



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I525064 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：101111717

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 02 日

(51)Int. Cl. : C07C2/50 (2006.01) C07C2/42 (2006.01)
C07C5/05 (2006.01) C07C11/08 (2006.01)
C07C11/12 (2006.01) C07C13/02 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/04 德國 102011006721.3

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)
德國

(72)發明人：馬斯區梅爾 戴翠西 MASCHMEYER, DIETRICH (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200523240A

TW 200530172A

審查人員：陳成寶

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：2 共 21 頁

(54)名稱

製備 1-丁烯及 1,3-丁二烯衍生物之方法

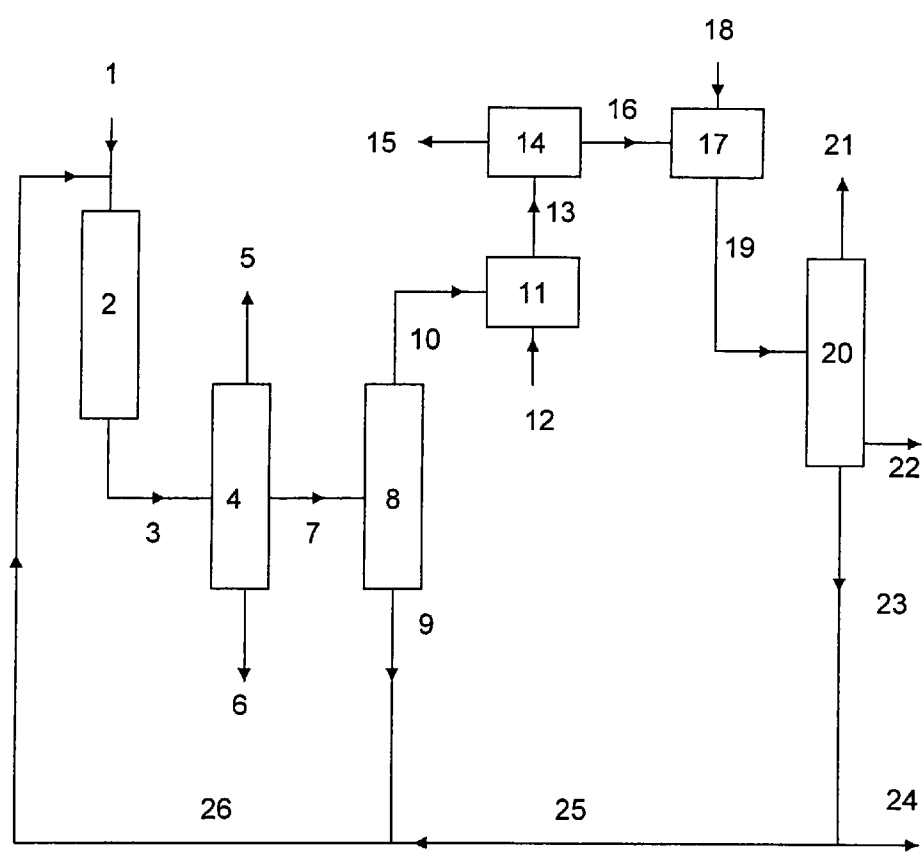
PROCESS FOR PREPARING 1-BUTENE AND A 1,3-BUTADIENE DERIVATIVE

(57)摘要

一種製備 1-丁烯及 1,3-丁二烯衍生物之方法。

Process for preparing 1-butene and a 1,3-butadiene derivative.

指定代表圖：



- 符號簡單說明：
- 1 . . . 進料流
 - 2 . . . 脫氫單元
 - 3 . . . 脫氫混合物
 - 4 . . . 蒸餾單元
 - 5 . . . 低沸點物
 - 6 . . . 水
 - 7 . . . C₄ 餾份
 - 8 . . . 塔
 - 9 . . . 流體
 - 10 . . . 塔頂餾出流
 - 11 . . . 反應器
 - 12 . . . 試劑
 - 13 . . . 反應混合物
 - 14 . . . 加工設備
 - 15 . . . 丁二烯衍生物
 - 16 . . . C₄ 餾份
 - 17 . . . 反應器
 - 18 . . . 氫
 - 19 . . . 氫化反應排放物
 - 20 . . . 氫化單元
 - 21 . . . 1-丁烯
 - 22 . . . 第二目標產物
 - 23 . . . 正丁烷和直鏈丁烯的混合物
 - 24 . . . 次要流
 - 25 . . . 循環流
 - 26 . . . 循環流

圖 1

公告本

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101111717

※申請日：101 年 04 月 02 日

※IPC 分類：

~~C07C2/5~~ (2006.01)
~~C07C2/5~~ (2006.01)
~~C07C2/5~~ (2006.01)
~~C07C2/5~~ (2006.01)
~~C07C2/5~~ (2006.01)
~~C07C2/5~~ (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

製備 1-丁烯及 1,3-丁二烯衍生物之方法

Process for preparing 1-butene and a 1,3-butadiene derivative

二、中文發明摘要：

一種製備 1-丁烯及 1,3-丁二烯衍生物之方法。

三、英文發明摘要：

Process for preparing 1-butene and a 1,3-butadiene derivative.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- | | |
|---------------------|----------------------|
| 1：進料流 | 2：脫氫單元 |
| 3：脫氫混合物 | 4：蒸餾單元 |
| 5：低沸點物 | 6：水 |
| 7：C ₄ 餾份 | 8：塔 |
| 9：流體 | 10：塔頂餾出流 |
| 11：反應器 | 12：試劑 |
| 13：反應混合物 | 14：加工設備 |
| 15：丁二烯衍生物 | 16：C ₄ 餾份 |
| 17：反應器 | 18：氫 |
| 19：氫化反應排放物 | 20：氫化單元 |
| 21：1-丁烯 | 22：第二目標產物 |
| 23：正丁烷和直鏈丁烯的混合物 | |
| 24：次要流 | 25：循環流 |
| 26：循環流 | |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種自正丁烷或含有正丁烷的直鏈 C₄ 烴之混合物製備 1-丁烯及 1,3-丁二烯衍生物之方法。

【先前技術】

在多種產物之製備中，1-丁烯和 1,3-丁二烯衍生物是重要的中間產物。例如，1-丁烯可用以修飾乙烯或丙烯聚合物。下游丁二烯產物，例如 1-甲氧基-2,7-辛二烯，係合成 1-辛烯的中間產物。

不飽和 C₄ 烴可自出於裂解器（如蒸汽裂解器或 FC 裂解器，例如，操作其而用以製備丙烯和乙烯）的 C₄ 餾份回收。例如，1-丁烯和 1,3-丁二烯可自出自蒸汽裂解器的 C₄ 餾份移除，而 1-丁烯可自出自 FC 裂解器的 C₄ 餾份移除。C₄ 餾份量與乙烯和丙烯之製備關係密切，且無法以足夠程度提供。

作為替代品，直鏈不飽和 C₄ 烴可藉正丁烷的脫氫反應製備。此反應成包含未反應的正丁烷、1-丁烯、兩種 2-丁烯和 1,3-丁二烯的反應混合物。

DE 103 50 045 描述一種自正丁烷回收 1-丁烯的方法。此方法含括使正丁烷脫氫及，自脫氫產物移除那些非 C₄ 烴的副產物之後，選擇性地使丁二烯氫化而形成直鏈丁烯。以蒸餾方式自氫化反應混合物移除 1-丁烯，剩餘的混合物（主要由 2-丁烯和正丁烷所組成）循環至脫氫階段。

DE 102 31 633 揭示一種自正丁烷製備 4-乙炔基環己烯之方法。此方法含括使正丁烷脫氫及，自脫氫產物移除那些非 C₄ 烴的副產物之後，催化性地使丁二烯反應而形成 4-乙炔基環乙炔。移除 4-乙炔基環己烯之後，剩餘的烴混合物（包含直鏈丁烯、正丁烷和可能的丁二烯）回到脫氫反應器。

這兩個方法的共通點在於在各自情況中，僅自脫氫混合物回收一種組份。

除了直鏈丁烯以外，正丁烷的脫氫反應得到的反應混合物包含正丁烷和 1,3-丁二烯。由於沸點之間的差異小，所以，自此種混合物藉蒸餾而回收純 1-丁烯和純 1,3-丁二烯（後者可在進一步步驟中用於反應以提供下游產物）並不經濟。類似地，藉萃取或萃取性蒸餾移除 1,3-丁二烯既複雜且成本高。

【發明內容】

本發明之目的係提出能夠以經濟的方式自正丁烷製備 1-丁烯和丁二烯衍生物之方法。

藉下文描述的方法達到此目的。

【實施方式】

一種製備 1-丁烯及 1,3-丁二烯衍生物之方法，包含步驟：

a) 非氧化性催化地使包含正丁烷、氫、其他低沸點

次要組份、高沸點物和任意地水的進料氣流脫氫，以形成包含未反應的正丁烷、1-丁烯、兩種 2-丁烯、1,3-丁二烯、氫、其他低沸點次要組份、高沸點物和任意地水之產物混合物，此進料氣流不含 C₄ 異化合物；

b) 移除氫、其他低沸點物、高沸點物和，若存在的話，水，以得到包含正丁烷、1-丁烯、兩種丁烯和 1,3-丁二烯之產物混合物；

c) 令步驟 b) 中得到的一些 1,3-丁二烯反應，以形成衍生物；

d) 移除在步驟 c) 中得到的 1,3-丁二烯衍生物；

e) 選擇性地氫化未在步驟 c) 中衍生的 1,3-丁二烯，以形成 1-丁烯；

f) 自步驟 e) 中得到的烴流蒸餾移除 1-丁烯，以留下殘餘流。

該方法的一個具體實施例中，步驟 f) 中得到的殘餘流全體或部分供應至進料氣流，即，回到進行該方法之步驟 a) 的脫氫單元。

本發明之優點在於能夠以成本不高的方式自正丁烷製備 1-丁烯和丁二烯衍生物。可以藉由調整脫氫條件和丁二烯轉化率而改變兩種目標產物的比例。此外，值得注意的，本發明的特定變體在脫氫反應期間形成之極高比例的烯烴轉化成有價值的產物，僅少量的丁烯與循環流引入脫氫反應器中。

本發明的一個具體實施例中，存在於殘餘流中的直鏈

丁烯在供應之前至少部分反應，並在供應之前自殘餘流移除反應產物。

本發明的一個具體實施例中，反應係低聚合反應。

進料

可用於本發明之方法的進料包括丁烷的正丁烷部分、來自處理出於蒸汽裂解器或 FC 裂解器的 C₄ 餾份的直鏈 C₄ 烴之混合物、或在其他工業操作中製造的其他直鏈 C₄ 烴混合物。

丁烷 (field butane) 是指天然氣及伴隨石油的氣體的“濕”餾份的 C₄ 餾份，該餾份可以藉由冷卻至約 -30°C 的方式以液體形式自氣體移除。低溫蒸餾製造丁烷，其組成根據沈積而改變，但通常含有約 30 質量%異丁烷和 65 質量%正丁烷。其他組份通常是約 2 質量%具有少於 4 個 C 原子的烴、和約 3 質量%具有高於 4 個 C 原子的烴。蒸餾移除異丁烷之後，此混合物可用於本發明之方法。任意地，在本發明之方法的脫氫步驟之前，可以全數或部分移除不具有 4 個 C 原子的烴。

本方法的一個具體實施例中，來自步驟 a) 的進料氣流係丁烷的正丁烷部分。

本方法的另一個具體實施例中，來自步驟 a) 的進料氣流係來自，處理出於蒸汽裂解器或 FC 裂解器的 C₄ 餾份的直鏈 C₄ 烴之混合物。

1,3-丁二烯之衍生化

移除副產物之後得到的烴混合物基本上包含正丁烷、1-丁烯、兩種 2-丁烯和 1,3-丁二烯。

令此混合物進行反應，其中 1,3-丁二烯但非直鏈丁烯進行反應。

此方法的一個具體實施例中，1,3-丁二烯在步驟 c) 中反應而形成選自下列者之衍生物：4-乙烯基環己烯、1,4-環辛二烯、1,5,9-環十二烷三烯、4-環己烯-1,2-二羧酸衍生物、1,7-辛二烯、未分支的非環狀辛三烯、2,7-辛二烯基化合物。

1,3-丁二烯轉化成 4-乙烯基環己烯之反應可以，例如，在經負載的 Cu(I)觸媒上進行，如 US 5,196,621 或根據 EP 0 397 266 中者。

1,3-丁二烯可以在溶解的鎳 - 有機鋁觸媒存在下反應而形成 1,4-環辛二烯和 / 或 1,5,9-環十二烷三烯。

1,3-丁二烯形成 1,7-辛二烯之還原性二聚合反應可以根據 DE 101 49 347 或 DE 10 2006 031413.1 進行。

1,3-丁二烯形成辛三烯（更特別是 1,3,7-辛三烯）之二聚合反應可以在鈀碳烯錯合物上進行，如 DE 10 2004 060520 中所述者。

此方法的一個具體實施例中，1,3-丁二烯在步驟 c) 中與具有缺電子的 C-C 多鍵之親二烯物反應，以形成 Diels-Alder 產物。此多鍵可為 C-C 雙鍵或 C-C 三鍵。

具有三鍵的親二烯物的例子如下：

丙炔酸；丙炔酯，其中附接至酯的氧原子之基團可具有 1 至 20 個 C 原子；丙炔醛；丙炔醇；乙烯二羧酸；乙烯二羧酸一酯和乙烯二羧酸二酯，其中附接至酯的氧原子之基團可具有 1 至 20 個 C 原子；3-甲醯基丙炔酸和其酯；丁炔二醛；丁炔二醇。

具有雙鍵的親二烯物具有至少一個共軛雙鍵且經一或多個拉電子基取代。對應的拉電子基（-M 效應）如下：硝基、氰基、甲醯基、酮基（ $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ ）、酸基（ $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ）、酯基（ $-\text{C}(\text{O})\text{OR}$ ）或酞基（ $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{R}$ ）。

兩個鄰近的基團亦可一起形成官能基，如酞基。

所用之較佳的親二烯物如下：

順丁烯二酸酐；順丁烯二酸和其烷酯，其中烷基可相同或不同且各具 1 至 10 個 C 原子，更特別具有 1 至 4 個 C 原子；反丁烯二酸和其烷酯，其中烷基可相同或不同且各具 1 至 10 個 C 原子，更特別具有 1 至 4 個 C 原子；順丁烯二醯亞胺和其 N-取代的衍生物，其中氮上的取代基具有 1 至 10 個 C 原子，更特別具有 1 至 4 個 C 原子。

此製造 4-環己烯-1,2-二羧酸衍生物。藉例如雙鍵的氫化反應及後續的醇解反應（酯化反應，轉酯化反應），這些衍生物可以轉化成 1,2-環己二羧酸酯。此等酯之酯烷基含有 7 至 12 個 C 原子，可以作為塑化劑，一個例子係 1,2-環己二羧酸二異壬酯。

此方法的一個具體實施例中，1,3-丁二烯與質子性親核物（水、醇、胺）反應而形成對應的 2,7-辛二烯衍生物

，且其中親核物殘餘物附接至 C1。此反應（短鏈聚合反應）藉鈀錯合物催化。較佳地使用鈀碳烯錯合物，此係例如 DE 101 28 144 和 DE 103 12 829 中所描述者。

此短鏈聚合反應可以類似於 DE 10 2005 036039 中描述的方式進行，其差別在於進料流不須事先經氫化性純化。

此方法的一個具體實施例中，形成的 2,7-辛二烯基衍生物係 1-甲氧基辛-2,7-二烯。

1-甲氧基辛-2,7-二烯是有價值的短鏈聚合產物。藉由兩個烯烴雙鍵的氫化反應和後續的甲醇消去，其可用以得到 1-辛烯，1-辛烯係於工業上用以修飾聚乙烯或聚丙烯。自 1,3-丁二烯轉化成 1-辛烯的三階段合成發表於例如 DE 101 49 348。用於自 1-甲氧基辛烷消去甲醇，可以使用 DE 102 57 499 提出的觸媒。

選擇性氫化反應

移除丁二烯衍生物之後剩餘的 C₄ 烴混合物不僅包含未反應的 1,3-丁二烯，亦包含 1-丁烯和，若它們未經事先移除，正丁烷和兩種 2-丁烯。剩餘的 1,3-丁二烯和存在的任何多不飽和烴（如 1,2-丁二烯）藉選擇性氫化反應移除，此亦提高正丁烯的比例。一個適當的方法述於，例如，F. Nierlich 等人之 Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochemie, 1986, page 73。其以完全溶解的氫以符合化學計量而於液相中操作。適當之選擇性氫化反應觸媒的例子包括載於載

體上的鎳和特別是載於載體上的鈀，如載於活性碳或氧化鋁上的 0.3 質量%鈀。少量一氧化碳（ppm 範圍內）促進 1,3-丁二烯轉化成直鏈丁烯之氫化反應的選擇性，並阻礙聚合物（稱為“綠油(green oil)”其鈍化觸媒）之形成。

1-丁烯之移除

氫化反應排放物藉蒸餾分離成 1-丁烯及正丁烷和直鏈丁烯（主要是 2-丁烯）之混合物。

餾份之使用

回收的 1-丁烯不含異化合物。其特別可用以與乙烯或丙烯製備共低聚物，或作為聚烯烴（LLDPE）的共聚單體。

此方法的另一個具體實施例中，步驟 f) 中回收的 1-丁烯在後續步驟 g) 中反應而與乙烯或丙烯形成共低聚物。

正丁烷 / 2-丁烯餾份可以全數或部分回到脫氫反應器。

循環之前，任意地，一部分的直鏈丁烯可藉反應移除並移除反應產物。

得到有價值的中間產物之適當的反應為，例如，低聚合反應或氫甲醯化反應。

可以使用酸性或含鎳觸媒均相或非均相地進行低聚合反應。此低聚合反應可較佳地在固定床鎳觸媒上進行。此

方法之一係例如 Evonik Oxeno GmbH 的 Octol 方法。此方法主要形成的烯烴具有 8 和 12 個 C 原子，係製備塑化劑或清潔劑的中間產物。

氫甲醯化反應的情況中，形成正戊醛和 2-甲基丁醛之混合物。藉由選擇所用觸媒，可以改變兩種醛的質量比。在異構化條件下，可以選擇率超過 95% 的方式製備正戊醛。此可使用觸媒系統（例如 EP 0 213 639 中描述者）進行。此混合物特別適合用於製備具有高比例 2-丙基庚醇的癸醇混合物。

實施例

藉圖 1 和 2 中的方塊圖說明本發明的兩個實施例。

圖 1 所示的實施例中，含有正丁烷的進料流（1）與循環流（25/26）一起被引入脫氫單元（2）（任意地，可以引入蒸氣或氧；此未示於圖 1）。脫氫混合物（3）在蒸餾單元（4）中分離成低沸點物（5）、高沸點物（包括水（6））、和 C₄ 餾份（7）。自流體（7）移除正丁烷和兩種 2-丁烯的一部分以形成流體（9），其回送至脫氫反應器。塔頂餾出流（10）中的 1,3-丁二烯的一部分在反應器（11）中衍生化，任意地添加試劑（12）。在加工設備（14）中自反應混合物（13）移除的是丁二烯衍生物（15）（其為目標產物）和 C₄ 餾份（16）。圖中未示出任何存在的試劑和觸媒之移除，及這些組份的回送。仍含有少量 1,3-丁二烯的 C₄ 流（16）在反應器（17）中以氫（18）

選擇性氫化。氫化反應排放物（19）在氫化單元（20）中分離成 1-丁烯（21）、第二目標產物（22），分離成正丁烷和直鏈丁烯的混合物（23）、及任意之含高沸點物的餾份。任意地，移除次要流（24）之後，流體（23）回到脫氫反應器。

此具體實施例中，任意地使用塔（8）。使用此塔提供了提高流體（10）中的 1,3-丁二烯濃度的優點。因此，可在反應器（11）中達到 1,3-丁二烯的較高轉化率。但缺點在於塔所需的投資成本和操作成本。

本發明的第二個具體實施例示於圖 2。其與具體實施例 1 的不同點在於出自循環流（26）的直鏈丁烯的一部分在反應器（27）中反應，任意地添加試劑（28）而形成由正丁烷、未反應的丁烯和反應產物所組成的流體（29）。在分離裝置（30）移除反應產物（31）和任意地其他物質之後，包含正丁烷和直鏈丁烯的流體（32）被供至脫氫反應器中。

此具體實施例任意地僅將流體（9）或僅將流體（23）或將這兩個流體部分以任何所欲比例供應至反應器。

【圖式簡單說明】

圖 1 係本申請案的一個具體實施例的方塊圖；而圖 2 係本申請案的另一個具體實施例的方塊圖。

【主要元件符號說明】

- 1：進料流
- 2：脫氫單元
- 3：脫氫混合物
- 4：蒸餾單元
- 5：低沸點物
- 6：水
- 7：C₄餾份
- 8：塔
- 9：流體
- 10：塔頂餾出流
- 11：反應器
- 12：試劑
- 13：反應混合物
- 14：加工設備
- 15：丁二烯衍生物
- 16：C₄餾份
- 17：反應器
- 18：氫
- 19：氫化反應排放物
- 20：氫化單元
- 21：1-丁烯
- 22：第二目標產物
- 23：正丁烷和直鏈丁烯的混合物
- 24：次要流

25 : 循 環 流

26 : 循 環 流

27 : 反 應 器

28 : 試 劑

29 : 流 體

30 : 分 離 裝 置

31 : 反 應 產 物

32 : 流 體

七、申請專利範圍：

1. 一種製備 1-丁烯及 1,3-丁二烯衍生物之方法，包含步驟：

a) 非氧化性催化地使包含正丁烷、氫、其他低沸點次要組份和高沸點物的進料氣流脫氫，以形成包含未反應的正丁烷、1-丁烯、兩種 2-丁烯、1,3-丁二烯、氫、其他低沸點次要組份和高沸點物之產物混合物；

b) 移除氫、其他低沸點物和高沸點物，以得到包含正丁烷、1-丁烯、兩種 2-丁烯和 1,3-丁二烯之產物混合物；

c) 令步驟 b) 中得到的一些 1,3-丁二烯反應，以形成衍生物；

d) 移除在步驟 c) 中得到的 1,3-丁二烯衍生物；

e) 選擇性地氫化未在步驟 c) 中衍生的 1,3-丁二烯，以形成 1-丁烯；

f) 自步驟 e) 中得到的烴流蒸餾移除 1-丁烯，以留下殘餘流。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 f) 中得到的殘餘流全體或部分供應至進料氣流。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中存在於殘餘流中的直鏈丁烯在供應之前至少部分反應，並在供應之前自殘餘流移除反應產物。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中反應係低聚反應。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之方法，其中來自步驟 a) 的進料氣流係來自處理出於蒸汽裂解器或 FC 裂解器的 C₄ 餾份的直鏈 C₄ 烴之混合物。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 1,3-丁二烯在步驟 c) 中反應而形成選自下列者之衍生物：4-乙烯基環己烯、1,4-環辛二烯、1,5,9-環十二烷三烯、4-環己烯-1,2-二羧酸衍生物、1,7-辛二烯、未分支的非環狀辛三烯、2,7-辛二烯基化合物。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 1,3-丁二烯在步驟 c) 中與具有缺電子的 C-C 多鍵之親二烯物反應，以形成 Diels-Alder 產物。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中親二烯物選自下列者：

- 順丁烯二酸酐，
- 順丁烯二酸和其烷酯，其中烷基可相同或不同且各具 1 至 10 個 C 原子，
- 反丁烯二酸和其烷酯，其中烷基可相同或不同且各具 1 至 10 個 C 原子，
- 順丁烯二醯亞胺和其 N-經取代的衍生物，其中氮上的取代基具有 1 至 10 個 C 原子。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 1,3-丁二烯在步驟 c) 中與質子性親核物反應而形成對應的 2,7-辛二烯衍生物，且其中親核物殘餘物附接至 C1。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中形成的該

2,7-辛二烯基化合物係 1-甲氧基辛-2,7-二烯。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使用鈀觸媒進行步驟 e) 中的選擇性氫化反應。

12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中鈀觸媒施加於選自活性碳、氧化鋁的載體上。

公告本

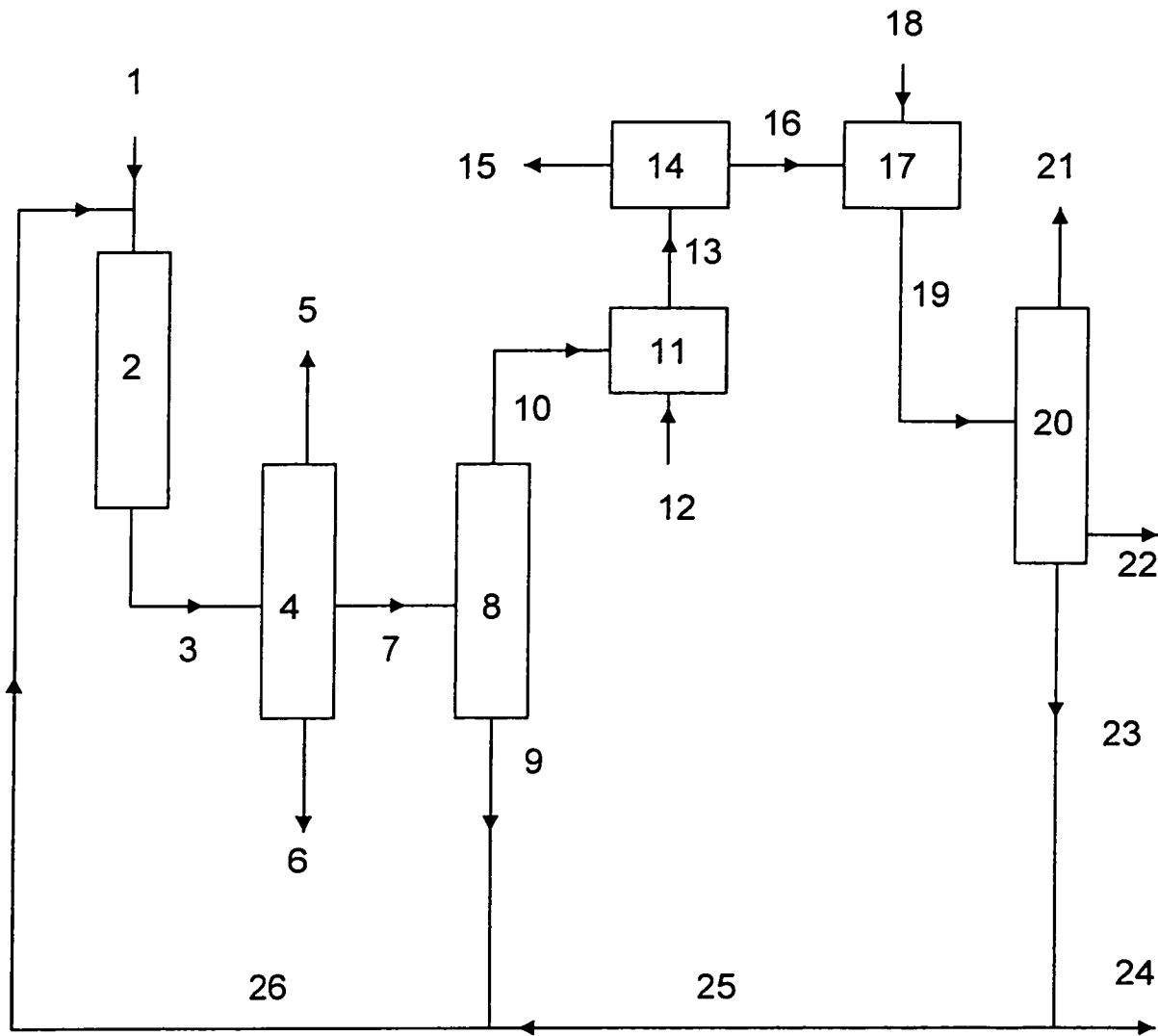


圖 1

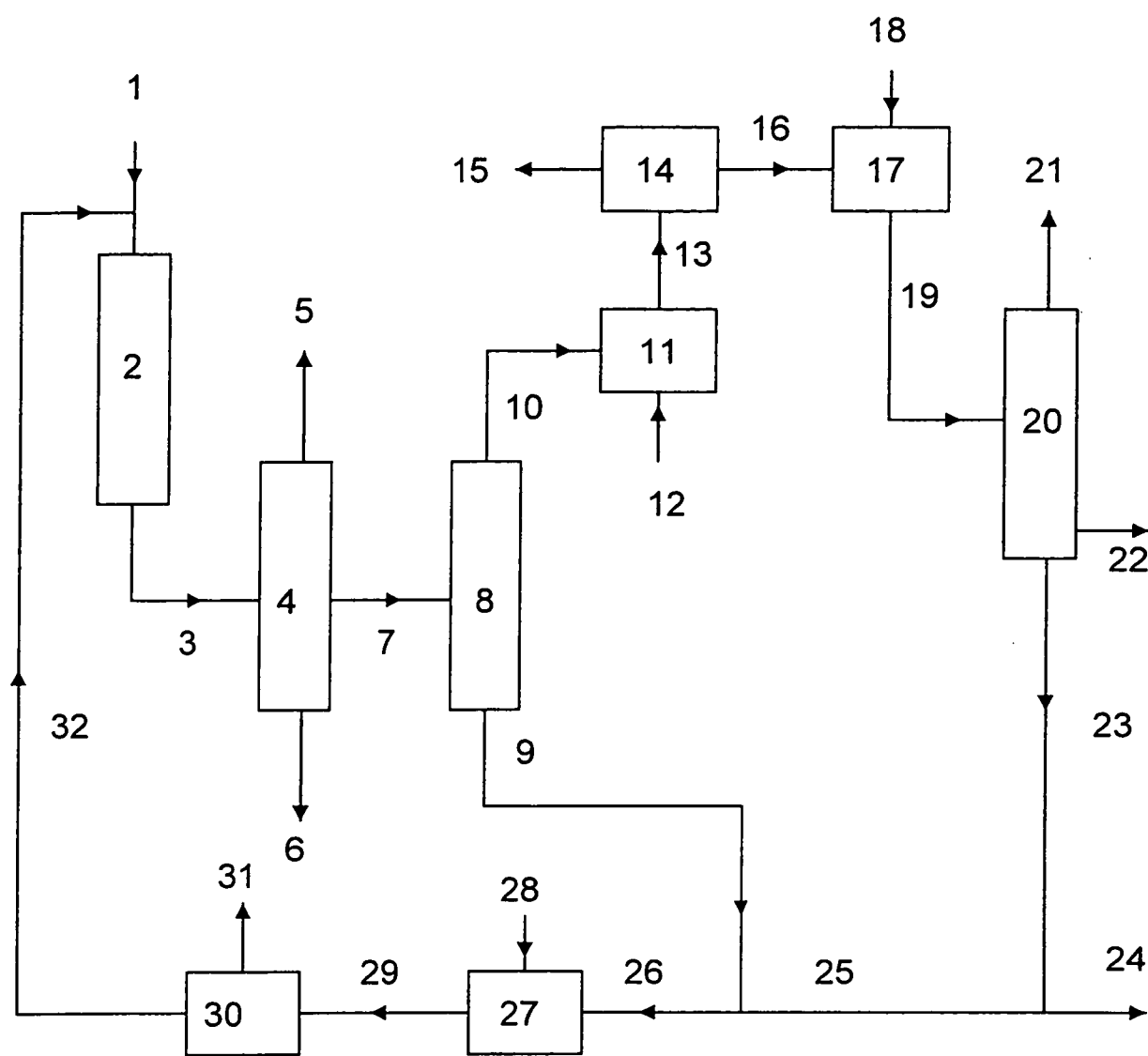


圖2