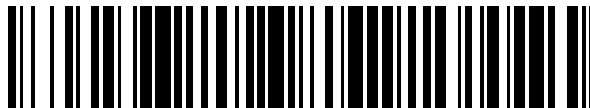


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 048**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2014 PCT/GB2014/053588**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15082915**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2014 E 14809676 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2958885**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de éster de ácido succínico**

30 Prioridad:

06.12.2013 GB 201321627

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.11.2018

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY DAVY TECHNOLOGIES
LIMITED (100.0%)
10 Eastbourne Terrace
London W2 6LG, GB**

72 Inventor/es:

**SMIDT, MARTIN LUCAS;
CAMPBELL, IAN;
REED, GRAHAM;
GORDON, PAUL y
FERGUSON, CHRISTOPHER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 690 048 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de éster de ácido succínico

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de succinato de alquilo a partir de una materia prima que comprende ácido succínico producida mediante un procedimiento basado en fermentación.

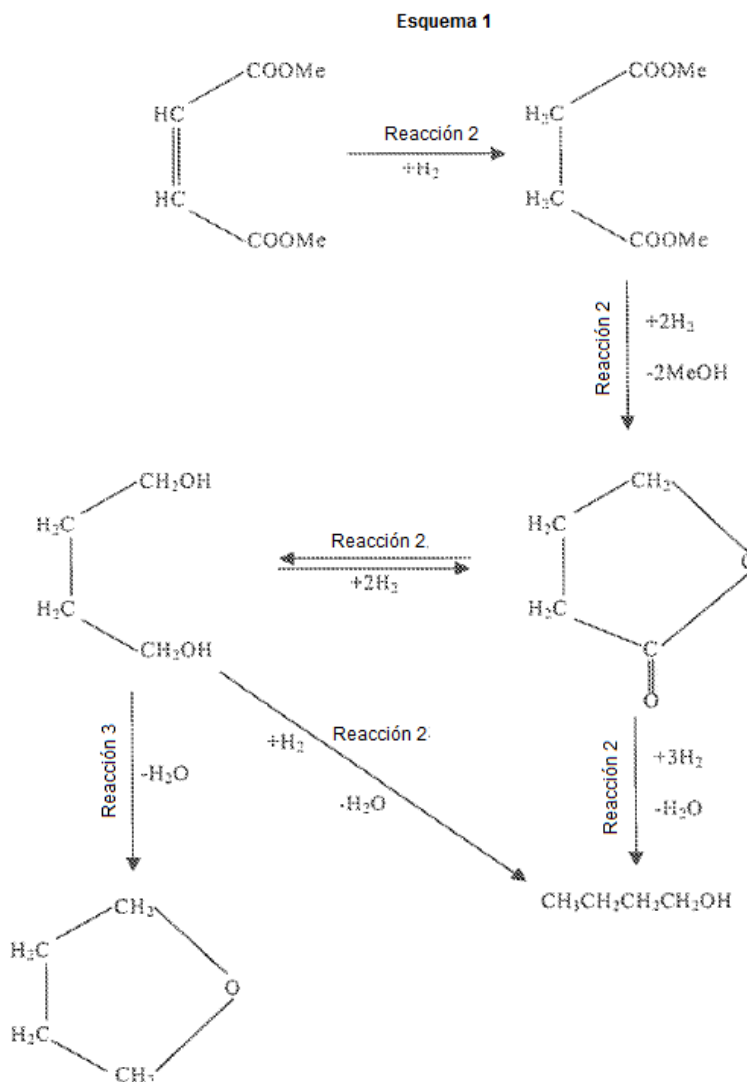
- 5 Se conoce la producción de tioles mediante reacción de ácidos y/o anhídridos dicarboxílicos, o ésteres mono- o dialquílicos, lactonas y mezclas de los mismos con hidrógeno. Comercialmente, cuando el producto deseado es 1,4-butanodiol, normalmente con los co-productos tetrahidrofurano y γ -butirolactona, el material de partida es normalmente un éster de dialquilo de ácido y/o anhídrido maleico, tal como maleato de dimetilo o maleato de dietilo, que pueden contener cantidades menores de fumarato de dialquilo y/o succinato de dialquilo.
- 10 En las publicaciones US4584419, US4751334, WO86/03189, WO88/00937, US4767869, US4945173, US4919765, US5254758, US5310954 y WO91/01960, por ejemplo, puede encontrarse información relacionada con estos procedimientos.

- Los maleatos de dialquilo que se usan como materia prima en estos procedimientos convencionales de reacción pueden prepararse mediante cualquier método adecuado. La producción de maleato de dialquilo para usar en tales procedimientos se discute detalladamente en las publicaciones US4584419, US4751334, WO88/00937, US4795824 y WO90/08127.
- 15

- En un procedimiento convencional para la producción de 1,4-butanodiol y un co-producto tetrahidrofurano, con producción opcional de γ -butirolactona, se alimenta un éster de dialquilo, tal como maleato de dimetilo, junto con cualquier metanol residual del reactor de esterificación, a un vaporizador donde se vaporiza por una corriente de gas de ciclo caliente alimentada al vaporizador, que pueden mezclarse con hidrógeno de reposición. El gas de ciclo contendrá normalmente una alta concentración de gas hidrógeno, pero también puede incluir otros gases, incluyendo hidrocarburos, óxidos de carbono, metano y nitrógeno. Además, cuando el gas de ciclo incluye gases reciclados de procedimientos más adelante, también pueden estar presentes condensables que incluyen el producto éter, metanol, agua, co-productos y productos secundarios.
- 20

- La corriente vaporosa combinada proveniente del vaporizador se hace pasar luego a un reactor donde se hace reaccionar en presencia de un catalizador para formar 1,4-butanodiol, tetrahidrofurano y/o γ -butirolactona. La corriente de producto se enfría y los productos de reacción se condensan y se separan del gas ciclo excesivo antes de hacerse pasar a una zona de refinación. En la zona de refinación se separan los diversos productos y se retiran el 1,4-butanodiol y el tetrahidrofurano. La γ -butirolactona, conjuntamente con el producto intermedio, succinato de dimetilo, y algo de 1,4-butanodiol pueden reciclarse. En una disposición, la γ -butirolactona puede extraerse, al menos parcialmente, en una zona de refinación opcional y recuperarse. La corriente de metanol agua separada de la mezcla de producto puede reciclarse corriente arriba. En general, una porción significativa del 1,4-butanodiol preparado mediante este u otros procedimientos convencionales se convierte a continuación en tetrahidrofurano.
- 25
- 30

- La reacción general que ocurre es una serie de etapas incluye una etapa final de deshidratación en la cual se prepara el tetrahidrofurano. Una ruta de reacción probable se presenta en el esquema 1.
- 35



Se describe un procedimiento alternativo en la publicación WO99/35113, en el cual los ésteres de anhídrido maleico son alimentados a un procedimiento de reacción donde se utilizan tres catalizadores diferentes. En primer lugar, el maleato se convierte en el succinato en presencia del primer catalizador que es un catalizador heterogéneo selectivo de la hidrogenación a una temperatura de entre 120 °C y 170 °C y una presión de 3 a 40 bares (300 kPa a 4 Mpa).
 5 Luego, se hace pasar el succinato directamente a la presencia del segundo catalizador donde se convierte principalmente en γ-butirolactona. Luego, el producto de la reacción con el segundo catalizador se alimenta directamente a la presencia de un tercer catalizador que se utiliza para deshidratar la γ-butirolactona a fin de producir tetrahidrofurano. Parte de la γ-butirolactona formada en presencia del segundo catalizador se transfiere a un segundo bucle de reacción que funciona a una presión más alta, donde se convierte en 1,4-butanodiol.
 10

Dado que el primer paso del esquema 1 y el primer catalizador usado en el procedimiento alternativo que se describe en la publicación WO99/35113 se refieren a la hidrogenación del maleato de dimetilo para obtener succinato de dimetilo, se ha sugerido que el succinato de dimetilo o succinato de dietilo pueden ser materiales iniciadores adecuados para la reacción con hidrógeno para formar 1,4-butanodiol, tetrahidrofurano y/o γ-butirolactona.
 15

En la patente US4656297 se describe un procedimiento en el cual el succinato de dimetilo se utiliza en la producción de tetrahidrofurano y 1-4-butanodiol. En este procedimiento se agrega metanol a la alimentación de éster para aumentar la conversión y reducir la transesterificación. Otro ejemplo de un procedimiento en el cual el succinato de dimetilo se sugiere como alimentación es la patente WO99/35136, en la cual la reacción con hidrógeno ocurre en dos diferentes catalizadores, para formar una mezcla de tetrahidrofurano y γ-butirolactona.
 20

Alvaro Oriuela et al: "Diethyl succinate synthesis by reactive distillation" [Síntesis de succinato de dietilomediante destilación reactiva], Separation and Purification Technology, Elsevier Science. Amsterdam. NL, vol. 88, 22 de noviembre de 2011 (2011-11-22), páginas 151-162 describen la preparación continua de succinato de dietilo a partir de ácido succínico y etanol en una columna de destilación reactiva a presión elevada, de 6 m de altura.

- 5 La publicación US2006/252956A1 describe un procedimiento para producir di- o triésteres de ácido orgánico, particularmente triésteres de ácido cítrico, con los grupos ácidos disponibles esterificados usando destilación reactiva a contracorriente, usando catalizadores ácidos en un empaquetado estructurado.

Comúnmente se prepara comercialmente anhídrido maleico a partir de benceno o n-butano, los cuales se derivan básicamente a partir de petróleo crudo. Por lo tanto, es deseable buscar materiales alternativos de partida que no se deriven de aceite petróleo en un intento por mejorar el impacto ambiental y mejorar potencialmente los aspectos económicos.

10 Recientemente, se han registrado avances significativos en los procedimientos para preparar y recuperar el ácido succínico de la fermentación de azúcares. Ejemplos de procedimientos se pueden encontrar, por ejemplo, en las patentes US5958744, US6265190 y US8246792. Actualmente se han construido plantas de demostración. Se prevé que a su debido tiempo tales procedimientos pueden ser capaces de competir con el anhídrido maleico como una materia prima económica para la preparación de 1,4-butanodiol.

15 Cuando el ácido succínico se utiliza como materia prima, generalmente primero será esterificado para producir succinato de dialquilo. Mientras que los procedimientos y las plantas descritos en las patentes US4795824 y WO90/08127 pueden utilizarse para producir succinatos de dialquilo a partir del ácido succínico, existen varias desventajas e inconvenientes.

20 Los procedimientos que se describen en estos sistemas de la técnica previa no se adecuan idealmente para que ser llevados a cabo cuando el material iniciador es el ácido succínico. Este es particularmente el caso cuando el ácido succínico se produce por un procedimiento de fermentación. Para facilitar la consulta, nos referiremos al ácido succínico producido por procedimientos de fermentación como "ácido bio-succínico", y el término debe interpretarse en consecuencia.

25 El ácido bio-succínico generalmente contiene impurezas. Estas pueden ser residuos de la fermentación y subproductos. Estas impurezas, que pueden incluir azufre, pueden ser perjudiciales para el funcionamiento de los catalizadores que se emplean en las reacciones que utilizan este ácido bio-succínico. Esto es particularmente problemático donde las reacciones posteriores utilizan un catalizador a base de cobre. Otra disposición donde las impurezas son particularmente perjudiciales es aquella donde la reacción posterior utiliza un catalizador de la resina del ácido, tal como una esterificación. Aunque puede ser posible abordar el problema de la retirada de estas impurezas mediante procedimientos de purificación antes de ponerse en contacto con el catalizador en las reacciones posteriores, es sustancial el número de pasos requeridos para producir ácido succínico de suficiente pureza. El requisito para estos pasos de purificación aumenta significativamente tanto los costes de capital como los costes operativos asociados a la planta de producción de ácido succínico.

30 Por tanto, es deseable proporcionar un procedimiento para la producción de succinato de dialquilo a partir de ácido bio-succínico sin la necesidad de pasos de purificación complejos y costosos.

35 La publicación JP1216958 describe un procedimiento para la esterificación del ácido succínico utilizando un catalizador ácido homogéneo. En este procedimiento se suministra una solución extremadamente diluida del ácido succínico en metanol, con un catalizador homogéneo, a la región superior de una columna de destilación donde se pasa en contracorriente al metanol que se agrega a la base de la columna. La esterificación ocurre dentro de la columna y el succinato de dialquilo se retira de la base de la columna. Dado que se utiliza una solución muy diluida de ácido succínico, aproximadamente 1 a 20 por ciento en peso, se requiere un gran flujo de reciclado de metanol y se incurrirá en costes sustanciales para separar el metanol del agua de esterificación producida en la reacción. El ejemplo 1 de la JP 1216958 ilustra los problemas asociados con la desactivación de un catalizador de resina donde el ácido succínico es ácido bio-succínico.

40 Los problemas asociados con el uso de ácido bio-succínico en una reacción de esterificación en presencia de un catalizador de resina también se ilustran en el ejemplo 1 de "*Reaction Kinetics for the Heterogeneously Catalyzed Esterification of Succinic Acid with Ethanol*" Kolah A. K. et al Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47(15) páginas 5313-5317; "*Pervaporation-assisted Esterification of Lactic and Succinic Acids with Downstream Ester Recovery*" Benedict et al, J. Membrane Sci., 2006, 281 páginas 535-445; "*Combined Technology of catalytic Esterification and Absorption of Succinic Acid*" Ding B. et al, The Chinese Journal of Process Engineering 2007-01, patente US 5723639; y "*Preparation of Diethyl Succinate by Catalytic Esterification and Absorption Dehydration*" Gang C. et al, China Surfactant Detergent & Cosmetics 2008-04.

45 Se han sugerido diversos procedimientos para llevar a cabo la esterificación en un sistema no-catalizado.

5 En la publicación JP 04091055 el monoéster succínico obtenido por la reacción de esterificación del ácido succínico o anhídrido succínico se introduce en un reactor con alcohol. La reacción para obtener el diéster se lleva a cabo en ausencia de un catalizador. Es probable que el producto extraído del fondo del reactor todavía contenga cantidades significativas de mono-éster y, de por sí, sería inadecuado para su uso en posteriores reacciones utilizando, por ejemplo, un catalizador de cobre. Además, se cree que el diéster tomado de la base del reactor incluirá impurezas pesadas provenientes de la producción del ácido bio-succínico.

10 Otro problema con las reacciones no catalizadas es que estos sistemas son propensos a tener una baja tasa de conversión y, por lo tanto, tendrán un alto contenido de ácido. Dado que muchos de los procedimientos conocidos/producir, por ejemplo, 1,4-butanodiol usan un catalizador a base de cobre, la presencia del ácido es problemática ya que será desactivado por las especies ácidas presentes. Esto requerirá paradas regulares para reemplazar el catalizador desactivado. Esta desactivación puede ser exacerbada en los sistemas donde el material de partida incluye un doble enlace debido a la alta liberación de calor en la conversión del doble enlace en la etapa de hidrogenación. Para tratar este problema, habría que retirar el ácido, lo cual requeriría una serie de pasos que se sumarían a los costes de capital y los costes operativos del procedimiento.

15 El empleo de succinato de dialquilo puede superar los problemas asociados con el alto calor liberado al convertir el enlace doble y ofrece otras ventajas diversas, tales como la prevención de los riesgos de que se formen fumaratos, lo cual también es un problema asociado con el uso de anhídrido maleico como material iniciador. Sin embargo, si la di-esterificación del ácido succínico no es completa, las especies ácidas seguirán estando presentes en la alimentación de la reacción, lo cual puede conducir a la desactivación del catalizador, a menos que se tomen medidas para retirar el ácido. Por lo tanto, es deseable tener un procedimiento que produzca la conversión completa para obtener el di-éster y, en particular, un di-éster que sea un material de alimentación adecuado para la reacción de hidrogenación. Una alta conversión requerirá un gran exceso de alcohol seco. La recuperación y el reciclaje de este alcohol seco implican elevados costes de capital y de operación.

20

25 También se presentan problemas asociados al uso de ácido succínico como material iniciador. El ácido succínico es un sólido cristalino a temperaturas del ambiente y tiene un punto de fusión por encima de las temperaturas normales de esterificación. Además, tiene baja solubilidad en agua y alcoholes, tales como metanol. Esto limita la manera en la cual se lo puede utilizar. Esto presenta desafíos en el uso de ácido succínico como material iniciador en procedimientos de esterificación convencionales, que generalmente se adaptan a las alimentaciones líquidas.

30 Otro problema es que la volatilidad del succinato de dialquilo significa que, aunque en reacciones convencionales a contracorriente el diéster predominantemente se retira de la base de la columna, una parte se trasladará desde la parte superior de la columna de reacción con el agua de esterificación producida y se perderá un exceso de alcohol, reduciendo de este modo la eficiencia y, por ende, impactando en los costes del procedimiento. Además, la presencia del éster en esta corriente puede crear un problema de efluente.

35 Por lo tanto, es deseable proporcionar un procedimiento que aborde al menos algunos de los problemas identificados previamente que se ocurren cuando el material iniciador es ácido biosuccínico. Es particularmente deseable proporcionar un procedimiento que aborde todos los problemas descritos antes.

40 El problema puede abordarse llevando a cabo una reacción autocatalítica en una columna de la zona de destilación de la reacción donde el ácido y el alcohol fluyen en equicorriente en una columna de la reacción de esterificación por lo cual se recupera una corriente, que comprende el éster, de la columna y se purgan las impurezas pesadas en o cerca de la base de la columna. Una combinación de destilación y la separación de fases y de pasos puede permitir que se aborden los problemas de la técnica anterior.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la producción de succinato de dialquilo a partir de una materia prima de ácido succínico que contiene ácido succínico producido mediante un procedimiento de fermentación, que comprende los siguientes pasos:

45 (a) alimentar ácido succínico a un punto en, o cerca de, el fondo de una columna de la zona de destilación de la reacción que funciona a temperaturas y presiones que permiten la esterificación del ácido succínico; y pasar dicha corriente en equicorriente con el alcohol en flujo ascendente, de modo tal que ocurre dicha reacción de esterificación;

50 (b) retirar una corriente de vapor superior de, o cerca de, la parte superior de la columna de la zona de destilación de la reacción que comprende di-éster, alcohol, agua de esterificación y componentes orgánicos; y pasar dicha corriente a una columna de separación del alcohol, donde el alcohol se separa del agua y de los componentes orgánicos.

(c) retirar un drenaje lateral de la columna de separación del alcohol desde un punto por debajo del punto de alimentación al mismo; dicho drenaje lateral comprende fases orgánica y acuosa parcialmente inmiscibles;

(d) pasar dicho drenaje lateral al aparato de separación de fases donde se separan las fases orgánica y acuosa parcialmente inmiscibles;

(e) pasar dicha fase orgánica a una columna donde el succinato de dialquilo se separa del agua residual y de otros componentes orgánicos; y

5 (f) recuperar el succinato de dialquilo.

Al retirar el di-éster en, o cerca de, la parte superior de la columna de la zona de destilación de la reacción, se superan los problemas asociados con las impurezas pesadas de la alimentación que contaminan el éster, que se advierten cuando el producto se toma desde el fondo de la columna como ocurre en los sistemas contra-corriente. Además, llevar a cabo la reacción y la destilación inicial en equicorriente permite retener el ácido sin reaccionar y el monoéster dentro de la columna mediante reciclajes internos para la posterior reacción, de modo que mejora la conversión y, por lo tanto, la eficiencia de la reacción.

Un beneficio adicional de la presente invención es que la relación de alcohol necesaria para completar la conversión en el di-éster es reducida en comparación con la necesaria para llevar a cabo reacciones contracorriente. En los sistemas de contracorriente donde el ácido succínico se introduce en forma de suspensión o disuelto en metanol, una fracción significativa de ese metanol se convierte instantáneamente en la fase de vapor y, por lo tanto, no participa en las reacciones en fase líquida. En contraste, en la presente invención, donde la columna de reacción se hace funcionar en equicorriente, todo el alcohol está disponible para la reacción de esterificación. Como la relación de alcohol respecto del ácido succínico es menor en la presente invención, se puede reducir el tamaño de los recipientes del reactor y, por lo tanto, reducir consiguientemente los costes de capital y de operación. Además, se reducen los requisitos de energía.

La alimentación a la columna de la zona de destilación de la reacción comprende ácido bio-succínico que incluye las impurezas que están presentes tras la formación del ácido succínico mediante la fermentación de la biomasa. Las impurezas presentes dependerán de la fuente de la biomasa y del procedimiento de fermentación empleado. Sin embargo, se incluirán generalmente uno o más de proteínas, azúcares, aminoácidos, ácido succinámico, succinamidas, amonio, azufre, compuestos orgánicos e iones metálicos. Los compuestos orgánicos incluyen otros ácidos orgánicos, tales como ácido acético, ácido pirúvico, ácido fumárico, ácido málico y ácido láctico. Los iones de metales pueden estar presentes en la biomasa debido a los nutrientes o las impurezas de la alimentación. La presente invención permite que la reacción se lleve a cabo sin el requisito de separar estas impurezas antes de la reacción de esterificación.

En una disposición, el ácido bio-succínico puede suministrarse a la columna de la zona de destilación de la reacción en forma de un sólido. En otra disposición, se puede proporcionar como una suspensión o solución en alcohol o en agua. Cuando se proporciona como una suspensión o solución en alcohol, este alcohol puede representar el inventario completo de alcohol o una parte de este. Cuando es sólo una parte de la exigencia completa, se puede agregar alcohol de reposición a la zona de destilación de la reacción. La relación total de alcohol respecto del ácido succínico estará en la región de entre aproximadamente 3:1 y aproximadamente 10:1. Se entenderá que esto está por encima de la relación estequiométrica para la esterificación de ácido succínico.

La presente invención puede llevarse a cabo con alimentación de ácido bio-succínico que comprende 50 % en peso o más de ácido succínico. En una disposición, puede ser 80 % en peso o más. La alimentación ácida puede incluir hasta 20 % en peso de agua. Sin embargo, se prefiere generalmente un menor contenido de agua. El contenido de agua variará según las condiciones de cristalización y el perfil de secado. En una disposición, el contenido de agua típico se encontrará en la región de alrededor de 5 % en peso de agua. En general, el resto serán las impurezas.

La alimentación de ácido bio-succínico puede ser alimentada conjuntamente con uno o más de ácido maleico, anhídrido maleico y maleato de monoalquilo.

La columna de la zona de destilación de la reacción funciona en equicorriente y, como el di-éster del ácido succínico es más volátil que el ácido succínico y el mono-éster, preferentemente se vaporiza a partir de cada etapa de reacción y, por lo tanto, aumenta su concentración ascendente a través de la columna. El perfil de temperatura puede diseñarse para mantener el ácido y el mono-éster en la columna hasta que se produzca la di-esterificación. Así se optimiza la conversión en el producto deseado.

En una disposición opcional, antes de agregar el ácido bio-succínico a la columna de reacción, puede hacerse reaccionar previamente con alcohol en un pre-reactor. Los pre-reactores convenientes incluyen un reactor de tanque agitado. El reactor de tanque agitado preferiblemente es un reactor de tanque agitado continuo. Se puede trabajar con cualesquiera condiciones de reacción convenientes. En una disposición, el reactor de tanque agitado se hará funcionar a una temperatura en la región de entre aproximadamente 120 °C y aproximadamente 140 °C para posibilitar que los cristales de ácido succínico se disuelvan, mantener el ácido en solución y permitir que ocurra la reacción de esterificación. Las temperaturas convenientes incluyen 120 °C, 125 °C, 130 °C, 135 °C y 140 °C. La presión dentro del reactor de tanque agitado puede encontrarse en la región de entre alrededor de 5 (500 kPa) y

- alrededor de 10 bares (1 MPa). Esta es la presión óptima para mantener el alcohol en solución. Las presiones adecuadas incluyen 5 bares (500 kPa), 6 bares (600 kPa), 7 bares (700 kPa), 8 bares (800 kPa), 9 bares (900 kPa) y 10 bares (1 MPa). Cuando se utiliza una presión elevada, el primer reactor se hace funcionar a una temperatura lo suficientemente alta para que la reacción de esterificación autocatalítica proceda con relativa rapidez, en el orden de
- 5 20 a 90 minutos, y se evite la vaporización del alcohol. La vaporización es indeseable ya que afectará negativamente el equilibrio de la reacción. En una disposición, el tiempo de reacción será del orden de 40 a 50 minutos.
- Cualquier relación molar adecuada de alcohol a ácido succínico puede seleccionarse para el reactor de tanque agitado. En una disposición, la relación molar seleccionada será de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 6:1 de alcohol respecto del ácido succínico. También pueden utilizarse proporciones molares de alrededor de 2:1, 3:1 y
- 10 4:1. Se entenderá que un aumento del alcohol reducirá el tiempo de reacción. Sin embargo, la presencia de mayor cantidad de alcohol incrementará el coste de reciclaje del alcohol.
- Se puede generar calor en la reacción autocatalítica en el pre-reactor. Una parte de esto puede utilizarse para superar el calor de disolución del ácido bio-succínico cuando la alimentación es un sólido o una lechada. Todo el calor residual se puede recuperar y utilizar en el procedimiento de la presente invención o en reacciones previas o
- 15 posteriores. Esto puede ser por medio de la condensación del alcohol vaporizado o por medios alternativos. En una disposición alternativa, puede suministrarse calor para superar el calor de la disolución.
- La corriente retirada del pre-reactor puede ser una solución, pero puede contener algunos sólidos residuales. En una disposición, la corriente extraída del pre-reactor puede ser una lechada.
- Puede hacerse pasar la corriente de producto desde el pre-reactor que comprende ácido succínico sin reaccionar, éster de monoalquilo, éster de dialquilo, alcohol, agua de esterificación e impurezas por medio de un recipiente de la
- 20 reacción posterior donde ocurre una nueva reacción, de modo tal que aumenta la conversión de cualquier mono-éster en el di-éster. Se puede utilizar cualquier recipiente adecuado de reacción posterior. En una disposición, se puede utilizar un recipiente de reacción de flujo de pistón. En este reactor se pueden aplicar cualesquiera condiciones de reacción adecuadas que permitan que ocurra la esterificación adicional.
- Si se utiliza el recipiente de la reacción subsiguiente, la corriente de reacción recuperada del reactor de flujo de pistón, se hace pasar a la columna de la zona de reacción.
- 25 Si se utiliza un pre-reactor, opcionalmente con un reactor posterior, el vapor recuperado puede tratarse de manera tal que se elimine el crudo del agua de esterificación y, opcionalmente, el exceso de alcohol. Se puede proporcionar cualquier medio de tratamiento adecuado. En una disposición, puede utilizarse una columna de destilación/flash.
- Adicionalmente, o como alternativa, puede ajustarse la temperatura de la corriente de reacción según sea necesario antes de que se la agregue a la columna de la zona de destilación de la reacción.
- 30 El uso del pre-reactor opcional y el recipiente de reacción posterior opcional generalmente reduce la cantidad de alcohol requerida para la columna con la zona de destilación de la reacción.
- Se puede utilizar cualquier disposición de la columna de la zona de destilación de la reacción que sea adecuada. En general, se la diseñará para maximizar la reacción y mejorar la separación. Por lo tanto, se puede utilizar una pluralidad de etapas de destilación de la reacción. En una disposición, la columna de la zona de destilación de la
- 35 reacción comprenderá bandejas de retención de líquidos para admitir un tiempo de residencia adicional en su interior. Además, las etapas de destilación convencional pueden ubicarse en la columna con la zona de destilación de la reacción por encima de las etapas de destilación reactiva. Mediante esta disposición, las impurezas pesadas, el ácido succínico y el mono-éster pueden ser retenidos en la columna de la zona de destilación de la reacción. Un condensador parcial puede estar presente para ayudar a retener las impurezas en la columna. Luego, las impurezas pesadas pueden purgarse desde el sumidero del reactor.
- 40 En una disposición alternativa, se puede utilizar una columna de pared dividida. En esta disposición, la alimentación puede alimentarse a los lados opuestos de la pared para cualquier reciclaje.
- La columna de la zona de destilación de la reacción puede hacerse funcionar en cualesquiera condiciones de reacción adecuadas para ayudar a impulsar la reacción. Una presión de sobreflujo de aproximadamente 1,3 bares (130 kPa) a aproximadamente 10 bares (1 MPa). Pueden usarse presiones de 1 bar (100 kPa), 2 bares (200kPa), 3 bares (300 kPa), 4bares (400 kPa), 5 bares (500 kPa) y 6 bares 600 kPa. Una presión de aproximadamente 200 kPa (2 bares) puede ofrecer ciertas ventajas, particularmente donde el alcohol es metanol. La presión se selecciona para
- 45 permitir que se retenga la suficiente concentración de alcohol en la fase líquida a la temperatura requerida de reacción.
- Se puede utilizar cualquier temperatura adecuada de reacción. En una disposición, la columna de la zona de destilación de la reacción puede funcionar a una temperatura de entre aproximadamente 80°C y aproximadamente
- 50 300 °C. Se pueden apreciar ventajas particulares cuando se utiliza una temperatura de entre alrededor de 100°C y

alrededor de 200 °C. Una temperatura de aproximadamente 150 °C puede ser particularmente ventajosa. La temperatura en el sumidero de la columna puede ser de entre alrededor de 80 °C y alrededor de 250 °C, mientras que la temperatura en el sobreflujo de la columna puede ser de entre alrededor de 80 °C y alrededor de 170°C.

5 La reacción en la columna de la zona de reacción puede llevarse a cabo en ausencia de un catalizador de modo que sea autocatalizada. En una disposición alternativa se puede utilizar un catalizador. En una disposición, el catalizador puede estar ubicado en el sumidero de la columna de la zona de destilación de la reacción. En una disposición alternativa, el catalizador puede estar ubicado en las etapas superiores de la columna de zona de destilación de la reacción. De esta forma, las impurezas no entrarán en contacto con el catalizador.

10 La corriente extraída en, o cerca de, la parte superior de la columna de la zona de destilación de la reacción se pasa a una columna de separación del alcohol. En una alternativa, antes de pasar la corriente a la columna de separación del alcohol, se puede pasar a través de un condensador, o una parte del condensador, para recuperar el calor que se puede utilizar en el sistema. Además, esto reducirá la carga de agua refrigerante en cualquier condensador de la columna de separación del alcohol. Puede ser deseable condensar completamente la corriente de sobreflujo para permitir que la columna de la zona de destilación de la reacción funcione a una presión más baja, en lugar de una
15 presión más alta, que la zona de separación del alcohol para moderar la temperatura del sumidero de la columna de la zona de destilación de la reacción. Esto permitirá un calor de recalentamiento de grado más bajo y, por lo tanto, que se utilicen materiales de grado inferior para la construcción. En una disposición, la presencia de la columna de la separación de alcohol puede dar una presión de sobreflujo de aproximadamente 1,3 bares (130 kPa).

20 La corriente retirada de la columna de la zona de destilación de la reacción puede suministrarse a cualquier punto conveniente de la columna de separación del alcohol. En una disposición se suministrará en, o cerca de, una región central de esta.

25 La columna de separación del alcohol puede ser de cualquier configuración conveniente. El alcohol se retira de, o cerca de, la parte superior de la columna de separación del alcohol. Este alcohol puede reciclarse a la columna de la zona de destilación de la reacción o al pre-reactor, cuando está presente. Convencionalmente, se retirará este alcohol en forma de líquido. En una disposición, se puede retirar el alcohol en forma de vapor. En términos generales, el vapor se comprime antes de bombearlo hasta el punto en el cual será utilizado. Por este medio, puede reducirse la carga del condensador en la columna de separación del alcohol. Cuando se hace volver el vapor a la columna de reacción, tenerlo como vapor reduce la carga de vaporización para el recalentador de la columna de reacción.

30 En una disposición, se puede hacer una purga. Esta purga puede retirar las impurezas livianas o el azufre. Dado que el alcohol se retira en forma continua del sobreflujo de la columna de la zona de destilación de la reacción, el equilibrio de la reacción no está limitado y, de por sí, no se requiere un alcohol de muy alto grado de pureza para lograr un producto de di-éster de alto grado de pureza. La columna de separación del alcohol se hace funcionar en cualesquiera condiciones adecuadas para permitir que ocurra la separación. En una disposición, la presión del
35 sobreflujo de la columna se encuentra en la región de entre aproximadamente 1,3 bares (130 kPa) y aproximadamente 2 bares (200 kPa). Esto es particularmente apropiado cuando el alcohol es el metanol. Las presiones son de aproximadamente 1,5 bares (150 kPa), aproximadamente 1 bar (100 kPa) y aproximadamente 1,5 bares (150 kPa). La temperatura dependerá del alcohol que se utilice. Cuando el alcohol es metanol, la temperatura será aproximadamente de 70 °C.

40 Una corriente que comprende el di-éster deseado se retira de la columna de separación del alcohol como un drenaje lateral. En general, el drenaje lateral se retira de la columna de separación de alcohol en un punto por debajo del punto de alimentación. Dado que este drenaje lateral comprende fases acuosas y orgánicas parcialmente inmiscibles, se transfiere a un aparato de separación de fases. Se puede utilizar cualquier aparato de separación de fases que sea adecuado. En una disposición, se puede usar un decantador.

45 La alimentación al aparato de separación de fases puede refrigerarse para mejorar la separación de fases.

50 En una disposición, la fase acuosa separada se hace volver a la columna de separación del alcohol. En general, la fase acuosa devuelta se hace volver a un punto por debajo del punto de drenaje. En una disposición preferida, la fase acuosa se agrega justo por debajo del punto de drenaje. Esto permite que el azeótropo agua/succinato de dialquilo pueda superarse, y se minimiza la demora del di-éster hacia el fondo de la columna de separación del alcohol. Se puede emplear un intercambiador para recuperar el calor de la fase acuosa que se devuelve a la columna de separación del alcohol.

55 La fase orgánica que se recuperó del aparato de separación de fases puede pasarse a la columna de la zona de destilación de la reacción. En esta disposición, una corriente que retira el succinato de dialquilo líquido generalmente será retirada de la columna de reacción como un drenaje lateral por debajo del punto en el que la corriente orgánica del aparato de separación de fases se suministra a la columna de destilación de la reacción. En esta disposición, se puede hacer una purga de la columna de separación del alcohol para retirar el butanol. La purga puede hacerse desde un punto por debajo del punto de alimentación, pero sobre el drenaje de succinato de dialquilo/agua. El

drenaje puede pasarse a través del decantador para minimizar las pérdidas de agua/alcanol/succinato de dialquilo en la purga.

- 5 En una disposición alternativa, la fase orgánica que se recuperó del aparato de separación de fases puede pasarse a una columna de separación de succinato de dialquilo. Esta columna preferentemente funciona en vacío suave para moderar las temperaturas requeridas. En una disposición, la presión del sobreflujo de la columna se encuentra en la región de aproximadamente 0,1 bares (10 KPa) a aproximadamente 1 bar (100 KPa). Las presiones son de aproximadamente 0,25 bares (25 kPa), aproximadamente 0,5 bares (50 kPa) y aproximadamente 0,75 bares (75 kPa). El fondo de la columna será esencialmente 100 % de succinato de dimetilo y, así, la temperatura se encontrará en el rango de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 170 °C, dependiendo de la presión operativa.
- 10 Generalmente, el succinato di-alquilo se retirará de la columna de separación de succinato de dialquilo como una corriente de fondo.
- En una disposición, se retira cualquier agua residual en la alimentación a la columna de separación de succinato de dialquilo como un sobreflujo. Puede reciclarse a la columna de separación del alcanol.
- 15 Las corrientes que contienen agua de las reacciones posteriores, tales como las del tren de destilación en el procedimiento de producción de butanodiol, pueden alimentarse a la columna de separación del alcanol. Cuando esto ocurre, el butanol, que es un subproducto de la reacción de hidrogenólisis en la producción de butanodiol, se concentrará en la fase orgánica desde el aparato de separación de fases y, opcionalmente, puede purgarse de la columna de separación de succinato de dialquilo, en general como un drenaje líquido. En forma adicional o alternativa, el butanol puede purgarse de la columna de separación de alcanol.
- 20 Esta purga de butanol, si se hace, puede contener una porción significativa de succinato de dialquilo, que será una pérdida para el sistema. En una disposición, estas pérdidas pueden reducirse reemplazando la purga de drenaje líquido y permitiendo que una mayor cantidad de componentes orgánicos pasen a la corriente de sobreflujo. En esta disposición, el sobreflujo se pasa a un segundo aparato de separación de fases donde la fase acuosa se separa de la fase orgánica. Este segundo aparato de separación de fases puede ser un decantador. En una disposición, la fase acuosa se hace volver a la columna de la separación del alcanol. Se puede suministrar directamente a la columna de separación del alcanol o se puede combinar con la fase acuosa del aparato de separación de fases que se ubica después de la columna de la separación de alcanol.
- 25
- 30 En una disposición, la fase orgánica del segundo aparato de separación de fases se pasa a una columna de separación de succinato de dialquilo/butanol. En esta disposición, el butanol se concentra en el sobreflujo de la columna de separación del succinato de dialquilo/butanol y una corriente de succinato de dialquilo con alto grado de pureza se recupera en, o cerca de, el fondo de la columna.
- 35 Como la alimentación a la columna de separación de succinato de dialquilo/butanol generalmente será de un volumen relativamente bajo, la columna de separación de succinato de dialquilo/butanol puede disponerse ventajosamente como una columna lateral en la columna de separación de succinato de dialquilo. En esta disposición un drenaje de vapor del fondo de la columna de separación de succinato de dialquilo puede utilizarse en lugar de un recalentador dedicado.
- En una alternativa, la columna de separación de succinato de dialquilo/butanol y la columna de separación de succinato de dialquilo pueden integrarse mediante el uso de una pared dividida en la base de la columna de separación del succinato de dialquilo.
- 40 En una disposición alternativa, se retira una porción del diéster producido en la columna de la zona de destilación de la reacción como un drenaje líquido lateral. El remanente se retira en el sobreflujo y se hace pasar a la columna de separación de alcanol, tal como se explicó anteriormente. En una disposición, una gran parte del diéster se extrae en el drenaje lateral. En esta disposición, la relación de reflujo de la columna de la zona de destilación de la reacción generalmente se incrementará para que la mayor parte de la separación del succinato de dialquilo del agua de esterificación y el exceso de metanol ocurra dentro de la columna de la zona de destilación de la reacción, en lugar de que suceda en la columna de separación del alcanol.
- 45
- Una porción del drenaje del éster de dialquilo caliente de la columna de la zona de destilación de la reacción puede suministrarse opcionalmente a la columna de la separación del succinato de dialquilo, donde el vapor convertido al bajar la presión puede ser utilizado en lugar de un recalentador en la columna.
- 50 Cuando se retira una porción de la corriente del producto como un drenaje lateral de la columna de destilación de reacción y cuando hay corrientes de reciclaje acuosas del tren de destilación descendente de la producción de butanodiol, el butanol, que es un subproducto de la reacción de hidrogenólisis, puede opcionalmente purgarse como un drenaje líquido de la columna de la separación del alcanol en lugar de la columna de separación de succinato de dialquilo, puesto que la concentración de succinato de dialquilo es menor y así se reducen las pérdidas de di-éster.

- La esterificación en la columna de la zona de destilación de la reacción y la separación del alcohol o la separación de succinato de dialquilo, o ambas, pueden realizarse en columnas separadas. En una alternativa, la columna de la zona de destilación de la reacción y una o ambas columnas de destilación pueden combinarse en una única columna. En esta última disposición, el ácido sin reaccionar y el mono-éster se retienen en gran medida en la columna de la zona de reacción mediante el reflujo en la columna, y sólo el éster más volátil sale por sobreflujo. Un beneficio de mantener las zonas de reacción y de destilación en una única columna tiene la ventaja de mantener el reciclaje dentro de la columna.
- Se pueden apreciar ciertas ventajas cuando la columna de la zona de destilación de la reacción y las columnas de separación de alcohol y de succinato de dialquilo se ubican en columnas separadas, ya que las presiones de sobreflujo de la columna se pueden adaptar a los requisitos específicos de la columna respectiva.
- En algunas formas de realización, cuando la composición del sumidero en la columna de la zona de destilación de la reacción es en gran medida ácido succínico y succinato de monoalquilo, puede advertirse una temperatura alta, posiblemente en la región de 240 °C o superior. Esta alta temperatura puede presentar algunos desafíos. En primer lugar, es probable que se deba suministrar calor sustancial al recalentador. Esto puede ser del orden de vapor de 40 bares (4 MPa). Además, la naturaleza corrosiva de las composiciones presentes en el reactor a estas temperaturas puede significar que se requieran materiales de un grado superior para la fabricación de los reactores. También es posible que a estas temperaturas ocurran reacciones de los subproductos o la descomposición térmica de las impurezas de la materia prima puede ser significativa, lo cual impacta negativamente en la eficiencia de la reacción. Por lo tanto, es deseable buscar mitigar estos desafíos en las formas de realización donde ocurren.
- En las disposiciones donde esto ocurre, puede ser deseable retirar una purga del sumidero de la columna de la zona de destilación de la reacción. La purga se puede hacer a una velocidad superior a la convencional. Se puede hacer una purga de hasta aproximadamente 5 % del ritmo de alimentación. Esta purga puede estar opcionalmente mezclada con alcohol y pasarse a un reactor de purga, donde el ácido succínico y el succinato de monoalquilo se convierten en el succinato de dialquilo deseado. Este succinato de dialquilo puede recuperarse directamente o, en una disposición, se puede reciclar a la columna de la zona de destilación de la reacción. Cuando se hace volver el succinato de dialquilo a la columna de la zona de destilación de la reacción, por lo general se suministra por encima de las etapas de reacción de la columna.
- El alcohol mezclado con la purga generalmente se proporcionará en un gran exceso. En una disposición, 4 o 5 moles de alcohol pueden usarse por cada mol de ácido succínico y succinato de monoalquilo.
- Puede utilizarse cualquier reactor adecuado para el reactor de la purga. En una disposición, el reactor será un reactor de tipo de flujo de pistón. Se pueden utilizar cualesquiera condiciones de reacción adecuadas para el reactor de purga. Generalmente, el reactor de purga se hace funcionar a una presión más alta, normalmente de 10 a 20 bares (1 a 2 MPa), que la columna con el fin de mantener el alcohol en solución a temperaturas suficientemente altas para que ocurra la conversión. Las temperaturas convenientes incluyen entre aproximadamente 150° C y aproximadamente 180 °C. Aunque se puede utilizar un catalizador, la reacción generalmente será autocatalítica. El tiempo de residencia puede ser de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2 horas. Se cree que esto debería permitir una conversión del 75 % o más del ácido succínico y succinato de monoalquilo en la corriente de purga. Esto permitiría que la temperatura del sumidero de la columna de la zona de destilación de la reacción se reduzca a cerca de 220 °C.
- Se puede utilizar cualquier catalizador adecuado. En términos generales, se utilizará alcohol de C₁ a C₄, donde el metanol o etanol es el preferido, y el metanol es particularmente preferido.
- Como el procedimiento de la presente invención puede utilizar ácido succínico de una pureza más baja, tal como ácido bio-succínico, hay un ahorro significativo en el número de pasos de purificación necesarios que deben llevarse a cabo en el producto del procedimiento de la fermentación. De este modo, los costes se reducen sustancialmente y la planta de esterificación de succínico podrá suministrar alimentación a la planta de butanodiol a un precio competitivo en comparación con el anhídrido maleico convencional.
- En una disposición, un sistema de resina de intercambio de aniones de base débil puede utilizarse como un paso de pulido para retirar las impurezas residuales que pueden estar presentes y que podrían envenenar cualquier catalizador utilizado en posteriores reacciones. Este paso de pulido también actuará como un lecho de protección para proteger el catalizador más adelante en caso de demoras en la puesta en práctica de la presente invención. En una disposición, la resina de intercambio podría ser un sistema de sacrificios en cuyo caso generalmente este se construirá para facilitar la sustitución. En una disposición alternativa, incluye un sistema de regeneración con una solución de base.
- El requisito de condensación para el alcohol puede reducirse mediante el uso de recompresión de vapor mecánico de cualquier corriente de reciclaje de alcohol, de modo tal que se puede introducir directamente en el fondo de la columna de la zona de destilación de la reacción.

Si bien la presente invención se ha descrito con referencia a una planta creada para un propósito, se entenderá que las plantas convencionales, tales como aquellas construidas para hacer funcionar los procedimientos que se describen en la patente de Estados Unidos 479584 y en la WO 90/08127, pueden adaptarse para utilizar la presente invención.

5 El succinato de dialquilo producido en la presente invención puede emplearse en la producción de 1,4-butanodiol, tetrahidrofurano y/o γ -butirolactona. Además, puede utilizarse en otros procedimientos como en la fabricación de productos farmacéuticos, agroquímicos, productos de perfumería, plásticos, pinturas, tintes, pigmentos, tintas de impresión y otros compuestos orgánicos. Además, puede volver a hidrolizarse a ácido succínico. En este caso, el ácido tendrá una mayor pureza que el ácido que se alimenta a la presente invención.

10 Ahora se describirá la presente invención a modo de ejemplo con referencia a los dibujos acompañantes en los cuales:

La figura 1 es una ilustración esquemática de un diagrama de flujo según un aspecto de la presente invención.

La figura 2 es una ilustración esquemática de un diagrama de flujo según un segundo aspecto de la presente invención.

15 La figura 3 es una ilustración esquemática de una disposición modificada del diagrama de flujo de la figura 2.

La figura 4 es una ilustración esquemática de un diagrama de flujo según un tercer aspecto de la presente invención

La figura 5 es una ilustración de un diseño de una columna de la zona de destilación de la reacción adecuado para su uso en el diagrama de flujo de la figura 2 o 3.

20 La figura 6 es una ilustración de un diseño de una columna de la zona de destilación de la reacción adecuado para su uso en el diagrama de flujo de la figura 1, 4 o 7.

La Figura 7 es una ilustración esquemática de un diagrama de flujo de acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención.

La figura 8 es un gráfico de los resultados del ejemplo de referencia 1.

La figura 9 es un gráfico de los resultados del ejemplo de referencia 2.

25 La figura 10 es un gráfico de los resultados del ejemplo de referencia 3.

La figura 11 es un gráfico que ilustra los resultados del ejemplo 1.

La figura 12 es una representación esquemática de la autoclave configurada para su empleo en el ejemplo 2.

La figura 13 es un gráfico que ilustra los resultados del ejemplo 2 (ejecución 1).

La figura 14 ilustra el análisis del sobreflujo del ejemplo 4.

30 La figura 15 ilustra el análisis del matraz de ejemplo 4.

La figura 16 ilustra las temperaturas del ejemplo 4.

La figura 17 ilustra el análisis del sobreflujo del ejemplo 5.

La figura 18 ilustra el análisis del recipiente del ejemplo 5, y

La figura 19 ilustra las temperaturas del ejemplo 5.

35 Los especialistas en la técnica comprenderán que los dibujos son esquemáticos y que es posible que sean necesarios otros elementos de equipo, tales como tambores de reflujo, bombas, bombas de vacío, sensores de temperatura, sensores de presión, válvulas de alivio de presión, válvulas de control, controladores de flujo, controladores de nivel, tanques de retención, tanques de almacenamiento y similares en una planta comercial. El suministro de tales elementos de equipo auxiliares no forma parte de la presente invención y se encuentra de conformidad con la práctica convencional de la ingeniería química.

40

La invención se analizará con referencia a la metilación de ácido succínico. Sin embargo, es igualmente aplicable a la utilización de otros alcanoles.

- 5 Tal como se ilustra en la figura 1 y de manera opcional, los cristales de ácido succínico se agregan en el conducto 1 a un reactor de tanque agitado continuo A que funciona a una presión por encima de la atmosférica por medio de un sistema de compartimiento de esclusa. El metanol se agrega en el conducto 2. El ácido succínico se disuelve simultáneamente y se hace reaccionar con el metanol. Una corriente del producto 3 del reactor de tanque agitado continuo A comprende una mezcla parcialmente convertida de ácido succínico disuelto, mono-éster, di-éster, metanol y agua. Opcionalmente, esto se hace pasar a un recipiente de reacción con flujo de pistón B donde ocurre la mayor conversión de mono a di-éster. Esta alimentación se pasa a la columna de la zona de destilación de la reacción C en, o cerca de, su base.
- 10 Como alternativa, el ácido succínico se alimenta directamente en, o cerca de, la base de la columna de la zona de reacción de la destilación C. Puede alimentarse en forma de un sólido, o bien puede ser una lechada previa en metanol. Cuando se admite el recipiente de reacción B de flujo de pistón, la corriente de producto 3 desde el reactor de tanque agitado se alimenta directamente a la columna de la zona C de destilación de la reacción. El ácido succínico y los productos de la reacción fluirán en sentido ascendente en forma de vapor. Se puede agregar una cantidad adicional de metanol en el conducto 4.
- 15 Un ejemplo de una disposición conveniente para la columna de la zona de destilación de la reacción se ilustra en la figura 6. En una disposición, una zona de destilación 202 está situada sobre una zona de reacción 201. Cualquier empaquetamiento adecuado puede ser utilizado para estas zonas. Se pueden utilizar bandejas adecuadas de cualquier configuración. Una purga 11 se retira del fondo del reactor C. Esta contendrá las impurezas pesadas del ácido bio-succínico. Una parte de la purga puede hacerse volver a través del reactor C mediante el calentador 203.
- 20 El ácido bio-succínico y el metanol fluyen en sentido ascendente a través de la zona C de la columna de destilación de la reacción de la figura 1. Un lavado de metanol se puede aplicar a la columna de la zona de reacción. Las impurezas de la alimentación se purgan en el conducto 11.
- 25 Una corriente que comprende succinato de dialquilo, agua y exceso de metanol se retira como una corriente de sobreflujo 6. Se puede proporcionar un condensador 7 para proporcionar el reflujo. El remanente de la corriente se puede hacer pasar a través de un condensador opcional G (ilustrado en la figura 2) para condensar totalmente la corriente antes de que ésta pase en el conducto 8 a la columna de separación E del alcanol. La condensación completa de la corriente permite que la columna de la zona de destilación de la reacción funcione a una presión más baja que la columna de separación del alcanol.
- 30 Una corriente de metanol se retira en el conducto 29. Se puede proporcionar un condensador 10 para proporcionar el reflujo de la columna. Los fondos de columna se purgan en el conducto 5. Se puede proporcionar un recalentador 12 en la columna E.
- El butanol se puede retirar como un drenaje lateral en el conducto 28, tal como se muestra en la figura 1.
- 35 El succinato de dimetilo se retira de la columna de separación E del alcanol como un drenaje líquido lateral 13 desde un punto por debajo del punto en que el conducto 8 se añade a la columna E. Esta corriente 13, que también incluye agua, se hace pasar al decantador F, donde se separan las fases orgánica y acuosa parcialmente inmiscibles. La fase acuosa se devuelve a la columna E en el conducto 14 a un punto justo por debajo del punto en el que se retira el conducto 13. Esto permite superar el azeótropo entre el agua y éster, y minimizar el resbalamiento de éster deseado en el fondo de la columna.
- 40 La corriente orgánica de succinato de dimetilo se retira del decantador F en el conducto 15 y se la hace volver a la columna de la zona C de destilación de la reacción en un punto por encima de las etapas de reacción.
- La corriente de producto se retira de la columna de la zona C de destilación de la reacción en el conducto 27 en un punto por debajo de donde se añade la corriente orgánica de succinato de dimetilo en el conducto 15 de la columna de la zona C de destilación de la reacción.
- 45 En la Figura 2 se ilustra una disposición alternativa. En esta disposición, la corriente orgánica de succinato de dimetilo retirada del decantador F en el conducto 15 se hace pasar a la columna de separación H de succinato de dialquilo. La columna incluye un recalentador 16. El producto succinato de dimetilo se recupera de columna H en el conducto 17. Cualquier fase acuosa trasladada a la corriente 15 del decantador F se separa en la columna H y se retira el sobreflujo en el conducto 18. Esta corriente se recicla de nuevo a la columna E y, generalmente, se añade al reactor con la corriente acuosa 14 desde el decantador F. Un condensador 19 puede proporcionar reflujo de la columna.
- 50 Cuando la columna de la separación del alcanol también se usa para separar corrientes que contienen agua y metanol de un procedimiento de destilación de butanodiol, el butanol se concentra en la fase orgánica en la corriente 15 del decantador F, y puede purgarse de la columna de separación de succinato de dialquilo en forma de un drenaje líquido en el conducto 20.

En la figura 3 se ilustra un procedimiento modificado. Este es particularmente adecuado cuando se utiliza la columna de separación del alcohol para separar corrientes que contienen agua y metanol a partir de un procedimiento de destilación de butanodiol. Aunque la disposición descrita anteriormente en la cual se retira el butanol como un drenaje lateral en el conducto 20 ofrece varias ventajas, parte del succinato de dialquilo se perderá en este drenaje. El procedimiento modificado, como se ilustra en la figura 3, aborda esta cuestión.

En esta disposición, se omite el drenaje lateral 20 y se permite el paso de mayor cantidad de elementos orgánicos en el conducto 18 al decantador 1, donde se separan las fases acuosa y orgánica parcialmente inmiscibles. Se hace volver la fase acuosa a la columna de separación de alcohol en el conducto 21. La fase orgánica se pasa en el conducto 22 a una columna de separación J de succinato de dialquilo/butanol. El butanol se retira como sobreflujo en el conducto 23. Un condensador 24 puede proporcionar el reflujo de la columna. En general, se proporciona un recalentador 25 de la columna. El succinato de dialquilo se retira de la columna J en el conducto 26.

Otra alternativa para la disposición de la figura 2 se ilustra en la figura 4. En esta disposición, una porción del producto se retira de la columna de la zona C de destilación de la reacción como un drenaje lateral en el conducto 27. Todo el butanol presente se puede retirar como drenaje lateral en el conducto 28 de la columna de separación del alcohol.

Una representación esquemática de una columna de la zona C de destilación de la reacción adecuada para su uso en este procedimiento alternativo se ilustra en la figura 6.

En la figura 7 se ilustra otra disposición alternativa. Esto se ha ilustrado como una modificación del procedimiento ilustrado en la figura 1. Sin embargo, se entenderá que esta modificación puede aplicarse a cualquier forma de realización de la presente invención.

Una purga 30 se retira de la muestra de la columna de la zona C de destilación de la reacción y pasa a un reactor de purga K. En general, la purga comprende ácido succínico y succinato de monometilo. Este reactor de purga generalmente es un reactor de tipo de flujo de pistón. Se añade metanol al reactor de purga K en el conducto 31. El producto del reactor de purga K, que contiene los componentes no reaccionados de la purga y del succinato de dimetilo deseado, se hacen volver a el conducto 32 hacia la columna de la zona C de destilación de la reacción.

Ahora se describirá la presente invención con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplo de referencia 1

Una autoclave de 1 litro se cargó con ácido bio-succínico Myriant (500 g; 4,2 moles) y metanol (149 g; 4,7 moles, 1,1 equivalente). El recipiente se selló, se presurizó a 40 bares (g) (4 MPa) bajo nitrógeno y se calentó a 200 °C, punto en el cual la mezcla de reacción se agitó a 300 rpm. Después de 3 horas, el recipiente se enfrió y el producto se descargó como una lechada de color marrón claro. Este procedimiento se repitió hasta que se había preparado suficiente succinato de monometilo para realizar más pruebas de esterificación.

Se repitieron las pruebas para obtener muestras discretas del succinato de monometilo derivado de las muestras de ácido bio-succínico Myriant en bruto y puro.

Un recipiente de reacción de 500 ml se cargó con 300 g de succinato de bio-monometilo en bruto y 30 g de resina DPT-2 (disponible en Johnson Matthey Davy Technologies Limited). El recipiente se calentó para dar una temperatura aproximada de 115 °C, con la brida caliente a una temperatura de 120 °C para reducir el reflujo interno. Luego se introdujo metanol directamente en el licor a 3 equivalentes molares por hora. El vapor resultante se eliminó y se condensó. Se tomaron muestras del licor con indicación del tiempo y se analizaron por titulación contra hidróxido de potasio de 0,1 M usando fenolftaleína como indicador y acetona como el solvente. Se continuó con la reacción hasta que la concentración de succinato de monometilo fue de <0.5 % en peso.

El experimento se repitió para proporcionar 4 ejecuciones, cuyos resultados pueden verse en la figura 8. Los resultados de las pruebas sugieren que hubo desactivación de la resina con el succinato Myriant en bruto.

El análisis de la resina desactivada por XRF indicó la presencia de cantidades relativamente grandes de Fe, sin embargo, esto no se observó en el succinato de bio-monometilo en bruto.

Ejemplo de referencia 2

Se repitió el experimento descrito anteriormente usando succinato de biomonometilo derivado de ácido bio-succínico Myriant puro. Se realizaron cinco ejecuciones repetidas usando la misma carga de resina de intercambio iónico, cuyos resultados pueden verse en la figura 9. Los resultados indican que existe poca desactivación de la resina con el material más puro.

Ejemplo de referencia 3

5 Para confirmar la eficacia de los experimentos en las muestras de ácido bio-succínico Myriant se repitió el procedimiento descrito anteriormente, para una alimentación de mono-éster derivada del anhídrido maleico. En un matraz de fondo redondo y 3 cuellos se agregó anhídrido maleico (2 kg; 20,4 moles). El recipiente se calentó a 60 °C con agitación, momento en el cual se agregó por goteo el metanol (784 g; 3 moles equivalentes), manteniendo una exoterma de menos de 10 °C. Una vez que se completó de agregar el metanol, el recipiente se enfrió con agua corriente y se descargó.

Se realizaron cuatro pruebas de esterificación repetidas utilizando el maleato de monometilo sintetizado anteriormente de acuerdo con el procedimiento que ya se describió utilizando la misma muestra de resina. No hubo evidencia de desactivación, tal como se ilustra en la figura 10.

10 **Ejemplo 1**

Este ejemplo muestra la esterificación del ácido succínico con metanol a temperaturas de 190-210 °C en autoclaves por lotes.

15 Se realizaron estudios sobre la conversión de ácido succínico utilizando autoclaves de 6 x 100 cm³ Hastelloy™, cada una de las cuales contenía un seguidor magnético en forma de cruz. El calentamiento fue proporcionado por un calentador de bloque metálico que se montó cerca de cada autoclave. El calentamiento se controló mediante un controlador de temperatura adecuado y cada autoclave se agitó magnéticamente de manera individual. El bloque se precalentó a la temperatura de reacción deseada antes de agregar a las autoclaves.

20 Cada autoclave se cargó de forma individual con la composición iniciadora deseada de ácido succínico y metanol (hasta 30 g) y la suspensión resultante se selló y se presurizó con 150 psig (1.03 MPa) de nitrógeno a temperatura ambiente, para minimizar las pérdidas de vapor del componente durante la reacción. Las autoclaves se sometieron a pruebas para detectar fugas durante 45 minutos, y las seis se colocaron juntas en el bloque precalentado. Una primera ejecución había determinado que una presión máxima de la autoclave (alrededor de 390 psig (2,69 MPa) a 190 °C) se obtuvo después de 25 minutos en el bloque calentado (30 minutos a 210 °C) y, por lo tanto, estos tiempos fueron utilizados como el tiempo inicial "T = 0" para el muestreo.

25 Las autoclaves se retiraron luego del bloque cuando alcanzaron sus tiempos de muestra deseados e inmediatamente se sumergieron en agua con hielo durante 15 minutos con el fin de extinguir la reacción. Los balances de masa se calcularon a partir de la comparación de las masas de la autoclave después de la reacción (descargadas) con la de la autoclave vacía. Todas las muestras se analizaron para determinar el agua (titulación coulombimétrica de Karl Fischer) y por cromatografía de gases (tratados con Regisil, columna de 50 m DB-1, método HY 381). Las composiciones molares iniciadoras de ácido succínico respecto a metanol de 1:2 y 1:4 se emplearon a las temperaturas de reacción de 190 °C a 210 °C, por encima del punto de fusión del ácido succínico. Los datos se recogieron en intervalos de 10 ó 15 minutos, a partir de T = 0, lo cual proporcionó los datos para 50 o 75 minutos por ejecución. En general, los balances de masa fueron buenos (>98 %), lo cual probablemente obedezca a la buena retención de componentes volátiles con el método de muestreo en frío empleado. Sin embargo, los niveles de metanol por GC todavía son considerados poco confiables debido a la rápida exoterma presente al realizarse el tratamiento con Regisil de las muestras. Esto probablemente sea debido a los altos niveles de agua presente en estas muestras, que típicamente se presentan en exceso de 10 % en peso.

40 Los datos obtenidos, que se presentan en las tablas 1 a 4 muestran las tendencias en los componentes tal como se esperaba, con una mayor conversión en succinato de dimetilo a una temperatura más elevada y una mayor relación entre metanol y ácido succínico.

Tabla 1

Resultados de la esterificación del ácido succínico en una relación 1:4 con metanol a 190°C en autoclaves por lotes (6 x)

Ejecución 1	Descripción del experimento	1: 4, Metanol: Ácido succínico -190 °C; autoclaves 6 x 100 mi						
Carga de la autoclave (por autoclave)								
Componente	Masa / g	RMM / g mol ⁻¹			Moles		Fracción molar	
Metanol	15,2	32			0,475		80,0 %	
Ácido succínico	14,0	118			0,119		20,0%	
Total	29,2				0,593			
Número de autoclave	N/A	1	2	3	4	5	6	
Tiempo / minutos	Inicial	0	15	30	48	60	75	
Masa descargada / g		29,1	29,0	28,9	29,2	29,2	29,2	
Componentes								
Metanol / GC -% en peso		52,033	33,304	30,328	30,221	29,618	29,014	27,828

ES 2 690 048 T3

Succinato de dimetilo / GC - % en peso	0,000	19,053	30,190	34,492	42,416	37,548	37,279
Succinato de monometilo / GC -% en peso	0,000	28,830	22,852	21,035	19,242	18,684	18,480
Acido succínico / GC -% en Reso	47,967	11,093	4,591	3,153	2,533	2,332	2,281
Agua / KFT -% en peso	0,000	7,172	9,792	10,344	13,245	11,682	13,407
Suma de elementos conocidos (%)	100,0	99,5	97,8	99,2	107,1	99,3	99,3
Metanol / mol	1,626	1,041	0,948	0,944	0,926	0,907	0,870
Succinato de dimetilo / mol	0,000	0,130	0,207	0,236	0,291	0,257	0,255
Succinato de monometilo / mol	0,000	0,218	0,173	0,159	0,146	0,142	0,140
Ácido succínico / mol	0,407	0,094	0,039	0,027	0,021	0,020	0,019
Agua / mol	0,000	0,398	0,544	0,575	0,736	0,649	0,745
MOL Total	203,3	188,2	191,1	194,1	211,9	197,4	202,9
Metanol / fracción molar	0,800	0,553	0,496	0,486	0,437	0,459	0,429
Succinato de dimetilo / fracción molar	0,000	0,069	0,108	0,122	0,137	0,130	0,126
MMS / fracción molar	0,000	0,116	0,091	0,082	0,069	0,072	0,069
SAC / fracción molar	0,200	0,050	0,020	0,014	0,010	0,010	0,010
Agua / fracción molar	0,000	0,212	0,285	0,296	0,347	0,329	0,367
Balance de masa (%)	99,7	99,7	99,4	99,0	100,0	100,0	100,0
Balance de metanol (%)	100,0	101,0	100,4	101,5	97,5	98,9	93,7
Conversión a succinato de dimetilo (base de C ₄) (%)	0,0	29,5	49,4	55,9	63,5	61,5	61,6

Tabla 2

Resultados de la esterificación del ácido succínico en una relación 1:2 con metanol a 190°C en autoclaves por lotes (6 x)							
Ejecución	Descripción del experimento	1 : 2, Metanol : Ácido succínico - 190 °C; autoclaves 6 x 100 mi					
Carga de la autoclave (por Autoclave)							
Componente	Masa / g	RMM / g mol ⁻¹			Moles	Fracción molar	
Metanol	7,6	32			0,238	66,7%	
Ácido succínico	14,0	118			0,119	33,3 %	
Total	21,6	9			0,356		
Número de autoclave	N/A	1	2	3	4	5	6
Tiempo / minutos	Inicial	0	15	30	48	60	75
Masa descargada / g	N/A	21,2	21,4	21,3	21,4	21,4	21,5
Componentes							
Metanol / GC -% en peso	35,185	12,062	11,235	9,940	9,704	9,468	9,165
Succinato de dimetilo / GC - % en peso	0,000	27,351	32,232	35,455	35,820	36,613	36,517
Succinato de monometilo / GC -% en peso	0,000	36,783	33,649	32,319	32,464	31,168	31,76 7
Acido succínico / GC -% en peso	64,815	12,571	9,831	8,585	8,181	7,766	8,115
Agua / KFT -% en peso	0,000	10,000	12,317	13,066	13,298	13,419	13,38 8
Suma de elementos conocidos (%)	100,0	98,8	99,3	99,4	99,5	98,4	99,0
Metanol / mol	1,100	0,377	0,351	0,311	0,303	0,296	0,286
Succinato de dimetilo / mol	0,000	0,187	0,221	0,243	0,245	0,251	0,250
Succinato de monometilo / mol	0,000	0,279	0,255	0,245	0,246	0,236	0,241
Ácido succínico / mol	0,549	0,107	0,083	0,073	0,069	0,066	0,069
Agua / mol	0,000	0,556	0,684	0,726	0,739	0,746	0,744
MOL Total	164,9	150,5	159,4	159,7	160,3	159,4	159,0
Metanol / fracción molar	0,667	0,250	0,220	0,195	0,189	0,186	0,180
Succinato de dimetilo / fracción molar	0,000	0,124	0,138	0,152	0,153	0,157	0,157

ES 2 690 048 T3

Succinato de monometilo / fracción molar	0,000	0,185	0,160	0,153	0,153	0,148	0,151
Acido succínico / fracción molar	0,333	0,071	0,052	0,046	0,043	0,041	0,043
Agua / fracción molar	0,000	0,369	0,429	0,455	0,461	0,468	0,468
Balance de masa (%)	N/D	98,1	99,1	98,6	99,1	99,1	99,5
Balance de metanol (%)	100,0	102,7	98,5	97,8	97,3	97,2	96,9
Conversión a DMS (base de C ₄) (%)	0,0	32,7	39,5	43,3	43,8	45,4	44,7

Tabla 3

Resultados de la esterificación del ácido succínico en una relación 1:4 con metanol a 210°C en autoclaves por lotes (6 x)							
Ejecución 3	Descripción del experimento	1 : 4, Metanol: Ácido succínico a 210°C; autoclaves 6 x 100 ml					
Carga de autoclave (por autoclave)							
Componente	Masa / g	RMM g mol ⁻¹			Moles	Fracción molar	
Metanol	15,2	32			0,475	80,0%	
Ácido succínico	14,0	118			0,119	20,0%	
TOTAL	29,2	9			0,594		
Número de autoclave	N/A	1	2	3	4	5	6
Tiempo / min	Inicial	0	15	30	48	60	75
Masa descargada/ g	N/A	21,2	21,4	21,3	21,4	21,4	21,5
Componentes							
Metanol / GC, % en peso	52,055	26,547	28,503	27,002	27,633	28,177	27,437
Succinato de dimetilo/GC % en peso	0,000	30,617	34,013	37,628	38,581	38,136	40,186
Succinato de monometilo / GC % en peso	0,000	26,719	22,433	20,103	16,900	16,032	16,749
Ácido succínico / GC, % en peso	47,945	5,454	3,458	2,695	1,981	1,883	1,888
Agua / KFT, % en peso	0,000	10,222	10,809	11,561	11,785	12,221	12,657
Suma de componentes conocidos (%)	100,0	99,6	99,2	99,0	96,9	96,4	98,9
Metanol / mol (%)	162,7	83,0	89,1	84,4	86,4	88,1	85,7
Succinato de dimetilo / mol (%)	0,0	21,0	23,3	25,8	26,4	26,1	27,5
Succinato de monometilo / mol (%)	0,0	20,2	17,0	15,2	12,8	12,1	12,7
Ácido succínico / mol (%)	40,6	4,6	2,9	2,3	1,7	1,6	1,6
Agua / mol (%)	0,0	56,8	60,1	64,2	65,5	67,9	70,3
MOL Total	203,3	185,6	192,3	191,9	192,7	195,8	197,9
Metanol / fracción molar	0,800	0,447	0,463	0,440	0,448	0,450	0,433
Succinato de dimetilo / fracción molar	0,000	0,113	0,121	0,134	0,137	0,133	0,139
Succinato de monometilo / fracción molar	0,000	0,109	0,088	0,079	0,066	0,062	0,064
Ácido succínico / fracción molar	0,200	0,025	0,015	0,012	0,009	0,008	0,008
Agua / fracción molar	0,000	0,306	0,312	0,335	0,340	0,347	0,355
Balance de masa (%)	N/A	72,6	73,3	72,9	73,3	73,3	73,6
Balance de metanol	100,0	97,7	99,2	98,4	98,6	97,3	96,9

ES 2 690 048 T3

Resultados de la esterificación del ácido succínico en una relación 1:4 con metanol a 210°C en autoclaves por lotes (6 x)							
Conversión en succinato de dimetilo (base de C ₄) (%)	0,0	45,8	53,9	59,5	64,6	65,5	65,8

Tabla 4

Resultados de la esterificación del ácido succínico en una relación 1:2 con metanol a 210°C en autoclaves por lotes (6 x)							
Ejecución 4	Descripción del experimento	1: 2 Metanol: Ácido succínico a 210 °C autoclaves 6 x 100 ml					
Carga de la autoclave (por autoclave).							
Componente	Masa / g	RMM / g mol ⁻¹			Moles		Fracción molar
Metanol	7,6	32			0,238		66,7%
Ácido succínico	14,0	118			0,119		33,3 %
TOTAL	21,6	g			0,356		
Número de autoclave	N/A	1	2	3	4	5	6
Tiempo -minutos	Inicial	0	15	30	48	60	75
Masa descargada / g	N/A	21,3	21,4	21,4	21,3	21,6	21,4
Componentes							
Metanol / GC % en peso	35,185	11,974	10,015	9,914	10,467	9,261	9,531
Succinato de dimetilo / GC -% en peso	0,000	34,477	35,544	36,478	36,246	36,944	36,11 6
Succinato de monometilo / GC -% en peso	0,000	32,082	32,488	31,692	30,645	31,474	31,24 2
Acido succínico / GC, % en peso	64,815	8,305	8,491	8,291	7,958	8,002	7,745
Agua / KFT - % en peso	0,000	11,989	12,521	12,915	13,787	13,919	14,11 1
Suma de elementos conocidos (%)	100,0	98,8	99,1	99,3	99,1	99,6	98,7
Metanol / mol (%)	110,0	37,4	31,3	31,0	32,7	28,9	29,8
Succinato de dimetilo / mol (%)	0,0	23,6	24,3	25,0	24,8	25,3	24,7
Succinato de monometilo / mol (%)	0,0	24,3	24,6	24,0	23,2	23,8	23,7
Ácido succínico / mol (%)	54,9	7,0	7,2	7,0	6,7	6,8	6,6
Agua / mol	0,0	66,6	69,6	71,8	76,6	77,3	78,4
MOL Total	164,9	159,0	157,0	158,8	164,1	162,2	163,1
Metanol / fracción molar	0,667	0,235	0,199	0,195	0,199	0,178	0,183
Succinato de dimetilo / fracción molar	0,000	0,149	0,155	0,157	0,151	0,156	0,152
Succinato de monometilo / fracción molar	0,000	0,153	0,157	0,151	0,141	0,147	0,145
Acido succínico / fracción molar	0,333	0,044	0,046	0,044	0,041	0,042	0,040
Agua / fracción molar	0,000	0,419	0,443	0,452	0,467	0,477	0,481
Balance de masa (%)	N/A	98,6	99,1	99,1	98,6	100,0	99,1
Balance de metanol (%)	100,0	102,8	99,9	99,1	96,5	95,6	94,6
Conversión a succinato de dimetilo (base de C ₄) (%)	0,0	43,0	43,4	44,6	45,3	45,2	45,0

Los resultados se ilustran en la Figura 11,

5 Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la esterificación de succinato de monometilo con metanol al diéster con la conversión de casi el 90 % a una temperatura de 190 °C.

10 El succinato de monometilo de estas pruebas se sintetizó internamente a partir del anhídrido succínico que se comercializa en el mercado y se utilizó en su forma cruda. En una autoclave de acero inoxidable de 1 dm³ equipada con un punto de muestra de fondos se cargó succinato de monometilo y se llevó hasta 200 psig (1,38 MPa) con nitrógeno para minimizar las presiones de vapor del componente. Luego, el reactor se calentó a la temperatura de

reacción deseada de 190° C y se bombeó metanol a la autoclave mediante una bomba de HPLC a una velocidad deseada, lo cual se denominó tiempo cero ("T = 0"). El sobreflujo se extrajo mediante un conducto calentado delineado eléctricamente para evitar la condensación y el reflujo de la mezcla de producto. Después, esto se condensó y se recogió a través de un sifón enfriado con agua, tal como se detalla esquemáticamente en la figura 12,

5 En esta disposición, el nitrógeno y el metanol se alimentan a un reactor agitado 3 en los conductos 1 y 2, respectivamente, donde se forma succinato de monometilo. Se retira la corriente de producto en el conducto 4 donde esta es delineada y calentada, la corriente se enfría en el condensador 5, de modo tal que se retira la energía. A continuación, se agrega al sifón enfriado con agua 6, Un flujo de gas pequeño a través del sistema se controló en una combinación de válvula de aguja/de medición y borboteador 7 después del sifón 6, aunque manteniendo la presión del reactor en 200 psig (1,38 MPa). La corriente se puede enfriar contra el agua en el condensador 8, Las muestras de la propia autoclave y del sobreflujo recogido se tomaron a intervalos de tiempo periódicos y, posteriormente, se analizaron para determinar el agua (titulación coulombimétrica de Karl Fischer) y por GC. Se analizaron las muestras de la autoclave después del tratamiento con Regisil en una columna 50 m DB-1, y el sobreflujo se analizó directamente para determinar el metanol y el éter de dimetilo en una columna de 60 m DB-1, Se observó que las masas de todas las muestras y el contenido del reactor permitían el cálculo de los balances de masa.

20 Se eligió una temperatura de reacción de 190 °C y una velocidad de alimentación de 2 moles de metanol por mol de succinato de monometilo por hora; se cargaron 3 moles de succinato de monometilo en la autoclave lo cual requirió un caudal de metanol de 4,05 mL min⁻¹ para la ejecución. Se realizó una segunda ejecución con el doble de este caudal. Cuando el sistema estaba a temperatura, el flujo de metanol comenzó durante 120 minutos, con muestreo periódico durante toda la ejecución. La composición de la alimentación y las condiciones para cada prueba, las ejecuciones 1 y 2 se consignan en las tablas 5 y 8 respectivamente, mientras que los resultados se presentan en las tablas 6, 7, 9 y 10,

Tabla 5

Composición de la alimentación y condiciones de prueba para la ejecución 1 a 2 moles de metanol por hora por mol de ácido succínico				
ID de experimento	Ejecución 1			
Descripción de experimento	2 moles de metanol h ⁻¹ por mol de ácido succínico cargado a 19°C			
Carga de autoclave (Parr de 1L)				
Componente	Masa, g	RMM / g mol ⁻¹	Mol	Fracción molar
Succinato de monometilo (Crude)	396,0	132	3,0	1,00
Rendimiento teórico (de succinato de dimetilo)	438,0			
Análisis de succinato de monometilo crudo				
Metanol	0,9	32	0,027	0,01
Succinato de dimetilo	62,5	146	0,428	0,14
Succinato de monometilo	284,3	132	2,154	0,70
Ácido succínico	47,4	118	0,402	0,13
Agua	0,9	18	0,048	0,02
Total	396,0		3,060	
Flujo de metanol				
Objetivo, molar	2,0	mol h ⁻¹ mol ⁻¹ (Succinato de monometilo)	6,0	mol metanol h ⁻¹
Flujo	192,0	g h ⁻¹		
Densidad (metanol)	0,79	g ml ⁻¹		
Velocidad de flujo objetivo	4,05	ml min ⁻¹		

25

Tabla 6

Resultados de la ejecución 1							
ID de experimento	Ejecución 1						
Tiempo, min	0	11	22	32	42	52	61
Masa descargada (autoclave), g	14,5	8,3	10,4	8,2	9,8	13,6	13,0
Caudal de metanol / ml min ⁻¹	4,05	4,05	4,10	4,05	4,05	4,05	4,05

ES 2 690 048 T3

Resultados de la ejecución 1							
Temperatura de reacción, °C	190	188	188	188	187	188	187
Presión de sistema, (MPa) psig	(1,17) 169	(109) 158	(1,34) 165	(1,34) 165	(1,13) 164	(1,12) 163	(1,15) 167
Componentes de autoclave							
Metanol / GC, % en peso	1,097	3,341	6,881	11,123	12,683	12,315	11,946
Succinato de dimetilo/GC % en peso	29,214	33,185	41,273	46,738	50,692	54,770	58,932
Succinato de monometilo / GC % en peso	48,730	44,418	37,632	31,405	27,408	22,714	22,849
Ácido succínico / GC, % en peso	18,440	15,476	9,613	5,918	4,152	2,745	2,416
Agua / KFT, % en peso	1,950	2,789	4,081	4,386	4,518	3,773	3,205
Suma de componentes conocidos, %	99,4	99,2	99,5	99,6	99,5	96,3	99,3
Conversión en succinato de dimetilo (base de C ₄), %	27,6	32,7	43,5	52,6	58,8	65,8	67,6
Sobreflujo recogido, g	0,0	0,0	0,1	13,4	30,8	40,8	27,4
Análisis de sobreflujo							
Metanol / GC, % en peso				80,939	79,238	86,252	88,699
Succinato de dimetilo / GC, % en peso				2,613	4,100		
Succinato de monometilo / GC, % en peso				0,361	0,332		
Ácido succínico / GC, % en peso				0,131	0,113		
Agua / KFT, % en peso				12,021	13,303	13,708	11,301
Metanol / GC, % en peso							

Tabla 7

Resultados de la ejecución 1 (continuación)							
ID de experimento	Ejecución 1 (continuación)						
Tiempo, min	72	81	91	101	111	121	Final
Masa Descargada (autoclave), g	16,8	11,4	13,7	15,7	16,5	12,9	731,5
Caudal de metanol, ml min ⁻¹	4,10	4,05	4,05	4,05	4,05	4,05	
Temperatura de reacción, °C	188	189	188	188	188	190	
Presión de sistema, (MPa) psig	(1,14) 165	(1,15) 167	(1,14) 166	(1,15) 167	(1,14) 166	(1,11) 161	
Componentes de autoclave							
Metanol / GC, % en peso	11,349	13,560	12,833	12,814	12,651	13,512	13,560
Succinato de dimetilo / GC, % en peso	63,176	64,074	66,316	69,566	71,106	72,303	64,074
Succinato de monometilo / GC % en peso	20,537	18,388	17,281	15,056	13,945	12,136	18,388
Ácido succínico / GC, % en peso	1,879	1,506	1,275	0,957	0,759	0,535	1,506
Agua / KFT, % en peso	2,511	1,941	1,550	1,073	0,920	0,822	1,941
Suma de componentes conocidos, %	99,5	99,5	99,3	99,5	99,4	99,3	99,5
Conversión en succinato de dimetilo (base de C ₄), %	71,6	74,3	76,2	79,6	81,3	83,7	88,2
Sobreflujo recogido, g	40,4	30,2	35,2	35,5	37,9	36,8	292,8
Análisis de sobreflujo		3,4	3,5	3,6	3,8	3,7	
Metanol / GC, % en peso	88,838	90,803	92,240	94,859	95,399	96,787	97,165

ES 2 690 048 T3

Resultados de la ejecución 1 (continuación)							
Succinato de dimetilo / GC, % en peso							
Succinato de monometilol / GC % en peso							
Ácido succínico / GC, % en peso							
Agua / KFT, % en peso	11,162	9,197	7,760	5,141	4,601	3,213	2,835
Metanol / GC, % en peso							

Tabla 8

Composición de la alimentación y condiciones de prueba para la ejecución 2 a 4 moles de metanol por hora por mol de ácido succínico				
ID de experimento	Ejecución 2			
Descripción de experimento	4 moles de metanol h ⁻¹ por mol de ácido succínico cargado a 190°C			
Carga de autoclave (Parr de 1 L)				
Componente	Masa / g	RMM / g mol ⁻¹	Moles	Fracción molar
Succinato de monometilo (crudo)	396,0	132	3,0	1,00
Rendimiento teórico (de DMS)	438,0			
Análisis de succinato de monometilo crudo				
Metanol	0,9	32	0,027	0,01
Succinato de dimetilo	62,5	146	0,428	0,14
Succinato de monometilo	284,3	132	2,154	0,70
Ácido succínico	47,4	118	0,402	0,13
Agua	0,9	18	0,048	0,02
Total	396,0		3,060	
Flujo de metanol				
Objetivo (molar)	4,0	mol h ⁻¹ mol ⁻¹ (MMS)	12,0	mol de MeOH h ⁻¹
Flujo	384,0	g h ⁻¹		
Densidad (Metanol)	0,79	g ml ⁻¹		
Caudal objetivo	8,10	mL min ⁻¹		

Tabla 9

Resultados de la ejecución 2

5

ID del experimento	Ejecución 2					
Tiempo, min	0	16	25	35	46	59
Masa descargada (autoclave), g	14,5	9,7	5,7	10,0	5,6	7,0
Caudal de metanol ml min ⁻¹	8,10	8,10	8,10	8,10	8,10	8,10
Temperatura de reacción, °C	188	184	182	186	187	187
Presión de sistema, (MPa) psig		(1,16) 168	(1,17) 170	(1,13) 164	(1,13) 164	(1,12) 163
Componentes de autoclave						
Metanol /GC, % en peso	1,097	12,053	12,823	11,526	12,693	12,709
Succinato de dimetilo / GC, % en peso	29,214	42,354	44,027	49,981	53,980	59,055
Succinato de monometilo / GC, % en peso	48,730	34,006	32,199	27,850	25,688	22,081
Ácido succínico / GC, % en peso	18,440	6,156	5,372	3,860	2,948	2,209
Agua / KFT, % en peso	1,950	3,994	4,187	3,524	2,987	2,127
Suma de componentes conocidos (%)	99,4	98,6	98,6	96,7	98,3	98,2

ES 2 690 048 T3

Conversión en succinato de dimetilo (base de C ₄) %	27,6	48,4	51,0	58,4	62,7	68,5
Sobreflujo recogido, g	0,0	11,1	32,1	86,4	77,4	89,5
Sobreflujo, análisis						
Metanol / GC, % en peso		77,745	86,517	89,292	91,903	92,810
Succinato de dimetilo / GC, % en peso		5,611	5,611	6,500	8,500	10,882
Succinato de monometilo / GC, % en peso		0,431	0,431	0,431	0,431	0,478
Ácido succínico / GC, % en peso			0,104			0,114
Agua / KFT, % en peso		22,255	13,483	10,708	8,097	7,190
Suma de componentes conocidos	0,0	106,0	106,1	106,9	108,9	111,5

Resultados de la ejecución 2 (continuación)				
ID del experimento	Ejecución 2 (continuación)			
Tiempo, min	73	90	105	Final
Masa descargada (autoclave), g	11,3	9,0	6,0	316,3
Caudal de metanol ml min ⁻¹	8,10	8,10	8,10	
Temperatura de reacción, °C	187	187	187	
Presión de sistema, (MPa) psig	(1,10) 160	(1,06) 154	(1,12) 162	
Componentes de autoclave				
Metanol /GC, % en peso	13,647	12,668	14,231	13,412
Succinato de dimetilo / GC, % en peso	64,972	68,887	70,613	75,011
Succinato de monometilo / GC, % en peso	17,891	14,889	12,290	9,788
Ácido succínico / GC, % en peso	1,234	0,836	0,577	0,322
Agua / KFT, % en peso	1,265	0,795	0,537	0,529
Suma de componentes conocidos (%)	99,0	98,1	98,2	99,1
Conversión en succinato de dimetilo (base de C ₄) %	75,3	79,7	83,2	87,0
Sobreflujo recogido, g	103,9	126,8	103,8	19,6
Sobreflujo, análisis				
Metanol / GC, % en peso	95,608	97,724	98,185	90,656
Succinato de dimetilo / GC, % en peso	11,500	12,399	13,399	16,000
Succinato de monometilo / GC, % en peso	0,478	0,471	0,471	0,471
Ácido succínico / GC, % en peso		0,142		
Agua / KFT, % en peso	4,392	2,276	1,815	9,344
Suma de componentes conocidos	112,0	113,0	113,9	116,5

Ejemplo 3

5 Este ejemplo demuestra la conversión semicontinua de succinato de monometilo y ácido succínico en succinato de di-metilo con un producto de baja acidez tomado del sobreflujo.

Para preparar la alimentación para la prueba se cargó una autoclave con 3000 g de ácido bio-succínico y 2440 g de metanol, y se calentó a 120°C en atmósfera inerte. Una vez el recipiente estaba a temperatura, se presurizó a 8-9

ES 2 690 048 T3

bares (g) (800 – 900 kPa) y el contenido se retuvo durante 30 minutos antes de la descarga. Con esto se trató de evitar la sobre conversión a succinato de dimetilo. Se encontró que la composición resultante era (% en peso):

	Metanol	– 29,2 %
	Succinato de monometilo	– 44,88 %
5	Agua	– 1,87 %
	Succinato de dimetilo	– 17,83 %
	Ácido succínico	– 5,43 %

10 La destilación se realizó usando una columna de vidrio con un diámetro de 2,54 cm (1") que contenía nueve piezas de empaquetamiento estructurado Sulzer tipo EX que funcionaba en modo continuo. Se utilizó un condensador Liebig en la parte superior de la columna para enfriar/condensar el sobreflujo. También se aplicó una cinta de calefacción a las paredes de la columna, permitiendo luego mantenerse a la temperatura para ayudar al sobreflujo de succinato de dimetilo a arrastrarse y para evitar que quede atrapado en el reactor o en la columna.

15 El recalentador era un matraz aislado, de fondo redondo, de 2 litros, calentado usando un sistema termostatzado, que también proporcionaría el volumen de reacción. La temperatura del sistema termostatzado fue controlada usando un módulo de fuego de explosión Watlow con una termocupla de tipo k adherida a la parte externa del recipiente. Otra termocupla del tipo k se ubicó dentro del recalentador para determinar la temperatura de procedimiento real.

20 La temperatura de la columna se controló a 210°C. El matraz se cargó con 870 g de la alimentación indicada previamente y se calentó a 230 °C. Una vez que estuvo a temperatura, la alimentación se introdujo a través de una bomba constamétrica y se tomaron muestras cada hora para tratar de mantener un equilibrio de masa del 100 % al variar la velocidad de la alimentación (la velocidad se mantuvo entre 0,8 – 1,2 mLs/min).

25 El análisis de la composición química del matraz se llevó a cabo mediante cromatografía de gases (GC), con el empleo de N,O-bis trimetilsililacetamida (Regisil) para permitir que se lograra la resolución de especies ácidas. Se determinó el nivel de metanol, succinato de dimetilo, succinato de monometilo y ácido succínico (columna Sil8 de 50 m x 0,32 mm). Las muestras del matraz también se analizaron para determinar el contenido de ácido por medio de una titulación de base con KOH de 0,1 N, utilizando solución indicadora de fenolftaleína metanólica. El análisis de agua se realizó sobre HP08, que estaba equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

30 Se analizó el sobreflujo para determinar el agua (HP08) y succinato de dimetilo/metanol AS08 (columna DB-FFAP de 30 mx 0,32 mm). Las muestras del sobreflujo también se analizaron para determinar el contenido de ácido por medio de una titulación de base con KOH de 0,1 N, utilizando solución indicadora de fenolftaleína metanólica.

35 La separación de succinato de dimetilo de las especies ácidas con punto de ebullición más alto de succinato de monometilo y ácido succínico fue exitosa. Los niveles de ácido en todo momento se mantuvieron bajos (< 0,2 % en peso como succinato de monometilo) en el sobreflujo, con una concentración de succinato de dimetilo del >60 % en peso, observada de la manera que se muestra en las tablas 11 y 12.

Tabla 11

Resultados del ejemplo 3											
Horas en línea		0,00	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,75	3,75	6,25
Temperaturas											
Parte exterior	°C	280	280,3	280,2	279,8	281,3	280,7	280,2	280,3	280	279,8
Recipiente	°C	232,2	231,1	230,6	231,7	232,4	233,7	231,9	228,2	231,2	237,6
Calentador de columna	°C	215	214,2	212,8	212,7	212,6	212,3	212,6	212,4	212,8	209,9
Sobreflujo	°C	115	170	173	153	151	167	163	170	170	144
Velocidades											
Alimentación configurada	ml/min	0,50	0,50	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,7
Alimentación real	ml/min	0,50	0,52	0,75	0,74	0,74	0,74	0,74	0,75	0,75	0,689
Peso de muestra de sobreflujo	g		18,55	23,18	8,41	4,91	18,04	14,57	34,78	43,66	25,464
Análisis de sobreflujo											

ES 2 690 048 T3

Resultados del ejemplo 3											
Metanol	% en peso		11,89		68,22	26,10	26,10	21,38	27,46	33,54	35,12
Succinato de dimetilo	% en peso		78,77		28,24	69,02	69,02	75,23	68,39	61,12	55,68
Agua	% en peso		8,83	8,83	3,54	4,87	4,87	3,39	4,15	5,34	7,12
Ácido	% en peso		0,17	0,17	0,16	0,12	0,12	0,12	0,19	0,13	0,12
Análisis de recipiente											
Metanol	% en peso		0,00					0,10		0,00	
Succinato de dimetilo	% en peso		37,72					28,24		31,29	
Succinato de monometilo	% en peso		41,83					45,27		51,75	
Ácido succínico	% en peso		4,62					5,90		7,38	
Agua	% en peso		0,00					0,00		0,00	
Otros	% en peso		15,83					20,48		9,58	

Tabla 12

Resultados del ejemplo 3 (continuación)											
Horas en línea		7,10	7,35	7,76	8,76	9,40	9,93	10,85	11,43	11,85	
Temperaturas											
Parte exterior	°C	279,9	279,8	280,5	279,6	263,8	274,5	280	279,6	280	
Recipiente	°C	232,5	233,6	234,1	239,2	230,4	243,1	235,8	236	236	
Calentador de columna	°C	212,2	212,4	212,2	233,9	233	216	206,6	205,1	214,4	
Sobreflujo	°C	65	90	175	162	142	66	154	177	160	
Velocidades											
Alimentación configurada	ml/min	0,7	0,7	0,7	0,7	1	1	0,7	0,7	0,7	
Alimentación real	ml/min	0,7637	0,7637	0,7659	0,75	1,264	1,284	0,793	0,793	0,7	
Peso de muestra de sobreflujo	g	9,8116	10,636	41,28	103,5	36,675	17,9995	17,3475	42,03	12,33	
Análisis de sobreflujo											
Metanol	% en peso	84,97	90,14	22,75	10,97	19,77	41,07	31,93	20,97	21,98	
Succinato de dimetilo	% en peso	10,01	1,01	64,08	84,53	74,13	49,08	49,55	72,31	71,14	
Agua	% en peso	5,02	8,72	13,18	3,91	6,10	9,85	18,51	6,71	6,88	
Ácido	% en peso	0,36	0,24	0,14	0,16	0,15	0,24	0,24	0,15	0,15	
Análisis de recipiente											
Metanol	% en peso	0,00		0,16	0,12		0,00		0,00		
Succinato de dimetilo	% en peso	31,08		28,81	2,56		24,41		18,23		
Succinato de monometilo	% en peso	48,91		50,40	53,98		48,11		54,88		
Ácido succínico	% en peso	8,23		7,09	8,61		12,54		17,52		

Resultados del ejemplo 3 (continuación)										
Agua	% en peso	0,00		0,00	0,00		0,00		0,00	
Otros	% en peso	11,77		13,56			14,94		9,37	

Ejemplo 4

Este ejemplo muestra una prueba extendida que replica los resultados del ejemplo 3 para alcanzar condiciones cercanas al estado estacionario.

- 5 La alimentación se preparó de la manera que se detalla en el ejemplo 3, Se encontró que la composición resultante era (% en peso):

	Metanol	- 15,42 %
	Succinato de monometilo	- 24,69 %
	Agua	- 14,02 %
10	Succinato de dimetilo	- 40,78 %
	Ácido succínico	- 3,54 %

15 Un matraz de fondo redondo (RBF) de 1 litro se cargó con 820,9 g de la alimentación anterior. La reacción fue realizada como se indica en el ejemplo 3, excepto que la columna de destilación de 2,54 cm (1") ahora contenía doce piezas de empaque Sulzer para facilitar la separación, y la columna tenía dos zonas calentadas que permitían que se pudiese controlar la temperatura de las zonas de la parte superior e inferior de la columna. Se tomaron muestras de la reacción periódicamente, tal como se describe en el ejemplo 3,

20 Los niveles de succinato de dimetilo en los sobreflujos fueron relativamente constantes durante toda la prueba y el ácido (como succinato de monometilo) en el sobreflujo fue bajo (< 0,1 % en peso). Un aumento en la temperatura del calentador de la columna al final de la prueba, que conduce a la inundación de la columna, muestra cómo el sobrecalentamiento y la eficiencia reducida de separación dan como resultado un mayor arrastre de ácido en el sobreflujo. Las figuras 14, 15 y 16 muestran la composición del sobreflujo, la composición instantánea y las temperaturas clave durante la prueba.

Ejemplo 5

25 Este ejemplo muestra una destilación adicional del sobreflujo a partir del ejemplo 4 para separar el succinato de dimetilo del metanol y del agua.

30 Los sobreflujos recogidos durante el ejemplo 4 se agruparon y 1471,4 g se cargaron en un matraz de fondo redondo de 2 L y se destilaron por lotes utilizando la configuración de columna que se describe en el ejemplo 3, Se tomaron muestras del sobreflujo y del recipiente cada hora, y las muestras se analizaron en GC AS08 para determinar la concentración de metanol y succinato de dimetilo, y se realizó el análisis del agua (valoración volumétrica de Karl Fischer). Algunas muestras también se analizaron para determinar el contenido de ácido por medio de una titulación de base con KOH de 0,1 N, utilizando solución indicadora de fenoltaleína metanólica.

35 Las figuras 17, 18 y 19 muestran la composición del sobreflujo, la composición del recipiente y las temperaturas, respectivamente, durante la prueba. Cabe destacar que en la Figura 17 el agua no es totalmente separable de succinato de dimetilo por destilación simple, debido a la existencia de un azeótropo de bajo punto de ebullición.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de final donde dialquilo a partir de una materia prima de ácido succínico que contiene ácido succínico producido mediante un procedimiento de fermentación, que comprende las etapas de:
 - 5 (a) alimentar materia prima de ácido succínico que contiene ácido succínico producido mediante un procedimiento de fermentación a un punto, o cerca, del fondo de la columna de zona de destilación de reacción, que funciona a temperaturas y presiones para permitir esterificación del ácido succínico y hacer pasar dicha corriente en equicorriente con el alcohol en flujo ascendente de modo que ocurra dicha reacción de esterificación;
 - 10 (b) una corriente de vapor de sobre flujo en, o cerca de, la parte superior de la columna de zona de destilación de reacción que comprende diéster, alcohol, agua de esterificación y componentes orgánicos y hacer pasar dicha corriente a una columna de separación de alcohol donde se separa el alcohol del agua de esterificación y de los componentes orgánicos;
 - (c) retirar un drenaje lateral proveniente de la columna de separación de alcohol desde un punto por debajo del punto de alimentación a la misma y dicho drenaje lateral comprende fases inmiscibles que son orgánica y acuosa;
 - 15 (d) hacer pasar dicho drenaje lateral al aparato de separación de fases donde se separan las fases inmiscibles orgánica y acuosa;
 - (e) hacer pasar dicha fase orgánica a una columna donde se separa el succinato de dialquilo del agua residual y de otros componentes orgánicos; y
 - (f) recuperar el succinato de alquilo.
- 20 2. Un procedimiento según la reivindicación 1 donde la materia prima de ácido succínico que contiene ácido succínico producido mediante un procedimiento de fermentación se agrega a un pre-reactor antes de suministrarse a la columna de la zona de destilación de reacción, en cuyo caso, opcionalmente, el pre-reactor es un reactor de tanque agitado continuo.
3. Un procedimiento según la reivindicación 2 en el cual se hace pasar un producto desde el pre-reactor a un recipiente de reacción de flujo de pistón antes de ser alimentado a la columna de zona de destilación de reacción.
- 25 4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el cual la columna de zona de destilación de reacción funciona a una presión de sobre flujo de 1,3 bares (130 kPa) a 10 bares (1 MPa).
5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el cual la columna de zona de destilación de reacción funciona a una temperatura de 80°C a 300°C.
- 30 6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el cual la reacción en la columna de zona de destilación de reacción se lleva a cabo ya sea en ausencia de un catalizador, es decir auto-catalizada, o bien en presencia de un catalizador que puede ubicarse en las etapas superiores de la columna de zona de destilación de reacción.
- 35 7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el cual la corriente retirada de, o cerca de la parte superior de la columna de zona de destilación de reacción se hace pasar a través de un condensador antes de ser pasada a la columna de separación de alcohol.
8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el cual la corriente retirada de de la columna de zona de destilación de reacción es suministrada a una región central de la columna de separación de alcohol.
9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el cual el alcohol separado en la columna de separación de alcohol es reciclado a la columna de zona de destilación de reacción y/o al pre-reactor, cuando está presente.
- 40 10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en el cual el diéster deseado se retira de la columna de separación de alcohol como un drenaje lateral.
11. Un procedimiento según la reivindicación 10 en el cual el drenaje lateral se retira de la columna de separación de alcohol en un punto por debajo del punto de alimentación.
- 45 12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el cual el aparato de separación de fases es un decantador.

13. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en el cual la fase acuosa proveniente del aparato de separación de fases se devuelve a la columna de separación de alcohol, en cuyo caso opcionalmente la fase acuosa de vuelta se devuelve a un punto por debajo del punto de drenaje lateral.
- 5 14. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en el cual la fase orgánica proveniente del aparato de separación de fases se hace pasar a la columna de destilación de reacción, en cuyo caso opcionalmente el succinato de dialquilo se retira de la columna de destilación de reacción como un drenaje lateral.
15. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en el cual la fase orgánica proveniente del aparato de separación de fases se hace pasar a una columna de separación de succinato de dialquilo.
- 10 16. Un procedimiento según la reivindicación 15 en el cual: el succinato de dialquilo se retira de la columna de separación de succinato de dialquilo como una corriente de fondo, toda el agua separada en la columna de separación de succinato de dialquilo se recicla a la columna de separación de alcohol, todo el butanol se retira como un drenaje líquido de la columna de separación de succinato de dialquilo, el succinato de dialquilo se retira de la columna de separación de succinato de dialquilo como una corriente de fondo y toda el agua separada en la columna de separación de succinato de dialquilo se recicla a la columna de separación de alcohol, el succinato de dialquilo se retira de la columna de separación de succinato de dialquilo como una corriente de fondo y todo el butanol se retira como un drenaje líquido de la columna de separación de succinato de dialquilo, el succinato de dialquilo se retira de la columna de separación de succinato de dialquilo como una corriente de fondo y todo el butanol se retira como un drenaje líquido de la columna de separación de succinato de dialquilo y el succinato de dialquilo se retira de la columna de separación de succinato de dialquilo como una corriente de fondo y todo el agua separada en la columna de separación de succinato de dialquilo es reciclada a la columna de separación de alcohol y opcionalmente la fase orgánica del segundo aparato de separación de fases se hace pasar a una columna de separación de succinato de dialquilo/butanol.
- 15 20
17. Un procedimiento según la reivindicación 15 o 16 en el cual un sobreflujo de la columna de separación de succinato de dialquilo se hace pasar a un segundo aparato de separación de fases, en cuyo caso opcionalmente:
- 25 i) el segundo aparato de separación de fases es un decantador; y/o
- ii) la fase acuosa del segundo aparato de separación de fases se devuelve a la columna de separación de alcohol.
18. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 en el cual una porción del diéster producido en la zona de columna de destilación de reacción se retira en forma de un drenaje lateral líquido.

Fig. 1

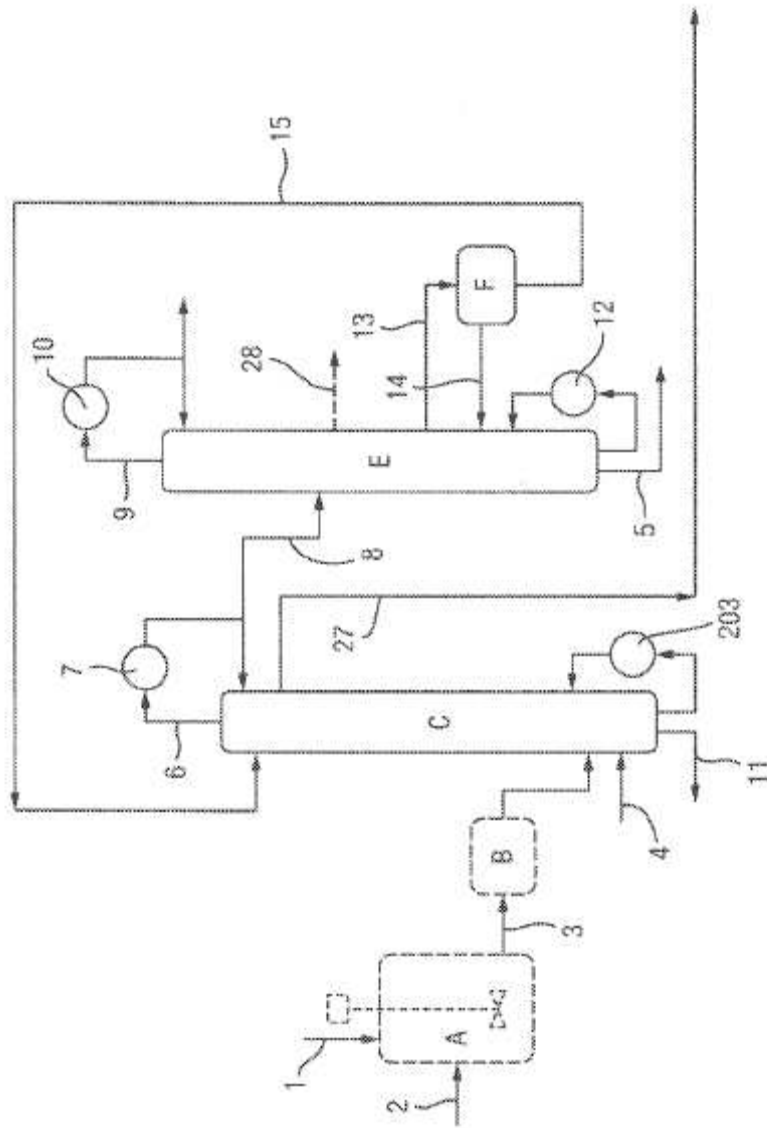


Fig. 2

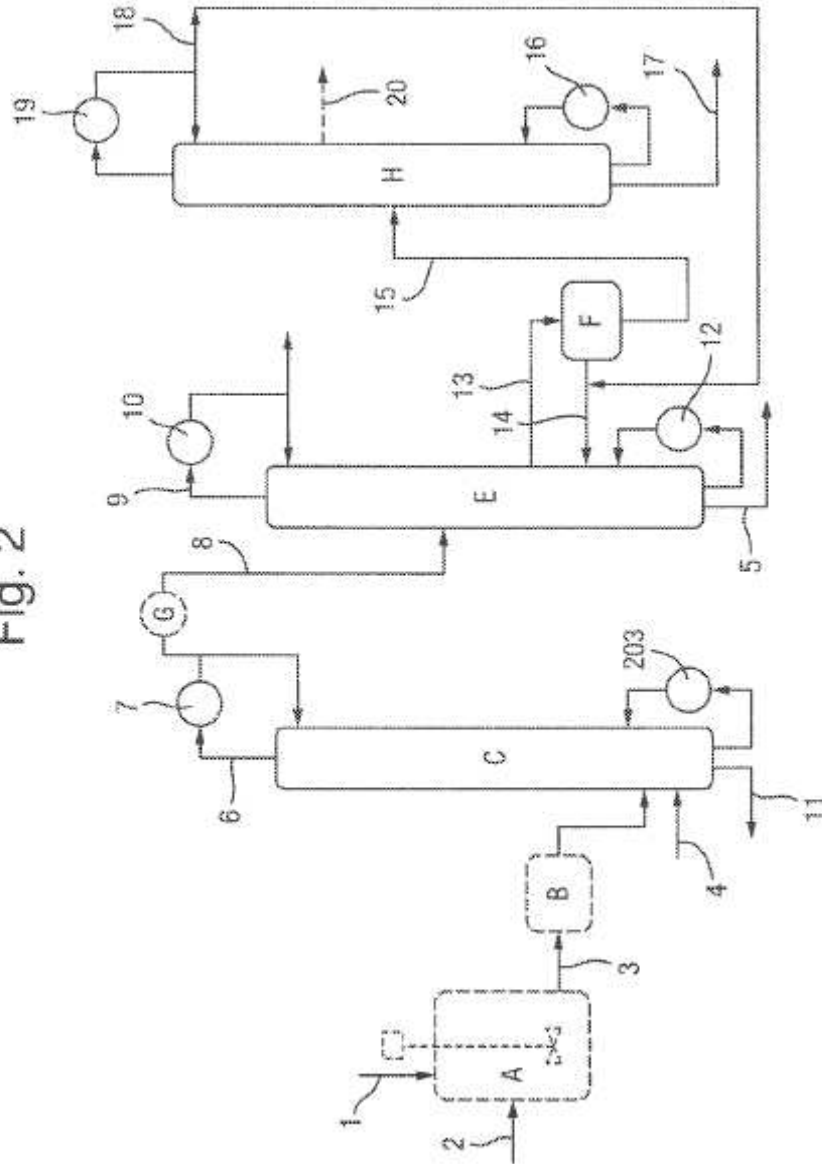
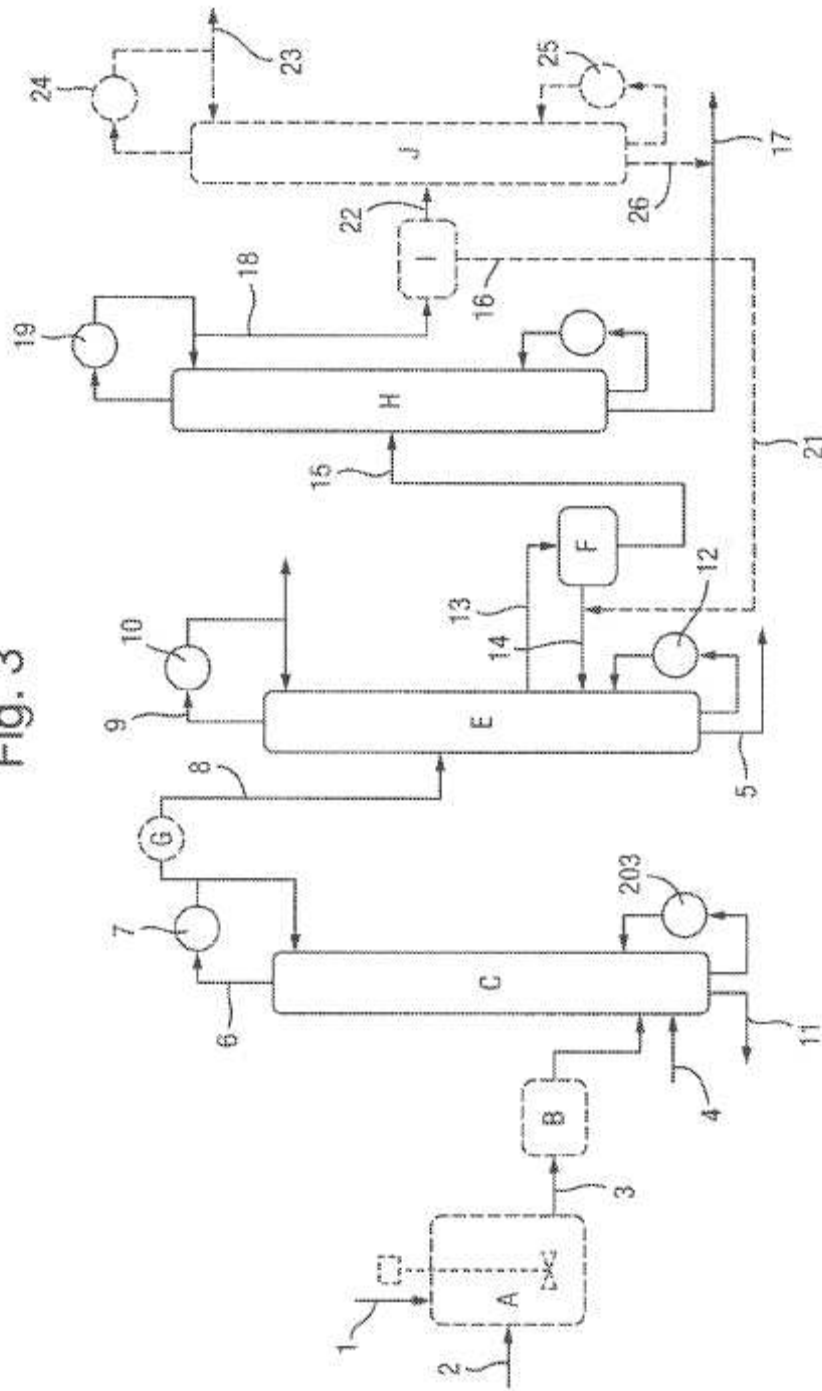


Fig. 3



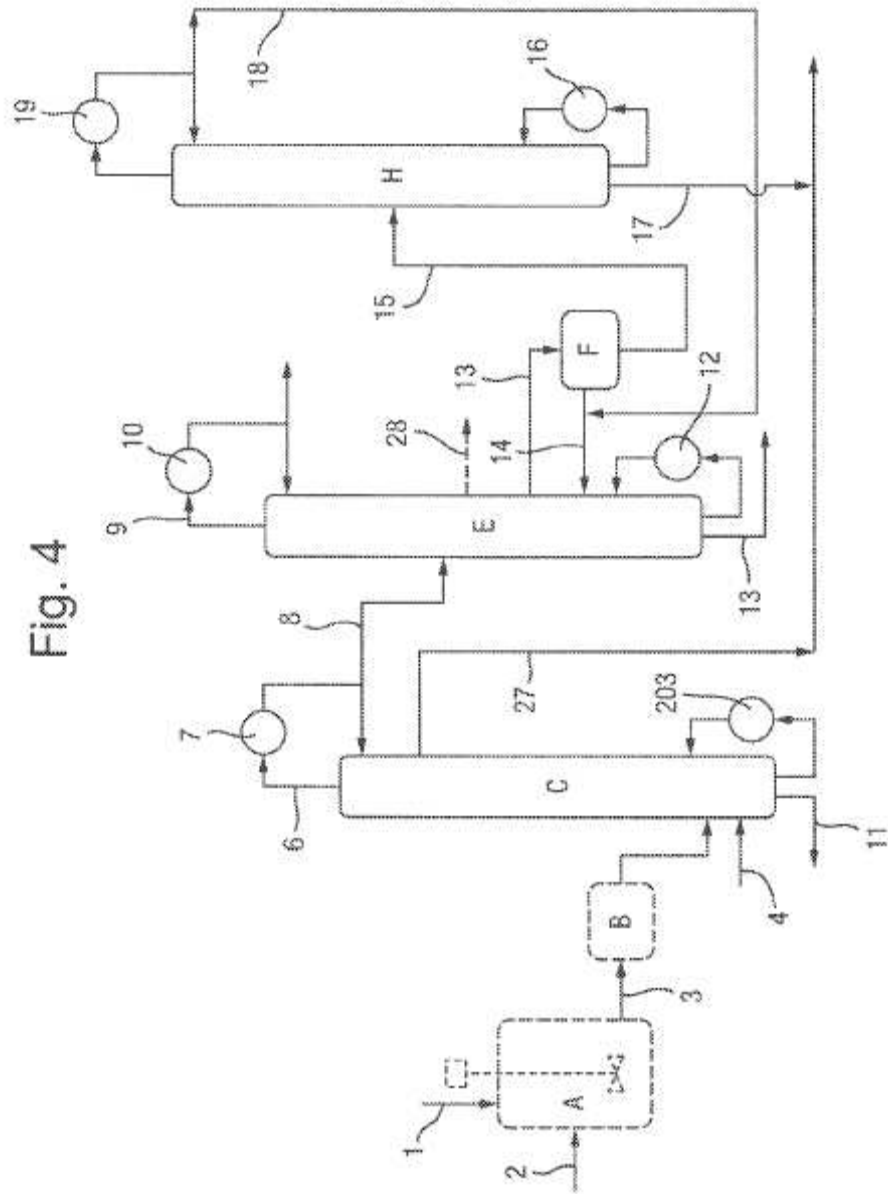


Fig. 4

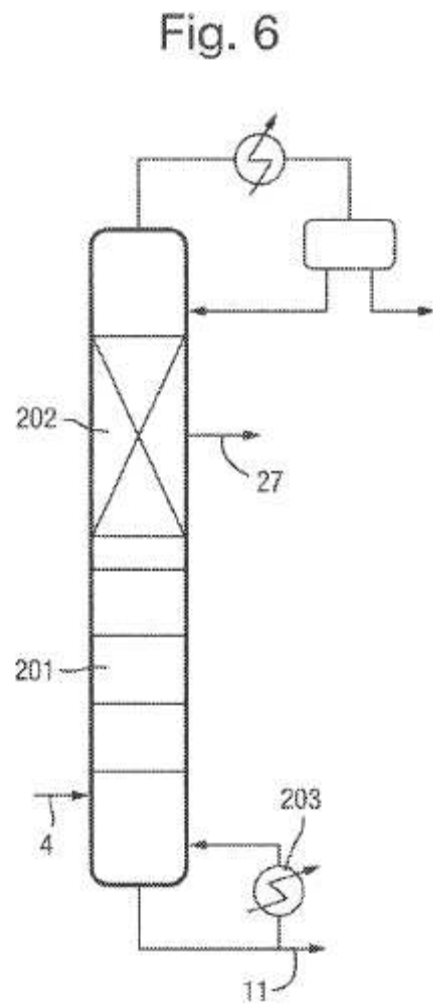
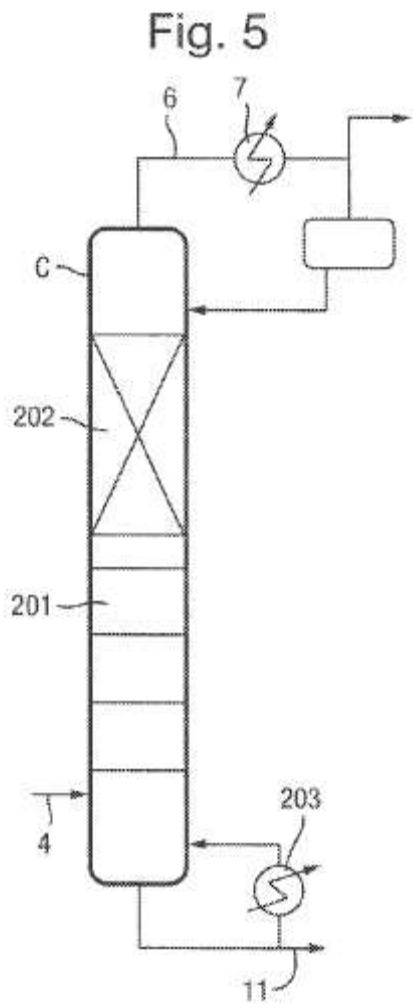


Fig. 7

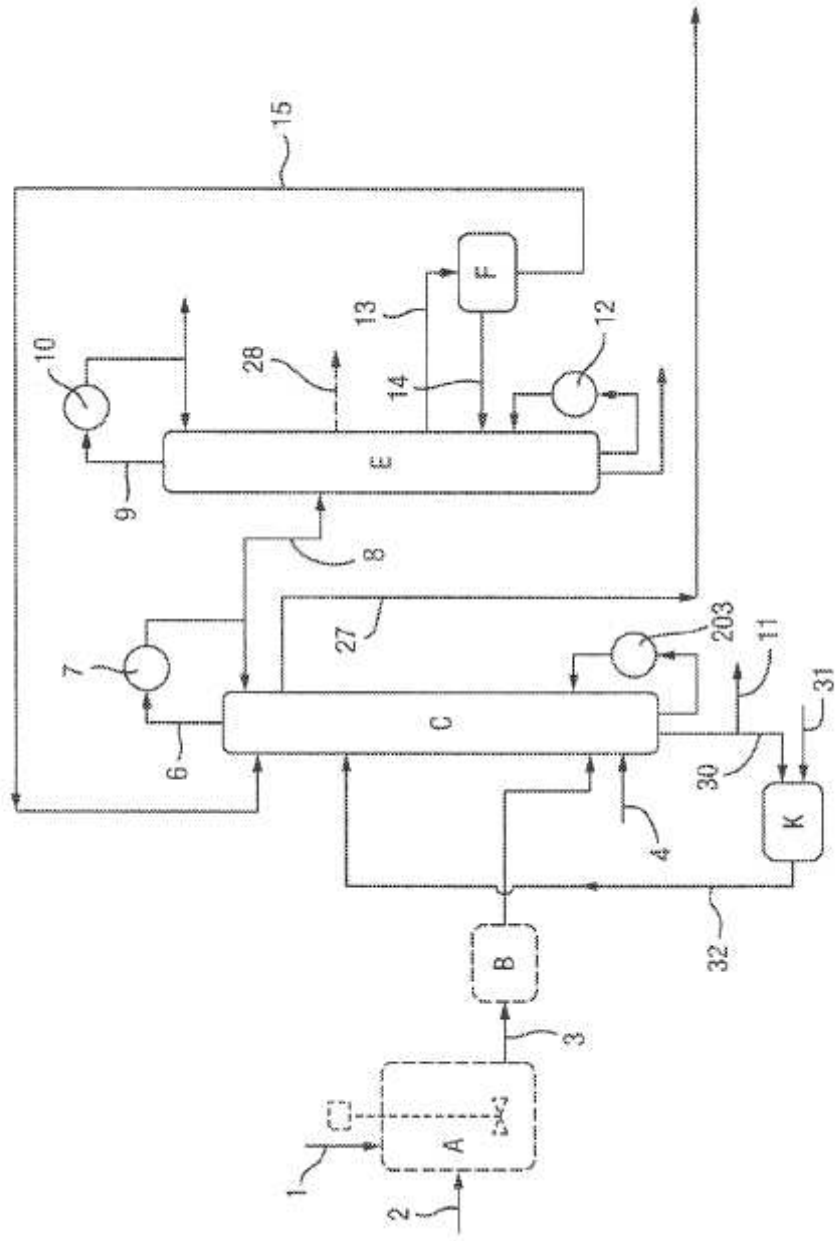


Fig. 8a

Prueba de desactivación de catalizador

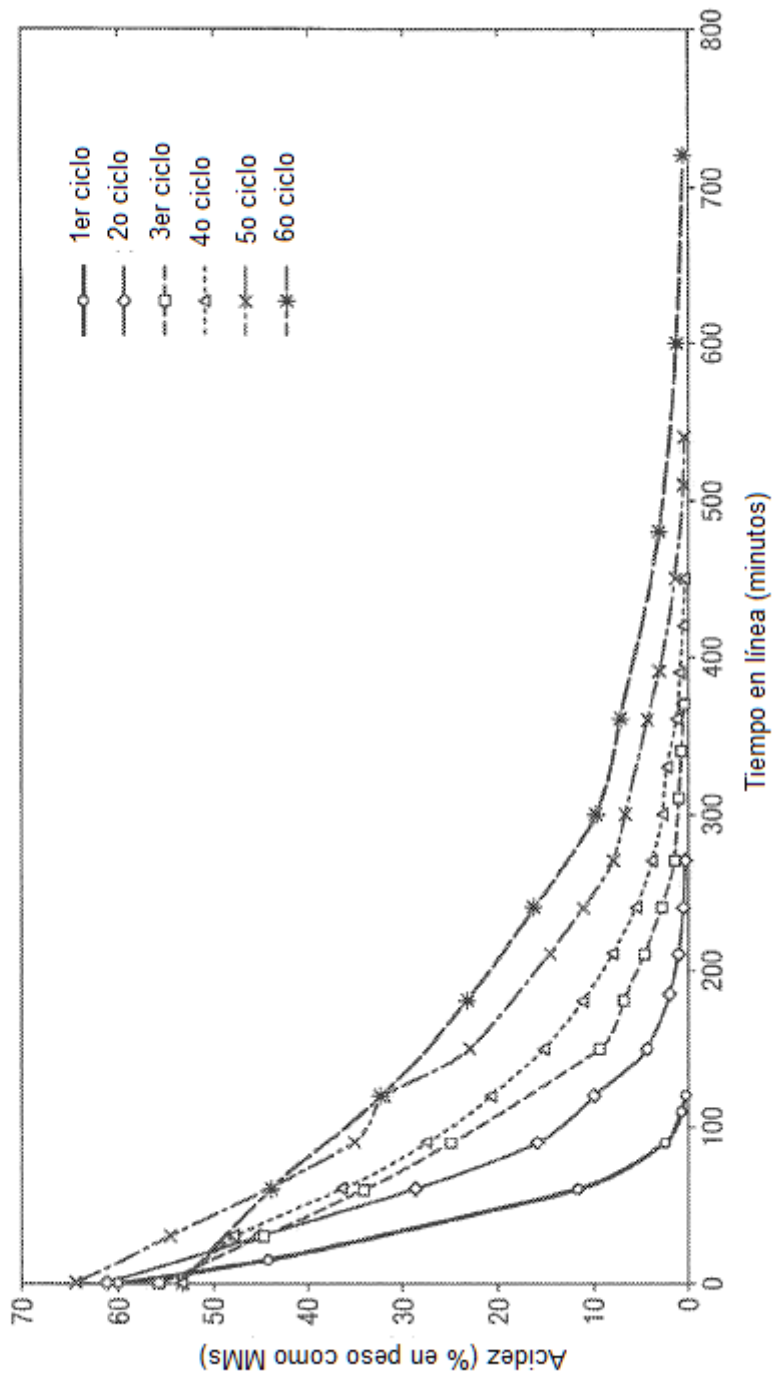


FIG. 8B

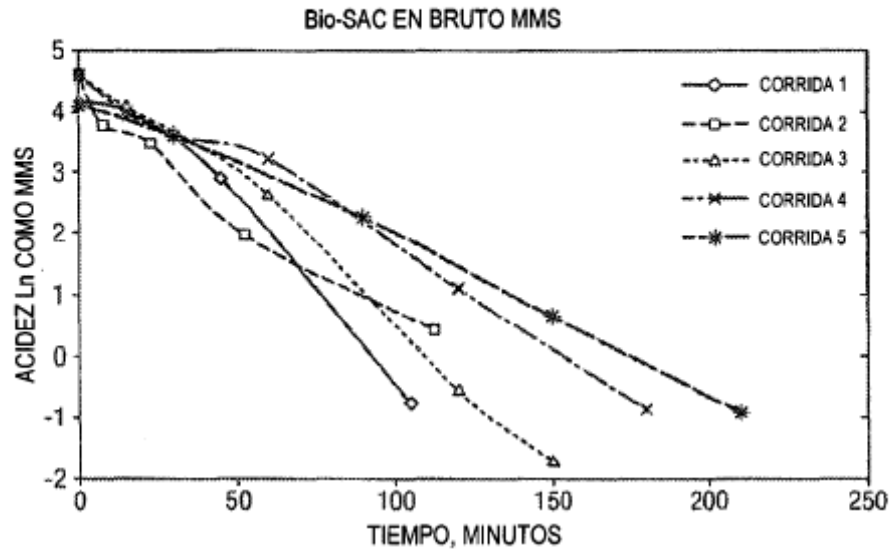


FIG. 9

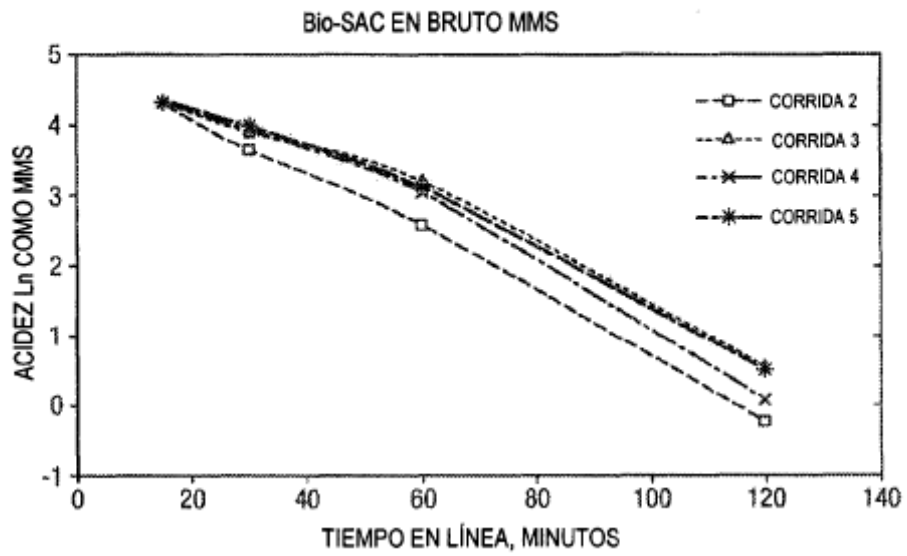


FIG. 10

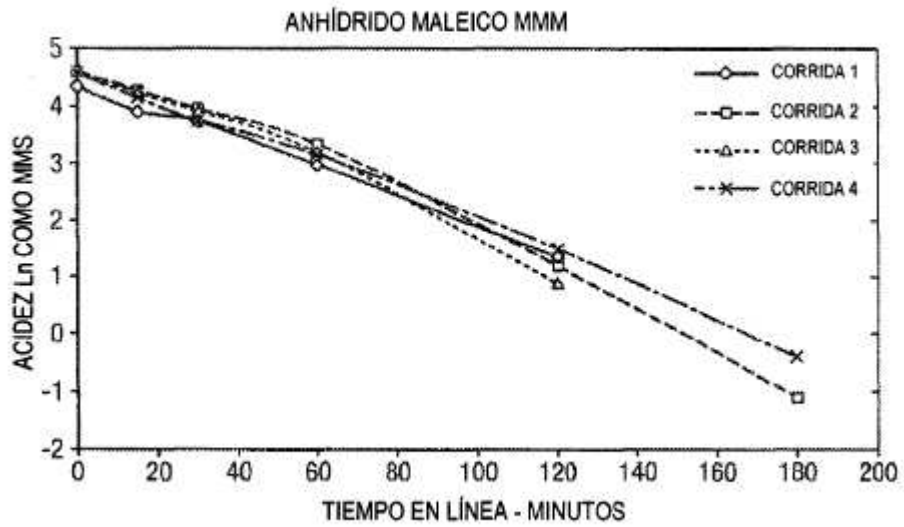


FIG. 11

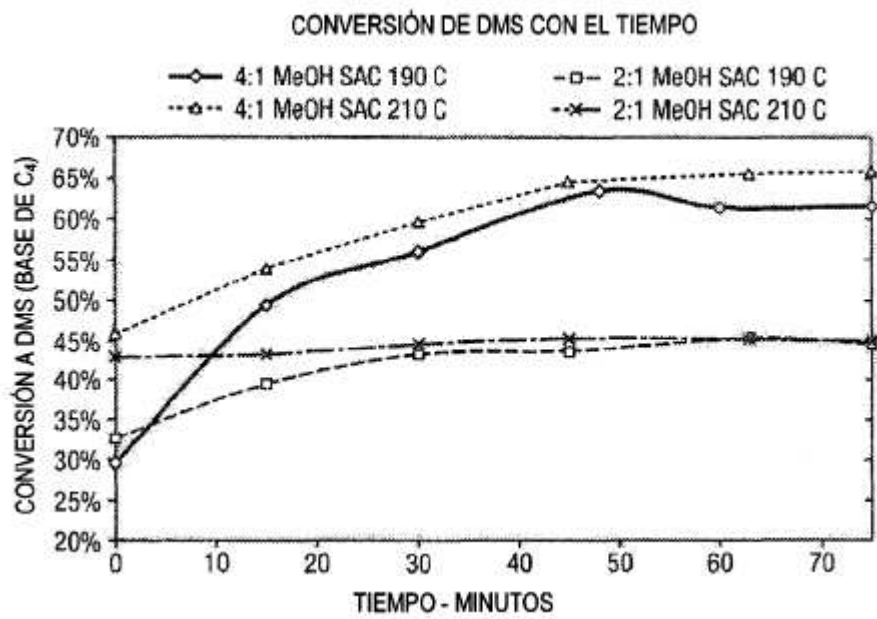


FIG. 12

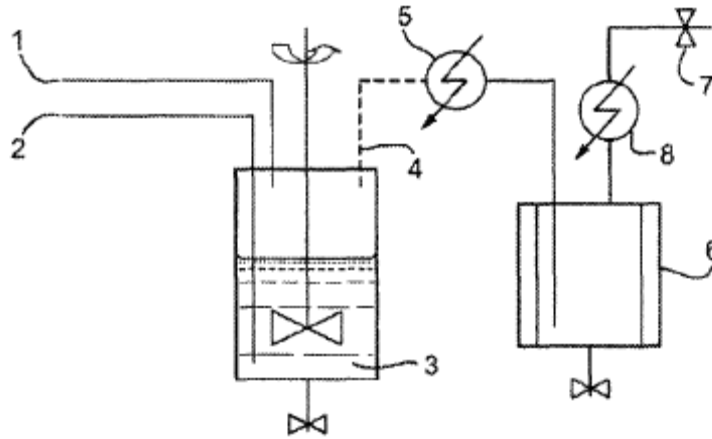


FIG. 13

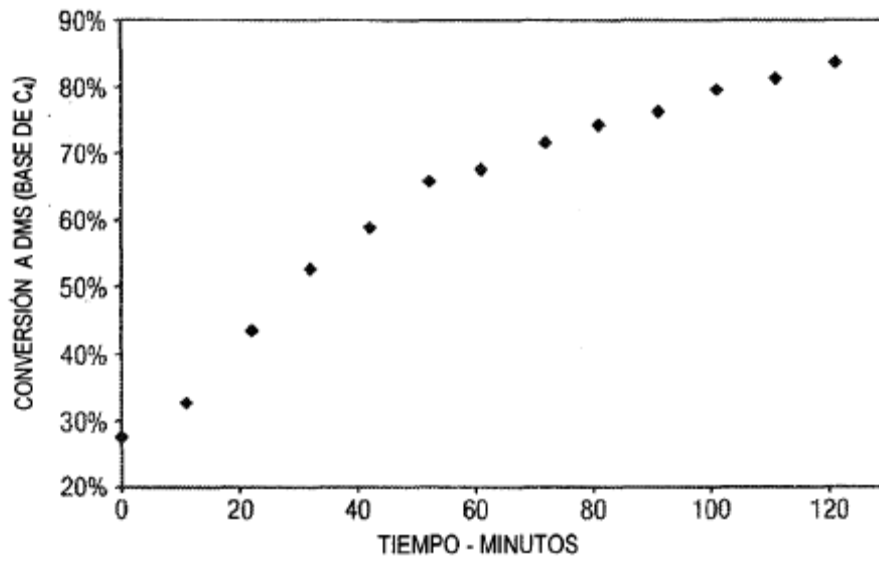


FIG. 14

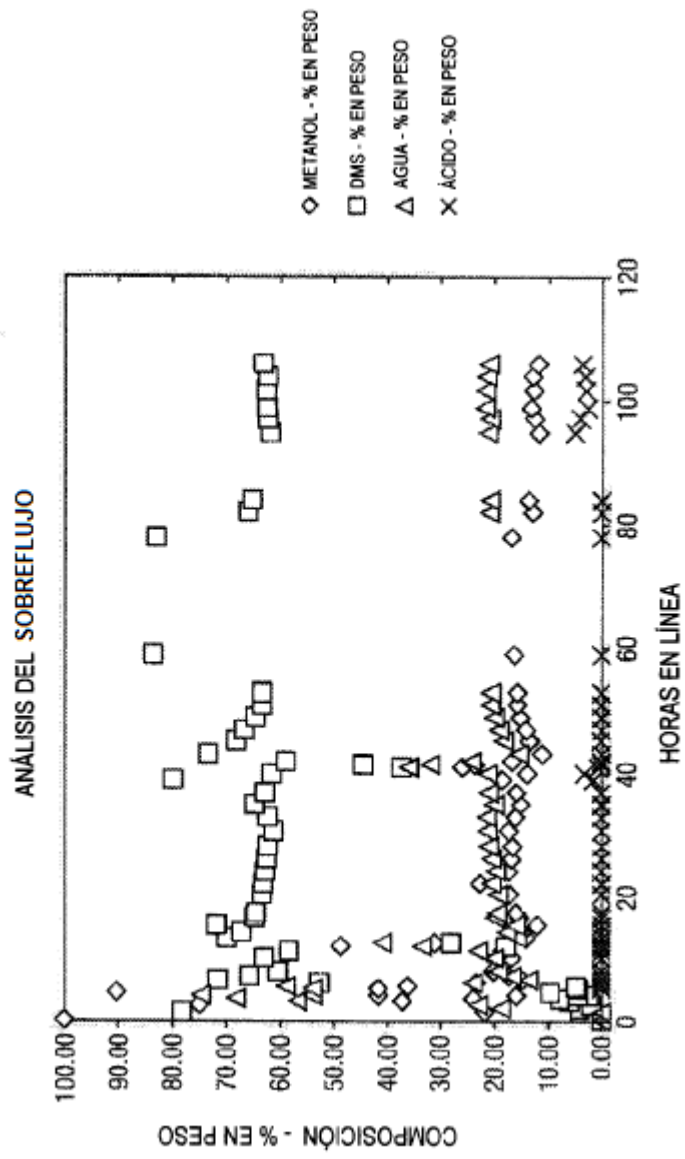


FIG. 15

ANÁLISIS DEL MATRAZ

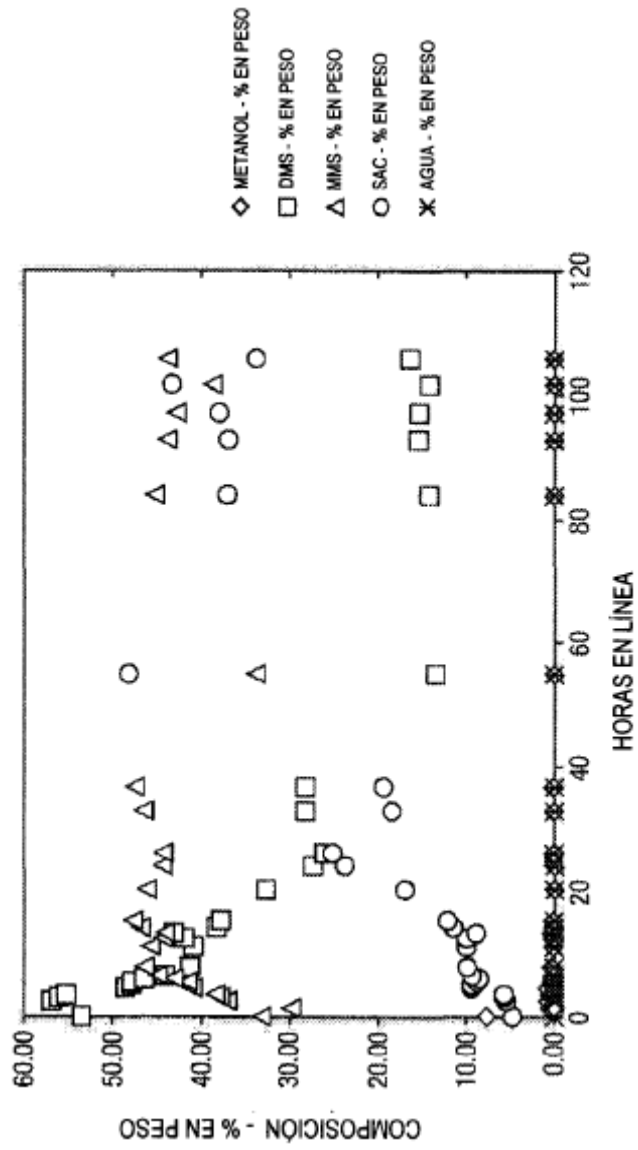


FIG. 16

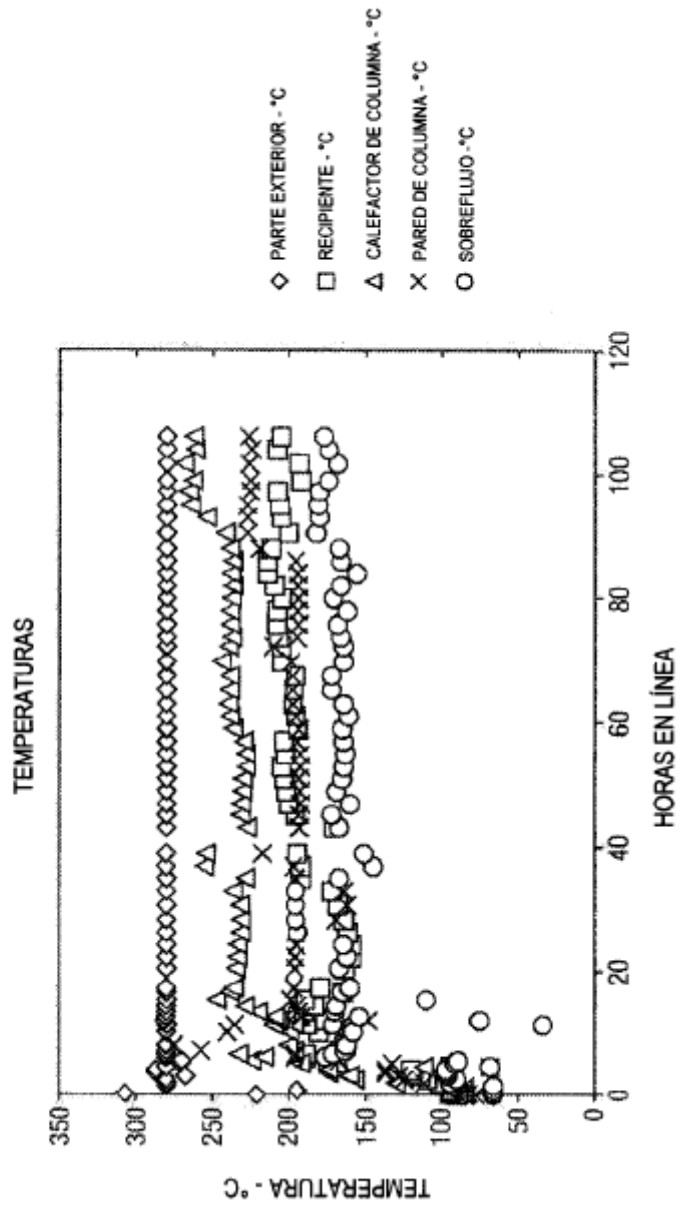


FIG. 17

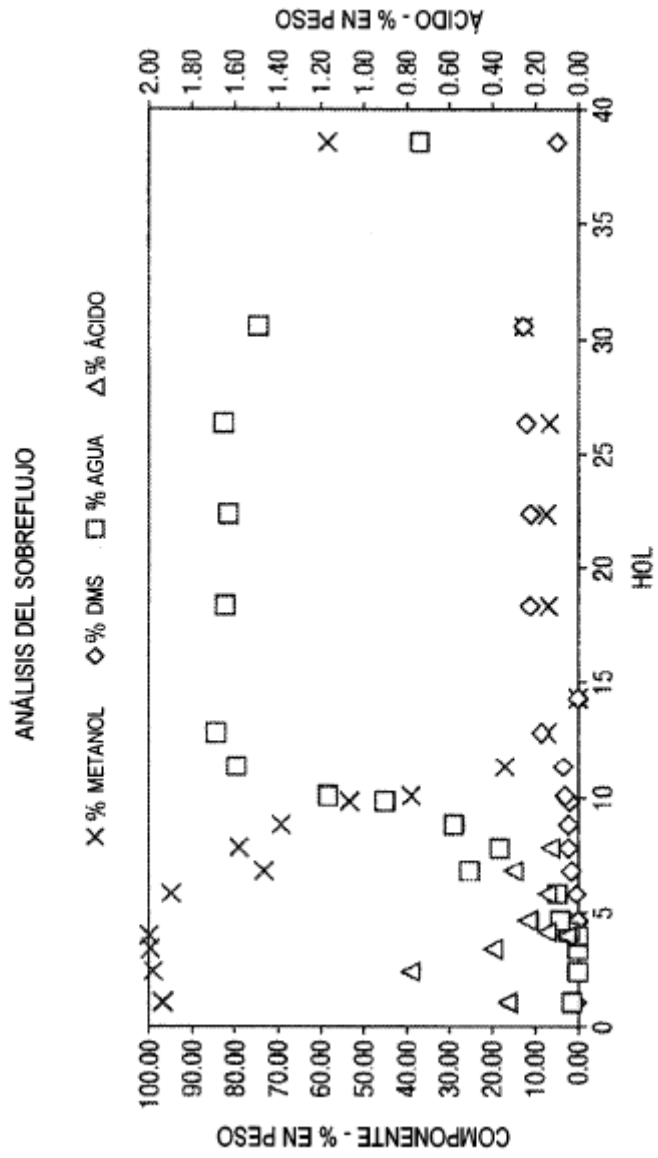


FIG. 18

ANÁLISIS DEL RECIPIENTE

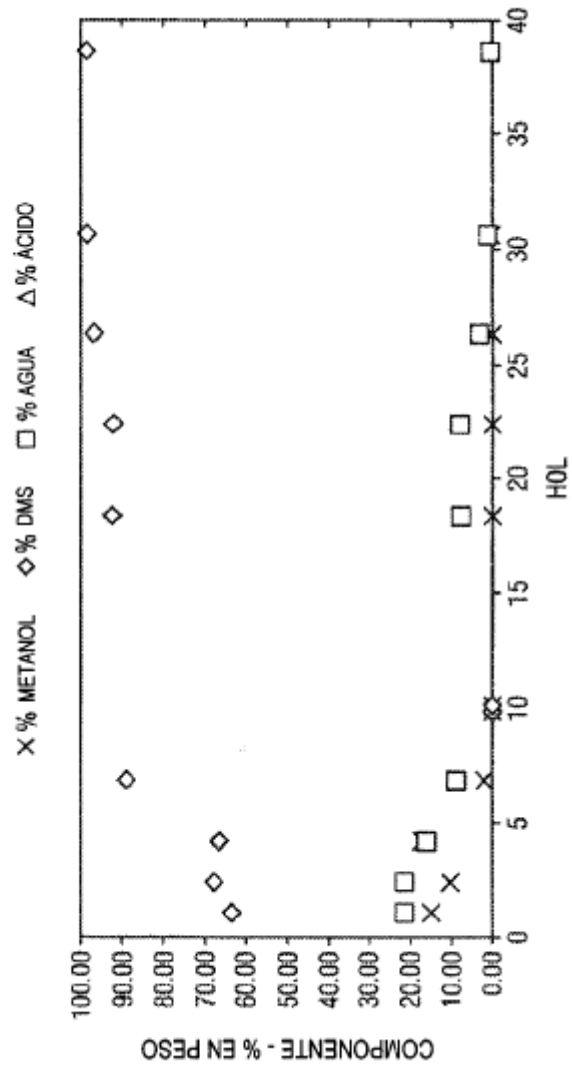


FIG. 19

