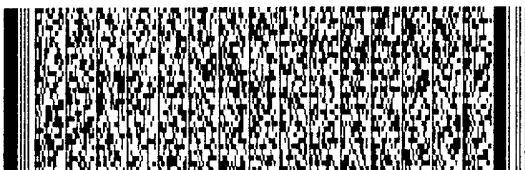


申請日期：87.10.14	案號：87117067
類別：C07C 29/141.3/12	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		473468
一、發明名稱	中 文	正-丁醇之製造方法
	英 文	PROCESS FOR THE PRODUCTION OF N-BUTANOL
二、發明人	姓 名 (中文)	1. 傑瑞 D. 昂陸 2. 黛博拉 A. 蕾恩 3. 雪儂 L. 達根
	姓 名 (英文)	1. JERRY D. UNRUH 2. DEBRA A. RYAN 3. SHANNON L. DUGAN
	國 籍	1. 美國 2. 美國 3. 美國
	住、居所	1. 美國德州庫柏斯克利斯地布蘭蕭路622號 2. 美國德州庫柏斯克利斯地西斯科圓環7710號 3. 美國堪薩斯州哈金森市猶他區2302號
三、申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 美商瑟蘭斯國際公司
	姓 名 (名稱) (英文)	1. CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION
	國 籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國德州達拉斯市LBJ高速公路1601號
	代表人 姓 名 (中文)	1. 道格拉斯 N. 葛登
	代表人 姓 名 (英文)	1. DOUGLAS N. GORDON
		

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

美國 US

1997/10/27 08/957, 914

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼



五、發明說明 (1)

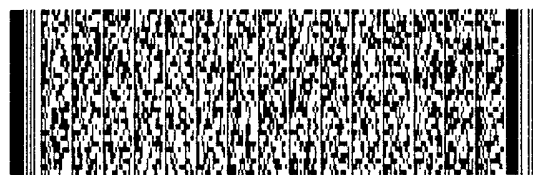
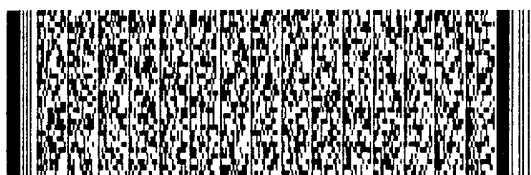
發明背景

發明範圍

本發明係關於經由氫化正-丁醛和分餾所產生之粗正-丁醇而製造純化之正-丁醇之改良方法。

背景資訊，包括相關技藝之敘述。

眾所週知：經由氫化所獲得之正-丁醛而製造正-丁醇，舉例而言，正-丁醛係由利用與一氧化碳和氫起反應而將丙烯加氫甲醯化而獲得。然而，為了適合於各種應用，例如，作為脂肪，蠟和樹脂之溶劑，及於製造人造絲，洗滌劑和各種丁基化合物時，正-丁醇必須具有高純度包括：特定低含量的經由加氫甲醯化和氫化等反應所產生之各種雜質。為了處理此問題，必須將經由氫化反應所產生之粗正-丁醇純化，通常係經由分餾。意欲經由蒸餾所移除之雜質之一是二-正-丁醚(DBE)，其具有142°C的大氣沸點，但是無水存在下，則形成具有約117.6°C之大氣沸點之與正-丁醇的二元共沸混合物，此沸點極接近於約117.2°C的純正-丁醇沸點，當水不存在時，難以將DBE與正-丁醇分開。然而，於有水存在下，則形成具有約90.6°C沸點之水，正-丁醇和DBE之三元共沸混合物，可利用它將DBE與主體的正-丁醇產物分離。在催化氫化正-丁醛而形成正-丁醇期間所產生之其他雜質是所謂的"重質尾部餾份"，其具有相當高之沸點且經由蒸餾而純化期間易於斷裂而形成"高錳酸鉀時間消耗品(PTC's)即：在蒸餾期間所形成之某些不飽和之化合物和發色團例如烯烴，醛和酮。如果存在



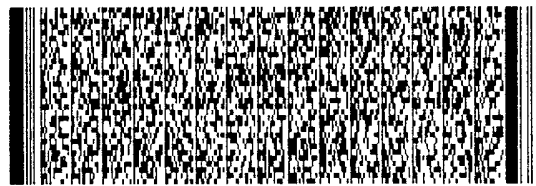
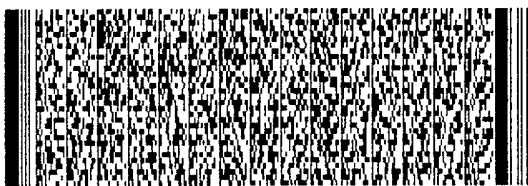
五、發明說明 (2)

於正-丁醇產物中，PTC's，像其他雜質例如DBE亦可對於最終用途應用產生不利影響，且像DBE，其與正-丁醇產物之分離經由水存在於蒸餾塔而便利。

當使用任何某種催化劑如阮來鎳於氫化正-丁醛成為正-丁醇時，將相當大量的水，例如，約8-15重量百分數(wt%)添加至醛進料中，以便減少作為於無此數量之水存在下，氫化醛的副反應在其他情況所形成之DBE數量及保證：可將形成之整體DBE與正-丁醇產物分開成為先前所討論之三元共沸混合物以及亦便利於移除PTC's(其自分餾塔中之"重質尾部餾份"形成)。然而，分餾塔中如此大量水的存在導致能量之大量消耗，通常係通過水蒸氣消耗而汽化存在之水，且亦必須較在其他情況，進行純化所必須者較大之塔。因此，需要對此方法之任何改變而導致減少反應器和分餾塔中必須之水的數量而因此減少，能量消耗及可能減少塔的大小，而不會使存在於產物中之DBE和PTC's數量有任何增加。

下列較早技藝參考資料可被稱為對於所申請專利之發明重要。

1981年4月21日發證給「賽妥」(Saito)案之美國專利案第4,263,449號中揭示製造醇類例如丁醇之方法，係經由加氫甲醯化一種烯烴化合物，例如丙烯及於有氫化催化劑例如，阮來鎳之存在下，氫化所產生之醛。在氫化前，將水以經由加氫甲醯化所產生之醛為基準，以重量計0.5至30倍的比率添加。



五、發明說明 (3)

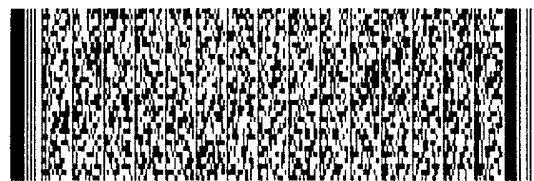
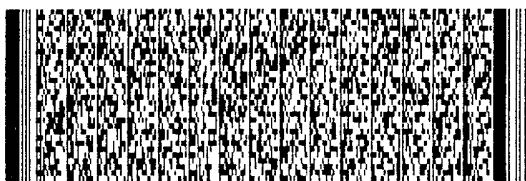
1989年5月2日發證給鄭Cheng等之美國專利第4,826,799號中教導：經由阮來方法製造催化劑的方法包括下列步驟：將一種阮來方法金屬合金例如，鈷和鋁，作為片狀加入聚合物和塑化劑的基質中，接著移去塑化劑或塑化劑和聚合物，並使用苛性劑瀝濾出鋁。可使用該催化劑於氫化一種醛成為相對應之烷醇例如丁醇。

發明概述

依照本發明，經純化之正-丁醇係由一種方法製成，此方法包括在氫化區域中，於實質上無水存在下，或於有水存在下（其數量以所產生之粗正-丁醇氫化反應產物的重量為基準，至多約6 wt%），使正-丁醛和氫與一種活性多孔之鈷催化劑在用以自醛製造醇之溫度和壓力的氫化條件下接觸，及經由於以加進分餾塔之進料總重量為基準約0.01至約6 wt%水存在下進行分餾而純化該反應產物。

使用活性多孔之鈷催化劑在氫化方法中，較當採用一種催化劑，例如阮來鎳時，出人意料導致產生顯著少量的大多數雜質包括DBE和重質尾部餾份。此方式容許使用實質上較少量的水在分餾塔中（來自氫化方法之正-丁醇產物係在其中予以純化），因為需要較少的水以形成分離DBE和正-丁醇所必須之三元共沸混合物，並移除PTC's。此方式依序減少為了氣化塔中之水所必須之能量，例如，水蒸汽形式，且亦可容許使用較小之塔，或以現有之塔產生較多之正-丁醇。

發明之詳述

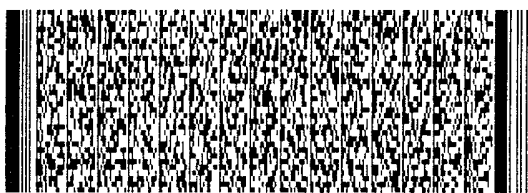


五、發明說明 (4)

加進本發明的方法中之正-丁醛可自得任何來源。例如，丙烯的貴金屬-磷配合基催化之加氫甲醯化。如果進料係得自後者方法，則通常在利用它於氫化中前，不須使它經歷廣泛純化，唯通常將此進料處理而移去磷配合基。

適合使用於本發明之氫化反應中之活性多孔鈷催化劑其製備係經由使用一種化學劑例如，NaOH處理鈷和至少一種其他金屬例如鋁的合金而自該合金中萃取其他金屬而以極高之多孔形式獲得鈷。此等活性多孔之鈷催化劑在該項技藝中稱為"阮來鈷"催化劑。彼等可自格來斯(W.R. Grace)公司商業上可獲得而典型列在"阮來"商業名稱下。可將彼等無支撐或舉例而言，支撐在一種多孔載體上，例如礬土或矽石，而金屬之部份，舉例而言，含有至少約80 wt%鈷，而任何其餘金屬，舉例而言，係鋁，鐵，鎳及/或鉻，而鉻，如存在，可能充作鈷之助催化劑。僅為了舉例說明之目的，未經支載之催化劑可具有例如，約15至約60微米的平均粒子大小；例如，約6.5至約7.5的比重及例如，以水中56%固體粒子的催化劑漿體重量為基準，約14至18 lb/gal的體積密度。

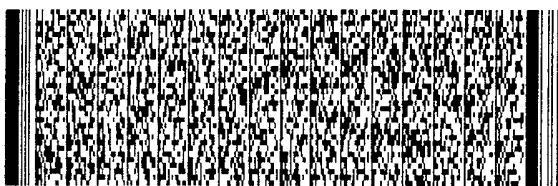
氫化通常係在適合自醛產生醇之氫化條件下予以進行，例如，約100至約160℃之溫度，約100至約700 psig的氫壓力及以液體進料重量為基準，約2至約20 wt%的催化劑裝載，以約8至約10 wt%較佳。另外，液體進料應含有，舉例而言，實質上無水，或有水其數量，舉例而言，以粗氫化反應產物重量為基準，至多約6 wt%，以約2至約6



五、發明說明 (5)

wt% 較佳，約 0.1 至約 3 wt% 最佳。按"實質上無水"其意義係無水添加至反應器中，且反應液體僅含有在形成丁醛期間所產生之水。該氫化反應可以連續，半連續或分批等方式進行，在反應期間以具有一些逆向混合較佳，例如，在塞流與逆向混合間操作之連續漿液床系統。不須旋轉式混合之元件，但是如果利用它，則它可能以例如，約 1000 至 2000 rpm 旋轉速率而操作。氫化反應物在反應區中之滯留時間可能在，例如，約 10 至約 120 分鐘的範圍內。在許多情況下，該氫化反應產物可含有不超過約 100 ppm 的正-丁醚(DBE)，其較當使用阮來鎳催化劑進行氫化時通常所獲得之數量，顯著較少，其他條件相同。

如所述，純化來自氫化區域之粗製正-丁醇係由有以加進分餾塔中之進料重量為基準，約 0.01 至約 6 wt% 水的存在下，(以約 0.1 至約 3 wt% 較佳)實施分餾予以進行。因為此範圍內之水的數量可能不存在於氫化流出物中，所以在將它餵供至分餾塔前，可添加水至此流出物中，若必須，增加分餾塔中水的含量直至所需要之濃度。關於此點，應特別述及：水可能充作塔內之冷卻劑以及為形成共沸混合物所必須(共沸混合物為有效分離 DBE 所必須)，並充作移除重質尾部餾份之(化學)劑。為了獲得冷卻效果，將大部份的水循環在塔中，係經由內部回流(其中，水蒸氣向著塔頂冷凝並回流向下至它吸收熱的處所及予以再氣化而再開始循環)或外部回流(其中，將含水之液流，例如先前所討論之三元共沸混合物或含水之重質尾部餾份自塔中撤



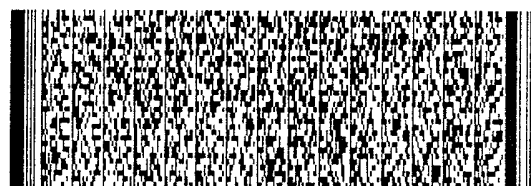
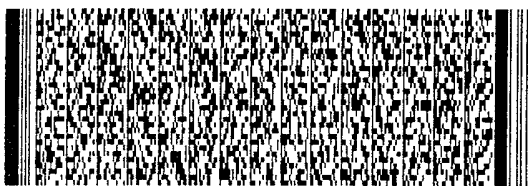
五、發明說明 (6)

出，將液流中之大部份的水與有機物分離例如經由之滲析並將液態水回送至塔的上部之一處。

該項蒸餾在大氣壓力下進行較佳，唯如需要，在某些環境下可能在負壓或超大氣壓下操作。

就大體而論，塔中之分餾塔盤的數目及經轉移至塔中欲予純化之物料上的熱量足以產生含有至少約99.5 wt%正-丁醇之純化正-丁醇液流。典型，包含正-丁醛之液流或氣流(其具有75.7°C之大氣沸點)及如果該正-丁醛來源是加氫甲醯化的丙烯將以醛之總重量為基準，大約9至10 wt%之異丁醛(具有大約64°C之大氣沸點)在塔頂或接近塔頂撤出；將主要含有氫化流出物中且具有90.6°C之大氣沸點之所有DBE雜質之水，正-丁醇和DBE的冷凝之三元共沸混合物自塔之上部，在低於正-丁醛者之一處撤出；及將具有約117°C大氣沸點之純化正-丁醇在低於冷凝之三元共沸混合物者之一處撤出。將其餘雜質(實質上，其具有較正-丁醇較高之沸點)在低於純化之正-丁醇者之一處以單一化合物或混合物撤出。當採用活性孔之鈷催化劑而非一種催化劑例如阮來鎳，所有其他條件均相同時，因為氫化流出物中DBE雜質和大部份的重質尾部餾份的數量實質上較低，所以大為減少必須存在於塔中以形成含有實質上所有此DBE雜質及移去經由重質尾部餾份所產生之PTC's之三元共沸混合物的水數量，導致降低蒸發此水的能量且可能使正-丁醇產量較高及/或需要較小尺寸之塔。

下列非限制性實例更進一步舉例說明本發明。

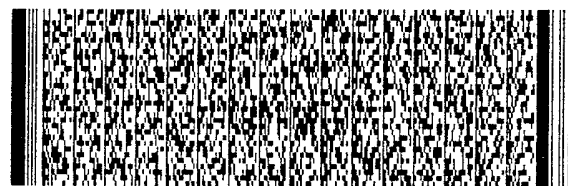
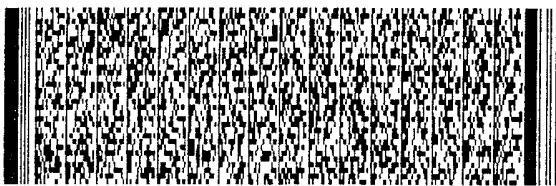


五、發明說明 (7)

實例1

在實例1中，將粗製正-丁醛流(其係自丙烯的貴金屬-膦配位基催化之加氫甲醯化而獲得，其中含有約9至10 wt%的以液流中純醛總重量為基準之異丁醛)使用由格來斯(W. R. Grace)公司的格來斯戴維新分公司(Grace Davison Division)所出售之未經支載的活性多孔鈷催化劑予以氫化，此催化劑係"Raney鈷2700"具有之組成為：至少93.0 wt%鈷，不超過6.0 wt%鋁，0.7 wt%鐵和0.8 wt%鎳；其平均粒子大小在20至50微米的範圍內，比重：約7及以水中，56%固體粒子的催化劑漿體重量為基準，15至17 lbs/gal之體積密度。在氫化前，除去移去於加氫甲醯化時所利用之膦配合基外，未將粗製正-丁醛處理。氫化係在135-138°C溫度下，400 psig的氫壓力下和以1750 rpm攪拌速率在經攪拌之完全逆向混合之反應器中連續進行。催化劑負載係以反應器中液體反應混合物之重量為基準，約8-10 wt%；將液體氫化流出物中之水含量經由添加水至氫化中予以控制在以粗製正-丁醇氫化反應產物重量為基準，2.80至3.60 wt%間；及控制至及自反應器的流量而提供接近40 min之滯留時間在反應器中。

在自約1.2至3小時的樣品撤出間之間隔，自2至15小時的操作中總處理時間後，撤出粗製氫化反應產物的抽樣樣品，並經由Karl-Fischer滴定法分析水(H₂O)的重量%及經由氣體色離分離法分析下列雜質的ppm：正-丁醛(正-BuH)，二-正-丁醚(DBE)；丁酸丁酯(BBt)；丁基縮丁醛



五、發明說明 (8)

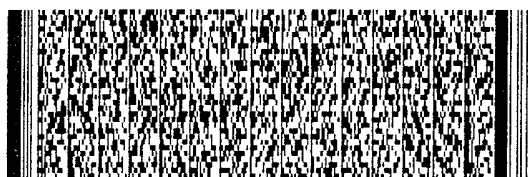
(BB1)；丁酸(BA)及分析下列重質尾部餾份：

Texanol(Tex)，它係由異丁醛酯的三聚物，2-乙基-4-甲基戊二醇(EMP)；2-乙基己醇(EH)；2-乙基-1,3-己二醇(EHD)所組成， C_{12} 三聚物(C-12T)係由異與正-丁醛的酯類之三聚物和2,2,4-三甲基戊二醇(TMP)所組成。亦經假定存在於粗製氫化反應產物中者是以正與異丁醛總重量為基準，約9-10 wt%之異丁醛及以正與異丁醇總重量為基準，約9-10 wt%之異丁醇。

比較性實例A

在比較性實例A中，除去氫化催化劑是由W.R.Grace公司的Grace Davison Division所出售之阮來鎳，即：阮來鎳3300"以外，通常遵循實例1之程序，"阮來鎳3300"是一種未經支載之鉬-助催化之多孔鎳，其中金屬之組份包含約90.0至99.1 wt%鎳，約0.5至1.5 wt%鉬，不超過約8.0 wt%鋁及不超過約0.8 wt%鐵；此催化劑具有約25至約65微米的平均粒子大小，約7之比重及以水中，56%固體粒子的催化劑漿體重量為基準，約15至17 lbs/gal之體積密度；將水含量控制在以粗製正-丁醇氫化反應產物重量為基準，3.50至4.40 wt%間；取出氫化反應產物的抽樣樣品並撤出氫化反應產物的抽樣樣品及在以自約0.5至約3.2小時的樣品取出間之間隔，約1.8至15小時間的總處理時間後分析。

當操作進行時，雜質之分析結果顯示於表1中。該表亦包括加進氫化反應器中之進料速率(進料速率=醛的總進料



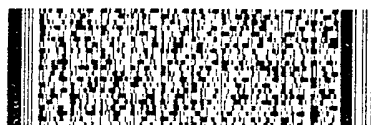
五、發明說明 (9)

速率)，產品速率(Prod. Rate)，即：來自反應器之流出物速率，及反應器由反應物的滯留時間(Res. Time)，在各樣品間之間隔予以測量或計算。

表 1： 在 3-4 wt% 水添加量時，阮來鈷以阮來鎳催化氫化之粗製丁醛的比較性實例。

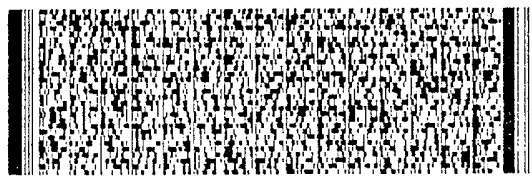
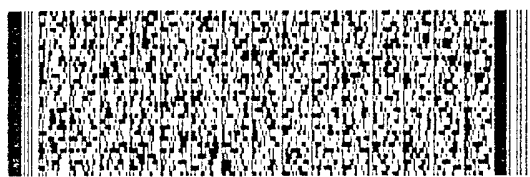
	實例 1							比較性實例 A					
時間	2	4.8	7	9	12	13.8	15	1.8	4.8	5.3	9.8	11.8	15
水 wt%	2.80	3.00	3.40	3.50	3.50	3.60	3.30	4.00	4.40	3.50	3.80	3.80	3.90
n-BuH ppm	566	718	552	591	505	531	678	547	564	300	307	591	893
DBE ppm	41	42	40	40	46	43	46	96	114	185	254	482	517
BBt ppm	75	66	46	60	51	43	46	62	68	52	81	110	113
BBl ppm	98	110	90	100	94	86	94	89	70	148	252	284	310
BA ppm	2276	1189	938	1714	1124	933	1273	467	1058	104	710	417	545
Tex ppm	34	18	15	21	19	45	50	17	18	14	68	138	153
EMP ppm	41	84	90	87	89	86	92	35	36	86	188	186	54
EH ppm	1109	1052	1035	1107	1102	1058	1071	987	996	995	2919	4501	4502
EHD ppm	85	115	108	114	240	187	257	186	206	137	177	257	313
C-12T ppm	200	150	171	170	0	110	0	0	0	0	344	625	1479
TMP ppm	23	39	35	22	39	106	97	29	43	27	53	2	10
進料速率 g/min		21.5		20.9		20.2	21.3		21.1		19.3		20.3
產量速率 g/min		22.3		24.1		27.3	24.3		21.3		20.0		18.6
滯留時間 分鐘		38.1		39.1		40.5	38.4		38.8		42.4		40.3

*時間是自方法的開始。



五、發明說明 (10)

如表1的數值所顯示，利用一種活性多孔之鈷氫化催化劑(阮來鈷)之本發明實例1的方法產生含有少得多的二-正-丁醚(DBE)之粗製氫化反應產物，且特別當總反應時間接近15小時時，較採用習用之阮來鎳氫化催化劑之比較性實例A的方法，產生數量少得多的重質尾部餾份。鑒於此，實例1的氫化產物，當在分餾塔中予以純化時，只需要相當少量的水，即：基於通至塔中之進料重量不超過約6 wt%而形成定量的水，正-丁醇和DBE之三元共沸混合物足能實質上移除，氫化反應產物中所有DBE且亦足能移除PTC's。反之，鑒於其大得多的DBE和重質尾部餾份的含量，比較性實例A的氫化產物則需要甚大數量的水在分餾塔中，例如，高於約8 wt%，才移除實質上所有的DBE及塔中所產生之PTC's。另種方式，當採用習用之阮來鎳催化劑時，氫化反應中所產生之DBE和重質尾部餾份的數量，如比較性實例A的結果所示，所經由添加較大量的水，例如至少約8 wt%至液體氫化反應混合物予以減少；然而，當使用較大量的水時所產生之此等雜質的數量通常仍大於當採用活性多孔之鈷氫化催化劑時，連同實質上較少量的水在氫化反應器中所產生雜質數量。另外，當純化粗製正-丁醇氫化產物時，將經添加至阮來鎳催化之氫化反應以減少形成雜質的大多數之任何水最終轉移至分餾塔。因此，當採用阮來鎳時，較當採用活性多孔之鈷催化劑(阮來鈷)時，較大數量的水不可避免存在於分餾塔中。因此，使用本發明之後者催化劑導致較低能量費用及較高之

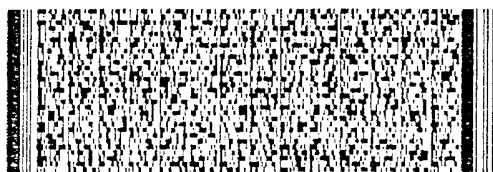


五、發明說明 (11)

正一丁醇產量及/或需要較小之塔。這是由於較採用習用之阮來鎳氫化催化劑，需要較少量水在塔中而獲得所意欲之純化度。

實例2

除去不將另外之水加至氫化反應中外，遵循實例1的程序，因此，如果有，只有唯一含有水之流出物存在於丙烯加氫甲醯化流出物中及/或形成在氫化反應中；且繼續該過程歷超過200小時。表2顯示：以大概20小時間隔所取出之樣品的分析結果以及氫化進料速率，產物率和在每一樣品取出時之滯留時間。



五、發明說明 (12)

表 2： 無另外之水添加至反應中時，使用阮來鈷催化氫化之粗製丁醛的比較性實例。

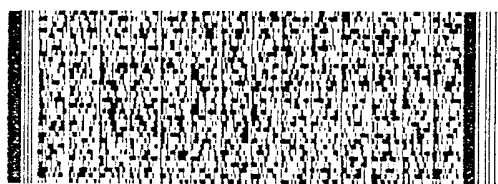
時間*小時	5	19	41	63	80	92	121	141	162	184	200
水%	0.140	0.000	0.010	0.002	0.002	0.005	0.191	0.127	0.004	0.008	0.009
n-BuH ppm	713	528	600	4439	1103	626	1289	1789	2008	2275	2175
DBE ppm	25	28	31	40	27	31	33	34	37	40	41
BBt ppm	37	42	46	75	47	51	56	62	67	73	70
BBl ppm	233	252	289	825	304	394	426	442	570	658	683
BA ppm	721	373	443	1539	505	766	958	1018	1151	1741	1475
Tex ppm	6	6.1	9	1	8	8	6	7	8	4	7
EMP ppm	24	22	21	23	22	23	31	22	26	22	22
EH ppm	81	73	75	79	75	76	87	77	66	92	83
EHD ppm	190	102	118	155	126	128	213	182	192	244	254
C-12T ppm	39	16	23	14	26	26	43	17	40	7	13
TMP ppm	27	22	23	35	20	22	0	22	21	28	22
進料速率 g/min	21.4	22.1	20.0	20.0	20.2	20.3	20.3	20.2	19.6	20.0	20.6
產量速率 g/min	21.5	22.7	20.4	20.2	20.6	21.8	20.4	20.7	20.0	20.8	20.8
滯留時間 分鐘	36.9	35.0	38.9	39.3	38.6	36.4	38.9	38.4	39.7	38.2	38.2

*時間是自方法的開始。



五、發明說明 (13)

如表1及表2中所示，實例1和2的結果之比較顯示：當未將另外之水加至氫化反應中時，如實例2，較當將另外之水加至氫化反應中時，如實例1中，形成甚至較少數量的DBE及此等重質尾部餾份例如Texanol，2-乙基-4-甲基戊二醇，2-乙基己醇和 C_{12} 三聚物。因此，當未將另外之水加至氫化反應器中時，需要甚至更少之水在分餾塔中而如先前所述，形成三元共沸混合物以使移除DBE，及自存在於塔中之重質尾部餾份所產生之PCT's。因此，由於減少了用於氫化塔中之水的能量需要，可實現甚至更大之節省。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：正-丁醇之製造方法)

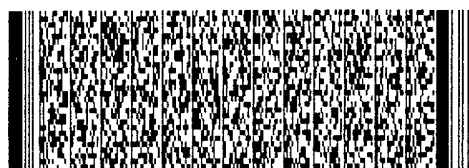
本發明所揭示者是使用阮來鈷催化劑在製造正-丁醇之氫化方法中。

製造鈍化之正-丁醇之方法包括在氫化區域中，使正-丁醛和氫與一種活性多孔之鈷催化劑在用以自醛製造醇之溫度和壓力的氫化條件下接觸，係於實質上無水存在下，或於有水存在下(其數量以液體氫化反應產物的重量為基準，至多大約6 wt%)而產生包含正-丁醇之反應產物，並經由以加進分餾塔之進料總重量為基準，約0.01至約6 wt%水的存在下，進行分餾而採反應產物純化。

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR THE PRODUCTION OF N-BUTANOL)

Disclosed is the use of a Raney cobalt catalyst in the hydrogenation process for the production of n-butanol.

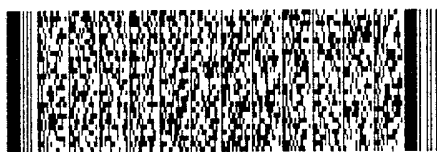
A process for the production of purified n-butanol comprising contacting in a hydrogenation zone n-butyraldehyde and hydrogen with an active porous cobalt catalyst under hydrogenation conditions of temperature and pressure for the production of alcohols from aldehydes, either in the substantial absence of water, or in the



四、中文發明摘要 (發明之名稱：正-丁醇之製造方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR THE PRODUCTION OF N-BUTANOL)

presence of water in an amount up to about 6 wt % based on the weight of the liquid hydrogenation reaction product to produce said reaction product comprising n-butanol, and purifying said reaction product by fractional distillation in the presence of about 0.01 to about 6 wt % of water, based on the total weight of feed to the fractionating column.



六、申請專利範圍

1. 一種製造經純化之正-丁醇之方法，包括：在氫化區域中，使正-丁醛和氫與一種活性多孔之鈷催化劑在用以自醛製造醇之溫度和壓力的氫化條件下接觸，係於實質上無水存在下，或於有水存在下（其數量以液體氫化反應產物之重量為基準，至多6 wt%）而產生包含正-丁醇之反應產物，並經由以加進分餾塔之進料總重量為基準，0.01至6 wt%水的存在下，進行分餾而將反應產物純化。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，氫化反應產物包含不超過100 ppm的二-正-丁醚。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中正-丁醛係自丙烯的加氫甲醯化而獲得。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中活性多孔之鈷催化劑的金屬部份含有至少80 wt%的鈷。
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中，催化劑之製備係經由使用一種化學劑處理鈷和至少一種其他金屬的合金而自合金中萃取該其他金屬，並以極多孔之形式而獲得鈷。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中，其他金屬是鋁而處理劑是NaOH。
7. 如申請專利範圍第5項之方法，其中，該催化劑係未予支載並具有15至60微米的粒子大小，6.5至7.5的比重及以水中56%固體粒子的催化劑漿體重量為基準，14至18 lb/gal的體積密度。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中氫化係在100至



六、申請專利範圍

160 °C 溫度下，100 至 700 psig 的氫壓力下，及以液體進料重量為基準，2 至 20 wt% 之催化劑負載，使用至少一些逆向混合予以連續進行。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，進行分餾因此使：含有氫化流出物中，實質上所有 DBE 之水，正-丁醇和二-正-丁醚 (DBE) 之經冷凝之三元共沸混合物在塔之上部撤出，經純化之正-丁醇則在低於該共沸混合物者之一處撤出，而較高沸點之雜質則在低於撤出經純化之正-丁醇者之各處撤出。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中經純化之正-丁醇含有至少 99.5 wt% 的純正-丁醇。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氫化係於實質上無水存在下進行。

12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氫化係於有水存在下進行。

