202346245

(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 202346245 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：112108414 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 03 月 08 日

(51)Int. Cl.： *C07C29/80 (2006.01)* *C07C29/149 (2006.01)*
C07C29/17 (2006.01) *C07C31/20 (2006.01)*

(30)優先權：2022/03/09 英國 2203264.3

(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：克萊克斯頓 哈利 亞瑟 CLAXTON, HARRY ARTHUR (GB)；格登 保羅 GORDON, PAUL (GB)；雷德 葛萊蘭 REED, GRAHAM (GB)

(74)代理人：陳長文；張哲倫；李協書

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：3 共 31 頁

(54)名稱

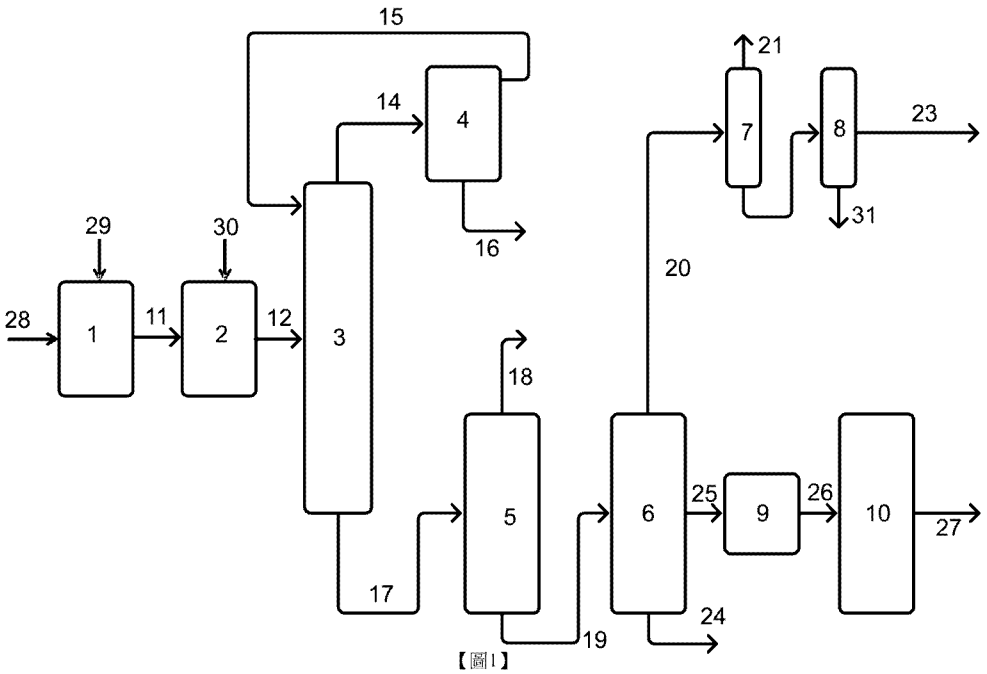
製造精煉 1,4-丁二醇流之方法

(57)摘要

本發明揭示一種製造精煉 1,4-丁二醇流之方法。該方法包含在一或多個混合氣相/液相反應階段中氫解丁二酸二烷酯以形成包含 1,4-丁二醇、γ-丁內酯、四氫呋喃及烷醇的粗 1,4-丁二醇流，且將該粗 1,4-丁二醇流傳送至精煉製程，其中至少一些該 γ-丁內酯、四氫呋喃及烷醇自該 1,4-丁二醇中移除，且自該精煉製程中回收具有比該粗 1,4-丁二醇流更高 1,4-丁二醇濃度的精煉 1,4-丁二醇流。該精煉製程包含精製段，其中包含 1,4-丁二醇及 2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃的中間物流通過催化床以減少該中間物流的 2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量。

A process for producing a refined 1,4-butanediol stream is disclosed. The process comprises hydrogenolysis of dialkyl succinate in one or more mixed vapour/liquid phase reaction stages to form a crude 1,4-butanediol stream comprising 1,4-butanediol, γ-butyrolactone, tetrahydrofuran and alkanol and passing the crude 1,4-butanediol stream to a refining process, wherein at least some of the γ-butyrolactone, tetrahydrofuran and alkanol is removed from the 1,4-butanediol, and recovering from the refining process a refined 1,4-butanediol stream having a higher concentration of 1,4-butanediol than the crude 1,4-butanediol stream. The refining process comprises a polishing section in which an intermediate stream comprising 1,4-butanediol and 2-(4'-hydroxybutoxy)-tetrahydrofuran is passed over a catalytic bed to reduce the 2-(4'-hydroxybutoxy)-tetrahydrofuran content of the intermediate stream.

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

1:第一反應器

2:第二反應器

3:粗製塔

4:四氫呋喃分離單元

5:輕組分塔

6:重組分塔

7:DMS 再循環塔

8:γ-丁內酯重組分塔

9:精製段

10:BDO 產物塔

11:包含丁二酸二烷酯之流

12:粗 1,4-丁二醇流

14:塔頂流

15:再循環

16:經純化之四氫呋喃

17:塔底流

18:塔頂烷醇流

19:另一塔底流

20:粗 γ-丁內酯流

21:DMS 再循環物

23:精煉 γ-丁內酯流

24:重組分塔底流

25:1,4-丁二醇側餾分

26:精製 1,4-丁二醇流

27:精煉 1,4-丁二醇流

28:順丁烯二酸二烷酯進料

29:氫氣

30:氫氣

31:移除的重組分流

【發明摘要】

【中文發明名稱】

製造精煉1,4-丁二醇流之方法

【英文發明名稱】

PROCESS FOR PRODUCING A REFINED 1,4-BUTANEDIOL STREAM

【中文】

本發明揭示一種製造精煉1,4-丁二醇流之方法。該方法包含在一或多個混合氣相/液相反應階段中氫解丁二酸二烷酯以形成包含1,4-丁二醇、γ-丁內酯、四氫呋喃及烷醇的粗1,4-丁二醇流，且將該粗1,4-丁二醇流傳送至精煉製程，其中至少一些該γ-丁內酯、四氫呋喃及烷醇自該1,4-丁二醇中移除，且自該精煉製程中回收具有比該粗1,4-丁二醇流更高1,4-丁二醇濃度的精煉1,4-丁二醇流。該精煉製程包含精製段，其中包含1,4-丁二醇及2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃的中間物流通過催化床以減少該中間物流的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量。

【英文】

A process for producing a refined 1,4-butanediol stream is disclosed. The process comprises hydrogenolysis of dialkyl succinate in one or more mixed vapour/liquid phase reaction stages to form a crude 1,4-butanediol stream comprising 1,4-butanediol, γ-butyrolactone, tetrahydrofuran and alkanol and passing the crude 1,4-butanediol stream to a refining process, wherein at least some of the γ-butyrolactone, tetrahydrofuran and alkanol is removed from the 1,4-butanediol, and recovering from the refining

process a refined 1,4-butanediol stream having a higher concentration of 1,4-butanediol than the crude 1,4-butanediol stream. The refining process comprises a polishing section in which an intermediate stream comprising 1,4-butanediol and 2-(4'-hydroxybutoxy)-tetrahydrofuran is passed over a catalytic bed to reduce the 2-(4'-hydroxybutoxy)-tetrahydrofuran content of the intermediate stream.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1: 第一反應器

2: 第二反應器

3: 粗製塔

4: 四氫呋喃分離單元

5: 輕組分塔

6: 重組分塔

7: DMS再循環塔

8: γ-丁內酯重組分塔

9: 精製段

10: BDO產物塔

11: 包含丁二酸二烷酯之流

12: 粗1,4-丁二醇流

14: 塔頂流

15: 再循環

16: 經純化之四氫呋喃

17: 塔底流

18: 塔頂烷醇流

19: 另一塔底流

20: 粗γ-丁內酯流

21: DMS再循環物

23: 精煉γ-丁內酯流

24: 重組分塔底流

25: 1,4-丁二醇側餾分

26: 精製1,4-丁二醇流

27: 精煉1,4-丁二醇流

28: 順丁烯二酸二烷酯進料

29: 氫氣

30: 氫氣

31: 移除的重組分流

【發明說明書】

【中文發明名稱】

製造精煉1,4-丁二醇流之方法

【英文發明名稱】

PROCESS FOR PRODUCING A REFINED 1,4-BUTANEDIOL STREAM

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種製造精煉1,4-丁二醇流之方法。特定言之，但非排他地，本發明係關於一種在一或多個混合氣相/液相反應階段中氫解丁二酸二烷酯之後製造精煉1,4-丁二醇流之方法。

【先前技術】

【0002】 丁烷-1,4-二醇用作塑膠生產中的單體，諸如聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)及聚己二酸對苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)。其亦用作製造γ-丁內酯及重要溶劑四氫呋喃之中間物。

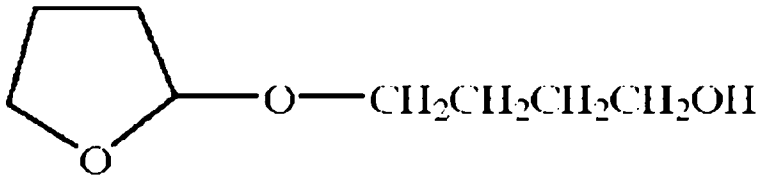
【0003】 一種製造丁烷-1,4-二醇的途徑涉及藉由瑞普反應(Reppe reaction)使乙炔與甲醛反應以產生丁炔-1,4-二醇，隨後將其氫化以產生丁烷-1,4-二醇。

【0004】 另一種製造丁烷-1,4-二醇的方法使用順丁烯二酸酐作為起始材料。此順丁烯二酸酐用烷醇(通常為C_1至C_4烷醇，諸如甲醇或乙醇)酯化，產生相對應的順丁烯二酸二烷酯，隨後將該順丁烯二酸二烷酯氫化成丁二酸二烷酯且氫解以得到丁烷-1,4-二醇及烷醇，可將該烷醇再循環以產生更多順丁烯二酸二烷酯。在例如US4795824及WO90/08127中描述了由順丁烯二酸酐製造順丁烯二酸二烷酯的方法及設備。在US4584419、

US4751334及WO88/00937中進一步論述了氣相氫化順丁烯二酸二烷酯以產生丁烷-1,4-二醇。

【0005】 在氫解諸如丁二酸二甲酯或丁二酸二乙酯的丁二酸二烷酯中，亦可產生大量有價值的副產物γ-丁內酯及四氫呋喃。由於此等副產物有現成的市場，其與丁烷-1,4-二醇共同製造並非不利的。此外，氫解產物混合物通常含有少量相對應的丁二酸二烷酯、正丁醇、相對應的烷氧基丁二酸二烷酯(例如乙氧基丁二酸二乙酯)及水。

【0006】 另一種少量副產物經鑑定為環狀縮醛，亦即具有下式之2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃：



【0007】 環狀縮醛副產物，亦即2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃為棘手的，因為其沸點非常接近丁烷-1,4-二醇之沸點，且因為其與丁烷-1,4-二醇形成共沸物。因此，即使並非不可能，亦難以使用習知的蒸餾技術製造基本上不含環狀縮醛的丁烷-1,4-二醇產物。因此，在先前技術中藉由此氫解途徑製造的丁烷-1,4-二醇據說通常含有約0.15重量%至約0.20重量%的環狀縮醛，其中其他雜質總計不超過約0.02重量%。在丁烷-1,4-二醇中存在即使微量的環狀縮醛2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃亦係不利的，因為其為成色物質，從而引起在丁烷-1,4-二醇中形成顏色。

【0008】 WO9736846A1、WO2006037957A1及WO2013034881A1描述了用於純化丁烷-1,4-二醇的方法。

【0009】 WO9736846A1表明環狀縮醛2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃可藉由丁烷-1,4-二醇與4-羥基丁醛反應形成，4-羥基丁醛為氫解反應序列中

的潛在中間物，或者可藉由丁烷-1,4-二醇自身脫氫形成。WO9736846A1則描述了純化含有少量環狀縮醛2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃的基本上無水的丁烷-1,4-二醇進料的方法，該方法包含在氫化催化劑存在下在氫化區中氫化丁烷-1,4-二醇進料，且自氫化區回收2-(4'-羥丁氧基)四氫呋喃含量降低的丁烷-1,4-二醇產物，其特徵在於氫化在以丁烷-1,4-二醇進料之重量計約0.5重量%至約5重量%的水存在下進行。在該方法中，加水量可以對應於約20:1至約500:1的水:2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃莫耳比。

【0010】 WO2006037957A1表明環狀縮醛2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃可藉由1,4-丁二醇與2-羥基四氫呋喃之反應而形成，2-羥基四氫呋喃為氫解反應序列中的潛在中間物，及/或其可藉由1,4-丁二醇脫氫為羥基丁醛以及將其環化為更穩定的2-羥基四氫呋喃而形成。WO2006037957A1則描述了用於純化包含1,4-丁二醇及少量2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃及/或其前驅物的粗液體進料流的方法，其中該方法包含使粗進料在氫氣存在下在反應區中在氫化條件下通過液相中的異質液體耐受性銅催化劑，且回收與粗液體進料流相比具有更低量的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃的經純化的1,4-丁二醇流。

【0011】 WO2013034881A1確定了在先前方法中形成4-羥丁基(4-羥基丁酸酯)的問題。4-羥丁基(4-羥基丁酸酯)之形成為平衡反應，其中4-羥丁基(4-羥基丁酸酯)可在某些條件下逆轉為1,4-丁二醇及γ-丁內酯。WO2013034881A1確定了在先前技術之蒸餾配置中，此等重組分在習知或分壁塔之底部分餾，且在塔再沸器及聚水坑之高溫及高滯留時間區域中，諸如4-羥丁基(4-羥基丁酸酯)的組分反應重新形成包括γ-丁內酯的較輕組分。其導致習知蒸餾配置出現問題，亦即諸如γ-丁內酯的輕組分係在

例如聚水坑中反應之結果，不能自具有習知側取口配置之系統之塔頂移除。此係因為由塔聚水坑中之重組分反應產生的輕組分沿塔向上行進，且側取產物經輕組分污染，且從而限制可在側取口處移出的產物的純度。WO2013034881A1亦確定在酯的氫化中，諸如在US4584419、US4751334及WO88/00937中所描述之彼等，3-(4-羥丁氧基)-四氫呋喃作為雜質形成，且應理解此不同於上文所述之2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃。WO2013034881揭示了在聚水坑中形成的另外的γ-丁內酯的存在將使得更難以在最終的1,4-丁二醇蒸餾塔中移除3-(4-羥丁氧基)-四氫呋喃，且因此進一步限制藉由習知分離方法獲得的1,4-丁二醇的純度。WO2013034881A1則揭示了純化包含1,4-丁二醇之流的方法，其包含以下步驟：

(a)將包含1,4-丁二醇以及γ-丁內酯、2-(4-羥丁氧基)-四氫呋喃、4-羥丁基(4-羥基丁酸酯)及3-(4-羥丁氧基)-四氫呋喃中之一或多種的粗產物流供應至第一蒸餾塔；

(b)移出包含1,4-丁二醇及輕組分的側餾分，該等輕組分包括至少一些藉由第一蒸餾塔中之反應產生之輕組分；

(c) 將流傳送至氫化區；

(d) 使來自步驟(c)之流在氫化催化劑存在下在氫化區中氫化，且自氫化區回收1,4-丁二醇產物流，該1,4-丁二醇產物流具有含量減少的2-(4-羥丁氧基)-四氫呋喃且此外視情況包括藉由γ-丁內酯之反應形成的(4-羥丁基)-4-羥基丁酸酯；

(e)將來自步驟(d)中之1,4-丁二醇產物流傳送至第二蒸餾塔，該第二蒸餾塔經操作使得(4-羥丁基)-4-羥基丁酸酯作為塔底流移出且使1,4-丁二

醇流作為塔頂流移出；及

(f)將(e)中移出的塔頂流傳送至第三蒸餾塔且回收經純化之1,4-丁二醇流。

【0012】 諸如WO2006037957A1之先前技術揭示可使用峰值縮醛測試(Peak Acetal Test)量測至少一種C_4化合物中之2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃及其前驅物之量。所揭示之峰值縮醛測試涉及在120℃下自1,4-丁二醇粗氫化產物中移出輕組分，且隨後在160℃下進一步加熱三小時。使用isomantle加熱器、圓底燒瓶、冷凝器及收集罐進行的加熱係在大氣壓下在氮氣層下進行的。該步驟允許縮醛之前驅物反應且因此在先前技術中揭示為在藉由標準蒸餾系統對粗氫化產物進行純化時，報導產物1,4-丁二醇流中可能的最大縮醛含量。隨後藉由氣相層析法分析殘餘物。

【0013】 WO9736846A1表明藉由US4584419、US4751334或WO88/00937之氫解途徑製造的丁烷-1,4-二醇通常含有約0.15重量%至約0.20重量%之環狀縮醛。

【0014】 WO2006037957A1含有相同揭示內容，但揭示了對粗氫化流進行之峰值縮醛測試為0.429重量%及更高，且在根據該發明處理流之後減少至約0.2重量%。

【0015】 WO2013034881A1未提及2-(4'-羥丁氧基)四氫呋喃含量。

【0016】 Conser SpA名下之WO2013076747A1揭示藉由順丁烯二酸二烷酯之催化氫化製造1,4-丁二醇及四氫呋喃的方法。該方法主要由以下步驟組成：

a)在第一反應階段中在合適的催化劑上氫化順丁烯二酸二烷酯流以產生丁二酸二烷酯；

b)在第二反應階段中藉由使用不同的合適的催化劑進一步氫化丁二酸二烷酯以主要產生1,4-丁二醇，以及作為副產物的γ-丁內酯及四氫呋喃。

【0017】 在兩個反應階段中，如氫氣/有機進料比、壓力及溫度之條件係為了維持反應器處於混合液相/氣相中。

【0018】 WO2013076747A1亦揭示，在一定程度上出人意料地比預期更有利，在混合相中及在兩個步驟中使用上述WO2013076747A1反應產生的測試顯示出，副產物環狀縮醛，亦即2-(羥丁氧基)-四氫呋喃的形成與其他類似的氣相中方法相比顯著減少，WO2013076747A1指出該副產物由於其沸點非常接近BDO之沸點，因此代表尤其不需要的雜質。應注意，WO2013076747A1所提及的2-(羥丁氧基)-四氫呋喃與其他先前技術及本文之其餘部分中提及的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃係相同的環狀縮醛。WO2013076747A1指出副產物環狀縮醛形成的此種減少代表WO2013076747A1發明之進一步且不可忽略的優點，與US2007/0260073(對應於WO2006037957A1)形成對比。WO2013076747A1指出，US2007/0260073教示縮醛的減少可藉由在液相中與氫氣流接觸且在與WO2013076747A1發明中描述的相同類型之催化劑存在下來達成，丁二醇通常在氣相中在另一氫解反應器中產生。WO2013076747A1指出，就縮醛污染而言，WO2013076747A1發明僅僅藉由在混合液-氣相中操作氫解反應就能達到更好的結果，而不需要在液相中進行額外的純化步驟。換言之，WO2013076747A1指出，WO2013076747A1中所揭示之混合液-氣相氫解意謂不需要如US2007/0230073中之精製氫化，此係因為在混合液-氣相氫解中形成的副產物環狀縮醛減少。

【0019】 然而，本申請人已出人意料地發現，即使在藉由丁二酸二烷酯之氫解所產生之粗1,4-丁二醇流中，環狀縮醛2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃之含量較低，在精煉以移出鏈烷醇及諸如γ-丁內酯及四氫呋喃的有價值的副產物之後，在經純化之1,4-丁二醇中仍可能存在不可接受的較高含量。

【0020】 本發明之較佳實施例試圖克服先前技術之以上缺點中之一或多者。特定言之，本發明之較佳實施例尋求提供經改良的用於製造具有低含量環狀縮醛2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃的精煉1,4-丁二醇的方法。

【發明內容】

【0021】 根據本發明之第一態樣，提供一種製造精煉1,4-丁二醇流之方法，該方法包含在一或多個混合氣相/液相反應階段中氫解丁二酸二烷酯以形成包含1,4-丁二醇、γ-丁內酯、四氫呋喃及烷醇的粗1,4-丁二醇流，且將該粗1,4-丁二醇流傳送至精煉製程，其中至少一些γ-丁內酯、四氫呋喃及烷醇自1,4-丁二醇中移除，且自精煉製程中回收具有比粗1,4-丁二醇流更高1,4-丁二醇濃度的精煉1,4-丁二醇流，其中精煉製程包含精製段，在該精製段中包含1,4-丁二醇及2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃的中間物流通過催化床以減少中間物流的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量。

【0022】 本發明可能有利的特定方法為涉及混合相氫解的方法，例如如WO2013076747A1中所揭示的混合相氫解。先前技術中已確證該等混合相氫解方法係有益的，因為氫解產物中之2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量低。然而，本申請人已發現在1,4-丁二醇之精煉過程中可能進一步產生2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃，因此本發明之方法為混合相氫解方法的有價值的補充。

【0023】 丁二酸二烷酯可藉由氫化順丁烯二酸二烷酯產生。較佳的是，在氫解之上游的一或多個獨立的反應階段中將順丁烯二酸二烷酯氫化為丁二酸二烷酯。較佳的是，用不同的催化劑將順丁烯二酸二烷酯氫化為丁二酸二烷酯且將丁二酸二烷酯氫解以產生粗1,4-丁二醇流。較佳的是，反應階段為混合氣相/液相反應階段。亦即，反應階段中之條件係為了維持混合液相/氣相。其可例如藉由控制一或多個條件，諸如氫氣與有機進料之進料比、壓力及溫度來達成。然而，在一些實施例中，可在與氫解丁二酸二烷酯相同的一或多個反應階段中將順丁烯二酸二烷酯氫化為丁二酸二烷酯。在該等實施例中，可將順丁烯二酸二烷酯進料至一或多個反應階段，在該一或多個反應階段中順丁烯二酸二烷酯經歷氫化產生丁二酸二烷酯，隨後丁二酸二烷酯在相同的反應區中經歷氫解以形成1,4-丁二醇，其通常與副產物γ-丁內酯及四氫呋喃一起形成。因此，可將丁二酸二烷酯視為反應階段中之中間物。較佳的是，反應階段為混合氣相/液相反應階段。亦即，反應階段中之條件係為了維持混合液相/氣相。其可例如藉由控制一或多個條件，諸如氫氣與有機進料之進料比、壓力及溫度來達成。

【0024】 舉例而言，混合相氫化及氫解順丁烯二酸二烷酯產生1,4-丁二醇可包含第一反應階段及第二反應階段，在第一反應階段中順丁烯二酸二烷酯在催化劑上氫化以產生丁二酸二烷酯，在第二反應階段中丁二酸二烷酯被進一步氫化成1,4-丁二醇，通常連同副產物γ-丁內酯及四氫呋喃。較佳的是，第二反應階段在與第一反應階段不同的催化劑上進行，但在一些實施例中，催化劑可為相同的。舉例而言，在第一反應階段中之催化劑可包含鈀，例如支撐於包含碳或氧化鋁之支撐物上。舉例而言，在第二反應階段中之催化劑可包含銅，諸如銅-鉻鐵礦催化劑或銅-鋅氧化物催

化劑。在各反應階段中，條件係為了維持混合液相/氣相。其可藉由控制一或多個條件，諸如氫氣與有機進料之進料比、壓力及溫度來達成。較佳的是，第一反應階段在第一反應器中進行，而第二反應階段在第二反應器中進行，但在一些實施例中，兩個階段可在單個反應器中進行，例如，具有兩個或更多個區之反應器。

【0025】 通常將氫源(通常為氫氣)添加至發生氫解之反應階段中。

【0026】 較佳的是，精製段中之催化床包含有包含活性金屬之催化劑。活性金屬可包含鉑族金屬。活性金屬可包含鎳或銅。較佳的是，活性金屬包含鎳、銅、鈀、鉑、銠及釕中之至少一者。較佳的是，催化劑包含支撐物。較佳的是，支撐物包含氧化鋁、二氧化矽、氧化鋯、鋅、鉻、碳或其混合物，諸如二氧化矽/氧化鋁或氧化鋯/氧化鋁。在一些情況下，可將二氧化矽添加至支撐物中，其可改良支撐物之水熱穩定性。

【0027】 較佳的是，中間物流與氫氣在催化床上接觸。氫氣可例如作為氫氣流引入。

【0028】 較佳的是，催化床中之氫壓為20巴錶壓至60巴錶壓，更佳30巴錶壓至50巴錶壓，最佳約40巴錶壓。較佳的是，催化床中之溫度為40℃至160℃，更佳80℃至120℃。較佳的是，中間物流進一步包含水或烷醇，最佳水，且中間物流與氫氣在催化床上接觸。較佳的是，水或烷醇之量為中間物流之0重量%至30重量%，更佳1重量%至30重量%，又更佳5重量%至30重量%，甚至更佳5重量%至20重量%且最佳10重量%至20重量%。

【0029】 因此，有利的是，2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃經歷水解然後氫化。水為最佳的，因為2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃隨後有利地經歷水

解，隨後氫化，從而每莫耳2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃回收2莫耳1,4-丁二醇。水隨後可藉由蒸餾移除且再循環。

【0030】 較佳的是，精製段包含滴流床；亦即，催化床為滴流床，且更佳地為包含多個催化床之反應器，在各催化床之間有流量分配器。

【0031】 較佳的是，中間物流包含酸。可將酸直接添加至中間物流中。然而，較佳藉由將成酸物種添加至中間物流中，或最佳藉由不或不完全自中間物流中移除成酸物種來添加酸。成酸物種較佳為γ-丁內酯。舉例而言，雖然精煉製程可將粗1,4-丁二醇流中之γ-丁內酯分離為γ-丁內酯產物，但一部分γ-丁內酯可能仍未分離出來且包含在中間物流中。酸可有利地促進縮醛，亦即2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃水解為半縮醛，接著半縮醛可比縮醛本身更快地經歷氫化。因此，酸之存在可去除作為限速步驟的水解且提高總反應速率。由γ-丁內酯形成酸可為有利的，因為不需要單獨的酸流來將酸添加至該製程中。

【0032】 較佳的是，精製段位於精煉製程之下游端。依此方式，精製段較佳移除在氫解中形成的或由氫解中形成的前驅物形成的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃，以及在精煉製程中以其他方式形成的任何2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃。2-(4'-羥丁氧基)四氫呋喃的形成可能例如歸因於空氣進入精煉製程，尤其進入精煉製程中之真空塔，或藉由可在來自丁二酸二烷酯氫解之細粉存在下催化的1,4-丁二醇之脫氫而形成。

【0033】 較佳的是，精煉製程包含至少一個真空蒸餾塔且精製段位於該至少一個真空蒸餾塔之下游。

【0034】 在一實施例中，精製段可為精煉製程中之最後一個單元。此類實施例可能係有利的，其中精製段被改裝為不包括精製段之現有精煉

製程。

【0035】 在一個實施例中，可將粗1,4-丁二醇流傳送至粗製塔，該粗製塔較佳經操作使得四氫呋喃在塔頂流中取出且γ-丁內酯及1,4-丁二醇在塔底流中取出。較佳將塔頂流傳送至一或多個THF塔，自其中回收經純化之四氫呋喃，較佳地將四氫呋喃及烷醇再循環至粗製塔。較佳將塔底流傳送至輕組分塔，其中較佳在塔頂流中移出烷醇，以及較佳在另一塔底流中取出γ-丁內酯及1,4-丁二醇，該另一塔底流被傳送至重組分塔。在重組分塔中，較佳自塔頂獲取γ-丁內酯及丁二酸二甲酯，1,4-丁二醇較佳作為1,4-丁二醇側餾分取出，且重組分較佳作為重組分塔底流取出。輕組分塔及重組分塔中之一或兩者較佳為真空蒸餾塔。γ-丁內酯較佳經由DMS再循環塔及γ-丁內酯重組分塔純化，該DMS再循環塔將用於再循環的丁二酸二甲酯與γ-丁內酯分離，在該γ-丁內酯重組分塔中較佳移出剩餘的重組分以形成精煉γ-丁內酯流，其通常作為側餾分自γ-丁內酯重組分塔獲取。較佳將1,4-丁二醇側餾分傳送至精製段以移除2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃。較佳將自精製段回收之精煉1,4-丁二醇流傳送至BDO產物塔，自該BDO產物塔中獲取精煉1,4-丁二醇，較佳地作為側餾分獲取。在一些實施例中，可將側餾分傳送至側流汽提塔以產生精煉1,4-丁二醇。

【0036】 較佳的是，精製段包含向中間物流中添加水，或在一些實施例中烷醇，隨後將該中間物流與包含氫氣之流一起傳送至精製反應器。自精製反應器中取出精製反應器流出物流，其與中間物流相比具有減少的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量。水較佳自精製反應器流出物流中移除，較佳在水汽提塔中移除，且較佳經再循環。在移除水之後，所獲得的精製1,4-丁二醇流與中間物流相比具有更低的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量。

【0037】 在精製段之一實施例中，較佳將中間物流進料至進料鼓中，在該進料鼓中該中間物流與水混合。中間物流較佳自進料鼓進料至精製反應器中，該精製反應器較佳包含滴流催化床，且更佳包含多個催化床，各催化床之間有流量分配器。亦較佳將包含氫源，較佳氫氣之流進料至精製反應器中。中間物流及包含氫氣之流較佳均在精製反應器之頂部處或附近進料。舉例而言，可將該二流進料至精製反應器之頂部空間或精製反應器中之最上層催化劑床的上方。自精製反應器中取出具有含量減少的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃的精製反應器流出物流。精製反應器流出物流較佳在反應器底部處或附近取出，例如自精製反應器中最下層催化劑床的下方取出。較佳將精製反應器流出物流傳送至液氣分離器(knock-out drum)，較佳在通過過濾器之後傳送。液體流較佳自液氣分離器進料至水汽提塔，自該水汽提塔中取出精製1,4-丁二醇流，較佳自水汽提塔之底部取出。來自水汽提塔之塔頂流較佳包含水，較佳將該水冷凝且再循環至進料鼓。

【0038】 進料至精製段的中間物流中之2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃濃度可為來自氫解丁二酸二烷酯的粗1,4-丁二醇流中的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃濃度的至少1.5倍，較佳至少兩倍。因此，雖然粗1,4-丁二醇流中之縮醛含量可能看起來可接受，但在精煉製程中產生的另外的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃可提高縮醛含量，使得在沒有本發明之精製段的情況下，精煉1,4-丁二醇流將具有過高的縮醛含量。因此，本發明可在預期不需要在氫解丁二酸二烷酯之下遊移除縮醛的方法中提供顯著優點。

【0039】 較佳的是，精煉1,4-丁二醇流包含少於0.15重量%，更佳少於0.1重量%，更佳少於0.8重量%，更佳少於0.6重量%及更佳少於0.4重

量%的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃。

【0040】 丁二酸二烷酯較佳包含C_1-C_6烷基，且更佳C_1-C_4烷基。尤其較佳的係丁二酸二甲酯及丁二酸二乙酯，且更佳係丁二酸二甲酯。順丁烯二酸二烷酯較佳包含C_1-C_6烷基，且更佳C_1-C_4烷基。尤其較佳的係順丁烯二酸二甲酯及順丁烯二酸二乙酯，且更佳係順丁烯二酸二甲酯。

【0041】 雖然本發明可能特別有利於混合相氫解方法，先前技術認為該等方法不需要精製段，但本發明可同樣適用於似乎在粗1,4-丁二醇流中產生低含量的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃的其他氫解方法。本發明人已經意識到，2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃的產生不僅僅係作為氫解之副產物，或者作為氫解之副產物形成的前驅物的結果，而是亦由在精煉製程中發生的額外反應形成的。因此，即使離開氫解的粗1,4-丁二醇流中之2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量似乎已經係可接受的低含量，但根據本發明之精製段仍然有利於處理在精煉製程中形成的新2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃。因此，根據本發明之第二態樣，提供製造精煉1,4-丁二醇流之方法，該方法包含氫解丁二酸二烷酯以形成包含1,4-丁二醇、γ-丁內酯、四氫呋喃、烷醇及少於0.15重量%之2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃的粗1,4-丁二醇流，且將粗1,4-丁二醇流傳送至精煉製程，其中至少一些γ-丁內酯、四氫呋喃及烷醇自1,4-丁二醇中移除，且自精煉製程中回收具有比粗1,4-丁二醇流更高1,4-丁二醇濃度的精煉1,4-丁二醇流，其中精煉製程包含精製段，在該精製段中包含1,4-丁二醇及2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃的中間物流通過催化床以減少中間物流的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量。

【0042】 較佳的是，粗1,4-丁二醇流包含少於0.1重量%且更佳少於0.75重量%之2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃。粗1,4-丁二醇流可包含少於0.7重

量%、或少於0.6重量%、或少於0.5重量%、或少於0.4重量%、或少於0.3重量%、或少於0.2重量%之2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃。此類低含量表面上表明，最終產物中之2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量不存在問題，但本發明人已經意識到，新的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃可在精煉製程中形成，且因此根據本發明之包含精製段的精煉製程可仍為有利的。

【0043】 中間物流中的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃濃度可為氫解丁二酸二烷酯所產生的粗1,4-丁二醇流中的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃濃度的至少1.5倍，較佳至少兩倍。舉例而言，中間物流可包含至少0.2重量%，更佳至少0.25重量%，且又更佳至少0.3重量%之2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃。

【0044】 較佳的是，中間物流與氫氣在催化床上接觸。氫氣可例如作為氫氣流引入。

【0045】 較佳的是，催化床中之氫壓為20巴錶壓至60巴錶壓，更佳30巴錶壓至50巴錶壓，最佳約40巴錶壓。較佳的是，催化床中之溫度為40℃至160℃，更佳80℃至120℃。

【0046】 較佳的是，中間物流進一步包含水或烷醇，最佳水，且中間物流與氫氣在催化床上接觸。較佳的是，水或烷醇之量為中間物流之0重量%至30重量%，更佳1重量%至30重量%，又更佳5重量%至30重量%，甚至更佳5重量%至20重量%且最佳10重量%至20重量%。

【0047】 較佳的是，中間物流包含酸。可將酸直接添加至中間物流中。然而，較佳藉由將成酸物種添加至中間物流中，或最佳藉由不或不完全自中間物流中移除成酸物種來添加酸。成酸物種較佳為γ-丁內酯。舉例而言，雖然精煉製程可將粗1,4-丁二醇流中之γ-丁內酯分離為γ-丁內酯產

物，但一部分γ-丁內酯可能仍未分離出來且包含在中間物流中。

【0048】 較佳的是，精製段位於精煉製程之下游端。依此方式，精製段較佳移除在氫解中形成的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃，以及在精煉製程中形成的任何2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃。2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃可在精煉製程中由氫解中形成的前驅物形成，但另外的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃亦可在精煉製程中形成，例如歸因於空氣進入精煉製程，尤其進入精煉製程中之真空塔，或藉由可在來自丁二酸二烷酯氫解之細粉存在下催化的1,4-丁二醇之脫氫而形成。宜在精製段中移除至少一些此類另外的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃。

【0049】 較佳的是，精煉製程包含至少一個真空蒸餾塔且精製段位於該至少一個真空蒸餾塔之下游。

【0050】 使用上述峰值縮醛測試量測2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃之量。峰值縮醛測試涉及在120℃下自欲量測之流中移出輕組分，且隨後在160℃下進一步加熱三小時。可使用isomantle加熱器、圓底燒瓶、冷凝器及收集罐進行的加熱係在大氣壓下在氮氣層下進行的。隨後藉由氣相層析法分析殘餘物以測定2-(4'-羥丁氧基)四氫呋喃含量。該步驟允許2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃之前驅物在流中反應。在工業應用的1,4-丁二醇設備中，在回收精煉1,4-丁二醇流時，前驅物將反應以形成2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃，且因此峰值縮醛測試量測最終1,4-丁二醇產物中之預期的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃之量，該量歸因於2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃或已存在於正在量測之流中之前驅物。在先前技術中，有時建議該測試因此在粗氫解產物藉由標準蒸餾系統經受純化時，代表最終產物1,4-丁二醇流中可能的最大2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量。然而，如上文所闡述，本發明人

已經意識到，新的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃在精煉製程中形成，例如歸因於空氣進入或催化劑細粉，且除非採用本發明，否則即使當峰值縮醛測試報導粗1,4-丁二醇流中之2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量似乎為可接受時，最終產物亦可含有不可接受的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量。

【0051】 本發明之第二態樣之方法可另外地或可替代地包括上述任何特徵，例如與本發明之第一態樣相關的特徵。

【0052】 應理解，關於本發明之一個態樣描述的特徵可同樣適用於本發明之另一態樣。舉例而言，關於本發明之第一態樣描述的特徵可同樣適用於本發明之第二態樣，且反之亦然。一些特徵可能不適用於本發明之特定態樣，且可能被排除在本發明之特定態樣之外。

【圖式簡單說明】

【0053】 現將參看附圖藉由實例且不在任何限制性意義上描述本發明之實施例，在附圖中：

圖1為包括本發明之一實施例的方法的說明圖；

圖2為適用於圖1方法中的精製段的圖解；及

圖3為實驗1、2、3的圖。

【實施方式】

【0054】 在圖1中，將順丁烯二酸二烷酯進料28供應至第一反應器1中，亦將氫氣29供應至其中。在第一反應器1中至少一些順丁烯二酸二烷酯氫化成丁二酸二烷酯。將包含丁二酸二烷酯之流11自第一反應器1取出且將其進料至第二反應器2，亦向第二反應器中進一步供應氫氣30。在第二反應器2中，至少一些丁二酸二烷酯藉由氫解轉化為1,4-丁二醇。在此實施例中，反應器1及2均在混合氣相/液相中操作，但是在其他實施例

中，其可在氣相或液相中操作。在其他實施例中，可能只有一個反應器。在該等實施例中，一個反應器的進料可包含產生自例如丁二酸之丁二酸二烷酯，或者其可包含產生自例如順丁烯二酸酐之順丁烯二酸二烷酯。若其包含順丁烯二酸二烷酯，則一個反應器中的反應將包括順丁烯二酸二烷酯氫化為丁二酸二烷酯及隨後丁二酸二烷酯氫解為1,4-丁二醇。在其他實施例中，可將氫氣僅進料至氫第一反應器1中，或進料至第二反應器2中之氫氣可以至少部分係自第一反應器1中回收之氫氣。自第二反應器2中回收包含1,4-丁二醇、γ-丁內酯、四氫呋喃及烷醇之粗1,4-丁二醇流12且將其傳送至精煉製程。將粗1,4-丁二醇流12進料至粗製塔3中，該粗製塔經操作使得四氫呋喃在塔頂流14中取出且γ-丁內酯及1,4-丁二醇在塔底流17中取出。將塔頂流14傳送至通常包含一或多個塔的四氫呋喃分離單元4，自其中回收經純化之四氫呋喃16，且將四氫呋喃及烷醇再循環15至粗製塔3。將塔底流17傳送至輕組分塔5，在輕組分塔中，在塔頂烷醇流18中移出烷醇，且γ-丁內酯及1,4-丁二醇在另一塔底流19中取出，該另一塔底流被傳送至重組分塔6。在重組分塔6中，γ-丁內酯及丁二酸二甲酯在粗γ-丁內酯流20中自塔頂取出，且1,4-丁二醇作為1,4-丁二醇側餾分25取出，且重組分作為重組分塔底流24取出。在此實施例中，輕組分塔5及重組分塔6為真空蒸餾塔。粗γ-丁內酯流20中之γ-丁內酯經由DMS再循環塔7及γ-丁內酯重組分塔8純化，該DMS再循環塔將丁二酸二甲酯分離至DMS再循環物21中，在該γ-丁內酯重組分塔中，剩餘的重組分作為移除的重組分流31移除。精煉γ-丁內酯流23作為側餾分自γ-丁內酯重組分塔8中取出。將1,4-丁二醇側餾分25作為進料流傳送至精製段9，在精製段中，包含1,4-丁二醇及2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃的中間物流通過催化床以移除2-(4'-羥丁氧

基)-四氫呋喃。在下文及圖2中描述了合適的精製段9的例示性實施例。將自精製段9回收之精製1,4-丁二醇流26傳送至BDO產物塔10，精煉1,4-丁二醇流27作為側餾分自該塔中取出。在一些實施例中，可將側餾分傳送至側流汽提塔以產生精煉1,4-丁二醇。可替代地，在一些實施例中，在BDO產物塔10之前可存在1,4-丁二醇前置塔。與粗1,4-丁二醇流12相比，精煉1,4-丁二醇流27具有較高1,4-丁二醇濃度。與粗1,4-丁二醇流12相比，1,4-丁二醇側餾分25具有較高2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量，此係因為2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃在粗製塔3、輕組分塔5及重組分塔6中之一或多者中形成。精製段9有利地將2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量減少至可接受含量，使得精煉1,4-丁二醇流27具有與1,4-丁二醇側餾分25相比較低的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃濃度，且滿足1,4-丁二醇的所需下游用途的規格。在圖1之實施例中，精製段9在BDO產物塔10之前。然而，精製段9可在精煉製程中之其他地方且可在例如BDO產物塔10之下游。此配置在將精製段9改裝至設備中時可尤其有利。

【0055】 在圖2中示出了適合用於上文關於圖1所描述之方法中的精製段9的實施例。應瞭解，精製段9的其他配置亦為可能的。在圖2中，將包含1,4-丁二醇及2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃的1,4-丁二醇側餾分25作為進料流進料至精製段9。在精製段9中，將1,4-丁二醇側餾分25進料至進料鼓40中，在該進料鼓中其與水流45混合。將來自進料鼓40之中間物流46進料至精製反應器41中，該精製反應器包含多個催化床，各催化床之間有流量分配器。亦將包含氫氣之氫氣進料流53進料至精製反應器41中。來自進料鼓40之中間物流46及氫氣進料流53均在精製反應器41之頂部附近在精製反應器41中之最上層催化劑床的上方進料。具有含量減少的2-(4'-羥

丁氧基)-四氫呋喃的精製反應器流出物流47在精製反應器41之底部附近在精製反應器41中之最下層催化劑床的下方取出。使精製反應器流出物流42通過過濾器42以形成經過濾之精製反應器流出物流48，將其傳送至液氣分離器43。將液體流49自液氣分離器43進料至水汽提塔44，將精製1,4-丁二醇流26自該水汽提塔之底部取出。與1,4-丁二醇側餾分25相比，精製1,4-丁二醇流26具有較低的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量。將來自水汽提塔44中之塔頂水流50冷凝且再循環52至進料鼓40，且將吹掃物51再循環至精煉製程的上游點。

【0056】

實驗

實驗1

向500 ml反應容器中裝入400 g粗氫化產物。將反應容器在氮氣惰性氛圍下加熱至120℃，且藉由蒸餾移除輕組分。然後將該單元修改為在回流模式下操作，以確保不會發生進一步損失，且將溫度升高至160℃，此時隨時間採集樣本且藉由GC分析縮醛含量。

【0057】 發現此系統的最大2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量為1800 ppm。此實驗之圖形概況見於圖3。

【0058】

實驗2

重複實驗1，不同之處在於使用空氣代替氮氣。結果表明，在測試之最初45分鐘內，形成2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃的速率與使用氮氣時的速率一致。然而，如第一個實驗所示，當最初的縮醛前驅物被消耗掉時，隨著測試進行，空氣的存在導致縮醛的顯著增加。與實驗1對比的此實驗之

概況可見於圖3。

【0059】

實驗3

重複實驗1，不同之處在於向反應器中添加約10重量%的粉末狀氫化催化劑。對樣品隨時間的分析表明，高含量的催化劑細粉促進形成2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃。與實驗1對比的此實驗之概況可見於圖3。

【0060】 實驗證明2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量可在1,4-丁二醇產物之精煉期間增加的兩種機制。因此，即使似乎具有可接受的低含量的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃(包括當在峰值縮醛測試中量測時)的粗1,4-丁二醇流亦可出人意料地導致精煉1,4-丁二醇流中過量的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃。本發明藉由將精製段包括進來以減輕此問題，在該精製段中，包含1,4-丁二醇及2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃的中間物流通過催化床以減少2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量。當粗1,4-丁二醇流似乎具有可接受的低含量的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃時，包括此精製段係反直覺的，尤其係因為添加額外的、顯然不必要的設備可能增加資本及操作成本。然而，本申請人已瞭解到，如實驗1至3所證明，2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量可在精煉過程中增加，且因此包括本發明之精製段可為有利的。舉例而言，當與確保非吾人所樂見的空氣或細粉零流入精煉製程所需的措施成本相比時，精製段的成本可為有利的。

【0061】 熟習此項技術者將瞭解，已僅藉助於實例且不在任何限制性意義上描述以上實施例，且在不背離如由所附申請專利範圍定義之本發明之範疇的情況下，各種變更及修改係可能的。

【符號說明】

【0062】

1: 第一反應器

2: 第二反應器

3: 粗製塔

4: 四氫呋喃分離單元

5: 輕組分塔

6: 重組分塔

7: DMS再循環塔

8: γ-丁內酯重組分塔

9: 精製段

10: BDO產物塔

11: 包含丁二酸二烷酯之流

12: 粗1,4-丁二醇流

14: 塔頂流

15: 再循環

16: 經純化之四氫呋喃

17: 塔底流

18: 塔頂烷醇流

19: 另一塔底流

20: 粗γ-丁內酯流

21: DMS再循環物

23: 精煉γ-丁內酯流

24: 重組分塔底流

25: 1,4-丁二醇側餾分

26: 精製1,4-丁二醇流

27: 精煉1,4-丁二醇流

28: 順丁烯二酸二烷酯進料

29: 氫氣

30: 氫氣

31: 移除的重組分流

40: 進料鼓

41: 精製反應器

42: 過濾器

43: 液氣分離器

44: 水汽提塔

45: 水流

46: 中間物流

47: 精製反應器流出物流

48: 經過濾之精製反應器流出物流

49: 液體流

50: 塔頂水流

51: 吹掃物

52: 再循環

53: 氫氣進料流

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種製造精煉1,4-丁二醇流之方法，該方法包含在一或多個混合氣相/液相反應階段中氫解丁二酸二烷酯以形成包含1,4-丁二醇、γ-丁內酯、四氫呋喃及烷醇的粗1,4-丁二醇流，且將該粗1,4-丁二醇流傳送至精煉製程，其中至少一些該γ-丁內酯、四氫呋喃及烷醇自該1,4-丁二醇中移除，且自該精煉製程中回收具有比該粗1,4-丁二醇流更高1,4-丁二醇濃度的精煉1,4-丁二醇流，其中該精煉製程包含精製段，在該精製段中包含1,4-丁二醇及2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃的中間物流通過催化床以減少該中間物流的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量。

【請求項2】

如請求項1之方法，其中該中間物流進一步包含烷醇或水，且其中該中間物流在該催化床上與氫氣接觸。

【請求項3】

如請求項2之方法，其中該催化床中之該氫氣壓力為20巴錶壓(barg)至60巴錶壓。

【請求項4】

如請求項2或請求項3之方法，其中該中間物流進一步包含酸。

【請求項5】

如請求項4之方法，其中該酸係在該精煉製程中由γ-丁內酯形成。

【請求項6】

如前述請求項中任一項之方法，其中該丁二酸二烷酯係藉由氫化順丁烯二酸二烷酯而製造。

【請求項7】

如請求項6之方法，其中該氫化係在一或多個獨立的混合氣相/液相反應階段中進行。

【請求項8】

如前述請求項中任一項之方法，其中該催化床中之溫度為40℃至160℃。

【請求項9】

如前述請求項中任一項之方法，其中該催化床包含催化劑，該催化劑包含活性金屬，較佳包含鎳、銅、鈀、鉑、銠及釕中之至少一者。

【請求項10】

如請求項9之方法，其中該催化劑包含支撐物，該支撐物較佳包含氧化鋁、二氧化矽、氧化鋯、鋅、鉻、碳或其混合物。

【請求項11】

如前述請求項中任一項之方法，其中該精製段位於該精煉製程之下游端以便移除該精煉製程中形成的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃。

【請求項12】

如前述請求項中任一項之方法，其中該精煉製程包含至少一個真空蒸餾塔，且該精製段位於該至少一個真空蒸餾塔之下游。

【請求項13】

如前述請求項中任一項之方法，其中該精製段包含將包含1,4-丁二醇及2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃之進料流與水混合以形成該中間物流，以及將該中間物流與包含氫氣之流一起傳送至包含該催化床之精製反應器中。

【請求項14】

如請求項13之方法，其中將精製反應器流出物流自該精製反應器取出，其與該中間物流相比具有減少的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量；且其中較佳地在水汽提塔中自該精製反應器流出物流中移除水以獲得精製1,4-丁二醇流，其與該進料流相比具有更低的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量。

【請求項15】

如請求項13或14之方法，其中該進料流中之該2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃濃度為該粗1,4-丁二醇流中之該2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃濃度的至少1.5倍。

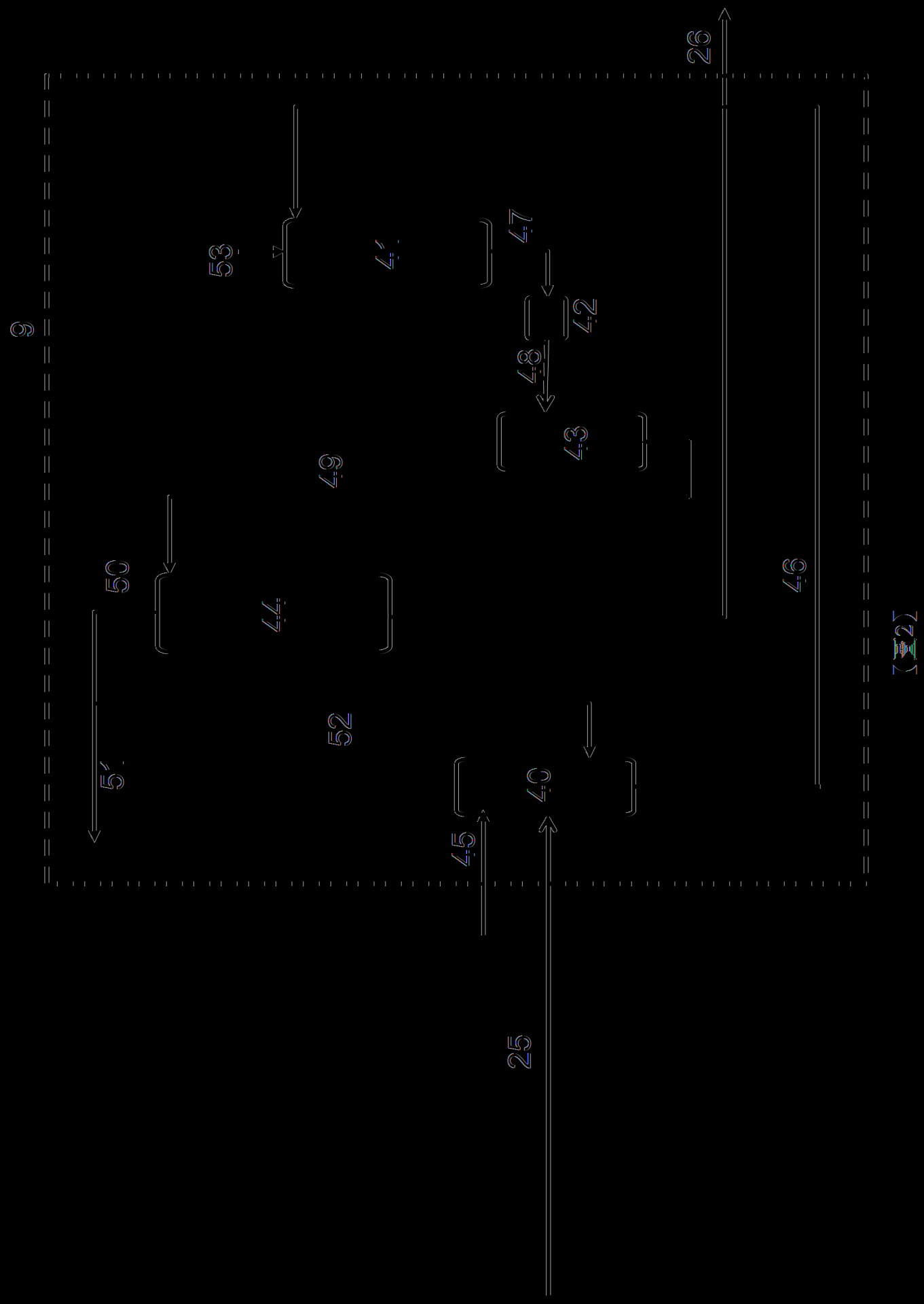
【請求項16】

一種製造精煉1,4-丁二醇流之方法，該方法包含氫解丁二酸二烷酯以形成包含1,4-丁二醇、γ-丁內酯、四氫呋喃、烷醇及少於0.15重量%之2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃的粗1,4-丁二醇流，且將該粗1,4-丁二醇流傳送至精煉製程，其中至少一些該γ-丁內酯、四氫呋喃及烷醇自該1,4-丁二醇中移除，且自該精煉製程中回收具有比該粗1,4-丁二醇流更高1,4-丁二醇濃度的精煉1,4-丁二醇流，其中該精煉製程包含精製段，在該精製段中包含1,4-丁二醇及2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃的中間物流通過催化床以減少該中間物流的2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃含量。

【請求項17】

如請求項16之方法，其中該中間物流中之該2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃濃度為該粗1,4-丁二醇流中之該2-(4'-羥丁氧基)-四氫呋喃濃度的至少1.5倍。

(發明圖式)


28
53
47
42
48
43
49
60
44
52
51
45
25
37
(25)

1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
50
100
150
200
250
300
350
400
實施例2
比較例2
在160℃下的時間，分鐘

（圖3）