



(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 201728565 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：105132842

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 12 日

(51)Int. Cl.：

*C07C67/08 (2006.01)**C07C67/54 (2006.01)**B01D3/06 (2006.01)**C07C69/40 (2006.01)**C07C69/60 (2006.01)**B01J4/00 (2006.01)**B01J19/00 (2006.01)*

(30)優先權：2015/10/13 英國

1518101.9

(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)；弗古森 克里斯多佛 FERGUSON, CHRISTOPHER (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：9 共 35 頁

(54)名稱

方法

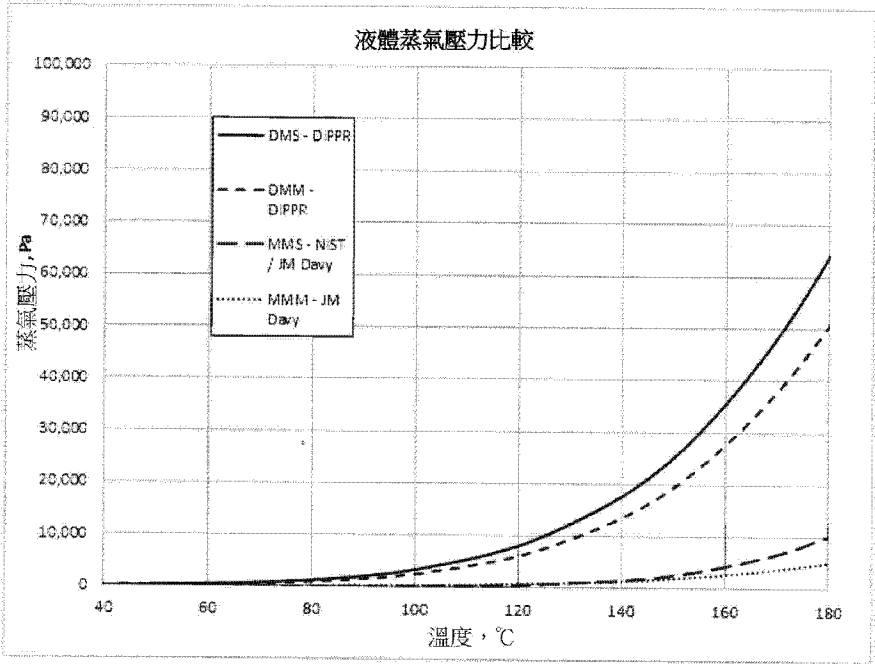
PROCESS

(57)摘要

本發明係關於用於共產生馬來酸二烷基酯及琥珀酸二烷基酯之方法，其中將包含馬來酸單烷基酯之進料及包含琥珀酸單烷基酯之進料供應至其中發生酯化之酯化反應器中，且自該酯化反應器回收馬來酸二烷基酯及琥珀酸二烷基酯，其中包含馬來酸單烷基酯之該進料之至少一部分在包含琥珀酸單烷基酯之該進料之供應點上方之點供應至該酯化反應器中。

A process for the co-production of dialkyl maleate and dialkyl succinate in which a feed comprising monoalkyl maleate and a feed comprising monoalkyl succinate are supplied to an esterification reactor where esterification occurs and dialkyl maleate and dialkyl succinate are recovered from the esterification reactor, wherein at least a portion of the feed comprising monoalkyl maleate is supplied to the esterification reactor at a point above the point at which the feed comprising monoalkyl succinate is supplied.

指定代表圖：



【圖1】

201728565

申請日: 105/10/12

IPC分類: **C07C 67/08** (2006.01)
C07C 67/54 (2006.01)
B01D 3/06 (2006.01)
C07C 69/40 (2006.01)
C07C 69/60 (2006.01)
B01J 4/00 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】

方法

【英文發明名稱】

PROCESS

【中文】

本發明係關於用於共產生馬來酸二烷基酯及琥珀酸二烷基酯之方法，其中將包含馬來酸單烷基酯之進料及包含琥珀酸單烷基酯之進料供應至其中發生酯化之酯化反應器中，且自該酯化反應器回收馬來酸二烷基酯及琥珀酸二烷基酯，其中包含馬來酸單烷基酯之該進料之至少一部分在包含琥珀酸單烷基酯之該進料之供應點上方之點供應至該酯化反應器中。

【英文】

A process for the co-production of dialkyl maleate and dialkyl succinate in which a feed comprising monoalkyl maleate and a feed comprising monoalkyl succinate are supplied to an esterification reactor where esterification occurs and dialkyl maleate and dialkyl succinate are recovered from the esterification reactor, wherein at least a portion of the feed comprising monoalkyl maleate is supplied to the esterification reactor at a point above the point at which the feed comprising monoalkyl succinate is supplied.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

方法

【英文發明名稱】

PROCESS

【技術領域】

本發明係關於用於共產生琥珀酸二烷基酯及馬來酸二烷基酯之方法。更具體而言，本發明係關於共產生琥珀酸二甲基酯及馬來酸二甲基酯之方法。

【先前技術】

已知藉由二羧酸、二羧酸之酸酐、二羧酸之單烷基酯或二烷基酯、內酯或其混合物與氫之反應來產生二醇。商業上，在期望產物係1,4-丁二醇之情形下，通常具有共產物四氫呋喃及 γ -丁內酯，起始材料通常係馬來酸及/或酸酐之二烷基酯，例如馬來酸二甲基酯或馬來酸二乙基酯，其可含有較少量之富馬酸二烷基酯及/或琥珀酸二烷基酯。

關於該等方法之資訊可參見(例如) US4584419、US4751334、WO86/03189、WO88/00937、US4767869、US4945173、US4919765、US5254758、US5310954及WO91/01960。

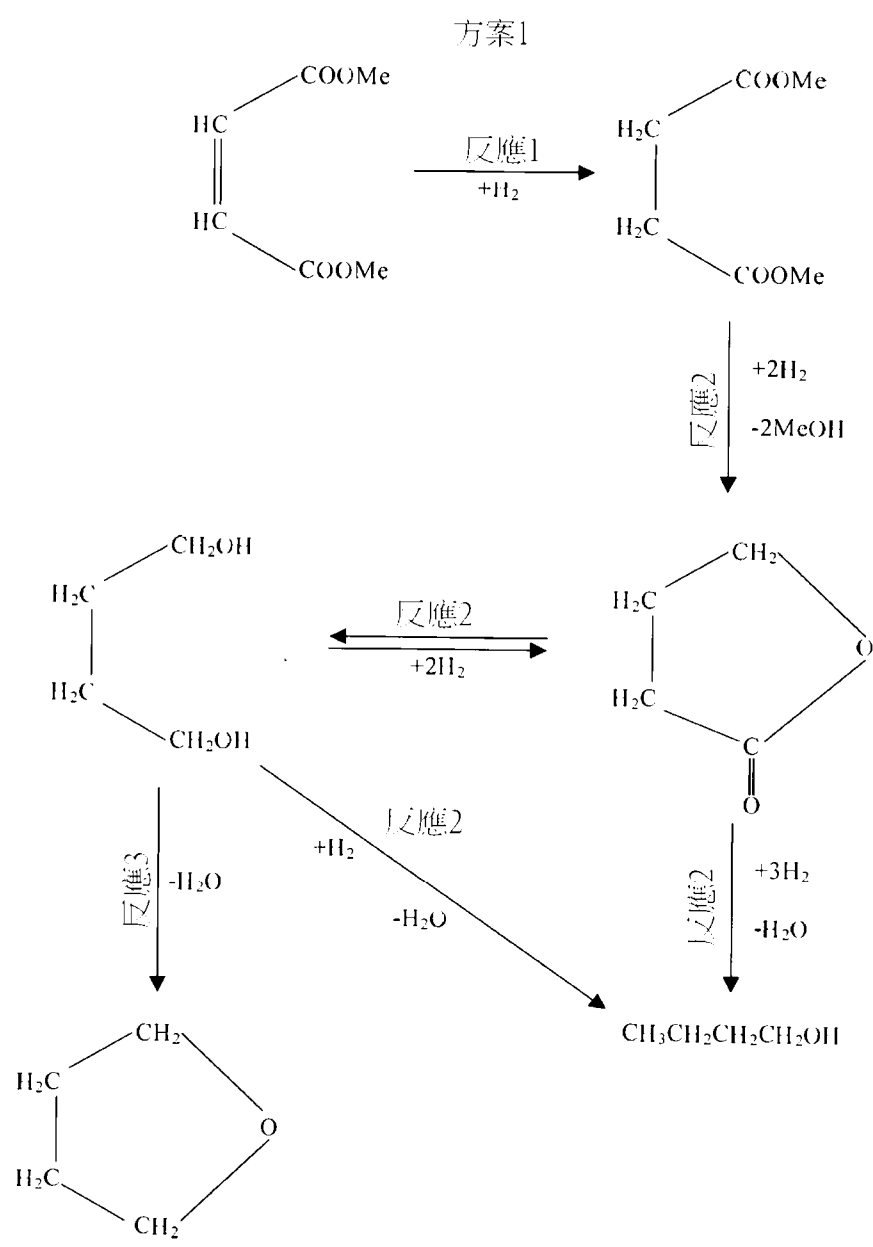
在該等習用反應方法中用作原料之馬來酸二烷基酯可藉由任何適宜方式產生。用於此等方法中之馬來酸二烷基酯之產生係詳細論述於US4584419、US4751334、WO88/00937、US4795824及WO90/08127中。

在用於產生1,4-丁二醇及共產物四氫呋喃且可選地產生 γ -丁內酯之一

習用方法中，二烷基酯(例如馬來酸二甲基酯)連同來自酯化反應器之任何殘餘甲醇一起進給至蒸發器中，其中該二烷基酯藉由進給至蒸發器中之熱循環氣體流氣化，該熱循環氣體流可與補充氫混合。循環氣體通常將含有高濃度之氫氣，但亦可包括其他氣體，包括烴、氧化碳、甲烷及氮氣。另外，在循環氣體包括來自下游之再循環氣體之情形下，包括產物醚、甲醇、水、共產物及副產物之可凝結物(condensables)亦可存在。

然後，來自蒸發器之組合之蒸氣狀流通至反應器中，其中該蒸氣狀流在觸媒之存在下反應以形成1,4-丁二醇、四氫呋喃及/或 γ -丁內酯。產物流經冷卻且反應產物經凝結且與過量循環氣體分離，然後通至精煉區中。在精煉區中，分離各種產物且移除1,4-丁二醇及四氫呋喃。 γ -丁內酯連同中間物、琥珀酸二甲基酯及一些1,4-丁二醇一起可再循環。在一配置中，可在可選精煉區中至少部分地提取 γ -丁內酯且回收。與產物混合物分離之甲醇水流將向上流再循環。一般而言，藉由此方法或其他習用方法產生之1,4-丁二醇隨後大部分轉化為四氫呋喃。

發生之總反應係一系列步驟且可包括最終脫水步驟，其中產生四氫呋喃。自馬來酸二甲基酯開始之可能反應路徑闡述於方案1中。



替代方法闡述於WO99/35113中，其中馬來酸酐酯進給至其中使用3種不同觸媒之反應方法中。首先在120℃至170℃之溫度及3巴(絕對壓力)至40巴(絕對壓力)之壓力下，在第一觸媒(其為異質選擇性氫化觸媒)之存在下，馬來酸酯轉化為琥珀酸酯。然後琥珀酸酯直接通至第二觸媒之存在，其中該琥珀酸酯主要轉化為γ-丁內酯。然後，使用第二觸媒之反應之產物直接進給至第三觸媒(其用於使γ-丁內酯脫水以產生四氫呋喃)之存在。在第二觸媒之存在下形成之一些γ-丁內酯轉移至在較高壓力下操作之第二反應迴路，其中該γ-丁內酯轉化為1,4-丁二醇。

由於方案1中之第一步驟及WO99/35113中所述之替代方法中所用之第一觸媒係關於馬來酸二甲基酯氫化為琥珀酸二甲基酯，故已建議琥珀酸二甲基酯或琥珀酸二乙基酯可為用於與氫反應以形成1,4-丁二醇、四氫呋喃及/或 γ -丁內酯之適宜起始材料。

一種其中琥珀酸二甲基酯用於產生四氫呋喃及1,4-丁二醇之方法闡述於US4656297中。在此方法中，甲醇添加至酯進料中以增加轉化率且減少轉酯化。其中建議琥珀酸二甲基酯作為進料之方法之另一實例係WO99/35136，其中在兩種不同觸媒上與氫發生反應，以形成四氫呋喃及 γ -丁內酯之混合物。

最近，自糖之發酵產生並回收琥珀酸之方法已顯著進步。此等方法之實例可參見(例如) US5958744、US6265190及US8246792。目前已建設示範工廠。預期在適當時此等方法將使琥珀酸能夠與馬來酸酐競爭作為用於產生1,4-丁二醇之經濟原料。

為便於提及，自可再生原料(例如自醣類，包括糖、纖維素及半纖維素；自木質素或自其他生物質源，例如藻類)衍生之琥珀酸將稱為「生物-琥珀酸」且該術語應相應地解釋。生物-琥珀酸可藉由(例如)發酵方法而形成。由於生物-琥珀酸一般含有雜質，例如發酵殘餘物及副產物，儘管生物-琥珀酸可用於針對琥珀酸設計之習用方法中，在專門調整方法以處理該等雜質之情形下可觀察到特定優點。一適宜方法之實例係闡述於WO2015/082916中者。在此方法中，反應係逆流反應。替代配置闡述於WO2015/082915中，其中發生並流反應。

隨著生物-琥珀酸變得愈加可獲得，用於生產1,4-丁二醇、四氫呋喃及/或 γ -丁內酯之現有設施之操作者將有機會使其設施適於利用此新原

料。此可有益於降低成本。此外，預期與原料係來自習用來源之琥珀酸或馬來酸酐(其中成本取決於油價)之情形下所記錄者相比，在原料係生物-琥珀酸之情形下，將減少原料成本波動的風險。

此外，生物琥珀酸之使用將容許製造商將其產品鑑別為「基於生物」或「可再生」，藉此使其能夠滿足目前之客戶要求及/或進入新市場。與自石油化學來源之馬來酸酐進料獲得之產品可達成之價格相比，亦可能可達到該等產品之溢價。

一般而言，與建造全新設施之成本相比，將已建設為使用馬來酸酐作為原料之設施轉化為使用琥珀酸作為原料將僅需要適度資本投資，此乃因無論起始材料係馬來酸酐或琥珀酸，產生1,4-丁二醇、四氫呋喃及/或 γ -丁內酯之方法之大部分相同。

儘管將設施轉化為使用琥珀酸原料操作提供各種優點，但琥珀酸、尤其生物-琥珀酸之量可能將不足以使得能夠滿足1,4-丁二醇、四氫呋喃及/或 γ -丁內酯之要求。在此情形中，操作者可選擇將琥珀酸(例如生物-琥珀酸)與習用馬來酸酐原料共進料，使得可滿足產物之要求。此對現有設施之操作者將尤其有吸引力。儘管此配置將不容許操作者將其產物鑑別為「基於生物」或「可再生」，但操作者可能夠提及產物之部分可再生狀態。

在將用於生產1,4-丁二醇、四氫呋喃及/或 γ -丁內酯之現有設施與用於生產習用馬來酸酐原料之設施安置在一起時，使用包含琥珀酸(其可係生物-琥珀酸)及馬來酸二者之進料將對此一設施之操作者尤其有吸引力，此乃因該馬來酸酐原料生產設施將使得能夠消耗馬來酸酐。另一優點係使用琥珀酸及馬來酸酐進料可增加工廠之1,4-丁二醇生產能力，而不需要額

外馬來酸產能或額外買入馬來酸進料。

此外，在將用於生產1,4-丁二醇、四氫呋喃及/或 γ -丁內酯之設施與用於生產習用馬來酸酐原料之設施安置在一起時，其可經建設使得公用設施與「外部電池限制(outside battery limits)」設施存在一定整合。

舉例而言，馬來酸酐習用地藉由丁烷或苯之氧化而形成。此反應為強放熱且在組合設施中使用形成馬來酸酐之反應中所產生之熱量產生蒸汽，然後蒸汽可用於產生1,4-丁二醇、四氫呋喃及/或 γ -丁內酯之設施中。若不實施自丁烷或苯產生馬來酸酐之反應，則將需要提供額外能量至用於製造1,4-丁二醇、四氫呋喃及/或 γ -丁內酯之設施以補充使用丁烷或苯之放熱氧化中所產生蒸汽之損失。此將顯著影響方法之經濟性。無論起始材料係馬來酸、馬來酸酐、琥珀酸(包括生物-琥珀酸)或琥珀酸酐或其單烷基酯，產生1,4-丁二醇、四氫呋喃及/或 γ -丁內酯中之第一步驟均為二烷基酯之形成。已知許多用於產生二烷基酯之方法，但習用反應係於反應塔中實施，其中酸或酸酐進給至反應塔中，其中該酸或酸酐相對於向上流動之醇向下流動。隨著酸沿塔通向下，其接觸逐漸變乾燥之醇，此有助於朝向完成驅動反應平衡。

儘管酯化反應可自催化，但一般將使用觸媒，尤其在欲形成二烷基酯之情形下。觸媒一般將位於反應塔內之塔板上。在一些情形中，尤其在欲形成二烷基酯(例如琥珀酸二烷基酯)之情形下，將實施形成單烷基酯之預反應，且將該單烷基酯進給至反應塔。然而，儘管預反應主要用於形成單烷基酯，但將理解將形成一些二烷基酯。

隨著反應在反應塔中進展，產物二烷基酯將自反應塔底部或底部附近移除，且過量使用之醇連同在反應期間所形成之水一起將自反應塔頂部

或頂部附近移除。此流將稱為「塔頂餾出物流」。

在使用馬來酸酐及琥珀酸二者作為用於產生1,4-丁二醇、四氫呋喃及/或 γ -丁內酯之方法中之進料之情形下，已發現若分開實施酯化反應之第一部分，即馬來酸酐之單酯及琥珀酸之單酯之形成，則可達成益處。

就此而言，將理解由於馬來酸進料係酸酐，故其可在非平衡反應中以高轉化率部分地酯化為馬來酸單烷基酯、通常馬來酸單甲基酯。此外，極少過度轉化為馬來酸二烷基酯，此乃因此可藉由將烷醇(通常甲醇)之添加限制為僅略多於反應化學計量學所需來控制。

然而，不可能實施具有高轉化率之琥珀酸之部分酯化。此乃因酸酯化係平衡反應，其中反應混合物中水副產物之存在限制可獲得之轉化量。為推動平衡，需要大量化學計量過量之烷醇(例如甲醇)以達成琥珀酸至單烷基酯之高轉化率。然而，此烷醇之大量化學計量過量為產生二烷基酯創造有利條件。

在總方案中此階段之二烷基酯之此形成係成問題的，此乃因二酯的揮發性強於單烷基酯，且因此二酯於酯化反應器頂部中之存在將使得其於塔頂餾出物中移除，從而造成系統之損失。

因此，如上文所指示，由於馬來酸酐及琥珀酸在單烷基酯產生中之表現顯著不同，故在將每一進料引入至其中形成二烷基酯之反應器中之前使其單獨酯化為單烷基酯之情形下，可預期各種優點。藉由此方式，用於產生馬來酸單烷基酯及琥珀酸單烷基酯之反應可各自最佳化。

此外，由於在通常實施二酯化反應之溫度下(即在約80°C至約150°C之溫度下)馬來酸酐係液體，而在此溫度下琥珀酸係固體，故由於可使用不同反應條件，形成單烷基酯之單獨反應亦係有利的。此外，琥珀酸在低

於其常壓沸點之溫度下在甲醇及水中具有低溶解性，使得形成具有高琥珀酸濃度之液體進料成問題。

由於馬來酸單烷基酯及琥珀酸單烷基酯之生產要求不同，故應理解可能不同類型或設計之反應器最適於各進料之單烷基化反應。

此外，在單烷基酯形成且隨後實施至二烷基酯之反應後，已知由於不同蒸氣壓，來自酯化反應塔之塔頂餾出物流中琥珀酸二甲基酯之損失高於在用於自馬來酸酐產生馬來酸二甲基酯之相應系統中所觀察到之損失。若欲將馬來酸單烷基酯及琥珀酸單烷基酯共進給至其中實施二酯化反應之反應器中，則此差別可產生問題。琥珀酸二甲基酯、馬來酸二甲基酯、琥珀酸單甲基酯及馬來酸單甲基酯之不同液體蒸氣壓圖解說明於圖1中。

在單酯已進給至二酯化反應器中後，實施進一步反應以形成二酯。儘管二酯一般將自塔底部或底部附近移除，一些酯將損失至水性塔頂餾出物流中。在已進行形成單酯之預反應之情形下，此尤其成問題，此乃因如上文所論述，此將意味著將一些二烷基酯引向反應塔中接近於自其移除塔頂餾出物流之塔部分之上部部分。

由於琥珀酸二烷基酯之揮發性強於等效馬來酸二烷基酯，故在使用琥珀酸作為原料或原料之部分之情形下，於塔頂餾出物中移除二烷基酯之風險較高。

在用於產生琥珀酸之二烷基酯中之醇係甲醇之情形下，將形成琥珀酸二甲基酯。在恰好低於純水沸點之溫度下在約2 mol%琥珀酸二甲基酯下，琥珀酸二甲基酯與水形成低沸點共沸物。因此，在水性塔頂餾出物流中攜載琥珀酸二甲基酯之情形下，可難以使用習用蒸餾或相分離技術回收。就此而言，應注意，在冷卻至接近環境溫度時，共沸物組成似乎位於

不混溶區域之外或不混溶區域之極限，此使得相分離低效。

無論二烷基酯係琥珀酸二烷基酯或馬來酸二烷基酯或二者，無法回收攜載於塔頂餾出物流中之二烷基酯造成反應損失，此對總方法經濟性具有顯著不利影響。

另一問題係塔頂餾出物流中二烷基酯之存在將意味著水性流出物流將具有高有機負載。實際上，在酯係琥珀酸二烷基酯時，該負載可高達約 5 wt%。此負載將增加在可將流出物流釋放至環境中之前處理其之成本。

此外，可在塔頂餾出物流之任何後續處理期間將存在於塔頂餾出物流中之二烷基酯水解回單烷基酯或起始酸。舉例而言，在存在用於分離烷醇與水之烷醇塔之情形下，存在於塔頂餾出物流中之任何酯之水解可在烷醇塔底部發生，此乃因高水含量及低烷醇含量產生有利於逆反應之平衡條件。

若水解確實發生，則顯著濃度之單烷基酯、二羧酸或單烷基酯及二羧酸二者可在烷醇塔底部中積累。若發生此情形，則腐蝕及結垢之風險增加。

上文詳細說明之問題將在反應塔中產生任何馬來酸二烷基酯之情形下發生，但其在形成琥珀酸之二烷基酯之情形下、尤其在形成琥珀酸二甲基酯之情形下尤其成問題。

已提出關於回收塔頂餾出物流中攜載之酯之一些提議。在 US5536856 中，討論用於形成酯之方法。儘管有人建議可使用烷醇洗滌自塔頂餾出物流移除酯，但沒有關於在酯與水形成低沸點共沸物之情形下可如何影響移除之建議。

在 US5157168 中，建議甲醇可用作洗劑以回收塔頂餾出物中痕量之

脂肪酯或酸。然而，仍沒有關於在酯與水形成低沸點共沸物之情形下可如何影響移除之建議。

在PCT/GB2016/050829中，已提議可藉由使用丁醇洗滌塔頂餾出物流自來自酯化反應器之塔頂餾出物流回收其中攜載之琥珀酸二烷基酯或馬來酸二烷基酯。此使得能夠自塔頂餾出物流分離且回收琥珀酸二烷基酯及/或馬來酸二烷基酯。

儘管此方法為與二烷基之塔頂餾出物損失相關之問題提供有吸引力的解決方案，但期望提供減少於來自二酯化反應器之塔頂餾出物中移除之二烷基酯之量之方法。

現已發現，在二酯化之進料包含馬來酸單烷基酯及琥珀酸單烷基酯二者之情形下，若將馬來酸單烷基酯在琥珀酸單烷基酯進料點上方之點進給至二酯化反應塔中，則可減少來自反應器之塔頂餾出物中移除之琥珀酸二烷基酯及馬來酸二烷基酯之量。

【發明內容】

【圖式簡單說明】

現將參考附圖以實例之方式來闡述本發明，在該等附圖中：

圖1 係比較琥珀酸二甲基酯、馬來酸二甲基酯、琥珀酸單甲基酯及馬來酸單甲基酯之液體蒸氣壓之圖表；

圖2 係本發明第一態樣之方法之示意圖；

圖3 係本發明第二態樣之方法之示意圖；

圖4 係本發明第三態樣之方法之示意圖；

圖5 係圖解說明本發明之益處之圖表；

圖6 係圖解說明在圖3之配置中使用一系列馬來酸單甲基酯及甲醇

洗滌率之20%琥珀酸單甲基酯進料之損失之圖表；

圖7 係圖解說明在圖3之配置中使用一系列馬來酸單甲基酯及甲醇洗滌率之30%琥珀酸單甲基酯進料之損失之圖表；

圖8 係圖解說明在圖3之配置中使用一系列馬來酸單甲基酯及甲醇洗滌率之50%琥珀酸單甲基酯進料之損失之圖表；且

圖9 係圖解說明在圖3之配置中使用一系列馬來酸單甲基酯及甲醇洗滌率之80%琥珀酸單甲基酯進料之損失之圖表。

【實施方式】

因此，根據本發明，提供用於共產生馬來酸二烷基酯及琥珀酸二烷基酯之方法，其中包含馬來酸單烷基酯之進料及包含琥珀酸單烷基酯之進料供應至其中發生酯化之酯化反應器中且自酯化反應器回收馬來酸二烷基酯及琥珀酸二烷基酯，其中包含馬來酸單烷基酯之進料之至少一部分在包含琥珀酸單烷基酯之進料之供應點上方之點供應至酯化反應器中。

馬來酸二烷基酯及琥珀酸二烷基酯可分別係琥珀酸二甲基酯或琥珀酸二乙基酯或馬來酸二甲基酯或馬來酸二乙基酯，且二甲基酯尤佳。在此配置中，至酯化反應器中之進料將包含馬來酸單甲基酯及琥珀酸單甲基酯，其中馬來酸單甲基酯在高於琥珀酸單烷基酯進給點之點進給至酯化反應器中。

已發現，驚人地，藉由在琥珀酸單烷基酯供應點上方將馬來酸單烷基酯進料之至少一部分提供至酯化反應器中，自酯化反應塔之頂部或頂部附近移除之流中損失之二烷基酯之量可顯著減少。揮發性更強之琥珀酸二烷基酯之損失之減少尤其顯著。

在一配置中，全部馬來酸單烷基酯進料可在包含琥珀酸單烷基酯之

進料供應點上方之點供應至酯化反應器中。在一替代配置中，馬來酸單烷基酯之一部分可在低於琥珀酸單烷基酯進給點之點供應至酯化反應器中。在此配置中，至少約30%之馬來酸單烷基酯可在琥珀酸單烷基酯上方供應，但可供應至少50%之馬來酸單烷基酯。一般約70%或更多、例如約80%可在琥珀酸單烷基酯上方供應。

已發現，在僅相對少量之馬來酸單烷基酯在琥珀酸單烷基酯供應至反應器中之點上方供應至酯化且因此可使用至上文所詳述之彼等之較低量時，可達成本發明之益處，前提係至少一些在琥珀酸單烷基酯上方添加。

雖然進料已闡述為馬來酸單烷基酯及琥珀酸單烷基酯進料，但將理解將存在其他組份。因此，馬來酸單烷基酯進料可包含未反應之馬來酸酐、馬來酸單烷基酯及馬來酸二烷基酯，但如上文所論述將不可能存在大量馬來酸二烷基酯。類似地，琥珀酸單烷基酯進料可包含未反應之琥珀酸、琥珀酸單烷基酯及琥珀酸二烷基酯。如上文所論述，琥珀酸單烷基酯進料中存在之二烷基酯之量可能高於馬來酸單烷基酯進料中存在之二烷基酯之量。兩種單酯化之進料一般亦將皆包括來自酯化反應之水及烷醇。

在進料已進給至酯化反應塔中後，可根據習用方法實施至二酯之反應。

在一配置中，烷醇洗劑可在兩種單酯化之進料供應至反應器中之點上方之點供應至酯化反應器中。此洗劑之存在將有助於減少來自酯化反應器之塔頂餾出物損失。

其中發生二酯化反應之酯化反應器可具有任何適宜設計。在一配置中，其將係反應塔。具體而言，反應塔一般將包含反應塔板。在此配置中，馬來酸單烷基酯進料可在任何適宜位置供應至酯化反應器中。在供應

琥珀酸單烷基酯之塔板上方僅一個塔板處供應馬來酸單烷基酯之情形下，本發明之益處可顯著。然而，可在供應琥珀酸單烷基酯之塔板上方2個、3個、4個或更多個塔板處供應馬來酸單烷基酯。

在一替代配置中，反應器可包含反應塔及驟沸塔，該反應塔與驟沸塔耦合。在此配置中，單烷基進料可供應至任何適宜位置，前提係馬來酸單烷基酯之至少一部分在琥珀酸單烷基酯之點上方之點進給至酯化反應器中。在一配置中，馬來酸單烷基酯及琥珀酸單烷基酯二者可供應至酯化反應器之驟沸塔中。在另一配置中，一些馬來酸單烷基酯可提供至驟沸塔及反應塔二者。

驟沸塔可與反應塔整合。在此配置中，該塔將包括離散反應及精餾區段。因此，此可意味著本發明可改裝為反應塔。

在替代配置中，反應級可包括在驟沸塔(若存在)之基底或基底附近。可使用任何適宜數目之級。一般，可存在2至10級。在一配置中，可存在3至8級，例如5或6級。此容許比原本將可獲得的更多之進料轉化或預轉化。其中驟沸塔中存在反應級之配置尤其適宜於欲改裝用於馬來酸進料之反應之現有單元之情形中。其尤其適用於增加現有單元之容量。

可將烷醇洗劑提供至驟沸塔中。

此外或另一選擇為，酯化反應塔可包括在馬來酸單烷基酯進給至酯化反應器中之點上方之滌氣區段。烷醇將進給至此滌氣區段中，其中烷醇將酯洗滌回至酯化反應塔，該酯原本將在自酯化反應塔之頂部或頂部附近移除之流中移除。

在本發明之一配置中，可用烷醇洗滌自酯化反應器頂部或頂部附近回收之流以移除可於此流中自反應器移除之任何二烷基酯，例如琥珀酸二

烷基酯。在一配置中，可使用甲醇洗滌該流。在形成二乙基酯之情形下，乙醇可係適宜洗劑。在替代配置中，丁醇可用於洗滌。在使用丁醇實施洗滌之情形下，特定優點可顯著。

此使用丁醇之洗滌使得產物琥珀酸二烷基酯或馬來酸二烷基酯能夠自塔頂餾出物流分離。由於洗劑流將使得產物琥珀酸二烷基酯及馬來酸二烷基酯能夠自塔頂餾出物流分離，故可將其回收且因此產物琥珀酸二烷基酯及馬來酸二烷基酯於來自反應塔之塔頂餾出物流中之存在並不代表系統之產物損失。

在一配置中，用於洗滌中之丁醇可自流程圖內回收，此乃因此將比供應單獨流更成本有效。就此而言，將理解流程圖可包括酯化後反應步驟。因此，舉例而言，由於琥珀酸二烷基酯及馬來酸二烷基酯通常用於產生1,4-丁二醇、四氫呋喃或 γ -丁內酯，故用作洗劑流之丁醇可係自製造1,4-丁二醇、四氫呋喃或 γ -丁內酯之氫化方法(其在酯化反應後發生)回收者。此提供特定優點，此乃因產物丁醇通常經吹掃且因此利用一般將損失之流且不須添加可引起其他副化學之新組份。

可在流程圖中之任何適宜位置實施洗滌。在酯化反應器包括驟沸塔之情形下，丁醇可供應至驟沸塔中。在此配置中，產物琥珀酸二烷基酯或馬來酸二烷基酯將自驟沸塔底部回收，然後返回至反應塔。

在將來自驟沸塔之塔頂餾出物通至烷醇塔而非再循環之情形下，可自烷醇塔移除丁醇及水作為側餾分。此側餾分可經冷卻。儘管丁醇確實與水形成共沸物，但共沸物組合物在液體冷卻時位於不混溶區域內，以使得丁醇及水將分離。可回收丁醇且用於提供回流至驟沸塔中，而水相可再循環至烷醇塔中。

可存在熱交換器以容許流程圖中之各種流之間之熱聯合。

由於相較於對酸酐起始材料實施之反應，二羧酸之酯化產生2莫耳水，故即使在單獨實施單酯化反應時，可與馬來酸酐組合使用之琥珀酸之比例亦將存在液壓限制。因此，在本發明之一配置中，單酯化琥珀酸之流可通過分離塔，然後進給至酯化反應塔中，使得來自單酯化反應之酯化之水可在該流進給至本發明酯化反應塔中之前移除。在此配置中，水一般將自分離塔頂部或頂部附近移除且包含琥珀酸單烷基酯之進料自塔底部或底部附近移除。

根據本發明之第二態樣，提供用於製造1,4-丁二醇與可選共產物四氫呋喃及/或 γ -丁內酯及副產物丁醇之方法，其包含；

根據本發明上述第一態樣於反應塔中形成琥珀酸二烷基酯及馬來酸二烷基酯；

自反應塔底部或底部附近回收琥珀酸二烷基酯及馬來酸二烷基酯且進一步處理酯以形成1,4-丁二醇與可選共產物四氫呋喃及/或 γ -丁內酯及副產物丁醇。

熟習此項技術者將理解，圖式係示意性的且商業工廠中可需要設備之其他物項，例如回流罐、幫浦、真空幫浦、溫度感測器、壓力感測器、釋壓閥、控制閥、流量控制器、液位控制器、滯留槽、儲存槽及諸如此類。

設備之此等輔助物項之提供並非本發明之部分且符合習用化學工程實踐。

將參考用於產生1,4-丁二醇之馬來酸二甲基酯及琥珀酸二甲基酯之共產生來討論本發明方法。然而，其同樣可適用於其他二烷基酯，包括馬來

酸二乙基酯及琥珀酸二乙基酯之共產生。

本發明之一實施例之方法之示意性說明闡釋於圖2中。在此實施例中，馬來酸單甲基酯進料在管線2中供應至反應器1中。此說明性配置中之反應器係包含塔板之反應塔，觸媒將定位於該等塔板上。將琥珀酸單甲基酯進料在管線3中進給至反應塔1中。因此，將馬來酸單甲基酯在供應琥珀酸單甲基酯之點上方之點供應至反應塔1中。在朝向反應塔1之基底之點將甲醇添加於管線4中以使得其與向下流動之馬來酸單甲基酯及琥珀酸單甲基酯逆流向上行進通過反應器。因此隨著馬來酸單甲基酯及琥珀酸單甲基酯向下流動，其遇到逐漸更乾燥之甲醇，使得發生至馬來酸二甲基酯及琥珀酸二甲基酯之反應。

然後，於管線5中自反應器基底或基底附近回收馬來酸二甲基酯及琥珀酸二甲基酯，其中可將其通至氫化。

在此說明之配置中，酯化反應器包括位於反應塔1頂部上之滌氣區段6。甲醇供應於管線7中，其用於洗滌來自反應塔之將包含甲醇、水及一些酯之塔頂餾出物。此甲醇洗滌將使得酯能夠自塔頂餾出物移除且返回至反應塔1中。將來自反應塔之經洗滌之塔頂餾出物於管線8中移除。彼等經洗滌塔頂餾出物可通至甲醇塔中以供處理。

替代配置圖解說明於圖3中。在此配置中，酯化反應器包含反應塔11a及驟沸塔11b。來自反應塔之塔頂餾出物於管線11c中進給至驟沸塔底部且自驟沸塔回收之底部物於管線11d中進給至反應塔頂部。在此配置中，琥珀酸單甲基酯於管線13中進料進給至驟沸塔11b中。使馬來酸單烷基酯進料分流，一部分於管線12b中進給至驟沸塔11b中且一部分於管線12a中進給至反應塔11a中。在馬來酸酯進料反應器經改裝以根據此配置來

操作本發明方法之情形下，反應塔塔頂餾出物可直接進給至塔中用於處理回收之甲醇。

在朝向反應塔11a之基底之點將甲醇於管線14中添加，以使得其與向下流動之馬來酸單甲基酯及琥珀酸單甲基酯逆流向上行進通過反應器。因此，隨著馬來酸單甲基酯及琥珀酸單甲基酯向下流動，其遇到逐漸乾燥之甲醇，使得發生至馬來酸二甲基酯及琥珀酸二甲基酯之反應。

然後，於管線15中自反應器基底或基底附近回收馬來酸二甲基酯及琥珀酸二甲基酯，其中可將其通至氫化。

在此配置中，洗劑甲醇於管線17a中供應至驟沸塔11b頂部。洗劑甲醇亦可於管線17b中供應至反應塔11a頂部。此甲醇用於洗滌來自反應塔之將包含甲醇、水及一些酯之塔頂餾出物。此甲醇洗滌將使得酯能夠自塔頂餾出物移除且返回至塔11b及11a中。將來自驟沸塔11b之經洗滌之塔頂餾出物於管線18中移除。彼等經洗滌塔頂餾出物可通至甲醇塔以供處理。

圖3之配置之修改形式圖解說明於圖4中。在此配置中，酯化反應器包含反應塔21a及驟沸塔21b。來自反應塔之塔頂餾出物於管線21c中進給至驟沸塔底部且自驟沸塔回收之底部物於管線21d中進給至反應塔頂部。在此配置中，琥珀酸單甲基酯進料於管線23中進給至驟沸塔21b中。使馬來酸單烷基酯進料分流，一部分於管線22b中進給至驟沸塔21b中且一部分於管線22a中進給至反應塔21a中。在朝向反應塔21a基底之點將甲醇於管線24中添加以使得其與向下流動之馬來酸單甲基酯及琥珀酸單甲基酯逆流向上行進通過反應器。因此，隨著馬來酸單甲基酯及琥珀酸單甲基酯向下流動，其遇到逐漸乾燥之甲醇，使得發生至馬來酸二甲基酯及琥珀酸二甲基酯之反應。

然後，於管線25中自反應器基底或基底附近回收馬來酸二甲基酯及琥珀酸二甲基酯，其中可將其通至氫化。

在此配置中，將丁醇洗劑於管線29中供應至驟沸塔21b中。在實踐中，其將包含約60 wt%至70 wt%丁醇。丁醇將自水及甲醇移除任何酯。然後，酯將返回至反應。

在約26 mol%丁醇下在約1.6巴(絕對壓力)之驟沸塔之操作壓力下水及丁醇形成低沸點共沸物。將理解可使用其他操作壓力。

使用丁醇洗滌以使水/丁醇共沸物組成朝向驟沸塔21b頂部接近，且一般在驟沸塔之頂部塔板中，此將防止酯、尤其琥珀酸二甲基酯濃縮且留在來自驟沸塔之塔頂餾出物中。

在102.6°C之溫度及1.6巴(絕對壓力)之壓力下，在111.7°C下水/丁醇共沸物之揮發性強於水/琥珀酸二甲基酯共沸物，此顯著(超過90%)減少塔頂餾出物中琥珀酸二甲基酯之濃度。

來自驟沸塔21b之將包含水、甲醇及丁醇之塔頂餾出物將在管線30中，可選地經過局部冷凝器(未顯示)通至甲醇塔31，其中發生分離。若在升高之溫度下操作驟沸塔，則一般將使用局部冷凝器。進給至此流中者將係來自精煉之再循環甲醇，其於管線32中添加。在此流中將丁醇引入至系統中。分離之甲醇於塔頂餾出物流33中移除且可再循環至酯化反應器中或至任何預反應器中，其中形成單酯。將分離之水於管線34中自甲醇塔底部移除。

甲醇可自甲醇塔31頂部移除且再循環至酯化反應器中以提供用於酯化之甲醇。

丁醇自甲醇塔31於側餾分35中移除。自甲醇塔31回收之丁醇流將於

熱交換器36及37中冷卻，一般冷卻至約40℃，使得可發生一些相分離。交換器37中之熱交換將相對於於管線38中供應之冷卻水。

在熱交換器36中，互換管線35中移除之熱水-丁醇餾分與離開傾析器39之經冷卻水相，因此再加熱於管線40中返回至甲醇塔31中之流且藉此減小甲醇塔之重沸器負荷。

可存在另一熱交換器41，其中於管線42中供應之熱丁醇/水餾分之一部分相對於離開傾析器39之經冷卻有機相互換，藉此再加熱流，然後該流作為回流於管線29中供應至驟沸塔21b中，藉此減小驟沸塔重沸器負荷。

因此，在此配置中，丁醇/水側餾分於管線35中自甲醇塔31移除且通至熱交換器36中，其中丁醇/水側餾分相對於自傾析器39回收之水性流而冷卻。然後，丁醇/水側餾分於熱交換器37中相對於冷卻水進一步冷卻，然後通至傾析器39中。將水性流於管線43中回收，將其通至交換器36中進行逆流熱交換，然後於管線40中通回至甲醇塔31。

來自傾析器39之有機相於管線44中移除。然後，使其通過熱交換器41，然後於管線29中進給至驟沸塔21b中。於管線44中來自傾析器之有機相相對於其經加熱之熱流係於管線42中自側餾分35獲得。將此經冷卻流於管線45中通回至熱交換器37中。可移除吹掃50。

現將參考隨附實例來說明本發明之益處。

實例1

在馬來酸單甲基酯及琥珀酸單甲基酯進料進給至相同塔板之情形下量測馬來酸酯及琥珀酸酯進料之損失，且與將馬來酸單甲基酯進給至反應塔中之塔板且該塔板在將琥珀酸單甲基酯添加於其上之塔板上方之情形下之損失相比較。在此實例中，進料包含20%琥珀酸單甲基酯及80%馬來酸

酐。如自圖5中之圖表可見，與馬來酸單甲基酯及琥珀酸單甲基酯進給至相同塔板或將馬來酸單甲基酯進給至琥珀酸單甲基酯下方之塔板相比，在將馬來酸單甲基酯進給至琥珀酸單甲基酯上方時，損失之馬來酸酯及琥珀酸酯之百分比顯著較少。如圖表之右側部分中所示，所防止損失量最大之酯係琥珀酸酯。

在圖3之配置中，使用一系列馬來酸單甲基酯及甲醇洗滌率對於20%、30%、50%及80%琥珀酸單甲基酯進料所記錄之損失分別圖解說明於圖6至9中。

【符號說明】

- 1 反應器；反應塔
- 2 管線
- 3 管線
- 4 管線
- 5 管線
- 6 滌氣區段
- 7 管線
- 8 管線
- 11a 反應塔
- 11b 驟沸塔
- 11c 管線
- 11d 管線
- 12a 管線
- 12b 管線

13	管線
14	管線
15	管線
17a	管線
17b	管線
18	管線
21a	反應塔
21b	驟沸塔
21c	管線
21d	管線
22a	管線
22b	管線
23	管線
24	管線
25	管線
29	管線
30	管線
31	甲醇塔
32	管線
33	塔頂餾出物流
34	管線
35	側餾分；管線
36	熱交換器

37	熱交換器
38	熱交換器
39	傾析器
40	管線
41	熱交換器
42	管線
43	管線
44	管線
45	管線
50	吹掃

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種用於共產生馬來酸二烷基酯及琥珀酸二烷基酯之方法，其中將包含馬來酸單烷基酯之進料及包含琥珀酸單烷基酯之進料供應至其中發生酯化之酯化反應器中，且自該酯化反應器回收馬來酸二烷基酯及琥珀酸二烷基酯，其中包含馬來酸單烷基酯之該進料之至少一部分在包含琥珀酸單烷基酯之該進料之供應點上方之點供應至該酯化反應器中。

【第2項】

如請求項1之方法，其中該馬來酸二烷基酯及該琥珀酸二烷基酯分別係馬來酸二甲基酯及琥珀酸二甲基酯。

【第3項】

如請求項1或請求項2之方法，其中全部該馬來酸單烷基酯在包含琥珀酸單烷基酯之該進料之供應點上方之點供應添加至該酯化反應器中。

【第4項】

如請求項1或請求項2之方法，其中一些該馬來酸單烷基酯進料在該琥珀酸單烷基酯供應點下方之點供應至該酯化反應器中。

【第5項】

如請求項1至4中任一項之方法，其中將至少30%、50%、70%或80%之該馬來酸單烷基酯在該琥珀酸單烷基酯供應點上方供應至該酯化反應器中。

【第6項】

如請求項1至5中任一項之方法，其中該酯化反應器包含與驟沸塔耦合之反應塔。

【第7項】

如請求項6之方法，其中反應級位於該驟沸塔基底或基底附近。

【第8項】

如請求項6或7之方法，其中該馬來酸單烷基酯進料及該琥珀酸單烷基酯進料可供應至任何適宜位置，前提係該馬來酸單烷基酯之至少一部分在該琥珀酸單烷基酯供應點上方之點供應至該酯化反應器中。

【第9項】

如請求項6至8中任一項之方法，其中該馬來酸單烷基酯進料及該琥珀酸單烷基酯進料二者皆供應至該酯化反應器之該驟沸塔中。

【第10項】

如請求項6至9中任一項之方法，其中該馬來酸單烷基酯進料之一部分提供至該驟沸塔及該反應塔二者中。

【第11項】

如請求項6至10中任一項之方法，其中將烷醇洗劑供應至該驟沸塔中。

【第12項】

如請求項1至7中任一項之方法，其中該酯化反應器包括在將該馬來酸單烷基酯供應至該酯化反應器中之點上方之滌氣區段。

【第13項】

如請求項12之方法，其中將烷醇洗劑供應至該驟沸塔中。

【第14項】

如請求項11或請求項13之方法，其中使用丁醇實施該烷醇洗滌。

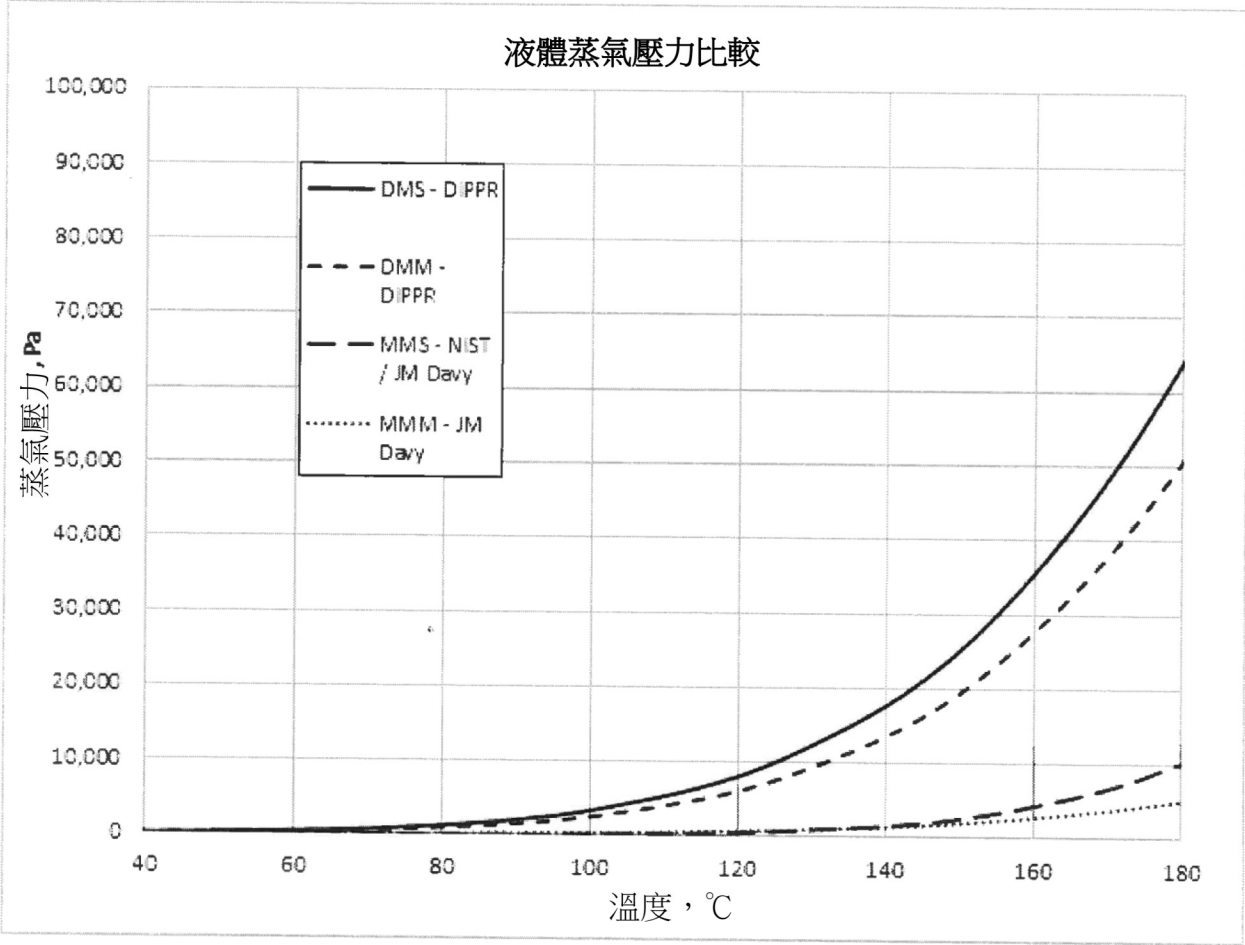
【第15項】

一種用於製造1,4-丁二醇與可選共產物四氫呋喃及/或 γ -丁內酯及副產物丁醇之方法，其包含；

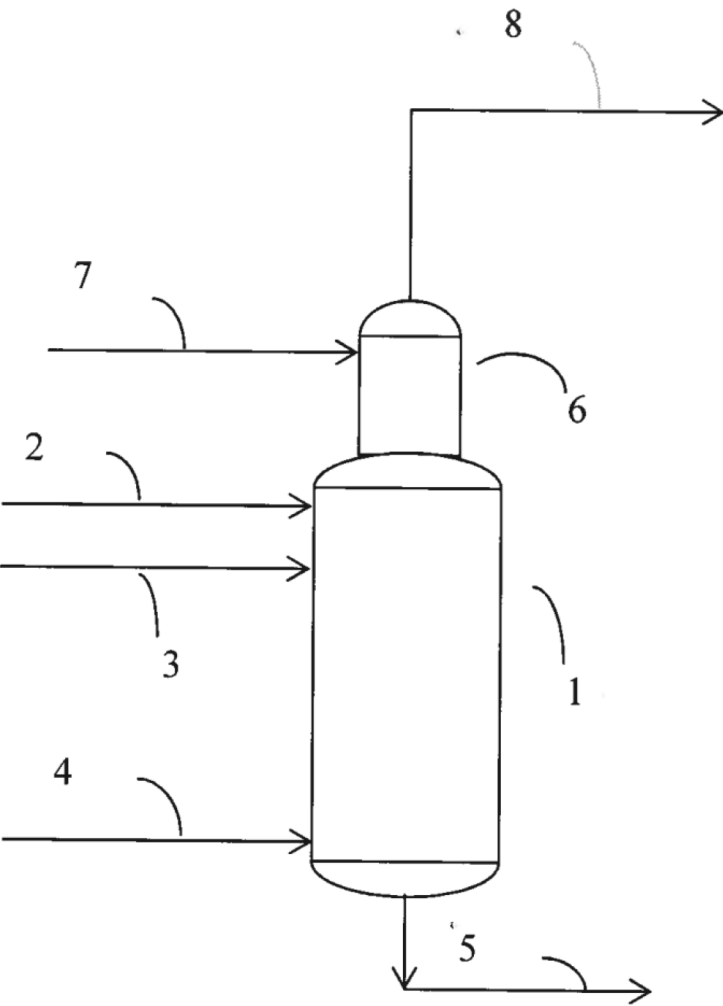
根據如請求項1至14中任一項之方法於反應塔中形成琥珀酸二烷基酯及馬來酸二烷基酯；

自該反應塔底部或底部附近回收該琥珀酸二烷基酯及該馬來酸二烷基酯且進一步處理該酯以形成1,4-丁二醇與可選共產物四氫呋喃及/或 γ -丁內酯及副產物丁醇。

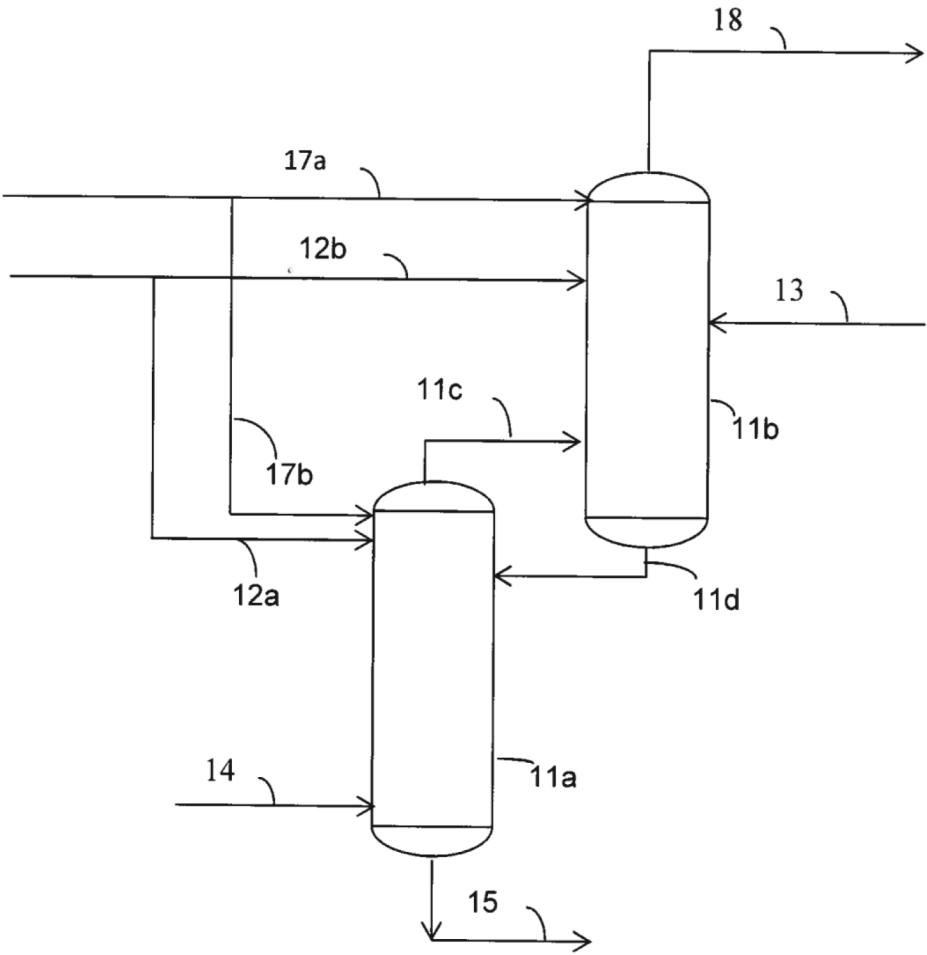
【發明圖式】



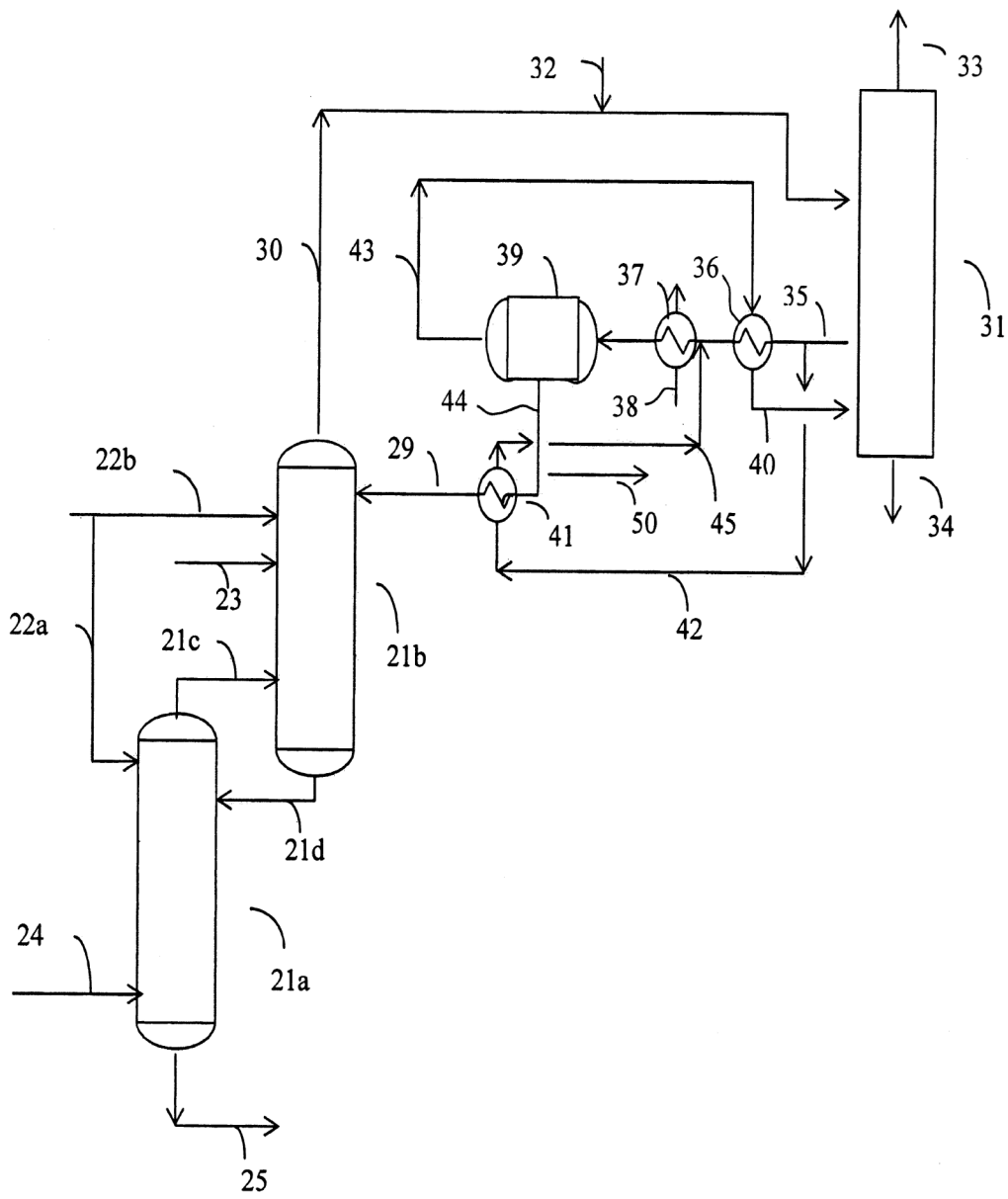
【圖1】



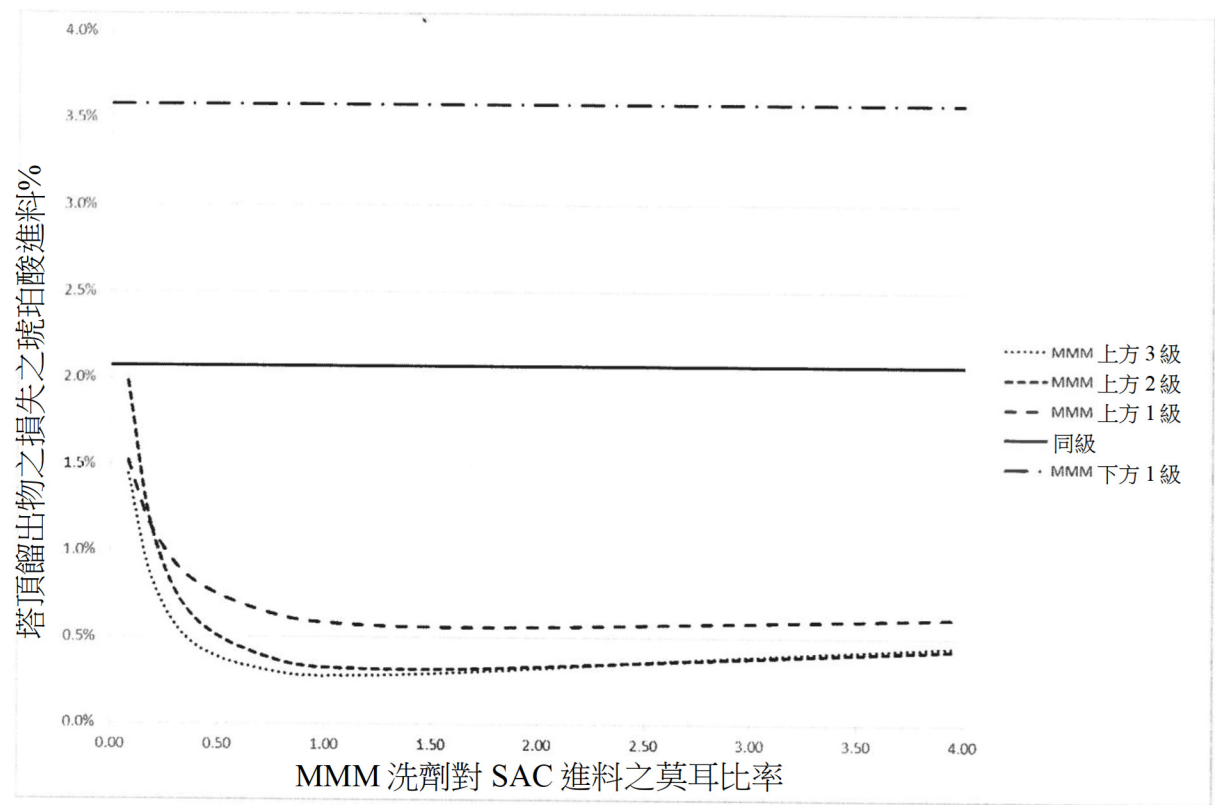
【圖2】



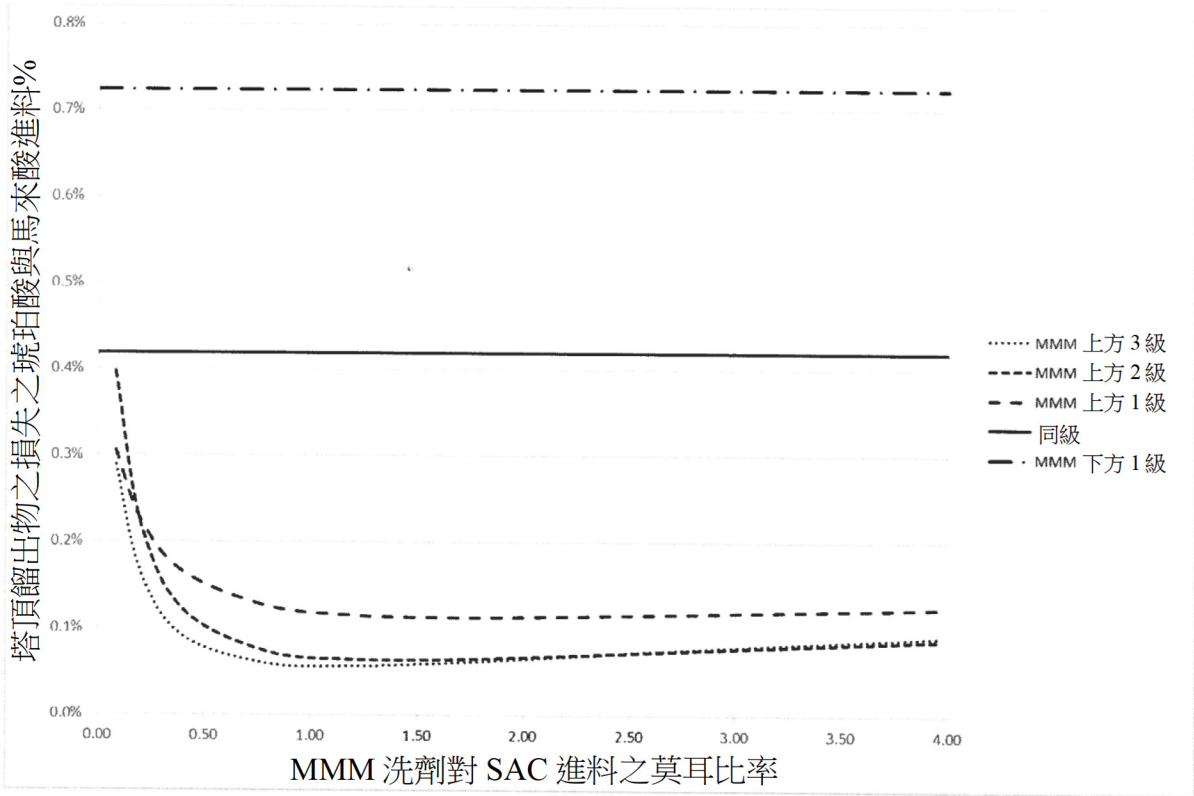
【圖3】



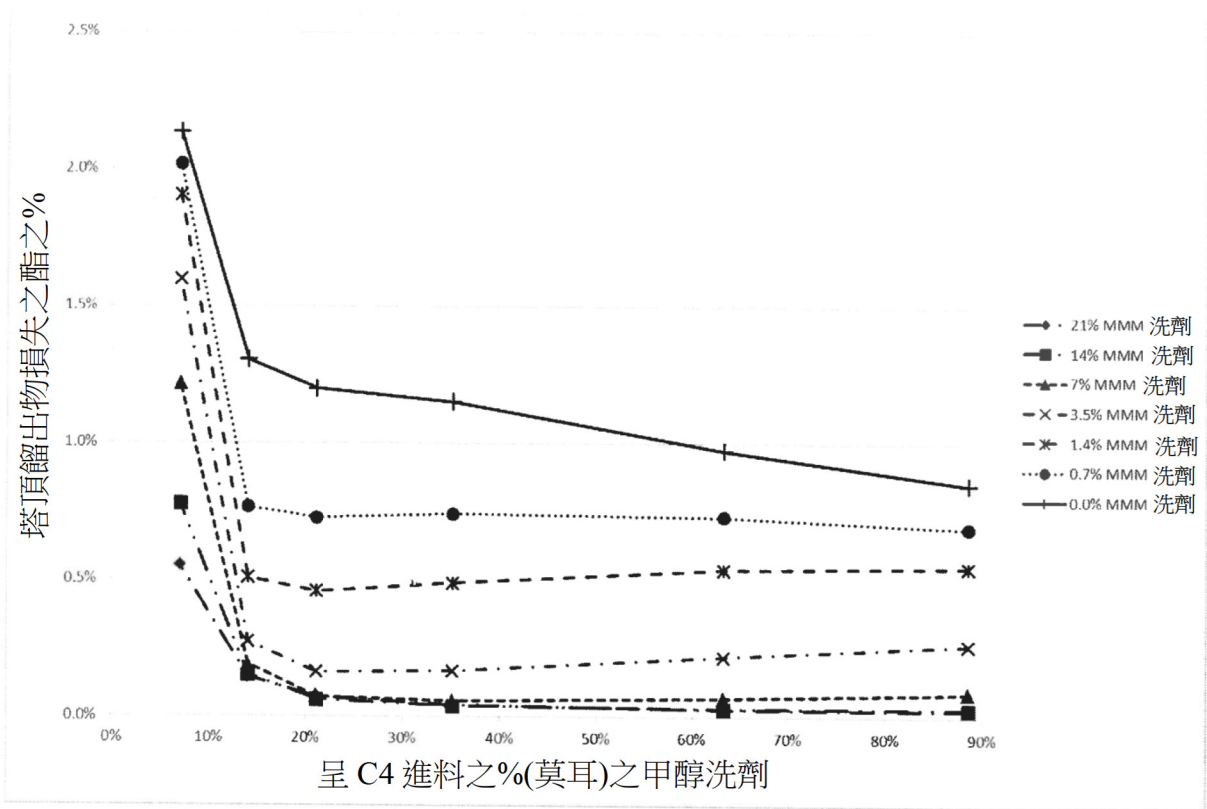
【圖4】



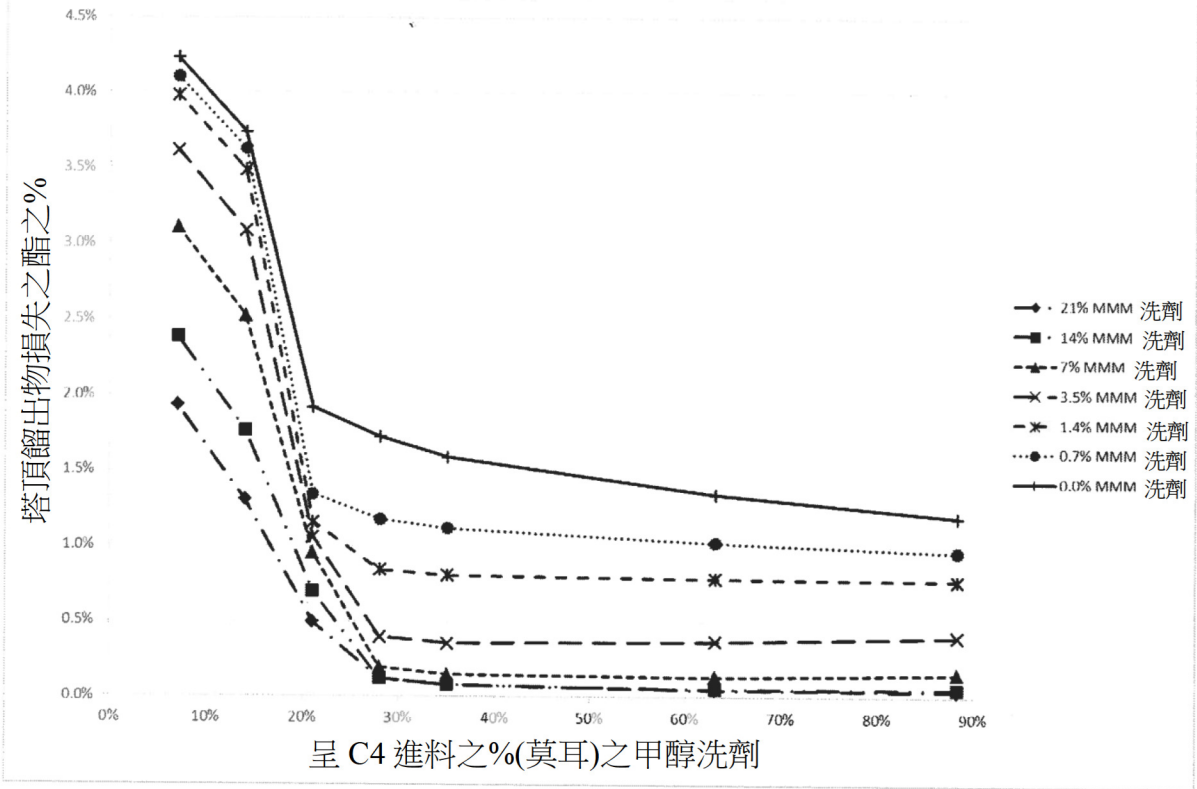
【圖5】



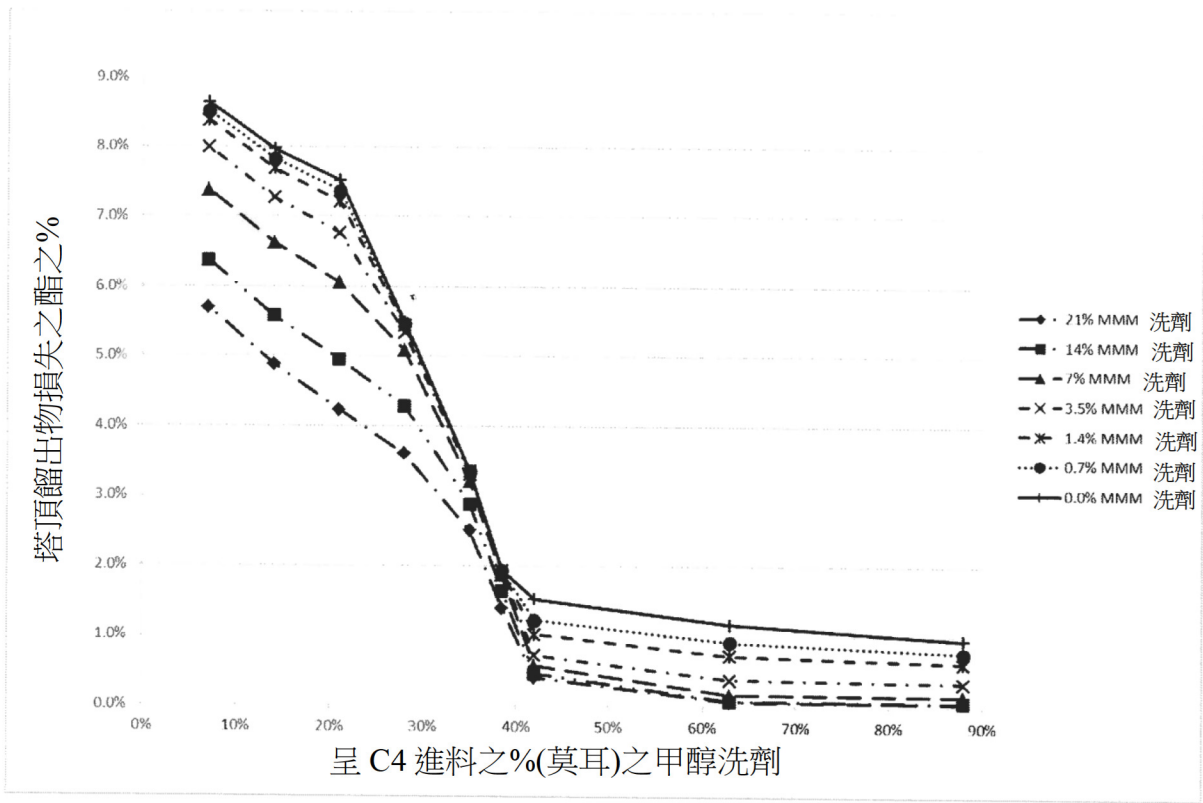
【圖6】



【圖7】



【圖8】



【圖9】