(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2017 年 8 月 10 日 (10.08.2017)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2017/133357 A1

(51) 国际专利分类号:
C07C 29/74 (2006.01) *C07C 29/92* (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01) *C07C 29/80* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/112840

(22) 国际申请日: 2016 年 12 月 29 日 (29.12.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610079005.7 2016 年 2 月 4 日 (04.02.2016) CN

(71) 申请人: 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。

(72) 发明人: 李鑫钢 (LI, Xingang); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 高鑫 (GAO, Xin); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 李洪 (LI, Hong); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。

(74) 代理人: 天津盛理知识产权代理有限公司 (TIANJIN WISELY INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300384 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD, PROCESS, AND APPARATUS FOR SEPARATING ETHYLENE GLYCOL AND 1,2-BUTYLENE GLYCOL

(54) 发明名称: 乙二醇和 1,2-丁二醇的分离方法、工艺及装置

(57) Abstract: The present invention relates to a method, process, and apparatus for separating ethylene glycol and 1,2-butylene glycol. The method comprises subjecting ethylene glycol and 1,2-butylene glycol to an acetal or ketal reaction to form a liquid mixture of corresponding acetal/ketal products, separating, by means of a series of rectifying towers, the liquid mixture of acetal/ketal products comprising ethylene glycol and 1,2-butylene glycol, and separating, on the basis of different boiling points of acetals or ketals and by means of rectification, the different acetal/ketal products, respectively hydrolyzing the acetal/ketal products to obtain crude products of ethylene glycol and 1,2-butylene glycol, and respectively purifying the crude products by rectification to obtain finished products of ethylene glycol and 1,2-butylene glycol. The ethylene glycol main product has a purity of at least 99.9% and a recovery rate of at least 99.5%, and the 1,2-butylene glycol product has a purity of at least 98.5%. The present invention uses a reversible reaction and conversion method to address an issue of separation in the prior art by adopting an easy separation of acetal/ketal products in place of difficult separation of ethylene glycol from 1,2-butylene glycol due to similar boiling points, low relative volatility, and azeotropic nature of the ethylene glycol and the 1,2-butylene glycol.

(57) 摘要: 涉及一种乙二醇和 1,2-丁二醇的分离方法、工艺及装置，首先将乙二醇和 1,2-丁二醇通过缩醛或者缩酮反应形成相应的缩醛/酮产物液体混合物，再将含乙二醇和 1,2-丁二醇的缩醛/酮产物液体混合物经过一系列精馏塔进行分离，根据缩醛或者缩酮沸点差异，通过精馏实现不同缩醛/酮产物的分离，然后分别水解缩醛/酮产物获得乙二醇和 1,2-丁二醇初品，最后分别经过精馏对各自初品进行提纯，得到乙二醇和 1,2-丁二醇产品。主要产品乙二醇产品纯度可以达到 99.9％以上，回收率可以达到 99.5％以上，1,2-丁二醇产品纯度可以达到 98.5％以上，采用可逆反应转化的方法，变因沸点接近、相对挥发度小且有共沸的乙二醇和 1,2-丁二醇分离难题为容易分离的缩醛/酮产物的分离问题。

WO 2017/133357 A1

乙二醇和 1, 2-丁二醇的分离方法、工艺及装置

技术领域

本发明属于化工精馏分离领域，涉及一种乙二醇和 1, 2-丁二醇的分离方法、工艺及装置。

背景技术

乙二醇作为一种重要的基本有机化工原料，主要用于生产聚酯纤维、防冻剂、不饱和聚酯树脂、润滑剂、增塑剂、非离子表面活性剂以及炸药等，此外，乙二醇还可用于涂料、照相显影液、刹车液以及油墨等行业，用作过硼酸铵的溶剂和介质，用于生产特种溶剂乙二醇醚等，用途十分广泛。而且有研究指出，乙二醇在未来液体燃料电池领域有很大的发展潜力。我国是乙二醇的消费大国，国内的乙二醇的产量远远不能满足自身需求，2014 年，我国乙二醇产量为 350 万吨，而表观消费量达 1225 万吨，因此，我国的乙二醇产业具有良好的发展前景。

目前，国内外大型乙二醇生产都采用直接水合法或加压水合法工艺线路，该工艺是将环氧乙烷和水按 1：20~22（摩尔比）配成混合水溶液，在固定床反应器中于 130~180℃，1.0~2.5MPa 下反应 18~30 分钟，环氧乙烷全部转化为混合醇，然后经过多效蒸发器脱水浓缩和减压精馏分离得到乙二醇。蒸发脱水需要消耗大量的能量，为了降低成本，国内外的一些主要的生产乙二醇的大公司以及科研院所开始研究催化水合法。同时，也有研究针对碳酸乙烯酯法，由环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯，再以碳酸乙烯酯水解得到乙二醇，专利 US 4508927、US 4500559 和 JP 571006631 针对碳酸乙烯酯法提出了不同的工艺线路。随着石油资源的日趋紧张，世界油价波动较大，结合我国贫油、少气、富煤的资源情况，在我国发展 C1 化工具有非常重要的意义，从而可以减少对石油进口的依赖，减轻环境压力。以煤或天然气为原料制备合成气，合成气通过偶联制草酸酯，草酸酯通过加氢获得乙二醇这一工艺被认为是最具有工业前景的线路，国内目前建成投产和在建的煤制乙二醇装置超过 20 套。在草酸酯加氢制乙二醇的反应产物中，除了含有甲醇、乙醇酸酯等沸点较低的物质外，还含有少量 1,2-丙二醇，1,2-丁二醇等与乙二醇沸点接近、通过普通精馏难以分离的物质，其中，1,2-丁二醇与乙二醇沸点最为接近，同时形成共沸，因此最难分离。时下煤制乙二醇工艺中乙二醇精制塔通过塔顶甩料的方式提纯乙二醇，为了保障高纯乙二醇的回收率，不得不采用很多的理论板和高回流比， 从而造成压降过高，塔釜温度过高，因而容易影响塔釜乙二醇的品质。如何有效的分离乙二醇和 1,2-丁二醇，降低乙二醇精制塔塔板数和回流比，提高乙二醇收率，回收高附加值的 1,2-丁二醇，是降低生产成本和提高经济效益的关键。另外，作为可续发展的能源线路，以生物质为原料生产乙二醇等二元醇路线也越来越受到各国的广泛关注，如中科院大连化学物理研究所张涛院士课题组所研究的生物质催化法制备乙二醇。要想获得高纯度的二醇化工产品，也会涉及到乙二醇和 1,2-丁二醇等的分离。

据检索，发现如下与本申请相关的专利文献，具体公开内容如下：

1、专利 CN 101928201 公开了一种煤制乙二醇粗产品的提纯工艺，提纯工艺通过皂化反

应、去甲醇、加氢反应、三塔精馏以及吸附处理，从煤制乙二醇粗产品中获得高纯度的乙二醇产品，然而 1,2-丁二醇仅仅通过与乙二醇的共沸去除，不仅造成 1,2-丁二醇这一高附加值的产品损失，同时还影响了乙二醇的收率。

2、专利 CN 102276418 提出使用针对来自草酸酯加氢制乙二醇产品的工艺的乙二醇和 1,2-丁二醇的混合液，通过采用 ZSM-5、Y 型沸石或β沸石的至少一种吸附剂，吸附 1,2-丁二醇从而获得乙二醇的纯化，然而没有指出乙二醇的回收率，对于 1,2-丁二醇的回收利用也没有涉及。

3、专利CN103193594 公开了一种使用与乙二醇不互溶的二氧五环类化合物作为共沸剂，采用共沸精馏的方法从草酸酯加氢液相产物中分离提纯乙二醇的方法，液相混合物经过两个脱轻塔脱除甲醇、乙醇酸甲酯等低沸点化合物后进入共沸精馏塔，塔顶采出共沸剂与乙二醇共沸物，分相后共沸剂回流塔顶，乙二醇进入乙二醇精制塔，该方法随原料的组成不同，乙二醇的回收率变化较大，从 99.1%下降到 89.65%，同时 1,2-丁二醇的回收也欠佳考虑。

4、专利 CN 102372596 提出通过使用共沸精馏分离乙二醇、丙二醇、丁二醇的分离工艺，合成气制乙二醇产物经过馏分切割塔脱出轻组分后，经过共沸精馏塔（2），塔顶通过采出富含 1,2-丙二醇的乙二醇溶液除去丙二醇，塔釜物流进入下一个共沸精馏塔（3），塔釜采出富含 1,2-丁二醇的乙二醇溶液，塔顶分相后共沸剂回到塔顶，采出乙二醇物流进入乙二醇精致塔，同样可以看到，通过甩料的方式脱出丙二醇和丁二醇，不能保障乙二醇的高回收率，同时乙二醇作为含量大的组分，与共沸剂从塔顶共沸分离的操作对节能不利。

综上所述，目前在本领域中急需一种能够有效分离乙二醇和 1,2-丁二醇的方法，回收高附加值的 1,2-丁二醇，提高乙二醇的回收率和品质，操作简单，成本低廉。

发明内容

本发明的目的是提供一种乙二醇和 1,2−丁二醇的分离精制方法、工艺及装置，应用该方法于煤制乙二醇产物分离工艺中或者生物质催化制乙二醇工艺中，具有分离能耗低，目标产物乙二醇回收率高、纯度高，同时可以回收高附加值的 1,2-丁二醇等优点，尤其是针对形成共沸的乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的分离，整个分离工艺过程操作简单、能耗较小，而且乙二醇，丁二醇（或者丁二醇缩醛/酮）产品纯度高，乙二醇回收率高。

本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：

一种乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的分离精制方法，首先将乙二醇和 1,2-丁二醇与反应剂醛/酮通过缩醛或者缩酮反应形成相应的缩醛/酮产物液体混合物，回收乙二醇和 1,2-丁二醇的缩醛/酮产物液体混合物中的醛/酮，液体混合物再通过分离塔，通过精馏实现不同缩醛/酮产物的分离，然后水解缩醛/酮产物获得乙二醇和 1,2-丁二醇初品，最后分别经过精馏对各自初品进行提纯，得到乙二醇和 1,2-丁二醇产品。

而且，所述反应剂醛/酮为含 1~8 个碳原子的醛的一种，或者含 3~8 个碳原子的酮的一种。

而且，所述反应剂为乙醛或丙酮。

而且，水解后的乙二醇和 1,2-丁二醇初品再进行乙二醇和 1,2-丁二醇精制，进一步提纯乙二醇和 1,2-丁二醇。

一种乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的分离精制工艺，方法包含以下步骤：

⑴含乙二醇和 1,2-丁二醇的物流（S01）与反应剂醛或者酮（S02）进入到反应器（R1）中反应，采出液体混合反应产物（S03）；

⑵液体混合反应产物（S03）进入醛/酮回收塔（T11），塔顶排出主要包含未反应的醛/酮的物流（S09），循环使用，塔釜采出缩醛/酮反应的生成物和未反应的二醇混合物流 S10；

⑶塔釜物流（S10）进入乙二醇缩醛/酮产物分离塔（T12），塔顶采出乙二醇缩醛/酮产物与水的共沸物（S16），塔釜采出含 1,2-丁二醇缩醛/酮产物的流股（S17）；

⑷塔釜采出物流（S17）进入 1,2-丁二醇缩醛/酮产物分离塔（T13），塔顶采出丁二醇缩醛/酮产物与水的混合物流股（S37），塔釜采出为反应的二醇混合物流股（S38），循环至反应器（R1）；

⑸步骤⑶塔顶采出物流（S16）与补充的流股水（S18）进入缩醛/酮水解精馏塔（T21），塔中部设置反应段，塔顶排出水解产物醛/酮（S23），循环使用，塔釜采出含水的乙二醇流股（S24）；

⑹步骤⑸塔釜采出物流（S24）进入乙二醇精制塔（T22），塔顶排除水（S30），循环使用，塔釜采出乙二醇产品（S31）；

⑺步骤⑷塔顶采出物流（S37）与补充的流股水（S40）进入另外一个缩醛/酮水解精馏塔（T31），塔中部设置反应段，塔顶排出水解产物醛/酮（S45），循环使用，塔釜采出含水的 1,2-丁二醇流股（S46）；

⑻步骤⑺塔釜采出物流（S46）进入 1,2-丁二醇精制塔（T32），塔顶排除水（S52），循环使用，塔釜采出 1,2-丁二醇产品（S53）。

而且，上述步骤的反应条件如下：

步骤⑴中的反应器 R1 采用釜式反应器、固定床反应器的一种，操作压力以绝对压力计为 0.5~10atm，反应温度 40~200℃，催化采用固体酸或固体碱树脂催化剂的一种或者混合，进入反应器中的醛/酮进料量与二醇进料总量的摩尔比为 1~10；

步骤⑵的醛/酮回收塔 T11 以绝对压力计的操作压力为 0.1~10atm，回流比 0.01~15，或者直接气相采出，不回流；

步骤⑶的乙二醇缩醛/酮产物分离塔 T12 以绝对压力计的操作压力为 0.5~10atm，回流比 0.1~15；

步骤⑷的丁二醇缩醛/酮产物分离塔 T13 以绝对压力计的操作压力为 0.01~5atm，回流比 0.1~15；

步骤⑸的缩醛/酮水解精馏塔 T21 以绝对压力计的操作压力为 0.1~10atm，回流比 0.01~20，或者塔顶直接气相采出，不回流，补充的水 S18 与 S16 中的水总进料量与缩醛/酮的总进料量的摩尔比为 1~10；

步骤⑹的乙二醇精制塔 T22 以绝对压力计的操作压力为 0.01~2atm，回流比 0.01~10；

步骤⑺的缩醛/酮水解精馏塔 T31 以绝对压力计的操作压力为 0.1~10atm，回流比 0.01~20，或者塔顶直接气相采出，补充的水 S40 与 S37 中的水总进料量与缩醛/酮的总进料量的摩尔比

为 1~10；

步骤⑻的 1,2-丁二醇精制塔 T32 以绝对压力计的操作压力为 0.01~2atm，回流比 0.01~10。

而且，所述步骤⑸和步骤⑺的缩醛/酮产物的水解采用先反应后分离的方式进行，物流（S16）与（S46）分别进入各自的水解单元，水解单元包含一个反应器（R2 或 R3），一个醛/酮分离塔（T51 或 T61），一个缩醛/酮产物回收塔（T52 或 T62），产品精制塔（T53 或 T63）。

而且，所述反应器（R2 或 R3）操作压力以绝对压力计为 0.5~10atm，反应温度 40~200℃，催化采用固体酸或固体碱树脂催化剂的一种或者混合; 醛/酮分离塔（T51，T61）操作压力以绝压计为 0.5~10atm，回流比 0.01~15，或者塔顶直接气相采出；缩醛/酮产物回收塔（T52，T62）操作压力以绝压计为 0.1~10atm，回流比 0.1~15；产品精制塔（T53，T63）操作压力以绝压计为 0.01~2atm，回流比 0.01~10。

而且，1,2-丁二醇的缩醛/酮产物不进行水解，直接分离获得缩醛/酮产品，如附图 2 所示的塔 T41，塔顶设置分相器，操作温度 20~150℃，水相排出，有机相回流，塔 T41 以绝对压力计为 0.05~5atm。

一套乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的分离精制装置，装置包含反应器（R1）、醛/酮回收塔（T11）、乙二醇缩醛/酮产物分离塔(T12)、丁二醇缩醛/酮产物分离塔(T13)，缩醛/酮水解精馏塔（T21、T31）、乙二醇精制塔（T22）、1,2-丁二醇精制塔（T32）、冷凝器、再沸器、泵以及相关的进料管线和连接以上设备的管线；所有精馏塔塔顶和塔釜均设置冷凝器和再沸器。反应器（R1）出料进入、醛/酮回收塔（T11），塔顶采出未反应的醛/酮泵送回反应器（R1），乙二醇缩醛/酮产物分离塔(T12)；乙二醇缩醛/酮产物分离塔(T12)塔顶采出乙二醇缩醛/酮产物与水的混合物进入乙二醇缩醛/酮产物水解精馏塔（T21），塔釜采出流股进入丁二醇缩醛/酮产物分离塔(T13)；丁二醇缩醛/酮产物分离塔(T13)塔顶采出丁二醇缩醛/酮产物与水的混合物进入丁二醇缩醛/酮产物水解精馏塔（T31），塔釜采出未反应的二醇混合物循环使用；乙二醇缩醛/酮产物水解精馏塔（T21）中部设置反应段，塔顶采出醛/酮产物，用于循环使用，塔釜采出乙二醇与水的混合物进入乙二醇精制塔（T22）；乙二醇精制塔（T22）塔顶脱除水，塔釜为乙二醇产品；丁二醇缩醛/酮产物水解精馏塔（T31）中部设置反应段，塔顶采出醛/酮产物，用于循环使用，塔釜采出丁二醇与水的混合物进入丁二醇精制塔（T32）；丁二醇精制塔（T32）塔顶脱除水，塔釜为 1,2-丁二醇产品。

本发明的优点和有益效果如下：

1、本发明提供的分离精制方法能够将处于共沸状态乙二醇和 1, 2-丁二醇进行高效的分离，彻底解决了乙二醇和 1,2-丁二醇因沸点接近而不能彻底分离的难题，获得高纯度的乙二醇产品、1,2-丁二醇产品或者其缩醛/酮产品。

2、本发明分离精制方法最显著的两点是节能和产品的回收产品品质，与现有通过单独精馏方法分离乙二醇和 1,2-丁二醇相比，本发明通过转化成缩醛后再生成二醇，其能耗节省 50-60%，回收产品品质高，回收的乙二醇为聚酯级，可以直接去用于聚酯生产，生产的 1,2-丁二醇的纯度高达 99%以上，也可以直接用于后续生产。

3、本发明提供的分离精制方法中缩合过程可以应用反应精馏方法，有机的耦合了反应与精馏过程，既节省了设备投资，又减少了后续分离的操作费用。

4、本发明中主要产品乙二醇产品纯度可以达到99.9%以上，回收率可以达到99.5%以上，1,2-丁二醇产品纯度可以达到98.5%以上(1,2-丁二醇缩醛/酮产品纯度可以达到99.6%以上) 。本发明的优点是采用反应精馏的方法，变因沸点接近、相对挥发度小且有共沸的乙二醇和1,2-丁二醇分离难题为容易分离的缩醛/酮产物的分离问题，有效的实现了乙二醇和1,2-丁二醇的分离。

5、本发明提供的分离精制方法应用于草酸酯法制乙二醇工艺中，可以减轻乙二醇分离纯化塔的负荷，提高乙二醇的品质和收率，同时回收高附加值产品1,2-丁二醇，实现很好的年经济效益。

6、本发明提供的分离精制方法可以很好的实现沸点很接近，且形成共沸的乙二醇和1,2-丁二醇混合物的分离，整个分离工艺过程操作简单、能耗较小，而且乙二醇，丁二醇（或者丁二醇缩醛/酮）产品纯度高，乙二醇回收率高。

附图说明

图1为乙二醇和1,2-丁二醇混合物反应分离提纯工艺流程示意图。

图2为改进的乙二醇和1,2-丁二醇混合物反应分离提纯工艺流程示意图。

图3为改进的乙二醇和1,2-丁二醇混合物反应分离提纯工艺流程示意图。

图4为改进的乙二醇和1,2-丁二醇混合物反应精馏分离提纯工艺流程示意图。

具体实施方式

下面结合附图并通过具体实施例对本发明作进一步详述，以下实施例只是描述性的，不是限定性的，不能以此限定本发明的保护范围。

本发明提供的乙二醇和1,2-丁二醇混合物的分离精制方法，进料来源于煤制乙二醇工艺或者生物质催化制乙二醇工艺，首先将乙二醇和1,2-丁二醇通过缩醛或者缩酮反应形成相应的缩醛/酮产物液体混合物，再将含乙二醇和1,2-丁二醇的缩醛/酮产物液体混合物经过回收塔，回收未反应的醛/酮，液体混合物再通过分离塔，根据缩醛或者缩酮沸点差异，通过精馏实现不同缩醛/酮产物的分离，然后水解缩醛/酮产物获得乙二醇和1,2-丁二醇，再对乙二醇和1,2-丁二醇进行精制。使用的反应为缩醛或者缩酮反应，反应剂使用甲醛、乙醛、丙醛、丁醛等醛或者丙酮、丁酮、环己酮等酮的一种。尤其是乙醛和丙酮效果较好。

一种乙二醇和1,2-丁二醇混合物的分离精制工艺，通过缩醛或者缩酮反应，把因沸点接近、相对挥发度小且有共沸的乙二醇和1,2-丁二醇分离难题转化为容易实现分离的缩醛/酮产物，从而实现他们的有效分离，方法包含以下步骤：

⑴含乙二醇和1,2-丁二醇的物流S01与反应剂醛或者酮S02进入到反应器R1中反应，采出反应产物S03；

⑵物流S03进入醛/酮回收塔T11，塔顶排出主要包含未反应的醛/酮的物流S09，循环使用，塔釜采出缩醛/酮反应的生成物和未反应的二醇混合物流S10；

⑶物流S10进入乙二醇缩醛/酮产物分离塔T12，塔顶采出乙二醇缩醛/酮产物与水的共沸

物 S16，塔釜采出含 1,2-丁二醇缩醛/酮产物的流股 S17;

⑷物流 S17 进入丁二醇缩醛/酮产物分离塔 T13，塔顶采出丁二醇缩醛/酮产物与水的混合物流股 S37，塔釜采出为反应的二醇混合物流股 S38，循环至反应器 R1；

⑸物流 S16 与补充的流股水 S18 进入缩醛/酮水解精馏塔 T21，塔中部设置反应段，塔顶排出水解产物醛/酮 S23，循环使用，塔釜采出含水的乙二醇流股 S24;

⑹物流 S24 进入乙二醇精制塔 T22，塔顶排除水 S30，可以循环使用，塔釜采出乙二醇产品 S31;

⑺物流 S37 与补充的流股水 S40 进入缩醛/酮水解精馏塔 T31，塔中部设置反应段，塔顶排出水解产物醛/酮 S45，循环使用，塔釜采出含水的 1,2-丁二醇流股 S46;

⑻物流 S46 进入乙二醇精制塔 T32，塔顶排除水 S52，可以循环使用，塔釜采出乙二醇产品 S53。

本申请还根据具体方案，提供上述步骤的较好的、收率较高的工艺参数，具体如下：

步骤⑴中的反应器 R1 采用釜式反应器、固定床反应器的一种，操作压力以绝对压力计为 0.5~10atm，反应温度 40~200℃，催化采用固体酸或固体碱树脂催化剂的一种或者混合，进入反应器中的醛/酮进料量与二醇进料总量的摩尔比为 1~10。

步骤⑵的醛/酮回收塔 T11 以绝对压力计的操作压力为 0.1~10atm，回流比 0.01~15，或者直接气相采出，不回流。

步骤⑶的乙二醇缩醛/酮产物分离塔 T12 以绝对压力计的操作压力为 0.5~10atm，回流比 0.1~15。

步骤⑷的丁二醇缩醛/酮产物分离塔 T13 以绝对压力计的操作压力为 0.01~5atm，回流比 0.1~15。

步骤⑸的缩醛/酮水解精馏塔 T21 以绝对压力计的操作压力为 0.1~10atm，回流比 0.01~20，或者塔顶直接气相采出，不回流，补充的水 S18 与 S16 中的水总进料量与缩醛/酮的总进料量的摩尔比为 1~10。

步骤⑹的乙二醇精制塔 T22 以绝对压力计的操作压力为 0.01~2atm，回流比 0.01~10。

步骤⑺的缩醛/酮水解精馏塔 T31 以绝对压力计的操作压力为 0.1~10atm，回流比 0.01~20，或者塔顶直接气相采出，补充的水 S40 与 S37 中的水总进料量与缩醛/酮的总进料量的摩尔比为 1~10。

步骤⑻的 1,2-丁二醇精制塔 T32 以绝对压力计的操作压力为 0.01~2atm，回流比 0.01~10。

还可以将 1,2-丁二醇的缩醛/酮产物不进行水解，直接分离获得缩醛/酮产品，如附图 2 所示的塔 T41，塔顶设置分相器，操作温度 20~150℃，水相排出，有机相回流，塔 T41 以绝对压力计为 0.05~5atm。

本发明还提供一种乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的分离精制设备，可以按照下述设备连接操作进行：

其装置主要包含反应器（R1）、醛/酮回收塔（T11）、乙二醇缩醛/酮产物分离塔(T12)、丁二醇缩醛/酮产物分离塔(T13)，缩醛/酮水解精馏塔（T21、T31）、乙二醇精制塔（T22）、

1,2-丁二醇精制塔（T32）、冷凝器、再沸器、泵以及相关的进料管线和连接以上设备的管线；所有精馏塔塔顶和塔釜均设置冷凝器和再沸器。反应器（R1）出料进入、醛/酮回收塔（T11），塔顶采出未反应的醛/酮泵送回反应器（R1），乙二醇缩醛/酮产物分离塔(T12)；乙二醇缩醛/酮产物分离塔(T12)塔顶采出乙二醇缩醛/酮产物与水的混合物进入乙二醇缩醛/酮产物水解精馏塔（T21），塔釜采出流股进入丁二醇缩醛/酮产物分离塔(T13)；丁二醇缩醛/酮产物分离塔(T13)塔顶采出丁二醇缩醛/酮产物与水的混合物进入丁二醇缩醛/酮产物水解精馏塔（T31），塔釜采出未反应的二醇混合物循环使用；乙二醇缩醛/酮产物水解精馏塔（T21）中部设置反应段，塔顶采出醛/酮产物，用于循环使用，塔釜采出乙二醇与水的混合物进入乙二醇精制塔（T22）；乙二醇精制塔（T22）塔顶脱除水，塔釜为乙二醇产品；丁二醇缩醛/酮产物水解精馏塔（T31）中部设置反应段，塔顶采出醛/酮产物，用于循环使用，塔釜采出丁二醇与水的混合物进入丁二醇精制塔（T32）；丁二醇精制塔（T32）塔顶脱除水，塔釜为1,2-丁二醇产品。

本发明的工艺方法，乙二醇、1,2-丁二醇的混合物（S02）和反应原料醛或者酮一种（S01）进入缩醛/酮反应器（R1）；反应后获得液相（S03）经过进料泵（P1）得到液相(S04），作为醛/酮回收塔(T11)的进料；醛/酮回收塔(T11)塔顶气相（S05）经过冷凝器（E2）冷凝后液相（S06）经过回流采出泵（P3）得到液相（S07），一部分作为醛/酮回收塔的回流（S08），另外一部分作为循环醛/酮（S09）返回缩醛/酮反应器（R1）进料,塔釜采出液相（S10）经进料泵（P2）得到液相（S11）进入乙二醇缩醛/酮产物分离塔(T12)；乙二醇缩醛/酮产物分离塔(T12) 塔顶气相（S12）经过冷凝器（E4）冷凝后液相（S13）经回流采出泵（P5）得到液相（S14）,一部分作为精馏塔塔顶回流（S15），另一部分作为乙二醇缩醛/酮产物水解精馏塔（T21）的进料（S16），塔釜采出液相（S17）经进料泵（P4）得到液相（S32）进入丁二醇缩醛/酮产物分离塔（T13）；液相水（S18）进入乙二醇缩醛/酮产物水解精馏塔（T21）；乙二醇缩醛/酮产物水解精馏塔（T21）塔顶气相（S19）经过冷凝器（E8）冷凝后液相（S20）经回流采出泵（P7）得到液相（S21），一部分作为水解精馏塔的塔顶回流（S22），另一部分是采出的醛或者酮流股（S23），用于循环使用，塔釜采出液相（S24）经进料泵（P6）得到液相（S25）作为乙二醇精制塔（T22）的进料；乙二醇精制塔（T22）塔顶气相（S26）经冷凝器（E10）冷凝后的液相（S27）经回流采出泵（P8）得到液相（S28），一部分作为乙二醇精制塔的回流（S29），另一部分液相（S30）采出，塔釜采出液相乙二醇产品流股（S31）；丁二醇缩醛/酮产物分离塔（T13）塔顶气相（S33）经冷凝器（E6）冷凝后的液相（S34）经回流采出泵（P10）得到液相（S35），一部分作为缩醛/酮精馏塔的回流（S36），另一部分液相（S37）采出作为丁二醇缩醛/酮产物水解塔（T31）的进料，塔釜采出未反应的二醇流股（S38）经过泵（P9）得到液相（S39），循环至反应器（R1）；液相水（S40）进入丁二醇缩醛/酮产物水解精馏塔（T31）；丁二醇缩醛/酮产物水解精馏塔（T31）塔顶气相（S41）经冷凝器（E12）冷凝后的液相（S42）经回流采出泵（P12）得到液相（S43），一部分作为水解精馏塔的塔顶回流（S44）,另一部分是采出的醛或者酮流股（S45），用于循环使用，塔釜采出液相（S46）经进料泵（P11）得到液相（S47）作为丁二醇精制塔(T32)的进料；丁二醇

精制塔(T32)塔顶气相（S48）经冷凝器（E14）冷凝后液相（S49）经回流采出泵（P13）得到液相（S50）,一部分作为精制塔塔顶的回流（S51），另一部分液相（S52）采出，塔釜采出产品 1,2-丁二醇（S53）。

在上述技术方案中，反应器采用全混釜式反应器、固定床反应器的一种，操作压力以绝压计为 0.5~10atm，反应温度 40~200℃，催化剂使用固体酸或固体碱树脂催化剂，控制进入反应器中的醛/酮的量与二醇的总量的摩尔配比为 1~10；醛/酮回收塔操作压力以绝压计为 0.1~10atm，回流比 0.01~15，或者塔顶直接气相采出；乙二醇缩醛/酮产物分离塔操作压力以绝压计为 0.5~10atm，回流比 0.1~15；丁二醇缩醛/酮产物分离塔操作压力以绝压计为 0.01~5atm，回流比 0.1~15；乙二醇缩醛/酮产物水解精馏塔操作压力以绝压计为 0.1~10atm，回流比 0.01~20，或者塔顶直接气相采出，控制两股进料流股中水和缩醛/酮产物的摩尔比 1~10，塔顶控制采出醛或者酮的摩尔纯度大于 0.85；乙二醇精制塔操作压力以绝压计为 0.01~2atm，回流比 0.01~10；丁二醇缩醛/酮产物水解精馏塔操作压力以绝压计为 0.1~10atm，回流比 0.01~20，或者塔顶直接气相采出，控制两股进料流股中水和缩醛/酮产物的摩尔比 1~10，塔顶控制采出醛或者酮的摩尔纯度大于 0.85；丁二醇精制塔操作压力以绝压计为 0.01~2atm，回流比 0.01~10。

改进 1，上述所述分离乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的工艺方法，1,2-丁二醇的缩醛/酮产物不作水解，而是通过塔顶带分相器的简单精馏塔分离获得缩醛/缩酮产品，如附图 2 所示；液相流股（S37）作为 1,2-丁二醇缩醛/酮产物的精制塔（T41）的进料，塔顶气相采出冷凝后进入分相器，有机相作为回流，采出水相（S45），塔釜液相采出缩醛/酮产品（S46）。进料 S37 可以从塔顶分相器或精馏塔的某一塔板处进入 1,2-丁二醇缩醛/酮产物的精制塔（T41）。1,2-丁二醇缩醛/酮产物的精制塔（T41）操作绝对压力 0.05~5atm，塔釜控制缩醛/酮产品的纯度。分相器(D1)操作温度 20~150℃。

改进 2，上述所述分离乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的工艺方法，乙二醇和丁二醇缩醛/酮产物的一种或全部采用反应后分离的水解工艺代替，如附图 3 所示。乙二醇缩醛/酮产物分离塔(T12)塔顶采出的乙二醇缩醛/酮产物与水的混合物 S16 进入水解单元，该单元由一个反应器（R2）和三个精馏塔（T51，T52，T53）组成。乙二醇缩醛/酮产物在反应器（R1）中恒温水解，然后进入醛/酮分离塔（T51）；醛/酮分离塔顶分离出一定纯度的醛/酮 S25，可以循环至缩醛/酮反应器（R1）使用，塔釜流股采出流股 S26 进入到乙二醇缩醛/酮产物回收塔（T52）；乙二醇缩醛/酮产物回收塔塔顶采出未水解的乙二醇缩醛/酮产物和水的共沸物 S32，循环至反应器 R2，塔釜采出乙二醇和水的混合流股 S33 进入到乙二醇精制塔（T53）；乙二醇精制塔塔顶排除水 S39，塔釜获得乙二醇产品 S40。反应器采用全混釜式反应器、固定床反应器的一种，操作压力以绝压计为 0.5~10atm，反应温度 40~200℃，催化剂使用固体酸或固体碱树脂催化剂，控制进入反应器中的水的量与缩醛/酮产物的总量的摩尔配比为 1~10；醛/酮分离塔操作压力以绝压计为 0.5~10atm，回流比 0.01~15，或者塔顶直接气相采出；乙二醇缩醛/酮产物回收塔操作压力以绝压计为 0.1~10atm，回流比 0.1~15；乙二醇精制塔操作压力以绝压计为 0.01~2atm，回流比 0.01~10。丁二醇缩醛/酮产物可采用类似的方法，这里不再叙述。

改进 3，述所述分离乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的工艺方法，改进 1、改进 2 组合使用。

上述所有精馏塔、分离塔塔釜均安装有再沸器（E1、E3、E7、E9、E11、E7、13），用于塔釜物料的再沸。

下面通过具体实施方式来说明本申请的具体工艺流程和推荐的操作参数。

实施例 1

将本发明方法用于乙二醇和 1,2-丁二醇混合物反应分离过程，如图 1 所示，包括缩醛反应器（R1）、醛/酮回收塔（T11）、乙二醇缩醛/酮产物分离塔(T12)、丁二醇缩醛/酮产物分离塔(T13)，缩醛/酮水解精馏塔（T21、T31）、乙二醇精制塔（T22）、1,2-丁二醇精制塔（T32）、冷凝器、再沸器、泵以及相关的进料管线和连接以上设备的管线。二醇混合原料 S02 (乙二醇和 1,2-丁二醇摩尔配比 0.55：0.45)与反应剂乙醛 S01 加入全混釜式反应器（R1），反应器中乙醛与二醇的进料总量摩尔配比为 1，反应在 60℃，1.5atm 绝对压力进行，反应停留时间控制为 40 分钟，采用大孔酸性阳离子树脂 NKC-9 催化剂。反应后的流股 S04 进入乙醛回收塔（T11），该塔总理论板数 13，操作绝对压力为 1.3atm，回流比 0.17，脱除的乙醛循环至反应器（R1）,塔釜采出流股 S10 进入乙二醇缩醛产物分离塔(T12)。乙二醇缩醛产物分离塔(T12)总理论板数 24，操作压力为常压，回流比 5.7，塔顶采出乙二醇缩醛产物与水的共沸物 S16 进入缩醛水解精馏塔（T21），塔釜采出流股 S17 进入丁二醇缩醛产物分离塔（T13）。丁二醇缩醛产物分离塔（T13）总理论板数 11，操作压力以绝压计为 0.1atm，回流比 3.06，塔顶采出丁二醇缩醛产物与水的共沸物 S37 进入缩醛水解精馏塔（T31），塔釜采出为反应的二醇流股 S38 循环至反应器（R1）。缩醛水解精馏塔（T21）总理论板数 19，7-14 设置反应段，添加的水 S18 与流股 S16 均从第 9 块理论板加入，控制总进料的水与缩醛产物的摩尔配比为 1.6：1，操作压力以绝压计为 1atm，回流比 0.5，塔顶控制采出乙醛的纯度以循环使用，塔釜控制缩醛产物的含量，塔釜采出乙二醇与水的混合流股 S24 进入乙二醇精制塔（T22）。缩醛水解精馏塔（T31）总理论板数 19，7-14 设置反应段，流股 S37 从第 9 块理论板加入，不需要额外补充水 S40，操作压力以绝压计为 1atm，回流比 0.4，塔顶控制采出乙醛的纯度以循环使用，塔釜控制缩醛产物的含量，塔釜采出 1,2-丁二醇与水的混合流股 S46 进入丁二醇精制塔（T32）。乙二醇精制塔（T22）总理论板数 8，操作压力以绝压计为 0.1atm，回流比 0.2，塔釜控制乙二醇产品的纯度。1,2-丁二醇精制塔（T32）总理论板数 8，操作压力以绝压计为 0.1atm，回流比 0.1，塔釜控制 1,2-丁二醇产品的纯度。

经上述过程后，乙二醇和 1,2-丁二醇可以很好的实现分离，最终产物乙二醇的质量含量为 99.91%，1,2-丁二醇的质量含量为 99.0%，总回收率均超过 99.5%。

实施例 2

将本发明方法用于乙二醇和 1,2-丁二醇混合物反应精馏分离过程，如图 2 所示，为实施例 1 的改进流程，考虑将 1,2-丁二醇的缩醛产物分离出来作为产品，而不水解，包括反应器（R1）、醛/酮回收塔（T11）、乙二醇缩醛/酮产物分离塔(T12)、丁二醇缩醛/酮产物分离塔(T13)，乙二醇缩醛/酮水解精馏塔（T21）、乙二醇精制塔（T22）、1,2-丁二醇缩醛产品精制塔（T41）、

分相器（D1），冷凝器、再沸器、泵以及相关的进料管线和连接以上设备的管线。该实施例2其他操作与实施例1相同。丁二醇缩醛产物分离塔(T13)塔顶采出流股S37从分相器（D1）进入1,2-丁二醇缩醛产品精制塔（T41）。分相器（D1）在1atm，65℃下分相，水相采出，有机相从塔顶进入1,2-丁二醇缩醛产品精制塔（T41）。1,2-丁二醇缩醛产品精制塔总理论板数为9，操作绝对压力1atm，塔顶采出1,2-丁二醇缩醛产物与水的共沸物，塔釜采出1,2-丁二醇缩醛产品，控制塔釜1,2-丁二醇缩醛产品的纯度。

经上述过程后，乙二醇和1,2-丁二醇可以很好的实现分离，并实现1,2-丁二醇产品的生产，最终产物乙二醇的质量含量为99.91%，1,2-丁二醇缩醛产品（4-乙基-2-甲基-1,3-二氧戊环）的质量含量为99.94%。

实施例3

将本发明方法用于乙二醇和1,2-丁二醇混合物反应精馏分离过程，如图3所示，为实施例1的改进流程，缩醛/酮产物考虑先水解后分离方法，该实施例3其他操作与实施例1相同。反应器R2、R3均在75℃，2atm绝对压力进行，反应停留时间控制为40分钟，采用碱性离子树脂催化剂；水解后醛回收塔（T51）总理论板数13，操作绝对压力为1.3atm，回流比5；水解后醛回收塔（T61）总理论板数13，操作绝对压力为1.3atm，回流比5；未水解缩醛回收塔（T52）总理论板数12，操作绝对压力为1atm，回流比5.7；解缩醛回收塔（T62）总理论板数12，操作绝对压力为1atm，回流比4；乙二醇精制塔（T53）总理论板数8，操作绝对压力为0.2atm，回流比0.4；1,2-丁二醇缩醛产品精制塔（T63）总理论板数8，操作绝对压力为0.2atm，回流比0.4。

经上述过程后，乙二醇和1,2-丁二醇可以很好的实现分离，最终产物乙二醇的质量含量为99.91%，1,2-丁二醇的质量含量99.52%，乙二醇和丁二醇的回收率均超过94%。

由以上实施例可见，利用本发明的乙二醇和1,2-丁二醇混合物反应分离方法与装置可行，可以很好的实现沸点接近，相对挥发度小，且形成共沸的乙二醇和1,2-丁二醇混合物的分离，整个分离工艺过程乙二醇，丁二醇（或者丁二醇缩醛/酮）产品纯度高，乙二醇回收率高。

本发明提出的乙二醇和1,2-丁二醇混合物反应分离方法与装置，已通过较佳实施例进行了描述，相关技术人员明显能在不脱离本发明内容、精神和范围内对本文所述的设备和工艺流程进行改动或适当变更与组合，来实现本发明技术。特别需要指出的是，所有相类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的，他们都被视为包括在本发明精神、范围和内容中。

1、一种乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的分离精制方法，其特征在于：首先将乙二醇和 1,2-丁二醇与反应剂醛/酮通过缩醛或者缩酮反应形成相应的缩醛/酮产物液体混合物，回收乙二醇和 1,2-丁二醇的缩醛/酮产物液体混合物中的醛/酮，液体混合物再通过分离塔，通过精馏实现不同缩醛/酮产物的分离，然后水解缩醛/酮产物获得乙二醇和 1,2-丁二醇初品，最后分别经过精馏对各自初品进行提纯，得到乙二醇和 1,2-丁二醇产品。

2、根据权利要求 1 所述的乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的分离精制方法，其特征在于：所述反应剂醛/酮为含 1~8 个碳原子的醛的一种，或者含 3~8 个碳原子的酮的一种。

3、根据权利要求 1 所述的乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的分离精制方法，其特征在于：所述反应剂为乙醛或丙酮。

4、根据权利要求 1 所述的乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的分离精制方法，其特征在于：水解后的乙二醇和 1,2-丁二醇初品再进行乙二醇和 1,2-丁二醇精制，进一步提纯乙二醇和 1,2-丁二醇。

5、一种乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的分离精制工艺，其特征在于：方法包含以下步骤：

⑴含乙二醇和 1,2-丁二醇的物流（S01）与反应剂醛或者酮（S02）进入到反应器（R1）中反应，采出液体混合反应产物（S03）；

⑵液体混合反应产物（S03）进入醛/酮回收塔（T11），塔顶排出主要包含未反应的醛/酮的物流（S09），循环使用，塔釜采出缩醛/酮反应的生成物和未反应的二醇混合物流 S10；

⑶塔釜物流（S10）进入乙二醇缩醛/酮产物分离塔（T12），塔顶采出乙二醇缩醛/酮产物与水的共沸物（S16），塔釜采出含 1,2-丁二醇缩醛/酮产物的流股（S17）；

⑷塔釜采出物流（S17）进入 1,2-丁二醇缩醛/酮产物分离塔（T13），塔顶采出丁二醇缩醛/酮产物与水的混合物流股（S37），塔釜采出为反应的二醇混合物流股（S38），循环至反应器（R1）；

⑸步骤⑶塔顶采出物流（S16）与补充的流股水（S18）进入缩醛/酮水解精馏塔（T21），塔中部设置反应段，塔顶排出水解产物醛/酮（S23），循环使用，塔釜采出含水的乙二醇流股（S24）；

⑹步骤⑸塔釜采出物流（S24）进入乙二醇精制塔（T22），塔顶排除水（S30），循环使用，塔釜采出乙二醇产品（S31）；

⑺步骤⑷塔顶采出物流（S37）与补充的流股水（S40）进入另外一个缩醛/酮水解精馏塔（T31），塔中部设置反应段，塔顶排出水解产物醛/酮（S45），循环使用，塔釜采出含水的 1,2-丁二醇流股（S46）；

⑻步骤⑺塔釜采出物流（S46）进入 1,2-丁二醇精制塔（T32），塔顶排除水（S52），循环使用，塔釜采出 1,2-丁二醇产品（S53）。

6、根据权利要求 1 所述的乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的分离精制工艺，其特征在于：上述步骤的反应条件如下：

步骤⑴中的反应器 R1 采用釜式反应器、固定床反应器的一种，操作压力以绝对压力计为 0.5~10atm，反应温度 40~200℃，催化采用固体酸或固体碱树脂催化剂的一种或者混合，

进入反应器中的醛/酮进料量与二醇进料总量的摩尔比为 1~10；

步骤⑵的醛/酮回收塔 T11 以绝对压力计的操作压力为 0.1~10atm，回流比 0.01~15，或者直接气相采出，不回流；

步骤⑶的乙二醇缩醛/酮产物分离塔 T12 以绝对压力计的操作压力为 0.5~10atm，回流比 0.1~15；

步骤⑷的丁二醇缩醛/酮产物分离塔 T13 以绝对压力计的操作压力为 0.01~5atm，回流比 0.1~15；

步骤⑸的缩醛/酮水解精馏塔 T21 以绝对压力计的操作压力为 0.1~10atm，回流比 0.01~20，或者塔顶直接气相采出，不回流，补充的水 S18 与 S16 中的水总进料量与缩醛/酮的总进料量的摩尔比为 1~10；

步骤⑹的乙二醇精制塔 T22 以绝对压力计的操作压力为 0.01~2atm，回流比 0.01~10；

步骤⑺的缩醛/酮水解精馏塔 T31 以绝对压力计的操作压力为 0.1~10atm，回流比 0.01~20，或者塔顶直接气相采出，补充的水 S40 与 S37 中的水总进料量与缩醛/酮的总进料量的摩尔比为 1~10；

步骤⑻的 1,2-丁二醇精制塔 T32 以绝对压力计的操作压力为 0.01~2atm，回流比 0.01~10。

7、根据权利要求 1 所述的乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的分离精制工艺，其特征在于：所述步骤⑸和步骤⑺的缩醛/酮产物的水解采用先反应后分离的方式进行，物流（S16）与（S46）分别进入各自的水解单元，水解单元包含一个反应器（R2 或 R3），一个醛/酮分离塔（T51 或 T61），一个缩醛/酮产物回收塔（T52 或 T62），产品精制塔（T53 或 T63）。

8、根据权利要求 7 所述的乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的分离精制工艺，其特征在于：所述反应器（R2 或 R3）操作压力以绝对压力计为 0.5~10atm，反应温度 40~200℃，催化采用固体酸或固体碱树脂催化剂的一种或者混合; 醛/酮分离塔（T51，T61）操作压力以绝压计为 0.5~10atm，回流比 0.01~15，或者塔顶直接气相采出；缩醛/酮产物回收塔（T52，T62）操作压力以绝压计为 0.1~10atm，回流比 0.1~15；产品精制塔（T53，T63）操作压力以绝压计为 0.01~2atm，回流比 0.01~10。

9、根据权利要求 5 所述的乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的分离精制工艺，其特征在于：1,2-丁二醇的缩醛/酮产物不进行水解，直接分离获得缩醛/酮产品，如附图 2 所示的塔 T41，塔顶设置分相器，操作温度 20~150℃，水相排出，有机相回流，塔 T41 以绝对压力计为 0.05~5atm。

10、一套乙二醇和 1,2-丁二醇混合物的分离精制装置，其特征在于：装置包含反应器（R1）、醛/酮回收塔（T11）、乙二醇缩醛/酮产物分离塔(T12)、丁二醇缩醛/酮产物分离塔(T13)，缩醛/酮水解精馏塔（T21、T31）、乙二醇精制塔（T22）、1,2-丁二醇精制塔（T32）、冷凝器、再沸器、泵以及相关的进料管线和连接以上设备的管线；所有精馏塔塔顶和塔釜均设置冷凝器和再沸器。反应器（R1）出料进入、醛/酮回收塔（T11），塔顶采出未反应的醛/酮泵送回反应器（R1），乙二醇缩醛/酮产物分离塔(T12)；乙二醇缩醛/酮产物分离塔(T12)塔顶采出乙二醇缩醛/酮产物与水的混合物进入乙二醇缩醛/酮产物水解精馏塔（T21），塔釜采出流股进入丁二醇缩醛/酮产物分离塔(T13)；丁二醇缩醛/酮产物分离塔(T13)塔顶采出丁二醇缩醛/酮产

物与水的混合物进入丁二醇缩醛/酮产物水解精馏塔（T31），塔釜采出未反应的二醇混合物循环使用；乙二醇缩醛/酮产物水解精馏塔（T21）中部设置反应段，塔顶采出醛/酮产物，用于循环使用，塔釜采出乙二醇与水的混合物进入乙二醇精制塔（T22）；乙二醇精制塔（T22）塔顶脱除水，塔釜为乙二醇产品；丁二醇缩醛/酮产物水解精馏塔（T31）中部设置反应段，塔顶采出醛/酮产物，用于循环使用，塔釜采出丁二醇与水的混合物进入丁二醇精制塔（T32）；丁二醇精制塔（T32）塔顶脱除水，塔釜为 1,2-丁二醇产品。

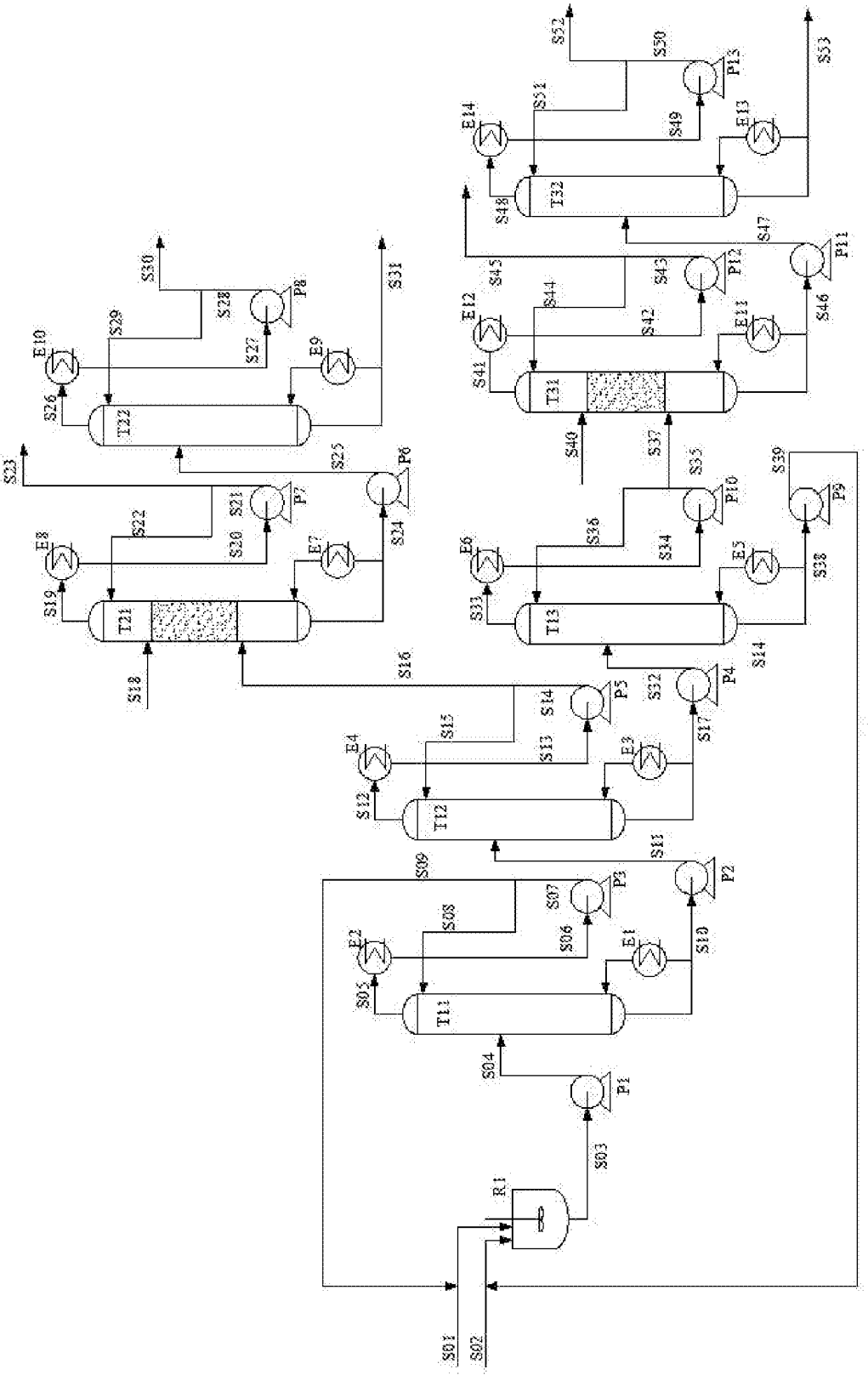

R1
T11
T12
T13
T21
T22
T31
T32
P1
P2
P3
P4
P5
P6
P7
P8
P9
P10
P11
P12
P13
E1
E2
E3
E4
E5
E6
E7
E8
E9
E10
E11
E12
E13
E14
S01
S02
S03
S04
S05
S06
S07
S08
S09
S10
S11
S12
S13
S14
S15
S16
S17
S18
S19
S20
S21
S22
S23
S24
S25
S26
S27
S28
S29
S30
S31
S32
S33
S34
S35
S36
S37
S38
S39
S40
S41
S42
S43
S44
S45
S46
S47
S48
S49
S50
S51
S52
S53

图 1

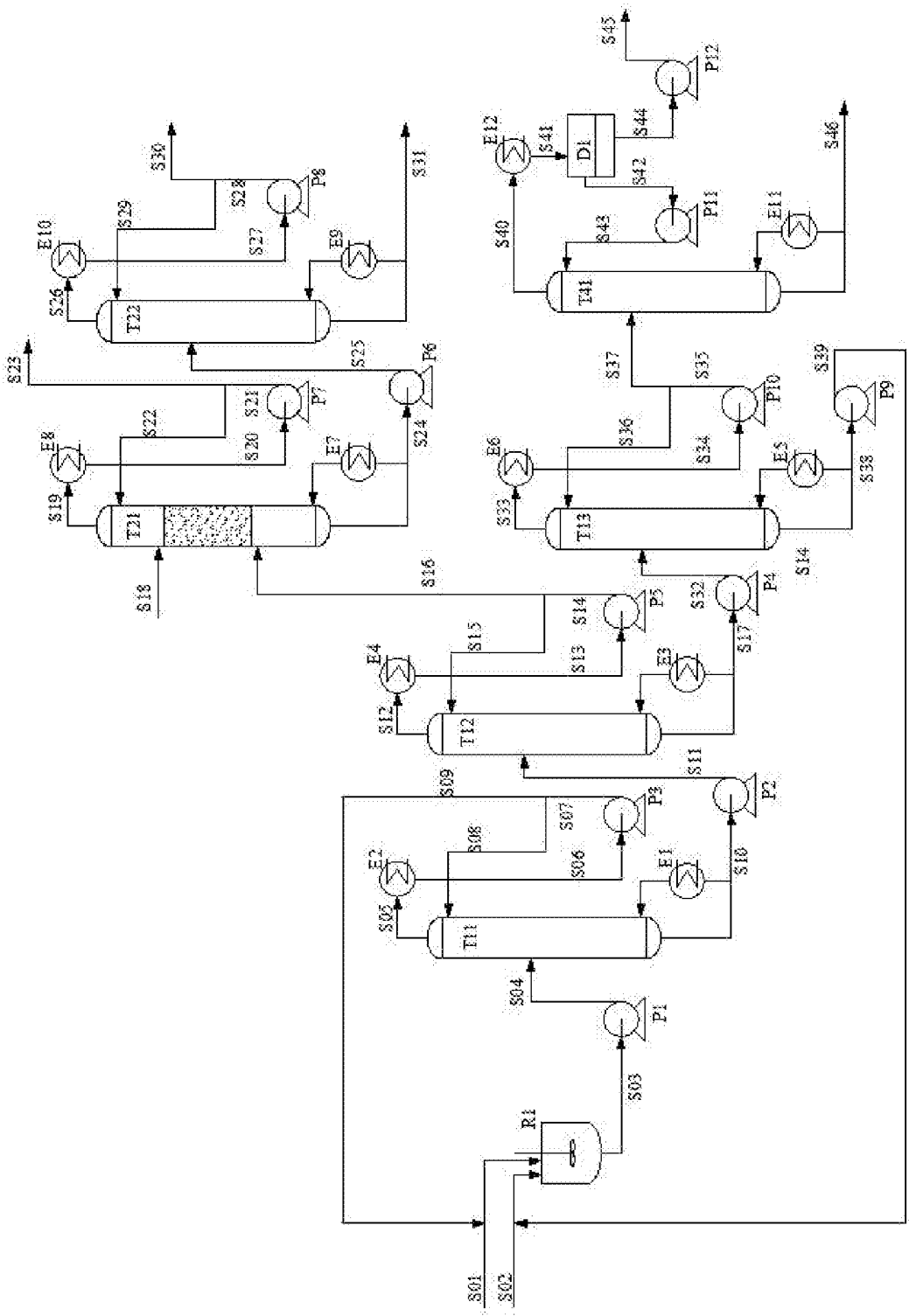

R1
T11
T12
T13
T21
T22
T41
D1
P1
P2
P3
P4
P5
P6
P7
P8
P9
P10
P11
P12
E1
E2
E3
E4
E5
E6
E7
E8
E9
E10
E11
E12
S01
S02
S03
S04
S05
S06
S07
S08
S09
S10
S11
S12
S13
S14
S15
S16
S17
S18
S19
S20
S21
S22
S23
S24
S25
S26
S27
S28
S29
S30
S31
S32
S33
S34
S35
S36
S37
S38
S39
S40
S41
S42
S43
S44
S45
S46

图 2

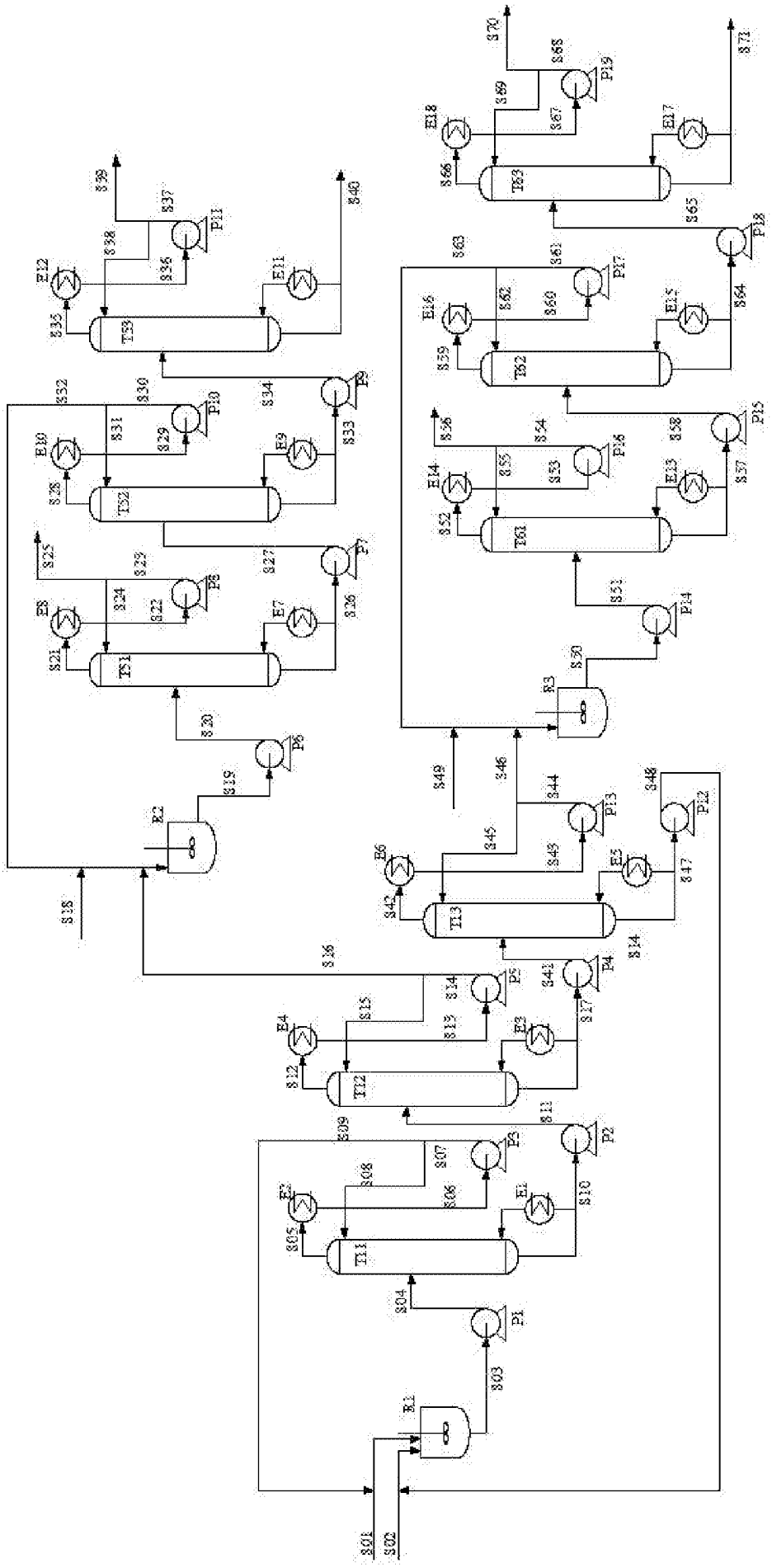


图 3

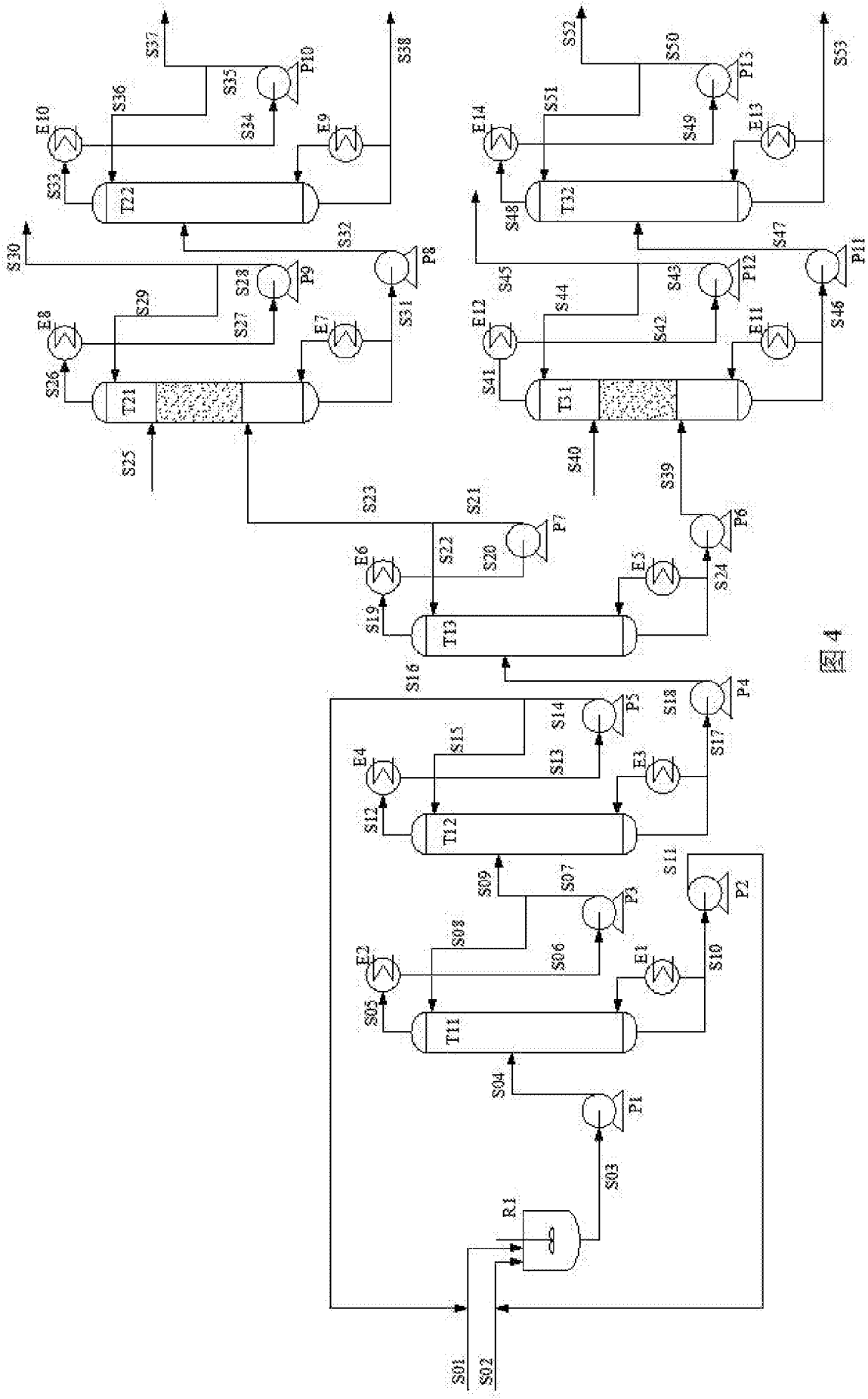

R1
T11
T12
T13
T21
T22
T31
T32
E1
E2
E3
E4
E5
E6
E7
E8
E9
E10
E11
E12
E13
E14
P1
P2
P3
P4
P5
P6
P7
P8
P9
P10
P11
P12
P13
S01
S02
S03
S04
S05
S06
S07
S08
S09
S10
S11
S12
S13
S14
S15
S16
S17
S18
S19
S20
S21
S22
S23
S24
S25
S26
S27
S28
S29
S30
S31
S32
S33
S34
S35
S36
S37
S38
S39
S40
S41
S42
S43
S44
S45
S46
S47
S48
S49
S50
S51
S52
S53

图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/112840

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 29/74 (2006.01) i; C07C 31/20 (2006.01) i; C07C 29/92 (2006.01) i; C07C 29/80 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 29/-; C07C 31/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, REGISTRY, CAPLUS: ethanediol, ethyllene glycol, butanediol, acetal, ketal, separation, purification, distill, rectification, recovery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105622338 A (TIANJIN UNIVERSITY) 01 June 2016 (01.06.2016) claims 1-10	1-10
PX	CN 105541551 A (TIANJIN UNIVERSITY) 04 May 2016 (04.05.2016) claims 1-10	1-10
PX	CN 105622337 A (TIANJIN UNIVERSITY) 01 June 2016 (01.06.2016) claims 1-8	1-10
PX	CN 105541555 A (TIANJIN UNIVERSITY) 04 May 2016 (04.05.2016) claims 1-9	1-10
PX	CN 105622343 A (TIANJIN UNIVERSITY) 01 June 2016 (01.06.2016) claims 1-8	1-10
PX	CN 105693466 A (TIANJIN UNIVERSITY) 22 June 2016 (22.06.2016) claims 1-7	1-10
PX	CN 105693687 A (TIANJIN UNIVERSITY) 22 June 2016 (22.06.2016) claims 1-10	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 February 2017	28 February 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer LOU, Xinglong Telephone No. (86-10) 010-82246685

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/112840

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103193594 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 10 July 2013 (10.07.2013) claims 1-7	1-10
A	CN 103772146 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 07 May 2014 (07.05.2014) claims 1-10	1-10
A	US 4966658 A (BERG, LLOYD) 30 October 1990 (30.10.1990) description, embodiments 1 and 2, and tables 3 and 4	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/112840

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105622338 A	01 June 2016	None	
CN 105541551 A	04 May 2016	None	
CN 105622337 A	01 June 2016	None	
CN 105541555 A	04 May 2016	None	
CN 105622343 A	01 June 2016	None	
CN 105693466 A	22 June 2016	None	
CN 105693687 A	22 June 2016	None	
CN 103193594 A	10 July 2013	CN 103193594 B	07 January 2015
		RU 2013100161 A	20 July 2014
		DE 102013200184 A1	11 July 2013
		US 2013284584 A1	31 October 2013
		US 8906205 B2	09 December 2014
		RU 2594159 C2	10 August 2016
CN 103772146 A	07 May 2014	None	
US 4966658 A	30 October 1990	None	

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2016/112840

A. 主题的分类

C07C 29/74(2006.01)i; C07C 31/20(2006.01)i; C07C 29/92(2006.01)i; C07C 29/80(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07C 29/-; C07C 31/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, REGISTRY, CAPLUS: 乙二醇，丁二醇，缩醛，缩酮，分离，提纯，精制，回收，精馏，蒸馏，ethanediol, ethyllene glycol, butanediol, acetal, ketal, separation, purification, distill, rectification, recovery

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 105622338 A (天津大学) 2016年 6月 1日 (2016-06-01) 权利要求1-10	1-10
PX	CN 105541551 A (天津大学) 2016年 5月 4日 (2016-05-04) 权利要求1-10	1-10
PX	CN 105622337 A (天津大学) 2016年 6月 1日 (2016-06-01) 权利要求1-8	1-10
PX	CN 105541555 A (天津大学) 2016年 5月 4日 (2016-05-04) 权利要求1-9	1-10
PX	CN 105622343 A (天津大学) 2016年 6月 1日 (2016-06-01) 权利要求1-8	1-10
PX	CN 105693466 A (天津大学) 2016年 6月 22日 (2016-06-22) 权利要求1-7	1-10
PX	CN 105693687 A (天津大学) 2016年 6月 22日 (2016-06-22) 权利要求1-10	1-10

☑ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2017年 2月 8日	2017年 2月 28日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	楼兴隆
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)010-82246685

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 103193594 A (中国石油化工股份有限公司等) 2013年 7月 10日 (2013 - 07 - 10) 权利要求1-7	1-10
A	CN 103772146 A (中国石油化工股份有限公司等) 2014年 5月 7日 (2014 - 05 - 07) 权利要求1-10	1-10
A	US 4966658 A (BERG, LLOYD) 1990年 10月 30日 (1990 - 10 - 30) 说明书实施例1-2，表3-4	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/112840

检索报告引用的专利文件			公布日（年/月/日）	同族专利			公布日（年/月/日）
CN	105622338	A	2016年 6月 1日	无			
CN	105541551	A	2016年 5月 4日	无			
CN	105622337	A	2016年 6月 1日	无			
CN	105541555	A	2016年 5月 4日	无			
CN	105622343	A	2016年 6月 1日	无			
CN	105693466	A	2016年 6月 22日	无			
CN	105693687	A	2016年 6月 22日	无			
CN	103193594	A	2013年 7月 10日	CN	103193594	B	2015年 1月 7日
				RU	2013100161	A	2014年 7月 20日
				DE	102013200184	A1	2013年 7月 11日
				US	2013284584	A1	2013年 10月 31日
				US	8906205	B2	2014年 12月 9日
				RU	2594159	C2	2016年 8月 10日
CN	103772146	A	2014年 5月 7日	无			
US	4966658	A	1990年 10月 30日	无			