

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202390505 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.04.13

(22) Дата подачи заявки
2021.03.12

(51) Int. Cl. C07C 67/303 (2006.01)
C07C 69/40 (2006.01)
C07C 29/149 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)
C08G 63/16 (2006.01)

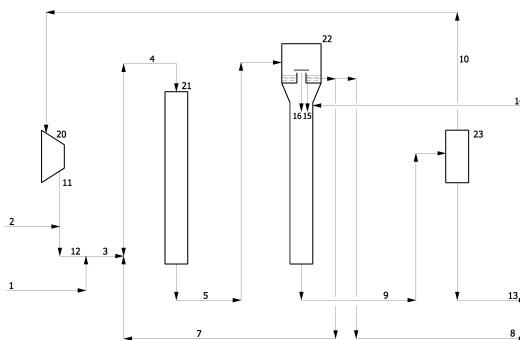
(54) СПОСОБ СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ДИАЛКИЛСУКЦИНАТА И
1,4-БУТАНДИОЛА ПУТЕМ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ГИДРИРОВАНИЯ
ДИАЛКИЛМАЛЕАТА

(86) PCT/IT2021/000011
(87) WO 2022/190141 2022.09.15
(71) Заявитель:
КОНСЕР С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:
Симола Флавио, Компаньоне
Габриелла, Ди Джампаоло Эмануэла
(IT)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(57) Способ эффективного совместного получения диалкилсукцината и 1,4-бутандиола каталитическим гидрированием диалкилмалеата, включающий, по существу, следующие ступени: (i) гидрирование потока диалкилмалеата на первой ступени реакции над подходящим катализатором для получения диалкилсукцината; (ii) разделение потока, выходящего с первой ступени реакции в испарительной емкости с получением жидкого потока, богатого диалкилсукцинатом; (iii) дополнительное гидрирование части диалкилсукцината, полученного на первой ступени реакции, на второй ступени реакции с использованием газообразного водорода с первой ступени и посредством другого подходящего катализатора для получения, по существу, 1,4-бутандиола, где на обеих ступенях реакции условия, такие как соотношение водород/органическое сырье, давление и температура, являются такими, чтобы поддерживать реакторы в смешанной парожидкостной фазе.



202390505
A1

202390505

A1

СПОСОБ СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ДИАЛКИЛСУКЦИНАТА И 1,4-БУТАНДИОЛА ПУТЕМ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ГИДРИРОВАНИЯ ДИАЛКИЛМАЛЕАТА

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к способу эффективного совместного получения диалкилсукцината и 1,4-бутандиола каталитическим гидрированием диалкилмалеата. Способ состоит по существу из следующих этапов:

- 5 (i) гидрирование потока диалкилмалеата на первой ступени реакции над подходящим катализатором с получением диалкилсукцината;
- (ii) разделение выходящего с первой ступени реакции потока в испарительной емкости с получением потока жидкости, богатой
- 10 диалкилсукцинатом;
- (iii) дополнительное гидрирование на второй ступени реакции части диалкилсукцината, полученного на первой ступени реакции, с использованием газообразного водорода с первой ступени и посредством другого подходящего катализатора для получения
- 15 главным образом 1,4-бутандиола.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Описанные в настоящем документе варианты реализации в целом относятся к способу и оборудованию для получения 1,4-бутандиола совместно с диалкилсукцинатом в качестве побочного продукта путем

20 взаимодействия сырья, состоящего из алкилмалеата, с газообразным водородом в ходе двухступенчатой реакции над подходящими катализаторами.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

За последние десятилетия в мире резко увеличилось производство

25 пластиковых материалов и, соответственно, пластиковых отходов.

Следовательно, биоразлагаемые и компостируемые полимеры привлекают широкое внимание в качестве заменителей традиционных долговечных пластиковых полимеров.

В новых биоразлагаемых пластиках полибутиленисукцинат (PBS) является одним из наиболее интересных компонентов благодаря его превосходным характеристикам, таким как компостируемость, механические свойства, совместимость с другими полимерами и технологичность.

Полибутиленисукцинат можно использовать во многих областях, в частности, для получения сельскохозяйственной пленки вместо полиэтилена низкой плотности, а также для применения в контакте с пищей.

В статье «Биоразлагаемость пластмасс», опубликованной в Journal of Molecular Sciences от 29 августа 2009 года, автор Y. Tokiwa и др., помимо описания механизма биоразложения полибутиленисукцината и других пластмасс, подчеркиваются такие преимущества биоразлагаемых пластмасс, как увеличение плодородности почвы, снижение объема накопления пластиковых материалов в окружающей среде и снижение стоимости обращения с отходами. Кроме того, с помощью ферментов и микроорганизмов биоразлагаемые пластмассы можно перерабатывать в полезные метаболиты (мономеры и олигомеры).

Полибутиленисукцинат производится с использованием в качестве сырья 1,4-бутандиола (БДО) и янтарной кислоты (ЯК) посредством способа этерификации-поликонденсации с образованием воды; в качестве альтернативы, ПБС также может быть получен из бутандиола и диметилсукцината (ДМС) в способе перэтерификации-поликонденсации с получением метанола, а не воды.

Полибутиленисукцинат можно получить в виде чистого полимера или, также, в виде сополимера, как например полибутиленисукцинат-собутилентерефталат (ПБСТ), используя соэтерификацию с терефталевой кислотой (ТФК), или полибутиленисукцинат-соадипат (ПБСА) с использованием адипиновой кислоты (АК). Еще одним вариантом является получение в смеси с другим полимером, как, например, смесь

полибутиленсукцината (ПБС) и полибутиленадипата-сотерефталата (ПБАТ).

К сожалению, даже несмотря на высокий интерес к ПБС, дороговизна сырья сильно влияет на конкурентоспособность ПБС и ограничивает его производство. В частности, цены как на янтарную кислоту, так и на диметилсукцинат сегодня очень высоки. Большая часть янтарной кислоты, представленной сегодня на рынке, производится путем ферментации, что требует очень высоких производственных затрат. Диметилсукцинат, который в настоящее время в основном получают путем этерификации био-янтарной кислоты метанолом на специальном заводе, стоит еще дороже.

Следовательно, было бы желательно разработать новые или усовершенствованные способы, чтобы упростить промышленный способ получения сырья для продуктов ПБС и снизить стоимость их получения.

1,4-бутандиол (БДО) является универсальным промежуточным химическим продуктом благодаря своей химической стойкости и наличию концевых первичных гидроксильных групп.

БДО является важным сырьем для синтеза технически значимых полимеров, таких как термопластичные уретаны и полиэфир, по существу полибутилентерефталат (ПБТ), полиэфирные пластификаторы, краски, покрытия и адгезивы.

В последние годы крупнейшим потребителем БДО было производство тетрагидрофурана (ТГФ), используемого для получения политетраметиленового эфир гликоля (ПТМЭГ), ключевого сырья для получения волокон спандекса. Значительные количества БДО идут на производство гамма-бутиролактона (ГБЛ), который, в свою очередь, является основным сырьем, используемым для получения N-метилпирролидона (НМП) и других пирролидонов.

Другим важным производным БДО является полибутилентерефталат (ПБТ).

Существует несколько способов получения БДО: первым коммерческим способом был способ Реппе с получением БДО из ацетилена и формальдегида. Другие технологии включают производство БДО из бутадиена, пропиленоксида, аллилового спирта, а в последнее время с помощью способа биотрансформации.

Благодаря доступности и низкой стоимости сырья способы на основе бутана/малеинового ангидрида имеют тенденцию доминировать на рынке в последние тридцать лет и эта тенденция продолжится в ближайшем будущем.

Как описано в патенте EP 2782893 B1 того же заявителя, способы на основе бутана/малеинового ангидрида включают две основные группы.

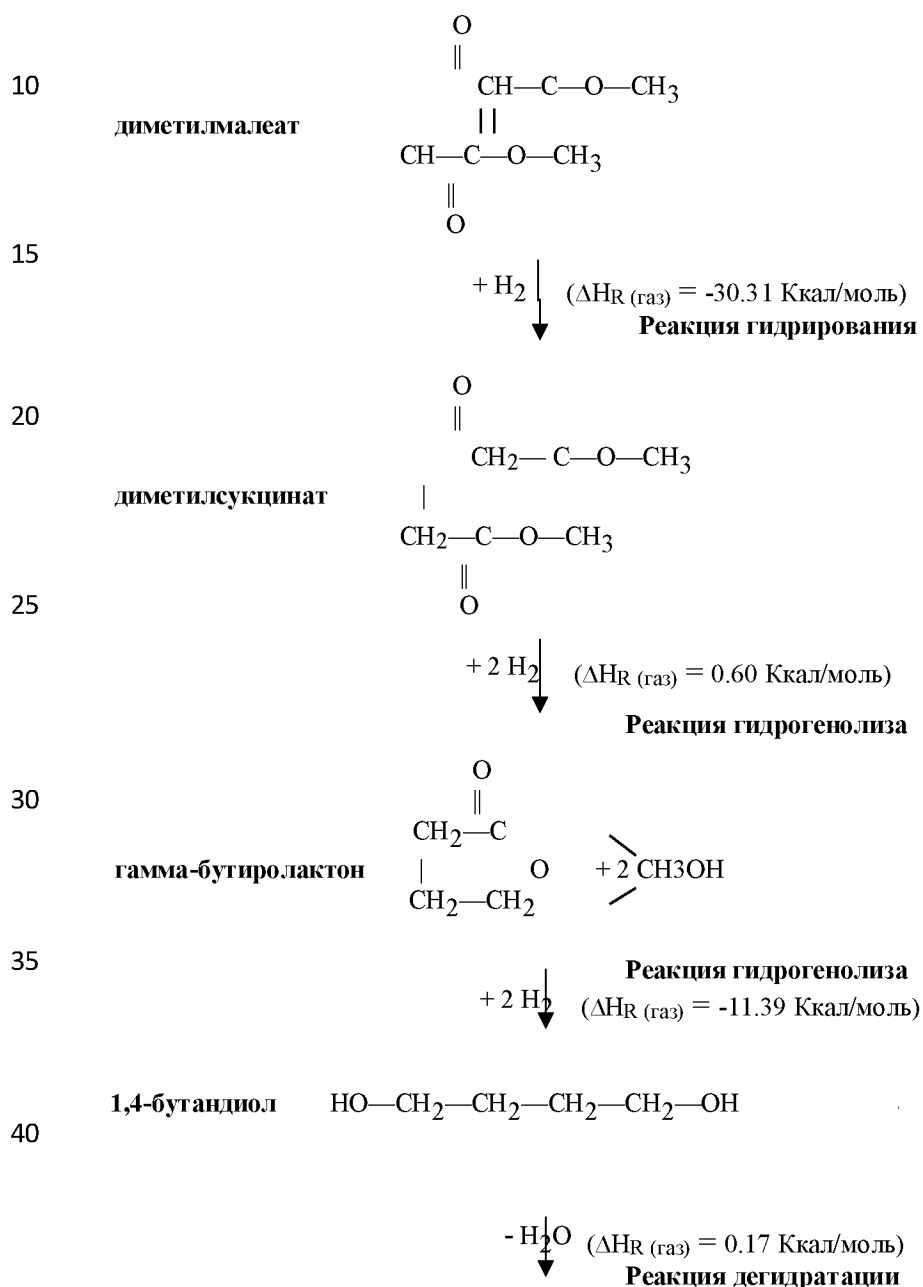
К первой группе относятся все способы, основанные на этерификации малеинового ангидрида метанолом, этанолом или другими спиртами и последующем гидрировании диалкилового эфира, обычно в виде диметилмалеата (ДММ), до бутандиола и(или), в зависимости от условий давления и температуры, на катализаторе до тетрагидрофурана и гамма-бутиролактона.

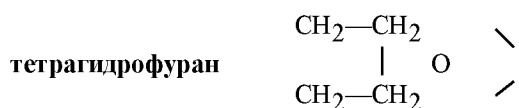
Ко второй группе, наоборот, относятся способы, основанные на прямом гидрировании малеинового ангидрида или малеиновой кислоты до БДО и(или) ТГФ и ГБЛ. Даже если теоретически эти способы кажутся более простыми, с меньшим количеством технологических стадий (не требуются ни очистка малеинового ангидрида, ни этерификация), их промышленное применение не увенчалось успехом, вероятно, из-за высокой стоимости катализатора и сложных конструкционных материалов, необходимых для работы с малеиновой кислотой при высокой температуре.

Снова рассматривая способы первой группы, основанные на этерификации малеинового ангидрида, можно провести еще одно различие между способами, основанными на гидрировании в паровой фазе, и способами, основанными на гидрировании в смешанной парожидкостной фазе.

Новый способ совместного получения БДО и ДМС, представленный в настоящем изобретении, относится к способам гидрирования диэфиров малеинового ангидрида в смешанной фазе.

Независимо от паровой или смешанной фазы считается, что реакция диметилмалеата с 1,4-бутандиолом протекает по меньшей мере через два промежуточных продукта, а именно:





5 В заключение, диметилсукцинат, 1,4-бутандиол, тетрагидрофуран и гамма-бутиролактон являются продуктами реакции, которые превращаются друг в друга путем добавления/удаления водорода и(или) воды. Распределение этих продуктов изменяют путем регулирования рабочих параметров реакции гидрогенолиза или типа катализаторов.

10 В частности, первый продукт гидрирования представляет собой диметилсукцинат, и его конечное содержание в продукте реакции, как правило, очень низкое, ниже 10% или даже ниже 2%. Остаточное количество ДМС тем ниже, чем выше температура и давление и чем ниже объемная скорость.

15 В уровне техники для гидрирования сложных эфиров малеинового ангидрида применяли несколько изобретений с получением 1,4-бутандиола или, в некоторых случаях, с получением диметилсукцината.

Патент США US 2110488 можно считать первой заявкой, касающейся гидрирования эфиров алифатических карбоновых кислот с
20 получением алифатических спиртов с использованием катализатора, состоящего из оксида меди и оксида хрома, в диапазоне температур от 250 до 300°C и в диапазоне давлений от 150 до 300 атмосфер.

С другой стороны, патент США US 4032458 является первой заявкой
25 на получение 1,4-бутандиола, где раствор, содержащий малеиновую кислоту, сначала подвергают этерификации одноатомным спиртом. Полученный диалкиловый эфир малеиновой кислоты гидрируют в две реакционные ступени: на первой ступени насыщают двойную связь, присутствующую в малеиновой кислоте, и на второй ступени получают 1,4-
30 бутандиол и одноатомный спирт. На обеих ступенях реакции используют медно-хромитовый катализатор. Температуры реакции находятся в

диапазоне от 100 до 300°C, давление реакции от 172 до 241 бар изб., при этом катализатор растворяется в суспензии. Кроме того, поскольку катализатором первой ступени реакции является хромит меди, селективность в отношении ДМС низкая, что приводит к образованию гидроксильной группы.

Патент WO 82/03854 представляет собой общий способ гидрирования сложного эфира карбоновой кислоты в паровой фазе с использованием катализатора, включающего смесь оксида меди и оксида цинка. Одно из нескольких его возможных применений касается получения 1,4-бутандиола из эфира малеиновой, фумаровой или янтарной кислоты.

Патент США US 4584419 описывает способ гидрирования сложного эфира малеинового ангидрида до бутандиола в паровой фазе в присутствии катализатора на основе хромита меди.

Патент США US 4656297 представляет собой другой способ получения бутандиола путем гидрирования в паровой фазе диметилсукцината с катализатором на основе хромита меди путем добавления метанола к сырьевому эфиру.

Патент США US 4751334 также представляет собой способ гидрирования в паровой фазе с катализатором на основе оксида Cu-Cr или Cu-Zn для получения 1,4-бутандиола из диэтилмалеата последовательно в двух или трех зонах адиабатического гидрогенолиза.

Патенты США US 5606099 и US 5872276 относятся к способу гидрирования диалкилмалеата в диалкилсукцинат в жидкой фазе при давлении от 50 до 400 бар, температуре от 30°C до 160°C и молярном соотношении водород/сырье от 20 до 40. Катализатор состоит из прессованных порошков элементов подгруппы железа с добавлением элементов переходных групп IV или V или элементов подгруппы VI, обладающих определенной прочностью на сжатие и площадью внутренней поверхности.

Патенты США US 6100410, US 6239292, US 6274743, US 6350924, US 6433192 и US 6433193 описывают различные специальные интеграции между установкой малеинового ангидрида и установкой получения БДО, где малеиновый ангидрид, абсорбированный в органическом растворителе, сначала этерифицируется, а полученный малеиновый эфир отгоняют потоком водорода, а затем подвергают гидрированию в паровой фазе.

Патент США US 6191322 представляет собой способ получения БДО путем смешаннофазного каталитического гидрирования гамма-бутиролактона или сложных эфиров янтарного ангидрида или их смесей в двух каталитических слоях последовательно с введением холодного водорода между ступенями реакции при давлении от 75 до 90 бар и температуре от 160°C до 250°C. Катализатор можно выбрать между оксидом меди и цинка или хромитом меди.

Патент США US 6248906 представляет собой способ, в котором сложный эфир малеинового ангидрида подвергают двум последовательным стадиям гидрирования, где первичная гидрогенизация дает по существу ГБЛ и ТГФ, а вторичная гидрогенизация превращает часть ГБЛ в БДО. Первая реакционная зона первичного гидрирования полностью гидрирует ДММ до ДМС с использованием катализатора на основе благородного металла в паровой фазе при умеренном давлении от 3 до 40 бар и сырья с высоким молярным соотношением водород/эфир.

Патент США US 6989455 относится к двухступенчатому способу гидрирования до бутандиола, характерному для исходного потока, содержащего малеиновую кислоту в водном растворе. Продукт первой ступени реакции содержит янтарную кислоту. Из-за коррозионного действия малеиновой кислоты температура первой ступени не превышает 130°C. Однако этот способ не имел коммерческого применения из-за плохой стойкости катализаторов, применяемых в водном растворе малеиновой кислоты.

Патент США US 7598404 относится к способу, предназначенному для получения главным образом тетрагидрофурана с повышенным использованием тепла реакции. Сырье сначала гидрируют в предреакторной зоне, содержащей катализатор, который способствует насыщению двойной углеродной связи, т.е. получению диметилсукцината из диметилмалеата. Таким образом, тепло реакции может быть использовано для испарения части жидкого сырья. Соответственно, во второй реакционной зоне, где получают ТГФ и (необязательно) диол и/или лактон, действие реагента происходит строго в условиях полного испарения.

Патент Китая CN 101747149 раскрывает способ получения БДО путем последовательного двухступенчатого гидрирования с использованием диалкилового эфира малеиновой кислоты, где поток, выходящий с первой ступени реакции, разделяется на две фазы, а полученный жидкий продукт снова приводят в контакт с водородом во второй секции гидрирования. Цель состоит в том, чтобы обеспечить высокую конверсию и селективность. Однако 1,4-бутандиол является основным продуктом как первой, так и второй ступеней реакции.

Патент EP 2782893, аналогично US 7598404, относится к первой ступени реакции, на которой водород насыщает двойную связь и образуется предпочтительно диметилсукцинат, и где одной из целей является улучшенное использование тепла реакции. Обе ступени реакции протекают в смешанной парожидкостной фазе.

В патенте CN 102070448 описан способ получения диметилсукцината, который включает две реакционные ступени этерификации и гидрирования. Способ посвящен одному продукту (ДМС), и поэтому в сочетании со специальной установкой БДО для получения ПБС требует больших капиталовложений.

Патент CN 102190582 относится к способу одновременного получения ДМС при низком давлении и БДО при среднем давлении из

ДММ. Однако требуются два уровня давления и, следовательно, количество водородных компрессоров необходимо соответственно удвоить.

В патенте CN 104193619 описан способ получения диметилсукцината путем гидрирования и очистки с использованием в качестве сырья промежуточного продукта, потока с высоким содержанием диметилмалеата и метанола, получаемого в установке этерификации установки по производству бутандиола. Вместо реального совместного получения ДМС и БДО на одной установке, в изобретении задействованы две установки гидрирования, каждая из которых имеет независимый реактор, компрессор, теплообменники и другое оборудование, соединенные параллельно.

Большинство упомянутых выше и других патентов, не включенных в данную заявку, относятся к получению бутандиола и/или тетрагидрофурана путем гидрирования диалкилмалеата, главным образом в паровой фазе или, в некоторых случаях, в жидкой или смешанной фазе. Ссылка на образование диметилсукцината на отдельной ступени реакции, как, например, в патентах US 4032458, US 6248906, US 7598404 и EP 2782893, всегда является случайной и не относится к получению или совместному получению диметилсукцината. Только патенты CN 102190582 и CN 104193619 представляют совместное получение БДО и ДМС. Однако в обоих случаях для двух продуктов требуются две отдельные компрессорные установки гидрирования, что требует более высоких капиталовложений и производственных затрат.

Несколько других патентов, например US 5606099, US 5872276 и CN 102070448, относятся только к получению диметилсукцината гидрированием диметилмалеата.

Предметом настоящего изобретения является способ эффективного и недорогого совместного получения 1,4-бутандиола и диалкилсукцината из диалкилмалеатов в одной установке гидрирования с использованием менее дорогого способа в смешанной парожидкостной фазе.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к способу совместного получения 1,4-бутандиола и диалкилсукцината каталитическим гидрированием диалкилмалеатов.

Способ состоит по существу из следующих этапов:

a) гидрирование потока диалкилмалеата на первой ступени реакции над подходящим катализатором с получением диалкилсукцината;

b) отделение выходящего потока с первой ступени реакции в испарительной емкости с получением жидкого потока, богатого диалкилсукцинатом, и разделение указанного потока на три части:

i) первую часть, соответствующую менее чем 50 мол. % от общего количества получения, далее подвергают фазовому разделению при низком давлении, отделению абсорбированного водорода и перегонке с получением диалкилсукцината высокой чистоты

ii) вторую часть направляют на вторую ступень реакции

iii) рециркуляционную жидкость, которую с помощью насоса охлаждают в теплообменнике, направляют обратно на вход первой ступени реакции

c) дополнительное гидрирование указанной второй части полученного на первой ступени реакции диалкилсукцината на второй ступени реакции с использованием другого подходящего катализатора для получения главным образом 1,4-бутандиола вместе с небольшими количествами гамма-бутиролактона и тетрагидрофурана в качестве побочных продуктов; выходящий поток подвергают охлаждению, фазовому разделению и перегонке с получением 1,4-бутандиола

где,

первая ступень реакции протекает при температуре на входе от 80°C до 130°C, при давлении от 30 до 80 бар и при часовой объемной скорости жидкости от 0,5 до 2,0;

вторая ступень реакции протекает при температуре на входе от 160°C до 190°C, при давлении от 30 до 80 бар и при часовой объемной скорости жидкости от 0,1 до 0,3;

5 молярное соотношение водород/органическое сырье находится в диапазоне от 15 до 30 на первой ступени реакции и от 30 до 60 на второй ступени реакции;

количество диметилсукцината, не превращенного на второй ступени реакции и отделенного перегонкой в виде смеси с некоторым количеством гамма-бутиролактона, возвращают на вторую ступень реакции;

10 на обеих ступенях реакции условия, такие как соотношение водород/органическое сырье, давление и температура, являются такими, чтобы поддерживать реакторы в смешанной парожидкостной фазе.

Вышеописанная операция в смешанной парожидкостной фазе представляет собой один из фундаментальных аспектов способа, представленного в данной заявке. Фактически, в большинстве патентов и на 15 большинстве промышленных установок для получения БДО из малеинового ангидрида с использованием диметилмалеата в качестве промежуточного продукта, ступень гидрирования происходит в паровой фазе. Из-за очень большого количества циркулирующего газообразного водорода, как 20 реагенты, так и продукты реакции находятся в паровой фазе. Возможный диметилсукцинат, полученный на гипотетической первой ступени реакции, можно было бы отделить от реакционного газа только посредством существенной стадии охлаждения и конденсации с последующей стадией нагревания фракции ДМС, подаваемой на ступень гидрогенолиза для 25 получения бутандиола.

В заключение, способ согласно настоящей заявке, характеризующийся разделением ДМС, полученным при простом разделении фаз, применим только для реакции с относительно низкой циркуляцией водорода и с реакциями гидрирования в смешанной фазе.

В любом случае, указанное осуществление в смешанной фазе не является ограничением. Напротив, как хорошо описано в ЕР 2782893, гидрирование в парожидкостной фазе по сравнению с паровой фазой дает различные преимущества с точки зрения снижения инвестиционных затрат, снижения потребления энергии, более высокой селективности реакции, лучшего качества продукта БДО и меньшей склонности катализаторов к загрязнению и проблемам дезактивации.

Более того, преимущества настоящего изобретения также особенно усиливаются, когда данный способ применяют к исходному диалкилмалеату, характеризующемуся высокой чистотой. На самом деле, если очень высокая селективность первой ступени реакции с использованием специального катализатора, предназначенного для гидрирования двойной связи, соответствует высокой чистоте исходного сырья, то в результате получается продукт исключительной чистоты. Для полученного диалкилсукцината требуется очень простая очистка или он даже может использоваться как есть без какой-либо очистки.

Диалкилмалеат высокой чистоты может быть получен, например, в соответствии с патентом США № 6392088, в котором диалкиловый эфир получают путем этерификации ангидрида дикарбоновой кислоты с метанолом в двухступенчатой реакционно-дистилляционной системе. Продукт реакции затем подвергают десорбции при атмосферном давлении для удаления избытка метанола, а затем вакуумной перегонке для отделения в виде кубового продукта гомогенного катализатора и остаточного моноалкилового эфира. Чистый диметилловый эфир выделяют в виде верхнего потока вакуумной дистилляционной колонны.

Для сохранения высокой чистоты получаемого диалкилсукцината возврат непрореагировавшего ДМС на гидрирование, в отличие от уровня техники, следует направлять на вторую ступень, а не на первую. Фактически, поскольку ДМС образует азеотропную смесь с ГБЛ, возвратный поток неизбежно смешивается с некоторым количеством ГБЛ,

что при возврате на первую ступень реакции должно ухудшить качество получаемого ДМС.

Предлагаемая в настоящем изобретении двухступенчатая реакционная система, позволяет совместно получать ДМС и БДО, смесь которых используется в качестве сырья для получения полибутиленсукцината, на одной промышленной установке с использованием одного компрессора для циркуляции водорода. Кроме того, предлагаемый способ минимизирует количество циркулирующего водорода за счет использования более низкого молярного соотношения водород/органическое сырье на первой ступени реакции, где скорость потока органического сырья выше. Молярное соотношение будет выше на второй ступени, где будет ниже скорость потока органического сырья после отбора соответствующей желаемому объему получения ДМС части продукта, и где условия реакции и катализатор требуют большего количества водорода.

Примеры подходящих катализаторов для использования на первой ступени включают катализаторы с низким содержанием палладия, нанесенные на уголь или оксид алюминия, или с другим благородным металлом, рутением или платиной, нанесенными на уголь, оксид алюминия или диоксид кремния. Содержание благородного металла составляет от 0,1 до 2,0 масс% по отношению к общей массе катализатора.

Примеры подходящих катализаторов для реакции гидрогенолиза на второй ступени включают медьсодержащие катализаторы, такие как медно-хромитовые катализаторы или медно-цинковые оксидные катализаторы.

Как правило, используемый в способе водород представляет собой технический чистый водород с низким содержанием инертных и других углеводородных компонентов. Его количество регулируют, чтобы стехиометрический избыток был небольшим, но достаточным для обеспечения завершения реакции.

Обе реакционные зоны работают при давлении от 30 (3 МПа) до 80 бар (8 МПа), предпочтительно от 50 до 75 бар. Слишком низкое давление увеличивает выход ГБЛ и не позволяет поддерживать реакционные компоненты в жидкой фазе. Давление выше 80 бар не дает явного
5 преимуществ в производительности, а лишь вызывает увеличение капитальных и эксплуатационных затрат.

Температуру реакции поддерживают на входе в первый реактор от 80°C до 130°C и на входе во второй реактор от 160°C до 190°C. Из-за экзотермичности реакций гидрирования температура на выходе обеих
10 ступеней выше, чем температура на входе. Возврат охлажденного продукта на первой ступени и введение небольших количеств холодного рециркулирующего газа водорода на второй ступени позволяют регулировать температуру на выходе из реакции.

Одним из фундаментальных аспектов способа согласно настоящему изобретению является использование различных молярных соотношений водород/органическое сырье на двух ступенях реакции. На первой ступени
15 реакции, где скорость потока органического сырья выше, это соотношение составляет от 15 до 30. На второй ступени, когда условия реакции и катализатор требуют большего количества водорода, молярное соотношение составляет от 30 до 60.
20

Время контакта с катализатором, выраженное объемной скоростью жидкости, составляет от 0,5 до 2,0 ч⁻¹ на первой ступени реакции и от 0,1 до 0,3 ч⁻¹ на второй ступени реакции.

Способ согласно настоящему изобретению позволяет модифицировать относительное молярное соотношение диметилсукцината и бутандиола, получаемых очень простым способом: просто изменяя расход ДМС, экстрагируемого на выходе из первой ступени реакции.
25 Следовательно, в соответствии с настоящей заявкой соотношение ДМС/БДО может быть скорректировано от 0,05 в случае относительно небольшого получения ФБС и относительно высокого получения БДО,
30

используемого для других производных БДО или же, в случае получения чистого продукта на продажу, примерно до 0,4–0,5, когда вся продукция предназначена для получения ПБС. Когда конечной целью является производство полиэфирных сополимеров, таких как ПБСТ или ПБСА, или смесей ПБС с другими полиэфирами с использованием ВДО, например, смеси ПБС и ПБАТ, данный способ позволяет регулировать молярное соотношение ДМС/БДО в пределах от 0,05 до 0,40, в зависимости от характеристик конечного сополимера или смеси полимеров.

Согласно общеизвестным сведениям, описанным в технической литературе и старых заявках, данный способ также позволяет совместно производить, помимо ДМС и БДО, также различные количества тетрагидрофурана (ТГФ) и гамма-бутиролактона (ГБЛ).

Например, в соответствии со способом, описанным в ЕР 2782893, отношение ТГФ/БДО можно изменить путем удаления влаги из возвратного газа. Производство ТГФ увеличивается даже при дегидратации бутандиола при умеренной температуре от 120°C до 250°C, которая может протекать при контакте с кислотным катализатором типа алюмосиликата или полимерной смолы с сульфокислотной группой.

Кроме того, соотношение (ТГФ+ГБЛ)/БДО можно увеличивать за счет снижения давления реакции гидрирования.

Более того, выход гамма-бутиролактона также можно изменять от нуля до примерно 5-15 процентов путем регулирования скорости его возврата, от полной рециркуляции до нулевой рециркуляции, от секции очистки до секции гидрирования.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фигура 1 представляет собой упрощенную технологическую схему системы гидрирования, как описано в пунктах (а), (b) и (с) краткого описания изобретения, для совместного получения диалкилсукцината и 1,4-

бутандиола и (необязательно) гамма-бутиролактона и/или тетрагидрофурана каталитическим гидрированием диалкилмалеатов;

На фиг.2 представлен уровень техники в трех различных конфигурациях:

5 Фиг.2А представляет собой блок-схему, показывающую производство ПБС из н-бутана с помощью малеинового ангидрида и двух различных установок гидрогенизации, одну для получения БДО и одну для получения янтарной кислоты;

10 Фиг. 2В представляет собой блок-схему, показывающую производство ПБС с использованием в качестве сырья н-бутана для получения янтарной кислоты и природного газа и/или угля для получения бутандиола по способу Реппе;

15 Фиг. 2С представляет собой блок-схему получения ПБС с использованием возобновляемого сырья, обычно определяемого как материалы на биологической основе;

Фиг.3 представляет собой блок-схему способа согласно настоящему изобретению с совместным производством бутандиола и диметилсукцината, используемых в качестве сырья для получения полибутиленсукцината.

20

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Теперь настоящее изобретение будет описано со ссылкой на чертежи.

25 Фигура 1 иллюстрирует установку согласно настоящему изобретению для совместного получения ДМС, БДО и (необязательно) ГБЛ и ТГФ путем каталитической реакции диалкилмалеата, обычно диметилмалеата, с водородом в смешанной парожидкостной фазе.

30 На этой фигуре показаны только операции основного блока, относящиеся к способу согласно настоящей заявке, без включения, в целях ясности, вспомогательного оборудования, такого как насосы или

теплообменники, которые обычно входят в состав промышленной установки в соответствии с принципами химической технологии.

Диметилмалеат, полученный каталитической этерификацией малеинового ангидрида, подают в виде потока **1** в жидкой фазе. Поток **1** смешивают с потоком **12**, представляющим собой смесь потока свежего водорода **2** с потоком возвращаемого газа **11**.

Таким образом, результирующий поток **3** представляет собой смешанный парожидкостный флюид. После присоединения к потоку охлажденной рециркуляционной жидкости **7** на выходе из первого реактора гидрирования, полученный смешанный поток **4** поступает на первую ступень реакции **21**. Это адиабатический реактор с неподвижным слоем с нисходящим потоком, содержащий специфический катализатор, обладающий высокой селективностью в отношении насыщения двойной углеродной связи, содержащейся в диалкилмалеате.

В слое катализатора реактора **21** диметилмалеат реагирует с диметилсукцинатом с очень высокой конверсией и селективностью. Эта реакция сильно экзотермична, и поэтому температура выходящего потока **5** на выходе несколько выше, чем температура потока **4** на входе. В предпочтительном варианте осуществления указанного способа температура на выходе первой ступени реактора соответствует температуре на входе второй ступени реакции и, следовательно, между двумя ступенями реакции не требуется ни нагревания, ни охлаждения. Однако, в целях контроля на всех возможных режимах работы установки, наличие теплообменника, даже если он не работает в нормальных условиях эксплуатации, может способствовать лучшему контролю температуры.

Выходящий поток **5** из первой ступени реактора при контролируемой температуре представляет собой смесь жидкости и пара, где жидкая фаза, в основном, представляет собой диметилсукцинат, а паровая фаза, в основном, представляет собой водород.

Выходящий поток с первой ступени реакции поступает в испарительную емкость для получения жидкого потока, богатого диалкилсукцинатом, который разделяют на три части. Первая часть потока **8**, соответствующая от 5 до 50 мольных процентов от общего объема получения, представляет собой сырой ДМС, получаемый на данной установке. Далее его подвергают фазовому разделению при низком давлении, чтобы отделить поглощенный водород, и дистилляции для получения диалкилсукцината высокой чистоты (не показан на фигуре).

Вторую часть жидкости, то есть поток **15**, направляют на вторую ступень реакции, например, через сливную трубу или сливной стакан, установленный на трубчатой тарелке над слоем катализатора второй ступени реакции.

Третью часть, рециркуляционный жидкий пар **7**, после охлаждения направляют обратно на вход первой ступени реакции вместе с потоком **3**.

На фиг.1 испарение выходящего из первого реактора потока происходит в увеличенной верхней части второй ступени реакции, оборудованной трубчатой тарелкой с переливным устройством трубчатого или сливного типа. Благодаря увеличенному сечению реактора, паровая фаза, в основном водород, и жидкая фаза, в основном диметилсукцинат, разделяются. Паровая фаза, то есть поток **16**, проходит через одну или несколько труб тарелки. Жидкая фаза скапливается на тарелке, ее уровень контролируется переливным устройством. Часть жидкости, первая (поток **8**) и третья (поток **7**), описанные выше, вытягиваются из бокового сопла, оба потока регулируются контролем скорости потока. Жидкость в избыточном потоке **15** вместе с парофазным потоком **16** поступает в слой катализатора реактора **22** второй ступени.

Увеличенная верхняя часть реактора, как показано на рисунке 1, является самым лучшим и экономичным решением для разделения фаз. Конечно, для получения тех же результатов в способе могут использоваться

различные технические решения, например, использование испарительной емкости, отделенной от реактора.

Еще одно решение состоит в использовании двух реакторов, расположенных друг над другом, с промежуточным разделением фаз.

5 Поток жидкости **14**, содержащий незначительное количество непрореагировавшего ДМС, возвращаемого обратно из секции очистки установки, обычно в смеси с некоторым количеством ГБЛ, также поступает в слой катализатора в реакторе **22**.

10 В верхней части слоя катализатора в реакторе используется эффективный распределитель жидкости для предотвращения канального эффекта.

15 Реактор **22** также представляет собой адиабатический реактор с неподвижным слоем с нисходящим потоком, содержащий катализатор, отличный от катализатора первой ступени, а более конкретно, катализатор, подходящий для гидрогенолиза диметилсукцината до 1,4-бутандиола. В зависимости от условий давления и температуры, вместе с БДО можно получить различные количества гамма-бутиролактона и(или) тетрагидрофурана.

20 Поток продукта **9** из реактора сначала охлаждается, а затем поступает в сепаратор **23**, где сырой жидкий продукт **13**, содержащий основном БДО с меньшим процентным содержанием гамма-бутиролактона, тетрагидрофурана, метанола, воды, непрореагировавшего диметилсукцината и примесей, отделяется от парофазного потока **10**, состоящего, в основном, из водорода с меньшими количествами метанола, 25 тетрагидрофурана и воды. Затем газовый поток **10** возвращают обратно через компрессор **20**, перепад давления которого соответствует общему падению давления в реакторах, теплообменниках, сепараторах, трубопроводах и регулирующих клапанах установки.

Поток **11**, выходящий из компрессора, вместе с потоком свежего водорода **2** составляет общий реакционный газ **12**, используемый в реакторах гидрирования.

ПРИМЕРЫ

- 5 Теперь способ согласно настоящей заявке будет описан с помощью примеров со ссылкой на фиг.2А, 2В и 2С, которые представляют уровень техники в трех различных конфигурациях, а фиг.3 представляет собой блок-схему конфигурации установок в соответствии с этапами и условиями работы, описанными в настоящем изобретении.
- 10 Для ясности на фигурах 2А, 2В, 2С и 3 используется одна и та же номенклатура, а именно:
- числа, кратные десяти, обозначают производственные установки:
- 10** установка по производству малеинового ангидрида путем окисления н-бутана.
- 15 **20** установка по производству янтарной кислоты путем гидрирования малеинового ангидрида.
- 30А** представляет собой установку для производства бутандиола путем этерификации МА метанолом с получением диметилмалеата и путем гидрогенолиза ДММ до БДО в соответствии с уровнем техники.
- 20 **30В** представляет собой установку по производству бутандиола путем этерификации янтарной кислоты метанолом с получением диметилсукцината, а также путем гидрогенолиза ДМС до БДО.
- 40** представляет собой установку для производства полибутиленсукцината в результате каталитической поликонденсации бутандиола с янтарной
- 25 кислотой или с диметилсукцинатом.
- 50** представляет собой установку по производству метанола из природного газа или другого сырья.
- 60** представляет собой установку по производству формальдегида из метанола.

70 представляет собой установку по производству ацетилена из природного газа или угля.

80 представляет собой установку по производству бутандиола с использованием способа Реппе.

5 **90** представляет собой установку по производству янтарной кислоты из возобновляемого сырья с использованием биотехнологического способа.

100 представляет собой установку для получения бутандиола путем этерификации МА метанолом с получением диметилмалеата и путем совместного получения диметилсукцината и бутандиола путем
10 двухступенчатого гидрирования в соответствии с способом, описанным в настоящей заявке.

Цифры от **1** до **5** обозначают исходное сырье, ископаемое или возобновляемое, используемое для получения ПБС, а именно:

Поток **1** представляет собой н-бутан, используемый для получения
15 малеинового ангидрида путем каталитического окисления в газовой фазе.

Поток **2** представляет собой водород, используемый для гидрирования/гидрогенолиза малеинового ангидрида до янтарной кислоты и бутандиола.

Поток **3** представляет собой природный газ, используемый для получения
20 метанола.

Поток **4** представляет собой природный газ или уголь, используемые для получения ацетилена.

Поток **5** представляет собой возобновляемое сырье для получения био-янтарной кислоты.

25 Другие числа обозначают промежуточные продукты, конечный продукт или потоки рециркуляции, а именно:

Поток **1** представляет собой н-бутан, используемый для получения малеинового ангидрида путем каталитического окисления в газовой фазе.

- Поток **2** представляет собой водород, используемый для гидрирования/гидрогенолиза малеинового ангидрида до янтарной кислоты и бутандиола.
- 5 Поток **3** представляет собой природный газ, используемый для получения метанола.
- Поток **4** представляет собой природный газ или уголь, используемые для получения ацетилена.
- Поток **5** представляет собой возобновляемое сырье для получения био-янтарной кислоты.
- 10 Другие числа обозначают промежуточные продукты, конечный продукт или потоки рециркуляции, а именно:
- Поток **11** представляет собой малеиновый ангидрид, полученный из н-бутана.
- Поток **12** представляет собой малеиновый ангидрид, используемый для
15 получения янтарной кислоты.
- Поток **13** представляет собой малеиновый ангидрид, используемый для получения бутандиола.
- Поток **21** представляет собой янтарную кислоту, полученную из малеинового ангидрида.
- 20 Поток **31** представляет собой бутандиол, полученный из малеинового ангидрида.
- Поток **32** представляет собой бутандиол, полученный из био-янтарной кислоты.
- Поток **41** на рисунках 2 и 3 представляет собой конечный продукт,
25 полибутиленсукцинат.
- Поток **42** представляет собой метанол, рециркулируемый из установки для получения ПБС в установку для получения БДО в соответствии с способом согласно настоящему изобретению.
- Поток **51** представляет собой метанол, получаемый из природного газа.
- 30 Поток **61** представляет собой формальдегид, получаемый из метанола.

Поток **71** представляет собой ацетилен, получаемый из угля или природного газа.

Поток **81** представляет собой бутандиол, полученный из формальдегида и ацетилена по способу Реппе.

5 Поток **91** представляет собой это общее количество био-янтарной кислоты, произведенной из возобновляемых ресурсов.

Поток **92** представляет собой фракцию био-янтарной кислоты, используемую в качестве сырья для получения ПБС.

10 Поток **93** представляет собой фракцию био-янтарной кислоты, используемую в качестве сырья для получения бутандиола.

Поток **101** представляет собой диметилсукцинат, совместно полученный в соответствии со способом согласно настоящему изобретению.

Поток **102** представляет собой бутандиол, совместно полученный в соответствии со способом согласно настоящему изобретению.

15 На фигуре 2А представлены блок-схемы, показывающие последовательность работы установки для получения ПБС по первому варианту предшествующего уровня техники, где исходным сырьем являются н-бутан (поток **1**) и водород (потоки **2a** и **2b**). Н-бутан поступает на установку **10**, где путем каталитического окисления воздухом или
20 кислородом производится малеиновый ангидрид-сырец, который затем регенерируется органическим растворителем и очищается для получения малеинового ангидрида в жидком состоянии в виде потока **11**. Поток **11** разделяется на две части. Поток **12** поступает на установку **20**, где он гидрируется до янтарного ангидрида и гидратируется до янтарной кислоты
25 (поток **21**). Вторая фракция малеинового ангидрида (поток **13**) поступает на установку бутандиола **30А**, где она, посредством способа этерификации, гидрирования и дистилляции, трансформируется до бутандиола высокой чистоты (поток **31**). Потоки **21** и **31** являются сырьем для получения полибутиленсукцината (поток **41**) на установке поликонденсации **40**.

На фиг. 2В показан второй вариант в соответствии с уровнем техники, где производство янтарной кислоты (поток **21**) осуществляется по тому же маршруту, что и на фиг. 2А, а БДО производится на установке **80** по методу Реппе. Метод Реппе использует в качестве сырья формальдегид (поток **61**) и ацетилен (поток **71**). В свою очередь, формальдегид получают из метанола (поток **51**) на установке **60**, а метанол - из природного газа (поток **3**) на установке **50**. Ацетилен (поток **71**) получают из угля (поток **3**) или природного газа на установке **50**. Всего для окончательного получения ПБС последовательно или параллельно соединены семь различных установок

Фиг. 2С представляет собой третий вариант, более популярный и экологически безопасный способ получения ПБС: кукуруза, патока сахарного тростника или другая биомасса (поток **5**) трансформируется путем ферментации и нескольких стадий очистки на установке **90** для получения твердой янтарной кислоты высокой чистоты (поток **91**). Часть ЯК подается в виде потока **93** на установку БДО **30В**, где путем этерификации, гидрирования и очистки она превращается в поток БДО высокой чистоты **32**. БДО вместе с оставшейся частью потока ЯК **92**, поступает в установку поликонденсации **40**, где путем этерификации и поликонденсации получают ПБС (поток **41**). Схема, казалось бы, очень проста: ПБС производят всего на трех установках. К сожалению, сложность и низкая селективность способа биоферментации обуславливают очень высокую стоимость такого получения янтарной кислоты, что сегодня ограничивает коммерческий успех этого пути.

Конечно, блок-схемы на фиг.2А, 2В и 2С не представляют полный сценарий уровня техники для получения ПБС. Например, в комбинации фиг. 2В и фиг. 2С БДО получают с помощью способа Реппе, а ЯК — с помощью биоферментации с получением ПБС частично из ископаемых и частично из возобновляемых ресурсов.

В другом примере биотехнология, представленная на фиг.2С, модифицирована, поскольку БДО можно получать непосредственно путем ферментации биомассы без промежуточного получения янтарной кислоты. В этом варианте установки **90** и **30В** включены параллельно, а не последовательно.

Какой бы ни была комбинация биотехнологических и обычных нефтехимических способов, в результате получается переменная, но всегда высокая стоимость конечного продукта ПБС.

Наконец, на Фигуре 3 показана блок-схема конфигурации установок, включающая совместное получение бутандиола и диметилсукцината, в соответствии со ступенями и рабочими условиями согласно настоящему изобретению. Как и на фиг. 2А, установка **10** представляет собой установку по производству малеинового ангидрида путем каталитического окисления потока **1** н-бутана. Поток **11** малеинового ангидрида поступает в установку БДО **100**, которая подробно описана на фиг. 1. Два побочных продукта из установки **100**, поток **101** ДМС и поток **102** БДО, вместе поступают в установку 40, где производится полибутиленсукцинат (поток **41**). Метанол (поток **42**), полученный реакцией переэтерификации, возвращается обратно на установку БДО **100** и используется для этерификации малеинового ангидрида в диметилмалеат.

Между прочим, следует отметить, что получение ПБС с использованием диметилсукцината вместо янтарной кислоты имеет два преимущества.

Во-первых, в то время как янтарная кислота является твердым веществом, диметилсукцинат в нормальных условиях окружающей среды представляет собой жидкость и, следовательно, с ним легко обращаться и он хорошо смешивается с другим реагентом, бутандиолом, что намного проще и эффективнее по сравнению с твердым веществом.

Второе преимущество связано с ожидаемым примерно вдвое меньшим количеством тетрагидрофурана, образующегося при синтезе ПБС

по сравнению с использованием янтарной кислоты. Тетрагидрофуран является побочным продуктом дегидратации бутандиола, поэтому использование ДМС способствует снижению удельного расхода БДО и, каскадно, водорода, малеинового ангидрида и н-бутана.

5

Пример 1 согласно настоящему изобретению.

В конфигурации установки согласно фиг.3, н-бутана при 100 кг/ч (поток **1**) с чистотой 97% окисляют воздухом в установке 10 получения малеинового ангидрида с получением 100 кг/ч очищенного малеинового ангидрида (поток **11**) с чистотой 99,9%. Малеиновый ангидрид поступает в установку **100** синтеза БДО вместе с 6,5 кг/ч водорода (поток **2**) и 29,1 кг/ч рециркулирующего метанола (поток **42**) из установки ПБС 40. Весь гамма-бутиролактон, полученный в ходе гидрирования, а также непрореагировавший ДМС, отделяют в дистилляционной секции установки и затем рециркулируют во второй реактор гидрирования. Продукты, поступающие с установки БДО на установку поликонденсации ПБС **40**, составляют 66,6 кг/ч ДМС (поток **101**) и 45,4 кг/ч БДО (поток **102**). Молярная доля ДМС в общем количестве сырья, подаваемого на установку ПБС, составляет около 0,47.

20 Выход полибутиленсукцината (поток **41**) составляет около 77,4 кг/ч.

Таким образом, в этом примере поток н-бутана со скоростью 100 кг/ч приводит к получению на выходе 77,4 кг/ч полимера.

Конечно, материальный баланс в данном примере упрощен, поскольку он не отображает потребленный кислород, непрореагировавший н-бутан, а также воду, окись углерода, двуокись углерода и органические кислоты, полученные на установке **10**, ТГФ и небольшое количество побочных продуктов установки **100**, ТГФ, произведенный на установке 40, и другие незначительные потери.

30 Пример 2 согласно настоящему изобретению

В конфигурации способа согласно настоящему изобретению, показанной на фиг. 1:

Поток диметилмалеата со скоростью 2 кмоль/ч с чистотой 99 % (поток 1) и водорода со скоростью 6,4 кмоль/ч с чистотой 99,99 % (поток 2) присоединяют к обогащенному водородом рециркулирующему потоку 11, содержащему 45 кмоль/ч водорода и 10 кмоль/ч диметилсукцината (поток 7), возвращаемому с выхода первого реактора.

Результирующая комбинированная температура на входе первой ступени реакции 21 (поток 4) составляет около 120°C. Первый реактор содержит один каталитический слой, состоящий из рутения, нанесенного на оксид алюминия.

Выход из первой ступени реакции (поток 5) испаряют в емкости для разделения паровой фазы, поток 16.

Полученную жидкость делят на три части следующим образом:

Поток 7: 10 кмоль/ч охлаждают и возвращают на вход первой ступени.

Поток 8: 0,9 кмоль/ч выделяют как неочищенный продукт ДМС.

Оставшаяся жидкая часть, поток 15, поступает во второй реактор 22 вместе с газообразным водородом (поток 16), отделенным в испарительной емкости.

Второй реактор содержит катализатор на основе хромита меди в одном слое. Температура на входе 170°C.

Давление на обеих ступенях реакции составляет 70 бар изб., при этом давление на второй ступени несколько ниже из-за перепада давления.

Выходящий поток из реактора 22 (поток 9) после охлаждения примерно до 40-50°C, не показанный на фиг.1, поступает в разделительную емкость 23, где сырой жидкий БДО (поток 13), отделяется от возвращаемого газа 10.

Неочищенный БДО затем направляют в дистилляционные колонны (не показаны на чертеже) для отделения ТГФ, метанола, воды, азеотропной

смеси ГБЛ/ДМС, возвращают обратно в виде потока **14** во второй реактор **22**. Наконец, бутандиол отделяют от легких и тяжелых побочных продуктов. Богатый водородом поток газа **10** поступает в компрессор **20**. Сжатый газ **11** соединяется со свежим водородом **2**, и полученный поток **12** после
 5 нагревания (на чертеже не показан) представляет собой весь газообразный водород, поступающий в реактор **21** первой ступени.

В прилагаемых Таблице 1 и Таблице 2 обобщены основные результаты операции, такие как конверсия, селективность и рабочие
 10 параметры.

ТАБЛИЦА 1

<u>Первый реактор - гидрирование ДММ</u>	
Скорость потока свежего сырья (ДММ)	288.3 кг/ч
15 Скорость потока водорода	
Свежий	6.4 кмоль/ч
Возврат	45 кмоль/ч
Всего	51.4 кмоль/ч
Температура на входе/выходе	120/170°C
20 Давление	70 бар изб.
Почасовая объемная скорость жидкости	2.0 ч-1
Молярное соотношение H ₂ /ДММ	25.7
Конверсия ДММ	100 %
Селективность по ДМС	выше 99%
25 Неочищенный продукт DMS	
Скорость потока	131.5 кг/ч
Чистота	98.5 масс.%

ТАБЛИЦА 2

30 Второй реактор - гидрогенолиз ДМС

- Скорость потока свежего сырья (ДМС) 162 кг/ч
- Скорость потока водорода 49.4 кмоль/ч
- Температура на входе/выходе 170/180°C
- Давление 69.8 бар изб.
- 5 Почасовая объемная скорость жидкости 0.2 ч⁻¹
- Молярное соотношение H₂/ДМС 44.9
- Конверсия ДМС 97.5 %
- Селективность по БДО 93 % (относится к работе с полным возвратом ГБЛ)
- 10 Неочищенный продукт BDO
- Скорость потока 170 кг/ч
- Чистота 53 масс.% (относительно всего продукта, включая метанол и воду)

15

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ совместного получения диалкилсукцината и 1,4-бутандиола из диалкилмалеатов и водорода, включающий следующие ступени:

а) гидрирование потока диалкилмалеата на первой ступени реакции над подходящим катализатором с получением диалкилсукцината;

б) дополнительное гидрирование полученной на первой ступени реакции части диалкилсукцината на второй ступени реакции с использованием другого подходящего катализатора с получением главным образом 1,4-бутандиола вместе с небольшими количествами гамма-бутиролактона и тетрагидрофурана в качестве побочных продуктов; выходящий поток подвергают охлаждению, фазовому разделению и перегонке с получением 1,4-бутандиола,

где,

первую ступень реакции осуществляют при температуре на входе от 80 до 130°C, при давлении от 30 до 80 бар (от 3 до 8 МПа) и при почасовой объемной скорости жидкости от 0,5 до 2,0.

вторую ступень реакции осуществляют при температуре на входе от 160 до 190°C, при давлении от 30 до 80 бар (от 3 до 8 МПа) и при почасовой объемной скорости жидкости от 0,1 до 0,3.

на обеих ступенях реакции такие условия, как соотношение водород/органическое сырье, давление и температура, таковы, чтобы поддерживать реакторы в смешанной парожидкостной фазе

характеризующийся тем, что:

выходящий поток с первой ступени реакции отделяют в испарительной емкости с получением жидкого потока, богатого диалкилсукцинатом, и разделяют указанный поток на три части:

i) первую часть, соответствующую менее чем 50 мол. % от общего количества получения, дополнительно подвергают разделению фаз при низком давлении для отделения абсорбированного водорода и перегонке для получения диалкилсукцината высокой чистоты;

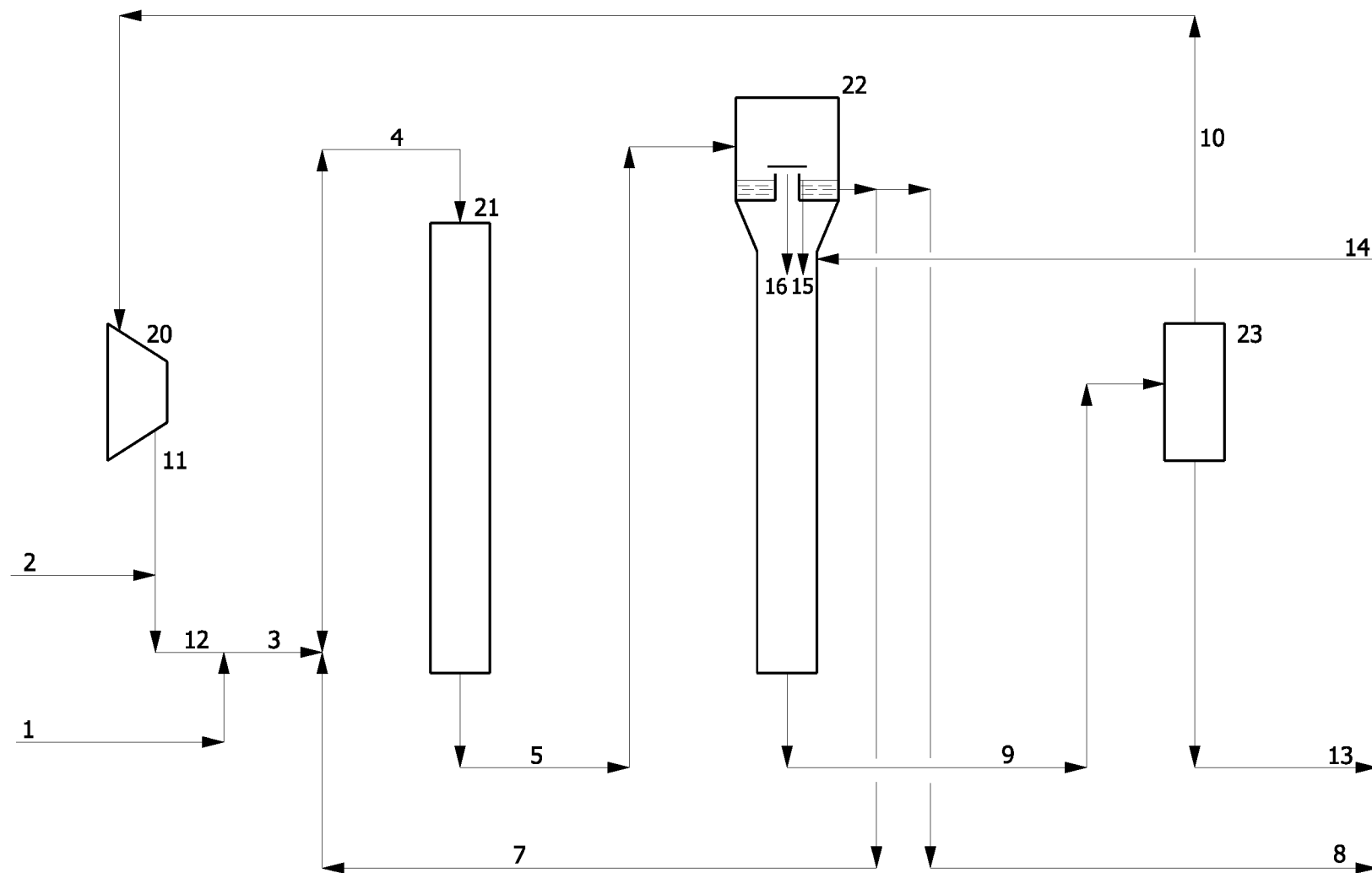
- ii) вторую часть направляют на вторую ступень реакции;
 - iii) рециркуляционную жидкость, которую с помощью насоса охлаждают в теплообменнике, направляют обратно на вход первой ступени реакции;
- 5 молярное соотношение водород/органическое сырье составляет от 15 до 30 на первой ступени реакции и от 30 до 60 на второй ступени реакции; и диметилсукцинат, не превратившийся на второй ступени реакции и отделенный в дистилляционной секции в смеси с некоторым количеством гамма-бутиролактона, возвращают на вторую ступень реакции.
- 10 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что операцию выполняют непрерывно.
3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что катализатор, используемый на первой ступени реакции, содержит, относительно общей массы катализатора, от 0,1 до 2,0 мас.% активного металла с низким содержанием, выбранного из группы, состоящей из палладия, рутения, платины или их
- 15 смеси, нанесенного на материал носителя, содержащий углерод, оксид алюминия, оксид кремния.
4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что катализатор, используемый для гидрогенолиза на второй ступени, представляет собой медьсодержащий катализатор, выбранный из медно-хромитового и медно-цинкового
- 20 оксидного катализатора.
5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что диалкилмалеат представляет собой диметилмалеат и диалкилсукцинат представляет собой диметилсукцинат.
6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что диметилмалеат имеет очень
- 25 высокую чистоту, не менее 97 масс.%.
7. Способ по любому из пп. 1-6, отличающийся тем, что обе ступени реакции представляют собой адиабатические реакторы с неподвижным слоем.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что температуру на входе во вторую ступень реакции регулируют скоростью возврата на первую ступень реакции.
- 5 9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что количество жидкости, возвращаемой от выхода к входу первой ступени реакции, в 1-10 раз превышает массовое количество гидрируемого соединения.
10. Способ по п.9, отличающийся тем, что количество жидкости, возвращаемой от выхода к входу первой ступени реакции, в 2-4 раза превышает массовое количество гидрируемого соединения.
- 10 11. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что требуемое молярное соотношение водород/органическое сырье достигают охлаждением выходящего потока со второй ступени реакции до температуры от 20 до 60°C, разделением полученной жидкой и газовой фаз в специальной емкости путем рециркуляции газовой фазы через
15 рециркуляционный компрессор.
12. Способ по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что как очищенный диметилсукцинат, полученный на первой ступени реакции, так и очищенный 1,4-бутандиол, полученный на второй ступени реакции, используют в качестве исходных веществ для полиэфирной установки,
20 производящей полибутиленсукцинат отдельно или, с использованием бутандиола, диметилсукцината совместно с терефталевой кислотой, или адипиновой кислотой, или сложными эфирами двух дикарбоновых кислот в качестве сополимера.
13. Способ по п.12, отличающийся тем, что метанол, полученный в
25 установке для получения полибутиленсукцината путем переэтерификации, используют вместе с малеиновым ангидридом для получения диметилмалеата, подаваемого на первую ступень гидрирования.
- 14) Способ по п.1, отличающийся тем, что испарение потока, выходящего из первого реактора, происходит в увеличенной верхней части

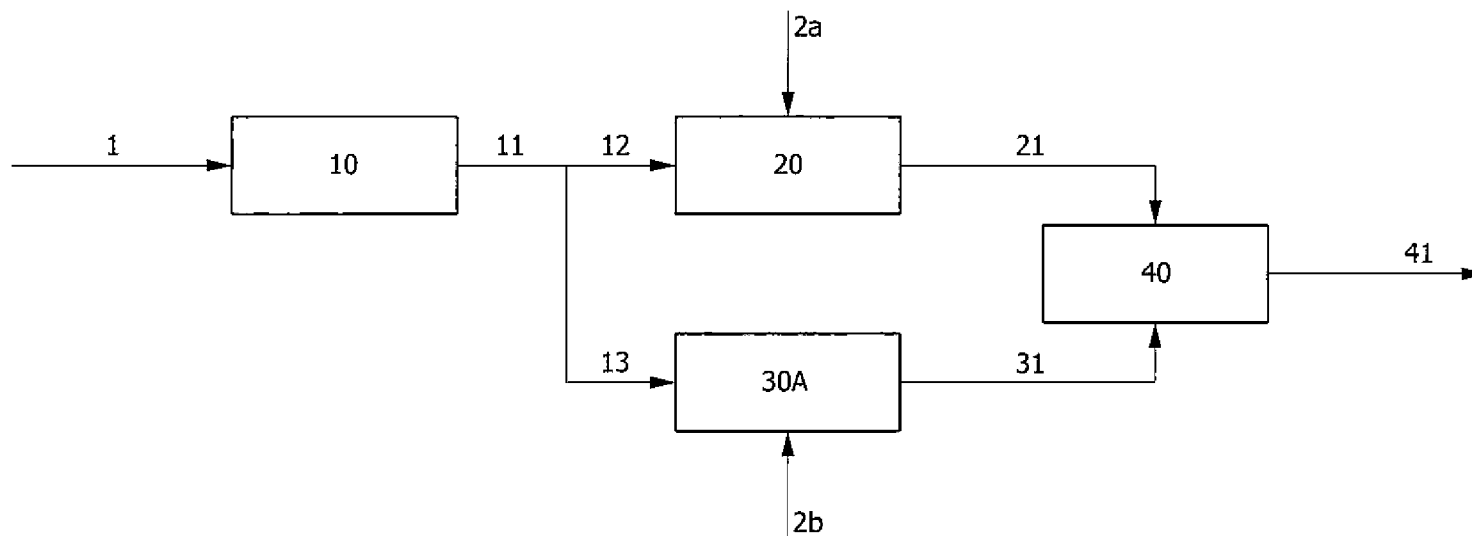
второй ступени реакции, снабженной трубчатой тарелкой, включающей переливное устройство трубчатого или сливного типа.

- 15) Способ по п.1, отличающийся тем, что разделение паровой и жидкой фаз осуществляют с использованием двух многоярусных реакторов с промежуточным разделением фаз.
- 5

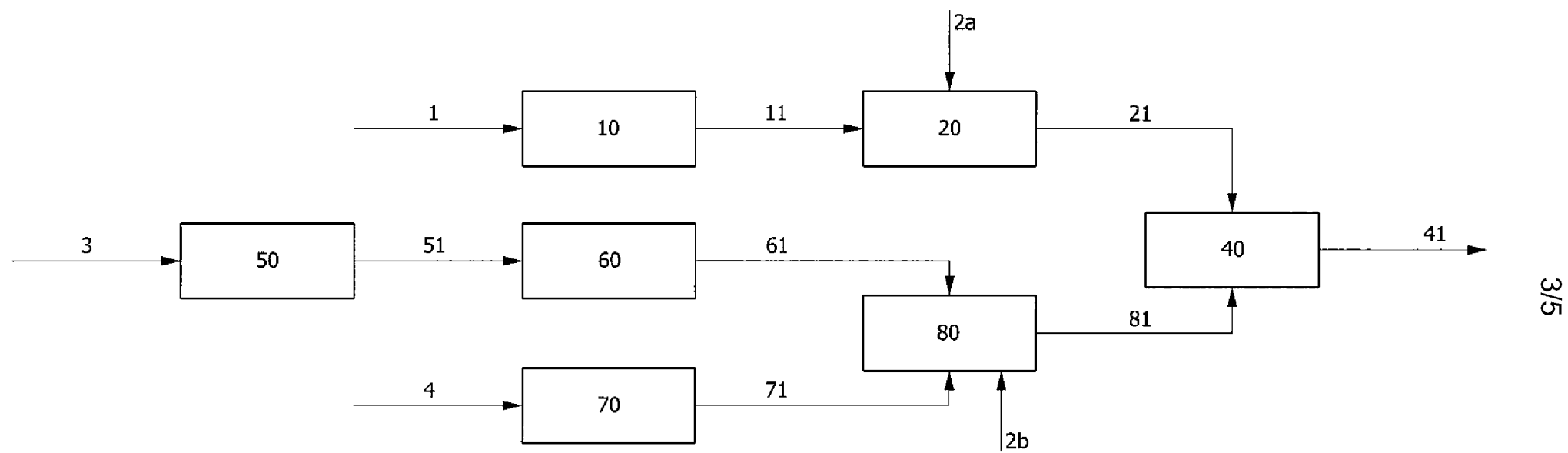
ФИГ. 1



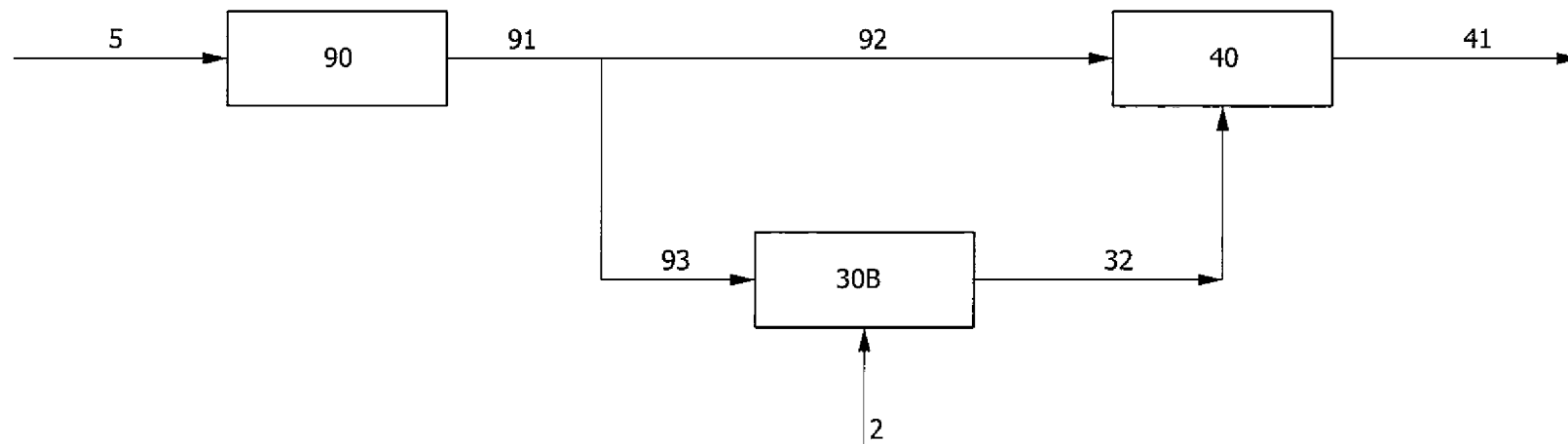
ФИГ. 2А



ФИГ. 2В



ФИГ. 2С



ФИГ. 3

