(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 201219378 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100134451 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 09 月 23 日
(51)Int. Cl.： *C07D307/08 (2006.01)* *B01D3/34 (2006.01)*
(30)優先權：2010/09/24 美國 61/385,978
(71)申請人：巴地斯顏料化工廠 (德國) BASF SE (DE)
德國
(72)發明人：古薩 瓜迪亞 馬里阿 GUIXA GUARDIA, MARIA (ES)；品科斯 羅爾夫 PINKOS, ROLF (DE)；波墨爾 奈賈 POLLMER, NADJA (DE)；威伯爾 沃夫 史戴芬 WEIBKER, WOLF-STEFFEN (DE)；凡登瑪雪 赫格斯 VANDENMERSCH, HUGUES (FR)
(74)代理人：陳長文
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 28 頁

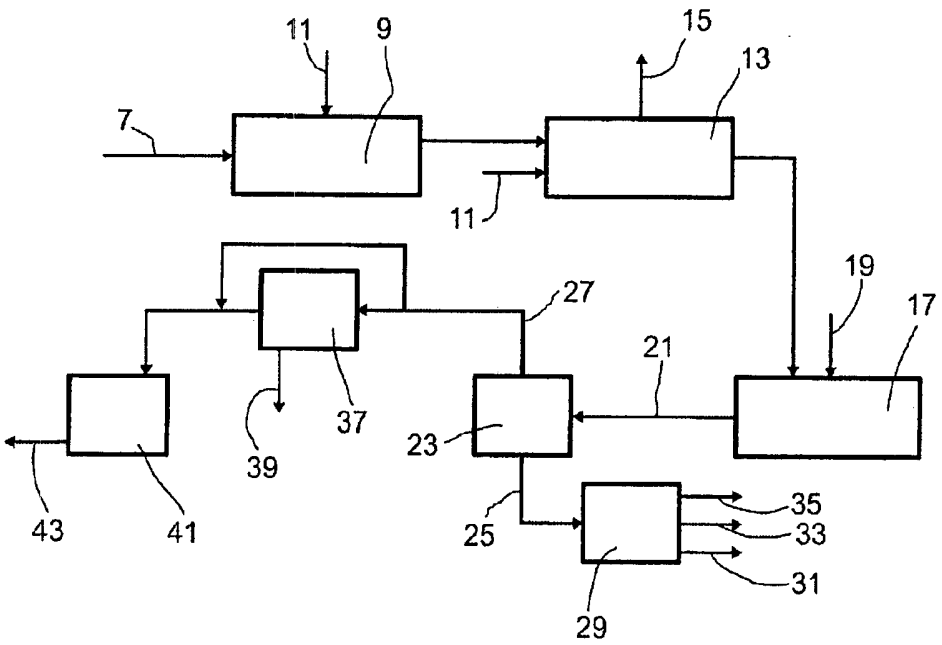
(54)名稱

分離四氫呋喃方法

PROCESS FOR ISOLATING TETRAHYDROFURAN

(57)摘要

本發明係關於一種自包含四氫呋喃、烷醇及高沸點化合物之流中分離四氫呋喃的方法，其包含以下步驟：(a)在第一蒸餾階段中分離出包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流，(b)將包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流的至少一部分饋入用於酯化順丁烯二酸酐的反應器中，獲得包含四氫呋喃、視情況存在之烷醇、視情況存在之未反應之順丁烯二酸酐及順丁烯二酸單烷酯之流，(c)在第二蒸餾階段中將包含順丁烯二酸單烷酯、四氫呋喃及視情況存在之烷醇之流分離成包含順丁烯二酸單烷酯之流及包含四氫呋喃及視情況存在之烷醇之流，(d)將來自第二蒸餾階段之包含四氫呋喃及視情況存在之烷醇之流與來自步驟(a)之包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流中未饋入反應器的部分饋入第三蒸餾階段，在其中獲得基本上包含四氫呋喃之產物流及包含四氫呋喃及烷醇之流，(e)將來自第三蒸餾階段之包含四氫呋喃及烷醇之流再循環至第一蒸餾階段或至步驟(b)中之反應器。



7：順丁烯二酸酐之管線

9：第一酯化階段

11：C_1-C_4 烷醇

13：第二酯化階段

15：H_2O/烷醇出口

17：氫化階段

19：氫氣

21：粗產物

23：第一蒸餾階段

25：包含高沸點化合物之塔底流

27：包含四氫呋喃及烷醇之塔頂流

29：高沸點化合物處理器

31：γ-丁內酯

33：1,4-丁二醇

35：烷醇及水

37：酯化階段

39：順丁烯二酸單烷酯

41：第三蒸餾階段

43：包含四氫呋喃之產物流

(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 201219378 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100134451 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 09 月 23 日
(51)Int. Cl.： *C07D307/08 (2006.01)* *B01D3/34 (2006.01)*
(30)優先權：2010/09/24 美國 61/385,978
(71)申請人：巴地斯顏料化工廠 (德國) BASF SE (DE)
德國
(72)發明人：古薩 瓜迪亞 馬里阿 GUIXA GUARDIA, MARIA (ES)；品科斯 羅爾夫 PINKOS, ROLF (DE)；波墨爾 奈賈 POLLMER, NADJA (DE)；威伯爾 沃夫 史戴芬 WEIBKER, WOLF-STEFFEN (DE)；凡登瑪雪 赫格斯 VANDENMERSCH, HUGUES (FR)
(74)代理人：陳長文
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 28 頁

(54)名稱

分離四氫呋喃方法

PROCESS FOR ISOLATING TETRAHYDROFURAN

(57)摘要

本發明係關於一種自包含四氫呋喃、烷醇及高沸點化合物之流中分離四氫呋喃的方法，其包含以下步驟：(a)在第一蒸餾階段中分離出包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流，(b)將包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流的至少一部分饋入用於酯化順丁烯二酸酐的反應器中，獲得包含四氫呋喃、視情況存在之烷醇、視情況存在之未反應之順丁烯二酸酐及順丁烯二酸單烷酯之流，(c)在第二蒸餾階段中將包含順丁烯二酸單烷酯、四氫呋喃及視情況存在之烷醇之流分離成包含順丁烯二酸單烷酯之流及包含四氫呋喃及視情況存在之烷醇之流，(d)將來自第二蒸餾階段之包含四氫呋喃及視情況存在之烷醇之流與來自步驟(a)之包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流中未饋入反應器的部分饋入第三蒸餾階段，在其中獲得基本上包含四氫呋喃之產物流及包含四氫呋喃及烷醇之流，(e)將來自第三蒸餾階段之包含四氫呋喃及烷醇之流再循環至第一蒸餾階段或至步驟(b)中之反應器。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明出於一種自包含四氫呋喃、烷醇及高沸點化合物之流中分離四氫呋喃的方法，其中在第一蒸餾步驟中分離出包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流且在另一蒸餾步驟中自共沸物中分離四氫呋喃作為產物。

【先前技術】

四氫呋喃通常在製備1,4-丁二醇及γ-丁內酯中製備。在製備中，例如藉由氧化自丁烷或苯獲得之順丁烯二酸酐在第一階段中通常藉助於烷醇酯化以形成順丁烯二酸單烷酯。使用烷醇對順丁烯二酸酐之酯化通常在不存在催化劑的情況下進行。在第二酯化中，順丁烯二酸單烷酯與烷醇反應形成順丁烯二酸二烷酯。順丁烯二酸單烷酯轉化為順丁烯二酸二烷酯通常在催化劑存在下進行且在反應塔中進行。除兩級反應以外，順丁烯二酸酐經單級轉化為順丁烯二酸二烷酯亦為可能的。

視所用催化劑系統而定，順丁烯二酸二烷酯在另一步驟中氫化以形成1,4-丁二醇、四氫呋喃與γ-丁內酯之混合物、四氫呋喃與γ-丁內酯之混合物或四氫呋喃。用於製備1,4-丁二醇、γ-丁內酯及四氫呋喃之相應方法在例如WO 99/48852中詳細說明。用於製備1,4-丁二醇、γ-丁內酯及四氫呋喃之相應方法亦可自EP-A 0 255 399、WO 97/43242及US 4,751,334獲知。

為了分離個別反應產物，將包含1,4-丁二醇、γ-丁內酯

及四氫呋喃之混合物在第一塔中蒸餾。在此舉中，在頂部分出包含烷醇及四氫呋喃作為共沸物之混合物。為了分離四氫呋喃，將此混合物饋入第二蒸餾塔，在其中四氫呋喃作為高沸點化合物分出且包含四氫呋喃及烷醇之混合物在頂部分出並再循環至第一蒸餾塔。烷醇、1,4-丁二醇及γ-丁內酯在第一蒸餾塔的底部分出且傳送至進一步處理。包含1,4-丁二醇、γ-丁內酯及四氫呋喃之產物混合物的處理在例如DE-C 29 27 931或US 5,310,954中有所描述。

用於製備1,4-丁二醇的整個方法(其中亦形成四氫呋喃)及產物混合物的處理可例如自WO-A 91/01960獲知。

在各情況下所述方法之缺點為在第二蒸餾塔的頂部相對較大比例之四氫呋喃與烷醇一起被分離出，以致較大比例之產物再循環至第一蒸餾塔。

【發明內容】

因此本發明之目標為提供一種自包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流中分離四氫呋喃的方法，其中將待再循環之包含甲醇及四氫呋喃之流減至最少且因此可增加連續蒸餾四氫呋喃的能力。

該目標係藉由一種自包含四氫呋喃、烷醇及高沸點化合物之流中分離四氫呋喃的方法來達成，該方法包含以下步驟：

(a)在第一蒸餾階段中分離出包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流，

(b)將包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流的至少一部分

饋入用於酯化順丁烯二酸酐的反應器中，獲得包含四氫呋喃、視情況存在之烷醇、視情況存在之未反應之順丁烯二酸酐及順丁烯二酸單烷酯之流，

(c)在第二蒸餾階段中將包含順丁烯二酸單烷酯、四氫呋喃及視情況存在之烷醇之流分離成包含順丁烯二酸單烷酯之流及包含四氫呋喃及視情況存在之烷醇之流，

(d)將來自第二蒸餾階段之包含四氫呋喃及視情況存在之烷醇之流與來自步驟(a)之包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流中未饋入反應器的部分饋入第三蒸餾階段，在其中獲得基本上包含四氫呋喃之產物流及包含四氫呋喃及烷醇之流，

(e)將來自第三蒸餾階段之包含四氫呋喃及烷醇之流再循環至第一蒸餾階段或至步驟(b)中之反應器。

由於包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流的至少一部分被饋入用於酯化順丁烯二酸酐之反應器中，在其中獲得包含四氫呋喃、烷醇及順丁烯二酸單烷酯之流，且將該流分離成包含順丁烯二酸單烷酯之流與包含四氫呋喃及烷醇之流，包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流中所包含之烷醇的至少一部分在反應中消耗，因此在第三蒸餾步驟中獲得更大比例之四氫呋喃以及任何剩餘烷醇。以此方式增加作為產物之所得四氫呋喃的比例。若烷醇在反應步驟中完全反應，則步驟(b)之反應中的所得流中不包含烷醇。然而，通常無法達到完全轉化，因此流中包含烷醇。

就本發明而言，「基本上包含四氫呋喃」意謂流中包含

至少98重量%、較佳至少98.5重量%之四氫呋喃。

包含四氫呋喃、烷醇及高沸點化合物之流通常自氫化順丁烯二酸二烷酯之氫化中產生。除四氫呋喃及烷醇以外，流通常可包含1,4-丁二醇及/或γ-丁內酯。視所用催化劑系統而定，流包含四氫呋喃、1,4-丁二醇及γ-丁內酯；包含四氫呋喃及γ-丁內酯；包含四氫呋喃及1,4-丁二醇或僅包含四氫呋喃。在第一蒸餾階段中此等物質作為高沸點化合物被分離出。除所需物質四氫呋喃、γ-丁內酯及1,4-丁二醇以外，流中包含形成之烷醇且通常亦包含水。在第一蒸餾步驟中水及烷醇同樣作為高沸點化合物被分離出。一般而言，包含四氫呋喃、烷醇及高沸點化合物之流包含2重量%至30重量%之四氫呋喃、0至20重量%之γ-丁內酯、20重量%至50重量%之1,4-丁二醇、30重量%至50重量%之烷醇、0至8重量%之水、0至2重量%之丁醇及0至5重量%之丁二酸二甲酯。包含四氫呋喃、烷醇及高沸點化合物之流較佳包含5重量%至15重量%之四氫呋喃、5重量%至15重量%之γ-丁內酯、30重量%至45重量%之1,4-丁二醇、35重量%至45重量%之烷醇、1重量%至5重量%之水、0.2重量%至1.5重量%之丁醇及0至1.5重量%之丁二酸二甲酯。

在用於製備四氫呋喃之方法中，在第一酯化反應器中之平衡反應中順丁烯二酸酐通常與烷醇反應以形成順丁烯二酸單烷酯。在第二酯化反應器中順丁烯二酸單烷酯與烷醇反應以形成順丁烯二酸二烷酯且隨後使順丁烯二酸二烷酯氫化為四氫呋喃且視情況氫化為1,4-丁二醇及/或γ-丁內

酯。

用於自順丁烯二酸酐製備四氫呋喃之烷醇通常為C_1-C_4烷醇。特定言之，適合的C_1-C_4烷醇包含甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇及丁醇。甲醇及乙醇(特別是甲醇)較佳用作烷醇。

通常在不存在催化劑的情況下在第一酯化反應器中使順丁烯二酸酐與烷醇進行反應以形成順丁烯二酸單烷酯。順丁烯二酸單烷酯轉化為相應的順丁烯二酸二烷酯可早在此反應中發生。

在其中發生順丁烯二酸酐之非催化反應的第一酯化反應器通常在65℃至260℃之範圍內之溫度及在1巴至50巴之範圍內之壓力下操作。第一酯化反應器之後通常接著為第二酯化反應器，在其中進行催化酯化。第二酯化階段可包含複數個攪拌槽反應器，如例如US 4,795,824中所述。然而，催化酯化階段較佳包含如例如在WO-A 90/03127中所述之反應塔。在此情況下，第一酯化階段可包含攪拌槽或具有一或多個塔盤之反應塔作為反應器，而不包含酯化催化劑。在底部向反應塔供應烷醇蒸氣，同時順丁烯二酸酐溶液以逆流傳送穿過反應塔。

當在催化條件下操作之第二酯化階段包含反應塔時，在反應塔最上面的塔盤處饋入包含順丁烯二酸單烷酯之溶液，同時在反應塔的底部引入過量烷醇蒸氣。

在催化條件下操作之第二酯化階段中，反應塔之各塔盤包含酯化催化劑之進料。

作為反應塔之盤式塔的可能替代方案為例如使用填料塔作為反應塔，其中填料包含催化劑。

當使用盤式塔時，有可能使用任何塔盤，例如篩板塔盤或泡帽塔盤。

操作反應塔的典型反應條件包含所用烷醇蒸餾之溫度及壓力。此等溫度及壓力條件隨著所選烷醇的變化而變化。溫度通常在65℃至135℃之範圍內且壓力通常在1巴至3巴之範圍內。作為酯化催化劑，有可能使用例如由Rohm & Haas以商標名Amberlyst™市售之離子交換樹脂。

存在於順丁烯二酸酐中之酸(例如乙酸或丙烯酸)與存在於饋入第一酯化階段之溶液中的順丁烯二酸或反丁烯二酸一起反應以形成相應的C_1-C_4烷基酯或二酯。

在反應塔頂部分出包含C_1-C_4烷醇蒸氣及水蒸氣之流。此外，可包含痕量次要副產物(諸如二烷基醚)、痕量順丁烯二酸二烷酯及痕量丙烯酸烷酯。為使順丁烯二酸二烷酯再循環，可在最上面的酯化塔盤之上提供其他塔盤充當洗滌塔，在其中洗滌出順丁烯二酸二烷酯。一般而言，在反應塔頂部分出之流包含30重量%至90重量%之烷醇、10重量%至50重量%之水及痕量次要二級組分。

在此情況下，基本上不含順丁烯二酸二烷酯之蒸氣流離開反應塔之頂部。

在反應塔底部獲得包含順丁烯二酸二烷酯之溶液的液流。一般而言，在反應塔底部所得之流包含超過80重量%之順丁烯二酸二烷酯、少於20%之烷醇及痕量次要二級組

分。

除上述兩級酯化以外，包含順丁烯二酸酐之流的酯化亦可在一個階段中進行。此單級程序在例如EP-A 0 062 874中有所描述。在一個適合實施例中，舉例而言，將包含順丁烯二酸酐之流及烷醇與通常呈酸性之催化劑(例如硫酸或酸離子交換器)一起饋入充當反應塔之適合盤式塔的頂部。酯化中形成之水在塔頂部以含水醇之形式分出，且分出之含水醇在另一裝置中脫水。烷醇視情況再循環至塔中。包含順丁烯二酸二烷酯之流在反應塔底部分出。

將第二酯化階段中或單級方法中所得之包含順丁烯二酸二烷酯之流饋入以氫化。氫化宜在蒸氣相中使用非均質酯氫化催化劑進行。適合的酯氫化催化劑為例如具有促進劑之還原銅催化劑(例如還原亞鉻酸銅催化劑)。

催化劑粒子之粒徑較佳在0.5 mm至5 mm之範圍內。粒子可具有任何適合形狀，例如球形、圓粒、環形或鞍形。當使用固定催化劑床時，反應器可為基本上等溫操作之殼管式反應器(shell-and-tube reactor)。然而，較佳為絕熱反應器。

氫化通常在150℃至240℃之範圍內之高溫及在5巴至100巴、較佳50巴至70巴之範圍內之壓力下進行。該氫化在例如WO-A 88/00937、WO-A 91/01960、US 4,751,334、WO-A 03/006446或WO-A 05/058855中有所描述。

氫化獲得包含與四氫呋喃一起使用之C_1-C_4烷醇及視情況存在之1,4-丁二醇及/或γ-丁內酯的產物混合物。此流另

外尤其包含正丁醇、丁二酸二甲酯及水。將此產物混合物作為包含四氫呋喃、烷醇及高沸點化合物之流饋入步驟(a)中用於分離四氫呋喃之製程中。

在本發明之第一個實施例中，用於酯化順丁烯二酸酐之反應器(包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流的一部分饋入其中)為用於製備四氫呋喃之方法之第一酯化階段的反應器，自其中產生包含四氫呋喃、烷醇及高沸點化合物之流。

令人驚訝地已發現與烷醇一起引入至第一酯化階段中之四氫呋喃對第一酯化階段無不良影響。

在已進行第一酯化階段之後，將酯化階段中所得之包含順丁烯二酸單烷酯之流(其亦包含未反應之四氫呋喃)在步驟(c)中饋入以蒸餾。此處，順丁烯二酸單烷酯自包含四氫呋喃及殘餘烷醇之流中作為高沸點化合物被分離出。將順丁烯二酸單烷酯饋入第二酯化階段且將在頂部分離出且包含四氫呋喃及烷醇之低沸點化合物流饋入步驟(d)中之第三蒸餾階段中以分離出四氫呋喃。

在替代實施例中，在步驟(b)中用於酯化順丁烯二酸酐之反應器及第一酯化階段之反應器為兩個獨立反應器。在步驟(b)中用於酯化順丁烯二酸酐之反應器就構造而言可與第一酯化階段之反應器一致。此外，在反應器中使順丁烯二酸酐酯化之製程條件與在主要方法之第一酯化階段中之製程條件相同。為達到本目的，主要方法為用於製備四氫呋喃、1,4-丁二醇及γ-丁內酯之方法，自其中產生在第一

蒸餾步驟(a)中蒸餾之包含四氫呋喃、烷醇及高沸點化合物之流。

當在步驟(b)中使用另一反應器來酯化順丁烯二酸酐時，將順丁烯二酸酐以使得酸酐與醇之莫耳比在1:10至10:1、較佳5:1至1:5且尤佳3:1至1:3之範圍內之量引入此反應器中。反應器可連續操作或分批操作。適合反應器為例如管式反應器或攪拌槽反應器。第一酯化階段中烷醇與順丁烯二酸酐反應形成順丁烯二酸單烷酯的反應較佳在50℃至150℃、尤其60℃至130℃之範圍內，在使醇保持液相之壓力下，例如在1巴至20巴之範圍內進行。滯留時間較佳選擇在5分鐘至300分鐘、更佳5分鐘至120分鐘之範圍內，例如60分鐘。較佳設定滯留時間以使得甲醇轉化率在30%至100%、尤其40%至85%之範圍內。除順丁烯二酸單烷酯、四氫呋喃及烷醇以外，在第一酯化階段中所得之混合物可另外包含順丁烯二酸二烷酯、未反應之順丁烯二酸酐及水。

將離開酯化反應器之包含四氫呋喃、視情況存在之烷醇及順丁烯二酸單烷酯之流饋入第二蒸餾階段(c)。在此舉中，四氫呋喃及烷醇與順丁烯二酸單烷酯分離。操作第二蒸餾階段以使得在第三蒸餾階段(d)中分離出的基本上包含四氫呋喃之流具有規定純度。此意謂饋入第三蒸餾階段(d)之流不再包含任何高沸點化合物，諸如順丁烯二酸單烷酯、順丁烯二酸二烷酯及順丁烯二酸酐。

在第二蒸餾階段(c)中所得之包含順丁烯二酸單烷酯之流

除順丁烯二酸單烷酯之外可包含順丁烯二酸酐、四氫呋喃及烷醇。此包含順丁烯二酸單烷酯之流經進一步處理。

為此，尤佳將順丁烯二酸單烷酯饋入主要方法之第一或第二酯化階段中，在其中順丁烯二酸單烷酯轉化為順丁烯二酸二烷酯。一般而言，包含順丁烯二酸單烷酯之流包含50重量%至95重量%之順丁烯二酸單烷酯、1重量%至50重量%之順丁烯二酸酐、0至5重量%之順丁烯二酸二烷酯、0至5重量%之四氫呋喃、0至3重量%之水及痕量次要二級組分。

通常在第一蒸餾塔中進行第一蒸餾步驟(a)，其中自包含四氫呋喃、烷醇及高沸點化合物之流中分離出作為共沸物之四氫呋喃及烷醇。第一蒸餾塔在0.1巴至5巴、較佳不超過2巴之範圍內之壓力下、例如在1.1巴下操作。作為蒸餾塔，可使用具有任何構造類型之塔。適合之塔為例如泡帽塔盤塔、浮閥塔盤塔或填充有任意填料元件之塔。亦可使用包含規則填料之塔。

蒸餾塔較佳具有20至60塊理論板且回流比在0.5至5之範圍內。高沸點化合物，特定言之1,4-丁二醇及γ-丁內酯以及水及烷醇在蒸餾塔底部分出。包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流在塔頂部分出。

包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流的組成視所用烷醇及流分出時之壓力而定。當流包含烷醇時，四氫呋喃及烷醇通常以共沸物形式存在。因此，舉例而言，四氫呋喃及甲醇在1.2巴之壓力及四氫呋喃與甲醇之比率為0.67:0.33下形

成共沸物。在1.4巴之壓力下，四氫呋喃與甲醇之比率為0.65:0.35。四氫呋喃及乙醇在1.1巴之壓力下形成包含92.5重量%之四氫呋喃及7.5重量%之乙醇的共沸物且在1.5巴之壓力下形成包含88.9重量%之四氫呋喃及11.1重量%之乙醇的共沸物。

使剩餘烷醇及四氫呋喃與順丁烯二酸單烷酯分離的第二蒸餾階段同樣可在任何適合蒸餾設備中進行。此處蒸餾塔亦特別適合。作為替代方案，亦可例如在適合蒸發器(例如降膜蒸發器或薄膜蒸發器)中將四氫呋喃及烷醇與順丁烯二酸單烷酯分離。然而，較佳為蒸餾塔。此處，蒸餾塔較佳亦為具有任何構造類型之塔，例如泡帽塔盤塔、浮閥塔盤塔、填充有任意填料元件之塔或具有規則填料之塔。塔較佳具有1至30塊理論板且回流比在0.1至5之範圍內。

進行第二蒸餾階段之壓力較佳在0.1巴至1.2巴之範圍內且通常低於第一蒸餾步驟中之壓力。

將在第二蒸餾階段中與包含順丁烯二酸單烷酯、四氫呋喃及視情況存在之烷醇之流分離的包含視情況存在之烷醇及四氫呋喃之流與並未饋入反應器中的包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流一起饋入第三蒸餾階段。第三蒸餾階段(步驟(d))較佳同樣在蒸餾塔中進行。此處，亦可使用具有任何構造類型之塔，例如泡帽塔盤塔、浮閥塔盤塔、填充有任意填料元件之塔或具有規則填料之塔。第三蒸餾階段之蒸餾塔較佳具有15至50塊理論板且在與第一蒸餾階段之塔相比較高壓力下，較佳在3巴至25巴、較佳6巴至10巴之

範圍內之壓力下操作。在第三蒸餾階段之蒸餾塔頂部獲得包含四氫呋喃及烷醇之流且將其再循環至第一蒸餾階段(a)。在第三蒸餾階段中在蒸餾塔的底部分出基本上包含四氫呋喃之產物流。

在步驟(b)中饋入用於酯化順丁烯二酸酐之反應器之包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流的比例較佳在20重量%至100重量%之範圍內。比例更佳在30重量%至80重量%之範圍內，例如為50重量%。

【實施方式】

本發明之實施例展示於圖式中且在以下[實施方式]中進行更詳細描述。

圖1示意性地展示本發明之方法。

順丁烯二酸酐經由管線7饋入第一酯化階段9。除順丁烯二酸酐7以外，C_1-C_4烷醇11亦饋入第一酯化階段9。在第一酯化階段9中，順丁烯二酸酐與C_1-C_4烷醇反應形成順丁烯二酸單烷酯。

饋入之C_1-C_4烷醇較佳為甲醇或乙醇，以使得在第一酯化階段9中產生之順丁烯二酸單烷酯為順丁烯二酸單甲酯或順丁烯二酸單乙酯。

在第一酯化階段9中產生之順丁烯二酸單烷酯與未反應之順丁烯二酸酐及未反應之C_1-C_4烷醇一起饋入第二酯化階段13。除來自第一酯化階段9之包含順丁烯二酸單烷酯之流以外，另外將C_1-C_4烷醇11饋入第二酯化階段13。在第二酯化階段13中，順丁烯二酸單烷酯與其他C_1-C_4烷醇

反應形成順丁烯二酸二烷酯。饋入第二酯化階段13之C_1-C_4烷醇通常為與饋入第一酯化階段9相同之C_1-C_4烷醇。因此，當將甲醇饋入第一酯化階段9時，亦將甲醇饋入第二酯化階段13。

在第二酯化階段13中在酯化中形成之水以及未反應之C_1-C_4烷醇經由出口15分出。

將第二酯化階段13中產生之順丁烯二酸二烷酯饋入氫化階段17。為了氫化，亦將氫氣19引入氫化階段17中。在氫化階段17中，順丁烯二酸二甲酯與氫氣反應形成四氫呋喃及視情況形成1,4-丁二醇及/或γ-丁內酯，同時形成烷醇及水，如例如在WO 88/00937、WO 91/01960、WO 03/006446或WO 05/058855中所述。在氫化中形成之烷醇為與引入第一酯化階段9及第二酯化階段13之烷醇相同的烷醇。

將在氫化階段中產生的包含1,4-丁二醇、四氫呋喃、γ-丁內酯、烷醇及水之粗產物流21饋入第一蒸餾階段23。在第一蒸餾階段23中，粗產物流21(即包含四氫呋喃及烷醇以及高沸點化合物之流)分離成包含高沸點化合物之塔底流25及包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之塔頂流27。將包含高沸點化合物之塔底流25(其包含1,4-丁二醇、γ-丁內酯、烷醇及水)饋入高沸點化合物處理器29，在其中此流分離成γ-丁內酯31、1,4-丁二醇33及烷醇及水35。

將自第一蒸餾階段23分出的包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之塔頂流27完全或部分饋入酯化階段37，其中亦引入順

丁烯二酸酐。在酯化階段37中，順丁烯二酸酐與包含於塔頂流27中之烷醇反應形成順丁烯二酸單烷酯39。順丁烯二酸單烷酯39較佳引入第一酯化階段9或第二酯化階段13中。為了分離出順丁烯二酸單烷酯39，酯化階段37包含將順丁烯二酸單烷酯與未反應之烷醇及四氫呋喃分離的蒸餾階段。

將未在酯化階段37中反應之烷醇以及四氫呋喃饋入第三蒸餾階段41。除自酯化階段37排出之四氫呋喃及烷醇以外，亦將包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流27中並未饋入酯化階段37的部分饋入第三蒸餾階段41。在第三蒸餾階段41中，包含烷醇及四氫呋喃之流分離成基本上包含四氫呋喃之產物流43及包含四氫呋喃及烷醇之第二流，且包含四氫呋喃及烷醇之流再循環至第一蒸餾階段23。

圖2以製程流程圖形式舉例展示本發明之方法。

將順丁烯二酸酐經由第一進料管線7饋入第一酯化階段9且將C_1-C_4烷醇11經由第二進料管線饋入。起始物質可經由如圖2中所示之各別進料管線饋入或經由一個進料管線一起饋入，在此情況下C_1-C_4烷醇之進料管線通向順丁烯二酸酐之進料管線。具有熟習此項技術者已知之構造類型的反應器(例如管式反應器或攪拌槽)用作第一酯化階段9的反應器。亦可能使用級聯反應器。

將在第一酯化階段9中產生之包含順丁烯二酸單烷酯、C_1-C_4烷醇及未反應之順丁烯二酸酐之流饋入第二酯化階段13。第二酯化階段13例如在反應塔51中進行。較佳將包

含順丁烯二酸單烷酯之流引入反應塔51之上部區域且較佳將酯化順丁烯二酸單烷酯以形成順丁烯二酸二烷酯所需之C_1-C_4烷醇11引入反應塔51之下部區域。因此順丁烯二酸單烷酯與C_1-C_4烷醇以逆流於反應塔51中輸送。

同時在反應塔51中蒸餾所得產物流，且未反應之C_1-C_4烷醇以及在酯化中形成之水在頂部分出。在反應塔51中產生之順丁烯二酸二烷酯在反應塔51底部分出。將此流饋入氫化階段17。氫氣經由進料管線53饋入氫化階段17。

首先將順丁烯二酸二烷酯饋入蒸發器55，氫氣亦流過該蒸發器55。在蒸發器55中，順丁烯二酸二烷酯經蒸發且與氫氣混合。蒸發之順丁烯二酸二烷酯與氫氣一起饋入氫化反應器57。在氫化反應器57中，順丁烯二酸二烷酯轉化為1,4-丁二醇、γ-丁內酯及四氫呋喃。產物流以及副產物及未反應之起始物質在冷凝器59中冷凝出來且分離出未反應之氫氣。

在降壓容器61中將產物流降壓且分離出所釋放之先前溶解之氣體。

隨後將包含四氫呋喃、烷醇及高沸點化合物之粗產物流饋入第一蒸餾階段23。包含於粗產物流中之高沸點化合物為1,4-丁二醇、γ-丁內酯、水及未反應之烷醇。此等高沸點化合物在第一蒸餾階段23(通常組態為蒸餾塔)底部分出，且饋入高沸點化合物處理器29。在高沸點化合物處理器29中，在頂部獲得烷醇及水且在底部獲得γ-丁內酯及1,4-丁二醇。接著將塔底流進一步分離為γ-丁內酯與1,4-丁

二醇。

包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之塔頂流27在第一蒸餾階段23之蒸餾塔的頂部分出。將包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之此塔頂流27的一部分或包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之塔頂流27全部饋入酯化階段37。第一酯化階段37包含酯化反應器63及第二蒸餾階段65。除包含烷醇及四氫呋喃之共沸物之流之外，亦將順丁烯二酸酐饋入酯化反應器63。順丁烯二酸酐與包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流中的烷醇反應形成順丁烯二酸單烷酯。將全部產物流饋入第二蒸餾階段65，在其中順丁烯二酸單烷酯作為塔底流67分出且未反應之烷醇及四氫呋喃在頂部分出。將在第二蒸餾塔65頂部分出的包含四氫呋喃及烷醇之流與包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之塔頂流27中並未饋入酯化反應器63的部分一起引入至第三蒸餾階段41中。較佳將第三蒸餾階段41同樣組態為蒸餾塔。在第三蒸餾階段41頂部獲得包含四氫呋喃及烷醇之塔頂流69且將其再循環至第一蒸餾階段63。在第三蒸餾階段底部獲得基本上包含四氫呋喃之產物流43。

除圖2中展示之實施例(其中酯化反應器63為獨立反應器)以外，亦可能利用第一酯化階段9之反應器。在此情況下，包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之塔頂流27的一部分不饋入反應器63而引入第一酯化階段9之反應器中。當利用第一酯化階段9之反應器時，在將第一酯化階段9中產生之順丁烯二酸單烷酯饋入第二酯化階段13之前，首先在反應器之後之第二蒸餾階段65中分離出四氫呋喃及烷醇。

當使用獨立反應器63時，如圖2中所示，同樣較佳將在第二蒸餾階段65中所得之順丁烯二酸單烷酯引入第一酯化階段9或第二酯化階段13中。

【圖式簡單說明】

圖1展示本發明之方法的示意圖，

圖2展示本發明之方法的製程流程圖。

【主要元件符號說明】

1	第一反應器
3	正丁烷
5	空氣
7	順丁烯二酸酐之管線
9	第一酯化階段
11	C_1-C_4烷醇
13	第二酯化階段
15	H_2O/烷醇出口
17	氫化階段
19	氫氣
21	粗產物
23	第一蒸餾階段
25	包含高沸點化合物之塔底流
27	包含四氫呋喃及烷醇之塔頂流
29	高沸點化合物處理器
31	γ-丁內酯
33	1,4-丁二醇

35	烷醇及水
37	酯化階段
39	順丁烯二酸單烷酯
41	第三蒸餾階段
43	包含四氫呋喃之產物流
51	反應塔
53	H_2進料管線
55	蒸發器
57	氫化反應器
59	冷凝器
61	氣體分離器
63	酯化反應器
65	第二蒸餾階段
67	塔底流
69	包含四氫呋喃及烷醇之塔頂流

201219378

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：101134451 C07D307/68 (2006.01)

※ 申請日：100.9.23 ※IPC 分類：B01D 3/34 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

分離四氫呋喃方法

PROCESS FOR ISOLATING TETRAHYDROFURAN

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種自包含四氫呋喃、烷醇及高沸點化合物之流中分離四氫呋喃的方法，其包含以下步驟：

(a)在第一蒸餾階段中分離出包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流，

(b)將包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流的至少一部分饋入用於酯化順丁烯二酸酐的反應器中，獲得包含四氫呋喃、視情況存在之烷醇、視情況存在之未反應之順丁烯二酸酐及順丁烯二酸單烷酯之流，

(c)在第二蒸餾階段中將包含順丁烯二酸單烷酯、四氫呋喃及視情況存在之烷醇之流分離成包含順丁烯二酸單烷酯之流及包含四氫呋喃及視情況存在之烷醇之流，

(d)將來自第二蒸餾階段之包含四氫呋喃及視情況存在之烷醇之流與來自步驟(a)之包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流中未饋入反應器的部分饋入第三蒸餾階段，在其中獲得基本上包含四氫呋喃之產物流及包含四氫呋喃及烷醇之流，

(e)將來自第三蒸餾階段之包含四氫呋喃及烷醇之流再循環至第一蒸餾階段或至步驟(b)中之反應器。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a process for isolating tetrahydrofuran from a stream comprising tetrahydrofuran, alkanol and high boilers, which comprises the following steps:

(a) separating off a stream comprising tetrahydrofuran and alkanol as azeotrope in a first distillation stage,

(b) feeding at least part of the stream comprising tetrahydrofuran and alkanol as azeotrope into a reactor for esterifying maleic anhydride, giving a stream comprising tetrahydrofuran, optionally alkanol, optionally unreacted maleic anhydride and monoalkyl maleate,

(c) separating the stream comprising monoalkyl maleate, tetrahydrofuran and optionally alkanol into a stream comprising monoalkyl maleate and a stream comprising tetrahydrofuran and optionally alkanol in a second distillation stage,

(d) feeding the stream comprising tetrahydrofuran and optionally alkanol from the second distillation stage and the part of the stream comprising tetrahydrofuran and alkanol as azeotrope from step (a) which is not fed to the reactor into a third distillation stage in which a product stream comprising essentially tetrahydrofuran and a stream comprising tetrahydrofuran and alkanol are obtained,

(e) recirculating the stream comprising tetrahydrofuran and alkanol from the third distillation stage to the first distillation stage or to the reactor in step (b).

七、申請專利範圍：

1. 一種自包含四氫呋喃、烷醇及高沸點化合物之流中分離四氫呋喃的方法，其包含以下步驟：

(a)在第一蒸餾階段中分離出包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流，

(b)將該包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流的至少一部分饋入用於酯化順丁烯二酸酐的反應器中，獲得包含四氫呋喃、視情況存在之烷醇、視情況存在之未反應之順丁烯二酸酐及順丁烯二酸單烷酯之流，

(c)在第二蒸餾階段中將該包含順丁烯二酸單烷酯、四氫呋喃及視情況存在之烷醇之流分離成包含順丁烯二酸單烷酯之流及包含四氫呋喃及視情況存在之烷醇之流，

(d)將來自該第二蒸餾階段之該包含四氫呋喃及視情況存在之烷醇之流與來自步驟(a)之該包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流中未饋入該反應器中的部分饋入第三蒸餾階段，在其中獲得基本上包含四氫呋喃之產物流及包含四氫呋喃及烷醇之流，

(e)將來自該第三蒸餾階段之該包含四氫呋喃及烷醇之流再循環至該第一蒸餾階段或至步驟(b)中之該反應器。

2. 如請求項1之方法，其中該包含四氫呋喃、烷醇及高沸點化合物之流係自用於製備四氫呋喃之方法中產生，其中在第一酯化階段中順丁烯二酸酐與烷醇反應形成順丁烯二酸單烷酯，在第二酯化階段中該順丁烯二酸單烷酯與烷醇反應形成順丁烯二酸二烷酯且隨後使該順丁烯二

酸二烷酯氫化為四氫呋喃、1,4-丁二醇及γ-丁內酯。

3. 如請求項1之方法，其中該包含四氫呋喃、烷醇及高沸點化合物之流中所包含的該等高沸點化合物包含1,4-丁二醇、γ-丁內酯及水。

4. 如請求項2之方法，其中在步驟(b)中用於酯化順丁烯二酸酐之該反應器為該第一酯化階段之該反應器。

5. 如請求項1之方法，其中在步驟(b)中用於酯化順丁烯二酸酐之該反應器及該第一酯化階段之該反應器為兩個獨立反應器。

6. 如請求項5之方法，其中將在步驟(b)中用於酯化順丁烯二酸酐之該反應器中產生的該順丁烯二酸單烷酯饋入該第一或第二酯化階段。

7. 如請求項1之方法，其中將20重量%至100重量%之該包含四氫呋喃及烷醇之共沸物之流饋入在步驟(b)中用於酯化順丁烯二酸酐之該反應器。

8. 如請求項1之方法，其中該烷醇為甲醇或乙醇。

9. 如請求項1之方法，其中操作在步驟(b)中用於酯化順丁烯二酸酐之該反應器，以使得在該反應器中烷醇之轉化率係在30%至100%之範圍內。

八、圖式：

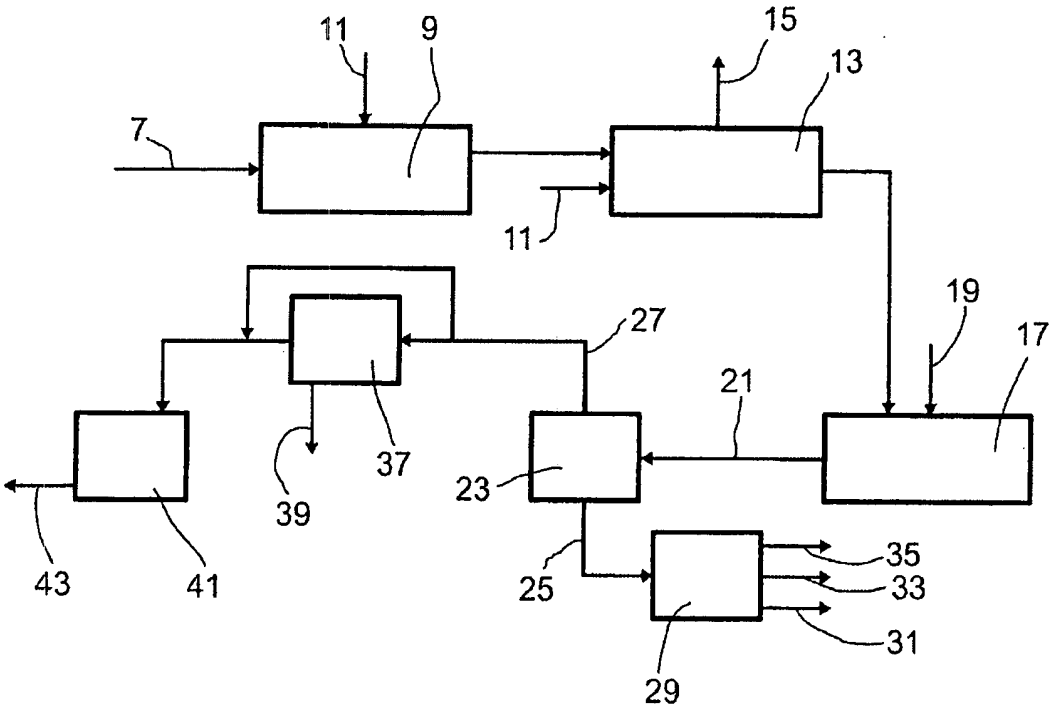


圖1

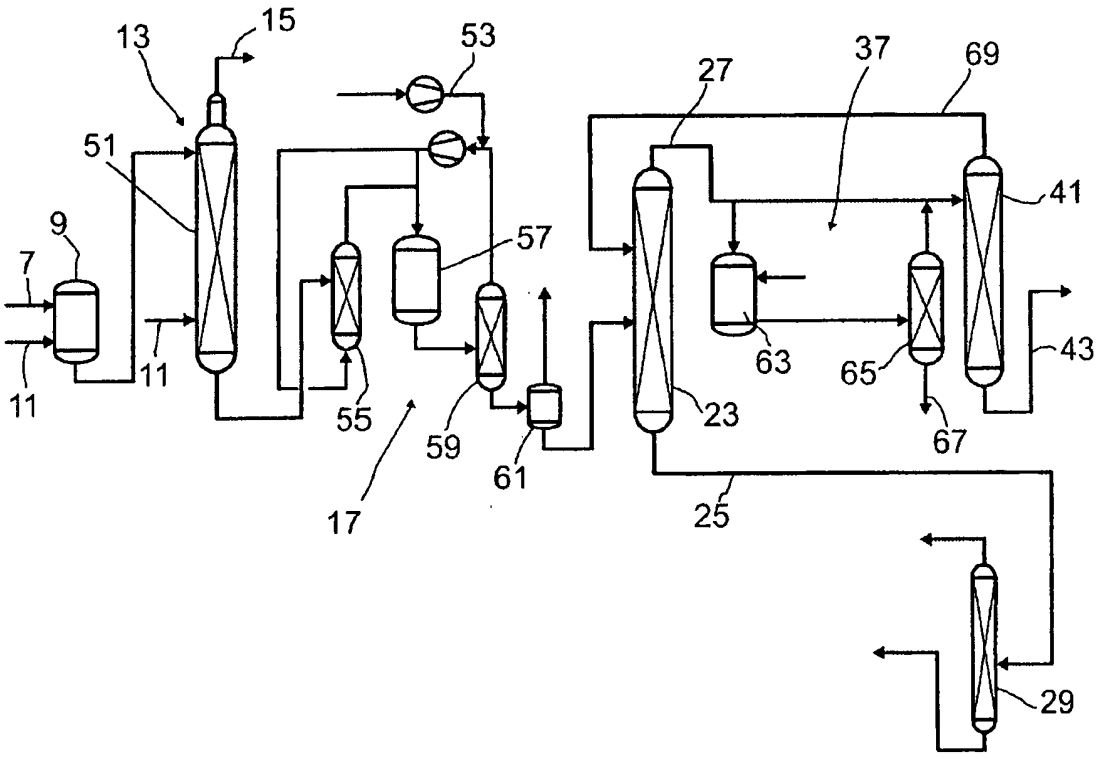


圖2

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

7	順丁烯二酸酐之管線
9	第一酯化階段
11	C_1-C_4烷醇
13	第二酯化階段
15	H_2O/烷醇出口
17	氫化階段
19	氫氣
21	粗產物
23	第一蒸餾階段
25	包含高沸點化合物之塔底流
27	包含四氫呋喃及烷醇之塔頂流
29	高沸點化合物處理器
31	γ-丁內酯
33	1,4-丁二醇
35	烷醇及水
37	酯化階段
39	順丁烯二酸單烷酯
41	第三蒸餾階段
43	包含四氫呋喃之產物流

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

（無）