



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201945329 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：108112422

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 10 日

(51)Int. Cl.：

C07C29/141 (2006.01)

C07C29/17 (2006.01)

C07C29/80 (2006.01)

C07C31/02 (2006.01)

C07C31/12 (2006.01)

(30)優先權：2018/04/13

英國

1806127.5

(71)申請人：英商強生瑪西大維科技公司 (英國) JOHNSON MATTHEY DAVY TECHNOLOGIES LIMITED (GB)

英國

(72)發明人：阿奇貝爾德 費爾瑟 ARCHIBALD, FRASER (GB)；羅德 雅卓安 LORD, ADRIAN (GB)；施密特 馬汀 SMIDT, MARTIN (NL)；衛爾奇 大衛 WELCH, DAVID (GB)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：6 共 39 頁

(54)名稱

方法

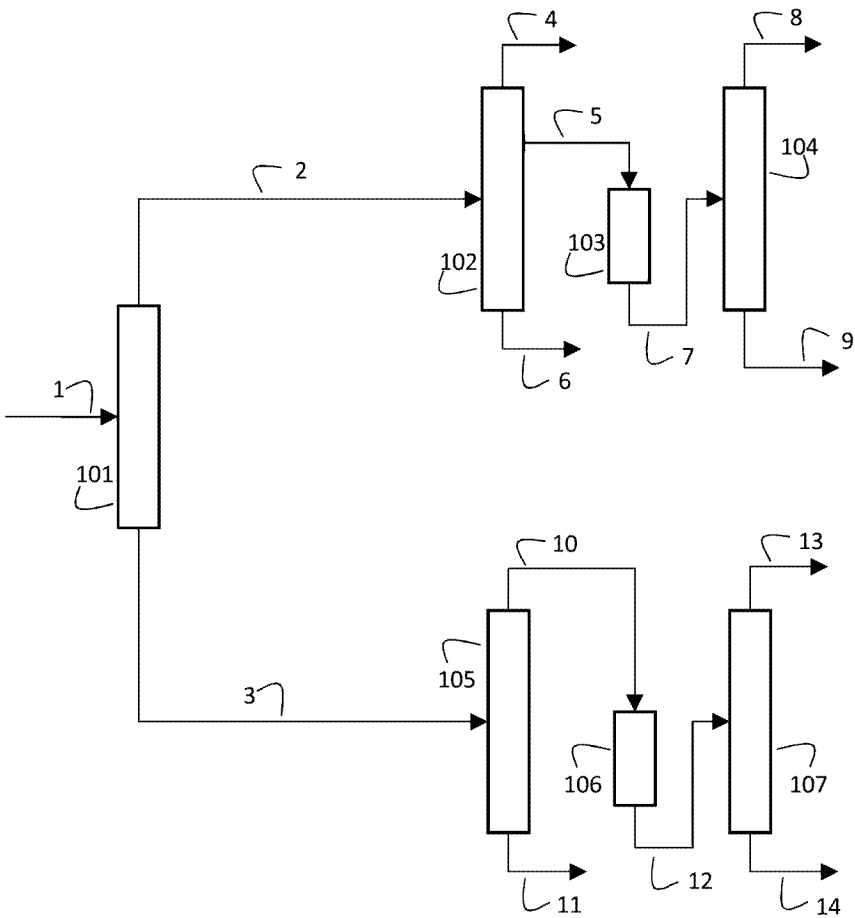
(57)摘要

本發明揭示一種用於產生正丁醇、異丁醇及 2-烷基烷醇之方法。該方法包含：使包含正丁醛、異丁醛及 2-烷基烯醛之饋料氫化以形成包含正丁醇、異丁醇、2-烷基烷醇、未反應正丁醛、未反應異丁醛，及未反應 2-烷基烯醛、2-烷基烷醇或 2-烷基烯醇中之一或多者的粗產物流；分離該粗產物流以產生：正丁醇、異丁醇、未反應正丁醛及未反應異丁醇濃度高於該粗產物流之混合丁醇流；及 2-烷基烷醇及未反應 2-烷基烯醛、2-烷基烷醇或 2-烷基烯醇中之一或多者濃度高於該粗產物流的粗 2-烷基烷醇流；分離該混合丁醇流以產生：正丁醇濃度高於該混合丁醇流之精製正丁醇流；及異丁醇濃度高於該混合丁醇流之粗異丁醇流；將該粗異丁醇流饋入第一精煉氫化(polishing hydrogenation)反應器，在該反應器中該未反應異丁醇中之至少一些轉化成異丁醇而產生精煉異丁醇流；分離該精煉異丁醇流以產生：異丁醇濃度高於該精煉異丁醇流之精製異丁醇流；及輕質廢棄物流；分離該粗 2-烷基烷醇流以產生：2-烷基烷醇及未反應 2-烷基烯醛、2-烷基烷醇或 2-烷基烯醇中之一或多者濃度高於該粗 2-烷基烷醇流之中間物 2-烷基烷醇流；及重質廢棄物流；將該中間物 2-烷基烷醇流饋入第二精煉氫化反應器，在該反應器中未反應 2-烷基烯醛、2-烷基烷醇或 2-烷基烯醇中之一或多者中之至少一些轉化成 2-烷基烷醇而產生 2-烷基烷醇濃度高於該中間物 2-烷基烷醇流之精煉 2-烷基烷醇流；分離該精煉 2-烷基烷醇流以產生：2-烷基烷醇濃度高於該精煉 2-烷基烷醇流之精製 2-烷基烷醇流；及中間物廢棄物流。

A process for the production of normal-butanol, iso-butanol and 2-alkyl alkanol is disclosed. The process comprises: hydrogenating a feed comprising normal butyraldehyde, iso-butyraldehyde and 2-alkyl alkenal to form a crude product stream comprising normal-butanol, iso-butanol, 2-alkyl alkanol, unreacted normal butyraldehyde, unreacted iso-butyraldehyde and one or more of unreacted 2-alkyl alkenal, 2-alkyl alkanal or 2-alkyl alkenol; separating the crude product stream to produce: a mixed butanol stream having higher concentrations of normal butanol, iso-butanol, unreacted normal butyraldehyde and unreacted iso-

butyraldehyde than the crude product stream; and a crude 2-alkyl alkanol stream having higher concentrations of 2-alkyl alkanol and the one or more of unreacted 2-alkyl alkenal, 2-alkyl alkanal or 2-alkyl alkenol than the crude product stream; separating the mixed butanol stream to produce: a refined normal butanol stream having a higher concentration of normal butanol than the mixed butanol stream; and a crude iso-butanol stream having a higher concentration of iso-butanol than the mixed butanol stream; feeding the crude iso-butanol stream to a first polishing hydrogenation reactor wherein at least some of the unreacted iso-butyraldehyde is converted to iso-butanol to produce a polished iso-butanol stream; separating the polished iso-butanol stream to produce: a refined iso-butanol stream having a higher concentration of iso-butanol than the polished iso-butanol stream; and a light waste stream; separating the crude 2-alkyl alkanol stream to produce: an intermediate 2-alkyl alkanol stream having higher concentrations of 2-alkyl alkanol and the one or more of unreacted 2-alkyl alkenal, 2-alkyl alkanal or 2-alkyl alkenol than the crude 2-alkyl alkanol stream; and a heavy waste stream; feeding the intermediate 2-alkyl alkanol stream to a second polishing hydrogenation reactor wherein at least some of the one or more of unreacted 2-alkyl alkenal, 2-alkyl alkanal or 2-alkyl alkenol is converted to 2-alkyl alkanol to produce a polished 2-alkyl alkanol stream having a higher concentration of 2-alkyl alkanol than the intermediate 2-alkyl alkanol stream; separating the polished 2-alkyl alkanol stream to produce: a refined 2-alkyl alkanol stream having a higher concentration of 2-alkyl alkanol than the polished 2-alkyl alkanol stream; and an intermediate waste stream.

指定代表圖：



【圖3】

符號簡單說明：

- 1 . . . 粗產物流
- 2 . . . 混合丁醇流
- 3 . . . 粗 2-烷基醇流
- 4 . . . 丁醛流
- 5 . . . 粗異丁醇流
- 6 . . . 精製正丁醇流
- 7 . . . 精煉異丁醇流
- 8 . . . 輕質廢棄物流
- 9 . . . 精製異丁醇流
- 10 . . . 中間物 2-烷基醇流
- 11 . . . 重質廢棄物流
- 12 . . . 精煉 2-烷基醇流
- 13 . . . 中間物廢棄物流
- 14 . . . 精製 2-烷基醇流

101 . . . 粗產物分離  
塔

102 . . . 混合丁醇分  
離塔

103 . . . 第一精煉反  
應器

104 . . . 精煉異丁醇  
分離塔

105 . . . 粗 2-烷基  
醇醇分離塔

106 . . . 第二精煉反  
應器

107 . . . 精煉 2-烷  
基醇醇分離塔

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

方法

### 【英文發明名稱】

PROCESS

### 【技術領域】

**【0001】** 本發明係關於一種用於產生正丁醇、異丁醇及2-烷基烷醇之方法。更特定言之，其係關於藉由使包含正丁醛、異丁醛及2-烷基烯醛之饋料氫化來產生正丁醇、異丁醇及2-烷基烷醇。再更特定言之(但非排他地)，其係關於藉由使包含正丁醛、異丁醛及2-乙基己烯醛之饋料氫化來產生正丁醇、異丁醇及2-乙基己醇或藉由使包含正丁醛、異丁醛及2-丙基庚烯醛之饋料氫化來產生正丁醇、異丁醇及2-丙基庚醇。

### 【先前技術】

**【0002】** 2-烷基烷醇(諸如2-乙基己醇及2-丙基庚醇)之生產在工業上大規模進行。生產可如下進行：使醛發生醇醛縮合及脫水以產生2-烷基烯醛，隨後氫化為2-烷基烷醇。氫化通常經由中間物2-烷基烷醛或2-烷基烯醇進行。舉例而言，正丁醛可經歷醇醛縮合及脫水以形成2-乙基己烯醛，其可氫化成2-乙基-己醇。作為另一實例，正戊醛可經歷醇醛縮合及脫水以形成2-丙基庚烯醛，其可氫化成2-丙基-庚醇。一般而言，氫化反應不完成且粗產物將含有中間物2-烷基烷醛及2-烷基烯醇以及由多種起始材料產生之其他副產物，諸如醛、醚、酯及重物質。

**【0003】** 正丁醇及異丁醇之生產在工業上亦大規模地進行。生產可藉由正丁醛及異丁醛之氫化進行。

【0004】 以上述方法中所用之丁醛或戊醛可藉由烯烴之氫甲醯化反應產生，例如使用羰氧化法。

【0005】 US2016075621描述用於同時產生包含正丁醇、異丁醇及2-乙基己醇之側氧基-醇的方法及系統。該方法包含：提供丙烯流及合成氣流；使該丙烯流及合成氣流發生氫甲醯化以提供包含正丁醛及異丁醛之第一醛流；使該正丁醛之至少一部分發生醇醛縮合以提供包含2-乙基己烯醛之第二醛流；及同時氫化該第一醛流及該第二醛流之至少一部分以提供包含正丁醇、異丁醇及2-乙基己醇之醇流；其中在單一氫化反應器中執行該氫化步驟。

【0006】 諸如US2016075621中所描述之生產正丁醇、異丁醇及2-烷基烷醇的單一組合氫化步驟可為所需的，原因在於其可降低氫化步驟之成本。特定言之，可藉由組合氫化來降低設備成本。然而，若可分離由組合氫化產生之粗產物流以便以經濟方式產生所得正丁醇、異丁醇及2-烷基烷醇之合格產物流，則此類組合氫化步驟將僅為商業可行的。因此需要高效且有效的精製方案自粗產物流中分離出正丁醇、異丁醇及2-烷基烷醇。除了所需正丁醇、異丁醇及2-烷基烷醇以外，粗產物流亦將含有組合氫化步驟內發生之各種不同氫化的副產物及未反應反應物。一個潛在問題為交叉污染之可能性，其中一個反應之副產物最終處於其他反應中之一者之產物的最終產物流中。粗產物流之精製因此為需要專門解決方案之具體問題。

#### 【發明內容】

【0007】 根據本發明之第一態樣，提供一種用於生產正丁醇、異丁醇及2-烷基烷醇之方法，該方法包含：

【0008】 a. 使包含正丁醛、異丁醛及2-烷基烯醛之饋料氫化以形成包含正丁醇、異丁醇、2-烷基烷醇、未反應正丁醛、未反應異丁醛，及未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者之粗產物流；

【0009】 b. 分離粗產物流以產生：正丁醇、異丁醇、未反應正丁醛及未反應異丁醛濃度高於粗產物流之混合丁醇流；及2-烷基烷醇及未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者濃度高於粗產物流之粗2-烷基烷醇流；

【0010】 c. 分離該混合丁醇流以產生：正丁醇濃度高於混合丁醇流之精製正丁醇流；及異丁醇濃度高於混合丁醇流之粗異丁醇流；

【0011】 d. 將粗異丁醇流饋入第一精煉氫化反應器，其中未反應異丁醛中之至少一些轉化成異丁醇以產生精煉異丁醇流；

【0012】 e. 分離該精煉異丁醇流以產生：異丁醇濃度高於精煉異丁醇流之精製異丁醇流；及輕質廢棄物流；

【0013】 f. 分離粗2-烷基烷醇流以產生：2-烷基烷醇及未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者濃度高於粗2-烷基烷醇流之中間物2-烷基烷醇流；及重質廢棄物流；

【0014】 g. 將中間物2-烷基烷醇流饋入第二精煉氫化反應器，在該反應器中未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者中之至少一些轉化成2-烷基烷醇以產生包含2-烷基烷醇的精煉2-烷基烷醇流；

【0015】 h. 分離精煉2-烷基烷醇流以產生：2-烷基烷醇濃度高於精煉2-烷基烷醇流之精製2-烷基烷醇流；及中間物廢棄物流。

【0016】 根據本發明之方法有利地將分離分成2組並行的分離。在各組並行的分離中，包括精煉氫化，其提高所需產物之產率，同時不產生

產物流之交叉污染。藉由在一些分離步驟已發生之後進行精煉氫化，亦可減小精煉氫化反應器之尺寸。精煉氫化反應器之另一優勢在於，步驟(a)中之氫化可以容忍未反應正丁醛、未反應異丁醛，及未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者溜走，從而允許步驟(a)中之氫化設備尺寸保持經濟性。

**【0017】** 步驟(a)中之氫化可在任何適合的條件下操作。一般將使用催化劑。可使用任何適合的催化劑。一般而言，催化劑之活性組分基於第VI族至第X族金屬。適合的實例包括銅、鎳、錳、鋅、鈷、鈮、鈳及鐵。催化劑可為負載型。可使用任何適合的載體。適合的載體包括氧化鋁、二氧化矽或矽藻土。尤其適合的催化劑可為負載型亞鉻酸銅催化劑。催化劑亦可包括增強選擇性之促進劑。可使用任何適合的促進劑。鉬可為適合的促進劑。

**【0018】** 氫化可以液相或氣相進行。可使用任何適合的組態且反應器可在任何適合的條件下操作。儘管所選擇之具體條件將視所選催化劑而定，但氫化可在約60°C至約300°C、較佳約100°C至約200°C之溫度下且在100 kPa至約15 MPa之壓力下進行。

**【0019】** 在使用液相氫化之情況下，其可以任何適合的方式執行。在一個配置中，其可在催化劑填充床上以向下流進行。冷卻產物之大循環可與饋料混合以便移除反應熱。適合方法之一個實例描述於GB1362071中，該文獻以引用之方式併入本文中。在一替代性配置中，一或多個熱交換器可用以移除反應熱。

**【0020】** 在鎳催化劑用於液相反應中之情況下，在約10至約30絕對巴之壓力下，溫度可低於150°C。在亞鉻酸銅催化劑用於液相反應中之情

況下，在約15至約30絕對巴之壓力下，溫度可為約100°C至約200°C。

【0021】 在使用氣相氫化之情況下，其可以任何適合的方式執行。可使用之典型氣相氫化描述於Hydrocarbon Processing, 1983年3月，第67至74頁中，該文獻以引用之方式併入本文中。

【0022】 在鎳催化劑用於氣相反應中之情況下，在常壓至約5絕對巴之壓力下，溫度可為100°C至約150°C。在亞鉻酸銅催化劑用於氣相反應中之情況下，在常壓至約5絕對巴之壓力下，溫度可為約135°C至約170°C。在促進化銅催化劑用於氣相反應中之情況下，在約5絕對巴至約30絕對巴之壓力下，溫度可為約100°C至約250°C。在銅鋅催化劑用於氣相反應中之情況下，溫度可為約100°C至約270°C。

【0023】 在此氫化中，大部分不飽和醛將氫化。大部分不飽和2-烷基烯醛將轉化成所需2-烷基烷醇。然而，亦將形成一些部分氫化產物。因此，可形成2-烷基烯醇及2-烷基烷醛中之一或兩者。在氫化期間，亦將產生重質產物，例如C<sub>12</sub>、C<sub>16</sub>、C<sub>20</sub>化合物(當使用C<sub>8</sub>烷基烯醛時)及C<sub>15</sub>、C<sub>20</sub>、C<sub>25</sub>化合物(當使用C<sub>10</sub>烷基烯醛時)。當所產生之2-烷基烷醇為2-丙基庚醇時，氫化反應亦可形成戊醇，原因在於正戊醛發生醇醛縮合產生2-丙基庚烯醛時以未反應之反應物形式存在的正戊醛發生氫化或坎尼乍若(Cannizzaro)型反應。

【0024】 在步驟(b)中分離粗產物流較佳涉及蒸餾，較佳在粗產物分離塔中進行。較佳操作粗產物分離塔以在頂部中產生輕質產物且在底部中產生重質產物。較佳操作粗產物分離塔，使得比正丁醇重之任何組分優先包含於重質產物(亦即，在粗2-烷基烷醇流)中。因此可稱粗產物分離塔低於正丁醇分餾。因此，粗2-烷基烷醇流中之比正丁醇重的組分濃度較佳高

於粗產物流。

【0025】 在所產生之2-烷基烷醇為2-丙基庚醇之情況下，較佳操作粗產物分離塔，使得比戊醇輕的任何組分優先包含於輕質產物(亦即，在混合丁醇流)中，且因此可稱粗產物分離塔在正丁醇與戊醇之間分餾操作。因此，混合丁醇流中之比戊醇輕的組分濃度較佳高於粗產物流。由於步驟(a)中之氫化中存在戊醛(原因為正戊醛在上游發生醇醛縮合產生供氫化用之2-丙基庚烯醛時存在未反應之戊醛)，因此當2-烷基烷醇為2-丙基庚醇時，戊醇與正丁醇之間的分餾可為尤其有利的。

【0026】 在所產生之2-烷基烷醇為2-乙基己醇之情況下，較佳操作粗產物分離塔，使得比丁酸異丁酯輕的任何組分優先包含於輕質產物(亦即，混合丁醇流)中，且因此可稱粗產物分離塔在正丁醇與丁酸異丁酯之間分餾操作。因此，混合丁醇流中之比丁酸異丁酯輕的組分濃度較佳高於粗產物流。

【0027】 在步驟(c)中分離混合丁醇流較佳涉及蒸餾，較佳在混合丁醇分離塔中。粗異丁醇流較佳自側取口取出。在側取口下方，混合丁醇分離塔較佳操作以分離異丁醇及正丁醇，其中精製正丁醇流較佳在混合丁醇分離塔底部或底部附近取出。精製正丁醇流較佳含有最小分率之異丁醇，使得其可符合正丁醇規格。較佳地，精製正丁醇流含有至少99.7 wt%正丁醇。較佳地，精製正丁醇流之顏色(APHA)不超過5。較佳地，精製正丁醇流含有不超過0.1 wt%水。較佳地，精製正丁醇流含有不超過0.05 wt%醛(通常呈丁醛形式)。較佳地，精製正丁醇流之酸度不超過0.03 mg KOH/g。較佳地，精製正丁醇流之硫酸顏色(APHA)不超過20。較佳地，精製正丁醇流之比重20°C/20°C在0.809至0.812範圍內。較佳地，精製正

丁醇流之蒸餾範圍(97%體積)為117-119°C。較佳地，精製正丁醇流含有不超過0.3 wt%且更佳不超過0.1 wt%異丁醇。具有此類特性之精製正丁醇流在商業上可尤其有利。正丁醇含量及異丁醇含量在生產商業上有利的精製正丁醇流時可為尤其重要的。硫酸顏色(APHA)亦可為重要參數。較佳地，相比於粗產物流，精製正丁醇流中之正丁醇的產率為至少95%，且更佳至少99%。

**【0028】** 在混合丁醇分離塔之頂部區段中，在側取口上方，異丁醇較佳與未反應異丁醛、未反應正丁醛及水分離。因此，在步驟(c)中分離混合丁醇流較佳進一步包含產生未反應異丁醛及未反應正丁醛濃度高於混合丁醇流的丁醛流。丁醛流中之水濃度較佳高於混合丁醇流。丁醛流較佳自混合丁醇分離塔之頂部或頂部附近回收。丁醛流中之未反應異丁醛及未反應正丁醛的正對異(n/i)比率通常類似於供丙烯之氫甲醯化用之上游羰基化區段中產生的正對異比率。一般而言(視用於羰基化反應之條件而定)，n/i比率在1與30之間變化。希望精製異丁醇流僅含有極小分率之正丁醇，例如小於0.5 wt%正丁醇，且因此較佳地，未反應正丁醛大部分與粗異丁醇分離。以彼方式，未反應正丁醛在第一精煉氫化反應器中將不發生氫化且最終引起精製異丁醇流的污染。較佳傾析丁醛流以移除富水相，且隨後再循環至步驟(a)中之氫化或自該方法移除。混合丁醇流中之任何戊醛(例如當所產生之2-烷基醇為2-丙基庚醇時)的沸點非常接近於異丁醇且很可能積聚於粗異丁醇流中。若存在足夠的水，則可自粗異丁醇流傾析水。混合丁醇分離塔可例如設計為分隔壁塔或慣用塔。若側取口接近饋料塔盤，則分隔壁塔可為有益的。

**【0029】** 醛，諸如戊醛及丁醛，如許多其他不飽和組分，可影響異

丁醇產物之顏色或硫酸顏色規格。低顏色/硫酸顏色/醛含量為異丁醇產物之常見規格，且因此較佳為最小化精製異丁醇流中之不飽和組分的含量。為有助於達成此目的，將粗異丁醇流轉送至第一精煉氫化反應器，不飽和組分在該反應器中用氫氣達成飽和。舉例而言，前一步驟中尚未分離之任何丁醛將轉化成丁醇。舉例而言，任何戊醛轉化為戊醇。由於可能難以將諸如戊醛之醛與例如異丁醇分離(因為其沸點接近)，因此特別需要進行此步驟。針對精製異丁醇流指定之醛含量通常極低。然而，針對精製異丁醇流指定之總雜質含量很可能較大，且因此，精製異丁醇流中可以容忍數量大於戊醛的戊醇或大於正丁醛的正丁醇。因此，在第一精煉氫化反應器中將醛轉化成醇，諸如將戊醛轉化成戊醇或將正丁醛轉化成正丁醇，可有利地達成精製異丁醇流之所需規格。作為實例，在戊醛存在於粗產物流中之情況下，諸如當所產生之2-烷基醇為2-丙基庚醇時，精煉異丁醇流中之主要組分較佳為異丁醇、戊醇及極小分率之水。

**【0030】** 用於第一氫化反應器中之反應器、條件及/或催化劑可與用於步驟(a)之氫化中的彼等反應器、條件及/或催化劑相同或不同。然而，一般而言，第一精煉氫化反應器中之氫化將在液相中進行。此可在催化劑填充床上進行。催化劑床上之流動可為向上流或向下流。可使用任何適合的催化劑。在一種配置中，催化劑之活性組分可為鎳。鈀或鈳亦可用作活性組分。催化劑可為負載型。可使用任何適合的載體。適合的載體包括氧化鋁、二氧化矽或矽藻土。可使用促進劑。一般而言，不需要將冷卻產物再循環與饋料混合以移除反應熱。氫化可在任何適合的條件下進行。在一種配置中，第二氫化可在約80℃至約150℃之溫度下且在約10至約35絕對巴之壓力下進行。

【0031】 儘管所產生之功能流程圖在步驟(c)中之分離之上游具有第一精煉氫化反應器，但第一精煉氫化反應器位於步驟(c)中之分離之下游為有利的，如在本發明中。若第一精煉氫化反應器位於步驟(c)上游，則戊醛在第一精煉氫化反應器中氫化而產生的戊醇最終將存在於精製正丁醇流中。彼可導致精製正丁醇流不符合規格。因此第一精煉氫化反應器的定位如本發明為有利的，以便降低戊醇最終存在於精製正丁醇流中之風險。此外，如本發明，藉由將第一精煉氫化反應器置放於步驟(c)分離之下游，第一精煉氫化反應器的尺寸不必設定成處置混合丁醇流中之正異丁醇與異丁醇流組合。實情為，僅將粗異丁醇流饋入第一精煉氫化反應器，其因此處置較低的饋料速率(與之相反的情況為，饋入混合丁醇流)且因此該反應器可以較小且較不昂貴。粗異丁醇流中之醛濃度亦將高於混合丁醇流中之醛濃度，因為混合丁醇流被所存在之正丁醇稀釋，且因此當第一精煉氫化反應器定位於步驟(c)之後時，第一精煉氫化反應器中的反應速率將較高。因此，可在第一精煉氫化反應器中使用較少催化劑及潛在較低溫度，使得其操作較具成本效益。

【0032】 精煉異丁醇流包含異丁醇。未反應正丁醛中之至少一些可在第一精煉氫化反應器中氫化成正丁醇。因此，精煉異丁醇流可包含正丁醇。

【0033】 分離該精煉異丁醇流較佳包含將精煉異丁醇流饋入精煉異丁醇分離塔中，該分離塔經操作以產生含有合格異丁醇的精製異丁醇流中作為底部流，且在頂部產生輕質廢棄物流。輕質廢棄物流較佳為富水流。輕質廢棄物流較佳包含例如水及醚。精製異丁醇流可具有比精煉正丁醇流高的正丁醇濃度。精製異丁醇流較佳含有至少99.5 wt%異丁醇。精製異丁

醇流較佳含有不超過0.5 wt%正丁醇。精製異丁醇流之硫酸顏色(APHA)較佳不超過20且更佳不超過10。精製異丁醇流較佳含有不超過0.05 wt%水。精製異丁醇流之酸度較佳不超過0.03 mg KOH/g。精製異丁醇流之比重20°C/20°C較佳在0.801至0.804範圍內。具有此類特性之精製異丁醇流在商業上可為尤其有利的。異丁醇含量在產生商業上有利的精製異丁醇流時可為尤其重要的。硫酸顏色(APHA)亦可為重要參數。較佳地，相比於粗產物流，精製異丁醇流中之異丁醇的產率為至少95%，且更佳為至少99%。

【0034】粗產物流可能包含戊醛，戊醛可在第一精煉氫化反應器中轉化成戊醇。在所產生之2-烷基烷醇為2-丙基庚醇之情況下，情況可尤其如此。較佳地，粗產物流中之戊醛之質量流量不超過粗產物流中之異丁醇之質量流量的0.5%。在彼情況下，精製異丁醇流中之戊醇含量可為足夠低的，以使得精製異丁醇流仍合格。應理解，由於異丁醇及戊醇之相對沸點，因此與輕質廢棄物流相反，精製異丁醇流中一般產生戊醇。

【0035】然而，戊醛含量有可能使得精製異丁醇流中之戊醇含量高得不可接受，或需要以其他方式回收戊醇。因此，步驟(e)較佳包含分離精煉異丁醇流以產生：具有比精煉異丁醇流高的異丁醇及正丁醇濃度之精製異丁醇流；具有比精煉異丁醇流高的戊醇濃度之粗戊醇流；及輕質廢棄物流。分離精煉異丁醇流較佳包含將精煉異丁醇流饋入精煉異丁醇分離塔中，該分離塔經操作以產生含有合格異丁醇的精製異丁醇流作為側取物、在底部中產生粗戊醇流且在頂部中產生輕質廢棄物流。輕質廢棄物流較佳為富水流。輕質廢棄物流較佳包含例如水及醚。視水及戊醇之濃度而定，側取口之最佳位置可自頂部至底部變化。精煉異丁醇分離塔可設計為分隔

壁塔或慣用塔。若側取口接近饋料塔盤，則分隔壁塔可為有益的。在一個實施例中，可將精煉異丁醇分離塔分成兩個塔，其中在第一精煉異丁醇分離塔之底部產生粗戊醇流，且將來自第一精煉異丁醇分離塔的塔頂流傳送至第二精煉異丁醇分離塔，在該第二精煉異丁醇分離塔中，在頂部產生輕質廢棄物流且在底部產生精製異丁醇流。在另一實施例中，可將精煉異丁醇分離塔分成兩個塔，其中在第一精煉異丁醇分離塔之頂部產生輕質廢棄物流且將來自第一精煉異丁醇分離塔之底部流傳送至第二精煉異丁醇分離塔，在該第二精煉異丁醇分離塔中在頂部產生精製異丁醇流且在底部產生粗戊醇流。

**【0036】** 可替代地或另外，若精製異丁醇流含有戊醇之濃度高得不可接受，則精製異丁醇流可完全或部分地再循環以在步驟(b)中分離粗產物流。由於步驟(b)中之分離較佳在戊醇與正丁醇之間分餾，因此可移除過量戊醇。較佳自再循環移除異丁醇淨化流以防止異丁醇在該方法中積聚之含量高得不可接受。

**【0037】** 分離粗2-烷基烷醇流以產生：2-烷基烷醇及未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者濃度高於粗2-烷基烷醇流之中間物2-烷基烷醇流；且重質廢棄物流可包含任何適合手段，其先決條件為其能夠移除重質廢棄物流。舉例而言，分離可藉由在第一蒸餾區中蒸餾來進行。第一蒸餾區中之蒸餾可藉由任何適合的手段進行。在一種配置中，其可使用粗2-烷基烷醇分離塔進行，分離塔可為例如具有約20至約50個理論階段之回流蒸餾塔。在一種配置中，粗2-烷基烷醇分離塔可包括篩盤或閥盤。在另一配置中，可使用結構化填料。蒸餾可在任何適合的條件下進行。在一種配置中，粗2-烷基烷醇分離塔頂部壓力在約0.05絕對巴至

約0.5絕對巴之區域內。底部溫度一般保持在約175°C以下。當2-烷基烷醇為C<sub>8</sub> 2-烷基烷醇時，重質廢棄物流可包含C<sub>12</sub>、C<sub>16</sub>及C<sub>20</sub>化合物，且當2-烷基烷醇為C<sub>10</sub> 2-烷基烷醇時，重質廢棄物流可包含C<sub>15</sub>、C<sub>20</sub>及C<sub>25</sub>化合物。

**【0038】** 將中間物2-烷基烷醇流傳送至第二精煉氫化反應器，在該第二精煉氫化反應器中將未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者中之至少一些轉化成2-烷基烷醇以產生包含2-烷基烷醇的精煉2-烷基烷醇流，該物流中的2-烷基烷醇濃度高於中間物2-烷基烷醇流。由於大部分不飽和醛較佳已在步驟(a)中之氫化中氫化，因此此第二氫化較佳一般係指完成任何部分氫化。當然，在第二精煉氫化反應器之饋料中剩有任何未氫化不飽和醛的情況下，對其進行氫化。用於第二精煉氫化反應器中之反應器、條件及/或催化劑可與用於步驟(a)之氫化中的彼等反應器、條件及/或催化劑相同或不同。然而，第二精煉氫化反應器中之氫化較佳在液相中進行。此可在催化劑填充床上進行。催化劑床上之流動可為向上流或向下流。可使用任何適合的催化劑。在一種配置中，催化劑之活性組分可為鎳。鈀或鈦亦可用作活性組分。催化劑可為負載型。可使用任何適合的載體。適合的載體包括氧化鋁、二氧化矽或矽藻土。可使用促進劑。一般而言，不需要將冷卻產物再循環與饋料混合以移除反應熱。氫化可在任何適合的條件下進行。在一種配置中，第二精煉氫化反應器中之氫化可在約80°C至約150°C之溫度下且在約10至約35絕對巴之壓力下進行。

**【0039】** 分離該精煉2-烷基烷醇流以產生：2-烷基烷醇濃度高於精煉2-烷基烷醇流之精製2-烷基烷醇流；且中間物廢棄物流可包含任何手段，其先決條件為其能夠移除中間物廢棄物流。舉例而言，分離可藉由在

第二蒸餾區中蒸餾來進行。第二蒸餾區中之蒸餾可藉由任何適合的手段進行。該手段可與用於第一蒸餾區中之彼手段相同或不同。在一種配置中，其可使用精煉2-烷基烷醇分離塔進行，該分離塔可為例如具有約20至約50個理論階段之回流蒸餾塔。在一種配置中，精煉2-烷基烷醇分離塔可包括篩盤或閥盤。在另一配置中，可使用結構化填料。蒸餾可在任何適合的條件下進行。在一種配置中，精煉2-烷基烷醇分離塔頂部壓力將在約0.05絕對巴至約0.5絕對巴之區域內。底部溫度一般保持在約175°C以下。中間物廢棄物流可包含例如丁酸丁酯。在2-烷基烷醇為2-丙基庚醇之情況下，中間物廢棄物流較佳可例如包含戊醇。

**【0040】** 較佳自第二蒸餾區之底部或底部附近回收精製2-烷基烷醇流。在一種配置中，精製2-烷基烷醇流較佳具有至少98%、更佳至少99%或又更佳至少99.5% 2-烷基烷醇。精製2-烷基烷醇流之顏色(APHA)較佳不超過5。精製2-烷基烷醇流較佳含有不超過0.05 wt%水。精製2-烷基烷醇流較佳含有不超過0.01 wt%醛(通常呈2-烷基烷醛形式)。精製2-烷基烷醇流較佳含有不超過0.01 wt%酸度(例如乙酸，例如存在於精製2-乙基己醇流中)。較佳地，精製2-烷基烷醇流之硫酸顏色(APHA)不超過10。較佳地，精製2-烷基烷醇流之比重20°C/20°C在0.831至0.834範圍內。較佳地，精製2-烷基烷醇流之蒸餾範圍(97%體積)為183-186°C。具有此類特性之精製2-烷基烷醇流在商業上可尤其有利。2-烷基烷醇含量在獲得商業上有利的精製2-烷基烷醇流時可為尤其重要的。較佳地，相比於粗產物流，精製2-烷基烷醇流中之2-烷基烷醇的產率為至少95%、更佳為至少97%且又更佳為至少99%。

**【0041】** 根據本發明之第二態樣，提供一種用於產生正丁醇、異丁

醇及2-烷基烷醇之方法，該方法包含：

【0042】 (a) 使包含正丁醛、異丁醛及2-烷基烯醛之饋料氫化以形成包含正丁醇、異丁醇、2-烷基烷醇、未反應正丁醛、未反應異丁醛，及未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者之粗產物流；

【0043】 (b) 分離粗產物流中之正丁醇、異丁醇、2-烷基烷醇，其中分離包含第一分離程序，其中將正丁醇、異丁醇、未反應正丁醛及未反應異丁醛與2-烷基烷醇及未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者分離；第二分離程序，其中將正丁醇與異丁醇分離；及第三分離程序，其中純化2-烷基烷醇，其中第二分離程序與第三分離程序為並行的，且其中第二分離程序包括將未反應正丁醛及未反應異丁醛中之至少一些氫化為正丁醇及異丁醇之步驟，且其中第三分離程序包括將未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者中之至少一些氫化為2-烷基烷醇之步驟。

【0044】 當粗產物流包含戊醇時，第一分離較佳將正丁醇傳送至第二分離程序且將戊醇傳送至第二分離程序。

【0045】 分離可藉由任何適合的手段進行，其先決條件為其達成分離。較佳地，分離係藉由蒸餾進行。較佳地，分離係在塔中進行。蒸餾可藉由任何適合的手段進行。較佳地，蒸餾係在蒸餾塔中進行。舉例而言，蒸餾塔可為回流蒸餾塔。蒸餾塔可具有約20至約50個理論階段。

【0046】 當稱該方法將第一組分與第二組分分離時，應理解，大部分第一組分進入第一物流中，且大部分第二組分進入分離的第二物流中。舉例而言，至少90 wt%、較佳至少95 wt%且更佳至少99 wt%之第一組分進入第一物流中，且至少90 wt%、較佳至少95 wt%且更佳至少99 wt%之

第二組分進入分離的第二物流中。

【0047】較佳地，2-烷基烯醛為2-乙基己烯醛，2-烷基烷醇為2-乙基己醇，且未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者為未反應2-乙基己烯醛、2-乙基己醛或2-乙基己烯醇中之一或多者。較佳地，2-烷基烯醛為2-丙基庚烯醛，2-烷基烷醇為2-丙基庚醇，且未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者為未反應2-丙基庚烯醛、2-丙基庚醛或2-丙基庚烯醇中之一或多者。該方法可尤其有利於彼等分離，例如因為可建構能夠執行任一程序之單個工廠。因此，可建構可根據市場條件在兩種程序之間切換以最大化利益之工廠。可提供一種操作工廠之方法，其中該工廠根據本發明之方法操作第一時間段，其中2-烷基烯醛為2-乙基己烯醛，2-烷基烷醇為2-乙基己醇且未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者為未反應2-乙基己烯醛、2-乙基己醛或2-乙基己烯醇中之一或多者，且該工廠根據本發明之方法操作第二時間段，其中2-烷基烯醛為2-丙基庚烯醛，2-烷基烷醇為2-丙基庚醇且未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者為未反應2-丙基庚烯醛、2-丙基庚醛或2-丙基庚烯醇中之一或多者。第一時間段可在第二時間段之前或之後。

【0048】較佳地，未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者為未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之兩者或更多者。未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者可能為未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛及2-烷基烯醇。更佳地，未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者為2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者。最佳地，未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之

一或多者為2-烷基烷醛及2-烷基烯醇。應瞭解，步驟(a)中之氫化很可能使2-烷基烯醛至少部分地氫化，且因此粗產物流中很可能存在部分氫化產物：2-烷基烷醛及2-烷基烯醇，而非初始反應物：2-烷基烯醛。

【0049】 本發明之一個態樣可包含關於本發明之另一態樣所描述之任何特徵。舉例而言，本發明之第二態樣可包含關於本發明之第一態樣描述之任何特徵且反之亦然。

【0050】 包含正丁醛、異丁醛及2-烷基烯醛之饋料可以單一物流形式或以多個物流形式饋至氫化。饋料可由羰氧化單元產生，其中來自羰氧化單元之至少一些產物被傳送至醇醛縮合單元以產生2-烷基烯醛。因此，該方法可包含使合成氣與一或多種烯烴在羰氧化單元中反應以產生醛之混合物、將至少一些醛傳送至氫化及將至少一些醛傳送至醇醛縮合以產生2-烷基烯醛，隨後將2-烷基烯醛傳送至氫化。較佳地，烯烴包含丙烯，醛為正丁醛及異丁醛且2-烷基烯醛為2-乙基己烯醛或烯烴包含丙烯及丁烯，醛為正丁醛及異戊醛且2-烷基烯醛為2-丙基庚烯醛。

#### 【圖式簡單說明】

##### 【0051】

現將參考附圖，僅藉助於實例來描述本發明，其中：

圖1 為用於生產正丁醇、異丁醇及2-丙基庚醇之整個方法之方塊流程圖；

圖2 為用於生產正丁醇、異丁醇及2-乙基己醇之整個方法之方塊流程圖；

圖3 為根據本發明之一種方法之示意圖；

圖4 為根據本發明之一種方法之示意圖；且

圖5 為根據本發明之一種方法之示意圖；且

圖6 為根據本發明之一種方法之示意圖。

### 【實施方式】

【0052】 熟習此項技術者將理解，附圖為圖解的，且商業工廠中可能需要其他設備物件，諸如回流桶、泵浦、真空泵浦、溫度感測器、壓力感測器、減壓閥、控制閥、流量控制器、位準控制器、貯槽、儲槽及其類似物。提供此類輔助設備物件不形成本發明之一部分，且符合習知化學工程實務。

【0053】 在圖1中，將合成氣1001、丙烯1002以及丁烯1003饋入羰氧化單元1004。來自羰氧化單元1004之產物在分離器1014中分離成包含正丁醛及異丁醛之物流1005及包含戊醛之物流1006。將包含戊醛之物流1006饋入醇醛縮合(aldolization)單元1007。在醇醛縮合單元1007中，戊醛發生醇醛縮合而產生2-丙基庚烯醛。將包括2-丙基庚烯醛之醇醛縮合單元1007產物饋入氫化反應器1008。將包含正丁醛及異丁醛之物流1005直接饋入氫化反應器1008。因此，在氫化反應器1008中，使包含正丁醛、異丁醛及2-丙基庚烯醛之饋料氫化以形成包含正丁醇、異丁醇、2-丙基庚醇、未反應正丁醛、未反應異丁醛、未反應2-丙基庚烯醛、2-丙基庚醛及2-丙基庚烯醇之粗產物流1015。將產物流1015饋入分離器1009以產生精製異丁醇流1010、精製正丁醇流1011及精製2-丙基庚醇流1012。分離器1009可具有例如下文關於圖3至6所描述之分離流程中之任一者。

【0054】 在圖2中，將合成氣1101及丙烯1102饋入羰氧化單元1104。來自羰氧化單元1104之產物在分離器1114中分離成包含正丁醛及異丁醛之物流1105及包含正丁醛之物流1106。將包含正丁醛之物流1106

饋入醇醛縮合單元1107。在醇醛縮合單元1107中，正丁醛發生醇醛縮合而產生2-乙基己烯醛。將包括2-乙基己烯醛之醇醛縮合單元1107之產物饋入氫化反應器1108。將包含正丁醛及異丁醛之物流1105直接饋入氫化反應器1108。因此，在氫化反應器1108中，使包含正丁醛、異丁醛及2-乙基己烯醛之饋料氫化以形成包含正丁醇、異丁醇、2-乙基己醇、未反應正丁醛、未反應異丁醛、未反應2-乙基己烯醛、2-乙基己醛及2-乙基己烯醇之粗產物流1115。將產物流1115饋入分離器1109以產生精製異丁醇流1110、精製正丁醇流1111及精製2-乙基己醇流1112。分離器1109可具有例如下文關於圖3至圖6所描述之分離流程中之任一者。

【0055】 在圖3中，將來自氫化(諸如以上氫化反應器1008或氫化1108中進行)的粗產物流1饋入粗產物分離塔101。操作粗產物分離塔101以在去往塔頂之正丁醇與去往底部之較重組分(諸如丁酸丁酯或戊醇，若存在)之間進行分餾。因此，粗產物分離塔101之頂部產生混合丁醇流2，且粗產物分離塔101之底部產生粗2-烷基醇流3。

【0056】 將混合丁醇流2饋入混合丁醇分離塔102，其操作以自頂部產生丁醛流4、自底部產生精製正丁醇流6且自側取口產生粗異丁醇流5。來自氫化之未反應醛(諸如未在丁醛流中移除之丁醛及(若存在)戊醛)將存在於粗異丁醇流5中。將粗異丁醇流5饋入第一精煉反應器103，未反應醛在該第一精煉反應器中氫化為相應醇。精煉異丁醇流7離開第一精煉反應器103且饋入精煉異丁醇分離塔104。精煉異丁醇分離塔104之頂部產生輕質廢棄物流8且底部產生精製異丁醇流9。

【0057】 將粗2-烷基醇流3饋入呈粗2-烷基醇分離塔105形式之第一蒸餾區，操作該分離塔以移除可能已形成之任何重質組分。此等重質

組分隨重質廢棄物流11移除，而中間物2-烷基烷醇流10自粗2-烷基烷醇分離塔之頂部移除。接著將中間物2-烷基烷醇流10傳送至第二精煉反應器106。在此第二精煉反應器106中，使中間物2-烷基烷醇流10與氫氣接觸。一般而言，此第二精煉反應器106能夠使未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛及2-烷基烯醇轉化成所需2-烷基烷醇，藉此提高產物之純度。舉例而言，在2-烷基烷醇為2-乙基己醇之情況下，第二精煉反應器106能夠使2-乙基己烯醛、2-乙基己烯醇及2-乙基己醛轉化成所需2-乙基己醇，藉此提高產物純度。將離開第二精煉反應器106之精煉2-烷基烷醇流12饋入呈精煉2-烷基烷醇分離塔107形式之第二蒸餾區，其中分離出輕物質(諸如庚烷或戊醇)且隨中間物廢棄物流13移除，且產物2-烷基烷醇隨精製2-烷基烷醇流14回收。在此實施例中，精製2-烷基烷醇流14較佳將具有低於20 APHA、更佳低於10 APHA之酸顏色。

【0058】在圖4中，描繪圖3中之方法之變化形式。圖4中之相同元件符號係指來自圖3之相同物件，且不再次描述。在圖4中，操作精煉異丁醇分離塔104以產生粗戊醇流90，且使粗戊醇流91自精煉異丁醇分離塔104之底部再循環。將再循環粗戊醇流91回饋至粗產物分離塔101中。由於操作此實施例中之粗產物分離塔101以在正丁醇與戊醇之間分餾，因此藉由粗產物分離塔101將再循環粗戊醇流91中之戊醇分離成粗2-烷基烷醇流3。在粗產物流1中存在高含量之戊醛的情況下，彼可為有利的。彼物流中之戊醛將隨混合丁醇流2及粗異丁醇流5行進至第一精煉反應器103，在該第一精煉反應器中其將反應以形成戊醇。在圖3之方法中，戊醇將污染精製異丁醇流9，而在圖4之方法中，戊醇在精煉異丁醇塔104中分離。將再循環粗戊醇流91再循環至粗產物分離塔101係利用粗產物分離塔101中

之介於正丁醇與戊醇之間的分餾以將戊醇傳送至粗2-烷基烷醇流3中，該粗2-烷基烷醇流在精煉2-烷基烷醇塔107中直接分離成中間物廢棄物流13，而再循環粗戊醇流91中之任何異丁醇則傳送至混合丁醇流2且因此可作為產物隨來自精煉異丁醇分離塔104之精製異丁醇流9回收。粗戊醇流90充當淨化以防止組分在再循環迴路中積聚。

【0059】 在圖5中，描繪圖4中之方法之變化形式。圖5中之相同元件符號係指來自圖3及圖4之相同物件，且不再次描述。在圖5中，將精煉異丁醇分離塔104分成兩個塔。在第一精煉異丁醇分離塔104a中，在底部產生粗戊醇流90及再循環粗戊醇流91，且將頂部流80傳送至第二精煉異丁醇分離塔104b，該第二精煉異丁醇分離塔在底部產生精製異丁醇流9且在頂部產生輕質廢棄物流8。

【0060】 在圖6中，描繪圖4中之方法之變化形式。圖6中之相同元件符號係指來自圖3及圖4之相同物件，且不再次描述。在圖6中，將精煉異丁醇分離塔104分成兩個塔。在第一精煉異丁醇分離塔104c中，自頂部產生輕質廢棄物流8且將底部物流81傳送至第二精煉異丁醇分離塔104d，該第二精煉異丁醇分離塔在頂部產生精製異丁醇流9且在底部產生粗戊醇流90及再循環粗戊醇流91。

【0061】 現將參考隨附非限制性實例描述本發明。

【0062】

## 實例1

使用含有比預期顯著多之副產物的粗產物流1模擬圖3之方法(其中2-烷基烯醛為2-乙基己烯醛且2-烷基烷醇為2-乙基己醇)，以便表明所提出之精製流程即使在具有挑戰性的條件下仍能夠生產合格產物。將具有0.64

wt%水、371 ppmw異丁醛、749 ppmw正丁醛、14.4 wt%異丁醇、23.0 w%正丁醇、96 ppmw二丁醚、136 ppmw IN-丁酸丁酯、856 ppmwt NN-丁酸丁酯、0.28 w% 2-乙基己醛、59 w% 2-乙基己醇、1.25 wt% C<sub>12</sub>重物質及1.16 wt% C<sub>16</sub>重物質之粗產物流1傳送至粗產物分離塔101。操作粗產物分離塔101以在正丁醇與IN-丁酸丁酯之間分餾。

【0063】 將所得混合丁醇流2傳送至混合丁醇分離塔102。操作混合丁醇分離塔102以在底部產生具有0.1 wt%異丁醇及385 ppmw二丁醚之精製正丁醇流6，且產生含有695 ppmw正丁醇之粗異丁醇流5作為側取物。使作為混合丁醇分離塔102之塔頂產物產生的丁醛流4冷凝且冷卻至40℃，從而將液體傾析成富水相及有機相。有機相用於回流且含有約57.4 wt%醛及33.4 wt%異丁醇且用水飽和。將粗異丁醇流5饋入第一精煉反應器103，其中99%之所有醛轉化成相應烷醇。接著將精煉異丁醇流7傳送至精煉異丁醇分離塔104。操作精煉異丁醇分離塔104以使得頂部產生之輕質廢棄物流8含有6.5 wt%水。精製異丁醇流9含有 < 0.1 wt%正丁醇、約20 ppm之二丁醚及另外20 ppm之水。

【0064】 將粗產物分離塔101之底部產生的粗2-乙基己醇流3饋入粗2-乙基己醇分離塔105。操作粗2-乙基己醇分離塔105以得到160℃之底部溫度及0.2絕對巴之壓力，從而得到在粗2-乙基己醇分離塔105之底部產生的重質廢棄物流11，該底部含有饋入粗2-乙基己醇分離塔105之所有C<sub>12</sub>及C<sub>16</sub>組分。重質廢棄物流11由此含有77 wt% C<sub>12</sub>及C<sub>16</sub>組分，其餘部分為2-乙基己醇。將塔頂產生之中間物2-乙基己醇流10冷凝且轉送至第二精煉反應器106，其中99%之所有剩餘不飽和組分飽和。將精煉2-乙基己醇流轉送至精煉2-乙基己醇分離塔107。操作精煉2-乙基己醇分離塔113以得到含

有約50 wt% 2-乙基己醇的中間物廢棄物流13，其作為精煉2-乙基己醇分離塔107之頂部產物產生；及含有100 ppmw NN-丁酸丁酯的精製2-乙基己醇流14，其作為精煉2-乙基己醇分離塔107之底部產物產生。就饋入粗產物分離塔101之粗產物流而言，異丁醇、正丁醇及2-乙基己醇之各別產率為97.5%、99.7%及99.0%。

### 【0065】

#### 實例2

使用含有比預期顯著多之副產物的粗產物流1模擬圖6之方法(其中2-烷基烯醛為2-丙基庚烯醛且2-烷基醇為2-丙基庚醇)，以便表明所提出之精製流程即使在具有挑戰性的條件下仍能夠產生合格產物。將具有0.33 wt%水、330 ppmw異丁醛、667 ppmw正丁醛、425 ppmw正戊醛、12.8 wt%異丁醇、20.0 wt%正丁醇、0.86 wt% 2-甲基丁醇、1.45 wt%正戊醇、762 ppmw NN-丁酸丁酯、389 ppmw 2-乙基己醇、60.7 wt% 2-丙基庚醇、2.86 wt% 2-丙基庚烯醇、796 ppmw C<sub>12</sub>重物質及0.216 wt% C<sub>20</sub>重物質之粗產物流1傳送至粗產物分離塔101。操作粗產物分離塔101以在正丁醇與2-甲基丁醇之間分餾。

【0066】 將所得混合丁醇流2傳送至混合丁醇分離塔102。操作混合丁醇分離塔102以在底部產生具有100 ppmw異丁醇、13 ppmw戊醛及17 ppmw 2-甲基丁醇之精製正丁醇流6，且在側取口產生含有382 ppmw正丁醇之粗異丁醇流5。使作為混合丁醇分離塔102之塔頂產物產生的丁醛流4冷凝且冷卻至40℃，從而將液體傾析成富水相及有機相。有機相用於回流且含有約59 wt% C<sub>4</sub>醛、2.1 wt% C<sub>5</sub>醛、18.7 wt%水及30.6 wt%異丁醇。將粗異丁醇流5饋入第一精煉反應器103，其中99.9%之所有醛轉化成相應

烷醇。接著將精煉異丁醇流7傳送至第一精煉異丁醇分離塔104c。操作第一精煉異丁醇分離塔104c以得到含有19 wt%水的輕質廢棄物流8。將仍含有戊醇之底部物流81傳送至第二精煉異丁醇分離塔104d。操作第二精煉異丁醇分離塔104d以在底部得到含有50 wt%戊醇之粗戊醇流90。在此實例中，戊醇不加以再循環。獲自第二精煉異丁醇分離塔104d之頂部的精製異丁醇流含有33 ppmw戊醛、5 ppmw水及415 ppmw正丁醇。

【0067】 將粗產物分離塔101之底部產生的粗2-丙基庚醇流3饋入粗2-丙基庚醇分離塔105。操作粗2-丙基庚醇分離塔105以在底部得到160°C之溫度及85絕對毫巴之壓力，從而得到在粗2-丙基庚醇分離塔105之底部所產生的重質廢棄物流11，該底部含有饋入粗2-丙基庚醇分離塔105之所有C<sub>12</sub>及C<sub>20</sub>組分。重質廢棄物流11由此含有66 wt% C<sub>12</sub>及C<sub>20</sub>組分，其餘部分為2-丙基庚醇。將塔頂產生之中間物2-丙基庚醇流10冷凝且轉送至第二精煉反應器106，其中99%之所有剩餘不飽和組分飽和。將精煉2-丙基庚醇流12轉送至精煉2-丙基庚醇分離塔107。操作精煉2-丙基庚醇分離塔107以得到含有約55 wt% 2-丙基庚醇的中間物廢棄物流13，其作為精煉2-丙基庚醇分離塔107之頂部產物產生；及含有小於0.1 wt% 2-丙基庚烯醇的精製2-丙基庚醇流14，其作為精煉2-丙基庚醇分離塔107之底部產物產生。就饋入粗產物分離塔101之粗產物流1而言，異丁醇、正丁醇及2-丙基庚醇之產率分別為95.4%、99.3%及95.0%。

【0068】 熟習此項技術者將瞭解，以上實施例僅為了舉例且不以任何限制性意義描述，且在不背離由所附申請專利範圍限定之本發明之範疇的情況下，可進行各種變更及修改。

#### 【符號說明】

【0069】

- 1 粗產物流
- 2 混合丁醇流
- 3 粗2-烷基醇流
- 4 丁醛流
- 5 粗異丁醇流
- 6 精製正丁醇流
- 7 精煉異丁醇流
- 8 輕質廢棄物流
- 9 精製異丁醇流
- 10 中間物2-烷基醇流
- 11 重質廢棄物流
- 12 精煉2-烷基醇流
- 13 中間物廢棄物流
- 14 精製2-烷基醇流
- 80 頂部流
- 81 底部流
- 90 粗戊醇流
- 91 再循環粗戊醇流
- 101 粗產物分離塔
- 102 混合丁醇分離塔
- 103 第一精煉反應器
- 104 精煉異丁醇分離塔

|      |              |
|------|--------------|
| 104a | 第一精煉異丁醇分離塔   |
| 104b | 第一精煉異丁醇分離塔   |
| 104c | 第一精煉異丁醇分離塔   |
| 104d | 第二精煉異丁醇分離塔   |
| 105  | 粗2-烷基烷醇分離塔   |
| 106  | 第二精煉反應器      |
| 107  | 精煉2-烷基烷醇分離塔  |
| 1001 | 合成氣          |
| 1002 | 丙烯           |
| 1003 | 丁烯           |
| 1004 | 羰氧化單元        |
| 1005 | 包含正丁醛及異丁醛之物流 |
| 1006 | 包含戊醛之物流      |
| 1007 | 醇醛縮合單元       |
| 1008 | 氫化反應器        |
| 1009 | 分離器          |
| 1010 | 精製異丁醇流       |
| 1011 | 精製正丁醇流       |
| 1012 | 精製2-丙基庚醇流    |
| 1014 | 分離器          |
| 1015 | 粗產物流         |
| 1101 | 合成氣          |
| 1102 | 丙烯           |

- 1104 羰氧化單元
- 1105 包含正丁醛及異丁醛之物流
- 1106 包含正丁醛之物流
- 1107 醇醛縮合單元
- 1108 氫化反應器
- 1109 分離器
- 1110 精製異丁醇流
- 1111 精製正丁醇流
- 1112 精製2-乙基己醇流
- 1114 分離器
- 1115 產物流



201945329

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

方法

### 【英文發明名稱】

PROCESS

### 【中文】

本發明揭示一種用於產生正丁醇、異丁醇及2-烷基烷醇之方法。該方法包含：使包含正丁醛、異丁醛及2-烷基烯醛之饋料氫化以形成包含正丁醇、異丁醇、2-烷基烷醇、未反應正丁醛、未反應異丁醛，及未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者的粗產物流；分離該粗產物流以產生：正丁醇、異丁醇、未反應正丁醛及未反應異丁醛濃度高於該粗產物流之混合丁醇流；及2-烷基烷醇及未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者濃度高於該粗產物流的粗2-烷基烷醇流；分離該混合丁醇流以產生：正丁醇濃度高於該混合丁醇流之精製正丁醇流；及異丁醇濃度高於該混合丁醇流之粗異丁醇流；將該粗異丁醇流饋入第一精煉氫化(polishing hydrogenation)反應器，在該反應器中該未反應異丁醛中之至少一些轉化成異丁醇而產生精煉異丁醇流；分離該精煉異丁醇流以產生：異丁醇濃度高於該精煉異丁醇流之精製異丁醇流；及輕質廢棄物流；分離該粗2-烷基烷醇流以產生：2-烷基烷醇及未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者濃度高於該粗2-烷基烷醇流之中間物2-烷基烷醇流；及重質廢棄物流；將該中間物2-烷基烷醇流饋入第二精煉氫化反應器，在該反應器中未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者中之至少一些轉化成2-烷基烷醇而產生2-烷基烷醇濃度高於

該中間物2-烷基烷醇流之精煉2-烷基烷醇流；分離該精煉2-烷基烷醇流以產生：2-烷基烷醇濃度高於該精煉2-烷基烷醇流之精製2-烷基烷醇流；及中間物廢棄物流。

【英文】

A process for the production of normal-butanol, iso-butanol and 2-alkyl alkanol is disclosed. The process comprises: hydrogenating a feed comprising normal butyraldehyde, iso-butyraldehyde and 2-alkyl alkenal to form a crude product stream comprising normal-butanol, iso-butanol, 2-alkyl alkanol, unreacted normal butyraldehyde, unreacted iso-butyraldehyde and one or more of unreacted 2-alkyl alkenal, 2-alkyl alkanal or 2-alkyl alkenol; separating the crude product stream to produce: a mixed butanol stream having higher concentrations of normal butanol, iso-butanol, unreacted normal butyraldehyde and unreacted iso-butyraldehyde than the crude product stream; and a crude 2-alkyl alkanol stream having higher concentrations of 2-alkyl alkanol and the one or more of unreacted 2-alkyl alkenal, 2-alkyl alkanal or 2-alkyl alkenol than the crude product stream; separating the mixed butanol stream to produce: a refined normal butanol stream having a higher concentration of normal butanol than the mixed butanol stream; and a crude iso-butanol stream having a higher concentration of iso-butanol than the mixed butanol stream; feeding the crude iso-butanol stream to a first polishing hydrogenation reactor wherein at least some of the unreacted iso-butyraldehyde is converted to iso-butanol to produce a polished iso-

butanol stream; separating the polished iso-butanol stream to produce: a refined iso-butanol stream having a higher concentration of iso-butanol than the polished iso-butanol stream; and a light waste stream; separating the crude 2-alkyl alkanol stream to produce: an intermediate 2-alkyl alkanol stream having higher concentrations of 2-alkyl alkanol and the one or more of unreacted 2-alkyl alkenal, 2-alkyl alkanal or 2-alkyl alkenol than the crude 2-alkyl alkanol stream; and a heavy waste stream; feeding the intermediate 2-alkyl alkanol stream to a second polishing hydrogenation reactor wherein at least some of the one or more of unreacted 2-alkyl alkenal, 2-alkyl alkanal or 2-alkyl alkenol is converted to 2-alkyl alkanol to produce a polished 2-alkyl alkanol stream having a higher concentration of 2-alkyl alkanol than the intermediate 2-alkyl alkanol stream; separating the polished 2-alkyl alkanol stream to produce: a refined 2-alkyl alkanol stream having a higher concentration of 2-alkyl alkanol than the polished 2-alkyl alkanol stream; and an intermediate waste stream.

【指定代表圖】

圖3

【代表圖之符號簡單說明】

- 1            粗產物流
- 2            混合丁醇流
- 3            粗2-烷基烷醇流
- 4            丁醛流

|     |             |
|-----|-------------|
| 5   | 粗異丁醇流       |
| 6   | 精製正丁醇流      |
| 7   | 精煉異丁醇流      |
| 8   | 輕質廢棄物流      |
| 9   | 精製異丁醇流      |
| 10  | 中間物2-烷基烷醇流  |
| 11  | 重質廢棄物流      |
| 12  | 精煉2-烷基烷醇流   |
| 13  | 中間物廢棄物流     |
| 14  | 精製2-烷基烷醇流   |
| 101 | 粗產物分離塔      |
| 102 | 混合丁醇分離塔     |
| 103 | 第一精煉反應器     |
| 104 | 精煉異丁醇分離塔    |
| 105 | 粗2-烷基烷醇分離塔  |
| 106 | 第二精煉反應器     |
| 107 | 精煉2-烷基烷醇分離塔 |

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種用於生產正丁醇、異丁醇及2-烷基烷醇之方法，該方法包含：

(a)使包含正丁醛、異丁醛及2-烷基烯醛之饋料氫化以形成包含正丁醇、異丁醇、2-烷基烷醇、未反應正丁醛、未反應異丁醛，及未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者之粗產物流；

(b)分離該粗產物流以產生：正丁醇、異丁醇、未反應正丁醛及未反應異丁醇濃度高於該粗產物流之混合丁醇流；及2-烷基烷醇及未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者濃度高於該粗產物流之粗2-烷基烷醇流；

(c)分離該混合丁醇流以產生：正丁醇濃度高於該混合丁醇流之精製正丁醇流；及異丁醇濃度高於該混合丁醇流之粗異丁醇流；

(d)將該粗異丁醇流饋入第一精煉氫化反應器，其中該未反應異丁醇中之至少一些轉化成異丁醇而產生精煉異丁醇流；

(e)分離該精煉異丁醇流以產生：異丁醇濃度高於該精煉異丁醇流之精製異丁醇流；及輕質廢棄物流；

(f)分離該粗2-烷基烷醇流以產生：2-烷基烷醇及未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者濃度高於該粗2-烷基烷醇流的中間物2-烷基烷醇流；及重質廢棄物流；

(g)將該中間物2-烷基烷醇流饋入第二精煉氫化反應器，其中未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者中之至少一些轉化成2-烷基烷醇以產生2-烷基烷醇濃度高於該中間物2-烷基烷醇流之精煉2-烷基烷醇流；

(h)分離該精煉2-烷基烷醇流以產生：2-烷基烷醇濃度高於該精煉2-烷基烷醇流之精製2-烷基烷醇流；及中間物廢棄物流。

**【第2項】**

如請求項1之方法，其中未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者包含2-烷基烷醛及2-烷基烯醇。

**【第3項】**

如前述請求項中任一項之方法，其中(c)中對該混合丁醇流進行之分離進一步包含產生丁醛流，該丁醛流中的未反應異丁醛及未反應正丁醛濃度高於該混合丁醇流。

**【第4項】**

如前述請求項中任一項之方法，其中該粗產物流包含戊醇且步驟(e)包含分離該精煉異丁醇流以產生：異丁醇濃度高於該精煉異丁醇流之精製異丁醇流；戊醇濃度高於該精煉異丁醇流之粗戊醇流；及輕質廢棄物流。

**【第5項】**

一種用於生產正丁醇、異丁醇及2-烷基烷醇之方法，該方法包含：

(a)使包含正丁醛、異丁醛及2-烷基烯醛之饋料氫化以形成包含正丁醇、異丁醇、2-烷基烷醇、未反應正丁醛、未反應異丁醛，及未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者之粗產物流；

(b)分離該粗產物流中之該正丁醇、異丁醇、2-烷基烷醇，其中該分離包含第一分離程序，其中使該正丁醇、該異丁醇、該未反應正丁醛及該未反應異丁醛與該2-烷基烷醇及未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者分離；第二分離程序，其中使該正丁醇與該異丁醇分離；及第三分離程序，其中純化該2-烷基烷醇，其中該第二分離程序與該

第三分離程序為並行的，且其中該第二分離程序包括將該未反應異丁醛中之至少一些氫化為異丁醇之步驟，且其中該第三分離程序包括將未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者中之至少一者氫化為2-烷基烷醇之步驟。

**【第6項】**

如請求項5之方法，其中該粗產物流包含戊醇且該第一分離將正丁醇傳送至該第二分離程序且將戊醇傳送至該第二分離程序。

**【第7項】**

如前述請求項中任一項之方法，其中該等分離係在塔中進行。

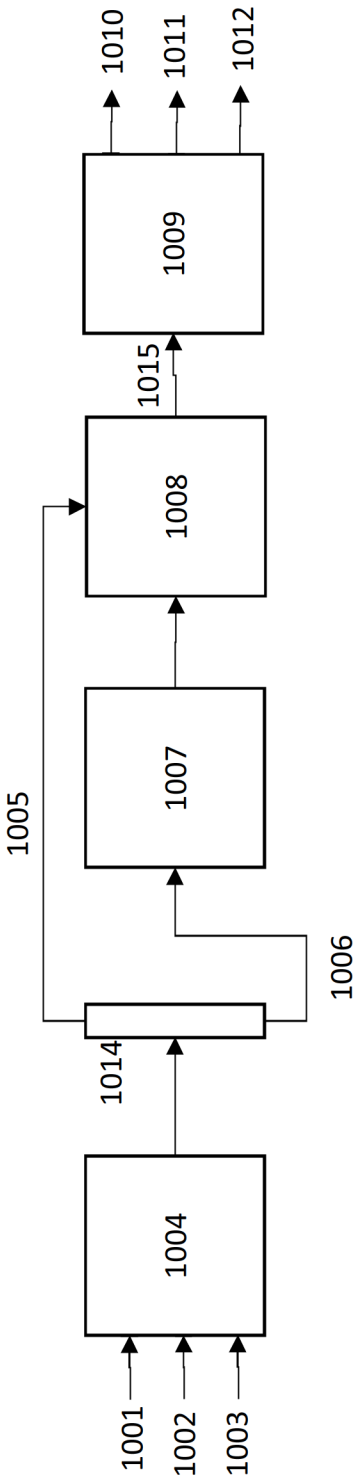
**【第8項】**

如前述請求項中任一項之方法，其中該2-烷基烯醛為2-乙基己烯醛，該2-烷基烷醇為2-乙基己醇且未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者為未反應2-乙基己烯醛、2-乙基己醛或2-乙基己烯醇中之一或多者。

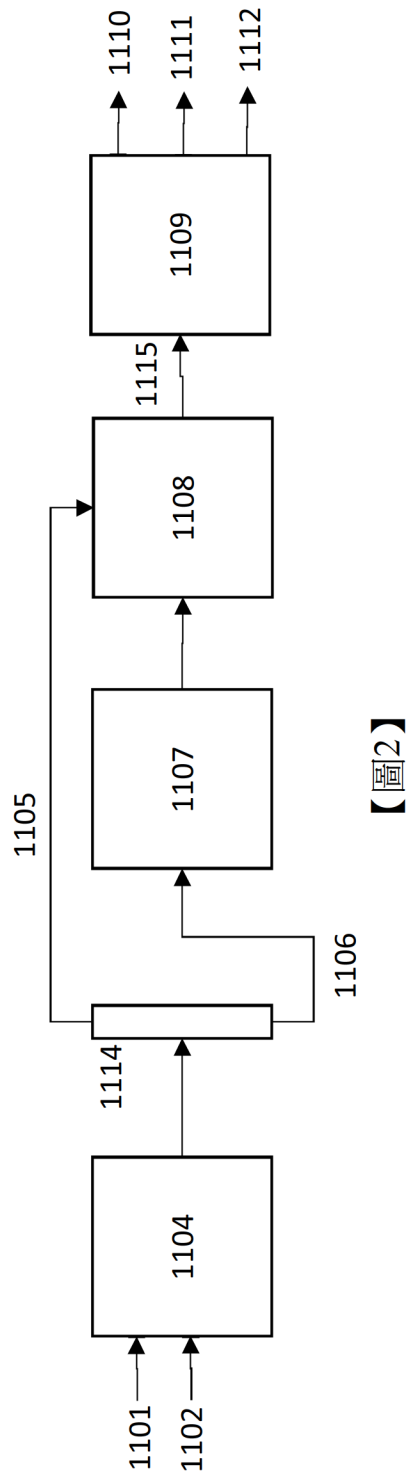
**【第9項】**

如請求項1至7中任一項之方法，其中該2-烷基烯醛為2-丙基庚烯醛，該2-烷基烷醇為2-丙基庚醇且未反應2-烷基烯醛、2-烷基烷醛或2-烷基烯醇中之一或多者為未反應2-丙基庚烯醛、2-丙基庚醛或2-丙基庚烯醇中之一或多者。

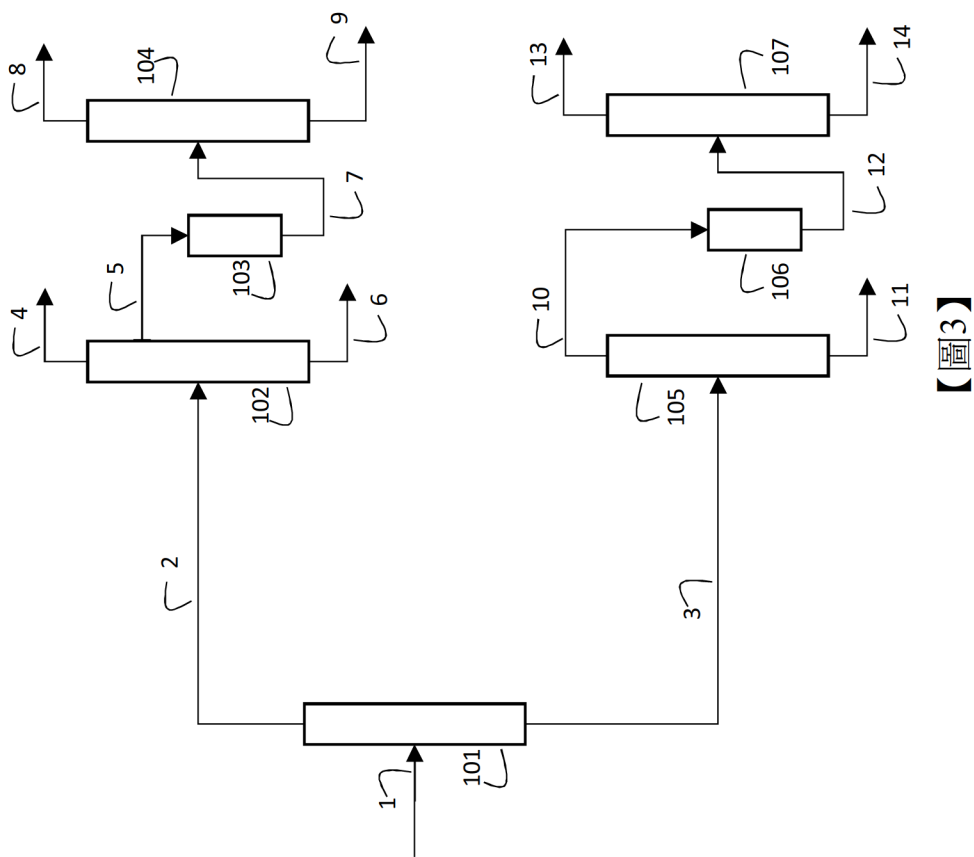
【發明圖式】



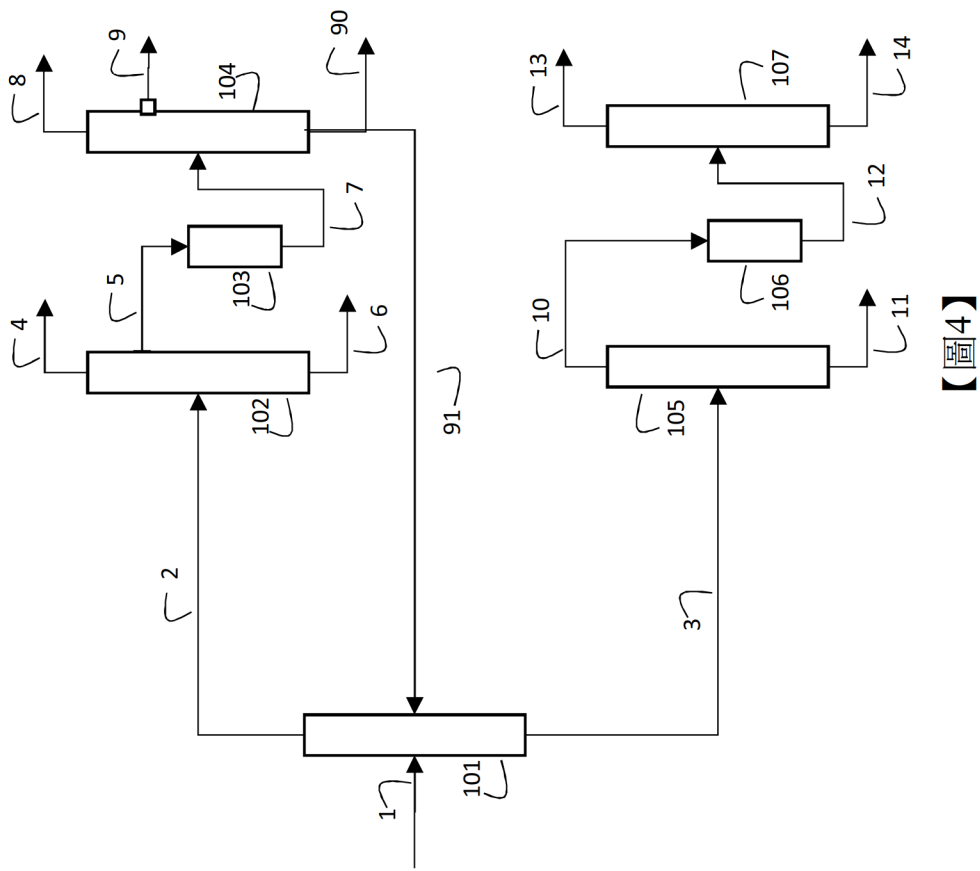
【圖1】



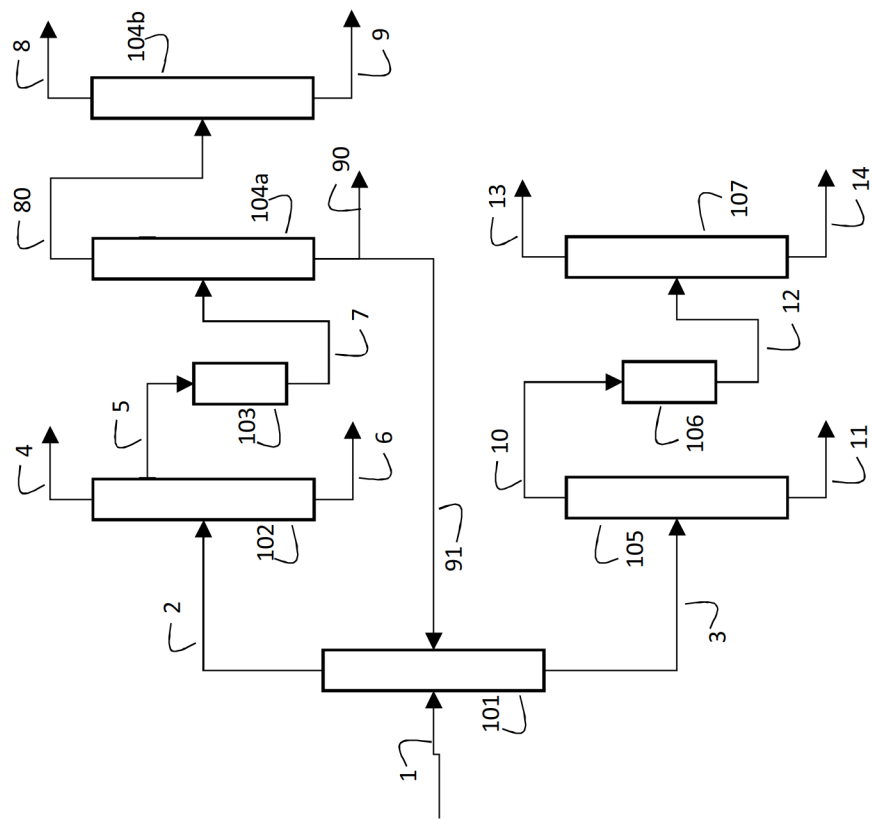
【圖2】



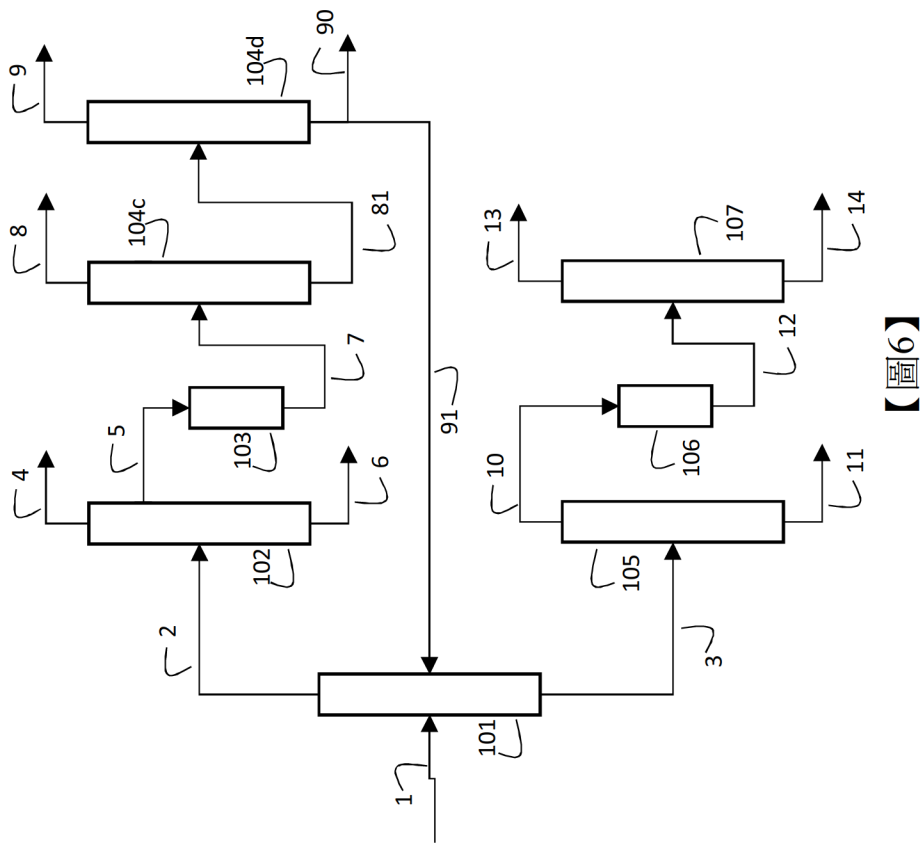
【圖3】



【圖4】



【圖5】



【圖6】