甲酯進料(86%酸)送進入該反應容器中。將該進料加熱至115°C，然後向該容器添加30 g(經甲醇洗滌且經乾燥)DPT-2樹脂。DPT-2係可自Johnson Matthey Davy Process Technologies Limited購得之觸媒。

一旦處在所需溫度且在添加DPT-2樹脂之後，就將甲醇以218.2 gh-1(相對於琥珀酸單甲酯之3莫耳當量)之速率使用蠕動泵經由潛水料腿連續引入。將取塔頂物流及鍋內容物之規則樣品。將輕質、琥珀酸二甲酯、水及甲醇收集為可冷凝之液態塔頂物，在取樣時稱重。對鍋內容物取樣係為了使用乙醇酚酞作為指示劑藉由抗0.1M KOH滴定來

測定琥珀酸單甲酯濃度。

藉由氣相層析分析塔頂物。藉由卡爾費休(Karl Fisher)容量分析法測定塔頂物流中之水含量。這允許隨時間測定塔頂物流中琥珀酸二甲酯之實際質量損失及因此計算出每小時琥珀酸二甲酯損失之速率。該等結果列示於表1中。

表1

時間	鍋溫度	甲醇速率	鍋酸度	收集之塔頂物	塔頂物中之水	塔頂物中之琥珀酸二甲酯	琥珀酸二甲酯損失	累積琥珀酸二甲酯損失
min	°C	g h ⁻¹	重量%	g	重量%	重量%	g	g
0	111	261	88.99	-	-	-	-	-
15	113	218	51.52	38.0	26.2	9.09	3.5	3.5
30	115	218	31.2	61.8	22.62	14.37	8.9	12.4
60	115	213	6.16	119.4	9.2	15.85	18.9	31.3
120	115	213	0.42	249.1	0.67	17.07	42.5	73.8
180	115	213	0.22	248.4	0.24	17.19	42.7	116.5
220	115	213	0.31	162.7	0.21	17.39	28.3	144.8

實例2

以丁醇(18體積%/h相對於甲醇 mL h⁻¹)重複對照實例1，使用蠕動泵將該丁醇連續送進入空氣冷凝器之頂部。該等結果列示於表2中。

表2

時間	鍋溫度	甲醇速率	鍋酸度	收集之塔頂物	塔頂物中之水	塔頂物中之琥珀酸二甲酯	琥珀酸二甲酯損失	累積琥珀酸二甲酯損失
min	°C	g h ⁻¹	重量%	g	重量%	重量%	g	g
0	112	217	69.6	-	-	-	-	-
15	114	213	45.35	37.5	21.94	4.68	1.8	1.8
30	115	212	23.28	67.0	22.24	6.14	4.1	5.9
45	115	219	10.09	68.9	13.78	6.73	4.6	10.5
60	115	218	3.95	69.1	6.74	7.01	4.8	15.3
90	115	219	0.57	138.2	1.60	7.34	10.1	25.4
120	115	194	0.32	134.7	0.47	6.76	9.1	34.5
180	115	194	0.34	249.2	0.31	6.35	15.8	50.3

塔頂物流中之琥珀酸二甲酯之濃度隨時間之變化及琥珀酸二甲酯隨時間之累積損失分別闡明於圖7及圖8中。

此等圖證實丁醇洗滌之正效應。特定言之，可看到當使用該洗滌時，塔頂物流中之琥珀酸二甲酯之濃度顯著降低。此外，當使用該洗滌時，琥珀酸二甲酯之質量損失顯著較少。

【符號說明】

- | | |
|----|-----------|
| 1 | 管線 |
| 2 | 預反應器 |
| 3 | 管線 |
| 4 | 管線 |
| 5 | 管線 |
| 6 | 閃蒸塔 |
| 7 | 管線 |
| 8 | 酯化反應器/反應塔 |
| 9 | 塔底部 |
| 10 | 管線 |
| 11 | 管線 |
| 12 | 甲醇塔 |
| 13 | 管線 |
| 14 | 管線 |
| 15 | 塔頂物流 |
| 16 | 側取物/管線 |
| 17 | 熱交換器 |
| 18 | 管線 |
| 19 | 管線 |
| 20 | 第一熱交換器 |

21	傾析器
22	第二額外熱交換器
23	管線
24	管線
25	管線
26	管線
27	管線
28	管線
29	管線

申請專利範圍

1. 一種從酯化反應塔之塔頂物流中回收產物琥珀酸二烷酯、馬來酸二烷酯或琥珀酸二烷酯及馬來酸二烷酯的方法，該塔頂物流包含作為主要組分之烷醇及水及作為次要組分之與水形成共沸液之該產物琥珀酸二烷酯、馬來酸二烷酯或琥珀酸二烷酯及馬來酸二烷酯，其中該方法包括用丁醇洗滌該塔頂物流。
2. 如請求項1之方法，其中該洗滌物流為從流程中回收之物流。
3. 如請求項1或2之方法，其中使該塔頂物流在閃蒸塔中與丁醇接觸。
4. 如請求項3之方法，其中將來自該反應塔之該塔頂物(overhead)在沒有預先分離下傳送至閃蒸塔。
5. 如請求項1至4中任一項之方法，其中將從該閃蒸塔之塔頂物回收之琥珀酸二烷酯、馬來酸二烷酯或琥珀酸二烷酯及馬來酸二烷酯送回該反應塔。
6. 如請求項3至5之方法，其中將來自該閃蒸塔之塔頂物傳送至烷醇塔以進一步分離。
7. 如請求項6之方法，其中將丁醇及水相從該烷醇塔以側取物(side draw)移除。
8. 如請求項7之方法，其中將該側取物冷卻，然後將其傳送至傾析器。
9. 如請求項8之方法，其中將於該傾析器中分離之丁醇送回至該閃蒸塔。
10. 如請求項9之方法，其中依靠自烷醇塔回收之物流加熱該丁醇，然後將其送回至該閃蒸塔。
11. 如請求項7至9中任一項之方法，其中將來自該傾析器之該水性

物流送回至該烷醇塔。

12. 如請求項11之方法，其中依靠來自該烷醇塔之該側取物加熱該水相，然後將其送回至該烷醇塔。
13. 一種製造1,4-丁二醇及可選連產物四氫呋喃及/或 γ -丁內酯及副產物丁醇之方法，其包括：

在反應塔內形成琥珀酸二烷酯、馬來酸二烷酯或琥珀酸二烷酯及馬來酸二烷酯；

在或靠近該反應塔底部將該琥珀酸二烷酯、馬來酸二烷酯或琥珀酸二烷酯及馬來酸二烷酯移除且進一步處理該酯以形成1,4-丁二醇及可選連產物四氫呋喃及/或 γ -丁內酯及副產物丁醇；

根據請求項1至12中任一項從該反應塔之塔頂物流回收琥珀酸二烷酯、馬來酸二烷酯或琥珀酸二烷酯及馬來酸二烷酯，其中用來洗滌該塔頂物流之丁醇為副產物丁醇。

圖式

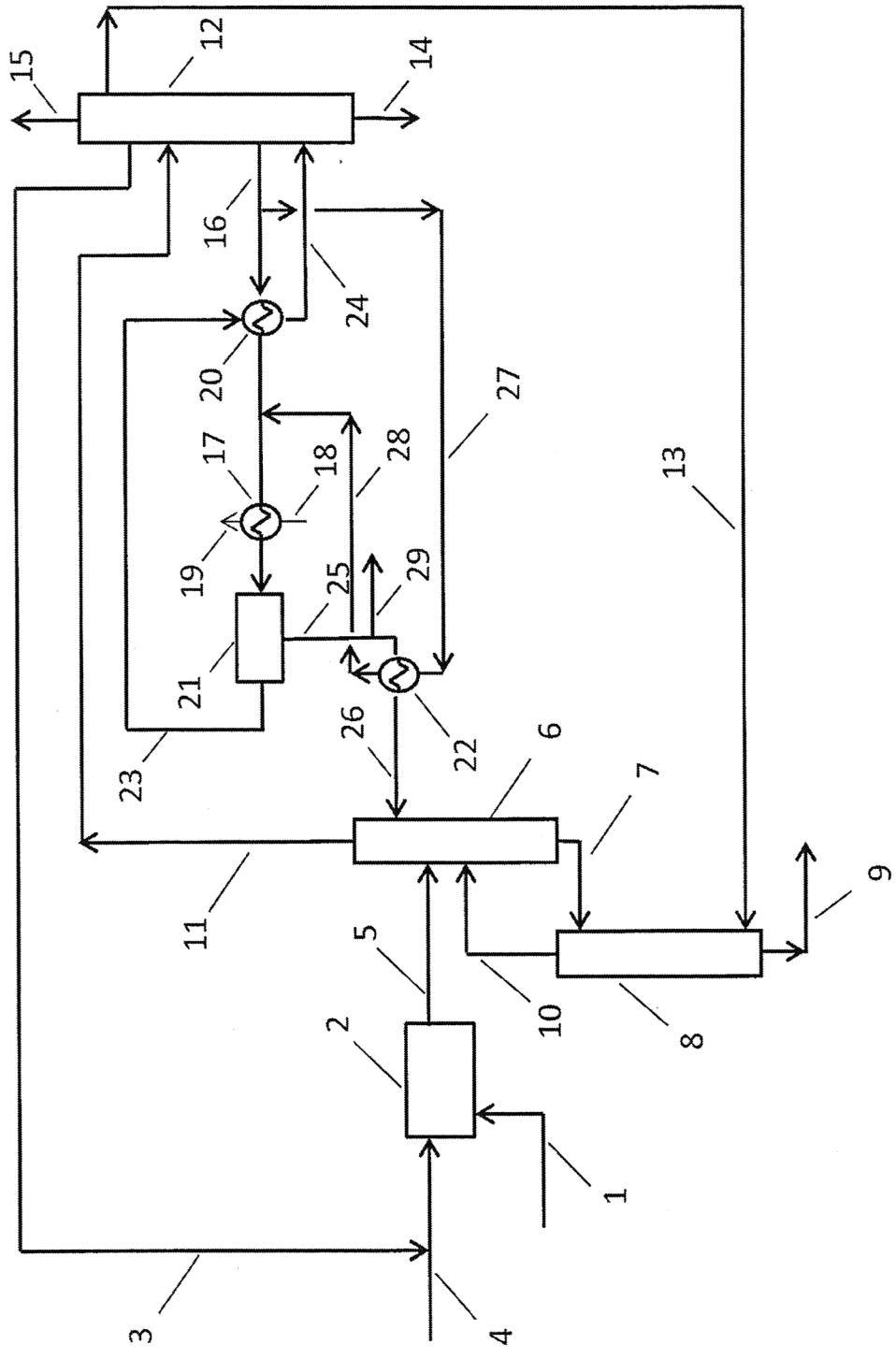


圖 1

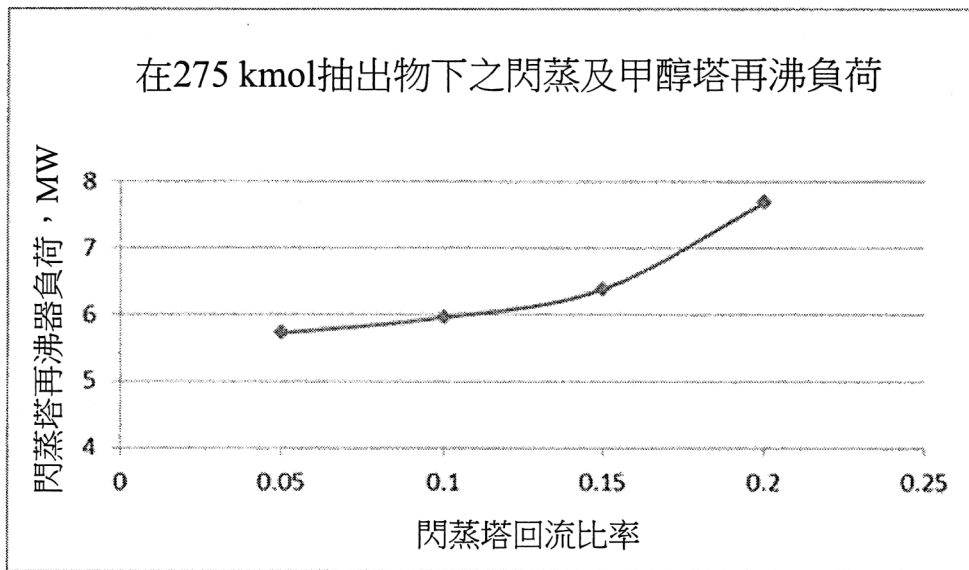


圖 2

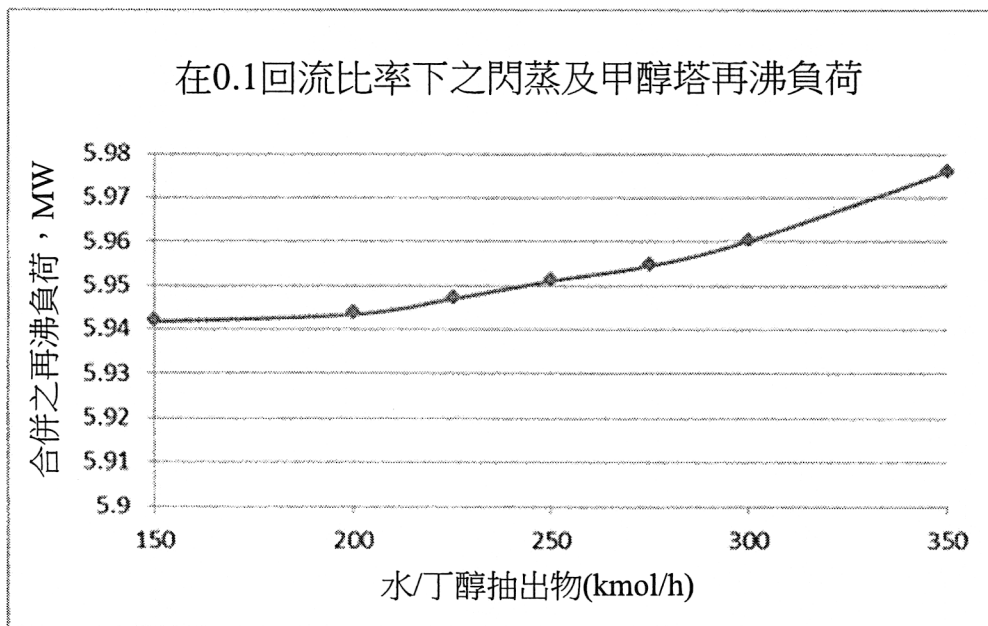


圖 3

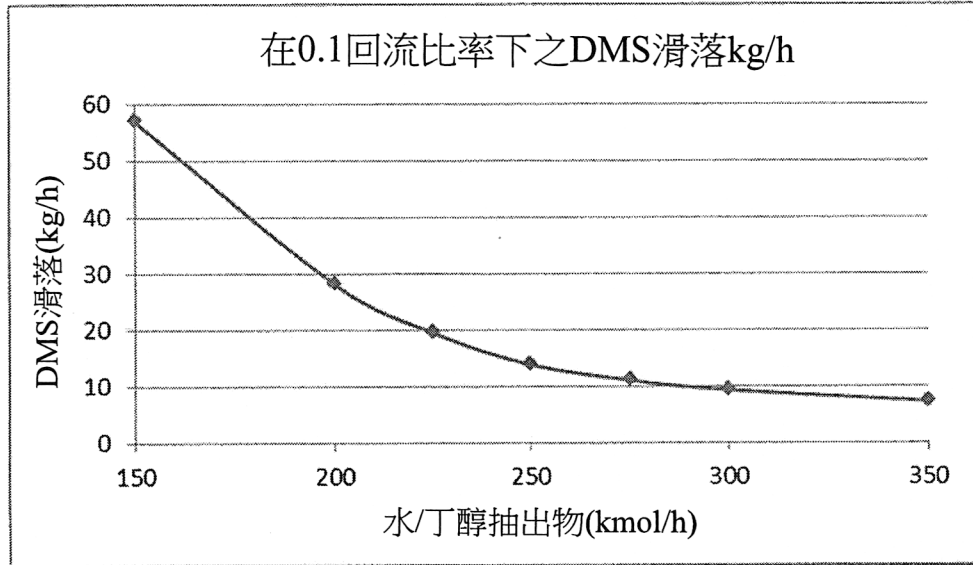


圖 4

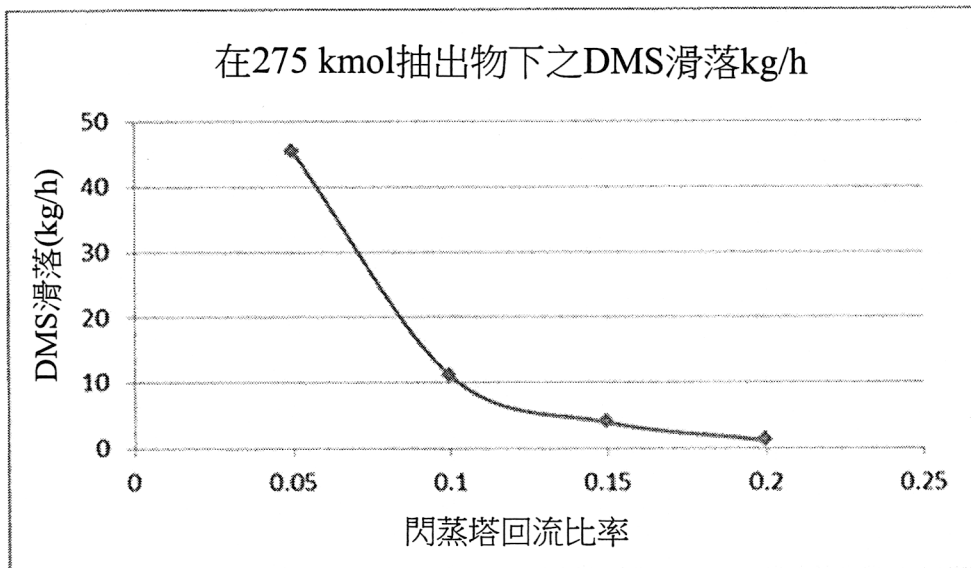


圖 5

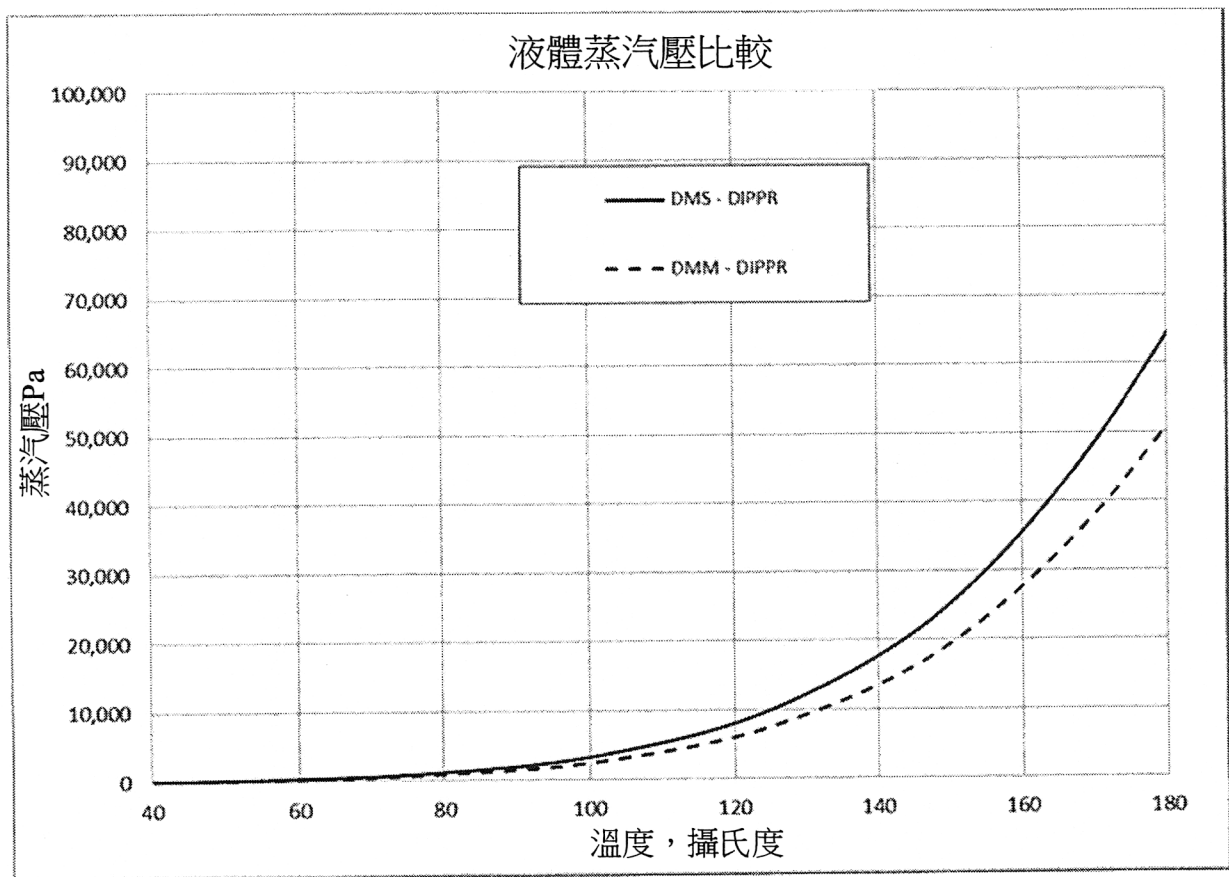


圖 6

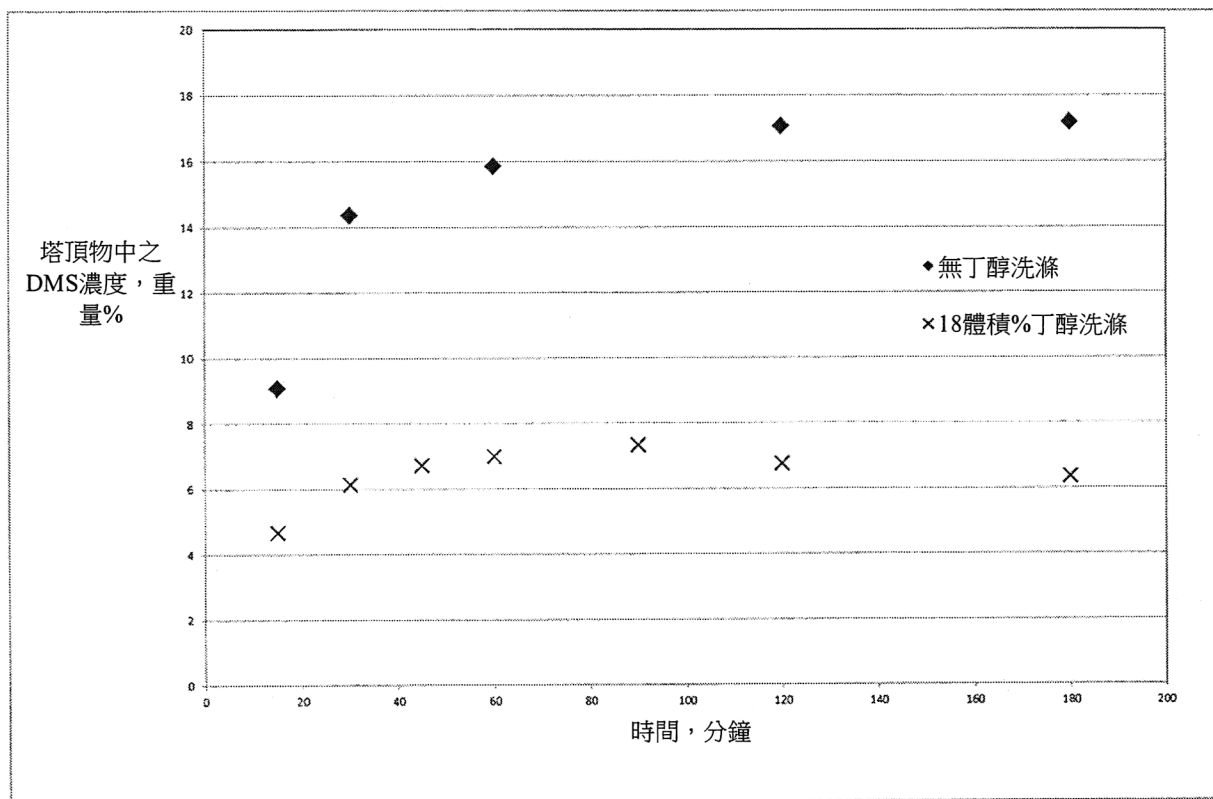


圖 7

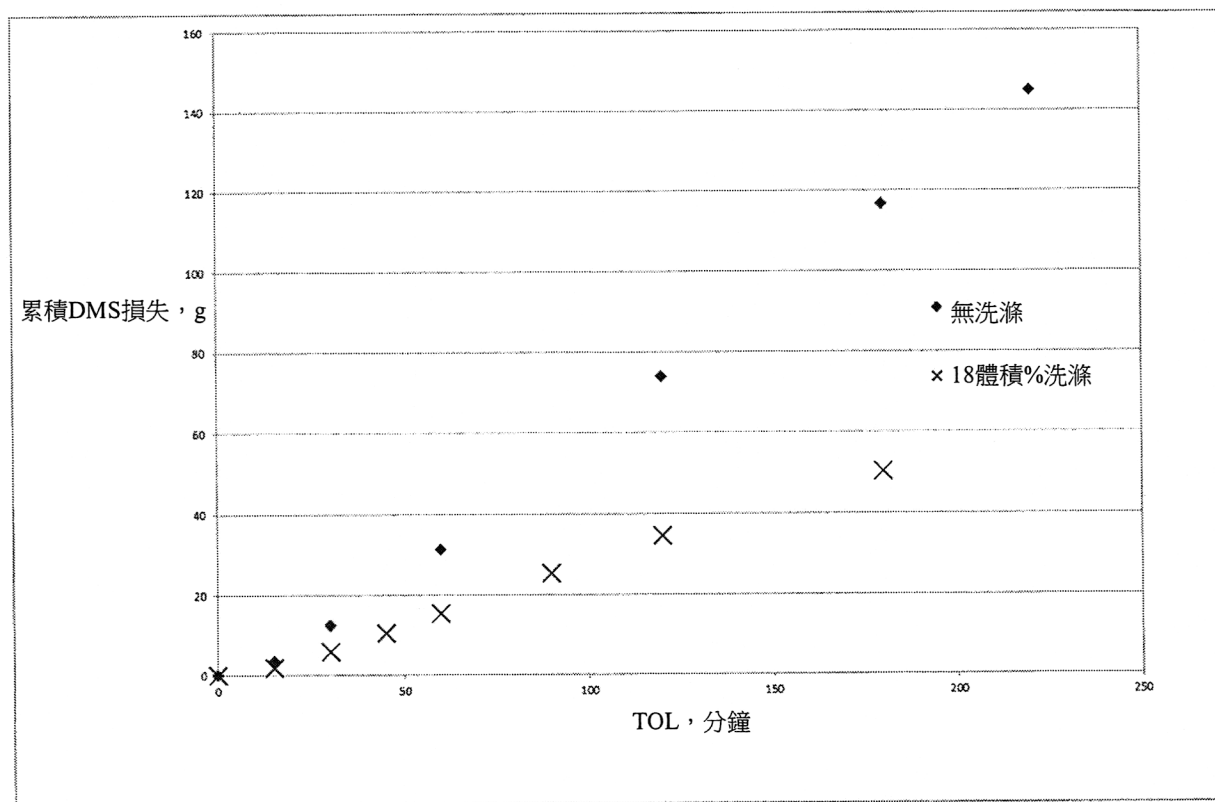


圖 8