



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107531610 A

(43)申请公布日 2018.01.02

(21)申请号 201680024368.9

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

(22)申请日 2016.03.23

代理人 王刚

(30)优先权数据

1507234.1 2015.04.28 GB

(51)Int.Cl.

C07C 67/08(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C07C 67/54(2006.01)

2017.10.27

C07C 67/58(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C07C 69/40(2006.01)

PCT/GB2016/050829 2016.03.23

C07C 69/60(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/174388 EN 2016.11.03

(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 I·坎贝尔 S·卡瑞特

M·W·M·塔克

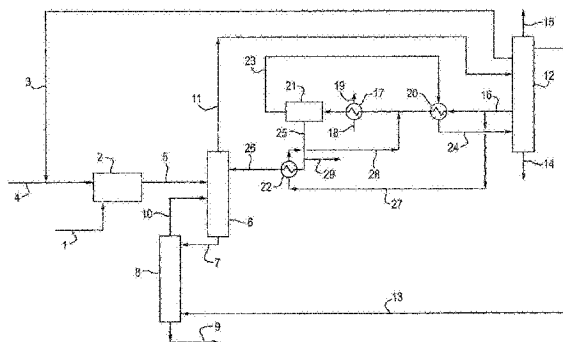
权利要求书1页 说明书9页 附图5页

(54)发明名称

回收琥珀酸二烷基酯或马来酸二烷基酯的方法

(57)摘要

一种从酯化反应塔的塔顶物料流中回收产物琥珀酸二烷基酯、马来酸二烷基酯或琥珀酸二烷基酯和马来酸二烷基酯的方法,所述的塔顶物料流包含作为主要组分的烷醇和水和作为次要组分的产物琥珀酸二烷基酯、马来酸二烷基酯或琥珀酸二烷基酯和马来酸二烷基酯,其与水形成了共沸物,其中所述的方法包括用丁醇清洗该塔顶物料流。



1. 从酯化反应塔的塔顶物料流中回收产物琥珀酸二烷基酯、马来酸二烷基酯或者琥珀酸二烷基酯和马来酸二烷基酯的方法,所述塔顶物料流包含作为主要组分的烷醇和水,和作为次要组分的与水形成共沸物的产物琥珀酸二烷基酯、马来酸二烷基酯或者琥珀酸二烷基酯和马来酸二烷基酯,其中所述方法包括用丁醇清洗该塔顶物料流。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中清洗料流是回收自工艺流程内的料流。

3. 根据权利要求1或2的方法,其中该塔顶物料流在闪蒸塔中与丁醇接触。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中将该反应塔的塔顶物送到闪蒸塔,不事先分离。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中将从该闪蒸塔中的塔顶物回收的琥珀酸二烷基酯、马来酸二烷基酯或者琥珀酸二烷基酯和马来酸二烷基酯返回到该反应塔。

6. 根据权利要求3-5所述的方法,其中将该闪蒸塔的塔顶物送到烷醇塔来进一步分离。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中在侧馏分中从该烷醇塔除去丁醇和含水相。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中将该侧馏分冷却,然后送到倾析器。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中将在该倾析器中分离的丁醇返回该闪蒸塔。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中用回收自烷醇塔的料流来加热该丁醇,然后将该丁醇返回该闪蒸塔。

11. 根据权利要求7-9中任一项所述的方法,其中将来自于该倾析器的含水料流返回该烷醇塔。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中用来自于该烷醇塔的侧馏分来加热含水相,然后将该含水相返回该烷醇塔。

13. 制造1,4-丁二醇和任选的联产物四氢呋喃和/或 $\gamma$ -丁内酯和副产物丁醇的方法,其包括:

在反应塔中形成琥珀酸二烷基酯、马来酸二烷基酯或者琥珀酸二烷基酯和马来酸二烷基酯;

在反应塔底部处或附近除去该琥珀酸二烷基酯、马来酸二烷基酯或者琥珀酸二烷基酯和马来酸二烷基酯,和进一步处理该酯来形成1,4-丁二醇和任选的联产物四氢呋喃和/或 $\gamma$ -丁内酯和副产物丁醇;

根据权利要求1-12中任一项所述,从该反应塔的塔顶物料流中回收琥珀酸二烷基酯、马来酸二烷基酯或者琥珀酸二烷基酯和马来酸二烷基酯,其中用于清洗该塔顶物料流的丁醇是副产物丁醇。

## 回收琥珀酸二烷基酯或马来酸二烷基酯的方法

[0001] 本发明涉及一种从由酯化反应塔作为塔顶物回收的料流中回收琥珀酸二烷基酯或马来酸二烷基酯的方法。更具体地,本发明涉及一种从由酯化反应塔作为塔顶物回收的料流中回收琥珀酸二甲酯或马来酸二甲酯的方法。

[0002] 已知的是通过二羧酸和/或酸酐,或单或二烷基酯,内酯或其混合物与氢反应来生产二醇。商业上,在期望的产物是1,4-丁二醇,典型地具有联产物四氢呋喃和 $\gamma$ -丁内酯的情况下,起始材料通常是马来酸和/或酸酐的二烷基酯,例如马来酸二甲酯或马来酸二乙酯,其可以包含少量的富马酸二烷基酯和/或琥珀酸二烷基酯。

[0003] 关于这些方法的信息可以例如在US4584419,US4751334,W086/03189,W088/00937,US4767869,US4945173,US4919765,US5254758,US5310954和W091/01960中找到。

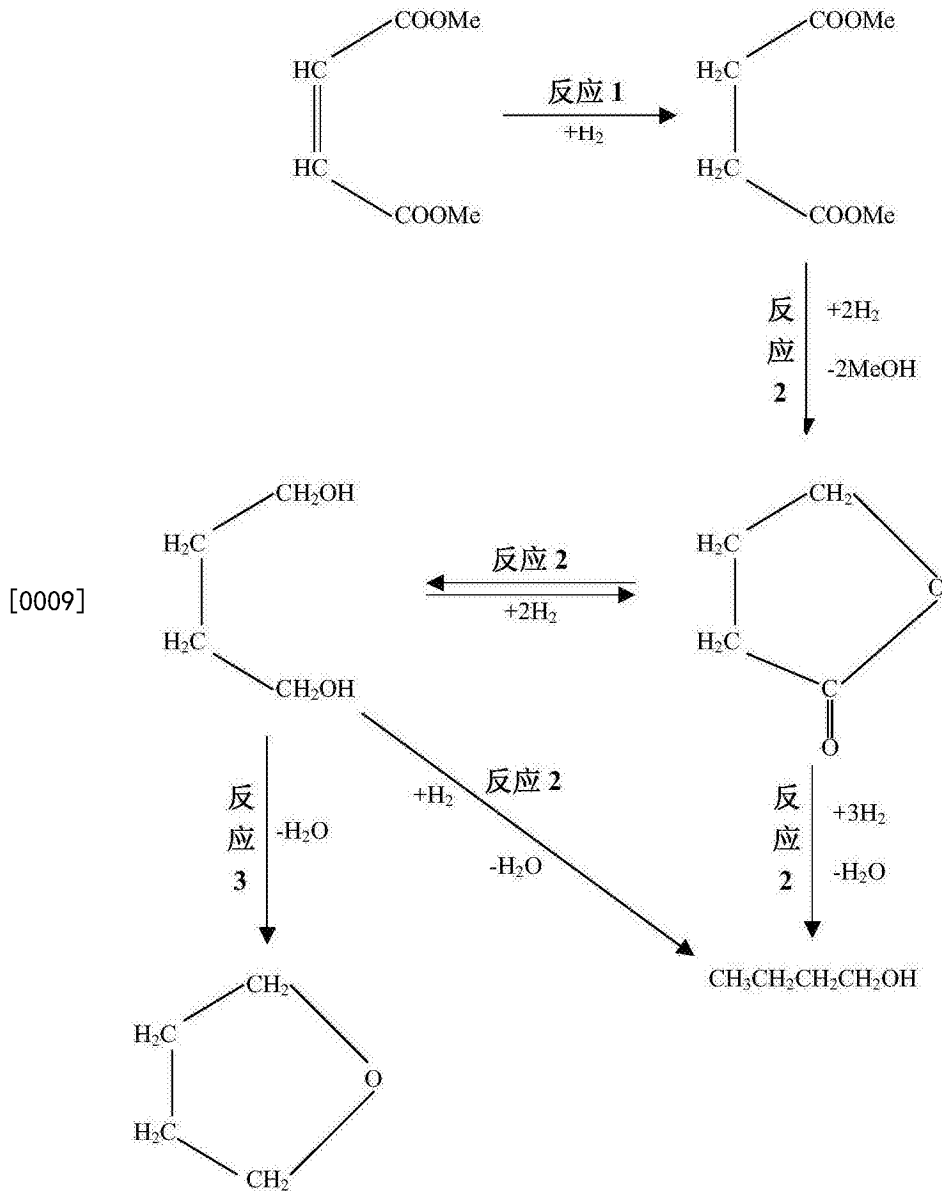
[0004] 在这些常规反应方法中用作原料的马来酸二烷基酯可以通过任何合适的手段来生产。用于这样的方法的马来酸二烷基酯的生产在US4584419,US4751334,W088/00937,US4795824和W090/08127中进行了详细讨论。

[0005] 在一种用于生产1,4-丁二醇和联产物四氢呋喃和任选地生产 $\gamma$ -丁内酯的常规方法中,将二烷基酯例如马来酸二甲酯以及来自于酯化反应器的任何残留甲醇供给到蒸发器,在这里它通过供给到蒸发器的热循环气体料流来蒸发,该蒸发器可以混合有补充的氢气。该循环气体通常将包含高浓度氢气,但是也可以包括其他气体,包括烃、碳氧化物、甲烷和氮气。此外,在循环气体包括来自于下游的循环气体时,还可以存在可冷凝物,其包括产物醚、甲醇、水、联产物和副产物。

[0006] 来自蒸发器的合并的蒸气料流然后送到反应器,在这里它在催化剂存在下反应来形成1,4-丁二醇,四氢呋喃和/或 $\gamma$ -丁内酯。将产物料流冷却和将反应产物冷凝和从过量的循环气体中分离,然后送入精制区。在该精制区中,分离不同的产物,并且除去1,4-丁二醇和四氢呋喃。 $\gamma$ -丁内酯与中间产物琥珀酸二甲酯和一些1,4-丁二醇一起可以再循环。在一种布置中, $\gamma$ -丁内酯可以在任选的精制区中至少部分地萃取,和回收。与产物混合物分离的甲醇水料流将再循环到上游。通常,通过这种或其他常规方法生产的1,4-丁二醇的大部分随后转化成四氢呋喃。

[0007] 发生的总反应是一系列步骤,可以包括最后的脱水步骤,其中生成了四氢呋喃。方案1显示了由马来酸二甲酯开始的一种可能的反应路线。

[0008] 方案1



[0010] 一种可选的方法描述在W099/35113中,其中将马来酸酐酯供给到使用三种不同催化剂的反应方法。首先在第一催化剂(其是非均相选择性氢化催化剂)存在下,在120℃-170℃的温度和3-40绝对巴的压力将马来酸酯转化成琥珀酸酯。该琥珀酸酯然后直接送到第二催化剂的存在处,在这里它主要转化成γ-丁内酯。与第二催化剂的反应的产物然后直接供给到第三催化剂的存在处,第三催化剂用于将γ-丁内酯脱水来产生四氢呋喃。在第二催化剂存在下形成的γ-丁内酯的一些被转移到在较高压力运行的第二反应回路,在这里它转化成1,4-丁二醇。

[0011] 因为方案1的第一步骤和W099/35113所述的替代的方法所用的第一催化剂涉及到将马来酸二甲酯氢化成琥珀酸二甲酯,所以这建议琥珀酸二甲酯或琥珀酸二乙酯可以是合适的起始材料,用于与氢反应来形成1,4-丁二醇、四氢呋喃和/或γ-丁内酯。

[0012] US4656297描述了一种方法,其中将琥珀酸二甲酯用于生产四氢呋喃和1,4-丁二醇。在这种方法中,将甲醇添加到酯进料中来增加转化率和减少酯交换反应。W099/35136描述了方法的另一例子,其中建议将琥珀酸二甲酯作为进料,其中与氢的反应在两种不同的催化剂上发生,来形成四氢呋喃和γ-丁内酯的混合物。

[0013] 最近,在从糖发酵中生产和回收琥珀酸的方法已经取得了重大进步。这样的方法的例子可以例如在US5958744,US6265190和US8246792中找到。目前已经在建设示范工厂。可以预期在适当的时候,这样的方法会能够与马来酸酐竞争,作为用于生产1,4-丁二醇的经济原料。

[0014] 为了便于提及,任选地通过发酵方法由生物来源生产的琥珀酸将称作“生物琥珀酸”,并且该术语应当据此解释。可以使用任何合适的发酵方法。因为生物琥珀酸通常包含杂质例如发酵残留物和副产物,所以虽然生物琥珀酸可以用于设计用于琥珀酸的常规方法,但是在具体调节所述方法来处置这些杂质的情况中,可以观察到特别的优点。一种合适的方法的例子描述在W02015/082916中。在这种方法中,该反应是一种逆流反应。一种可选的布置描述在W02015/082915中,其中发生了并流反应。

[0015] 无论起始材料是马来酸、马来酸酐、琥珀酸(包括生物琥珀酸)还是琥珀酸酐或其单烷基酯,生产1,4-丁二醇、四氢呋喃和/或 $\gamma$ -丁内酯的第一步是形成二烷基酯。存在着许多已知的生产二烷基酯的方法,但是通常该反应在反应塔中进行,其中将酸或酸酐供给到反应塔,在这里它向下流动,而醇向上流动。在酸在塔中向下输送时,它逐渐接触干燥剂醇,该干燥剂醇帮助将反应平衡推向完成。

[0016] 虽然酯化反应可以是自催化的,但是通常将使用催化剂,特别是在要形成二烷基酯的情况更是如此。该催化剂通常将位于反应塔内的塔盘上。在一些情况中,特别是在要形成二烷基酯例如琥珀酸二烷基酯的情况中,将进行到单烷基酯的预反应,并且供给到反应塔的是该单烷基酯。但是,虽然该预反应主要用于形成单烷基酯,但是将理解也将形成了一些二烷基酯。

[0017] 随着反应在反应塔中进行,产物二烷基酯将在该反应塔底部处或附近除去,并且过量使用的醇与反应过程中形成的水一起将在顶部处或附近从反应塔除去。这个流将称作“塔顶物料流”。

[0018] 但是,虽然酯通常在塔底处或附近除去,但是一些酯会损失到含水塔顶物料流中。这在存在着预反应的情况中特别成问题,因为这将意味着一些二烷基酯将朝着反应塔上部引入,接近于从中除去塔顶物料流的塔部分。

[0019] 虽然这些问题会在反应塔中由马来酸酐开始生产马来酸二烷基酯中出现,但是在反应塔的进料是琥珀酸的情况中特别成问题,其中在开始反应来形成二烷基酯之前,通常将存在预反应来形成单烷基酯。在酸酐例如马来酸酐用作起始材料的情况中,可以通过限制醇的量,以使得单酯优先形成,而没有释放水来控制损失。相反,在二酸用作起始材料的情况中,在形成单酯时,释放了水。因为酸的酯化是可逆反应,所以转化率是受限的。因此对于酸起始材料,为了实现与酸酐起始材料相比相同的转化率,将需要添加更大化学计量过量的醇。这意味着未反应的酸,单酯和二酯将全部存在。

[0020] 就此而言,已经观察到在塔顶物料流中由琥珀酸形成琥珀酸二甲酯的损失高于在用于生产马来酸二甲酯(其通常由马来酸酐形成)的相应系统中所观察到的那些。

[0021] 用于此的一个原因是琥珀酸二烷基酯的挥发性大于等价的马来酸二烷基酯。此外,如上所述,更可能存在预反应过程,其中起始材料是琥珀酸和因此到反应塔顶部的进料将包含与马来酸或酸酐是起始材料,其中预反应更罕见的工艺流程相比,更高比例的二烷基酯。

[0022] 在生产琥珀酸的二烷基酯中所用的醇是甲醇的情况下,将形成琥珀酸二甲酯。在刚好低于纯水沸点的温度,琥珀酸二甲酯与水形成琥珀酸二甲酯约2mol%的低沸点共沸物。因此在琥珀酸二甲酯携带于含水塔顶物料流的情况下,会难以使用常规的蒸馏或相分离技术来回收。就此而言,要注意的是当冷却到接近于相分离变得低效的环境温度时,该共沸物组合物看起来位于不混溶区域之外,或者恰好处于不混溶区域的界限上。

[0023] 无论该二烷基酯是琥珀酸二烷基酯还是马来酸二烷基酯,无法回收塔顶物料流所携带的任何二烷基酯导致反应的损失,这对于整体方法的经济性具有明显不利的影

[0024] 另一问题是,塔顶物料流中二烷基酯的存在将意味着含水料流出物料流将具有高的有机负载量。确实地,在该酯是琥珀酸二烷基酯的情况下,该负载量可以高到约5wt%。这种负载量将增加在流出物料流可以释放到环境之前处理它的成本。

[0025] 此外,塔顶物料流中存在的二烷基酯可以在该塔顶物料流的任何将来的处理中水解回单烷基酯或起始酸。例如,在存在着用于将烷醇与水分离的烷醇塔的情况下,塔顶物料流中存在的任何酯的水解可以在烷醇塔底部进行,这是由于高水含量和低烷醇含量,其产生了有利于逆反应的平衡条件。

[0026] 在发生水解的情况下,高浓度的单烷基酯、二羧酸或单烷基酯和二羧酸二者会聚集在烷醇塔底部。在这发生的情况下,腐蚀和结垢的风险增大。

[0027] 上面详述的问题将发生于在反应塔中生产任何马来酸二烷基酯中,但是在要形成琥珀酸的二烷基酯,特别是要形成琥珀酸二甲酯的情况下,它们特别成问题。

[0028] 已经提出了一些涉及回收塔顶物料流携带的酯的建议。在US5536856中讨论了一种形成酯的方法。虽然建议可以使用烷醇清洗来从塔顶物料流中除去酯,但是没有建议在酯与水形成低沸点共沸物的情况下如何进行除去。

[0029] 在US5157168中,建议甲醇可以作为清洗剂,来回收塔顶物料流中痕量的脂肪酯或酸。但是,同样没有建议在酯与水形成低沸点共沸物的情况下如何进行除去。

[0030] 所以,令人期望的是提供一种方法,其提供了挥发性大于例如水/琥珀酸二甲酯共沸物的与水的低沸点共沸物,所以提供来从形成了琥珀酸二烷基酯或马来酸二烷基酯的反应塔的塔顶物料流中除去琥珀酸二烷基酯或马来酸二烷基酯。

[0031] 现在已经发现塔顶物料流所携带的琥珀酸二烷基酯或马来酸二烷基酯可以通过用丁醇清洗塔顶物料流来从中回收,丁醇将使得琥珀酸二烷基酯或马来酸二烷基酯能够从塔顶物料流中分离。为了使成本最小化,与塔顶物料流接触的丁醇可以获自总工艺流程内部。

[0032] 因此,根据本发明,提供一种从酯化反应塔塔顶物料流中回收产物琥珀酸二烷基酯、马来酸二烷基酯或者琥珀酸二烷基酯和马来酸二烷基酯的方法,所述塔顶物料流包含作为主要组分的烷醇和水,和作为次要组分的与水形成了共沸物的产物琥珀酸二烷基酯,马来酸二烷基酯或者琥珀酸二烷基酯和马来酸二烷基酯,其中所述方法包括用丁醇清洗塔顶物料流。

[0033] 用丁醇清洗使得产物琥珀酸二烷基酯或马来酸二烷基酯能够与塔顶物料流的主要组分分离。因为清洗料流将使得产物琥珀酸二烷基酯或马来酸二烷基酯能够与塔顶物料流的主要组分分离,所以它可以回收,因此存在于反应塔塔顶物料流中的产物琥珀酸二烷基酯或马来酸二烷基酯不代表该系统的产物损失。

[0034] 该塔顶物料流在从反应塔除去时可以进行作为第一步骤的清洗,或者它可以在进行清洗之前进行处理。

[0035] 在一种布置中,用于本发明的丁醇可以回收自工艺流程内部,因为这将比供给单独的料流更成本有效。就此而言,将理解该工艺流程可以包括后酯化反应步骤。因此,例如因为琥珀酸二烷基酯或马来酸二烷基酯经常用于生产1,4-丁二醇、四氢呋喃或 $\gamma$ -丁内酯,所以用作清洗料流的丁醇可以回收自在酯化反应后进行制造1,4-丁二醇、四氢呋喃或 $\gamma$ -丁内酯的氢化方法。这提供了特别的优点,因为产物丁醇通常是净化的,所以由这样的流组成,该流通常将损失,并且不必添加会引起另外的副化学反应的新组分。

[0036] 虽然丁醇是本发明的清洗料流,但是将理解可以使用其他烷醇。例如,可以使用具有2-4个碳原子的烷醇。

[0037] 清洗可以在工艺流程的任何合适位置进行。在一种布置中,回收自反应塔的塔顶物料流可以送到闪蒸塔,在这里它用丁醇清洗。在这种布置中,产物琥珀酸二烷基酯或马来酸二烷基酯将从闪蒸塔底部回收。它然后可以送到工艺流程中的合适位置。在一种布置中,将它返回发生酯化的反应塔。来自于闪蒸塔的塔顶物料流将是水,来自于酯化的过量的烷醇,和丁醇,其然后可以送到烷醇塔来用于分离。

[0038] 在闪蒸塔的塔顶物料流送到烷醇塔而非再循环的情况中,丁醇和水可以作为侧馏分从烷醇塔除去。这种侧馏分可以冷却。虽然丁醇与水形成了共沸物,但是当液体冷却,从而丁醇和水分离时,该共沸物组合物位于不混溶区域内。丁醇可以回收和用于提供到闪蒸塔的回流,同时含水相可以再循环到烷醇塔。

[0039] 可以存在热交换器来使工艺流程的不同料流之间热整合。

[0040] 在该酯是琥珀酸二甲酯和丁醇用作闪蒸塔的清洗剂的情况中,与初始工艺流程相关的超过90%的琥珀酸二甲酯损失得到回收,并且可以返回反应器。

[0041] 本发明的这种布置的另一优点是通常将不再需要使用用于在还原顶部酯化的烷醇的常规清洗。这与常规反应塔相比将降低塔的总高度,由此降低了资金和操作商品。

[0042] 另外,在取消了对于常规清洗的需要的情况中,常规上将用于这个目的的烷醇在它可用于酯化反应之前将不再必须通过烷醇塔处理,这因此将减少烷醇塔的再沸器所需的能量。

[0043] 再沸器通常是闪蒸塔中驱使水向塔顶和预热反应塔进料所需要的。

[0044] 闪蒸塔可以与反应塔整合。在这种布置中,该塔将包括离散的反应和精馏段。这因此会意味着本发明可以在具有常规甲醇清洗的反应塔中进行改进,由此使用丁醇清洗来代替甲醇清洗。

[0045] 在一种布置中,烷醇塔可以分成两个。在这种布置中,来自于烷醇塔上段的塔底液体可以供给到倾析器,其中丁醇与含水组分分离。该含水组分然后将供给到烷醇塔下段的顶部。将来自于烷醇塔的下段的蒸气塔顶物供给到上段的底部。这使得回流比、抽出率等具有灵活性。它还会允许使用低级蒸汽来再沸塔的上段,因为它的组成将赋予它在相同压力时较低的鼓泡点。

[0046] 虽然本发明的方法可以用马来酸二烷基酯来进行,但是当在到酯化反应的进料是琥珀酸酐,琥珀酸,单琥珀酸酯或其混合物的情况中操作时,它提供了特别的优点。它们可以一起供给到反应塔,或者它们可以分别供给到反应塔。

[0047] 琥珀酸二烷基酯或马来酸二烷基酯可以是琥珀酸或马来酸的二甲酯或二乙酯,并且特别优选二甲酯。

[0048] 根据本发明的第二方面,提供一种制造1,4-丁二醇和任选的联产物四氢呋喃和/或 $\gamma$ -丁内酯和副产物丁醇的方法,其包括:

[0049] 在反应塔中形成琥珀酸二烷基酯、马来酸二烷基酯或者琥珀酸二烷基酯和马来酸二烷基酯;

[0050] 在反应塔底部处或附近除去琥珀酸二烷基酯、马来酸二烷基酯或者琥珀酸二烷基酯和马来酸二烷基酯,和进一步处理该酯来形成1,4-丁二醇和任选的联产物四氢呋喃和/或 $\gamma$ -丁内酯和副产物丁醇;

[0051] 根据上述第一方面,从反应塔的塔顶物料流中回收琥珀酸二烷基酯、马来酸二烷基酯或者琥珀酸二烷基酯和马来酸二烷基酯,其中用于清洗该塔顶物料流的丁醇是副产物丁醇。

[0052] 现在将通过实例,参考附图来描述本发明,附图中:

[0053] 图1是根据本发明第一方面的方法的图示;

[0054] 图2的图显示了本发明第一方面的闪蒸和甲醇塔再沸负荷;

[0055] 图3的图显示了在本发明第一方面中,0.1回流比时的再沸负荷;

[0056] 图4的图显示了在本发明第一方面中,在再沸负荷中0.1回流比时的琥珀酸二甲酯逸出;

[0057] 图5的图显示了275kmol抽出时的琥珀酸二甲酯逸出;

[0058] 图6的图比较了琥珀酸二甲酯和马来酸二甲酯的液体蒸气压;

[0059] 图7的图比较了根据对比例1和实施例2,在塔顶物料流中的琥珀酸二甲酯浓度;和

[0060] 图8的图比较了根据对比例1和实施例2的琥珀酸二甲酯的累计损失。

[0061] 本领域技术人员将理解,附图是图解的,并且装置另外的项目例如回流鼓、泵、真空泵、温度传感器、压力传感器、压力安全阀、控制阀、流量控制器、水平控制器、保持槽、存储槽等会是商业设备中需要的。提供这样的装置辅助项目不形成本发明的组成部分,并且符合常规化学工程实践。

[0062] 将参考回收用于生产1,4-丁二醇的琥珀酸二甲酯来讨论本发明的方法。但是,它同样适用于回收其他二烷基酯,包括马来酸二烷基酯。

[0063] 图1显示了本发明方法的一个实施方案的图示。在这个实施方案中,琥珀酸在管线1中供给到预反应器2,在这里它与甲醇接触。该甲醇可以是来自甲醇塔12返回的再循环甲醇,和/或添加到管线4中的新鲜的或补充的甲醇。在该预反应器中会发生一些酯化。

[0064] 来自于预反应器2的料流在管线5中送到闪蒸塔6,然后在管线7中送到酯化反应器8,在这里发生进一步的酯化。副锅炉(未示出)通常将朝着闪蒸塔6的底部存在。

[0065] 产物琥珀酸二甲酯在塔底部9中除去,然后将送去氢化来反应成1,4-丁二醇。

[0066] 来自于反应塔8的塔顶物料流将包含作为主要组分的水和甲醇,和作为次要组分的琥珀酸二甲酯,该塔顶物料流在管线10中回收,并且送到闪蒸塔6。

[0067] 丁醇清洗料流在管线26中供给到闪蒸塔6。在实践中,它将是约60-70wt%的丁醇。该丁醇将从水和甲醇中除去琥珀酸二甲酯。该琥珀酸二甲酯然后在管线7中返回反应塔8。

[0068] 水和丁醇在约1.6绝对巴的闪蒸塔操作压力形成约26mol%丁醇的低沸点共沸物。



将理解,可以使用其他操作压力。

[0069] 使用丁醇清洗来使水/丁醇共沸物组合物接近闪蒸塔6顶部,和通常在闪蒸塔6的顶部塔盘中,并且阻止琥珀酸二甲酯浓缩和留在离开闪蒸塔的塔顶物中。

[0070] 在102.6℃的温度和1.6绝对巴的压力,水/丁醇共沸物的挥发性大于111.7℃的水/琥珀酸二甲酯共沸物,这显著地减少了塔顶物料流中琥珀酸二甲酯的浓度,减少超过90%。

[0071] 来自于闪蒸塔的塔顶物料流将包含水、甲醇和丁醇,该塔顶物料流将在管线11中,任选地穿过部分冷凝器(未示出)送到发生分离的甲醇塔12。这个料流可以包含约25wt%的水。如果闪蒸塔在升高的温度操作,则通常将使用部分冷凝器。分离的甲醇在塔顶物料流15中除去,并且可以再循环到酯化反应器或任何预反应器。分离的水在管线14中从塔底部除去。

[0072] 甲醇可以从朝着甲醇塔12的顶部除去,和在管线13中再循环到酯化反应器8来提供用于酯化的甲醇。这个料流将优选具有约99.95%的纯度。料流3可以在低于除去纯甲醇料流的位置从甲醇塔12除去。虽然这个甲醇流的纯度低于在管线13中回收的甲醇,但是它将适于供给到预反应器。

[0073] 丁醇将在侧馏分16中从甲醇塔12除去。从甲醇塔12回收的丁醇料流将冷却,通常到约40℃,以便能够发生一些相分离。这可以在热交换器17中用管线18中供给的冷却水来进行。这然后经由管线19再循环来再利用。

[0074] 但是,在一种可选的布置中,两个另外的热交换器可以包括在回路中来改进热整合。第一热交换器20与用离开倾析器21的冷却的含水相抽出的热水-丁醇交换,因而重新加热了返回到甲醇塔12的料流,和由此降低了用于甲醇塔的再沸器的负担。

[0075] 第二另外的热交换器22与用离开倾析器21的冷却的有机相抽出的热水-丁醇交换,由此在它作为回流在管线26中供给到闪蒸塔6之前重新加热了该料流,由此降低了闪蒸塔再沸器负荷。

[0076] 因此,在这种布置中,丁醇/水侧馏分在管线16中从甲醇塔12除去,并且送到热交换器20,在这里它用从倾析器21回收的含水料流进行冷却。它然后在热交换器17中用冷却水进一步冷却,然后送到倾析器21。含水料流在管线23中回收,其在交换器20中以逆流热交换输送,然后在管线24中送回甲醇塔12。

[0077] 来自于倾析器21的有机相在管线25中除去。它然后送过热交换器22,然后供给到闪蒸塔6。热料流(用其加热来自于倾析器的管线25中的有机相)取自管线27中侧馏分16。这个冷却料流在管线28中送回到热交换器17的料流。可以在管线29中除去净化流。

[0078] 丁醇清洗可以使用任何合适的条件。在一种布置中,闪蒸塔可以在约1.6绝对巴的塔顶物压力,0.1-0.2的闪蒸塔回流比操作。闪蒸塔塔底料流中琥珀酸二甲酯的回收率将是约97%。来自于甲醇塔的水/丁醇抽出率(作为塔中液体输送的百分比)将是约40-约100%,并且最佳是约50%。

[0079] 在进行自催化酯化反应的情况中,闪蒸塔和反应塔可以在约7.8绝对巴的压力操作。这对于闪蒸塔会需要0.3-0.4的增大的回流比来实现相当的琥珀酸二甲酯回收率。增大的压力将允许通过在闪蒸塔塔顶物料流送到甲醇塔12之前冷凝该料流,来从中回收一些有用的热。

[0080] 在丁醇清洗供给到闪蒸塔的情况中,琥珀酸二甲酯的损失量和所需的热输入通过两个主要变量来控制,即闪蒸塔中的回流比和来自于甲醇塔的水-丁醇抽出率。这两个变量是相连接的,对于给定的闪蒸塔回流比,存在着满足它所需的最小抽出率。

[0081] 如图2中所示,闪蒸塔和甲醇塔再沸器所需的热输入随着闪蒸塔中的回流比而可观地增加。但是,如图3中所示,该热输入对于水/丁醇抽出率明显不敏感。

[0082] 从图4和5可见,琥珀酸二甲酯逸出受到闪蒸塔回流比的强烈影响,并且还受到从甲醇塔的抽出率的影响。

[0083] 增加从甲醇塔到倾析器的抽出率增加了循环中的丁醇量,因此可以增加闪蒸塔中的丁醇浓度,允许闪蒸塔塔顶物组成更接近于水/丁醇共沸物,这改进了从闪蒸塔塔顶物中排除琥珀酸二甲酯。

[0084] 图6中显示了马来酸二甲酯和琥珀酸二甲酯的液体蒸气压之间的比较。液体蒸气压的差异将使得与马来酸二甲酯相比,反应塔的塔顶物料流中携带更多的琥珀酸二甲酯。虽然丁醇清洗也可以用于回收来自于产生马来酸二甲酯的反应的塔顶物料流中的马来酸二甲酯,但是少量携带使得使用本发明方法在经济性上是不可行的。

[0085] 现在将参考下面的实施例来进一步描述本发明:

[0086] 对比例1

[0087] 使用安装有500mL反应烧瓶的带油夹套的连续搅拌槽反应器单元来进行全部测试工作。经由顶部特氟龙搅拌器以300rpm进行搅拌。将通过实验室加热带加热到受控温度的空气冷凝器以相对竖直方向约25°的角度添加到顶部出口(off take)。使用常规的Leibig水冷冷凝器来冷凝形成的塔顶物料流。

[0088] 将300g石化产品琥珀酸单甲酯进料(86%酸)和少量琥珀酸二甲酯和存在的未反应的琥珀酸酐供给到反应容器。将进料加热到115℃,然后将30g(甲醇清洗并干燥)DPT-2树脂添加到容器中。DPT-2是可获自Johnson Matthey Davy Process Technologies Limited的催化剂。

[0089] 一旦处于期望的温度和在添加DPT-2树脂之后,将甲醇以 $218.2\text{g h}^{-1}$ (相对于琥珀酸单甲酯为3摩尔当量)的速率,使用蠕动泵经由浸没的浸入管连续引入。定期取塔顶物料流和釜内容物的样品。作为可冷凝的液体塔顶物来收集轻质物、琥珀酸二甲酯、水和甲醇,其在取样时称重。取样釜内容物,以通过用0.1M KOH滴定,使用乙醇酚酞作为指示剂来测定琥珀酸单甲酯浓度。

[0090] 用气相色谱法分析塔顶物。通过Karl Fisher容积分析来测定塔顶物料流的含水量。这允许经时测定损失到塔顶物料流中的琥珀酸二甲酯的实际质量,因此计算每小时的琥珀酸二甲酯损失速率。结果显示在表1中。

[0091] 表1

[0092]

| 时间  | 釜温  | 甲醇速率              | 釜酸度   | 收集的塔顶物 | 塔顶物中的水 | 塔顶物中的琥珀酸二甲酯 | 琥珀酸二甲酯损失 | 累计琥珀酸二甲酯损失 |
|-----|-----|-------------------|-------|--------|--------|-------------|----------|------------|
| 分钟  | °C  | g h <sup>-1</sup> | wt%   | g      | wt%    | wt%         | 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      |

[0093] 实施例2

[0094] 重复对比例1,并且使用蠕动泵将丁醇(18vol%h<sup>-1</sup>相对于甲醇mL h<sup>-1</sup>)连续供给到空气冷凝器顶部。结果显示在表2中。

[0095] 表2

[0096]

| 时间  | 釜温  | 甲醇速率              | 釜酸度   | 收集的塔顶物 | 塔顶物中的水 | 塔顶物中的琥珀酸二甲酯 | 琥珀酸二甲酯损失 | 累计琥珀酸二甲酯损失 |
|-----|-----|-------------------|-------|--------|--------|-------------|----------|------------|
| 分钟  | °C  | g h <sup>-1</sup> | wt%   | g      | wt%    | wt%         | 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       |

[0097] 图7和8中分别显示了塔顶物料流中琥珀酸二甲酯浓度的经时变化和累计的琥珀酸二甲酯的经时损失。

[0098] 这些图证实了丁醇清洗的积极效果。特别地,可以看到,当使用清洗时,塔顶物料流中琥珀酸二甲酯的浓度明显降低。此外,当使用清洗时,琥珀酸二甲酯的损失质量明显降低。

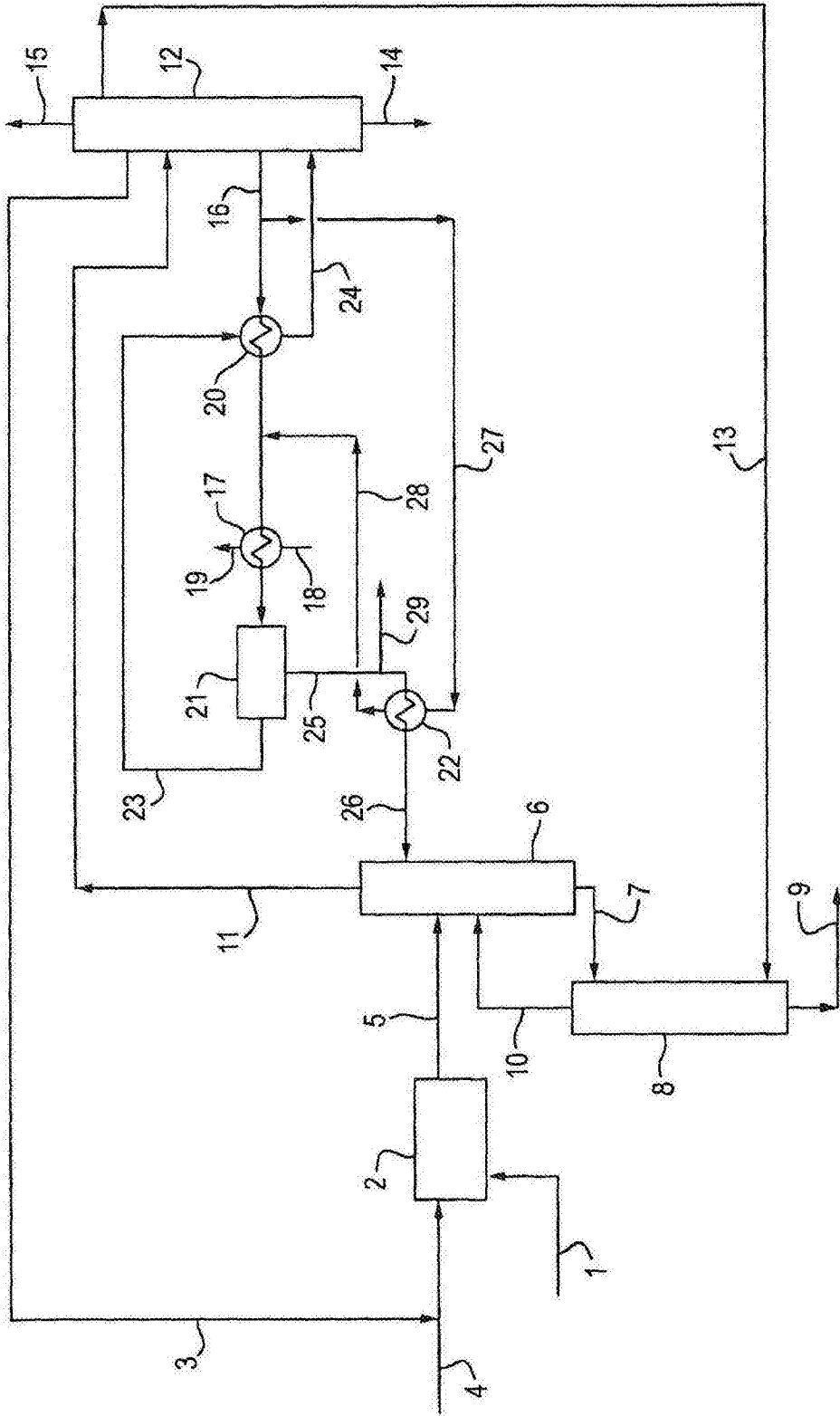


图1

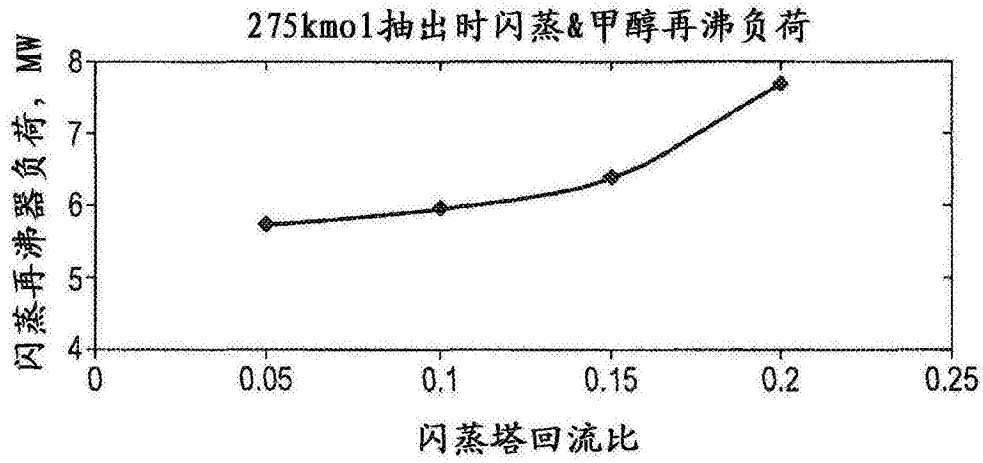


图2

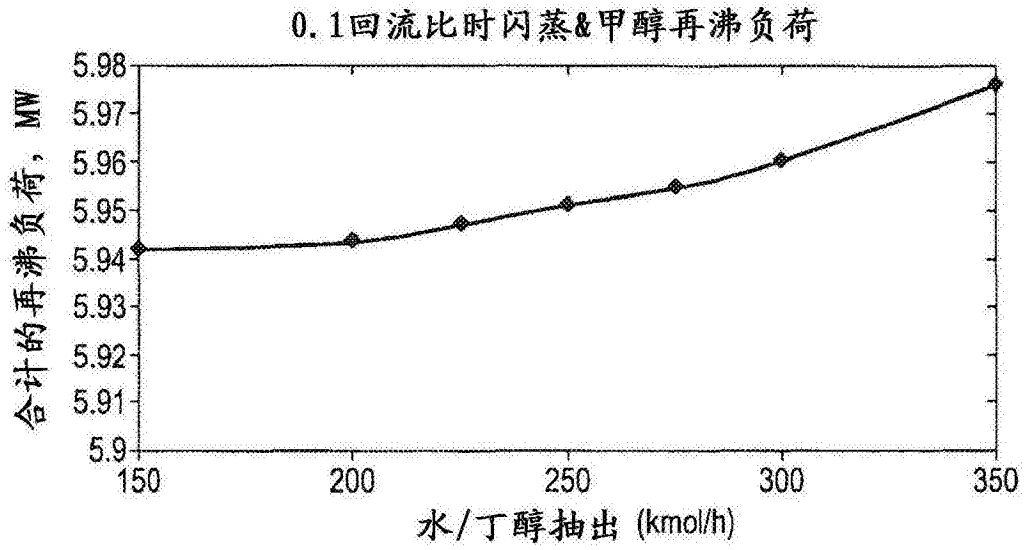


图3

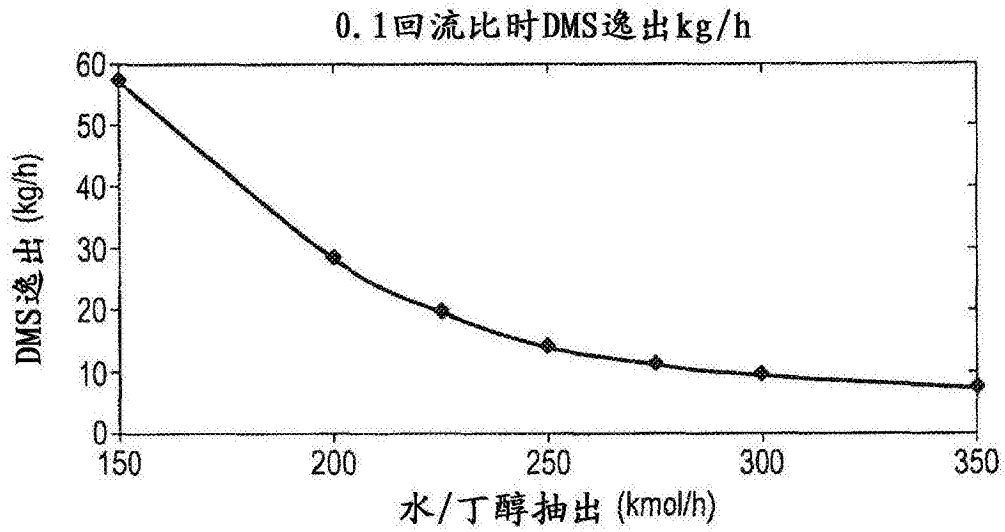


图4

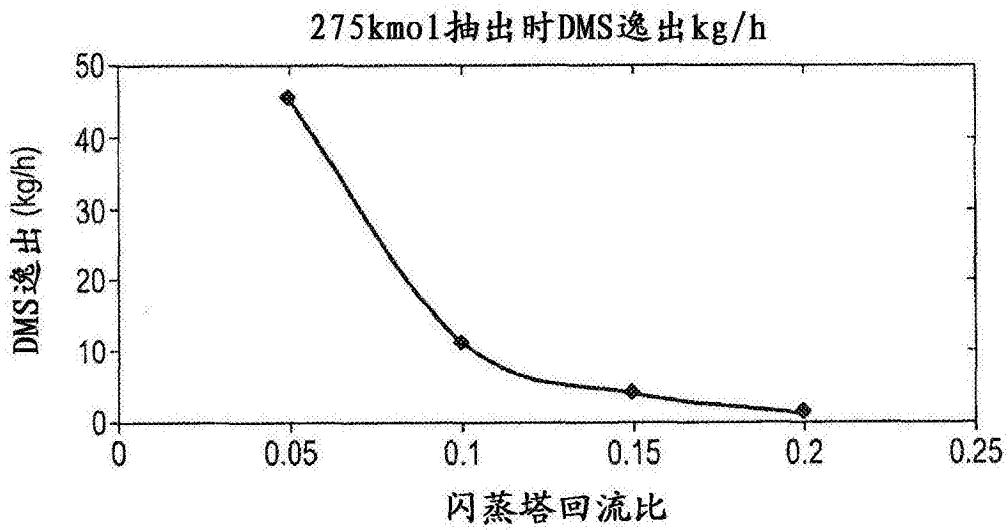


图5

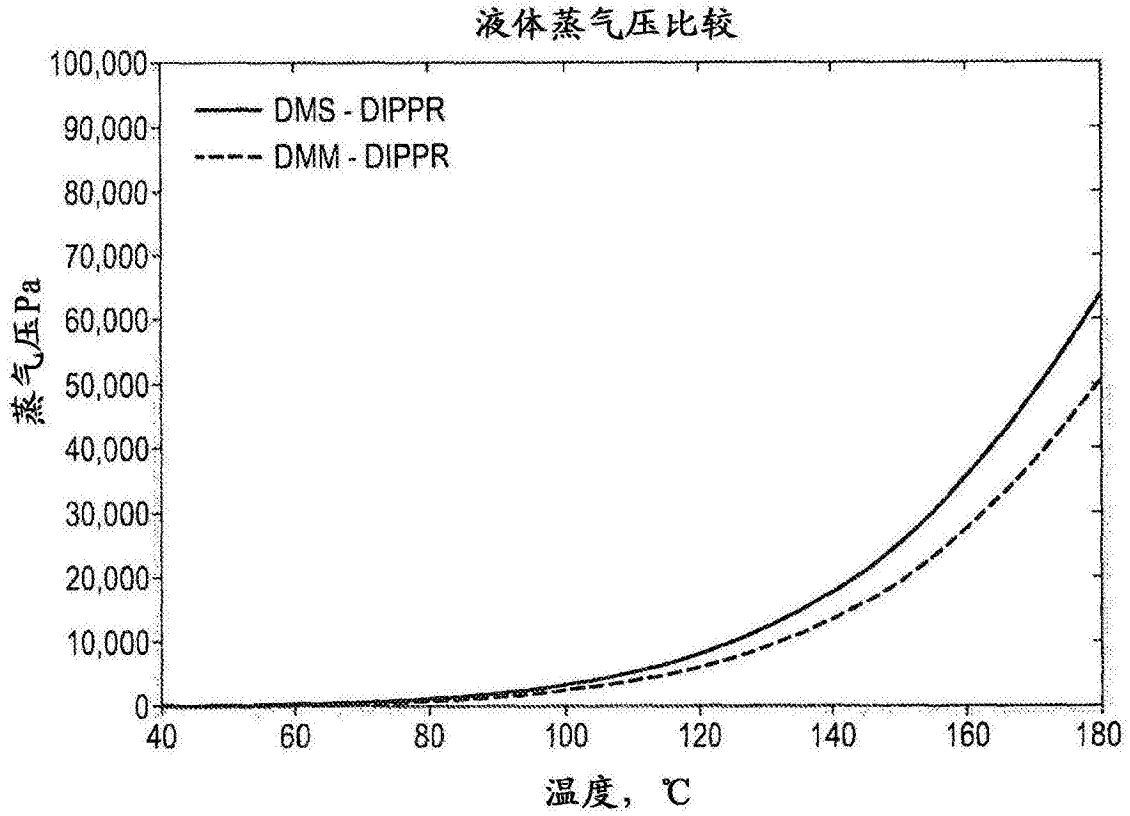


图6

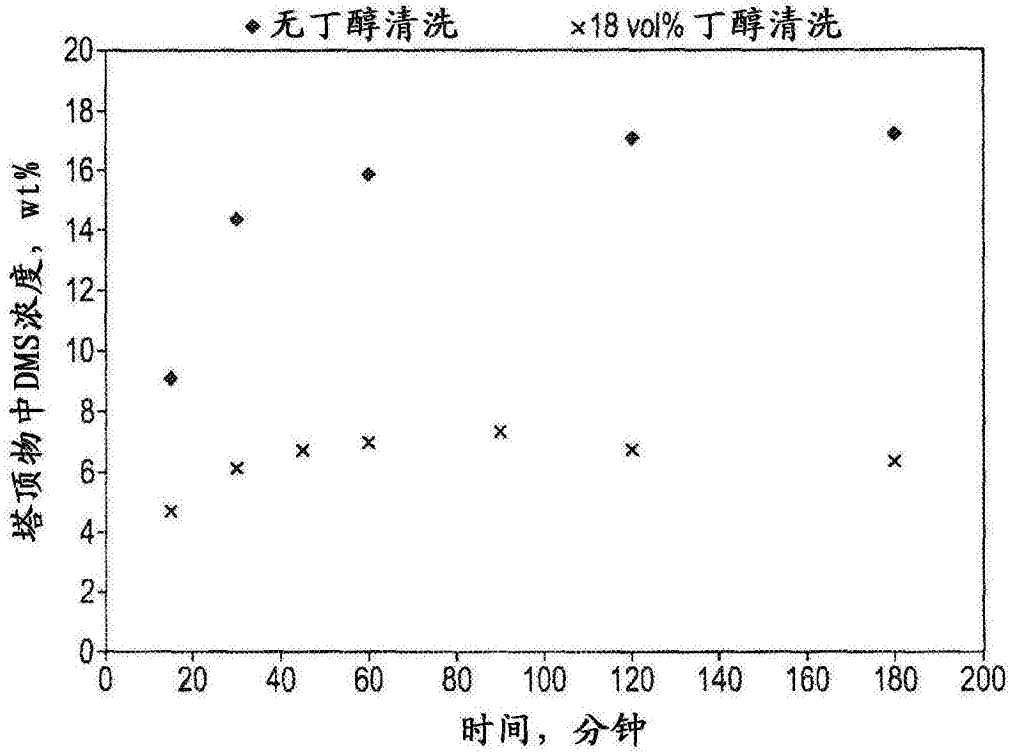


图7

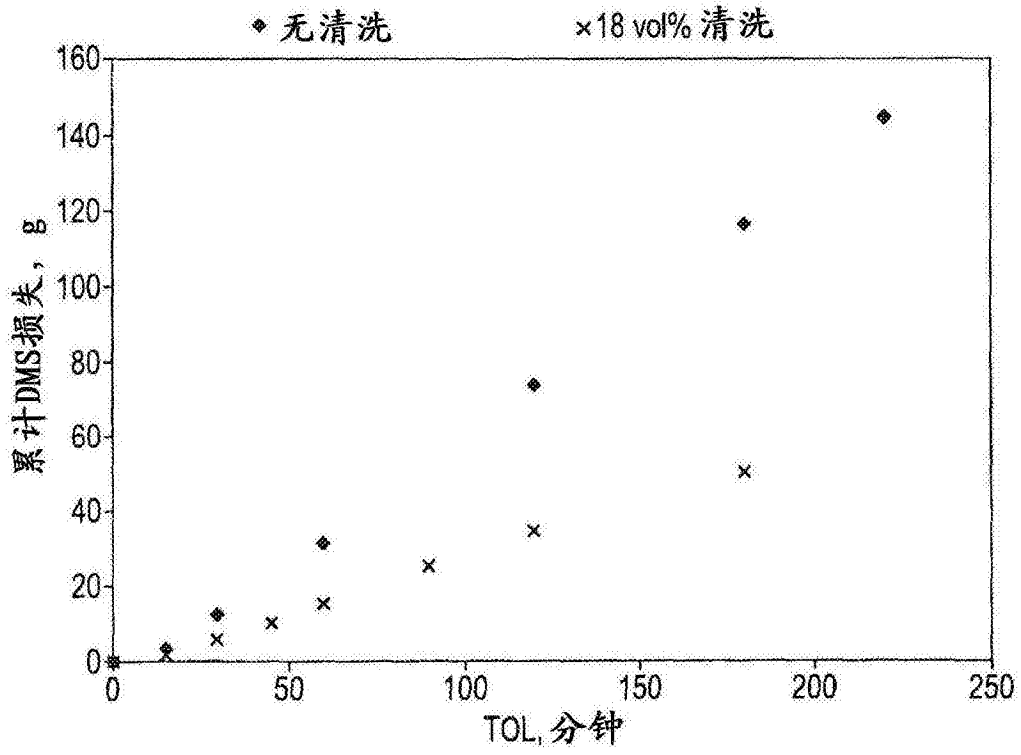


图8