

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 070**

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/GB2014/053589**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15082916**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2014 E 14809677 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2958886**

54 Título: **Proceso para la preparación de ésteres de ácido succínico**

30 Prioridad:

**06.12.2013 GB 201321611**

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;  
GORDON, PAUL;  
FERGUSON, CHRISTOPHER y  
REED, GRAHAM**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 690 070 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

Proceso para la preparación de ésteres de ácido succínico

La presente invención se relaciona con un proceso para la producción de 1,4-butanodiol, opcionalmente con sus co-productos tetrahidrofurano y/o  $\gamma$ -butirolactona a partir de una materia prima que comprende ácido succínico producido mediante un proceso a base de fermentación.

Es conocida la producción de dioles mediante reacción de ácidos y/o anhídridos dicarboxílicos, o mono o di-alquil ésteres, lactonas, y mezclas de ellos con hidrógeno. Comercialmente, donde el producto deseado es 1,4-butanodiol, típicamente con los co-productos tetrahidrofurano y  $\gamma$ -butirolactona, el material de partida es normalmente un dialquil éster de ácido y/o anhídrido maleico, tal como dimetil maleato o dietil maleato, que pueden contener cantidades menores de dialquil fumarato y/o dialquil succinato.

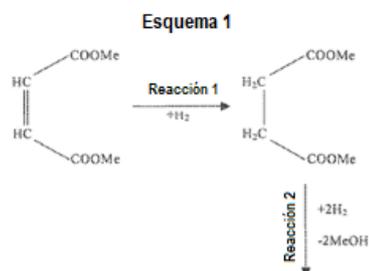
Por ejemplo, en los documentos US4584419, US4751334, WO86/03189, WO88/00937, US4767869, US4945173, US4919765, US5254758, US5310954 y WO91/01960 puede encontrarse información relacionada con estos procesos.

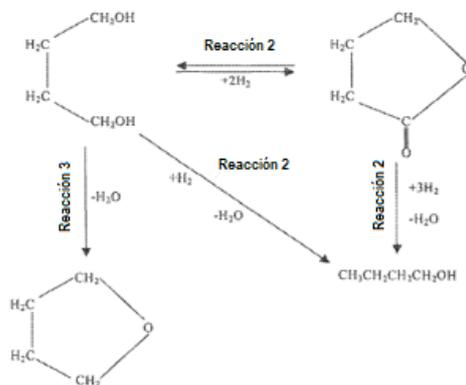
Los dialquil maleatos que son usados como materia prima en estos procesos de reacción convencional, pueden ser producidos por cualquier medio adecuado. La producción de dialquil maleatos para uso en tales procesos es discutida en detalle en los documentos US4584419, US4751334, WO88/00937, US4795824 y WO90/08127.

En un proceso convencional para la producción de 1,4-butanodiol y co-producto tetrahidrofurano con opcional producción de  $\gamma$ -butirolactona, se alimenta un dialquil éster, tal como dimetil maleato junto con cualquier metanol residual desde el reactor de esterificación, a un vaporizador donde es vaporizado mediante una corriente de gas de ciclo caliente alimentado al vaporizador, el cual puede ser mezclado con hidrógeno de reposición. El gas de ciclo contendrá normalmente una elevada concentración de gas hidrógeno, pero puede incluir también otros gases, incluyendo hidrocarburos, óxidos de carbono, metano y nitrógeno. Además, donde el gas de ciclo incluye gases reciclados de la corriente abajo, pueden estar presentes también condensables incluyendo éteres de producto, metanol, agua, co-productos y sub-productos.

La corriente de vapor combinado desde el vaporizador es pasada entonces a un reactor donde reacciona en presencia de un catalizador, para formar 1,4-butanodiol, tetrahidrofurano y/o  $\gamma$ -butirolactona. Se enfría la corriente de producto y los productos de reacción son condensados y separados del exceso de gas de ciclo, antes de ser pasados a una zona de refinación. En la zona de refinación se separan los diferentes productos y se retiran el 1,4-butanodiol y el tetrahidrofurano. La  $\gamma$ -butirolactona, junto con el producto intermedio, dimetil succinato, y algo de 1,4-butanodiol pueden ser reciclados. En un arreglo, la  $\gamma$ -butirolactona puede ser extraída por lo menos parcialmente en una zona opcional de refinación, y recuperada. La corriente de metanol-agua separada de la mezcla de producto será reciclada corriente arriba. En general, una porción significativa del 1,4-butanodiol producida por este u otros métodos convencionales, es a continuación convertida en tetrahidrofurano.

La reacción total que ocurre es una serie de pasos e incluye un paso final de deshidratación, en el cual se produce el tetrahidrofurano. Una ruta probable de reacción es expuesta en el esquema 1.





En el documento WO99/35113 se describe un proceso alternativo, en el cual se alimentan ésteres de anhídrido maleico a un proceso de reacción en el cual se usan tres catalizadores diferentes. Primero, el maleato es convertido en el succinato en presencia del primer catalizador, el cual es un catalizador heterogéneo de hidrogenación selectiva, a una temperatura desde 120°C a 170°C y una presión de 300 kPa a 4MPa (3 a 40 bara). El succinato pasa entonces directamente a la presencia del segundo catalizador, donde es convertido principalmente en γ-butirolactona. El producto de la reacción con el segundo catalizador es entonces alimentado directamente a la presencia de un tercer catalizador, que es usado para deshidratar la γ-butirolactona para producir tetrahidrofurano. Algo de la γ-butirolactona formada en presencia del segundo catalizador es transferida a un segundo bucle de reacción que opera a mayor presión, donde es convertido en 1,4-butanodiol.

Como el primer paso en el esquema 1 y el primer catalizador usado en el proceso alternativo descrito en WO99/35113 se relacionan con la hidrogenación del dimetil maleato hasta dimetil succinato, se ha sugerido que el dimetil succinato o dietil succinato pueden ser materiales de partida adecuados para la reacción con hidrógeno, para formar 1,4-butanodiol, tetrahidrofurano y/o γ-butirolactona.

En el documento US4656297 se describe un proceso en el que se usa dimetil succinato en la producción de tetrahidrofurano y 1-4-butanodiol. En este proceso, el metanol es añadido a la alimentación de éster para aumentar la conversión y reducir la transesterificación. Otro ejemplo de un proceso en el cual se sugiere dimetil succinato como una alimentación, es WO99/35138 en el cual la reacción con hidrógeno ocurre sobre dos catalizadores diferentes, para formar una mezcla de tetrahidrofurano y γ-butirolactona.

Alvaro Orjuela et al: "Diethyl succinate synthesis by reactive distillation". Separation and Purification Technology. Elsevier Science, Amsterdam, Holanda, vol, 88, 22 de noviembre de 2011 (2011-11-22), páginas 151-162 describe la producción continua de dietil succinato a partir de ácido succínico y etanol en una columna de destilación reactiva de presión elevada, de 6 m de altura.

El documento US2006/252956A1 describe un proceso para producir di- o tri-ésteres de ácido orgánico, particularmente triésteres de ácido cítrico, con los grupos ácido disponibles esterificados, usando destilación reactiva en contracorriente, utilizando catalizadores ácidos en un empaque estructurado.

El anhídrido maleico es producido comúnmente comercialmente a partir de benceno o n-butano, derivándose en últimas ambos de petróleo crudo. Por ello, es deseable buscar materiales de partida alternativos que no se deriven del petróleo, en un intento por mejorar el impacto ambiental y potencialmente mejorar la economía.

Recientemente ha habido avances significativos en procesos para producir y recuperar ácido succínico de la fermentación de azúcares. Por ejemplo, en los documentos US5958744, US6265190 y US8246792 pueden hallarse ejemplos de procesos. Actualmente se han construido plantas de demostración. Se anticipa que en el debido curso, tales procesos pueden ser capaces de competir con anhídrido maleico como una materia prima económica para la producción de 1,4-butanodiol.

Donde se usa ácido succínico como la materia prima, generalmente será esterificado primero para producir dialquil succinato. Mientras los procesos y planta descritos en los documentos US4795824 y WO90/08127 pueden ser usados para producir dialquil succinatos a partir de ácido succínico, existen diferentes desventajas y limitaciones.

Los procesos descritos en estos sistemas de técnica previa no están idealmente adecuados para ser llevados a cabo donde el material de partida es ácido succínico. Este es particularmente el caso donde el ácido succínico es producido mediante un proceso de fermentación. Para facilidad de referencia, nos referiremos al ácido succínico producido mediante procesos de fermentación, como "ácido bio-succínico" y el término debería ser interpretado de

acuerdo con ello.

El ácido bio-succínico contiene generalmente impurezas. Estas pueden ser residuos de fermentación y subproductos. Estas impurezas que pueden incluir azufre, pueden ir en detrimento de la operación de los catalizadores usados en reacciones que utilizan este ácido bio-succínico. Esto es un problema en particular donde las reacciones subsiguientes utilizan un catalizador a base de cobre. Otro arreglo donde las impurezas son particularmente perjudiciales es donde la reacción subsiguiente usa un catalizador de resina ácida, tal como una esterificación. Mientras es posible tratar el problema mediante remoción de estas impurezas por procesos de purificación previos al contacto con catalizador en las reacciones subsiguientes, el número de pasos requeridos para producir ácido succínico de suficiente pureza, es sustancial. El requerimiento por estos pasos de purificación incrementa de manera significativa tanto el capital como los costos operativos asociados con la planta de producción de ácido succínico.

Por ello, es deseable suministrar un proceso para la producción de dialquil succinato a partir de ácido bio-succínico, sin la necesidad de pasos complejos y costosos de purificación.

El documento JP1216958 describe un proceso para la esterificación de ácido succínico usando un catalizador ácido homogéneo. En este proceso, se suministra una solución extremadamente diluida del ácido succínico en metanol, con un catalizador homogéneo para la región superior de una columna de destilación, donde pasa en contracorriente al metanol añadido en la base de la columna. La esterificación ocurre dentro de la columna y el dialquil succinato es retirado de la base de la columna. Como se usa una solución muy diluida del ácido succínico, aproximadamente 1 a 20 por ciento en peso, se requerirá un grupo grande de recirculación de metanol, y se incurrirá en costes sustanciales en la separación del metanol del agua de esterificación producida en la reacción. El ejemplo 1 del documento JP 1216958 ilustró los problemas asociados con la desactivación de un catalizador de resina, donde el ácido succínico es ácido bio-succínico.

Los problemas asociados con el uso de ácido bio-succínico en una reacción de esterificación en presencia de un catalizador de resina son ilustrados también 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) pp 5313-5317, "Pervaporation-assisted Esterification of Lactic and Succinic Acids with Downstream Ester Recovery" Benedict et al, J. Membrane Sci., 2006, 281 pp 435-445, "Combined Technology of Catalytic Esterification and Absorption of Succinic Acid" Ding B et al The Chinese Journal of Process Engineering 2007-01, US 5723639, y "Preparation of Diethyl Succinate by Catalytic Esterification and Absorption Dehydration" Gang C et al China Surfactant Detergent & Cosmetics 2008-04.

Se han sugerido diferentes procesos para llevar a cabo la esterificación en un sistema no catalizado. Sin embargo, es probable que estos sistemas tengan una baja rata de conversión y por ello tendrán un elevado contenido de ácido. Dado que muchos de los procesos conocidos para producir, por ejemplo, 1,4-butanodiol usan un catalizador a base de cobre, la presencia del ácido es un problema puesto que será desactivado por las especies ácidas presentes. Este requerirá interrupción regular para reemplazar el catalizador desactivado. Para tratar esto, el ácido tendría que ser retirado, lo cual requeriría varios pasos que añadirían al capital y costes operativos del proceso.

El uso de dialquil succinato puede superar los problemas asociados con la elevada liberación de calor por la conversión del enlace doble y ofrece otras diferentes ventajas tales como evitar el riesgo de formación de fumaratos, que es también un problema asociado con el uso de anhídrido maleico como un material de partida. Sin embargo, si la di-esterificación del ácido succínico no es completa, estarán presentes todavía especies ácidas en la alimentación de reacción, lo cual puede conducir a la desactivación del catalizador, a menos que se tomen pasos para retirar el ácido. Por ello, es deseable tener un proceso que produzca conversión completa hasta el di-éster y en particular un di-éster que sea una alimentación adecuada para una reacción de hidrogenación. La elevada conversión requerirá un gran exceso de alcohol seco. Con la recuperación y reciclaje de este alcohol seco se incurre en elevados costes de capital y operativos.

Existen también problemas asociados con el uso de ácido succínico como el material de partida. El ácido succínico es un sólido cristalino a temperatura ambiente y tiene un punto de fusión por encima de las temperaturas normales de esterificación. Adicionalmente, tiene baja solubilidad en agua y metanol. Esto limita la forma en la cual puede ser usado. Esto presenta desafíos en el uso de ácido succínico como un material de partida en procesos convencionales de esterificación que son generalmente adaptados a alimentaciones líquidas. Incluso si el ácido succínico es suministrado en solución, esto puede ser un problema puesto que en general será suministrado como una solución acuosa que aumenta la carga de agua sobre el sistema y puede retardar la reacción de esterificación, dado que la presencia de agua moverá generalmente el equilibrio de la reacción hacia el ácido más que hacia el éster deseado.

Otro problema es que la volatilidad del dialquil succinato significa que aunque el diéster es retirado predominantemente de la base de la columna en la reacción de contracorriente entre el ácido y el alcohol, una

porción pasará de la cabeza de la columna de reacción y se perderá impactando de ese modo la economía del proceso.

Por ello, es deseable suministrar un proceso que trate por lo menos algunos de los problemas identificados anteriormente partiendo con un ácido bio-succínico. Es particularmente deseable suministrar un proceso que trate todos los problemas anteriores.

El problema puede ser tratado llevando a cabo una reacción autocatalítica en un reactor, el cual será generalmente un reactor de tanque agitado, antes de pasar el succinato parcialmente esterificado a una columna de reacción de esterificación en contracorriente y entonces llevando a cabo la separación y reciclaje del ácido y mono-éster que no reaccionaron, hasta la columna de reacción y purgando las impurezas.

Así, de acuerdo con la presente invención, se suministra un proceso para la producción de dialquil succinato a partir de una materia prima de ácido succínico que contiene ácido succínico, producido mediante un proceso de fermentación, que comprende los pasos de:

(a) alimentación de materia prima de ácido succínico a un primer reactor donde entra en contacto con alcohol, siendo dicho primer reactor operado a una temperatura y presión adecuadas para habilitar la ocurrencia de esterificación autocatalítica;

(b) paso de una corriente retirada del primer reactor que comprende ácido succínico que no reaccionó, mono alquil éster, dialquil éster, alcohol, agua y cualquier impureza, hasta un punto en o cerca a la cabeza de una columna de zona de reacción operada a temperaturas y presiones para habilitar la esterificación del ácido succínico y esterificación adicional del mono alquil éster, y paso de dicha corriente en reacción de contracorriente con el alcohol adicional que va en dirección ascendente;

(c) retiro de una corriente de o cerca al fondo de la columna de zona de reacción, que comprende componentes seleccionados de entre ácido succínico residual, monoalquil éster, dialquil éster, impurezas y alcohol y paso de dicha corriente a una zona de separación de corriente de fondo, donde dicho di-alquil éster es separado del alcohol, y del ácido succínico, mono alquil éster e impurezas;

(d) reciclaje del ácido succínico y mono alquil éster a la columna de zona de reacción;

(e) retiro de por lo menos algunas de las impurezas como una purga; y

(f) retiro de una corriente que comprende alcohol, agua y componentes orgánicos de, o cerca a la cabeza de la columna de zona de reacción y paso de dicha corriente a una zona de destilación de corriente de cabeza, donde el alcohol es separado del agua y de los componentes orgánicos, y reciclaje de los componentes orgánicos a la columna de zona de reacción.

La alimentación al primer reactor comprenderá ácido bio-succínico que también incluirá las impurezas que están presentes, siguiendo la formación del ácido succínico por la fermentación de biomasa. Las impurezas específicas presentes dependerán de la fuente de la biomasa y el proceso de fermentación específico empleado. Por ejemplo, dependerán del organismo y condiciones de operación usadas, si se añadieron nutrientes, y si fue así cuáles, y si la fermentación es aeróbica o anaeróbica. Sin embargo, generalmente incluirán uno o más de proteínas, azúcares, aminoácidos, ácido succinámico, succinamidas, amonio, azufre, cloruros, fósforo, compuestos orgánicos e iones metálicos. Los compuestos orgánicos incluyen otros ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido pirúvico, ácido fumárico, ácido acrílico, ácido málico y/o ácido láctico. Los iones metálicos pueden estar presentes en la biomasa debido a impurezas de los nutrientes o de la alimentación. La presente invención habilita la ocurrencia de la reacción sin el requerimiento de separación de estas impurezas, antes del inicio de la reacción.

En un arreglo, el ácido bio-succínico puede ser suministrado al primer reactor como un sólido. En otro arreglo, puede ser suministrado como una pasta líquida o solución en agua o un alcohol.

La presente invención puede ser operada con alimentación de ácido bio-succínico que comprende 50 % en peso o más de ácido succínico tal como 60 % en peso o 70 % en peso. En un arreglo, el ácido bio-succínico puede comprender 80 % en peso o más de ácido succínico.

Donde el ácido bio-succínico es suministrado como un sólido o una pasta líquida o solución en alcohol, puede incluir hasta aproximadamente 20 % en peso de agua. Sin embargo, en general se prefiere un contenido más bajo de agua. El contenido de agua variará con las condiciones de cristalización y perfil de secado. En un arreglo, el contenido típico de agua estará en la región de aproximadamente 5 % en peso de agua. El restante serán generalmente las impurezas. Donde el ácido bio-succínico está en una solución acuosa, se entenderá que el contenido de agua será mayor.

5 La alimentación de ácido bio-succínico puede ser co-alimentada con uno o más de ácido maleico, anhídrido maleico y mono-alquil maleato. El ácido bio-succínico puede ser co-alimentado adicionalmente o alternativamente con una corriente que contiene con ácido succínico, ésteres de ácido succínico, agua y alcohol o mezclas de estos, los cuales son generados de otros procesos fuera de la presente invención, tal como corrientes de reciclaje de procesos corriente abajo, tal como purificación así como procesos corriente arriba tal como purificación de ácido succínico.

El primer reactor puede ser un reactor de tanque con agitación y es preferiblemente un reactor de tanque con agitación continua.

10 Puede operarse cualquier condición adecuada de reacción. En un arreglo, el primer reactor será operado a una temperatura en la región desde aproximadamente 120°C a aproximadamente 140°C. Esto es particularmente ventajoso cuando se usa ácido bio-succínico sólido, en la medida en que habilita la disolución de los cristales de ácido succínico y permite que ocurra la reacción de esterificación. Las temperaturas adecuadas incluyen 120°C, 125°C, 130°C, 135°C y 140°C. La presión dentro del primer reactor puede estar en la región desde aproximadamente 5 bara (500 kPa) hasta aproximadamente 10 bara (1 MPa). Esta es la presión óptima para mantener el alcohol en solución. Las presiones adecuadas incluyen 5 bara (500 kPa), 6 bara (600 kPa), 7 bara (700 kPa), 8 bara (800 kPa), 9 bara (900 kPa) y 10 bara (1 MPa). Donde se usa una presión elevada, el primer reactor será operado a una temperatura suficientemente alta para que la reacción autocatalítica de esterificación ocurra de modo relativamente rápido, generalmente en el orden de 20 a 90 minutos, y se prevenga la vaporización del alcohol. En un arreglo, puede ser indeseable la vaporización, en la medida en que afecta de manera adversa el equilibrio de la reacción. Sin embargo, en algunos arreglos puede permitirse algo de vaporización.

En un arreglo, el tiempo de reacción estará en el orden de 40 a 50 minutos.

25 Para el primer reactor puede seleccionarse cualquier relación adecuada de alcohol a ácido succínico. En un arreglo, la relación molar seleccionada estará desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 6:1 de alcohol a ácido succínico. Pueden usarse también relaciones molares de aproximadamente 2:1, 3:1 y 4:1. Se entenderá que el aumento del alcohol reducirá el tiempo de reacción. Sin embargo, la presencia de incremento de alcohol incrementará el coste de reciclaje de alcohol.

30 En la reacción autocatalítica en el primer reactor puede generarse calor. Una porción de éste puede ser usada para superar el calor de disolución del ácido bio-succínico, donde la alimentación es un sólido o una pasta líquida. Cualquier calor residual puede ser recuperado y utilizado en el proceso o en reacciones corriente arriba o corriente abajo. Esto puede ser por medios de condensación de alcohol vaporizado o por medios alternativos. En un arreglo alternativo, puede tener que suministrarse calor, para superar el calor de disolución.

La corriente retirada del primer reactor puede ser una solución, pero puede contener algunos sólidos residuales. En un arreglo, la corriente retirada del primer reactor puede ser una pasta líquida.

35 La corriente de producto del primer reactor que comprende ácido succínico que no reaccionó, mono alquil éster, dialquil éster, alcohol, agua e impurezas, puede ser pasada opcionalmente vía un recipiente subsiguiente de reacción, para aumentar la conversión de cualquier mono-éster al di-éster. Puede usarse cualquier recipiente de reacción subsiguiente adecuado. En un arreglo, puede usarse un recipiente de reacción de flujo en tapón. Puede usarse cualquier condición adecuada de reacción en este reactor, que permita la ocurrencia de esterificación adicional.

40 Si se usa el recipiente de reacción subsiguiente, la corriente de reacción es entonces pasada a la columna de zona de reacción. Cuando no se usa un recipiente de reacción subsiguiente, la corriente de reacción del primer reactor es pasada directamente a la columna de zona de reacción.

45 La corriente de reacción sea del primer reactor o del recipiente de reacción subsiguiente cuando esté presente, puede pasar directamente a la columna de zona de reacción o, en un arreglo, puede ser tratada primero para retirar el crudo del agua, y opcionalmente, el exceso de alcohol.

El agua retirada de la corriente de producto puede incluir agua de la alimentación y también agua de esterificación. En un arreglo, toda el agua puede ser retirada. Sin embargo, generalmente será suficiente reducir el contenido de agua, tal que la alimentación a la columna de zona de reacción tiene un contenido de agua menor a 10 % en peso, en particular aproximadamente 5 a aproximadamente 6 % en peso.

50 Puede suministrarse cualquier medio de tratamiento adecuado. En un arreglo, puede usarse una columna de expansión/destilación. Será particularmente útil una columna de expansión/destilación, si el ácido bio-succínico es suministrado al primer reactor como una solución acuosa, dado que esto permitirá que se retire el volumen del agua añadida con la alimentación, antes de suministrar la alimentación a la columna de zona de reacción.

Adicionalmente o alternativamente, puede ajustarse la temperatura de la corriente de reacción, según se requiera, antes de ser añadida a la columna de zona de reacción.

5 La alimentación de reacción a la columna de zona de reacción es añadida en o cerca a la cabeza de la columna de zona de reacción. Entonces pasa en dirección descendente a través de la columna de zona de reacción donde toma contacto con el alcohol que va hacia arriba. A medida que la alimentación de reacción fluye en dirección descendente a través de la columna de zona de reacción, encuentra alcohol progresivamente más seco, lo cual conduce el equilibrio de reacción hacia el dialquil succinato deseado. El alcohol adicional es alimentado en o cerca al fondo de la columna de zona de reacción.

10 La columna de zona de reacción puede ser operada a cualquier condición adecuada de reacción, para ayudar a promover la reacción. Puede usarse una presión superior de aproximadamente 1.3 bara (130 kPa) a aproximadamente 10 bara (1 Mpa). Pueden usarse presiones de 5 bara (500 kPa), 6 bara (600 kPa), 7 bara (700 kPa), 8 bara (800 kPa), 9 bara (900 kPa) y 10 bara (1 Mpa). Una presión de aproximadamente 7 bara (700 kPa) puede ofrecer ciertas ventajas, en particular cuando el alcohol es metanol. La presión es seleccionada para permitir que se retenga suficiente concentración de alcohol en la fase líquida, a la temperatura de reacción requerida.

15 Puede usarse cualquier temperatura adecuada de reacción. En un arreglo la columna de zona de reacción puede operar a una temperatura de aproximadamente 100°C a aproximadamente 300°C. Pueden notarse ventajas particulares cuando se usa una temperatura de aproximadamente 120°C a aproximadamente 200°C. Puede ser particularmente ventajosa una temperatura de aproximadamente 150°C. La temperatura en el fondo de la columna puede ser aproximadamente 190°C a aproximadamente 250°C mientras la temperatura en la parte superior de la columna puede ser aproximadamente 90°C a aproximadamente 180°C.

20 La relación total de alcohol a ácido succínico, incluyendo el usado en el primer reactor, estará en la región de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 10:1. Se entenderá que esto está por encima de la relación estequiométrica para la esterificación de 2:1.

25 Puede usarse cualquier configuración adecuada de columna de zona de reacción. En un arreglo, puede usarse una columna de pared dividida. En este arreglo, la alimentación desde el primer reactor y la corriente de reciclaje desde la zona de separación de fondos serán alimentadas a lados opuestos de la pared.

30 La reacción en la columna de zona de reacción puede ser llevada a cabo en ausencia de un catalizador, tal que es autocatalizada. En un arreglo alternativo, puede usarse un catalizador. En un arreglo, el catalizador puede estar localizado en el fondo de la columna de zona de reacción. En un arreglo alternativo, el catalizador puede estar localizado en las etapas superiores de la columna de zona de reacción.

35 En un arreglo, puede aplicarse un lavado de alcohol en o cerca a la cabeza de la columna de zona de reacción. Esto ayudará a reducir las pérdidas de di-éster en la corriente superior retirada de la columna de zona de reacción. Cuando el ácido bio-succínico alimentado es alimentado en combinación con ácido maleico o anhídrido maleico, puede aplicarse un lavado de mono-alquil maleato en o cerca a cabeza de la columna de zona de reacción. Eso será benéfico en términos de la reducción de cualquier paso de di-alquil succinato en la parte superior.

40 La corriente retirada en o cerca al fondo de la columna de zona de reacción es pasada a una zona de separación de corriente de fondos. Esta corriente comprende el di-alquil succinato deseado y componentes seleccionados de ácido succínico residual, mono-éster, impurezas pesadas y alcohol. En un arreglo, esta corriente puede comprender aproximadamente 2 a aproximadamente 10 % en peso de ácido succínico residual y/o aproximadamente 20 a aproximadamente 30 % en peso de mono-éster.

Dado que el dialquil succinato no es retirado directamente de la columna de zona de reacción, como es el caso en diagramas de flujo de esterificación convencional, no se requiere alcohol de muy alta pureza para alcanzar di-alquil succinato de elevada pureza.

45 La zona de separación de corriente de fondos puede ser de cualquier configuración adecuada. En un arreglo, puede lograrse la separación del dialquil succinato, mediante arrastre con hidrógeno. En un arreglo, el arrastre con hidrógeno puede ocurrir a aproximadamente 60 bara (6 MPa).

50 En un arreglo alternativo, la zona de separación de corriente de fondos puede ser una zona de destilación de corriente de fondos que puede ser operada a una presión de cabeza desde aproximadamente 0.1 bara (10 kPa) a aproximadamente 1 bara (100 kPa). Este vacío suave modera las temperaturas requeridas para permitir que la separación ocurra. El dialquil succinato es fraccionado del ácido succínico, mono-éster e impurezas de materia prima y es retirado de la columna. En un arreglo, el dialquil succinato es retirado como un retiro líquido. El retiro líquido será generalmente retirado como un retiro lateral desde un punto por encima del punto alimentación, a la zona de destilación de corriente de fondos.

La zona de separación de corriente de fondos puede ser una columna de destilación de corriente de fondos. Puede usarse cualquier arreglo adecuado. En un arreglo, una columna de pared dividida puede ofrecer algunas ventajas. En particular, puede prevenir que el agua llegue al retiro de di-alquil succinato. La presencia de agua es desventajosa en la medida que puede inhibir catalizadores de hidrogenación corriente abajo.

- 5 El alcohol y otros componentes livianos serán retirados como una corriente de cabeza. Preferiblemente el alcohol recuperado es reciclado a uno o ambos del primer reactor y la columna de zona de reacción. En un arreglo, puede tomarse una purga. Esta purga puede retirar impurezas ligeras y/o azufre.

- 10 Cualquier ácido succínico residual y cualquier mono-éster presentes serán concentrados en los fondos. También estarán presentes impurezas y pueden ser purgadas. Después de la purga, los remanentes de los fondos de columna son reciclados preferiblemente a la columna de zona de reacción. Ellos son añadidos preferiblemente a la columna de zona de reacción, en un punto por debajo del punto en el cual se añade la alimentación del primer reactor.

La temperatura de la corriente reciclada es preferiblemente tal que ayuda a mantener temperaturas suficientemente altas en las etapas de reacción, tal que puede obviarse la necesidad de calentadores laterales.

- 15 La parte superior de la columna de zona de reacción que comprende alcohol, agua y componentes orgánicos, es pasada a una zona de destilación de corriente de cabeza, que puede ser una columna de destilación de corriente superior. En un arreglo, puede pasarse la corriente a través de un condensador, o condensador parcial, pasando antes a la columna de destilación de corriente superior. Esto habilita la recuperación de calor útil y reducirá la carga de agua de enfriamiento en la columna de destilación de corriente superior.

- 20 Dado que la corriente de fondos de la columna de zona de reacción es convertida sólo parcialmente, puede permitirse algún deslizamiento de agua dentro del reciclaje de alcohol. Esto reducirá la necesidad de calor y número de etapas requeridas en la columna de destilación de corriente superior.

- 25 En un arreglo, pueden tomarse dos o más retiros de alcohol. Estos tendrán generalmente diferentes purezas. Estos pueden ser reciclados a sitios apropiados en el sistema de reacción. Convencionalmente, estos retiros de alcohol serán retiros líquidos, particularmente cuando el alcohol es metanol. Generalmente se requerirá que la corriente líquida sea bombeada hasta el punto en el cual será usada. En un arreglo, por lo menos uno de los retiros de alcohol puede ser retirado como retiro de vapor. Generalmente el retiro de vapor será comprimido antes de ser bombeado al punto en el cual será usado. Por este medio, puede reducirse la necesidad de condensador sobre la columna de destilación de corriente superior. Cuando se retorna el retiro de vapor a la columna de zona de  
30 reacción, el tenerlo como retiro de vapor reducirá la necesidad de vaporización para el rehedidor de la columna de zona de reacción.

La zona de destilación de corriente superior, que puede ser una columna, puede ser operada bajo cualquier condición adecuada. En un arreglo, puede ser operada a una presión de cabeza de aproximadamente 1.3 bara (130 kPa) a aproximadamente 2 bara (200 kPa).

- 35 Una corriente de alcohol será recuperada generalmente desde o cerca a la cabeza de la columna de destilación de corriente superior. Opcionalmente puede tomarse una purga para retirar impurezas livianas.

- 40 Puede tomarse un retiro líquido lateral desde la columna de destilación de corriente superior. El retiro lateral retirará cualquier dialquil succinato que pasó la columna de zona de reacción. El retiro lateral contendrá también agua. El retiro lateral puede ser pasado a un separador en el cual se separan la fase acuosa y fase orgánica parcialmente inmiscibles. En un arreglo, el separador es un equipo de decantación.

- 45 Generalmente, la fase acuosa será retornada a la columna de destilación de corriente superior. En un arreglo, es retornada a la columna en un punto debajo del punto de retiro para el retiro líquido lateral. En un arreglo, el punto de retorno estará cercano a, pero debajo del punto de retiro. Con este arreglo, el azeótropo agua/dialquil succinato puede ser superado y se minimiza el deslizamiento de di-éster al fondo acuoso de columna. La fase orgánica del separador es reciclada a la columna de zona de reacción.

En un arreglo, puede enfriarse la alimentación al separador. Esto mejorará la separación de fases. Dado que la carga de enfriamiento es pequeña, en un arreglo alternativo, en el sistema de decantación puede localizarse un medio de enfriamiento, tal como una bobina de enfriamiento.

Puede usarse un intercambiador con la fase acuosa retornada, para recuperar calor.

- 50 La esterificación en la columna de zona de reacción y una o ambas zonas de destilación serán ejecutadas generalmente en columnas separadas.

- 5 En una alternativa, la columna de zona de reacción y una o ambas zonas de destilación pueden ser combinadas en una sola columna. En este último arreglo, el ácido que no reaccionó y mono-éster son retenidos de manera importante en la columna de zona de reacción mediante el reflujo de columna, donde sólo los ésteres más volátiles abandonan la cabeza. Un beneficio de la colocación de las zonas de reacción y separación en una sola columna, tiene el beneficio de mantener los reciclajes dentro de la columna.
- Pueden notarse ciertas ventajas cuando la columna de zona de reacción y las zonas de separación están localizadas en columnas separadas, puesto que las presiones de la cabeza de la columna pueden ser ajustadas a los requerimientos específicos de la respectiva columna.
- 10 Puede usarse cualquier alcohol adecuado. Generalmente puede usarse un alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> siendo preferidos metanol o etanol y siendo particularmente preferido metanol.
- 15 Cuando el proceso de la presente invención está unido a un proceso para la producción de 1,4-butanodiol, la zona de destilación de corriente superior, que puede ser una columna de destilación de corriente superior, de la presente invención puede usarse también para procesar corrientes de reciclaje que contienen agua y alcohol del tren de destilación de butanodiol. El butanol, que es un producto de la reacción de hidrogenólisis y que estará contenido en esta corriente, puede ser purgado de la columna de destilación de corriente superior como un retiro lateral. En un arreglo, la purga de butanol puede ser alimentada a un sistema de decantación para separar cualquier agua y alcohol, de modo que ellas pueden retornarse a la zona de destilación.
- 20 Como el proceso de la presente invención puede utilizar succínico de una menor pureza que la usada convencionalmente, tal como ácido bio-succínico, existen ahorros significativos en el número de pasos de purificación que se requiere ejecutar sobre el producto del proceso de fermentación. Así, se reducirán sustancialmente los costes y la planta de esterificación de succínico será capaz de suministrar alimentación a la planta de butanodiol a un precio competitivo, en comparación con el anhídrido maleico convencional.
- 25 En un arreglo, puede usarse un sistema de resina base de intercambio de aniones, como un paso de refinamiento para retirar cualquier impureza residual que pueda estar presente y que podría envenenar cualquier catalizador usado en reacciones corriente abajo. En particular, será particularmente útil en el retiro de cualquier azufre que pueda estar presente. Este paso de refinamiento actuará también como un lecho de guardia para proteger el catalizador corriente abajo, en el evento de deslizamientos en la operación de la presente invención o en el proceso de ácido succínico corriente arriba. En un arreglo, la resina de intercambio podría ser un sistema de sacrificio en cuyo caso será construido en general para ser reemplazado fácilmente. En un arreglo alternativo, incluirá un sistema de regeneración con una solución de base débil.
- 30 El requerimiento de condensación para el alcohol puede ser reducido usando recompresión mecánica de vapor de cualquier corriente de reciclaje de alcohol, para que pueda ser introducida directamente en el fondo de la columna de zona de reacción.
- 35 Mientras la presente invención ha sido descrita con referencia a una planta construida a propósito, se entenderá que plantas convencionales, tal como, por ejemplo aquellas construidas para operar los procesos descritos en los documentos US 4795824 y WO 90/08127, pueden ser adaptadas al uso de la presente invención.
- 40 El dialquil succinato producido en la presente invención puede ser usado en la producción de 1,4-butanodiol, tetrahidrofurano y/o  $\gamma$ -butirolactona. Adicionalmente, puede ser usado en otros procesos tales como en la manufactura de sustancias farmacéuticas, sustancias agroquímicas, productos para perfumería, plásticos, recubrimientos, colorantes, pigmentos, tintas para impresión y otros compuestos orgánicos. Además puede ser hidrolizado de vuelta hasta ácido succínico. En este caso, el ácido tendrá una mayor pureza que el ácido alimentado a la presente invención.
- La presente invención será descrita ahora mediante ejemplos con referencia a los dibujos acompañantes en los cuales:
- 45 La figura 1 es una ilustración esquemática de un diagrama de flujo de acuerdo con la presente invención;  
La figura 2 es una ilustración esquemática de un diagrama de flujo modificado de la presente invención;  
La figura 3 es un gráfico que da los resultados del ejemplo 1 base;  
La figura 4 es un gráfico que da los resultados del ejemplo 2 base;  
La figura 5 es un gráfico que da los resultados del ejemplo 3 base;
- 50 La figura 6 es un gráfico que da los resultados del ejemplo 6;

La figura 7 es una representación esquemática del aparato usado en el ejemplo 7; y

La figura 8 es un gráfico que da los resultados del ejemplo 7 (desarrollo 1).

Aquellos expertos en la técnica entenderán que los dibujos son diagramáticos y que en una planta comercial pueden requerirse otros artículos de equipamiento tales como tambores de reflujo, bombas, bombas de vacío, sensores de temperatura, sensores de presión, válvulas de alivio de presión, válvulas de control, sistemas para controlar el flujo, sistemas para controlar el nivel, tanques de almacenamiento, tanques de retención y similares. El suministro de tales artículos auxiliares de equipamiento no forma parte de la presente invención y está de acuerdo con la práctica convencional de ingeniería química.

La invención será discutida con referencia a metilación de ácido succínico. Sin embargo, es aplicable igualmente al uso de otros alcanoles.

Como se nota en la figura 1, los cristales de ácido succínico suministrados en la línea 1 son introducidos a un reactor A continuo de tanque con agitación, que opera a presión por encima de la atmosférica, por medio de un sistema de tolva de bloqueo. El metanol es añadido en la línea 2. El ácido succínico es disuelto simultáneamente en y reacciona con el metanol. Una corriente 3 de producto del reactor A continuo de tanque con agitación comprende una mezcla parcialmente convertida de ácido succínico disuelto, mono-éster, di-éster, metanol y agua. Esta es pasada opcionalmente a un recipiente B de reacción en un flujo de tapón, donde ocurre la conversión adicional de mono a di-éster. En un arreglo alternativo, el ácido bio-succínico puede ser añadido como una pasta líquida o solución. La solución puede ser una solución en metanol o en agua.

Como se ilustra en la figura 2, la corriente de producto del reactor continuo de tanque con agitación puede ser pasada opcionalmente a la columna M de destilación, donde puede separarse el agua de la corriente. El agua será retirada en la línea 18 y pasará a través del condensador N. Una porción retornará a la columna M como reflujo. La restante pasará a la zona E de destilación de corriente superior, como se discute posteriormente. Puede estar presente un rehervidor P, en la base de la columna M.

La alimentación convertida previamente, alimentada en la línea 3 sea directamente desde el reactor A continuo de tanque con agitación o vía el recipiente opcional B de reacción de flujo en tapón y/o columna M de destilación, es alimentada cerca a la cabeza de la columna C de zona de reacción donde fluye en dirección descendente para reaccionar en contracorriente con el metanol que fluye hacia arriba, el cual es alimentado a la base de la columna C de zona de reacción en la línea 4. Un rehervidor H puede estar localizado en la base de la columna C de zona de reacción. Puede aplicarse un lavado de metanol a la columna C de zona de reacción en la línea 5.

En la línea 6 se retira una corriente que comprende los fondos de la columna de zona de reacción y es pasada a la columna D de separación de corriente de fondo. De la columna D de separación de corriente de fondo se retira un retiro 9 líquido que comprende el dialquil succinato, sobre el punto en el cual se introduce la línea 6. La columna D de separación de corriente de fondo puede incluir un rehervidor I y un condensador J de cabeza.

El metanol y otros componentes ligeros son retirados de la columna D de separación de corriente de fondo, como una corriente 10 de cabeza y pueden ser reciclados al reactor A continuo de tanque con agitación o la columna C de zona de reacción. Puede retirarse una purga de productos ligeros, no mostrada. El ácido succínico y el mono-éster son concentrados en el fondo de la columna y retirados en la línea 8. En la línea 11 se purgan las impurezas de la alimentación. El resto de los fondos de columna son reciclados en la línea 8 a la columna de zona de reacción e introducidos debajo de la alimentación convertida previamente, que es adicionada en la línea 3.

Las cabezas de la columna C de zona de reacción son pasadas en la línea 7 a la zona E de destilación de corriente superior. Ellas pueden ser pasadas opcionalmente primero a través del condensador G. El metanol es retirado en la corriente 12. Generalmente, un retiro 13 líquido lateral es tomado de la zona E de destilación de corriente superior. La corriente de retiro lateral incluirá cualquier di-éster que pasó de la columna C de zona de reacción. La corriente que también incluye agua es pasada al sistema F de decantación, en el cual se separan las fases orgánica y acuosa parcialmente inmiscibles. La fase acuosa es devuelta a zona E de destilación de corriente superior en la línea 15, justo debajo del punto 13 de retiro. Se retira agua de la columna en la línea 16. Se recicla la fase orgánica a la columna C de zona de reacción C en la línea 14. Un rehervidor L y un condensador K pueden estar presentes en la columna E de destilación de corriente superior.

Cuando se usa la zona de destilación de corriente superior para procesar corrientes de reciclaje que contienen agua y metanol de un tren de destilación de butanodiol, puede purgarse el butanol como un retiro líquido en la línea 17. Puede usarse un sistema de decantación, no mostrado, para separar butanol de metanol y agua, que pueden ser reciclados.

La presente invención será descrita ahora con referencia a los siguientes ejemplos.

**Ejemplo 1 base -desactivación de catalizador de esterificación por ácido bio-succínico**

Se cargó un autoclave de 1 litro con ácido bio-succínico Myriant (500 g, 4.2 mol) y metanol (149 g, 4.7 mol, 1.1 equivalente). Se cerró el recipiente, se elevó la presión a 40 bar(g) bajo nitrógeno y se calentó a 200°C, punto en el cual se agitó la mezcla de reacción mediante agitación 300 rpm. Después de 3 horas se enfrió el recipiente y se descargó el producto como una pasta líquida marrón claro. Se repitió este proceso hasta que se había preparado suficiente monometil succinato para posterior trabajo de prueba de esterificación.

Se repitió el trabajo de prueba para obtener muestras discretas de monometil succinato derivado de muestras de ácido bio-succínico Myriant crudo y puro.

Se cargó un recipiente de reacción de 500 ml con 300 g del mono-metil bio-succinato crudo y 30 g de resina DPT-2 (disponible de Johnson Matthey Davy Technologies Limited). Se calentó entonces el recipiente para dar una temperatura aproximada de recipiente de 115°C, con la brida calentada a una temperatura de 120°C para reducir el reflujo interno. Se introdujo entonces metanol directamente en el licor a 3 equivalentes molares por hora. Se retiró el vapor resultante y se condensó. Se tomaron muestras del licor con tiempo y se analizaron mediante titulación contra hidróxido de potasio 0.1 M usando fenoltaleína como el indicador, y acetona como el solvente. Se continuó la reacción hasta que la concentración de monometil succinato fue <0.5 % en peso.

Se repitió el experimento para dar 4 desarrollos, los resultados de las cuales pueden ser vistos en la figura 3. Los resultados del trabajo de prueba sugieren que hubo desactivación de la resina con el succinato Myriant crudo.

El análisis mediante de XRF de la resina desactivada indicó la presencia de cantidades relativamente grandes de Fe, sin embargo esto no fue visto en el monometil bio-succinato crudo.

**Ejemplo 2 base**

El experimento descrito anteriormente fue repetido usando monometil bio-succinato derivado de ácido bio-succínico puro Myriant. Se ejecutaron cinco desarrollos repetidos utilizando la misma carga de resina de intercambio iónico, los resultados de las cuales pueden verse en la figura 4. Los resultados indican que hay una pequeña desactivación de la resina con el material más puro.

Para confirmar la eficacia de los experimentos sobre las muestras de ácido bio-succínico Myriant, se repitió el proceso descrito anteriormente, para una alimentación de mono-éster derivada de anhídrido maleico. A un recipiente de fondo redondo de 3 cuellos se añadió anhídrido maleico (2 kg, 20.4 mol). Se calentó el recipiente a 60°C con agitación, en cuyo punto se añadió gota a gota metanol (784 g, 3 equivalentes molares), manteniendo una exotermia de menos de 10°C. Una vez estuvo completa la adición de metanol se enfrió instantáneamente el recipiente bajo agua corriente y se descargó.

**Ejemplo 3 base**

Se realizaron cuatro esterificaciones repetidas, usando el monometil maleato sintetizado anteriormente, de acuerdo con el procedimiento descrito previamente, usando la misma muestra de resina. Como se ilustra en la figura 5, no hubo evidencia de desactivación.

**Ejemplo 1 - destilación de bio-monometil succinato/dimetil succinato**

Se cargó un recipiente de fondo redondo de 500ml de 3 cuellos, con una mezcla de dimetil succinato/monometil succinato sintetizada usando el método de preparación de mono éster descrito en el Ejemplo 1 base, con una relación 2:1 metanol a bioácido succínico. Se colocó el recipiente bajo vacío (<50mmHg (6.67 kPa)) y se calentó a una temperatura máxima de 180°C a través del tiempo. Las fracciones iniciales de cabeza eran líquidas a temperatura ambiente (metanol y dimetil succinato), sin embargo a lo largo del tiempo un sólido cristalino blanco comenzó a formarse en el condensador (monometil succinato). En este punto se redujo el agua de enfriamiento y se calentó el condensador a 70°C. Las fracciones combinadas de cabeza fueron recolectadas como un líquido incoloro, que contenía 37 % en peso de monometil succinato, por titulación. En el recipiente permaneció un residuo negro de monometil succinato.

El análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) de la alimentación líquida y el producto de cabeza mostraron que los niveles de impurezas metálicas y de cloruro en monometil succinato derivado de ácido bio-succínico pueden ser reducidos significativamente mediante destilación simple.

En la tabla 1 se exponen los resultados.

Tabla 1

Metal/Elemento	Alimentación antes de destilación (ppm)	Cabezas, después de destilación (ppm)
Silicio	334	<120
Cromo	34	14
Hierro	41	18
Calcio	230	186
Fósforo	479	495
Cloruro	78	37

**Ejemplo 2**

- 5 Se cargó con agitación un recipiente de 10 litros con 5000g (156.25 mol) de metanol. Se cargaron lentamente 3000g de ácido bio-succínico A (25.42 mol). Esto fue calentado bajo reflujo a 70°C por 4 horas hasta que se disolvió todo el ácido bio-succínico. Se añadieron otros 2000g (16.95 mol) de ácido bio-succínico y se agitó. Se cambió la configuración desde reflujo hasta un reactor estándar continuo de tanque con agitación instalado con la columna de vidrio de 1/2 pulgada unida para minimizar las pérdidas de dimetil succinato. Se calentó este a 115°C y se bombeó entonces metanol a 7 mLmin<sup>-1</sup>.
- 10 Se tomaron muestras del reactor a intervalos regulares para % en peso de ácido (como monometil succinato) hasta que se alcanzó el equilibrio. Típicamente el punto de equilibrio era 8-12 % en peso de monometil succinato, por titulación. Se enfrió el dimetil succinato crudo y se descargó el contenido. Se repitió este proceso. Se produjeron tres lotes (Nos. 1 -3) de dimetil succinato crudo. Se repitió el mismo procedimiento para 6 lotes (Nos. 4 - 9) de ácido bio-succínico B y para 6 lotes (Nos. 10 - 15) de ácido bio-succínico C.
- 15 Se ejecutó la destilación de cada uno de los lotes de dimetil succinato crudo, usando una columna de vidrio de 1" en modo de lote.
- Se cargaron 4000g del dimetil succinato crudo a un recipiente, y se calentó a 180°C para retirar el metanol y agua. Una vez se retiraron los productos livianos, se aumentó la temperatura a 200°C. Se empleó una relación de reflujo 2:1 hasta que se obtuvieron aproximadamente 300 mL de cabeza. Se suspendió entonces el reflujo y se permitió que el material remanente destilara. Finalmente, se aumentó la temperatura para hacer pasar cualquier dimetil succinato remanente en el recipiente.
- 20 Los balances de masa fueron típicamente >96 % en peso con aproximadamente 90 % en peso del material retirado de cabeza. El material de dimetil succinato que fue destilado tenía un contenido de ácido de 0.05 % en peso (como monometil succinato). Se repitió este proceso hasta que todo el material de dimetil succinato crudo había sido purificado por destilación.
- 25 Se determinó el azufre y cloruro en el material de dimetil bio-succinato de cada una de las 15 destilaciones. Se detectaron concentraciones mínimas (ppb) de cloruro en todos los lotes. En la Tabla 2 se detallan las concentraciones de azufre. Puede verse que la destilación de dimetil succinato a partir de muestras de ácido bio-succínico A y B produjo dimetil succinato con niveles de azufre inferiores a 1 ppm, mientras el dimetil succinato destilado de ácido bio-succínico C tenía un nivel de azufre sustancialmente mayor.
- 30

Tabla 2

Esterificación de muestras de ácido bio-succínico A, B & C y destilación en lote del dimetil succinato resultante.			
Esterificación	Nivel de azufre ppm en peso		
	Ácido bio-succínico A (Lote 1)	Ácido bio-succínico B	Ácido bio-succínico C (Lote 14)
Cristales de ácido succínico	6	18	159
Dimetil succinato crudo	2	NA	89
	Nivel de azufre ppm en peso		

## ES 2 690 070 T3

Destilación	Ácido bio-succínico A (Lote 1)	Ácido bio-succínico B (Lote 5)	Ácido bio-succínico C (Lote 14)
Fracciones ligeras	1.6	1.8	370
Fracciones de dimetil succinato	0.2	0.3	18
Residuo	NA	4.8	795

Se cargó un reactor de hidrogenación con 250 mL de catalizador de 1.45 para catalizador DRD-92/89-A y 1.35 para PG-85/1. Ambos catalizadores estaban disponibles de Johnson Matthey Davy Technologies Ltd.

5 Se alimentó al reactor dimetil maleato (85 % en peso) producido a partir de anhídrido maleico y se alimentó metanol al reactor para suministrar una evaluación de actividad inicial antes de introducir el ácido bio-succínico. Esto fue para confirmar el desempeño del catalizador.

Se introdujo bio-dimetil succinato destilado, hecho a partir de muestras A & B de ácido bio-succínico, con una baja concentración (ppb) de azufre. La composición de la alimentación fue 85 % en peso de DMS y 15 % en peso de metanol. El reactor fue operado en las siguientes condiciones:

10 Temperatura de salida °C - 190  
 Presión, psi(g) - 885  
 LHSV, hr<sup>-1</sup> - 0.34  
 H<sub>2</sub>: éster (molar) - 350:1

15 Este proceso dio una conversión de dimetil succinato de 99.67 % molar, con selectividad hacia tetrahidrofurano, butanol,  $\gamma$ -butirolactona y butanodiol de 3.91 % molar, 0.97 % molar, 11.77 % molar y 83.24 % molar, respectivamente.

20 Los resultados indican que la conversión fue ligeramente mayor sobre alimentación de bio-dimetil succinato, comparada con la alimentación de dimetilmaleato (99.67 vs. 99.13 % molar respectivamente). La selectividad hacia butanol fue marginalmente superior para la alimentación de dimetil succinato (0.97 vs. 0.87 % molar). El límite superior para la selectividad para butanol es 2.0 % molar.

25 Se ejecutó un segundo desarrollo usando la misma materia prima de bio-dimetil succinato con un aumento en LHSV para reducir la conversión y evaluar la selectividad. La rata de alimentación fue aumentada hasta un LHSV de 0.5 hr<sup>-1</sup>. Todos los otros parámetros permanecieron consistentes con el desarrollo descrito anteriormente. La composición en la alimentación fue 85 % en peso de dimetilsuccinato y 15 % en peso de metanol. El reactor fue operado en las siguientes condiciones:

Temperatura de salida °C - 190  
 Presión, psi(g) - 885  
 LHSV, hr<sup>-1</sup> - 0.5  
 H<sub>2</sub>: éster (molar) - 350:1

30 La operación en estas condiciones dio como resultado una conversión de dimetil succinato de 97.78 % molar, con selectividad hacia tetrahidrofurano, butanol,  $\gamma$ -butirolactona y butanodiol de 3.33% molar, 0.65 % molar, 13.30 % molar y 82.48 % molar respectivamente. Los resultados de la evaluación de actividad de dimetil maleato y los dos desarrollos sobre bio-dimetil succinato hecho de muestras A & B de bioácido succínico son dados en la Tabla 3.

35 Los resultados indican que la actividad cayó aproximadamente 3% después de que se introdujo primero la alimentación de bio-dimetil succinato. La alimentación de bio-dimetil da como resultado una rata de desactivación más lenta que una prueba de dimetil maleato comercial.

Tabla 3

Resultados de hidrogenación en fase de vapor de dimetilsuccinato destilado, hecho a partir de muestras A & B de ácido bio-succínico			
ID de desarrollo	Revisión de actividad	Dimetil succinato	Dimetil succinato alto en LHSV
Alimentación	Dimetil maleato	Dimetil biosuccinato de ácido biosuccínico A & B	Dimetil bio-succinato de ácido biosuccínico A & B
Tiempo en línea, h	141	197	378
LHSV, h <sup>-1</sup>	0.342	0.339	0.496
Presión, psi(g)	885	884	885
Temperatura de entrada °C	176.5	185.5	186.1
Temperatura de salida °C	190.2	190.0	190.2
H <sub>2</sub> : éster	344	354	350
Tiempo de residencia, s	6.16	6.29	4.35
Análisis, % en peso			
Metanol	50.28	52.33	51.60
Tetrahidrofurano	1.48	1.47	1.23
Butanol	0.35	0.37	0.25
γ-butirolactona	5.70	5.30	5.90
Butanodiol	39.30	39.25	38.28
Dimetil succinato	0.68	0.26	1.71
Agua	1.09	0.70	0.67
Desconocidos	0.10	0.06	0.16
Selectividad, % molar			
Conversión de dimetil succinato	99.13	99.67	97.78
Selectividad de tetrahidrofurano	3.83	3.91	3.33
Selectividad de Butanol	0.873	0.97	0.65
Selectividad de γ-butirolactona	12.43	11.77	13.30
Selectividad de butanodiol	81.84	83.24	82.48

### Ejemplo 3

5 Se añadieron cristales de ácido succínico con hasta 160 ppm de azufre a una alimentación de dimetil succinato, para hidrogenación usando el procedimiento descrito anteriormente. El dimetil succinato resultante fue también claro e incoloro, pero su nivel de azufre estuvo alrededor de 40 ppm, muy en exceso del límite normal de 1 ppm; este material desactivó rápidamente el catalizador de hidrogenación, cuando fue introducido como alimentación.

10 Siguiendo una segunda evaluación de actividad para el catalizador de hidrogenación con alimentación de dimetil maleato, se ejecutó otro desarrollo con bio-dimetil succinato a un LHSV aumentado de 0.4 hr<sup>-1</sup>. Los lotes 10-15 de bio-dimetil succinato (excepto el 14), hechos de ácido bio-succínico C como se describió en el Ejemplo 2 fueron

## ES 2 690 070 T3

mezclados conjuntamente. La alimentación contenía una concentración de azufre de 33 ppm. Esta composición de alimentación fue 85 % en peso de dimetil succinato y 15 % en peso de metanol. El reactor fue operado en las siguientes condiciones:

	-	190
5 Temperatura de salida, °C		
Presión, psi(g) (MPa)	-	885 (6,102)
LHSV, hr <sup>-1</sup>	-	0.4
H <sub>2</sub> : éster (molar)	-	350:1

10 La operación en estas condiciones sobre la alimentación de bio-dimetil succinato dio como resultado una rápida desactivación del catalizador. La conversión del dimetilsuccinato se redujo de 99.05 % molar a 90.52 % molar antes de agotarse la alimentación. Los resultados de la evaluación de actividad para dimetil maleato y el desarrollo sobre bio-dimetil succinato (destilado una vez) hecho a partir de muestras de ácido bio-succínico C son dados en la Tabla 4 (885 ps(g) = 6,102 MPa), 884 psi(g) = 6,095 MPa).

Tabla 4

Resultados de hidrogenación en fase de vapor de dimetil succinato destilado (una vez) hecho de muestra de ácido bio-succínico C		
ID desarrollo	Revisión de actividad	Dimetil succinato alto en LHSV
Alimentación	Dimetil maleato	Dimetil bio-succinato de ácido bio-succínico C
Tiempo en línea, h	697	823
LHSV, h <sup>-1</sup>	0.337	0.400
Presión, psi(g)	885	884
Temp. de entrada, °C	174.7	187.4
Temp. de salida, °C	190.0	189.9
H <sup>2</sup> : éster	349	348
Tiempo de residencia, s	4.18	5.44
Análisis, % en peso		
Metanol	51.55	50.97
Tetrahidrofurano	1.23	1.43
Butanol	0.35	0.33
γ-butirolactona	5.52	6.15
Butanodiol	39.53	33.00
Dimetil succinato	0.73	7.07
Agua	0.62	0.59
Desconocidos	0.06	0.18
Selectividad, mol%		
Conversión de dimetil succinato	99.05	90.52
Selectividad de tetrahidrofurano	3.24	4.28
Selectividad de Butanol	0.89	0.95
Selectividad de γ-butirolactona	12.20	15.37
Selectividad de butanodiol	83.48	78.76

**Ejemplo 4**

Se purificó dimetil succinato alto en azufre del Ejemplo 3, hasta un nivel donde sería adecuado para alimentación a la hidrogenación, mediante ejecución de una destilación más rigurosa.

5 Se realizó una segunda destilación sobre el dimetil succinato destilado del lote 14 del ácido bio-succínico C, que tenía una elevada concentración de azufre (18 ppm), después de la primera destilación (como se describió en el Ejemplo 3). En un recipiente de 5 litros se cargaron 2766g de dimetil succinato que ya había soportado una destilación previa, como se describió anteriormente. Se aumentó lentamente la temperatura para proporcionar una temperatura de proceso de 200°C. Los calentadores de cabeza y fondo de la columna fueron ajustados para mantener la temperatura de proceso dentro de la columna, para minimizar pérdidas de calor. Se empleó una rata de reflujo de 10:1, para intentar fraccionar las especies de azufre. Usando una rata de reflujo de 10:1 se obtuvo un total de 8 fracciones de cabeza.

15 Se midió el contenido de azufre de las fracciones y abajo en la Tabla 5 se reportan las concentraciones. Se notó una elevada concentración de azufre en la primera fracción (50 ppm) con niveles de ppb en todas las fracciones subsiguientes. El contenido del recipiente tenía una concentración de azufre de 35 ppm. Los balances de masas para esta segunda destilación fueron >98 % en peso con aproximadamente 78 % en peso del material retirado en la fracción de cabeza. El balance del componente de azufre fue >99%.

Tabla 5

Repetición de destilación de fracción de dimetil succinato de ácido bio-succínico C (Lote 14)		
	Peso (g)	Nivel de azufre ppm en peso
Materia prima (de la primera destilación)	2766	14
Fracción 1 (livianos)	348	50
Fracción 2 (dimetil succinato)	336	1
Fracción 3 (dimetil succinato)	269	1.2
Fracción 4 (dimetil succinato)	268	0.7
Fracción 5 (dimetil succinato)	265	0.7
Fracción 6 (dimetil succinato)	258	0.3
Fracción 7 (dimetil succinato)	299	0.4
Fracción 8 (dimetil succinato)	115	0.7
Residuo	572	35

**Ejemplo 5**

20 Se purificó dimetil succinato alto en azufre del Ejemplo 4, tratándolo con una resina de intercambio iónico de base débil (Dow IRA-67), la cual redujo su contenido de azufre a un nivel aceptable para alimentación a la hidrogenación.

Se trataron muestras del dimetil succinato hecho de ácido bio-succínico C (descritas en los Ejemplos 3 & 4) destilado alto en azufre, con Amberlite IRA67 (resina base) con la intención de retirar el azufre del dimetil succinato.

25 Se añadió IRA67 secado en horno, a cada una de las muestras del dimetil succinato y se agitó a intervalos regulares por 2-3 horas. Se dejó reposar cada muestra por 1 hora y se tomó una muestra de dimetil succinato para análisis de azufre. En la Tabla 6 se presentan los resultados de análisis de azufre antes y después del tratamiento con IRA67.

Tabla 6

Tratamiento con IRA67 de muestras de dimetil succinato de ácido bio-succínico C		
	Nivel de azufre (ppb)	
Muestra	Antes del tratamiento	Después del tratamiento
Fracción de dimetil succinato de destilación 1 del lote 14	12,000	883

## ES 2 690 070 T3

Fracción 1 de destilación 2 del lote 14	42,000	1,000
Fracción 2 de destilación 2 del lote 14	1,450	681
Residual de recipiente de la destilación 2 del lote 14	30,000	9.840
Mezcla de fracciones de dimetil succinato de la destilación 1 de lotes 10-13 & 15.	33,000	743

### Ejemplo 6

Este ejemplo demuestra la esterificación de ácido succínico con metanol a temperaturas de 190-210°C en autoclaves en lote.

- 5 Se realizaron estudios sobre la conversión de ácido succínico, usando 6 autoclaves Hastelloy<sup>MR</sup> de 100 cm<sup>3</sup>, donde cada uno contenía un seguidor magnético en forma de cruz. Se suministró calentamiento mediante un calentador metálico de bloque, que estaba muy ajustado a cada autoclave. Se controló el calentamiento mediante un controlador adecuado de temperatura y cada autoclave fue agitado magnéticamente de modo individual. Se precalentó el bloque a la temperatura de reacción deseada, antes de la adición de los autoclaves.
- 10 Se cargó individualmente cada autoclave con la composición inicial deseada de ácido succínico y metanol (hasta 30 g) y se selló la suspensión resultante y se aplicó presión con 150 psig de N<sup>2</sup> a temperatura ambiente, para minimizar las pérdidas de vapor de componente durante la reacción. Se probaron las fugas de los autoclaves por 45 minutos y se colocaron juntos todos los seis dentro del bloque precalentado. Un desarrollo inicial había determinado que se obtenía una presión máxima de autoclave (aproximadamente 390 psig (2,689 MPa)) a 190°C, después de
- 15 25 minutos en el bloque caliente (30 minutos a 210°C) y estos tiempos fueron usados por ello como el tiempo inicial "T = 0" para la toma de muestras.

Se retiraron del bloque entonces los autoclaves, al alcanzar sus tiempos deseados de toma de muestra y se sumergieron de inmediato en hielo-agua por 15 minutos, con objeto de detener rápidamente la reacción. Se calcularon los balances de masas de la comparación de las masas de los autoclaves después de reacción (ventilados) con la del autoclave vacío. A todas las muestras se analizó agua (Karl-Fisher culométrico) y por GC (columna DB-1 de 50 m tratada con Regisil, método HY 381). Se emplearon composiciones molares iniciales de ácido succínico a metanol de 1:2 y 1:4, a temperaturas de reacción de 190°C y 210°C, por encima del punto de fusión de ácido succínico. Se colectaron datos a intervalos de 10 o 15 minutos partiendo de T = 0, dando datos para

20 50 o 75 minutos por desarrollo. Los balances de masas fueron generalmente buenos (>98%), lo cual probablemente se debe a la buena retención de los volátiles con el método de enfriamiento de muestra usado. Sin embargo, los niveles de metanol por GC, son considerados todavía no confiables debido a la rápida exotermia presente por el tratamiento Regisil de las muestras. Es probable que esto se deba a los elevados niveles de agua presentes en

25 éstas muestras, que típicamente excede 10 % en peso.

Los datos obtenidos, que se presentan en las Tablas 7 - 10 muestran tendencias en los componentes como se esperaba, con mayor conversión a dimetil succinato para temperatura aumentada y relación metanol a ácido succínico aumentada.

30

Tabla 7

Resultados de esterificación de ácido succínico en una relación 1:4 con metanol a 190°C en 6 x autoclaves en lote							
Descripción del experimento		1 : 4, metanol : ácido succínico - 190°C; 6 autoclaves x 100 ml					
Carga de autoclave (por autoclave)							
Componente	Masa / g	RMM / g mol <sup>-1</sup>			Mol	Fracción molar	
Metanol	15.2	32			0.475	80.0%	
Ácido succínico	14.0	118			0.119	20.0%	
Totales	29.2				0.593		
Número de autoclave	N/A	1	2	3	4	5	6
Tiempo / min	Inicial	0	15	30	48	60	75
Masa descargada/ g		29.1	29.0	28.9	29.2	29.2	29.2

ES 2 690 070 T3

Componentes							
Metanol / GC, % en peso	52.033	33.304	30.328	30.221	29.618	29.014	27.828
Dimetil succinato/ GC, % en peso	0.000	19.053	30.190	34.492	42.416	37.548	37.279
Monometil succinato / GC, % en peso	0.000	28.830	22.852	21.035	19.242	18.684	18.480
Ácido succínico / GC, % en peso	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 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
Dimetil succinato/mol	0.000	0.130	0.207	0.236	0.291	0.257	0.255
Monometil succinato / 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
Dimetil succinato/ fracción molar	0.000	0.069	0.108	0.122	0.137	0.130	0.126
Monometil succinato / fracción molar	0.000	0.116	0.091	0.082	0.069	0.072	0.069
Ácido succínico / 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	997%	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 dimetil succinato (base de C <sub>4</sub> )	0.0%	29.5%	49.4%	55.9%	63.5%	61.5%	61.6%

Tabla 8

Resultados de esterificación de ácido succínico en una relación 1:2 con metanol a 190°C en 6 autoclaves x lote							
	Descripción del experimento	1 : 2, metanol: ácido succínico - 190°C; 6 autoclaves x 100 ml					
Carga de autoclave (por autoclave)							
Componente	Masa / g	RMM / g mol <sup>-1</sup>			Mol	Fracción molar	
Metanol	7.6	32			0.238	66.7%	
Ácido succínico	14.0	118			0.119	33.3%	
Totales	21.6	g			0.356		
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	35.185	12.062	11.235	9.940	9.704	9.468	9.165
Dimetilsuccinato/GC % en peso	0.000	27.351	32.232	35.455	35.820	36.613	36.517
Monometilsuccinato/GC % en peso	0.000	36.783	33.649	32.319	32.464	31.168	31.767
Ácido succínico / GC, % en peso	64.815	12.571	9.831	8.585	8.181	7.766	8.115

ES 2 690 070 T3

Agua / KFT. % en peso	0.000	10.000	12.317	13.066	13.298	13.419	13.388
Suma de 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
Dimetil succinato/ mol	0.000	0.187	0.221	0.243	0.245	0.251	0.250
Monometil succinato/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
Dimetil succinato / fracción molar	0.000	0.124	0.138	0.152	0.153	0.157	0.157
Monometil succinato /fracción molar	0.000	0.185	0.160	0.153	0.153	0.148	0.151
Ácido 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	0.488	0.468
Balance de masa %	N/A	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 dimetil succinato (base de C <sub>4</sub> )	0.0	32.7	39.5	43.3	43.8	45.4	44.7

Tabla 9

Resultados de esterificación de ácido succínico en una relación 1:4 con metanol at 210°C en 6 autoclaves en lote							
Descripción del experimento		1 : 4,metanol: ácido succínico- 210°C; 6 autoclaves 100 ml					
Carga de autoclave (por autoclave)							
Componente	Masa / g	RMM / g mol <sup>-1</sup>		Mol	Fracción molar		
Metanol	15.2	32		0.475	80.0%		
Ácido succínico	14.0	118		0.119	20.0%		
TOTALES	29.2	g		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
Dimetil succinato / GC. % en peso	0.000	30.817	34.013	37.628	38.581	38.136	40.186
Monometilsuccinato/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 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
Dimetil succinato/ mol (%)	0.0	21.0	23.3	25.8	26.4	26.1	27.5
Monometil succinato/ 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

ES 2 690 070 T3

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
Dimetil succinato / fracción molar	0.000	0.113	0.121	0.134	0.137	0.133	0.139
Monometil succinato / 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%
Conversión a dimetil succinato (base C <sub>4</sub> )	0.0%	45.8%	53.9%	59.5%	64.6%	65.5%	65.8%

Tabla 10

Resultados de esterificación de ácido succínico en una relación 1:2 con metanolato 210°C en 6 autoclaves en lote							
	Descripción del experimento	1 : 2 Metanol:ácido succínico - 210°C; 6 autoclaves x 100 ml					
Carga de autoclave (por autoclave)							
Componente	Masa / g	RMM / g mol <sup>-1</sup>		Mol	Fracción molar		
Metanol	7.6	32		0.238	66.7%		
Ácido succínico	14.0	118		0.119	33.3%		
TOTALES	21.6	g		0.356			
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	21.3	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
Dimetilsuccinato/GC % en peso	0.000	34.477	35.544	36.478	36.246	36.944	36.116
Monometilsuccinato/GC % en peso	0.000	32.082	32.488	31.692	30.645	31.474	31.242
Ácido 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	14.111
Suma de 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
Dimetil succinato/ mol (%)	0.0	23.6	24.3	25.0	24.8	25.3	24.7
Monometil succinato/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
Dimetil succinate / fracción molar	0.000	0.149	0.155	0.157	0.151	0.156	0.152

Monometil succinato/fracción molar	0.000	0.153	0.157	0.151	0.141	0.147	0.145
Ácido 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 DMS (base de C <sub>4</sub> )	0.0%	43.0%	43.4%	44.6%	45.3%	45.2%	45.0%

Los resultados del Ejemplo 6 se ilustran en el gráfico de la figura 6.

### Ejemplo 7

5 En este ejemplo el mono-metil succinato es esterificado con metanol hasta el di-éster con conversión de casi 90% a una temperatura de 190°C.

10 Para este trabajo de prueba el monometil succinato fue sintetizado en casa a partir de anhídrido succínico comercialmente disponible y se usó en su forma cruda. Se cargó con MMS un autoclave de acero inoxidable de 1 dm<sup>3</sup> ajustado a un punto de toma de muestra de fondo y se llevó hasta 200 psig (1,379 MPa) con nitrógeno para minimizar la presión de vapor del componente. Se calentó entonces el reactor hasta la temperatura de reacción deseada de 190°C y se bombeó metanol al autoclave a través de una bomba de HPLC a la rata deseada, este fue llamado el tiempo cero ("T = 0"). Se extrajeron las fracciones de cabeza mediante una línea calentada eléctricamente, para evitar la condensación y el reflujo de la mezcla de producto. Este fue entonces condensado y colectado mediante un recipiente de recolección enfriado con agua. En la Figura 7 se detalla esquemáticamente esto. En el cual se añade nitrógeno a 200 psig (1,379 MPa) en la línea 101 y el metanol es añadido mediante bomba en la línea 102. El monometil succinato 103 es colocado en el autoclave. Se retiran las fracciones de cabeza en la línea 104 calentada y se condensan entonces contra agua de enfriamiento en la línea 105 y se pasan entonces al recipiente 106 de recolección enfriado con agua. Se enfría también entonces la cabeza del recipiente de recolección, contra la corriente 107 de agua, antes de pasar a través de la válvula de medición y sistema 108 de burbujeo y pasar al respiradero 109. Esto sirvió para permitir un pequeño flujo de gas a través del sistema mientras se mantenía la presión del reactor en 200 psig (1,379 MPa).

20 A intervalos periódicos de tiempo se tomaron muestras del autoclave en sí mismo y de las cabezas colectadas y a continuación se les analizó el contenido de agua (Karl-Fisher culométrico) y por GC. Las muestras de autoclave fueron analizadas después del tratamiento con Regisil en una columna DB-1 de 50 m, y a las cabezas se les analizó directamente metanol y dimetil éter en una columna DB-1 de 60 m. Se tomó nota de las masas de todas las muestras y el contenido del reactor, para permitir el cálculo de los balances de masas.

30 Se eligió una temperatura de reacción de 190°C y una rata de alimentación de 2 mol de metanol por mol de monometil succinato por hora; se cargaron 3 mol de monometil succinato en el autoclave requiriendo una rata de flujo de metanol de 4.05 mL min<sup>-1</sup> para el desarrollo. Se ejecutó un segundo desarrollo al doble de esta rata de flujo. Cuando el sistema estaba a la temperatura, el flujo de metanol comenzó en 120 minutos, con toma periódica de muestra a través del desarrollo. La composición y condiciones de alimentación usadas para cada prueba. ¿? Los desarrollos 1 & 2 son dados en las Tablas 11 & 14 respectivamente, mientras los resultados son dados en Tablas las 12, 13, 15 y 16 (1 psig = 6,8947 kPa)

Tabla 11

Composición de alimentación y condiciones de prueba para el desarrollo 1 a 2 mol de metanol por hora por mol de ácido succínico				
	Ejemplo 7 desarrollo 1			
Descripción del experimento	2 mol de metanol hr <sup>-1</sup> por mol de ácido succínico cargados a 190°C			
Carga de autoclave (1L Parr)				
Componente	Masa. g	RMM/g mol <sup>-1</sup>	Mol	Fracción molar
Monometil succinato (Crudo)	396.0	132	3.0	1.00

ES 2 690 070 T3

Rendimiento teórico (de dimetil succinato)	438.0			
Análisis de monometil succinato crudo				
Componente	Masa	RMM/g mol <sup>-1</sup>	Mol	Fracción molar
Metanol	0.9	32	0.027	0.01
Dimetil succinato	62.5	146	0.428	0.14
Monometil succinato	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 hr <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> (MMS)	6.0	mol MeOH h <sup>-1</sup>
Flujo	192.0	g hr <sup>-1</sup>		
Densidad (Metanol)	0.79	g ml <sup>-1</sup>		
Rata de flujo objetivo	4.05	ml min <sup>-1</sup>	I	

Tabla 12

Resultados del ejemplo 7 desarrollo 1							
	Ejemplo 7 desarrollo 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
Rata I de flujo de metanol ml min <sup>-1</sup>	4.05	4.05	4.10	4.05	4.05	4.05	4.05
Temperatura de reacción, °C	190	188	188	188	187	188	187
Presión del sistema, psig	169	158	165	165	164	163	167
Componentes de autoclave							
Metanol / GC, % en peso	1.097	3.341	6.881	11.123	12.683	12.315	11.946
Dimetil succinato / GC, % en peso	29.214	33.185	41.273	46.738	50.692	54.770	58.932
Monometil succinato / GC, % en peso	48.730	44.418	37.632	31.405	27.408	22.714	22.849
Ácido succínico AC/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 conocidos, %	99.4	99.2	99.5	99.6	99.5	96.3	99.3
Conversión a dimetil succinato (base de C <sub>4</sub> ), %	27.6	32.7	43.5	52.6	58.8	65.8	67.6
Cabezas colectadas, g	0.0	0.0	0.1	13.4	30.8	40.8	27.4
Análisis de cabezas							
Metanol / GC, % en peso				80.939	79.238	86.252	88.699
Dimetil succinato / GC, % en peso				2.613	4.100		
Monometil succinato / GC, % en peso				0.361	0.332		
Ácido succínico / GC, % en peso				0.131	0.113		

ES 2 690 070 T3

Agua / KFT, % en peso				12.021	13.303	13.708	11.301
Metanol / GC, % en peso							

Tabla 13

Resultados del ejemplo 7 desarrollo 1 continuación							
	Ejemplo 7 desarrollo 1 (cont.)						
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
Rata de flujo de metanol, ml min <sup>-1</sup>	4.10	4.05	4.05	4.05	4.05	4.05	
Temperatura de reacción °C	188	189	188	188	188	190	
Presión del sistema, psig	165	167	166	167	166	161	
Componentes de autoclave							
Metanol / GC, % en peso	11.349	13.560	12.833	12.814	12.651	13.512	13.560
Dimetil succinato / GC, % en peso	63.176	64.074	66.316	69.566	71.106	72.303	64.074
Monometil succinato / 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 conocidos, %	99.5	99.5	99.3	99.5	99.4	99.3	99.5
Conversión a dimetil succinato (base de C <sub>4</sub> ). %	71.6	74.3	76.2	79.6	81.3	83.7	88.2
Cabezas colectadas, g	40.4	30.2	35.2	35.5	37.9	36.8	292.8
Análisis de cabezas		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
Dimetil succinato / GC, % en peso							
Monometil succinato / 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, % peso							

5 Los resultados del desarrollo 1 del ejemplo 7 son ilustrados en la figura 8.

Tabla 14

Composición de alimentación y condiciones de prueba para el ejemplo 7 desarrollo 2 a 4 mol de metanol por hora por mol de ácido succínico				
	Ejemplo 7 desarrollo 2			
Descripción del experimento	4 mol MeOH hr <sup>-1</sup> por mol de SAC cargados a 190°C			
Carga de autoclave (Parr de 1 L)				
Componente	Masa / g	RMM / g mol <sup>-1</sup>	Mol	Fracción molar

ES 2 690 070 T3

Monometil succinato (Crudo)	396.0	132	3.0	1.00
Rendimiento teórico, (de dimetil succinato)	438.0			
Análisis de Monometil succinato crudo				
Componente	Masa	RMM / g mol <sup>-1</sup>	Mol	Fracción molar
Metanol	0.9	32	0.027	0.01
Dimetil succinato	62.5	146	0.428	0.14
Monometil succinato	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 <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> (MMS)	12.0	mol MeOH h <sup>-1</sup>
Flujo	384.0	g h <sup>-1</sup>		
Densidad (Metanol)	0.79	g ml <sup>-1</sup>		
Rata de flujo objetivo	8.10	mL min <sup>-1</sup>		

Tabla 15

Resultados del ejemplo 7 desarrollo 2						
	Ejemplo 7 desarrollo 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
Rata de flujo de metanol, ml min <sup>-1</sup>	8.10	8.10	8.10	8.10	8.10	8.10
Temperatura de reacción, °C	188	184	183	186	187	187
Presión de sistema, psig		168	170	164	164	163
Componentes de autoclave						
Metanol / GC, % en peso	1.097	12.053	12.823	11.526	12.693	12.709
Dimetil succinato / GC, % en peso	29.214	42.354	44.027	49.981	53.980	59.055
Monometil succinato / 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 conocidos, %	99.4	98.6	98.6	96.7	98.3	98.2
Conversión a dimetil succinato (base de C4), %	27.6	48.4	51.0	58.4	62.7	68.5
Cabezas colectadas, g	0.0	11.1	32.1	86.4	77.4	89.5
Cabezas, análisis						
Metanol / GC, % en peso		77.745	86.517	89.292	91.903	92.810
Dimetil succinato / GC, % en peso		5.611	5.611	6.500	8.500	10.882
Monometil succinato / GC, % en peso		0.431	0.431	0.431	0.431	0.478

## ES 2 690 070 T3

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 conocidos	0.0	106.0	106.1	106.9	108.9	111.5

Tabla 16

Resultados de desarrollo 2 continuado				
	Ejemplo 7 desarrollo 2 (cont.)			
Tiempo, min	73	90	105	Final
Masa descargada (autoclave), g	11.3	9.0	6.0	316.3
Rata de flujo de metanol, ml min <sup>-1</sup>	8.10	8.10	8.10	
Temperatura de reacción, °C	187	187	187	
Presión de sistema, psig	160	154	162	
Componentes de autoclave				
Metanol / GC, % en peso	13.647	12.668	14.231	13.412
Dimetil succinato / GC, % en peso	64.972	68.887	70.613	75.011
Monometil succinato / 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 conocidos %	99.0	98.1	98.2	99.1
Conversión a DMS (base C <sub>4</sub> ). %	75.3	79.7	83.2	87.0
Cabezas colectadas, g	103.9	126.8	103.8	19.6
Cabezas, análisis				
MeOH / GC, % en peso	95.608	97.724	98.185	90.656
Dimetil succinato / GC, % en peso	11.500	12.399	13.399	16.000
Monometil succinato / 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 conocidos	112.0	113.0	113.9	116.5

### Ejemplo 8

- 5 Este ejemplo demuestra la separación de di-metil succinato de mono-metil succinato mediante destilación bajo vacío.

La composición esperada de corriente del fondo de una columna de reacción autocatalítica, fue hecha artificialmente como alimentación usando dimetil succinato, monometil succinato y ácido succínico petroquímicos de experimentos previos. La composición resultante en porcentajes en peso fue:

10	Metanol	7.0
	Di-metil succinato	63
	Mono-metil succinato	27
	Ácido succínico	2.9
	Otros	0.1

## ES 2 690 070 T3

Se cargaron 1032g de este material en un recipiente aislado de fondo redondo de 2L, que se calentó mediante una isomanta que se desempeñaba como el rehedidor para la destilación en lote. Se controló la temperatura de la isomanta usando un módulo de disparo rápido de Watlow con una termocupla tipo k unida a la piel del recipiente. Se ubicó una termocupla tipo k adicional, dentro del rehedidor para determinar la temperatura real del proceso.

5 La destilación fue ejecutada usando una columna de vidrio de 1" de diámetro, que contenía 12 piezas de empaque estructurado Sulzer tipo EX, operada en modo continuo. La columna también tenía dos zonas calentadas mediante cinta de calentamiento eléctrico, habilitando el control de la temperatura de las áreas de fondo y cabeza de la columna.

10 Se usó un condensador de Liebig en la cabeza de la columna para enfriar/condensar las cabezas. Las cabezas fueron conectadas a una bomba de vacío, con una presión objetivo de cabeza de 400 mbar, para permitir la realización de la separación a temperatura reducida en el rehedidor. Se retiraron las cabezas sobre una base continua, midiendo periódicamente la masa retirada y ejecutando análisis de composición. A las cabezas se les analizó agua (HP08) y dimetil succinato/metanol AS08 (columna 30 m x 0.32 mm DB-FFAP), determinando el contenido de ácido (como mono-metil succinato) mediante titulación con KOH 0.1N usando como indicador solución metanólica de fenoltaleína.

15 El análisis de la composición química del rehedidor fue llevado a cabo mediante cromatografía de gases (GC) usando N,O bis trimetilsililacetamida (Regisil) para permitir que se alcanzara la resolución de las especies ácidas. Se determinó el nivel de metanol, dimetil succinato, monometil succinato, y ácido succínico (columna Sil8 50 m x 0.32 mm). Se analizó también el contenido de ácido de las muestras del rehedidor, mediante una titulación básica con KOH 0.1N usando como indicador solución metanólica de fenoltaleína. El análisis de agua fue ejecutado sobre HP08 que estaba acoplada con un detector de conductividad térmica (TCD).

20 En la Tabla 17 se exponen las composiciones de las cabezas y rehedidor medidas, junto con los datos de temperatura y presión para esta prueba.

Tabla 17 (parte 1)

Resultados de destilación de dimetil succinato y monometil succinato a 400 mbar de presión					
Tiempo en línea (horas)	0	0.25	0.75	1.75	3
Temperaturas					
Piel de rehedidor (°C)		196	210	225	224
Recipiente de rehedidor (°C)		106	153	181	185
Pared de columna TWI (fondo) (°C)		84.3	103.3	159.5	154
Calentador de columna, TTI (fondo) (°C)		92.3	82.7	177.9	164.4
Pared de columna TWI (cabeza) (°C)		21.8	34.9	110.9	117
Calentador de columna, TTI (cabeza) (°C)		41.7	26	147.3	149.5
Cabezas (°C)		37.6	28.8		138.8
Presión (mbar)		490	399	374	429
Contenido del recipiente (g)	1032	982.1	949.2	933.5	920.4
Peso de cabezas (g)		48.86	30.94	12.72	11.09
Peso de muestra de fondos (g)		1	2	3	2
Análisis de cabezas					
Metanol % en peso		86.42	27.11	2.067	0.375
Dimetil succinato % en peso		0.312	56.76	92.06	96.99
Ácido (como monometil succinato) % en peso		0.537	0.038	0.11	0.147
Agua % en peso		12.73	15.36	4.627	1.129

ES 2 690 070 T3

Otros % en peso			0	0.736	1.1340	1.353	
Total			100	100	100	100	
Análisis de recipiente							
Metanol % en peso		7.00	0.27	0	0	0	
Dimetil succinato % en peso		63.00	65.73	65.99	65.71	66.19	
Monometil succinato % en peso		27.00	29.68	29.25	29.86	30.08	
Ácido succínico % en peso		2.90	3.43	2.80	2.07	1.176	
Agua % en peso		0.00	0.88	1.76	1.63	0	
Anhídrido succínico % en peso		0.00	0.00	0.19	0.72	0.589	
Otros % en peso		0.10	0.00	0.00	0.00	2.554	
Total		100.00	100.00	100.00	100.00	100.59	
Tiempo en línea (horas)	4	5	6	7	8	8.67	
Temperaturas							
Piel de rehervidor (°C)	230	225	226	226	223	223	
Recipiente de rehervidor (°C)	192	198	200	200	197	197	
Pared de columna TWI (fondo) (°C)	159.5	158.7	158.6	158.2	159.2	159.2	
Calentador de columna, TTI (fondo) (°C)	161.8	153	157	164.5	159.6	159.6	
Pared de columna TWI (cabeza) (°C)	121.6	122.9	120.1	135.6	132.5	132.5	
Calentador de columna, TTI (cabeza) (°C)	155.1	157.6	151	86	103.3	103.3	
Cabezas (°C)	145.2	145.1	135.1	128.5	113.3	113.3	
Presión (mbar)	501	637	638	600	450	450	
Contenido del recipiente (g)							
Contenido del recipiente (g)		872.0	801.2	660.9	576.6	438.4	420.1
Peso de cabezas (g)		46.38	68.86	138.3	82.22	136.2	16.35
Peso de muestra de fondos (α)		2	2	2	2	2	2
Análisis de cabezas							
Metanol % en peso		0.199	0	0	0	0	
Dimetil succinato % en peso		98.36	98.61	99.08	94.36	99.22	98.99
Ácido (como monometil succinato) % en peso		0.01	0.006	0.01	4.933	0.17	0.1
Agua % en peso		0.288	0.164	0.074	0.104	0.056	0.084
Otros % en peso		1.147	1.218	0.839	0.608	0.559	0.828
Total		100	100	100	100	100	100
Análisis del recipiente							
Metanol % en peso		0	0	0	0	0	
Dimetil succinato % en peso		66.77	66.16	60.36	48.16	40.06	41.38
Monometil succinato % en peso		29.25	29.32	34.02	46.53	53.44	51.88

ES 2 690 070 T3

Ácido succínico % en peso	1.022	0.9683	1.190	2.113	2.623	3.411
Agua % en peso	0.0036	0.0667	0	0.1445	0	0
Anhídrido succínico % en peso	1.730	2.279	2.751	1.875	2.565	1.695
Otros % en peso	2.955	3.4855	4.428	3.056	3.880	3.319
Total	101.73	102.28	102.75	101.88	102.56	101.69

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de dialquil succinato a partir de una materia prima de ácido succínico que contiene ácido succínico, producido mediante un proceso de fermentación, que comprende los pasos de:
- 5 (a) alimentación de materia prima de ácido succínico sólido que contiene ácido succínico producido mediante un proceso de fermentación, a un primer reactor donde entra en contacto con alcohol, siendo dicho primer reactor operado a una temperatura y presión adecuadas para habilitar la ocurrencia de esterificación autocatalítica;
- 10 (b) paso de una corriente retirada del primer reactor que comprende ácido succínico que no reaccionó, mono alquil éster, dialquil éster, alcohol, agua e impurezas, hasta un punto en o cerca a la cabeza de una columna de zona de reacción operada a temperaturas y presiones, para habilitar la esterificación del ácido succínico y esterificación adicional del mono alquil éster, y paso de dicha corriente en reacción de contracorriente con el alcohol adicional que va en dirección ascendente;
- 15 (c) retiro de una corriente de o cerca al fondo de la columna de zona de reacción, que comprende componentes seleccionados de entre ácido succínico residual, monoalquil éster, dialquil éster, impurezas y alcohol y paso de dicha corriente a una zona de separación de corriente de fondo, donde dicho di-alquil éster es separado del alcohol, y del ácido succínico, mono alquil éster e impurezas;
- (d) reciclaje del ácido succínico y mono alquil éster a la columna de zona de reacción;
- (e) retiro de por lo menos algunas de las impurezas como una purga; y
- 20 (f) retiro de una corriente que comprende alcohol, agua y componentes orgánicos de, o cerca a la cabeza de la columna de zona de reacción y paso de dicha corriente a una zona de destilación de corriente de cabeza, donde el alcohol es separado del agua y de los componentes orgánicos, y reciclaje de los componentes orgánicos a la columna de zona de reacción.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho primer reactor es un reactor de tanque con agitación, opcionalmente en el que el reactor de tanque con agitación es operado a una temperatura en la región desde 120°C a 140°C, una presión en la región desde 5 bara (500kPa) a 10 bara (1MPa), o una temperatura en la región desde 120°C a 140°C y una presión en la región desde 5 bara (500kPa) a 10 bara (1 Mpa).
- 25 3. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que la corriente del primer reactor que comprende ácido succínico que no reaccionó, mono alquil éster, dialquil éster, alcohol, agua e impurezas, es pasada a través de un recipiente de reacción subsiguiente, opcionalmente en el que el recipiente de reacción subsiguiente es un recipiente de reacción de flujo de tapón.
- 30 4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la corriente pasa a través de una columna de destilación, antes de ser alimentada a la columna de zona de reacción.
5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la columna de zona de reacción es operada a una presión de cabeza de 1.3 bara (130 kPa) a 10 bara (1MPa), una temperatura de 100°C a 300°C o a una presión de cabeza de 1.3 bara (130 kPa) a 10 bara (1MPa) y una temperatura de 100°C a 300°C.
- 35 6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se aplica un lavado con alcohol en o cerca a la cabeza de la columna de zona de reacción.
7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la zona de separación de corriente de fondos es una zona de arrastre con hidrógeno o una zona de destilación de corriente de fondo, operada opcionalmente a una presión de cabeza de 0.1 bara (10 kPa) a 1 bara (100 kPa).
- 40 8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que cuando la zona de separación de corriente de fondos es una zona de destilación de corriente de fondo, el dialquil succinato es retirado como un retiro lateral líquido, opcionalmente retirado desde un punto por encima del punto de alimentación a la zona de destilación de corriente de fondos.
- 45 9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el alcohol recuperado de la zona de separación de corriente de fondos es reciclado a uno o ambos del primer reactor y la columna de zona de reacción.
10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el ácido succínico residual y cualquier mono-éster son reciclados a la columna de zona de reacción.
11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el ácido succínico residual y cualquier mono éster

son reciclados a la columna de zona de reacción en un punto por debajo del punto en el cual se añade la alimentación del primer reactor.

12. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que las impurezas son retiradas de la zona de separación de corriente de fondos, como una purga.

5 13. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la cabeza de la zona de columna de reacción que comprende alcohol, agua y componentes orgánicos, es pasada a un condensador antes de ser pasada a una columna de destilación de corriente de cabeza, opcionalmente en el que la columna de destilación de corriente de cabeza es operada a una presión de cabeza de 1.3 bara (130 kPa) a 2 bara (200 kPa).

10 14. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que se toma un retiro líquido lateral de la columna de destilación de corriente de cabeza.

15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14 en el que el retiro lateral es pasado a un separador para separar una fase acuosa de una fase orgánica.

15 16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14 en el que la fase orgánica es reciclada a la columna de zona de reacción, la fase acuosa es devuelta a la columna de destilación de corriente de cabeza, o la fase orgánica es reciclada a la columna de zona de reacción y la fase acuosa es devuelta a la columna de destilación de corriente de cabeza, opcionalmente, en el que la fase acuosa es devuelta a la columna en un punto por debajo del punto de retiro, para el retiro líquido lateral.

17. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que:

20 i) la esterificación en la columna de zona de reacción y una o ambas zonas de destilación pueden estar localizadas en columnas separadas; y/o

ii) el alcohol es metanol.

Fig. 1

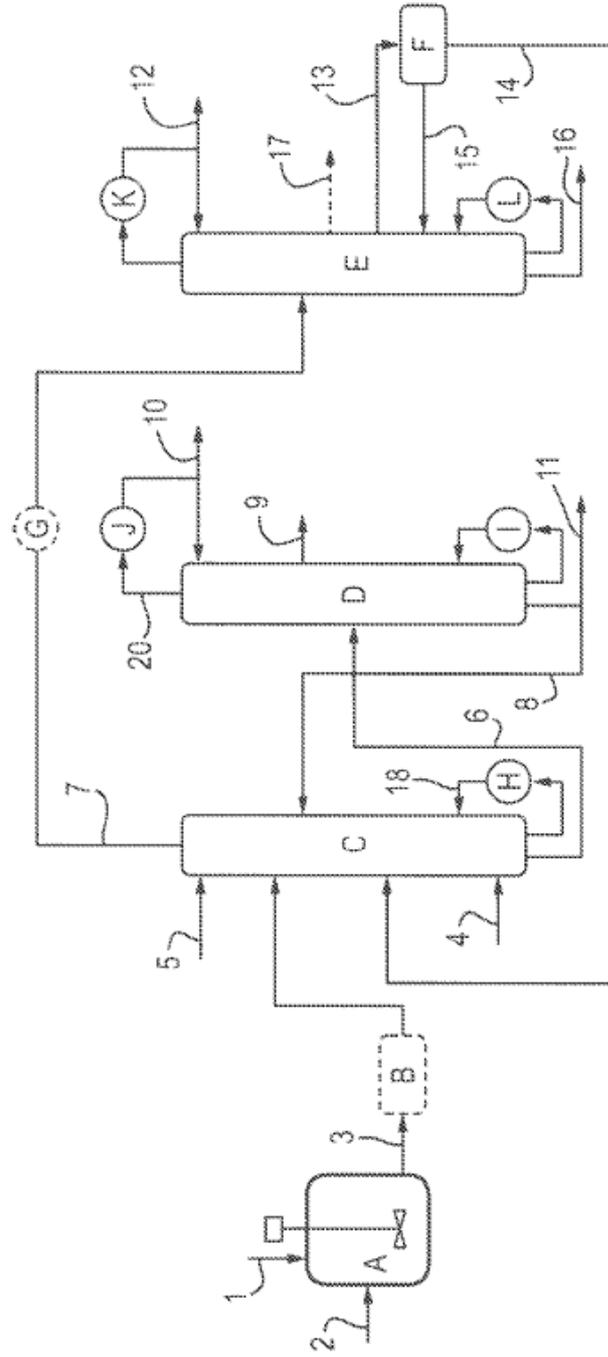


Fig. 2

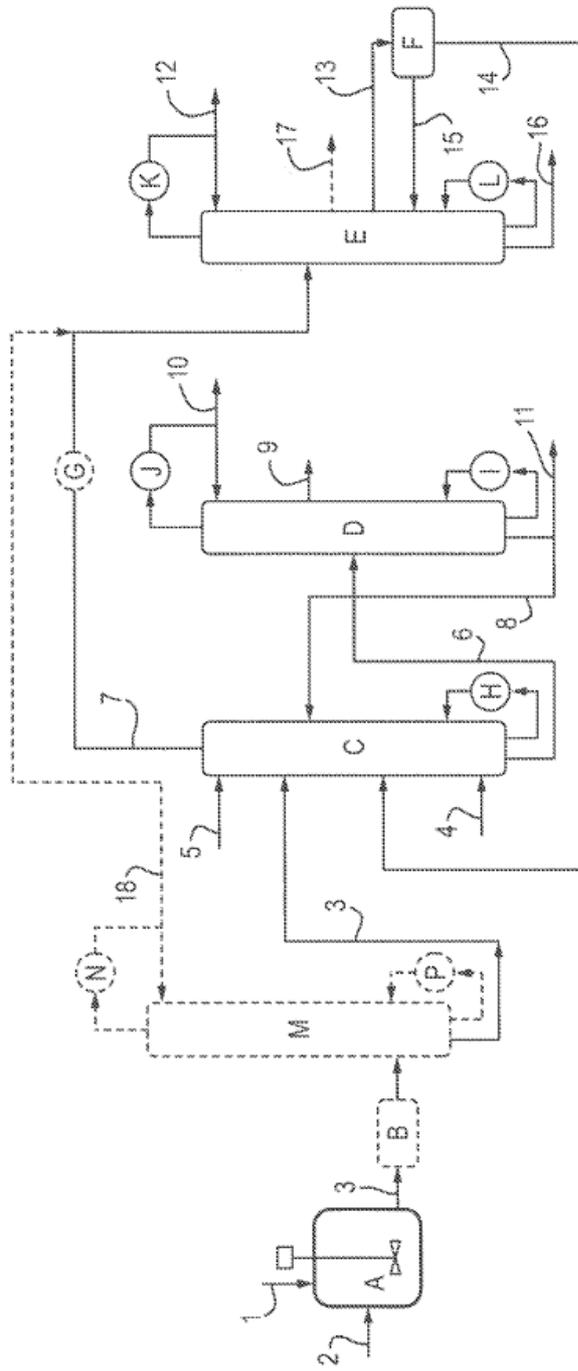


Fig. 3

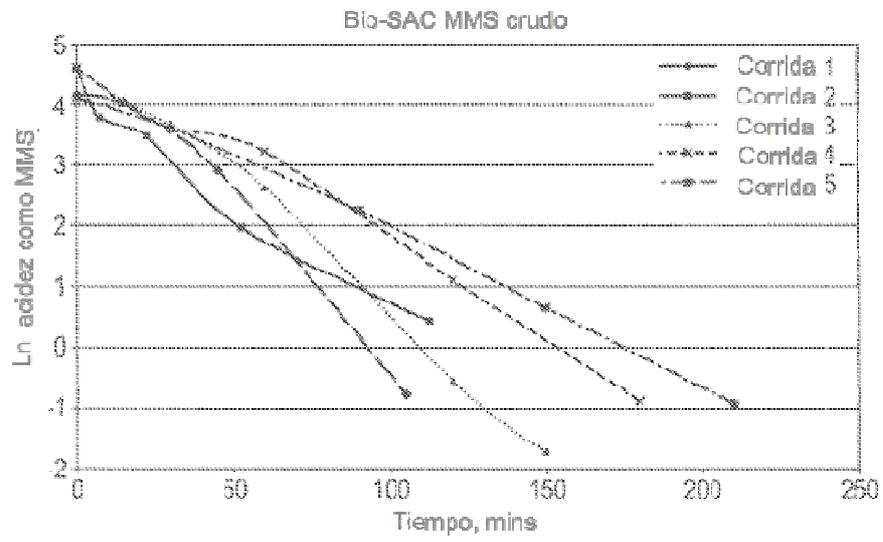


Fig. 4

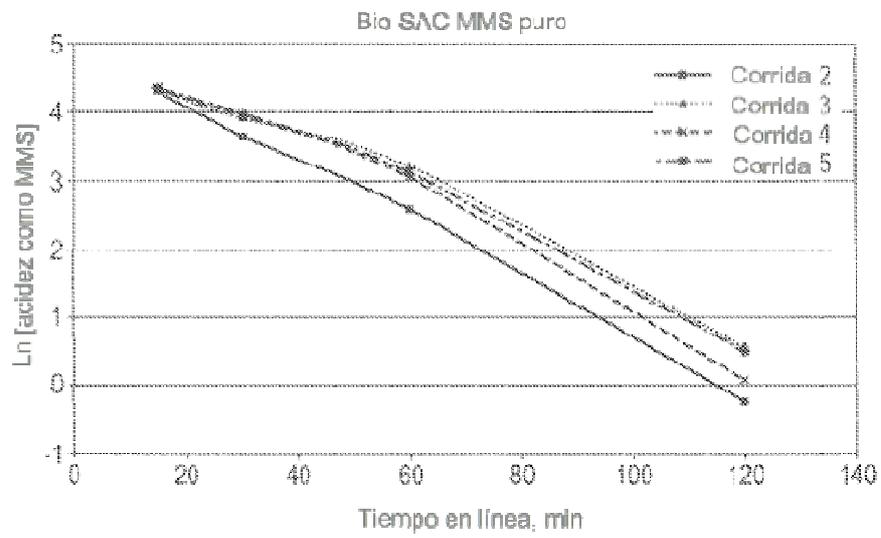


Fig. 5

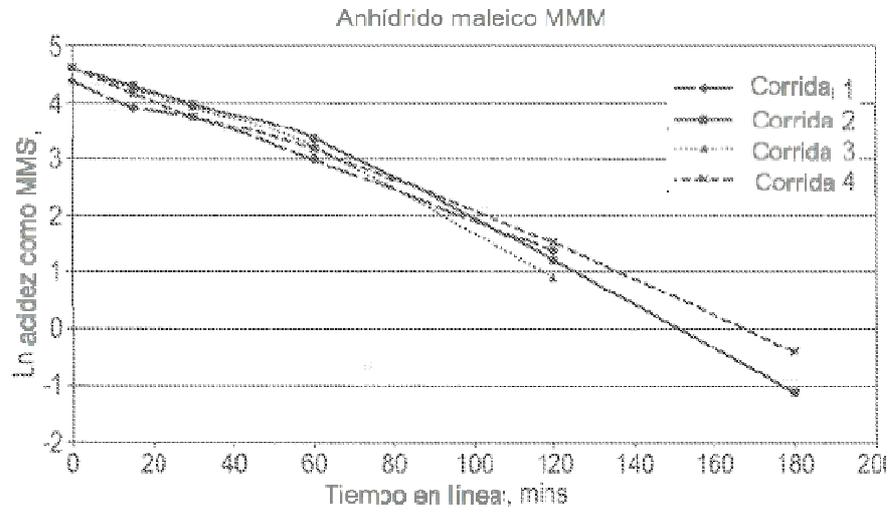


Fig. 6

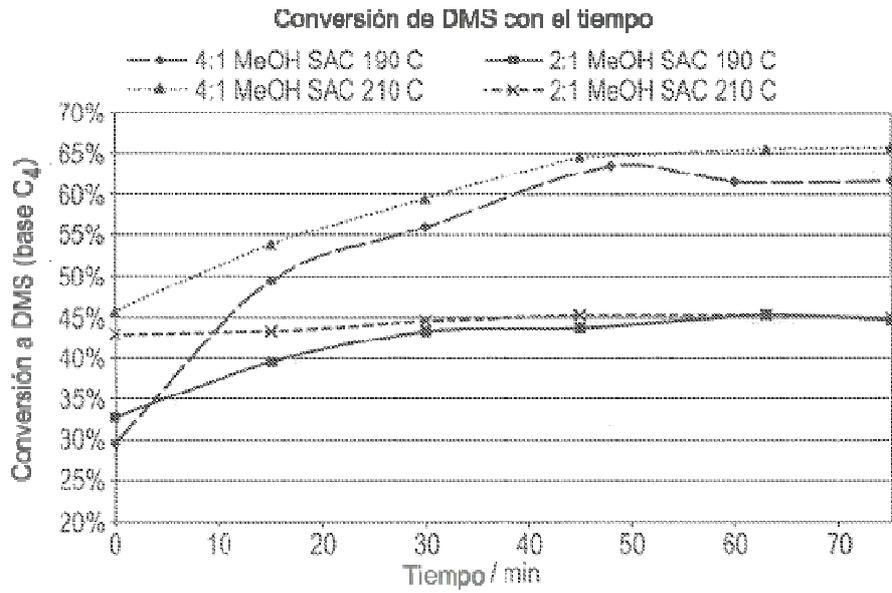


Fig. 7

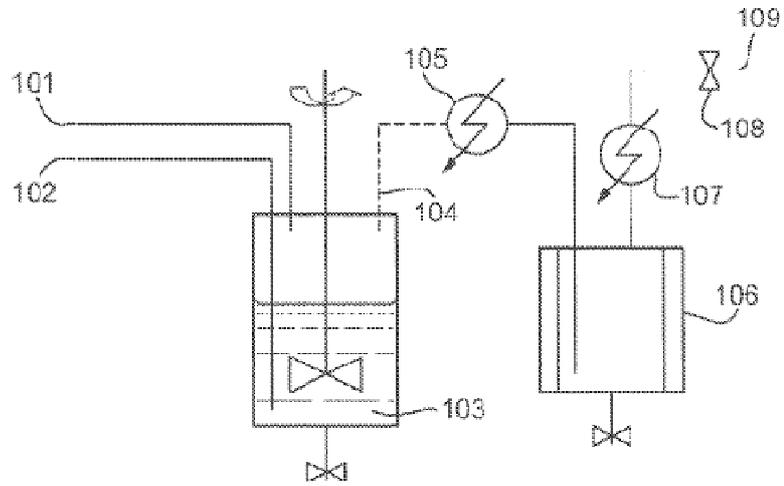


Fig. 8

