

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 739**

51 Int. Cl.:

C07C 29/80 (2006.01)

C07C 29/90 (2006.01)

C07C 31/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.08.2012 PCT/GB2012/052048**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.03.2013 WO13034881**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2012 E 12756811 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2753597**

54 Título: **Proceso para purificar una corriente que comprende 1,4-butanodiol**

30 Prioridad:

09.09.2011 GB 201115617

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

26.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**REED, GRAHAM y
GORDON, PAUL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 705 739 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 purificar una corriente que comprende 1,4-butanodiol

5 La presente invención se refiere a un proceso para separar 1,4-butanodiol. En particular, se refiere a un proceso para separar 1,4-butanodiol de una corriente de producto de un reactor en el que una materia prima hidrocarbonada que comprende ácido maleico, anhídrido maleico, maleato de mono- o di-alquilo (C₁ a C₄) o mezclas de los mismos se hace reaccionar con una corriente rica en hidrógeno.

10 Si bien se conocen varias rutas sintéticas para el 1,4-butanodiol, un proceso para la producción de 1,4-butanodiol utiliza anhídrido maleico como material de partida. Este se esterifica con un alcohol, generalmente un alcohol C₁ a C₄, como metanol o etanol, para producir el maleato de dialquilo correspondiente que luego se somete a hidrogenolisis para producir 1,4-butanodiol y el alcohol. El alcohol se puede reciclar a la reacción de esterificación para producir más maleato de dialquilo. Los procesos y la planta para la producción de maleatos de dialquilo a partir de anhídrido maleico se describen, por ejemplo, en el documento US4795824 y WO90/08127. La hidrogenolisis de maleatos de dialquilo para producir 1,4-butanodiol se describe, por ejemplo, en el documento US4584419, US4751334 y WO88/00937.

15 Una ruta alternativa se puede encontrar en el documento EP0601571 que describe un método para recuperar el 1,4-butanodiol de un hidrolizado obtenido hidrolizando diacetoxibutano, que comprende (1) suministrar el hidrolizado a una primera columna de destilación, destilando sustancialmente todas las cantidades de agua y ácido acético como la corriente superior de la primera columna de destilación y suministrar un líquido de fondo a una segunda columna de destilación, (2) destilar diacetoxibutano e hidroxiacetoxibutano como corriente lateral superior de la segunda columna de destilación y hacer circular los destilados a una zona de hidrólisis, mientras se extrae 1,4-butanodiol como una corriente lateral inferior en fase de vapor de la segunda columna de destilación, (3) suministrar el 1,4-butanodiol bruto y el gas hidrógeno a una zona de reacción de hidrogenación rellena con un catalizador de hidrogenación, y (4) suministrar la reacción de hidrogenación producto a una tercera columna de destilación; destilar los componentes de bajo punto de ebullición y retirar el 1,4-butanodiol como corriente inferior o lateral de la tercera columna de destilación.

20 La hidrogenolisis del maleato de dialquilo, como maleato de dimetilo o maleato de dietilo, también puede dar lugar a la producción de cantidades de los co-productos valiosos, γ -butirolactona y tetrahidrofurano. Dado que existe un mercado maduro para estos subproductos, su coproducción con 1,4-butanodiol puede no ser desventajosa. Sin embargo, deben estar separados del 1,4-butanodiol. Estos coproductos también pueden estar presentes en las corrientes de productos de otros procesos utilizados para producir 1,4-butanodiol.

25 La mezcla del producto normalmente también contendrá otros componentes. Por ejemplo, normalmente contendrá pequeñas cantidades del succinato de dialquilo correspondiente al maleato de dialquilo cuando se use el diéster como material de partida, ácido succínico, cuando se use ácido maleico como material de partida, etc. Además, el alcohol usado en la esterificación estará presente junto con el n-butanol, el alcoxisuccinato de dialquilo correspondiente, el agua y otras impurezas como el 2-(4-hidroxibutoxi)-tetrahidrofurano.

30 Los diversos componentes y productos se separan y purifican normalmente mediante una serie de etapas de destilación utilizando disposiciones de destilación convencionales. Cuando el proceso se relaciona con la producción de 1,4-butanodiol con tetrahidrofurano y γ -butirolactona a partir de una alimentación que comprende maleato de dialquilo, el tetrahidrofurano generalmente se elimina primero como se describe, por ejemplo, en el documento US 5310954.

35 Los componentes más ligeros, como los alcoholes y el agua, se eliminan mediante destilación convencional. La mezcla restante puede destilarse entonces adicionalmente para recuperar el producto de 1,4-butanodiol y la γ -butirolactona. De nuevo, esto puede llevarse a cabo mediante medios de destilación convencionales que pueden incluir disposiciones de extracción superior, inferior y lateral.

40 Se pueden usar otras disposiciones, por ejemplo, el uso de una columna de pared dividida. Un ejemplo del uso de una columna de pared dividida para esta separación se puede encontrar en el documento EP1280787.

45 Como se ha descrito anteriormente, el 2-(4-hidroxibutoxi)-tetrahidrofurano es un subproducto de la reacción para formar 1,4-butanodiol. Este es un contaminante importante del butanodiol y es difícil de eliminar por destilación. Por lo tanto, generalmente se elimina por medios reactivos como los descritos en, por ejemplo, en el documento US6137016 y EP1794109.

50 Los inventores han encontrado que las mezclas de algunos o todos de 1,4-butanodiol, tetrahidrofurano, γ -butirolactona, alcoholes y agua son reactivas en las condiciones en que se llevan a cabo las destilaciones convencionales. Sin desear estar limitado por ninguna teoría, se cree que esta reactividad aumenta los problemas

asociados con la separación de los componentes de la mezcla por los medios de destilación descritos en la técnica anterior. Por lo tanto, es difícil obtener el 1,4-butanodiol deseado con una alta pureza. A este respecto, la "alta pureza" se considera generalmente como purezas en la región de aproximadamente el 99 % en peso y más, preferiblemente por encima del 99,5 % en peso y puede ser del orden de aproximadamente el 99,8 % en peso y superior.

Específicamente, en las disposiciones de la técnica anterior, las reacciones pueden ocurrir tanto en las etapas de hidrogenación como en las etapas de destilación. Estas reacciones pueden producir una gama de componentes pesados y ligeros. Los ejemplos de componentes pesados formados incluyen transésteres, tales como succinato de hidroxibutilmetilo y éteres pesados, por ejemplo bis (4-hidroxi) dibutil éter.

Además, es de particular importancia la formación de (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo a partir de butanodiol y γ -butirolactona. La formación de (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo es una reacción de equilibrio en la que el (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo se puede revertir a 1,4-butanodiol y γ -butirolactona bajo ciertas condiciones.

Hemos encontrado que en las disposiciones de destilación de la técnica anterior estos componentes pesados se fraccionan en el fondo de las columnas de pared convencional o dividida, en las regiones de alta temperatura y alto tiempo de residencia del hervidor y colector de la columna, componentes tales como el (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo reacciona para reformar a componentes más ligeros, incluida la γ -butirolactona.

El problema con las disposiciones de destilación convencionales es que los componentes ligeros, como la γ -butirolactona, que son el resultado de la reacción, por ejemplo, en el colector, no se pueden eliminar por encima de los sistemas que tienen disposiciones convencionales de extracción lateral. Esto se debe a que los componentes ligeros que se producen por la reacción de los componentes pesados en el colector de la columna viajan hacia la columna y contaminan la extracción lateral del producto con componentes ligeros y, por lo tanto, limitan la pureza del producto que se puede eliminar en la extracción lateral. Normalmente, esto no sería un problema en mezclas no reactivas donde normalmente se esperaría la eliminación completa de los componentes ligeros en la sección de separación de la columna entre la alimentación de la columna y la extracción del producto.

También se encuentra un problema similar cuando para la destilación se utiliza una disposición de pared dividida, como la que se describe en el documento EP1280787. En este caso, la reacción de los componentes pesados en el colector de la columna produce componentes ligeros que viajarán al lado del producto de la pared dividida y contaminarán la extracción del lado del producto con componentes ligeros. De nuevo, este problema no ocurriría en mezclas no reactivas.

Por lo tanto, se entenderá que en las disposiciones de destilación de la técnica anterior no ha sido posible obtener el 1,4-butanodiol de mayor pureza debido a la presencia de estos componentes ligeros. Los solicitantes han identificado que es la naturaleza reactiva de la mezcla lo que da lugar a los problemas señalados en la técnica anterior.

En la hidrogenación de ésteres, como los descritos, por ejemplo, en el documento US4584419, US4751334 y WO88/00937, el 3-(4-hidroxibutoxi)-tetrahydrofurano se forma como una impureza. Se entenderá que esto es diferente del 2-(4-hidroxibutoxi)-tetrahydrofurano descrito anteriormente y descrito en el documento US6137016 y EP1794109. Hemos encontrado que el 3-(4-hidroxibutoxi)-tetrahydrofurano no reacciona con los catalizadores descritos en el documento US6137016 y EP1794109 y es resistente a la eliminación por otros métodos de reacción. El 3-(4-hidroxibutoxi)-tetrahydrofurano solo se puede eliminar por destilación. Sin embargo, el 3-(4-hidroxibutoxi)-tetrahydrofurano es un hervidor próximo al 1,4-butanodiol, lo que dificulta la separación. Los inventores han encontrado que la separación es particularmente problemática en presencia de γ -butirolactona.

Además, los inventores han encontrado que en el proceso catalítico descrito en el documento US6137016, el 1,4-butanodiol forma (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo a una velocidad acelerada cuando está en presencia de γ -butirolactona, lo que agrava el problema. En un mecanismo similar al descrito anteriormente, este (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo se fraccionará hasta el fondo del equipo de destilación y reaccionará en el colector para formar γ -butirolactona. Esta γ -butirolactona contaminará la extracción lateral en disposiciones de destilación convencionales o procesos de pared dividida como se describe anteriormente. Además, la presencia de esta γ -butirolactona adicional hará que sea más difícil eliminar el 3-(4-hidroxibutoxi)-tetrahydrofurano en la última columna de destilación del 1,4-butanodiol y, por lo tanto, limitará aún más la pureza del 1,4-butanodiol disponible por procesos de separación convencionales.

Los inventores han identificado la naturaleza reactiva de la mezcla y las reacciones que se producen en el colector, y la contaminación resultante de la extracción lateral del producto y las disposiciones de pared dividida con γ -butirolactona y los problemas asociados con la presencia de 3-(4-hidroxibutoxi)-tetrahydrofurano en la mezcla de reacción y el efecto de la presencia de γ -butirolactona en la separación.

Los inventores también han encontrado que cuando se producen mayores cantidades de los coproductos γ -butirolactona y tetrahidrofurano, el nivel de impurezas en el 1,4-butanodiol aumenta, lo que hace más difícil producir 1,4-butanodiol de alta pureza. La presencia de (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo también puede aumentar en estas circunstancias, lo que aumenta el efecto de la naturaleza reactiva de la mezcla sobre la pureza alcanzable del producto.

Una vez identificados estos problemas, existe la necesidad de proporcionar un proceso que permita abordar estos problemas y conseguir un producto de alta pureza. En particular, es deseable proporcionar un proceso que permita que el 1,4-butanodiol tenga una pureza de al menos aproximadamente el 99 % en peso, preferiblemente aproximadamente el 99,5 % en peso o más, lo más preferible por encima del 99,8 % en peso e incluso del 99,9 % en peso a obtener. Esto no ha sido posible hasta ahora. Los inventores ahora han identificado que esto se debe a la naturaleza reactiva de la mezcla a partir de la cual se destilará el 1,4-butanodiol, que a su vez se debe a la presencia de 3-(4-hidroxibutoxi)-tetrahidrofurano y al efecto de la presencia de γ -butirolactona, ya sea presente en la mezcla del producto o generada en la(s) reacción(es) que se produce(n) en el colector de la columna de destilación. Por lo tanto, es deseable abordar uno o más de estos problemas que afectan la pureza del 1,4-butanodiol obtenible. Es particularmente deseable abordar todas estas cuestiones.

Los inventores han descubierto que estos problemas pueden abordarse mediante la provisión de una combinación novedosa de columnas de destilación y sistemas de reacción.

Por lo tanto, se proporciona un proceso para purificar una corriente que comprende 1,4-butanodiol que comprende las etapas de:

- (a) suministrar una corriente de producto en bruto que comprende 1,4-butanodiol y uno o más de γ -butirolactona, 2-(4-hidroxibutoxi)-tetrahidrofurano, (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo y 3-(4-hidroxibutoxi)-tetrahidrofurano a una primera columna de destilación;
- (b) eliminar una extracción lateral que comprende 1,4-butanodiol y componentes ligeros, dichos componentes ligeros que incluyen al menos algunos de los producidos por reacción en la primera columna de destilación;
- (c) pasar la corriente a una zona de hidrogenación;
- (d) someter la corriente de la etapa (c) a hidrogenación en la zona de hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación, y recuperar de la zona de hidrogenación una corriente de producto de 1,4-butanodiol que tiene un contenido reducido de 2-(4-hidroxibutoxi)-tetrahidrofurano, y opcionalmente, además, que incluye (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo formado por reacción de γ -butirolactona;
- (e) pasar la corriente de producto de 1,4-butanodiol de la etapa (d) a una segunda columna de destilación operada de tal manera que donde esté presente (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo, se elimine como una corriente de fondo y se elimine una corriente de 1,4-butanodiol como corriente superior; y
- (f) pasar la corriente superior eliminada en (e) a una tercera columna de destilación y recuperar una corriente de 1,4-butanodiol purificada.

Por el proceso de la presente invención, se obtiene una corriente de 1,4-butanodiol purificada. En un proceso preferido de la presente invención, se conseguirán purezas de al menos aproximadamente el 99 % en peso, preferiblemente al menos aproximadamente el 99,5 % en peso, lo más preferiblemente al menos aproximadamente el 99,8 % en peso e incluso del 99,9 % en peso. Estos niveles de pureza generalmente no pueden obtenerse mediante disposiciones de destilación convencionales o aquellas que implican disposiciones de columna de pared dividida.

La eliminación de la γ -butirolactona de la primera columna de destilación en la extracción lateral resulta en la reducción de la formación de (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo en la zona de hidrogenación.

La destilación adicional para eliminar el (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo antes de la columna de destilación final ofrece varias ventajas. Estas medidas, a su vez, reducirán la contaminación de la columna de destilación final de 1,4-butanodiol con γ -butirolactona desde γ -butirolactona en la alimentación hasta la columna de destilación final o por reacción de (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo en el colector de la columna de destilación final. Estas medidas también mejorarán la eliminación del 3-(4-hidroxibutoxi)-tetrahidrofurano del producto 1,4-butanodiol.

La corriente de producto en bruto introducida a la primera columna de destilación puede tener cualquier composición adecuada y puede incluir otras impurezas. La cantidad de diferentes componentes en la corriente puede variar. En una disposición, la cantidad de contenido de 2-(4-hidroxibutoxi)-tetrahidrofurano puede ser de hasta aproximadamente el 1 % en peso o incluso mayor.

La extracción lateral de la primera columna de destilación se puede tomar en cualquier punto adecuado. En una disposición, se tomará desde un punto por encima del punto en el que se añade la alimentación a la columna.

En una disposición preferida, la extracción lateral de la primera columna de destilación se puede pasar a una

columna de destilación adicional antes de pasar a la zona de hidrogenación. En esta disposición, el proceso incluye adicionalmente la etapa de: (b1) pasar la extracción lateral a la zona de hidrogenación a través de una columna de destilación adicional en la que al menos algunos de los componentes ligeros se eliminan de la corriente antes de pasar a la zona de hidrogenación.

- 5 Se entenderá que cuando está presente una columna de destilación adicional, pueden formarse componentes ligeros adicionales en la misma debido a las reacciones que tienen lugar en su colector. Al menos una parte de estos generalmente se eliminará mediante el proceso de extracción.

10 La primera columna de destilación y adicionales, cuando estén presentes, pueden combinarse en un único recipiente. Esto se puede conseguir por cualquier medio adecuado. En una disposición, un deflector de separación dividirá el recipiente en dos columnas para al menos una porción de la longitud del recipiente, donde el deflector, cuando esté presente, se extenderá al fondo del recipiente y generalmente se sellará al mismo. En esta disposición, la extracción lateral de la primera columna de destilación, se conseguirá a través de cualquier medio adecuado, incluido el desbordamiento sobre el deflector. En una disposición alternativa, se puede tomar una extracción de la primera columna, es decir, el primer lado de la columna y reintroducirse en el otro lado del deflector.

15 De manera similar, las segunda y tercera columnas de destilación se pueden combinar en un único recipiente. Esto se puede conseguir por cualquier medio adecuado. En una disposición, un deflector de separación dividirá el recipiente en dos columnas para al menos una porción de la longitud del recipiente. El deflector, cuando esté presente, se extenderá hasta el fondo del recipiente y generalmente se sellará al mismo. En esta disposición, la extracción lateral de la primera columna de destilación, se conseguirá a través de cualquier medio adecuado, incluido el desbordamiento sobre el deflector. En una disposición alternativa, se puede tomar una extracción de la primera columna, es decir, el primer lado de la columna y reintroducirse en el otro lado del deflector. En general, se tomará una purga de la parte inferior de la primera columna de destilación para eliminar los componentes pesados.

20 Un reciclaje de la segunda y/o tercera columna de destilación se puede introducir a la primera columna de destilación. Cuando están presentes corrientes de reciclaje, pueden introducirse directamente a la primera columna de destilación o pueden mezclarse con la corriente de alimentación en bruto antes de la adición a la primera columna de destilación. En una disposición, al menos parte de la corriente de reciclaje se puede introducir directamente a la primera columna de destilación y el resto se añade a la corriente de alimentación.

25 El reciclaje de la tercera columna de destilación se puede tomar desde cualquier punto adecuado. En una disposición, se puede tomar una corriente de reciclaje desde el fondo de la tercera columna de destilación. Se puede tomar una segunda corriente de reciclaje desde la parte superior de la tercera columna de destilación. Estas corrientes de reciclaje pueden combinarse antes de ser devueltas a la primera columna de destilación y pueden suministrarse por separado y, opcionalmente, a diferentes partes de la columna de destilación.

30 Al menos algunos de los componentes ligeros presentes en la extracción lateral tomados de la primera columna de destilación se separarán en la columna de destilación adicional, cuando esté presente, y se pueden devolver a la primera columna de destilación. Pueden devolverse a cualquier punto adecuado y generalmente se devolverán a un punto en la primera columna de destilación donde se realiza la extracción lateral.

35 La etapa de llevar a cabo la hidrogenación en la etapa (c) se puede llevar a cabo por cualquier medio adecuado. En una disposición, se puede llevar a cabo de acuerdo con el proceso descrito en el documento US6137016. En una disposición, la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de aproximadamente el 0,5 % en peso hasta aproximadamente el 15 % en peso, basado en el peso de 1,4-butanodiol a la zona de hidrogenación, de agua.

40 Se puede usar cualquier catalizador de hidrogenación adecuado. El catalizador de hidrogenación preferiblemente es un catalizador de hidrogenación que contiene un metal del Grupo VIII. Los catalizadores adecuados que contienen metales del Grupo VIII normalmente contienen desde aproximadamente el 0,1 % en peso hasta aproximadamente el 2 % en peso de un metal o metales del Grupo VIII. Los ejemplos de metales del Grupo VIII incluyen níquel, paladio, platino, rodio, iridio, renio y similares, así como mezclas de dos o más de los mismos. El metal o los metales del Grupo VIII se depositan sobre un soporte inerte, como grafito, alúmina, sílice-alúmina, sílice, zirconia, toria, tierra de diatomeas y similares. Un catalizador particularmente preferido es un catalizador de níquel. Este puede contener, por ejemplo, desde aproximadamente el 10 % en peso hasta aproximadamente el 60 % en peso o más de níquel. Otro es un catalizador de paladio sobre carbono, que contiene desde aproximadamente el 0,1 % en peso hasta aproximadamente el 4 % en peso de paladio.

45 Aunque la reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo en la fase de vapor, se lleva a cabo convenientemente como una reacción en fase líquida, utilizando una suspensión del catalizador o, más preferiblemente, un lecho fijo de catalizador. Cuando se opera con un lecho fijo de catalizador, las partículas de catalizador tienen preferiblemente un tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 5 mm. Las partículas pueden ser de cualquier forma conveniente, tales como esferas, gránulos, anillos o monturas.

55

Cuando se usa un lecho fijo de catalizador, el reactor puede ser un reactor de envoltura y tubo, que puede funcionar isotérmicamente. Sin embargo, es preferiblemente un reactor adiabático. El uso de un reactor adiabático es ventajoso ya que su coste de capital es mucho más bajo que el de un reactor de carcasa y tubo y generalmente es mucho más fácil de cargar con el catalizador elegido.

5 La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo en cualquier condición de reacción adecuada. En una disposición, la hidrogenación se puede llevar a cabo a una temperatura elevada, por ejemplo, de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 170 °C. La temperatura de alimentación a la zona de hidrogenación puede ser de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 125 °C. La hidrogenación se puede llevar a cabo a una presión elevada. Las presiones adecuadas incluyen las de, por ejemplo, aproximadamente 50 psia (aproximadamente 3,45 bar -345 kPa-) hasta aproximadamente 2000 psia (aproximadamente 137,90 bar -13.790 kPa-), preferiblemente desde aproximadamente 150 psia (aproximadamente 10,34 bar -1034 kPa-) hasta aproximadamente 1000 psia (aproximadamente 68,95 bar -6895 kPa-).

15 La alimentación a la zona de hidrogenación se puede suministrar a una velocidad espacial horaria líquida de aproximadamente 0,1 h⁻¹ a aproximadamente 4,0 h⁻¹, preferiblemente de aproximadamente 0,5 h⁻¹ a aproximadamente 1,5 h⁻¹.

La alimentación a la zona de hidrogenación se puede mezclar con un diluyente inerte antes de introducir a la zona de hidrogenación. En una disposición, el diluyente inerte puede ser un reciclaje de la salida de la zona de hidrogenación. En esta disposición, la relación de diluyente inerte a alimentación fresca preferiblemente se encuentra en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1000:1.

20 Las columnas de destilación pueden operarse en las mismas condiciones o en condiciones diferentes. En una disposición, pueden operarse a presiones de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 bar abs (10-100 kPa), preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,3 bar abs (10-30 kPa). Las temperaturas adecuadas incluyen de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 250 °C, preferiblemente de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 220 °C.

25 Las columnas de destilación pueden incluir bandejas o rellenos estructurados. En una disposición, las columnas contienen de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 etapas teóricas, preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 80 etapas teóricas.

La presente invención se describirá ahora a modo de ejemplo con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

30 La Figura 1 es una representación esquemática simplificada de una disposición para el proceso de la presente invención;

La Figura 2 es una representación esquemática simplificada de una segunda disposición para el proceso de la presente invención;

La Figura 3 es una representación esquemática simplificada de una tercera disposición para el proceso de la presente invención;

35 La Figura 4 es una representación esquemática simplificada de una cuarta disposición para el proceso de la presente invención;

La Figura 5 es un gráfico referido en el Ejemplo 1; y

La Figura 6 es un gráfico referido en el Ejemplo 2.

40 Se entenderá que los dibujos son esquemáticos y que en una planta comercial se pueden requerir otros equipos como tambores de reflujo, bombas, compresores, bombas de vacío, sensores de temperatura, sensores de presión, válvulas de alivio de presión, válvulas de control, controladores de flujo, controladores de nivel, tanques de retención, tanques de almacenamiento y similares. La provisión de dichos artículos auxiliares del equipo no forma parte de la presente invención y está de acuerdo con la práctica convencional de la ingeniería química.

45 Como se ilustra en la Figura 1, se introduce una corriente de alimentación en la línea 1. En una disposición, esta corriente de alimentación comprenderá butanodiol, γ -butirolactona, alcoxisuccinato de dialquilo, transésteres como metilsuccinato de 4-hidroxibutilo, éteres pesados como bis (4-hidroxi) dibutil éter, (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo, 2-(4-hidroxibutoxi)-tetrahydrofurano, 3-(4-hidroxibutoxi)-tetrahydrofurano, otras impurezas menores y alcanoles residuales, tetrahydrofurano y agua. Esta corriente se introduce a la columna de destilación A. También se puede introducir a la primera columna de destilación A una corriente de reciclaje 9 que contiene componentes pesados de las unidades corriente abajo. Esta corriente de reciclaje puede introducirse a la primera columna de

destilación A en el mismo punto que la corriente de alimentación 1 y/o puede suministrarse a la columna en un punto diferente, que generalmente estará más bajo que el punto en el que la corriente 1 se introduce a la primera columna de destilación A.

5 Los componentes pesados en la alimentación 1 y la corriente de reciclaje 9 se concentrarán en la sección A1 de la primera columna de destilación y se eliminarán en la corriente de purga 2. Los componentes pesados que se concentran en la sección A1 incluirán (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo que reaccionará en el colector para reformar a 1,4-butanodiol y γ -butirolactona. La γ -butirolactona, al ser más ligera, volverá a subir por la columna.

10 La concentración de componentes pesados, incluido el (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo, se reducirá en la sección A2 de la columna, reduciendo así el contenido de componentes pesados en la extracción del lado del producto 3. La corriente eliminada en la extracción lateral incluirá la γ -butirolactona formada en el colector por la reacción de (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo.

15 En una disposición, la extracción lateral 3 se toma desde arriba de la corriente de alimentación 1. Al menos algunos de los componentes ligeros de la corriente de alimentación también estarán presentes en la corriente eliminada por la extracción lateral 3. Esta corriente pasa a la columna de destilación adicional B, donde se retiran, al menos parcialmente, y se devuelven a la columna de destilación A a través de la corriente 4.

20 El reflujo para la columna de destilación adicional B es proporcionado por un condensador parcial H3. Mediante esta combinación de columnas de destilación, los componentes ligeros y pesados en la alimentación y los componentes ligeros producidos por reacción en el colector de la primera columna de destilación A se eliminan y, por lo tanto, la corriente 6 eliminada del fondo de la columna B de destilación adicional tiene un contenido reducido de estos componentes.

25 En una disposición alternativa, la extracción lateral se puede tomar en un punto por debajo del punto de entrada del flujo de alimentación 1. Esta extracción lateral inferior se ilustra en la Figura 1 como línea 3a. Esta corriente se condensa parcialmente en el condensador H3, sin pasar a través de la columna B de destilación adicional. Esto reducirá el contenido de componentes ligeros de la corriente 6a, pero solo reducirá parcialmente el contenido de componentes pesados de la corriente 6a. Independientemente de que la columna B de destilación adicional esté presente o no, los componentes ligeros restantes, incluidos la γ -butirolactona, el alcoxisuccinato de dialquilo y los alcanoles residuales, el tetrahidrofurano y el agua se concentran en la sección A3 de la columna de destilación A y se eliminan en la corriente superior 5.

30 La corriente 6 o 6a contendrá la mayoría del 2-(4-hidroxibutoxi)-tetrahidrofurano y el 3-(4-hidroxibutoxi)-tetrahidrofurano de la corriente de alimentación 1. El 2-(4-hidroxibutoxi)-tetrahidrofurano se eliminará en la zona de hidrogenación C, como se describe en el documento US 6137016. La γ -butirolactona residual en la corriente 6 o 6a reaccionará a (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo en la zona de hidrogenación C. Sin embargo, el contenido de γ -butirolactona de la corriente 6 y, por lo tanto, la cantidad de (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo producido en la zona de hidrogenación (C) será considerablemente menor cuando la columna de destilación adicional B esté presente para reducir el contenido de componentes ligeros de la corriente 6 sin tener en cuenta la reacción de los componentes pesados a los componentes ligeros en el colector de la columna de destilación A.

35 El producto 7 de la zona de hidrogenación C se introduce a la segunda columna D de destilación. El (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo residual formado en la zona C de hidrogenación se concentra en la sección D1 de la columna de destilación D y se purga del fondo de la columna a través de la corriente 8. Otras impurezas que puedan estar presentes también se concentrarán en la sección D1. La corriente 8 se puede reciclar a la primera columna de destilación A a través de la corriente 9 para recuperar aún más el 1,4-butanodiol y hacer reaccionar adicionalmente el 4-hidroxibutilo (4-hidroxibutirato) para reducir la pérdida de material pesado. El reflujo para la segunda columna de destilación D es proporcionado por el condensador parcial H5. Los componentes pesados, incluido el 4-hidroxibutilo (4-hidroxibutirato) se eliminan en la sección D2 de la columna D. Esto reduce significativamente la cantidad de (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo que se introduce a la tercera columna de destilación E en la corriente 10. La ventaja de esto es que habrá menos (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo en el colector de la tercera columna de destilación E para reaccionar a la γ -butirolactona, y por lo tanto esto reducirá el contenido de γ -butirolactona en la tercera columna de destilación E. Esto ayudará a la separación de 3-(4-hidroxibutoxi)-tetrahidrofurano en la tercera columna de destilación E, que de otro modo sería difícil separar en presencia de cantidades significativas de γ -butirolactona.

40 El 3-(4-hidroxibutoxi)-tetrahidrofurano, cualquier γ -butirolactona residual y otros componentes ligeros residuales se eliminan en la sección E1 de la tercera columna de destilación E. Los componentes ligeros se concentran en la sección E2 de la tercera columna de destilación E y se eliminan en la corriente superior 11. La corriente superior 11 se puede reciclar a través de la corriente 12 a la primera columna de destilación A o a través de las columnas de separación corriente arriba de la primera columna de destilación A para recuperar el 1,4-butanodiol y la γ -butirolactona en la corriente 12. Se puede utilizar una corriente de purga 13 para eliminar las impurezas ligeras que incluyen el 3-(4-hidroxibutoxi)-tetrahidrofurano de este reciclaje. El producto 1,4-butanodiol se elimina como corriente

de fondo 14 o preferiblemente como corriente secundaria cercana o en la parte inferior de la tercera columna de destilación E.

Una disposición alternativa de la segunda y tercera columnas de destilación D y E se ilustra en la Figura 2. El esquema es el mismo que el de la Figura 1 hasta la zona de hidrogenación C. La corriente de producto 7 de la zona de hidrogenación C se introduce a la segunda columna de destilación D. El (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo residual formado en la zona de hidrogenación C se concentra en la sección D1 de la segunda columna de destilación D y se purga desde la parte inferior de la columna a través de la corriente 8. Otras impurezas que puedan estar presentes también se concentrarán en la sección D1. El reflujo para la columna D es proporcionado por un condensador H5. Los componentes pesados, incluido el (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo se eliminan en la sección D2 de la segunda columna de destilación D. Se toma una extracción lateral 13 de la segunda columna de destilación D sobre la corriente de alimentación 7 y se introduce a la tercera columna de destilación E. El 3-(4-hidroxibutoxi)-tetrahydrofurano, cualquier γ -butirolactona residual y otros componentes ligeros residuales se eliminan en la sección E1 de la tercera columna de destilación E. El reflujo para la tercera columna de destilación E es proporcionado por un condensador parcial H7 y los componentes ligeros retirados se introducen a la segunda columna de destilación D a través de la corriente 14. Los componentes ligeros se concentran en la sección D3 de la segunda columna de destilación D y se eliminan en la corriente 10. El producto 1,4-butanodiol 15 se elimina como corriente de fondo o preferiblemente como corriente lateral cerca o en la parte inferior de la tercera columna de destilación E.

Se pueden usar disposiciones alternativas de las columnas de destilación A, B, D y E. Una disposición alternativa se ilustra en la Figura 3. En esta disposición, se pueden combinar las funciones de los condensadores H1 y H3, y se pueden combinar los condensadores H5 y H7, ahorrando en el número de elementos de equipos instalados. Esto es aplicable a ambos esquemas ilustrados en las Figuras 1 y 2.

Se puede utilizar una disposición alternativa adicional de las columnas de destilación A, B, D y E y se ilustra en la Figura 4. En esta disposición, las operaciones de las columnas de destilación primera y adicional A y B se combinan en un único recipiente mediante el uso de un deflector de separación sellado 20 que se extiende completamente hasta el fondo del recipiente. El único recipiente requerirá dos rehervidores, H2 y H4. De manera similar, la segunda columna de destilación D y la tercera columna de destilación E se pueden combinar en un único recipiente mediante el uso de un deflector de separación sellado 21 que se extiende completamente hasta el fondo del recipiente. El único recipiente tiene dos rehervidores H6 y H8. En términos de separación los esquemas en las Figuras 3 y 4 son equivalentes y por tanto la descripción y los números de línea para la Figura 3 son idénticos para la Figura 4. Ambos esquemas lograrán la eliminación de las impurezas ligeras y pesadas en la corriente de alimentación 1 junto con los componentes ligeros producidos como producto de reacción en los colectores de las columnas de destilación A y C, para producir 1,4-butanodiol de alta pureza.

La presente invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos.

35 Ejemplo 1

Una corriente de fluido producida por la hidrogenación de maleato de dimetilo que contiene aproximadamente el 15 % en peso de γ -butirolactona y el 4 % en peso de (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo se introduce a una columna de destilación con una extracción lateral debajo del punto de alimentación. El gráfico expuesto en la Figura 5 ilustra el contenido de γ -butirolactona obtenible en la extracción lateral, cuando el (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo reacciona en el colector de la columna para producir 1,4-butanodiol y γ -butirolactona. Hay un límite inferior por debajo del cual es difícil reducir esta composición. Este límite depende de la composición de 1,4-butanodiol y γ -butirolactona producida en la hidrogenación.

A modo de comparación, la gráfica de la Figura 5 también ilustra el (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo en la extracción lateral si el (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo no reaccionase en el colector de la columna. En este caso, donde los efectos de destilación solo determinan la composición, el contenido de γ -butirolactona es casi cero.

También a modo de comparación, la gráfica de la Figura 5 ilustra que la composición de γ -butirolactona que se puede conseguir en el producto de la extracción lateral de la columna A se toma por encima de la alimentación y se introduce a una segunda columna B. En este caso, la γ -butirolactona se reduce sustancialmente.

Ejemplo 2

50 Una corriente de fluido de la zona de hidrogenación C que contiene aproximadamente el 1-1,5 % en peso de γ -butirolactona y el 1-1,5 % en peso de (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo se introduce a una columna de destilación con una extracción lateral debajo del punto de alimentación. La corriente también contiene otras impurezas ligeras y pesadas y un contenido reducido de 2-(4-hidroxibutoxi)-tetrahydrofurano como resultado de la reacción en la zona de hidrogenación C. El gráfico de la Figura 6 ilustra el contenido de γ -butirolactona que se puede obtener en la

extracción lateral, cuando el (4-hidroxitirato) de 4-hidroxitirato reacciona en el colector de la columna para producir 1,4-butanodiol y γ -butirolactona, y la pureza alcanzable del producto.

5 A modo de comparación, el gráfico también ilustra la composición de γ -butirolactona y la pureza del producto que se puede conseguir si la extracción lateral de la columna D se toma desde arriba de la alimentación y se introduce a una segunda columna E. Esto ilustra que se puede conseguir una pureza sustancialmente mayor con esta disposición.

Ejemplo 3

10 Una corriente de fluido que contenía el 0,14 % en peso de 3-(4-hidroxitirato)-tetrahidrofurano, el 0,25 % en peso de γ -butirolactona y el resto de 1,4-butanodiol y otras impurezas, se calentó hasta el punto de ebullición de la mezcla. Se dejó entonces que la mezcla se evaporara parcialmente en un recipiente de vidrio a una presión de vacío de 175 mbar (1750 Pa). El vapor de esta destilación súbita se condensó en un condensador de vidrio y el líquido resultante se recolectó y analizó. El líquido de la destilación súbita también se recogió y se analizó. El análisis se realizó mediante cromatografía de gases. El vapor de esta destilación súbita contenía el 0,18 % en peso de 3-(4-hidroxitirato)-tetrahidrofurano, y el 97,12 % en peso de 1,4-butanodiol. El líquido contenía el 0,13 % en peso de 3-(4-hidroxitirato) tetrahidrofurano y el 92,52 % en peso de 1,4-butanodiol. La volatilidad del 3-(4-hidroxitirato)-tetrahidrofurano en relación con el 1,4-butanodiol en esta mezcla fue de 1,32.

20 De forma similar se sometió a destilación súbita una segunda corriente similar de fluido que contenía el 0,11 % en peso de 3-(4-hidroxitirato)-tetrahidrofurano, el 15 % en peso de γ -butirolactona y el resto de 1,4-butanodiol y otras impurezas. El vapor de esta destilación súbita contenía el 0,076 % en peso de 3-(4-hidroxitirato)-tetrahidrofurano y el 52,6 % en peso de 1,4-butanodiol. El líquido contenía el 0,096 % en peso de 3-(4-hidroxitirato) tetrahidrofurano y el 77,98 % en peso de 1,4-butanodiol. La volatilidad del 3-(4-hidroxitirato)-tetrahidrofurano en relación con el 1,4-butanodiol en esta mezcla fue de 1,17.

25 La mayor volatilidad del 3-(4-hidroxitirato)-tetrahidrofurano en relación con el 1,4-butanodiol en la menor concentración de γ -butirolactona ilustra que la separación del 3-(4-hidroxitirato)-tetrahidrofurano del 1,4-butanodiol es más fácil a una menor concentración de γ -butirolactona en la alimentación.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para purificar una corriente que comprende 1,4-butanodiol que comprende las etapas de:
 - (a) suministrar una corriente de producto en bruto que comprende 1,4-butandiol y uno o más de γ -butirolactona, 2-(4-hidroxibutoxi)-tetrahidrofurano, (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo y 3-(4-hidroxibutoxi)-tetrahidrofurano a una primera columna de destilación;
 - (b) eliminar una extracción lateral que comprende 1,4-butanodiol y componentes ligeros, dichos componentes ligeros que incluyen al menos algunos de los producidos por reacción en la primera columna de destilación;
 - (c) pasar la corriente a una zona de hidrogenación;
 - (d) someter la corriente de la etapa (c) a hidrogenación en la zona de hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación, y recuperar de la zona de hidrogenación una corriente de producto de 1,4-butanodiol que tiene un contenido reducido de 2-(4-hidroxibutoxi)-tetrahidrofurano, y opcionalmente, además, que incluye (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo formado por reacción de γ -butirolactona;
 - (e) pasar la corriente de producto de 1,4-butanodiol de la etapa (d) a una segunda columna de destilación operada de tal manera que donde esté presente (4-hidroxibutirato) de 4-hidroxibutilo, se elimine como una corriente de fondo y se elimine una corriente de 1,4-butanodiol como corriente superior; y
 - (f) pasar la corriente superior eliminada en (e) a una tercera columna de destilación y recuperar una corriente de 1,4-butanodiol purificada.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la extracción lateral de la primera columna de destilación se toma desde un punto por encima del punto en el que se añade la alimentación a la columna.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el proceso incluye adicionalmente la etapa de:
 - (b1) pasar la extracción lateral a la zona de hidrogenación a través de una columna de destilación adicional en la que al menos algunos de los componentes ligeros se eliminan de la corriente antes de que se pase a la zona de hidrogenación.
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la primera columna de destilación y columnas adicionales se combinan en un único recipiente.
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el recipiente incluye un deflector de separación.
6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la segunda y tercera columnas de destilación se combinan en un único recipiente.
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el recipiente incluye un deflector de separación.
8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se introduce un reciclaje de la segunda y/o tercera columna de destilación a la primera columna de destilación.
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura de 30 °C a 170 °C, preferiblemente de 50 °C a 125 °C.
10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la hidrogenación se lleva a cabo a una presión de 50 psia (3,45 bar -345 kPa-) a 2000 psia (137,90 bar -13.790 kPa-), preferiblemente de 150 psia (10,34 bar -1034 kPa-) a 1000 psia (68,95 bar -6895 kPa-).
11. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la alimentación a la zona de hidrogenación se suministra a una velocidad espacial horaria líquida de 0,1 h⁻¹ a 4,0 h⁻¹, preferiblemente de 0,5 h⁻¹ a 1,5 h⁻¹.
12. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que las columnas de destilación funcionan a presiones de 0,1 a 1 bar abs (10-100 kPa), preferiblemente de 0,1 a 0,3 bar abs (10-30 kPa).
13. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que las columnas de destilación funcionan a temperaturas de 100 °C a 250 °C, preferiblemente de 120 °C a 220 °C.
14. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que las columnas de destilación contienen de 10 a 100 etapas teóricas, preferiblemente de 15 a 80 etapas teóricas.

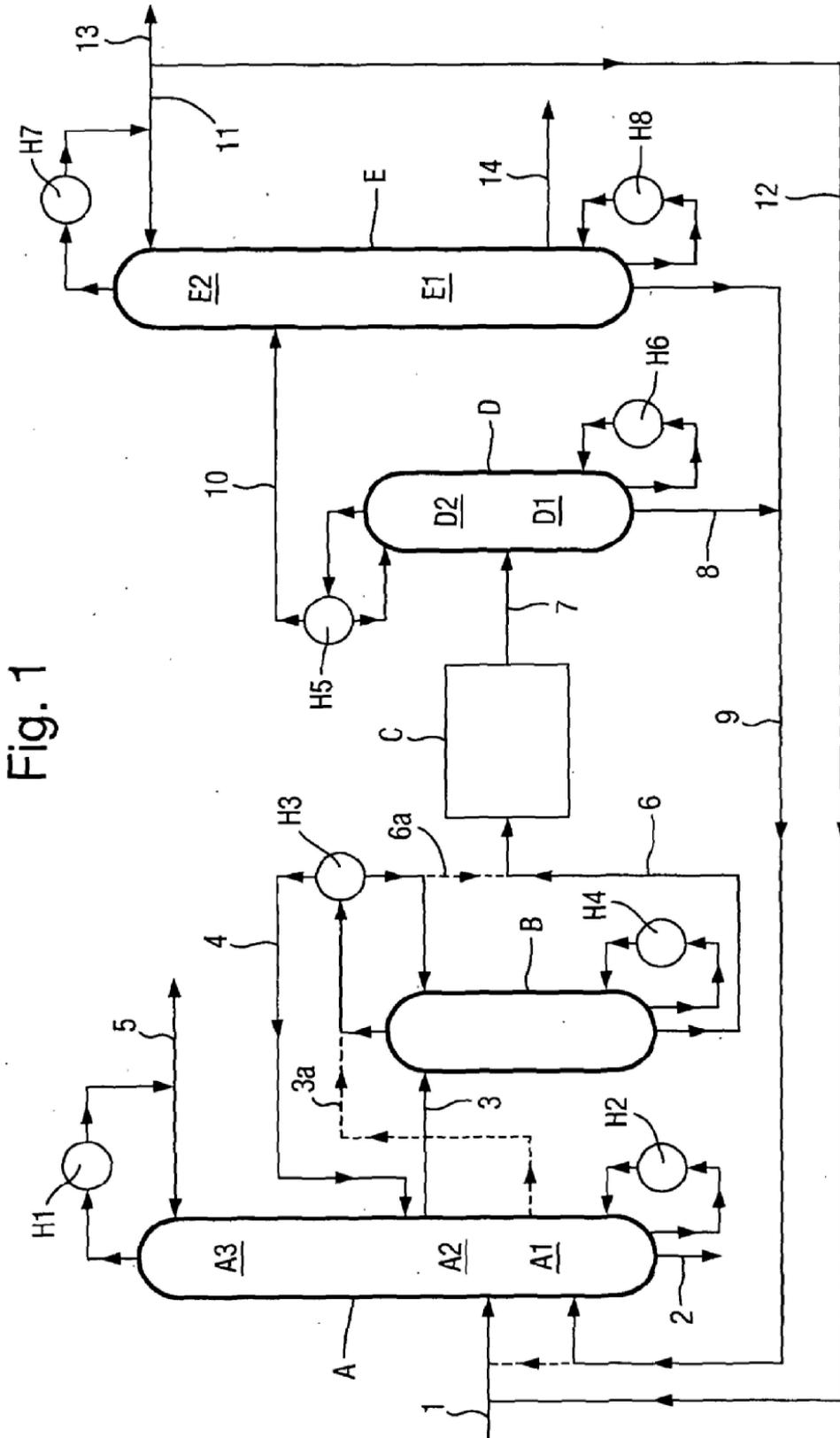


Fig. 1

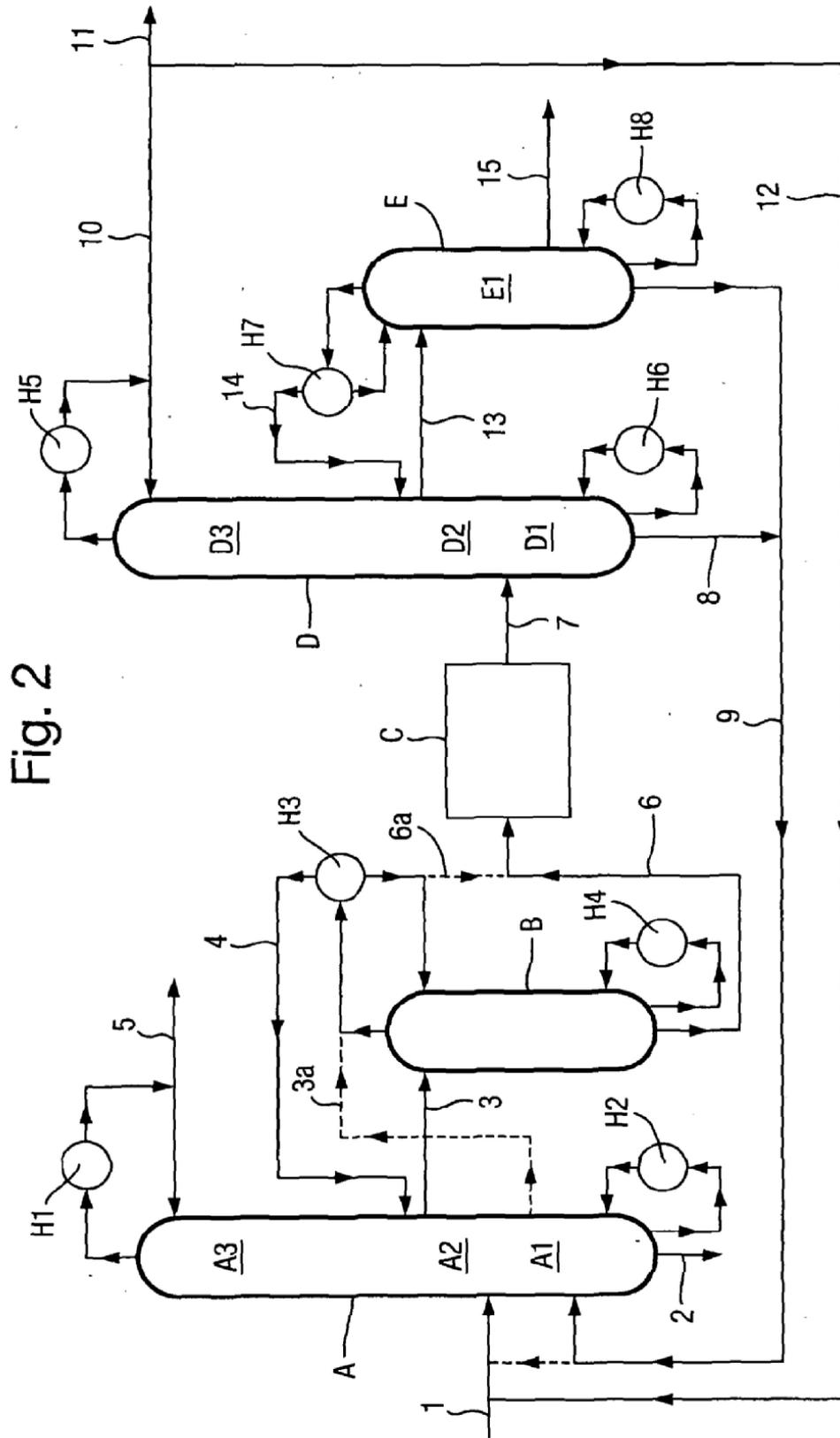


Fig. 2

Fig. 3

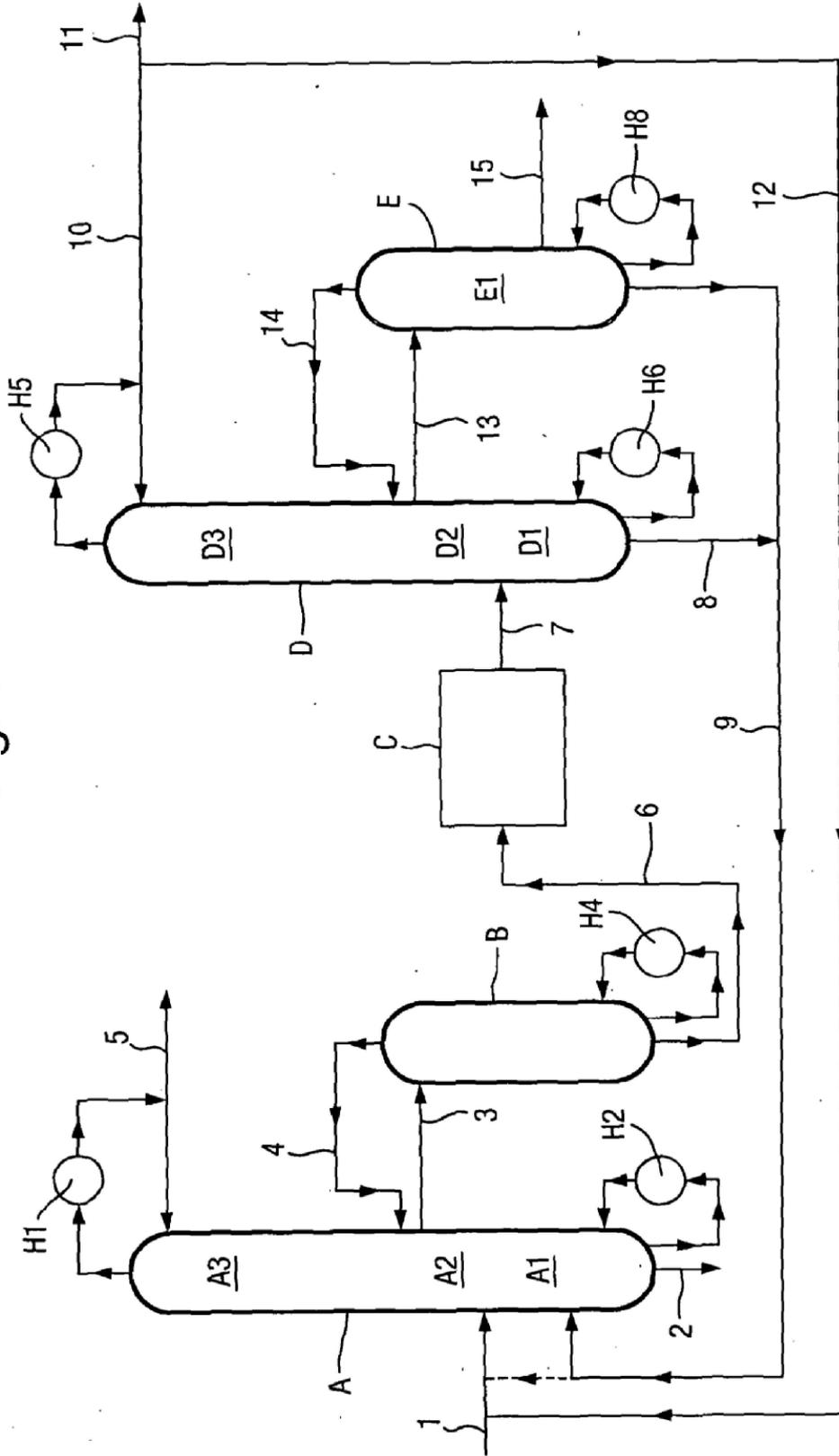


Fig. 4

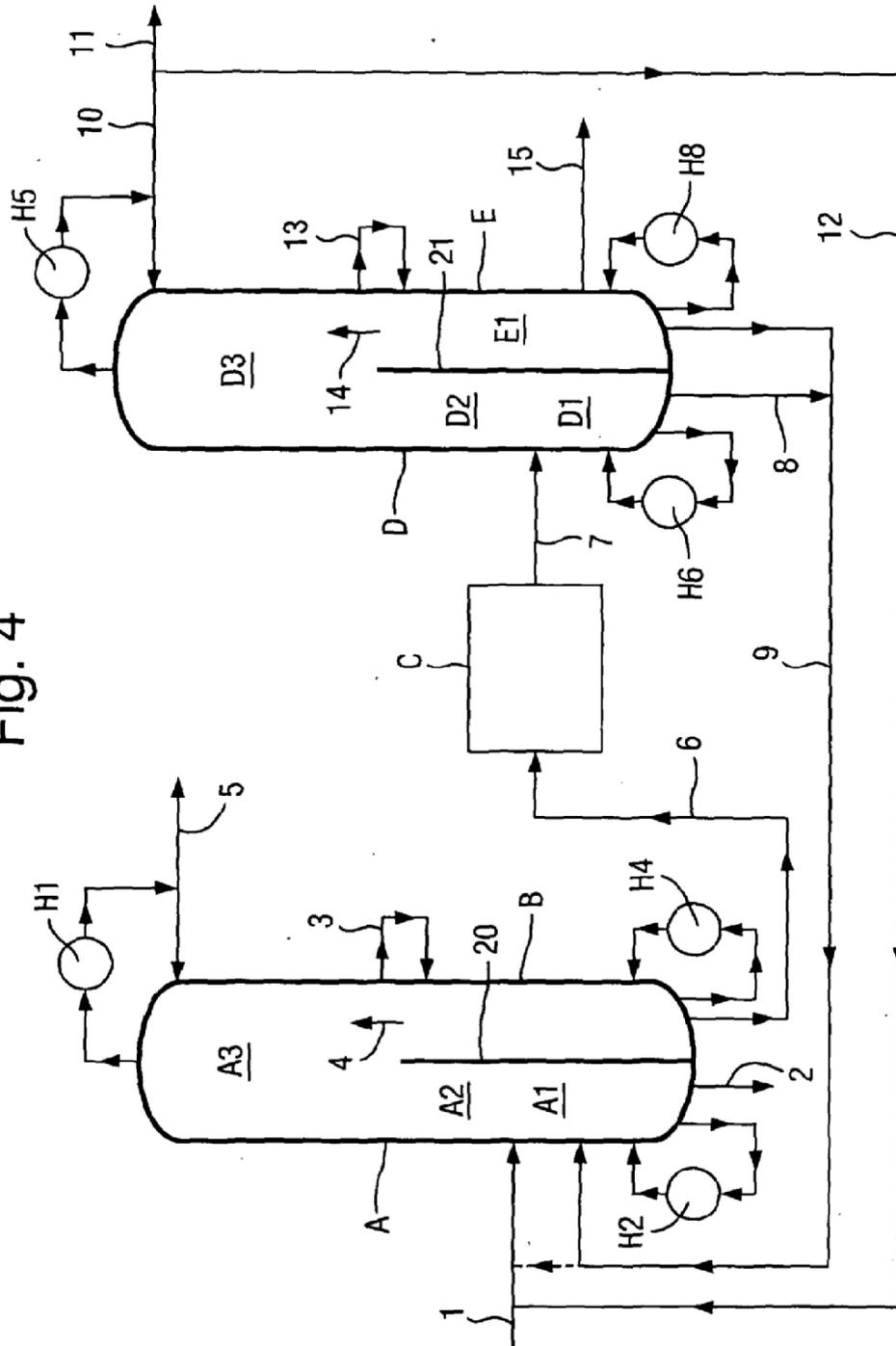


Fig. 5 Ejemplo 1 - Columna A y B
GBL en la extracción lateral

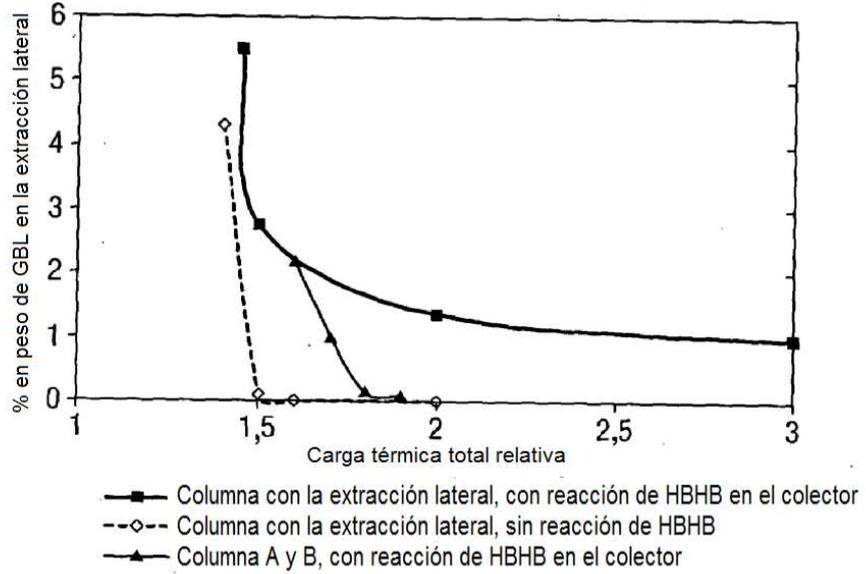


Fig. 6 Ejemplo 2 - Columna D y E
GBL en la extracción lateral y pureza de BDO

