



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I380976B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：098123664

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 14 日

(51)Int. Cl. : C07C29/141 (2006.01) C07C29/149 (2006.01)

(30)優先權：2008/07/15 德國 10 2008 033 163.5

(71)申請人：奧克昔亞公司(德國) OXEA GMBH (DE)
德國

(72)發明人：修爾茲 羅夫彼得 SCHULZ, ROLF PETER (DE)；蕭爾茲 赫斯特 SCHOLZ, HORST (DE)；哈波瑞奇 湯瑪士 HUPPERICH, THOMAS (DE)；黑曼斯 彼得 HEYMANNS, PETER (DE)；克里茲 東妮亞 KRETZ, TONIA (DE)；庫夫曼 亞歷山得 KAUFMANN, ALEXANDER (DE)；夏拉普斯基 柯特 SCHALAPSKI, KURT (DE)；史特勞斯 海因茲 STRUTZ, HEINZ (DE)

(74)代理人：陳詩經

(56)參考文獻：

US 3340312

審查人員：黃智詮

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 13 頁

(54)名稱

從製程中所形成高沸物獲得新戊二醇之製法

PROCESS FOR OBTAINING NEOPENTYL GLYCOL BY CRACKING OF HIGH BOILERS FORMED IN THE PRODUCTION PROCESS

(57)摘要

本發明係關於從製程中所形成高沸物，在亞鉻酸銅觸媒存在下，經加氫裂解而得新戊二醇之製法。加氫裂解是在無溶劑存在下，於溫度 140~220℃，和壓力 7~28 MPa 進行。

The present invention relates to a process for obtaining neopentyl glycol by hydrogenative cracking in the presence of copper-chromite catalysts of high boilers formed in the production process. The hydrogenative cracking is carried out in the absence of solvent at a temperature of from 140 to 220℃ and pressures of from 7 to 28 MPa.

發明專利說明書

101年3月23日修正

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

公告本

※申請案號：98123664

※申請日：98.7.14

※IPC 分類：C07C 29/141 (2006.01)
C07C 29/149 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

從製程中所形成高沸物獲得新戊二醇之製法

PROCESS FOR OBTAINING NEOPENTYL GLYCOL BY CRACKING
OF HIGH BOILERS FORMED IN THE PRODUCTION PROCESS

二、中文發明摘要：

本發明係關於從製程中所形成高沸物，在亞鉻酸銅觸媒存在下，經加氫裂解而得新戊二醇之製法。加氫裂解是在無溶劑存在下，於溫度 140~220°C，和壓力 7~28 MPa 進行。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for obtaining neopentyl glycol by hydrogenative cracking in the presence of copper-chromite catalysts of high boilers formed in the production process. The hydrogenative cracking is carried out in the absence of solvent at a temperature of from 140 to 220°C and pressures of from 7 to 28 MPa.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於從製程中所形成高沸物，在亞鉻酸銅觸媒存在下，經加氫裂解而得新戊二醇之製法。

【先前技術】

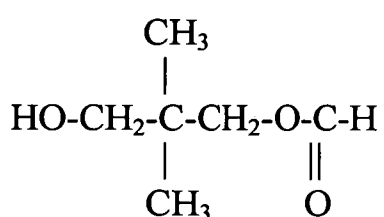
多元醇做為結合成份，以形成聚酯或聚胺酯、合成樹脂塗料、潤滑劑和可塑劑，具有相當的經濟重要性。在此特別有益的是，甲醛與異丁醛或正丁醛之混合醇醛縮合，而得多元醇。在甲醛與適當丁醛之醇醛縮合中，先形成醛系中間物，隨即還原成多元醇。由此製法可得之產業上重要多元醇，是由甲醛與異丁醛經混合醇醛縮合而成之新戊二醇（NPG, 2,2-二甲基-1,3-丙二醇）。

醇醛反應是使用等莫耳量，在例如鹼金屬氫氧化物或脂族胺等鹼性觸媒存在下進行，先得可單離之中間物羥基特戊醛（HPA）。此中間物可隨即按 DE 1 800 506 A1 所述，利用在 Cannizzaro 反應與過量甲醛反應，變換成新戊二醇，形成一當量甲酸鹽。然而，羥基特戊醛在氣相或液相內，於金屬觸媒上方進行催化加氫，在工業上亦有採用。EP 0 278 106 A1 內所述鎳觸媒，已知為適用之加氫觸媒。在 EP 0 484 800 A2 製法內，於加氫步驟使用銅、鋅、鋁質之觸媒。按照 EP 0 522 368 A1 所教示，若使用亞鉻酸銅觸媒，加氫步驟可在特別溫和壓力和溫度條件下進行。按照 US 4,855,515 A1，摻錳的亞鉻酸銅觸媒，在甲醛與異丁醛反應之醇醛縮合生成物加氫中，特別可用做加氫觸媒。

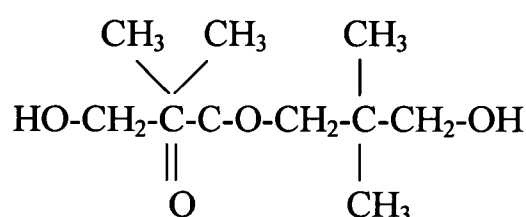
EP 0 522 368 A1 揭示之加氫製法是在至少 20% 重量低級醇存在下進行，所示量是基於醇和醇醛縮合生成物之混合而言。先前技術同樣主張申請專利範圍，不止是羥基特戊醛，還有 Tishchenko 反應形成之不均衡生成物，即 2,2-二甲基-1,3-丙二醇單羥基特戊酸酯（HPN），在反應條件解離成新戊二醇。

不論新戊二醇是由 Cannizzaro 製法或加氫製程所製造，在醇醛縮合步驟中形成一系列次級成份，可視為新戊二醇之衍生物。由於甲醛與異丁醛之反應率高，又因例如羥基醛和多元醇形成的生成物功能性高，會發生一系列次級反應，諸如 Tishchenko 反應、縮醛反應或酯形成反應，並導致形成高沸物。

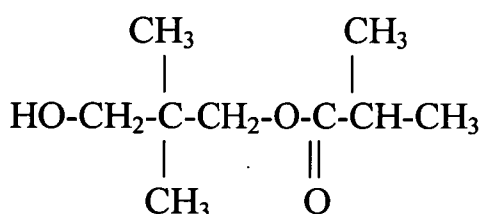
以甲醛與異丁醛之反應而言，高沸物特指以下諸化合物：



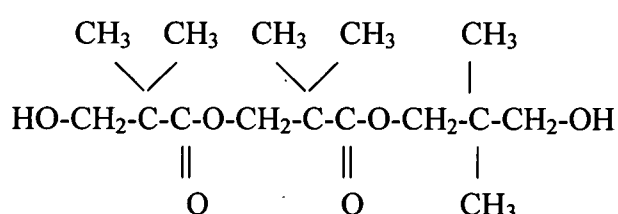
NPG 單甲酸酯



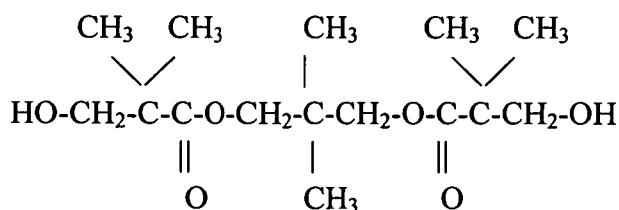
Tishchenko 酯 (HPN)



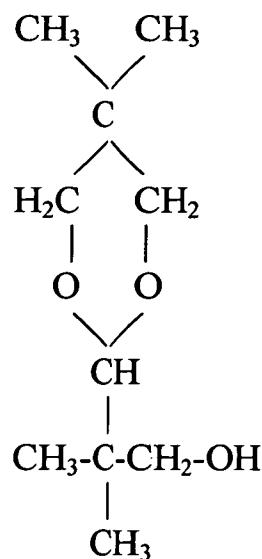
NPG 異丁酸酯



HPN 羥基特戊酸酯



NPG 二羥基特戊酸酯



NPG/HPA 環型縮醛

含氧化合物諸如較高沸點酯類或縮醛類，即存在於製造新戊二醇所得高沸物內。

高沸物可從製程的諸點排出，例如在醇醛縮合步驟之後，做為加氫步驟前之蒸發器底部生成物，從蒸發器頂部取出之醇醛縮合粗製生成物，在氣相內，利用金屬觸媒上方之氫，進行加氫，得新戊二醇。高沸物亦可利用蒸餾精製而得，即為所需新戊二醇，做為最後純蒸餾塔之底部生成物。

此高沸物之形成非所宜，因多元醇之單位係以化學方式結合於高沸物內，所需新戊二醇之產率大降。同理，高沸物內以物理方式夾帶相當量之新戊二醇。此外，終端生成物內有微量高沸物，對使用性能均有不良效果。

WO 97/01523 A1 揭示一種環式縮醛，在新戊二醇製造中，與甲醛反應所形成，可利用酸性水溶液或懸浮液之氫，在金屬觸媒存在下，於升溫升壓裂解，得相對應二醇類和甲醛。釋出之甲醛在反應條件下加氫，成為甲醇。

按照 DE 1 518 784 A1 的教示，在新戊二醇製造中，於最後純蒸餾塔內加氫生成物精製所得高沸物，至少部份循環至加氫反應器，欲加氫之粗製醇醛縮合生成物，以已知操作模態含有過量異丁醛。粗製醇醛生成物之催化加氫，是在亞鉻

酸銅觸媒存在下進行。

從製造中所形成高沸物獲得新戊二醇之已知製法，需要酸處理並加水，隨後加氫，或在溶劑存在下進行，若此等高沸物再循環至加氫步驟，其中先得之粗製醇醛生成物，即同時加氫。

意外發現到，在製造中形成之高沸物，如在無溶劑存在下，而是在分開的加氫反應器內，於亞鉻酸銅觸媒存在下，用氫處理，所得裂解生成物利用蒸餾加工，則可以簡單方式從高沸物大量回收新戊二醇。

【發明內容】

故本發明提供一種製法，從生產製程中形成的高沸物，獲得新戊二醇。在此製法中，高沸物在液相內，於無溶劑存在內，在亞鉻酸銅觸媒存在下，在分開的加氫反應器內，於溫度 140—220°C，和壓力 7—28 MPa，用氫處理，所得裂解生成物再利用蒸餾加工。

與已知製法中高沸物再循環至加氫步驟，由甲醛和異丁醛反應所得粗製醇醛縮合生成物同時加氫情形相對的是，本發明製法中用氫處理（亦可視為高沸物加氫裂解）是在分開的加氫反應器內進行。此脫聯製法形態可使高沸物加氫裂解之反應狀況以目標方式設定，且無關粗製醇醛縮合生成物加氫中選用的反應條件。此外，在分開的加氫反應器內進行加氫裂解，亦可使利用 Cannizzaro 法（其中醇醛生成物再與當量甲醛反應，而不利用氫來加氫）製造和精製新戊二醇所形成高沸物加工。

高沸物之加氫裂解是在無溶劑存在下進行。在本發明中「無溶劑存在」指在用氫處理中，即不加有機溶劑，亦不加水。惟少量低沸化合物，例如異丁醇或正丁醇或水，具有溶劑性質，是在前面製法步驟中添加或形成，則可存在於高沸物內。

在新戊二醇（NPG）製造中形成之高沸物，含有上述含

氧化合物，諸如 NPG 單甲酸酯、NPG 異丁酸酯、HPA Tishchenko 酯、NPG/HPA 環式縮醛、NPG 二異丁酸酯和 NPG 二羥基特戊酸酯，還有其他酯類、醚類和縮醛化合物、HPA Tishchenko 酯和 NPG 二羥基特戊酸酯之含量特別高。高沸物亦含有實質量的新戊二醇和羥基特戊醛。

要用於加氫裂解之高沸物可在諸製程階段，從新戊二醇製法分開。可以分開或組合形式引進入要分開進行的加氫裂解步驟，以獲得所需多元醇。在新戊二醇製造中，例如從蒸發器底所得高沸物，領先粗製醇醛生成物之加氫。其他高沸物可在加氫後所得粗製新戊二醇蒸餾精製中排出，得精製生成物。從新戊二醇製造中組合之高沸物流，再利用本發明製法加氫。

本發明加氫裂解是在市售亞鉻酸銅觸媒存在下進行。一般先前技術已知其適用於酯化合物之加氫裂解，參見 Ullmann 氏《工業化學百科》第 5 版第 9 卷，VCH 出版社。按照 H. Adkin, Org. React. 8, 1954, 1-27，亞鉻酸銅觸媒可說是氧化銅和亞鉻酸銅的組合物，不一定含亞鉻酸銅。此等加氫觸媒已例如載於 DE 26 11 374 A1、DE 1 518 784 A1、US 4,855,515 A1 或 EP 0 522 268 A1。亞鉻酸銅觸媒往往又包括活化劑，諸如鋇、鎘、鎂、錳和 / 或稀土金屬。適於本發明製法之亞鉻酸銅觸媒有無載體材料均可用，例如矽藻土、矽凝膠或氧化鋁，以粉劑、丸劑、星形劑、壓出物、環劑或具有較大表面積之其他粒劑。

摻錳的亞鉻酸銅觸媒特別適用於本發明用氫處理。

高沸物用氫處理或加氫裂解，溫度 140—220°C，以 160—200°C 為佳，壓力 7—28 MPa，以 7—20 MPa 為佳，不加溶劑，也不加水。不宜使用更高溫度，因會增加多元醇發生無選擇性之解離。雖然更高壓力對亞鉻酸銅觸媒的加氫效能有正面效果，提高對所需多元醇的選擇率，但在高壓作業需要高能量輸入，才能把反應至適當高壓的氣體壓縮。

本發明用氫處理，是在液相內，固定床觸媒上方，例如順流或逆流加氫，連續或分批進行。在連續操作模態內，觸媒上方的空間速度 V/Vh ，以每單位觸媒容積和時間之流通容量表示，以 $0.2-1.2\text{ h}^{-1}$ 為宜， $0.4-1\text{ h}^{-1}$ 更佳。

在分批操作模態中，使用上述亞鉻酸銅觸媒，為無溶劑出發物料的 1—10% 重量，以 2—6% 重量為佳。

取自加氫反應器的裂解生成物，先引進入高壓分離器，降壓至大氣壓。裂解生成物隨即以已知蒸餾法，例如 EP 0 278 106 A1 所載程序加工，得精製新戊二醇。在特定具體例中，裂解生成物先與粗製新戊二醇混合，混合物隨後以蒸餾加工。

【實施方式】

新戊二醇可利用本發明以氫處理，從所用高沸物回收，基於高沸物輸入之產率在 80% 重量以上。新法以下述實施例說明，惟不限於此等具體例。

實施例

取 600 ml 市售亞鉻酸銅觸媒，呈 $3 \times 3\text{ mm}$ 丸粒形，置於管型反應器。利用氮測試壓力後，以氮流流過反應器，緩緩升溫至 180°C ，以活化觸媒。把氫漸漸引進入氮流內，直至氮流不變下，氫流量到達 60 l/h 。觸媒在此等條件下即被活化 5 小時。

觸媒活化後，在管型反應器內設定氫壓和反應溫度，如表 1 和表 2 所示條件。在各情況設定之廢氣，把新戊二醇製造所得高沸混合物適量連續引進管型反應器內，排放之廢氣流即引進入高壓分離器內，經液位控制排放入大氣壓接收器內。裂解生成物與粗製新戊二醇混合，混合物經蒸餾，而得精製新戊二醇。

在各種溫度和壓力之實施例：

使用新戊二醇製造所得具有以下組成份之高沸物，用來加氫裂解實驗（氣體層析法，數字為%）：

首餾物	0.6
HPA	18.3
NPG	20.8
NPG 單甲酸酯	0.2
NPG 二甲酸酯	0.2
中間分餾物	0.1
NPG 單異丁酸酯	4.5
環式縮醛 (HPA/NPG)	0.2
HPA Tishchenko 酯 / NPG 二異丁酸酯 (TE, NPG di-i-B)	46.6
尾餾物	8.5

在各種溫度和壓力的裂解實驗結果，綜列於下表。

表 1：新戊二醇（NPG 進料）製造所得高沸物
在各種溫度加氫裂解

壓力	[MPa]	8.0	8.0	8.0	8.0
觸媒溫度	[°C]	180	185	190	200
NPG 進料	[g/h]	324	299	323	336
廢氣	[l/h]	260	255	220	230
GC 分析					
首餾物	%	2.4	3.5	3.1	8.4
異丁醇	%	4.4	6.3	12.8	18.9
NPG	%	83.8	81.8	79.7	68.5
NPG 單異丁酸酯	%	1.0	0.8	0.6	0.6
TE+NPG di-i-B	%	6.0	5.5	1.8	2.3
總計高沸物	%	2.4	2.1	2.0	1.3

由溫度變化可見，裂解溫度提高，會引導加氫生成物內之 NPG 含量降低，同時提高異丁醇和首餾物成份之比例。此系列分析數字顯示提升溫度時，新戊二醇和羥基特戊醛 Tishchenko 酯 / NPG 二異丁酸酯增加非選擇性解離，特別形成異丁醇和首餾成份。

表 2：新戊二醇（NPG 進料）製造所得高沸物
在各種壓力加氫裂解

壓力	[MPa]	20.0	18.0	16.0	14.0	12.0	8.0	6.0
觸媒溫度	[°C]	180	180	180	180	180	180	180
NPG 進料	[g/h]	230	300	310	310	310	240	235
廢氣	[l/h]	260	270	280	230	230	250	280
GC 分析								
首餾物	%	2.9	3.6	2.7	3.0	3.1	3.6	3.5
異丁醇	%	4.2	4.1	4.8	4.4	3.9	5.6	6.2
NPG	%	91.9	90.0	88.8	87.8	85.7	83.7	78.2
NPG 單異丁酸酯	%	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.7	1.3
TE+NPG di-i-B	%	0.4	1.6	2.1	2.8	5.0	4.5	8.1
總計高沸物	%	0.5	0.5	1.3	1.6	1.7	1.9	2.7

此系列分析數字顯示壓力對加氫觸媒裂解率之依賴。壓力 20 MPa 時，達成實際完成裂解，以及 Tishchenko 酯和 NPG 二異丁酸酯加氫成新戊二醇。

加氫實驗隨後蒸餾：

從新戊二醇製造所得具有上述組成份的高沸物之加氫裂解，是在前述實驗的同樣裝置條件下進行。加氫裂解在壓力 8 MPa 和溫度 180°C 進行，使用高沸物進料流量 300 g/h，相當於觸媒上方的空間速度 V/V_h 為 0.5 h^{-1} 。裂解生成物由氣體

層析法測定組成份如下（以%計）：

首餾物（含甲醇、異丁醇）	7.4
HPA	0.0
NPG	82.0
NPG 單甲酸酯	0.0
NPG 二甲酸酯	0.0
中間分餾物	0.3
NPG 單異丁酸酯	0.9
環式縮醛（HPA/NPG）	0.3
HPA Tishchenko 酯 / NPG 二異丁酸酯	6.2
尾餾物	2.9

在此等條件下，進行裂解轉化率 91%，就高沸物進料流量而言，而新戊二醇選擇性為 97.1%，相當於新戊二醇產率 89.0%。

所得裂解生成物與粗製新戊二醇按 1:10 重量比混合，混合物隨即以 40 板之塔，在大氣壓蒸餾，回流比 1:1，得精製新戊二醇。取出第一分餾物，塔頂溫度範圍 87—100℃，塔底溫度範圍 100—125℃，得新戊二醇，塔頂溫度 210℃，塔底溫度範圍 210—260℃。進料混合物、精製新戊二醇和蒸餾殘餘物，由氣體層析法測得組成份如下（以%計）：

	進料混合物	NPG 分餾物	殘餘物
首餾物（含甲醇、異丁醇）	19.7	0.1	0.0
HPA	0.1	0.0	0.1
NPG	72.2	99.6	83.6
三正丙胺	6.0	0	0

	進料混合物	NPG 分餾物	殘餘物
NPG 單甲酸酯	0.0	0.0	0.0
NPG 二甲酸酯	0.0	0.0	0.0
中間分餾物	0.1	0.0	0.4
NPG 單異丁酸酯	0.5	0.2	3.8
環式縮醛 (HPA/NPG)	0.1	0.0	0.4
HPA Tishchenko 酯 / NPG 二異丁酸酯	0.9	0.0	10.9
尾餾物	0.4	0.0	0.8

【圖式簡單說明】

【主要元件符號說明】

101年3月23日修正本

101年3月23日修正

七、申請專利範圍：

公告本

1.一種從製程中所形成高沸物獲得新戊二醇之製法，高沸物於分開的加氫反應器中，在液相內無溶劑存在，並在亞鉻酸銅觸媒存在下，於溫度 $140\sim 220^{\circ}\text{C}$ 和壓力 $7\sim 28\text{ MPa}$ ，用氫處理，所得裂解生成物利用蒸餾加工者。

2.如申請專利範圍第 1 項之製法，其中用氫處理是在溫度 $160\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，和壓力 $7\sim 20\text{ MPa}$ 進行者。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之製法，其中亞鉻酸銅觸媒又包括鋁、鎂或錳，或其混合物，做為活化劑者。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之製法，其中所得裂解生成物與粗製新戊二醇混合，混合物利用蒸餾加工，得精製新戊二醇者。

5.如申請專利範圍第 3 項之製法，其中所得裂解生成物係與粗製新戊二醇混合，混合物經蒸餾加工，而得精製新戊二醇者。