

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202491823 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.11.01

(51) Int. Cl. C07C 29/149 (2006.01)
C07C 29/88 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2023.03.08

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОЧИЩЕННОГО ПОТОКА 1,4-БУТАНДИОЛА

(31) 2203264.3

(72) Изобретатель:

(32) 2022.03.09

Клакстон Генри Артур, Гордон Пол,
Рид Грэм (GB)

(33) GB

(86) PCT/GB2023/050543

(74) Представитель:

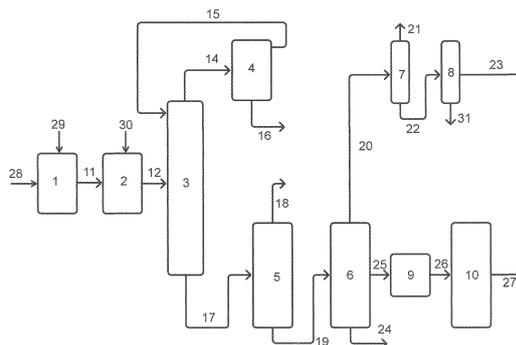
(87) WO 2023/170409 2023.09.14

Нагорных И.М. (RU)

(71) Заявитель:

ДЖОНСОН МЭГТЕЙ ДЭЙВИ
ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛИМИТЕД (GB)

(57) Описан способ получения очищенного потока 1,4-бутандиола. Способ включает гидрогенолиз диалкилсукцината на одной или более стадиях реакции в смешанной парожидкостной фазе с образованием неочищенного потока 1,4-бутандиола, содержащего 1,4-бутандиол, γ -бутиролактон, тетрагидрофуран и алканол, и направление неочищенного потока 1,4-бутандиола на процесс очистки, в котором по меньшей мере часть γ -бутиролактона, тетрагидрофурана и алканола удаляется из 1,4-бутандиола и очищенный поток 1,4-бутандиола, имеющего более высокую концентрацию 1,4-бутандиола, чем неочищенный поток 1,4-бутандиола, извлекается из процесса очистки. Процесс очистки включает участок доочистки, в котором промежуточный поток, содержащий 1,4-бутандиол и 2-(4'-гидроксипутоксид)тетрагидрофуран, пропускается над каталитическим слоем для снижения содержания 2-(4'-гидроксипутоксид)тетрагидрофурана в промежуточном потоке.



A1

202491823

202491823

A1

Способ получения очищенного потока 1,4-бутандиола

Область применения изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения очищенного потока 1,4-бутандиола. В частности, но не исключительно, настоящее изобретение относится к способу получения очищенного потока 1,4-бутандиола после гидрогенолиза диалкилсукцината на одной или более стадиях реакции в смешанной парожидкостной фазе.

Предпосылки создания изобретения

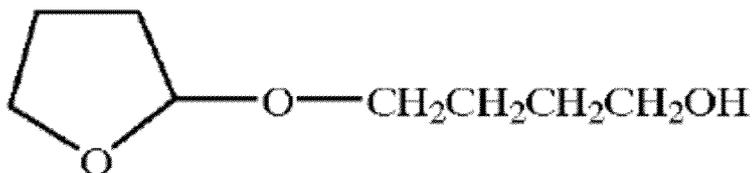
Бутан-1,4-диол используется в качестве мономера в производстве пластмасс, таких как полибутилентерефталат, полибутиленсукцинат (PBS) и полибутиленадипаттерефталат (PBAT). Он также используется в качестве промежуточного продукта для производства γ -бутиролактона и важного растворителя — тетрагидрофурана.

Один путь получения бутан-1,4-диола включает взаимодействие ацетилена с формальдегидом по реакции Реппе с получением бутин-1,4-диола, который затем гидрируют с получением бутан-1,4-диола.

В другом способе получения бутан-1,4-диола в качестве исходного материала используют малеиновый ангидрид. Его этерифицируют алканолом, обычно C_1 – C_4 алканолом, таким как метанол или этанол, с получением соответствующего диалкилмалеата, который затем подвергают гидрированию до диалкилсукцината и гидрогенолизу с получением бутан-1,4-диола и алканола, который можно повторно использовать для получения дополнительного диалкилмалеата. Способы и установка для получения диалкилмалеатов из малеинового ангидрида описаны, например, в US4795824 и в WO90/08127. Гидрирование диалкилмалеатов в паровой фазе с получением бутан-1,4-диола дополнительно описано в US4584419, US4751334 и WO88/00937.

При гидрогенолизе диалкилсукцината, такого как диметилсукцинат или диэтилсукцинат, также могут быть получены некоторые количества ценных побочных продуктов — γ -бутиролактона и тетрагидрофурана. Поскольку существует готовый рынок этих побочных продуктов, их совместное получение с бутан-1,4-диолом не является недостатком. Кроме того, смесь продуктов гидрогенолиза обычно содержит незначительные количества соответствующего диалкилсукцината, н-бутанола, соответствующего диалкилалкоксисукцината, например диэтилэтоксисукцината, и воды.

Другой незначительный побочный продукт был идентифицирован как циклический ацеталь, т. е. 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофуран формулы:



Побочный продукт в виде циклического ацетала, т. е. 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана, является нежелательным, так как его температура кипения очень близка к температуре кипения бутан-1,4-диола и так как он образует с ним азеотроп. Следовательно, с использованием традиционных методов дистилляции сложно или даже невозможно получить продукт бутан-1,4-диол, который по существу не содержит этого циклического ацетала. Следовательно, бутан-1,4-диол, полученный данным способом гидрогенолиза на предшествующем уровне техники, как правило, содержит от примерно 0,15% по массе до примерно 0,20% по массе циклического ацетала с другими примесями, в общей сложности составляющими не более примерно 0,02% по массе. Наличие даже незначительных следов циклического ацетала 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана в бутан-1,4-диоле является недостатком, так как он является красящим материалом и, следовательно, приводит к окрашиванию бутан-1,4-диола.

В WO9736846A1, WO2006037957A1 и WO2013034881A1 описаны способы очистки бутан-1,4-диола.

В WO9736846A1 сделано предположение, что циклический ацеталь 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофуран может быть образован посредством
5 реагирования бутан-1,4-диола с 4-гидроксibuтиральдегидом, который является потенциальным промежуточным продуктом в последовательности реакций гидрогенолиза или может быть образован посредством дегидрирования самого бутан-1,4-диола. Также в WO9736846A1 описан способ очистки по существу безводного сырья бутан-1,4-диола, содержащего незначительное количество
10 циклического ацетала 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана, который включает гидрирование сырья бутан-1,4-диола в зоне гидрирования в присутствии катализатора гидрирования и выделение из зоны гидрирования продукта бутан-1,4-диола, который имеет пониженное содержание 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана, отличающийся тем, что гидрирование осуществляют в
15 присутствии от примерно 0,5% по массе до примерно 5% по массе воды в расчете на массу сырья бутан-1,4-диола. В таком процессе добавленное количество воды может соответствовать молярному соотношению вода : 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофуран от примерно 20 : 1 до примерно 500 : 1.

В WO2006037957A1 сделано предположение, что циклический ацеталь 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофуран может быть образован посредством
20 взаимодействия 1,4-бутандиола с 2-гидрокситетрагидрофураном, который является потенциальным промежуточным продуктом в последовательности реакций гидрогенолиза, и/или он может быть образован посредством дегидрирования 1,4-бутандиола до гидроксibuтироальдегида и его циклизации до более стабильного 2-гидрокситетрагидрофурана. Кроме того, в WO2006037957A1 описан способ очистки
25 потока неочищенного жидкого сырья, содержащего 1,4-бутандиол и незначительное количество 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана и/или его предшественников, включающий пропускание неочищенного сырья в присутствии водорода в реакционной зоне над гетерогенным устойчивым в жидкой фазе медным
30 катализатором в жидкой фазе в условиях гидрирования и выделение очищенного

потока 1,4-бутандиола, содержащего меньшее количество 2-(4'-гидроксибутоксид)-тетрагидрофурана, чем поток неочищенного жидкого сырья.

В WO2013034881A1 определена проблема с образованием 4-гидроксибутил(4-гидроксибутирата) в предыдущих способах. Образование 4-гидроксибутил(4-гидроксибутирата) представляет собой равновесную реакцию, в которой при определенных условиях 4-гидроксибутил(4-гидроксибутират) может превратиться в исходные вещества 1,4-бутандиол и γ -бутиролактон. В WO2013034881A1 определено, что в системах дистилляции предшествующего уровня техники эти тяжелые компоненты фракционируют в нижней части обычных колонн или колонн с разделительной стенкой, а в областях высокой температуры и высокого времени пребывания ребойлера и отстойника колонны компоненты, такие как 4-гидроксибутил(4-гидроксибутират), реагируют в условиях риформинга с получением более легких компонентов, включая γ -бутиролактон. Это вызывает проблему с традиционными системами дистилляции в том смысле, что легкие компоненты, такие как γ -бутиролактон, которые являются продуктами реакции, например, в отстойнике, нельзя удалять сверху из систем, имеющих традиционные системы отбора бокового погона. Это связано с тем, что легкие компоненты, которые получают в результате реакции тяжелых компонентов в отстойнике колонны, перемещаются обратно вверх по колонне и загрязняют боковой погон продукта легкими компонентами, тем самым ограничивая чистоту продукта, который можно удалять с боковым погоном. В WO2013034881A1 также указано, что при гидрировании сложных эфиров, таких как описанные в US4584419, US4751334 и WO88/00937, 3-(4-гидроксибутоксид)-тетрагидрофуран образуется в виде примеси, и следует понимать, что он отличается от 2-(4'-гидроксибутоксид)-тетрагидрофурана, описанного выше. В WO2013034881 описано, что присутствие дополнительного количества γ -бутиролактона, образованного в отстойнике, затрудняет удаление 3-(4-гидроксибутоксид)-тетрагидрофурана в конечной колонне для дистилляции 1,4-бутандиола и, следовательно, дополнительно ограничивает чистоту 1,4-бутандиола, доступного при использовании традиционных процессов разделения. Также в WO2013034881A1 описан способ очистки потока, содержащего 1,4-бутандиол, включающий стадии:

- (a) подачи неочищенного продуктового потока, содержащего 1,4-бутандиол и один или более из γ -бутиролактона, 2-(4-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана, 4-гидроксibuтил(4-гидроксibuтирата) и 3-(4-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана, в первую дистилляционную колонну;
- 5 (b) удаления бокового погона, содержащего 1,4-бутандиол и легкие компоненты, причем указанные легкие компоненты включают по меньшей мере некоторые из тех, которые были получены в ходе реакции в первой дистилляционной колонне;
- (c) пропускания потока в зону гидрирования;
- (d) проведения гидрирования потока со стадии (c) в зоне гидрирования в
10 присутствии катализатора гидрирования и извлечение из зоны гидрирования продуктового потока 1,4-бутандиола, имеющего пониженное содержание 2-(4-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана и необязательно дополнительно содержащего (4-гидроксibuтил)-4-гидроксibuтират, образовавшийся в результате реакции с γ -бутиролактоном;
- 15 (e) пропускания продуктового потока 1,4-бутандиола со стадии (d) во вторую дистилляционную колонну, работающую таким образом, что (4-гидроксibuтил)-4-гидроксibuтират удаляют в виде потока нижнего продукта, а поток 1,4-бутандиола удаляют сверху; и
- (f) пропускания потока верхнего продукта, удаленного на (e), в третью
20 дистилляционную колонну и извлечение очищенного потока 1,4-бутандиола.

На предшествующем уровне техники, например в WO2006037957A1, описано, что количество 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана и его предшественников в по меньшей мере одном соединении C₄ можно измерить с использованием теста на пиковый уровень ацеталя. Описанный тест на пиковый уровень ацеталя включает
25 удаление легких фракций из неочищенного продукта гидрирования 1,4-бутандиола при 120 °C и последующий нагрев при 160 °C в течение трех часов. Нагрев, который осуществляют с помощью колбонагревателя, круглодонной колбы, холодильника и приемника, выполняют под слоем азота при атмосферном давлении. Процедура

допускает реагирование предшественников ацеталя и, следовательно, описана на предшествующем уровне техники как позволяющая зарегистрировать максимально возможное содержание ацеталя в потоке продукта 1,4-бутандиола, если неочищенный продукт гидрирования подвергли очистке с использованием стандартной системы дистилляции. Затем остаток анализируют с помощью газовой хроматографии.

В WO9736846A1 сделано предположение, что бутан-1,4-диол, полученный по схеме гидрогенолиза, описанной в US4584419, US4751334 или WO88/00937, обычно содержит от примерно 0,15% по массе до примерно 0,20% по массе циклического ацеталя.

В WO2006037957A1 представлено такое же описание, а также описание тестов на пиковый уровень ацеталя неочищенных потоков гидрирования 0,429% масс. и выше с уменьшением до примерно 0,2% масс. после обработки потоков в соответствии с этим изобретением.

В WO2013034881A1 не рассматриваются уровни 2-(4'-гидроксибуктокси)-тетрагидрофурана.

В WO2013076747A1, выданном компании Conser SpA, описан способ получения 1,4-бутандиола и тетрагидрофурана посредством каталитического гидрирования диалкилмалеатов. Способ по существу состоит из следующих этапов:

- а) гидрогенизации потока диалкилмалеата на первой стадии реакции над подходящими катализаторами с получением диалкилсукцината;
- б) дополнительной гидрогенизации диалкилсукцината на второй стадии реакции с использованием другого подходящего катализатора с получением в основном 1,4-бутандиола вместе с гамма-бутиролактоном и тетрагидрофураном в качестве побочных продуктов.

На обеих стадиях реакции условия, такие как соотношение водород / органическое сырье, давление и температура, таковы, чтобы они поддерживали в реакторах смешанную парожидкостную фазу.

В WO2013076747A1 также описано, что в степени, неожиданно более

- 5 благоприятной, чем ожидалось, испытания, проведенные с использованием реакции из WO2013076747A1, описанной выше, в смешанной фазе в две стадии, показали, что образование побочного продукта циклического ацетала 2-(гидроксibuтоксi)-тетрагидрофурана, который, как указано в WO2013076747A1, представляет собой особенно нежелательную примесь из-за того, что его температура кипения очень
- 10 близка к температуре кипения BDO, значительно снижено по сравнению с другими аналогичными способами проведения реакции в паровой фазе. Следует обратить внимание на то, что 2-(гидроксibuтоксi)-тетрагидрофуран, описанный в WO2013076747A1, представляет собой тот же циклический ацеталь, что и 2-(4'-гидроксibuтоксi)-тетрагидрофуран на другом уровне техники и в остальной части
- 15 данного документа. В WO2013076747A1 указано, что такое снижение образования побочного продукта циклического ацетала представляет собой дополнительное и немаловажное преимущество изобретения, описанного в WO2013076747A1, по сравнению с описанным в US2007/0260073 (который соответствует WO2006037957A1). В WO2013076747A1 указано, что идея описанного в
- 20 US2007/0260073 изобретения заключается в том, что восстановление ацетала может быть достигнуто посредством приведения в контакт бутандиола, получаемого, как правило, в паровой фазе в другом реакторе гидрогенолиза, в жидкой фазе с потоком водорода и в присутствии катализаторов того же типа, которые описаны в изобретении в WO2013076747A1. В WO2013076747A1 указано, что изобретение в
- 25 WO2013076747A1 обеспечивает достижение еще лучшего результата с точки зрения загрязнения ацеталем просто посредством проведения реакции гидрогенолиза в смешанной газожидкостной фазе без необходимости в дополнительной стадии очистки в жидкой фазе. Иными словами, в WO2013076747A1 говорится, что гидрогенолиз в смешанной жидкогазовой фазе, описанный в WO2013076747A1,
- 30 означает, что полировочное гидрирование, как в US2007/0230073, не требуется из-за

снижения образования побочного продукта циклического ацеталя при гидрогенолизе в смешанной жидкогазовой фазе.

Однако заявитель неожиданно обнаружил, что даже при низких уровнях циклического ацеталя 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана в неочищенном потоке 1,4-бутандиола, полученном гидрогенолизом диалкилсукцината, все еще могут быть неприемлемо высокие уровни в очищенном 1,4-бутандиоле после очистки для удаления алканола и ценных побочных продуктов, таких как γ -бутиролактон и тетрагидрофуран.

Предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения направлены на преодоление одного или более из вышеуказанных недостатков предшествующего уровня техники. В частности, предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения направлены на обеспечение улучшенных способов получения очищенного 1,4-бутандиола с низкими уровнями циклического ацеталя 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана.

15 Изложение сущности изобретения

Согласно первому аспекту изобретения предложен способ получения очищенного потока 1,4-бутандиола, включающий гидрогенолиз диалкилсукцината на одной или более стадиях реакции в смешанной парожидкостной фазе с образованием неочищенного потока 1,4-бутандиола, содержащего 1,4-бутандиол, γ -бутиролактон, тетрагидрофуран и алканол, и направление неочищенного потока 1,4-бутандиола на процесс очистки, причем по меньшей мере некоторые из γ -бутиролактона, тетрагидрофурана и алканола удаляют из 1,4-бутандиола, и извлечение из процесса очистки очищенного потока 1,4-бутандиола, имеющего более высокую концентрацию 1,4-бутандиола, чем неочищенный поток 1,4-бутандиола, при этом процесс очистки включает участок доочистки, в котором промежуточный поток, содержащий 1,4-бутандиол и 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофуран, пропускается над каталитическим слоем для уменьшения содержания 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана в промежуточном потоке.

Конкретный способ, в котором настоящее изобретение может обеспечивать преимущества, представляет собой способ, включающий гидрогенолиз в смешанной фазе, например гидрогенолиз в смешанной фазе согласно описанию в WO2013076747A1. Такие процессы гидрогенолиза в смешанной фазе, как было
5 заявлено на предшествующем уровне техники, обладают преимуществами, связанными с низким уровнем 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана в продукте гидрогенолиза. Однако заявитель обнаружил, что дополнительный 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофуран может быть получен в процессе очистки 1,4-бутандиола и что способ согласно настоящему изобретению, таким образом,
10 является ценным дополнением к процессу смешанного фазового гидрогенолиза.

Диалкилсукцинат может быть получен гидрированием диалкилмалеата. Предпочтительно гидрирование диалкилмалеата до диалкилсукцината проводят на одной или более отдельных стадиях реакции перед гидрогенолизом. Предпочтительно для гидрирования диалкилмалеата до диалкилсукцината и
15 гидрогенолиза диалкилсукцината с получением неочищенного потока 1,4-бутандиола используют разные катализаторы. Предпочтительно стадии реакции представляют собой стадии реакции в смешанной парожидкостной фазе. Это означает, что условия на стадии реакции таковы, что они поддерживают протекание реакции в смешанной парожидкостной фазе. Этого можно достичь, например,
20 посредством управления одним или более из условий, таких как соотношение водорода и органического сырья, давление и температура. Однако в некоторых вариантах осуществления гидрирование диалкилмалеата до диалкилсукцината может осуществляться на той же одной или более стадиях реакции, что и гидрогенолиз диалкилсукцината. В таких вариантах осуществления диалкилмалеат
25 может подаваться на одну или более стадий реакции, где диалкилмалеат подвергается гидрированию до диалкилсукцината, который затем подвергается гидрогенолизу в той же реакционной зоне с образованием 1,4-бутандиола, как правило, вместе с побочными продуктами γ -бутиролактоном и тетрагидрофураном. Таким образом, диалкилсукцинат можно рассматривать как промежуточное
30 соединение на стадиях реакции. Предпочтительно стадии реакции представляют собой стадии реакции в смешанной парожидкостной фазе. Это означает, что условия

на стадии реакции таковы, что они поддерживают протекание реакции в смешанной парожидкостной фазе. Этого можно достичь, например, посредством управления одним или более из условий, таких как соотношение водорода и органического сырья, давление и температура.

- 5 Например, гидрирование и гидрогенолиз диалкилмалеата до 1,4-бутандиола в смешанной фазе может включать первую стадию реакции, на которой диалкилмалеат гидрируют над катализатором с получением диалкилсукцината, и вторую стадию реакции, на которой диалкилсукцинат дополнительно гидрируют до 1,4-бутандиола, обычно вместе с побочными продуктами γ -бутиролактоном и
- 10 тетрагидрофураном. Предпочтительно вторую стадию реакции проводят над катализатором, отличным от используемого на первой стадии реакции, хотя в некоторых вариантах осуществления катализаторы могут быть одинаковыми. Например, катализатор на первой стадии реакции может содержать палладий, например нанесенный на подложку, содержащую углерод или оксид алюминия.
- 15 Например, катализатор на второй стадии реакции может содержать медь, в частности катализатор на основе хромита меди или катализатор на основе оксидов меди и цинка. На каждой стадии реакции условия такие, что они поддерживают протекание реакции в смешанной парожидкостной фазе. Этого можно достичь посредством управления одним или более из условий, таких как соотношение
- 20 водорода и органического сырья, давление и температура. Предпочтительно первую стадию реакции проводят в первом реакторе, а вторую стадию реакции проводят во втором реакторе, хотя в некоторых вариантах осуществления две стадии могут быть проведены в одном реакторе, например содержащем две или более зон.

25 Источник водорода, как правило, газообразный водород, обычно добавляют на стадиях реакции, на которых происходит гидрогенолиз.

Предпочтительно каталитический слой на участке доочистки содержит катализатор, содержащий активный металл. Активный металл может представлять собой металл платиновой группы. Активный металл может представлять собой никель или медь. Предпочтительно активный металл представляет собой по меньшей мере один из

никеля, меди, палладия, платины, родия и рутения. Предпочтительно катализатор содержит подложку. Предпочтительно подложка содержит оксид алюминия, диоксид кремния, оксид циркония, цинк, хром, углерод или их смеси, такие как диоксид кремния / оксид алюминия или оксид циркония / оксид алюминия. В
5 некоторых случаях в подложку может быть добавлен диоксид кремния, что может улучшать гидротермическую стабильность подложки.

Предпочтительно промежуточный поток приводят в контакт с водородом над каталитическим слоем. Водород может быть введен, например, в виде потока газообразного водорода.

- 10 Предпочтительно давление водорода в каталитическом слое составляет от 20 бар изб. до 60 бар изб., более предпочтительно от 30 бар изб. до 50 бар изб., наиболее предпочтительно примерно 40 бар изб. Предпочтительно температура в каталитическом слое составляет от 40 °С до 160 °С, более предпочтительно от 80 °С до 120 °С. Предпочтительно промежуточный поток дополнительно содержит воду
15 или алканол, наиболее предпочтительно воду, и промежуточный поток приводят в контакт с водородом над каталитическим слоем. Предпочтительно вода или алканол находятся в промежуточном потоке в количестве от 0% масс. до 30% масс., более предпочтительно от 1% масс. до 30% масс., еще более предпочтительно от 5% масс. до 30% масс., даже более предпочтительно от 5% масс. до 20% масс. и наиболее
20 предпочтительно от 10% масс. до 20% масс.

Таким образом, преимущественно 2-(4'-гидроксибутоксид)-тетрагидрофуран подвергается гидролизу, а затем гидрированию. Вода наиболее предпочтительна, так как затем 2-(4'-гидроксибутоксид)-тетрагидрофуран преимущественно подвергается гидролизу, а после этого гидрированию с получением 2 моль 1,4-бутандиола на моль
25 2-(4'-гидроксибутоксид)-тетрагидрофурана. Затем вода может быть удалена посредством дистилляции и рециркуляции.

Предпочтительно участок доочистки содержит орошаемый слой; то есть каталитический слой представляет собой орошаемый слой и более предпочтительно

реактор, содержащий множество каталитических слоев с распределителями потока между каждым каталитическим слоем.

Предпочтительно промежуточный поток содержит кислоту. Кислота может быть добавлена непосредственно в промежуточный поток. Однако предпочтительно
5 кислоту добавляют посредством добавления кислотообразующих соединений в промежуточный поток или наиболее предпочтительно посредством неполного или неполного удаления кислотообразующих соединений из промежуточного потока. Предпочтительно кислотообразующие соединения представляют собой γ -бутиролактон. Например, хотя процесс очистки позволяет отделять γ -бутиролактон,
10 который находится в неочищенном потоке 1,4-бутандиола, в виде продукта γ -бутиролактона, часть γ -бутиролактона может оставаться неотделенной и содержаться в промежуточном потоке. Кислота может преимущественно способствовать гидролизу ацеталя 2-(4'-гидроксibuтоксi)-тетрагидрофурана до полуацеталя, который затем может подвергаться гидрированию быстрее, чем сам
15 ацеталь. Таким образом, в присутствии кислоты гидролиз не будет являться определяющей скоростью стадией, и общая скорость реакции может увеличиться. Образование кислоты из γ -бутиролактона может иметь преимущества, так как для добавления кислоты в процесс не требуется отдельный кислотный поток.

Предпочтительно участок доочистки расположен перед последующими стадиями
20 процесса очистки. Таким образом, на участке доочистки преимущественно удаляют 2-(4'-гидроксibuтоксi)-тетрагидрофуран, образовавшийся при гидрогенолизе или из предшественников, образовавшихся при гидрогенолизе, а также любой 2-(4'-гидроксibuтоксi)-тетрагидрофуран, образовавшийся другими способами в процессе очистки. 2-(4'-Гидроксibuтоксi)-тетрагидрофуран может образовываться, например,
25 вследствие неконтролируемого поступления воздуха в процесс очистки, в частности в вакуумные колонны в процессе очистки, или посредством дегидрирования 1,4-бутандиола, который может катализироваться в присутствии мелких частиц катализатора в процессе гидрогенолиза диалкилсукцината.

Предпочтительно процесс очистки включает по меньшей мере одну вакуумную дистилляционную колонну, а участок доочистки расположен после по меньшей мере одной вакуумной дистилляционной колонны.

5 В одном варианте осуществления участок доочистки может быть последним звеном процесса очистки. Такой вариант осуществления может иметь преимущества, когда участок доочистки вводят в существующий процесс очистки, который не включает участок доочистки.

10 В одном варианте осуществления неочищенный поток 1,4-бутандиола может быть пропущен в колонну неочищенного продукта, которая предпочтительно работает таким образом, что тетрагидрофуран удаляется с потоком верхнего продукта, а γ -бутиролактон и 1,4-бутандиол удаляются с потоком нижнего продукта. Поток верхнего продукта предпочтительно направляют в колонну или колонны ТГФ, откуда выделяют очищенный тетрагидрофуран, предпочтительно с возвратом тетрагидрофурана и алканола в колонну неочищенного продукта. Предпочтительно 15 поток нижнего продукта направляют в колонну легких фракций, откуда алканол предпочтительно удаляют с потоком верхнего продукта, а γ -бутиролактон и 1,4-бутандиол предпочтительно удаляют с дополнительным потоком нижнего продукта, который направляют в колонну тяжелых фракций. В колонне тяжелых фракций γ -бутиролактон и диметилсукцинат предпочтительно отбирают сверху, 1,4-бутандиол 20 предпочтительно удаляют в виде бокового погона 1,4-бутандиола, а тяжелые фракции предпочтительно удаляют в виде нижнего потока продукта тяжелых фракций. Одна или обе из колонны легких фракций и колонны тяжелых фракций предпочтительно представляют собой вакуумные дистилляционные колонны. γ -Бутиролактон предпочтительно очищают пропуская через рециркуляционную 25 колонну DMS, где происходит отделение диметилсукцината от γ -бутиролактона для повторного использования, и колонну тяжелых фракций γ -бутиролактона, где оставшиеся тяжелые компоненты предпочтительно удаляют с образованием очищенного потока γ -бутиролактона, обычно отбираемого в виде бокового погона из колонны тяжелых фракций γ -бутиролактона. Боковой погон 1,4-бутандиола 30 предпочтительно направляют на участок доочистки для удаления 2-(4'-

5 гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана. Поток 1,4-бутандиола после доочистки на участке доочистки предпочтительно направляют в колонну продукта BDO, из которой отбирают очищенный 1,4-бутандиол, предпочтительно в виде бокового погона. В некоторых вариантах осуществления боковой погон может направляться в боковую отпарную колонну для получения очищенного 1,4-бутандиола.

10 Предпочтительно участок доочистки включает добавление воды или в некоторых вариантах осуществления алканола к промежуточному потоку перед подачей промежуточного потока в реактор доочистки вместе с потоком, содержащим водород. Поток продукта реактора доочистки с пониженным содержанием 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана по сравнению с промежуточным потоком удаляют из реактора доочистки. Воду предпочтительно удаляют из потока продукта реактора доочистки, предпочтительно направляют в отпарную колонну воды и предпочтительно используют повторно. После удаления воды получают поток 1,4-бутандиола после доочистки, имеющий более низкое содержание 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана, чем промежуточный поток.

20 В одном из вариантов осуществления участка доочистки промежуточный поток предпочтительно подают в питающий бак, в котором его смешивают с водой. Из питающего бака промежуточный поток предпочтительно подают в реактор доочистки, предпочтительно содержащий орошаемый каталитический слой и более предпочтительно содержащий множество каталитических слоев с распределителями потока между каждым каталитическим слоем. Поток, содержащий источник водорода, предпочтительно газообразного водорода, также предпочтительно подают в реактор доочистки. Промежуточный поток и поток, содержащий газообразный водород, предпочтительно подают в верхнюю часть реактора доочистки или вблизи нее. Например, оба потока могут подаваться в свободное пространство над продуктом в реакторе доочистки или над самым верхним слоем катализатора в реакторе доочистки. Поток продукта реактора доочистки, имеющий пониженное содержание 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана, удаляют из реактора доочистки. Поток продукта реактора доочистки предпочтительно удаляют из 30 нижней части реактора или вблизи нее, например ниже самого нижнего слоя

катализатора в реакторе доочистки. Поток продукта реактора доочистки предпочтительно направляют в каплеотбойник, предпочтительно после прохождения через фильтр. Из каплеотбойника жидкий поток предпочтительно подают в отпарную колонну воды, из которой удаляют поток 1,4-бутандиола после доочистки, предпочтительно из нижней части отпарной колонны воды. Поток верхнего продукта из отпарной колонны воды предпочтительно содержит воду, которая предпочтительно конденсируется и возвращается в питающий бак.

10 Может быть так, что концентрация 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана в промежуточном потоке, подаваемом на участок доочистки, по меньшей мере в 1,5 раза, предпочтительно по меньшей мере в два раза превышает концентрацию 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана в неочищенном потоке 1,4-бутандиола, полученном гидрогенолизом диалкилсукцината. Таким образом, хотя уровень ацетала в неочищенном потоке 1,4-бутандиола может показаться приемлемым, дополнительное количество 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана, получаемое в 15 процессе очистки, может повышать уровень ацетала таким образом, что без участка доочистки настоящего изобретения очищенный поток 1,4-бутандиола будет иметь слишком высокий уровень ацетала. Таким образом, настоящее изобретение может обеспечивать значимое преимущество в процессах, которые, как ожидается, не потребуют удаления ацетала после гидрогенолиза диалкилсукцината.

20 Предпочтительно очищенный поток 1,4-бутандиола содержит менее 0,15% масс., более предпочтительно менее 0,1% масс., более предпочтительно менее 0,8% масс., более предпочтительно менее 0,6% масс. и более предпочтительно менее 0,4% масс. 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана.

25 Диалкилсукцинат предпочтительно содержит C₁-C₆ алкильные группы, а более предпочтительно C₁-C₄ алкильные группы. Особенно предпочтительными являются диметилсукцинат и диэтилсукцинат, а более предпочтительно диметилсукцинат. Диалкилмалеат предпочтительно содержит C₁-C₆ алкильные группы, а более предпочтительно C₁-C₄ алкильные группы. Особенно предпочтительными являются диметилмалеат и диэтилмалеат, а более предпочтительно диметилмалеат.

Хотя настоящее изобретение может иметь особые преимущества для способов гидрогенолиза в смешанной фазе, которые, как утверждается на предшествующем уровне техники, не требуют участков доочистки, настоящее изобретение в равной степени может быть применимо к другим способам гидрогенолиза, которые, как

5 кажется, обеспечивают низкий уровень 2-(4'-гидроксибутоксид)-тетрагидрофурана в неочищенном потоке 1,4-бутандиола. Авторам изобретения очевидно, что 2-(4'-гидроксибутоксид)-тетрагидрофуран образуется не только в качестве побочного продукта гидрогенолиза или в результате образования предшественников в качестве

10 побочного продукта гидрогенолиза, но также образуется в результате дополнительных реакций, происходящих в процессе очистки. Таким образом, даже если уровень 2-(4'-гидроксибутоксид)-тетрагидрофурана в неочищенном потоке 1,4-бутандиола после гидрогенолиза кажется уже приемлемо низким, наличие участка в соответствии с настоящим изобретением по-прежнему обеспечивает преимущества при обработке нового 2-(4'-гидроксибутоксид)-тетрагидрофурана, образующегося в

15 процессе очистки. Таким образом, согласно второму аспекту изобретения предложен способ получения очищенного потока 1,4-бутандиола, включающий гидрогенолиз диалкилсукцината с образованием неочищенного потока 1,4-бутандиола, содержащего 1,4-бутандиол, γ -бутиролактон, тетрагидрофуран, алканол и менее 0,15% масс. 2-(4'-гидроксибутоксид)-тетрагидрофурана, и направление неочищенного

20 потока 1,4-бутандиола в процесс очистки, причем по меньшей мере часть γ -бутиролактона, тетрагидрофурана и алканола удаляют из 1,4-бутандиола, и получение после процесса очистки очищенного потока 1,4-бутандиола, имеющего более высокую концентрацию 1,4-бутандиола, чем неочищенный поток 1,4-бутандиола, при этом процесс очистки включает участок доочистки, где

25 промежуточный поток, содержащий 1,4-бутандиол и 2-(4'-гидроксибутоксид)-тетрагидрофуран, пропускается над каталитическим слоем для восстановления содержания 2-(4'-гидроксибутоксид)-тетрагидрофурана в промежуточном продукте.

Предпочтительно неочищенный поток 1,4-бутандиола содержит менее 0,1% масс. и более предпочтительно менее 0,75% масс. 2-(4'-гидроксибутоксид)-тетрагидрофурана.

30 Возможно, что неочищенный поток 1,4-бутандиола содержит менее 0,7% масс., или менее 0,6% масс., или менее 0,5% масс., или менее 0,4% масс., или менее 0,3% масс.,

или менее 0,2% масс. 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана. Такие низкие уровни сами по себе указывают на то, что не будет проблемы с уровнями 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана в конечном продукте, но авторам изобретения очевидно, что в процессе очистки может образовываться новый 2-(4'-

- 5 гидроксibuтокси)-тетрагидрофуран и что, таким образом, процесс очистки, включающий участок доочистки в соответствии с настоящим изобретением, может все же обеспечивать преимущества.

Может быть так, что в результате гидрогенолиза диалкилсукцината концентрация 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана в промежуточном потоке по меньшей мере в 10 1,5 раза, предпочтительно по меньшей мере в два раза превышает концентрацию 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана в неочищенном потоке 1,4-бутандиола. Например, промежуточный поток может содержать по меньшей мере 0,2% масс., более предпочтительно по меньшей мере 0,25% масс. и еще более предпочтительно по меньшей мере 0,3% масс. 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана.

- 15 Предпочтительно промежуточный поток приводят в контакт с водородом над каталитическим слоем. Водород может быть введен, например, в виде потока газообразного водорода.

- Предпочтительно давление водорода в каталитическом слое составляет от 20 бар изб. до 60 бар изб., более предпочтительно от 30 бар изб. до 50 бар изб., наиболее 20 предпочтительно примерно 40 бар изб. Предпочтительно температура в каталитическом слое составляет от 40 °C до 160 °C, более предпочтительно от 80 °C до 120 °C.

- Предпочтительно промежуточный поток дополнительно содержит воду или алканол, наиболее предпочтительно воду, и промежуточный поток приводят в контакт с 25 водородом над каталитическим слоем. Предпочтительно вода или алканол находятся в промежуточном потоке в количестве от 0% масс. до 30% масс., более предпочтительно от 1% масс. до 30% масс., еще более предпочтительно от 5% масс. до 30% масс., даже более предпочтительно от 5% масс. до 20% масс. и наиболее предпочтительно от 10% масс. до 20% масс.

Предпочтительно промежуточный поток содержит кислоту. Кислота может быть добавлена непосредственно в промежуточный поток. Однако предпочтительно кислоту добавляют посредством добавления кислотообразующих соединений в промежуточный поток или наиболее предпочтительно посредством неполного или
5 неполного удаления кислотообразующих соединений из промежуточного потока. Предпочтительно кислотообразующие соединения представляют собой γ -бутиролактон. Например, хотя процесс очистки позволяет отделять γ -бутиролактон, который находится в неочищенном потоке 1,4-бутандиола, в виде продукта γ -бутиролактона, часть γ -бутиролактона может оставаться неотделенной и
10 содержаться в промежуточном потоке.

Предпочтительно участок доочистки расположен перед последующими стадиями процесса очистки. Таким образом, на участке доочистки предпочтительно происходит удаление 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана, образовавшегося при гидрогенолизе, а также любого 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана,
15 образовавшегося в процессе очистки. 2-(4'-Гидроксibuтоксu)-тетрагидрофуран может образовываться в процессе очистки из предшественников, образовавшихся при гидрогенолизе, но дополнительно 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофуран также может образовываться в процессе очистки, например из-за неконтролируемого поступления воздуха в процесс очистки, в частности в вакуумные колонны в
20 процессе очистки, или посредством дегидрирования 1,4-бутандиола, которое может катализироваться в присутствии мелких частиц катализатора в процессе гидрогенолиза диалкилсукцината. По меньшей мере часть такого дополнительного 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана предпочтительно удаляют на участке доочистки.

25 Предпочтительно процесс очистки включает по меньшей мере одну вакуумную дистилляционную колонну, а участок доочистки расположен после по меньшей мере одной вакуумной дистилляционной колонны.

Количество 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана измеряли с использованием теста на пиковый уровень ацеталя, описанного выше. Тест на пиковый уровень

ацеталя предполагает удаление легких фракций из измеряемого потока при 120 °С и затем последующий нагрев при 160 °С в течение трех часов. Нагрев, который можно осуществлять с помощью колбонагревателя, круглодонной колбы, холодильника и приемника, выполняют под слоем азота при атмосферном давлении. Затем остаток анализируют с помощью газовой хроматографии для определения содержания 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана. Процедура позволяет проводить реакцию предшественников 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана в потоке. На промышленном заводе по производству 1,4-бутандиола предшественники вводят в реакцию с образованием 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана к моменту удаления очищенного потока 1,4-бутандиола, и, таким образом, в тесте на пиковый уровень ацеталя измеряется количество 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана, ожидаемое в конечном продукте 1,4-бутандиола, которое относится к 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурану или предшественникам, уже присутствующим в измеряемом потоке. На предшествующем уровне техники иногда высказывалось предложение, что, таким образом, тест позволяет определить максимально возможное содержание 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана в потоке конечного продукта 1,4-бутандиола, если неочищенный продукт гидрогенолиза подвергали очистке с использованием стандартной системы дистилляции. Однако, как указано выше, авторам изобретения очевидно, что новый 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофуран образуется в процессе очистки, например из-за неконтролируемого поступления воздуха или мелких частиц катализатора, и что даже когда по результатам теста на пиковый уровень ацеталя уровни 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана в неочищенном потоке 1,4-бутандиола кажутся приемлемыми, то, если не используется настоящее изобретение, конечный продукт может содержать неприемлемые уровни 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана.

Способ по второму аспекту изобретения может дополнительно или альтернативно включать любые признаки, описанные выше, например в отношении первого аспекта изобретения.

Следует понимать, что признаки, описанные применительно к одному аспекту изобретения, могут быть в равной степени применимы и к другому аспекту

изобретения. Например, признаки, описанные применительно к первому аспекту изобретения, могут быть в равной степени применимы и ко второму аспекту изобретения и наоборот. Некоторые признаки могут быть неприменимы к конкретным аспектам настоящего изобретения и могут быть исключены из них.

5 Описание графических материалов

Варианты осуществления настоящего изобретения будут описаны далее с помощью не имеющих ограничительного характера примеров со ссылкой на прилагаемые фигуры, на которых:

на Фиг. 1 представлена иллюстративная схема процесса, включающего вариант
10 осуществления изобретения;

на Фиг. 2 представлена иллюстрация участка доочистки, подходящего для использования в процессе на Фиг. 1; и

на Фиг. 3 представлен график для экспериментов 1, 2 3.

Подробное описание

15 На Фиг. 1 загружаемый материал диалкилмалеат подается в первый реактор 1, в который также подается водород 29. По меньшей мере часть диалкилмалеата гидрируется до диалкилсукцината в первом реакторе 1. Поток 11, содержащий диалкилсукцинат, удаляется из первого реактора 1 и подается во второй реактор 2, в
20 который также подается дополнительный водород 30. Во втором реакторе 2 по меньшей мере часть диалкилсукцината превращается в 1,4-бутандиол посредством гидрогенолиза. В этом варианте осуществления оба реактора 1 и 2 работают в смешанной парожидкостной фазе, но в других вариантах осуществления они могут работать в паровой фазе или в жидкой фазе. В других вариантах осуществления может быть только один реактор. В таких вариантах осуществления материал,
25 загружаемый в один реактор, может содержать диалкилсукцинат, например полученный из янтарной кислоты, или он может содержать диалкилмалеат, например полученный из малеинового ангидрида. Если он содержит диалкилмалеат,

реакции в одном реакторе будут включать как гидрирование диалкилмалеата до диалкилсукцината, так и последующий гидрогенолиз диалкилсукцината до 1,4-бутандиола. В других вариантах осуществления водород может подаваться только в первый реактор 1 или водород, подаваемый во второй реактор 2, может представлять собой по меньшей мере частично извлеченный водород из первого реактора 1.

5 Неочищенный поток 12 1,4-бутандиола, содержащий 1,4-бутандиол, γ -бутиролактон, тетрагидрофуран и алканол, извлекается из второго реактора 2 и направляется на процесс очистки. Неочищенный поток 1,4-бутандиола 12 подается в колонну неочищенного продукта 3, работающую таким образом, что тетрагидрофуран

10 удаляется с потоком верхнего продукта 14, а γ -бутиролактон и 1,4-бутандиол удаляются с потоком нижнего продукта 17. Поток верхнего продукта 14 направляется в блок 4 разделения ТГФ, обычно содержащий одну или более колонн, где извлекается очищенный тетрагидрофуран 16, с рециклом 15 тетрагидрофурана и алканола в колонну 3 неочищенного продукта. Поток 17 нижнего продукта

15 направляется в колонну легких фракций 5, где алканол удаляется с потоком 18 верхнего продукта алканола, а γ -бутиролактон и 1,4-бутандиол удаляется с дополнительным потоком 19 нижнего продукта, который направляется в колонну 6 тяжелых фракций. В колонне 6 тяжелых фракций γ -бутиролактон и диметилсукцинат отбирают сверху с неочищенном потоке 20 γ -бутиролактона, при

20 этом 1,4-бутандиол удаляется в виде бокового погона 25 1,4-бутандиола, а тяжелые фракции удаляются в виде потока 24 нижнего продукта тяжелых фракций. В этом варианте осуществления колонна 5 легких фракций и колонна 6 тяжелых фракций представляют собой вакуумные дистилляционные колонны. γ -Бутиролактон в неочищенном потоке 20 γ -бутиролактона предпочтительно очищается пропусканием

25 через рециркуляционную колонну 7 DMS, где диметилсукцинат отделяется и направляется на рецикл 21 DMS, и колонну 8 тяжелых фракций γ -бутиролактона, в которой оставшиеся тяжелые компоненты удаляются в виде потока 31 удаленных тяжелых фракций. Очищенный поток 23 γ -бутиролактона отбирают в виде бокового погона из колонны 8 тяжелых фракций γ -бутиролактона. Боковой погон 25 1,4-

30 бутандиола направляется в качестве сырьевого потока на участок 9 доочистки, где промежуточный поток, содержащий 1,4-бутандиол и 2-(4'-гидроксibuтокси)-

тетрагидрофуран, пропускается через каталитический слой для удаления 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана. Пример осуществления подходящего участка 9 доочистки описан ниже и на Фиг. 2. Поток 26 1,4-бутандиола после доочистки, извлеченный из участка 9 доочистки, пропускается в колонну 10 продукта BDO, из которой очищенный поток 27 1,4-бутандиола отбирают в виде бокового погона. В некоторых вариантах осуществления боковой погон может направляться в боковую отпарную колонну для получения очищенного 1,4-бутандиола. Альтернативно в некоторых вариантах осуществления перед колонной 10 продукта BDO может находиться колонна предварительной обработки 1,4-бутандиола. Очищенный поток 27 1,4-бутандиола имеет более высокую концентрацию 1,4-бутандиола, чем неочищенный поток 12 1,4-бутандиола. Боковой погон 25 1,4-бутандиола имеет более высокое содержание 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана, чем неочищенный поток 12 1,4-бутандиола, так как 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофуран образуется в одной или более из колонны 3 неочищенного продукта, колонны 5 легких фракций и колонны 6 тяжелых фракций. Участок 9 доочистки преимущественно снижает содержание 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана до приемлемого уровня, так что очищенный поток 27 1,4-бутандиола имеет концентрацию 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана, которая ниже, чем концентрация в боковом погоне 25 1,4-бутандиола и которая соответствует спецификации для требуемого последующего применения 1,4-бутандиола. В варианте осуществления, показанном на Фиг. 1, участок 9 доочистки находится перед колонной 10 продукта BDO. Однако участок 9 доочистки может находиться в других точках процесса очистки и может, например, находиться после колонны 10 продукта BDO. Такое расположение может иметь особые преимущества, когда участок 9 доочистки вводят при модернизации установки.

Один из вариантов осуществления участка 9 доочистки, подходящего для применения в способе, описанном выше в отношении Фиг. 1, проиллюстрирован на Фиг. 2. Специалистам в данной области техники очевидно, что также возможны другие расположения участка 9 доочистки. На Фиг. 2 боковой погон 25 1,4-бутандиола, который содержит 1,4-бутандиол и 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофуран, подается в качестве сырьевого потока на участок 9 доочистки. На

участке 9 доочистки боковой погон 25 1,4-бутандиола подается в питающий бак 40, в котором он смешивается с потоком 45 воды. Промежуточный поток 46 из питающего бака 40 подается в реактор 41 доочистки, содержащий множество слоев катализатора с распределителями потока между каждым слоем. Сырьевой поток 53

5 водорода, содержащий газообразный водород, также подается в реактор 41 доочистки. Промежуточный поток 46 из питающего бака 40 и сырьевой поток 53 водорода одновременно подаются вблизи верхней части реактора 41 доочистки над самым верхним слоем катализатора в реакторе 41 доочистки. Поток 47 продукта реактора доочистки, имеющий пониженное содержание 2-(4'-гидроксibuтоксi)-

10 тетрагидрофурана, удаляют вблизи нижней части реактора доочистки 41, ниже самого нижнего слоя катализатора в реакторе 41 доочистки. Поток 42 продукта реактора доочистки пропускается через фильтр 42 с образованием отфильтрованного потока 48 продукта реактора доочистки, который пропускается в каплеотбойник 43. Из каплеотбойника 43 жидкий поток 49 подается в отпарную колонну 44 воды, из

15 нижней части которой отводится поток 26 1,4-бутандиола после доочистки. Поток 26 1,4-бутандиола после доочистки имеет более низкое содержание 2-(4'-гидроксibuтоксi)-тетрагидрофурана, чем боковой погон 25 1,4-бутандиола. Поток 50 верхнего продукта воды из отпарной колонны 44 воды конденсируется и возвращается 52 в питающий бак 40 с продувкой 51, которая возвращается в точку

20 выше по потоку в процессе очистки.

Эксперименты

Эксперимент 1

В реакционный сосуд объемом 500 мл загружали 400 г неочищенного продукта гидрирования. Реакционный сосуд нагревали в инертной атмосфере азота до 120 °С

25 и дистилляцией удаляли легкие компоненты. Затем блок модифицировали для работы в режиме с обратным холодильником, чтобы гарантировать отсутствие дальнейших потерь, и температуру увеличивали до 160 °С, при которой спустя некоторое время отбирали образцы, и проводили их анализ на содержание ацетала методом ГХ.

Было обнаружено, что максимальный уровень 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана для этой системы составляет 1800 м.д. Графическое резюме этого эксперимента представлено на Фиг. 3.

Эксперимент 2

- 5 Эксперимент 1 повторяли, за исключением того, что вместо азота использовали воздух. Результаты показали, что в течение первых 45 минут испытания скорость образования 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана соответствовала таковой при использовании азота. Однако, поскольку исходные предшественники ацеталя потреблялись так, как показано в первом эксперименте, присутствие воздуха
- 10 приводило к значительному увеличению количества ацеталя по мере проведения испытания. Резюме этого эксперимента в сравнении с экспериментом 1 представлено на Фиг. 3.

Эксперимент 3

- 15 Эксперимент 1 повторяли, за исключением того, что в реактор добавляли приблизительно 10% масс. порошкообразного катализатора гидрирования. Анализ образцов со временем позволяет предположить, что высокие уровни мелких частиц катализатора способствовали образованию 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана. Резюме этого эксперимента в сравнении с экспериментом 1 представлено на Фиг. 3.
- 20 Эксперименты демонстрируют два механизма, посредством которых уровни 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана могут увеличиваться во время очистки продукта 1,4-бутандиола. В результате этого даже неочищенные потоки 1,4-бутандиола, которые, как кажется, имеют приемлемо низкие уровни 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана, в том числе по данным теста на пиковый
- 25 уровень ацеталя, могут неожиданно привести к избытку 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана в очищенном потоке 1,4-бутандиола. Настоящее изобретение частично устраняет эту проблему посредством участка доочистки, на котором промежуточный поток, содержащий 1,4-бутандиол и 2-(4'-гидроксibuтоксu)-

тетрагидрофуран, пропускается через каталитический слой для снижения содержания 2-(4'-гидроксипутокси)-тетрагидрофурана. Включение такого участка доочистки является алогичным, когда кажется, что неочищенный поток 1,4-бутандиола имеет приемлемо низкий уровень 2-(4'-гидроксипутокси)-тетрагидрофурана, не в последнюю очередь потому, что добавление дополнительного, вероятно ненужного, оборудования может увеличивать капитальные и эксплуатационные расходы. Однако заявителю очевидно, что, как показано в экспериментах 1-3, уровни 2-(4'-гидроксипутокси)-тетрагидрофурана могут увеличиваться во время очистки, поэтому включение участка доочистки настоящего изобретения может обеспечивать преимущества. Например, стоимость участка доочистки может быть благоприятной по сравнению со стоимостью мер, необходимых для обеспечения нулевого нежелательного поступления воздуха или мелких частиц катализатора в процесс очистки.

Специалистам в данной области будет понятно, что приведенные выше варианты осуществления описаны только в качестве примера, а не в каком-либо ограничивающем смысле, и что возможны различные изменения и модификации без отступления от объема изобретения, определенного в прилагаемой формуле изобретения. Например, в процессе очистки возможны разные степени разделения или разное количество колонн, и расположение участка доочистки в процессе очистки может меняться.

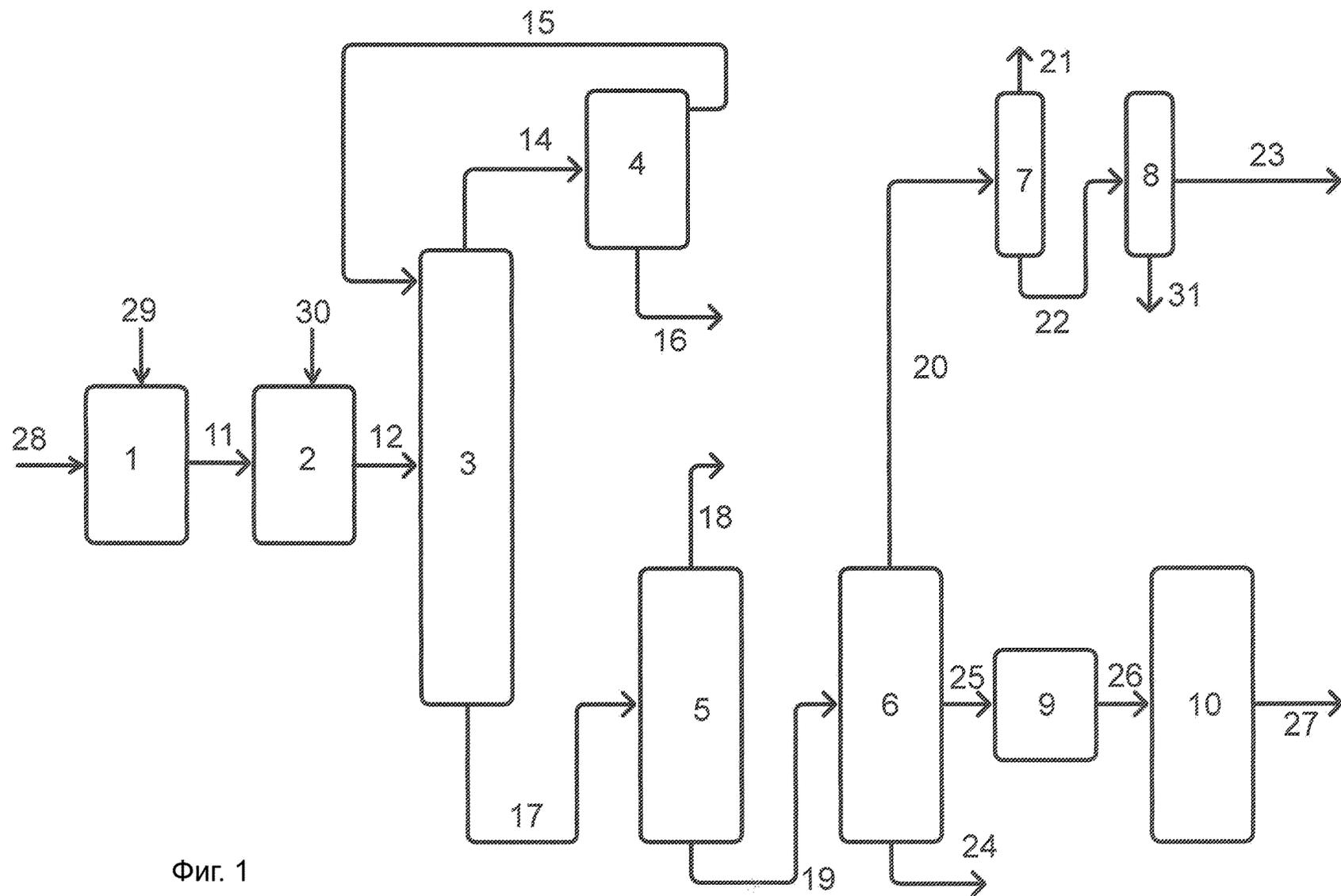
Формула изобретения

1. Способ получения очищенного потока 1,4-бутандиола, включающий гидрогенолиз диалкилсукцината в одной или более стадиях реакции в смешанной парожидкостной фазе с образованием неочищенного потока 1,4-бутандиола, содержащего 1,4-бутандиол, γ -бутиролактон, тетрагидрофуран и алканол, и направление неочищенного потока 1,4-бутандиола на процесс очистки, причем по меньшей мере часть γ -бутиролактона, тетрагидрофурана и алканола удаляется из 1,4-бутандиола и очищенный поток 1,4-бутандиола, имеющий более высокую концентрацию 1,4-бутандиола, чем неочищенный поток 1,4-бутандиола, извлекается из процесса очистки, при этом процесс очистки включает участок доочистки, в котором промежуточный поток, содержащий 1,4-бутандиол и 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофуран, пропускается над каталитическим слоем для снижения содержания 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана в промежуточном потоке.
2. Способ по п. 1, в котором промежуточный поток дополнительно содержит алканол или воду, и при этом промежуточный поток приводят в контакт с водородом над каталитическим слоем.
3. Способ по п. 2, в котором давление водорода в каталитическом слое составляет от 20 бар изб. до 60 бар изб.
4. Способ по п. 2 или п. 3, в котором промежуточный поток дополнительно содержит кислоту.
5. Способ по п. 4, в котором кислота образуется из γ -бутиролактона в процессе очистки.
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором диалкилсукцинат получают гидрированием диалкилмалеата.
7. Способ по п. 6, в котором гидрирование осуществляется на одной или более отдельных стадиях реакции в смешанной парожидкостной фазе.

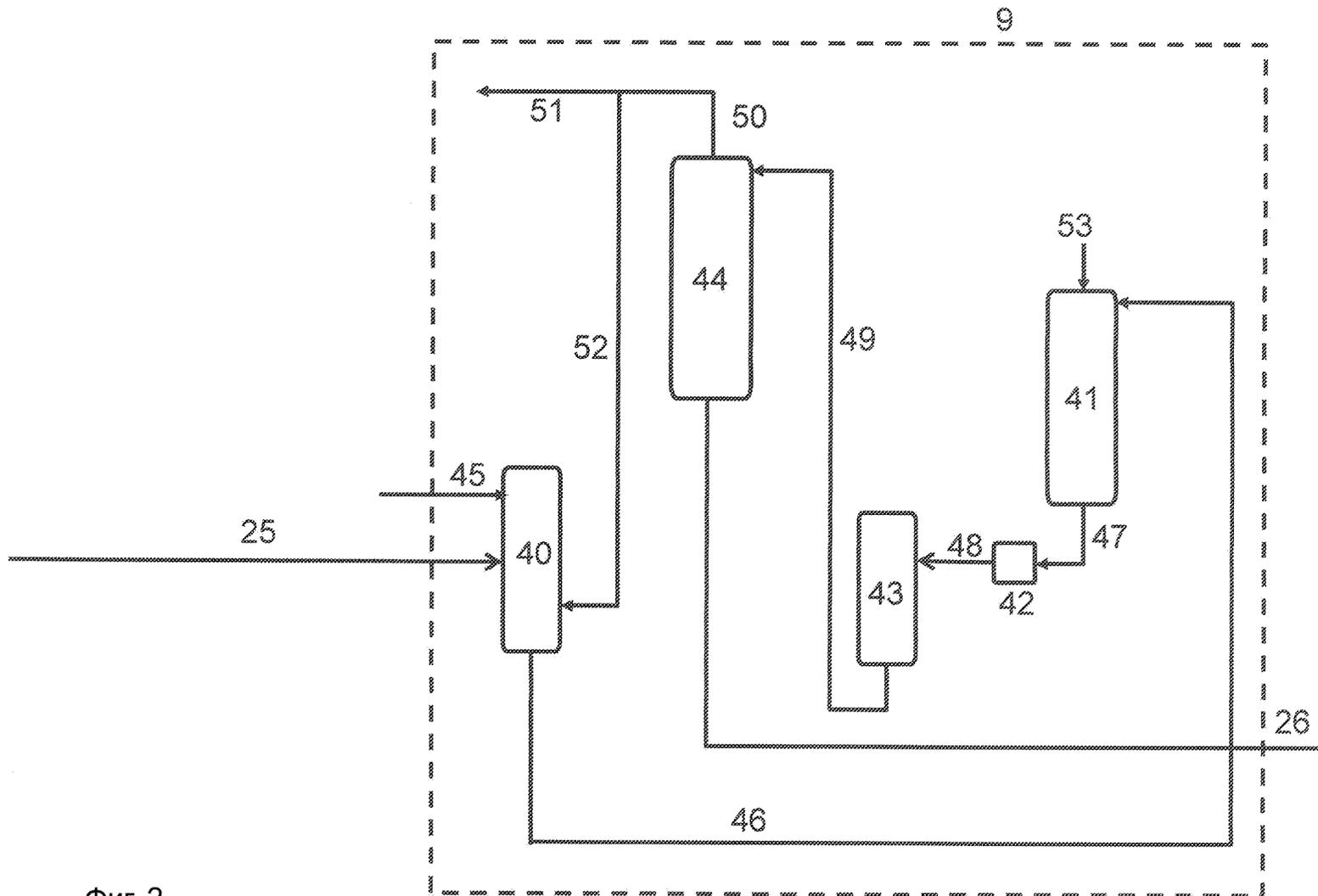
8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором температура в каталитическом слое составляет от 40 °С до 160 °С.
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором каталитический слой содержит катализатор, содержащий активный металл, предпочтительно содержащий по меньшей мере один из никеля, меди, палладия, платины, родия и рутения.
10. Способ по п. 9, в котором катализатор содержит подложку, предпочтительно содержащую оксид алюминия, диоксид кремния, оксид циркония, цинк, хром, углерод или их смеси.
- 10 11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором участок доочистки расположен перед последующими стадиями процесса очистки для удаления 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана, образовавшегося в процессе очистки.
- 15 12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором процесс очистки включает по меньшей мере одну вакуумную дистилляционную колонну, а участок доочистки расположен после по меньшей мере одной вакуумной дистилляционной колонны.
- 20 13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором участок доочистки включает смешивание сырьевого потока, содержащего 1,4-бутандиол и 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофуран, с водой с образованием промежуточного потока и пропускание промежуточного потока вместе с потоком, содержащим водород, в реактор доочистки, содержащий каталитический слой.
- 25 14. Способ по п. 13, в котором поток продукта реактора доочистки с пониженным содержанием 2-(4'-гидроксibuтоксu)-тетрагидрофурана по сравнению с промежуточным потоком удаляется из реактора доочистки; и при этом вода удаляется из потока продукта реактора доочистки, предпочтительно в отпарной колонне воды, с получением потока 1,4-

бутандиола после доочистки, имеющего более низкое содержание 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана, чем в сырьевом потоке.

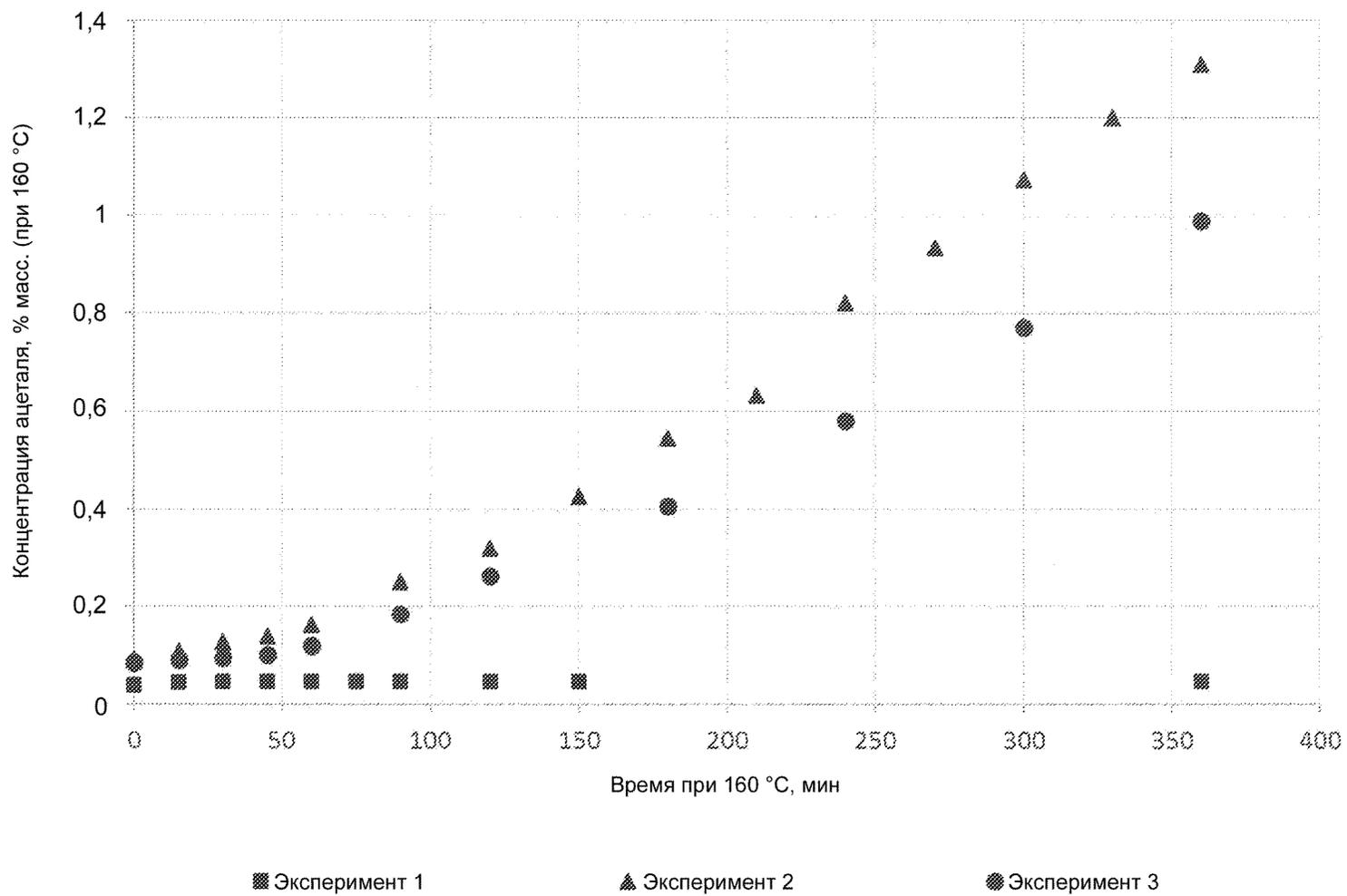
- 5 15. Способ по п. 13 или 14, в котором концентрация 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана в сырьевом потоке по меньшей мере в 1,5 раза превышает концентрацию 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана в неочищенном потоке 1,4-бутандиола.
- 10 16. Способ получения очищенного потока 1,4-бутандиола, включающий гидрогенолиз диалкилсукцината с образованием неочищенного потока 1,4-бутандиола, содержащего 1,4-бутандиол, γ -бутиролактон, тетрагидрофуран, алканол и менее 0,15% масс. 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана, и направление неочищенного потока 1,4-бутандиола на процесс очистки, причем по меньшей мере часть γ -бутиролактона, тетрагидрофурана и алканола удаляется из 1,4-бутандиола и очищенный поток 1,4-бутандиола, имеющий более высокую концентрацию 1,4-бутандиола, чем неочищенный
- 15 поток 1,4-бутандиола, извлекается из процесса очистки, при этом процесс очистки включает участок доочистки, в котором промежуточный поток, содержащий 1,4-бутандиол и 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофуран, пропускается над каталитическим слоем для снижения содержания 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана в промежуточном потоке.
- 20 17. Способ по п. 16, в котором концентрация 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана в промежуточном потоке по меньшей мере в 1,5 раза превышает концентрацию 2-(4'-гидроксibuтокси)-тетрагидрофурана в неочищенном потоке 1,4-бутандиола.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3