



(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 I718996 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：104131003

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 18 日

(51)Int. Cl. : C07C1/20 (2006.01)

C07C7/10 (2006.01)

C07C7/00 (2006.01)

C07C11/167 (2006.01)

(30)優先權：2014/09/19 法國

1458859

(71)申請人：法商 I F P 新能源公司 (法國) IFP ENERGIES NOUVELLES (FR)

法國

法商米其林企業總公司 (法國) COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN (FR)

法國

瑞士商米其林研究技術公司 (瑞士) MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. (CH)

瑞士

(72)發明人：達斯汀路 雷賈尼 DASTILLUNG, REJANE (FR)；菲思契爾 比崔斯 FISCHER, BEATRICE (FR)；賈桂林 馬可 JACQUIN, MARC (FR)；霍奇 雷秋爾 HUYGHE, RAPHAEL (FR)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 103038196A

CN 103172504A

US 2403742

US 2403743

審查人員：潘煒琳

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：7 共 58 頁

(54)名稱

以具低水及能量消耗之二反應步驟自乙醇製造丁二烯及氫之方法

(57)摘要

本發明係關於一種自包含至少 80 重量%乙醇之乙醇進料製造丁二烯之方法，其包含至少一個將乙醇轉化成乙醛之步驟 A)、將乙醇/乙醛混合物轉化成丁二烯之步驟 B)、用於氫處理之步驟 C1)、用於丁二烯萃取之步驟 D1)、第一丁二烯純化步驟 D2)、後續丁二烯純化步驟 D3)、流出物處理步驟 E1)、用於消除雜質及棕色油之步驟 E2)及用於用水洗滌之步驟 F)。

The invention concerns a process for the production of butadiene from an ethanol feed comprising at least 80% by weight of ethanol, comprising at least one step A) for the conversion of ethanol into acetaldehyde, a step B) for converting an ethanol/acetaldehyde mixture into butadiene, a step C1) for hydrogen treatment, a step D1) for butadiene extraction, a first butadiene purification step D2), a subsequent butadiene purification step D3), an effluent treatment step E1), a step E2) for eliminating impurities and brown oils and a step F) for scrubbing with water.

指定代表圖：

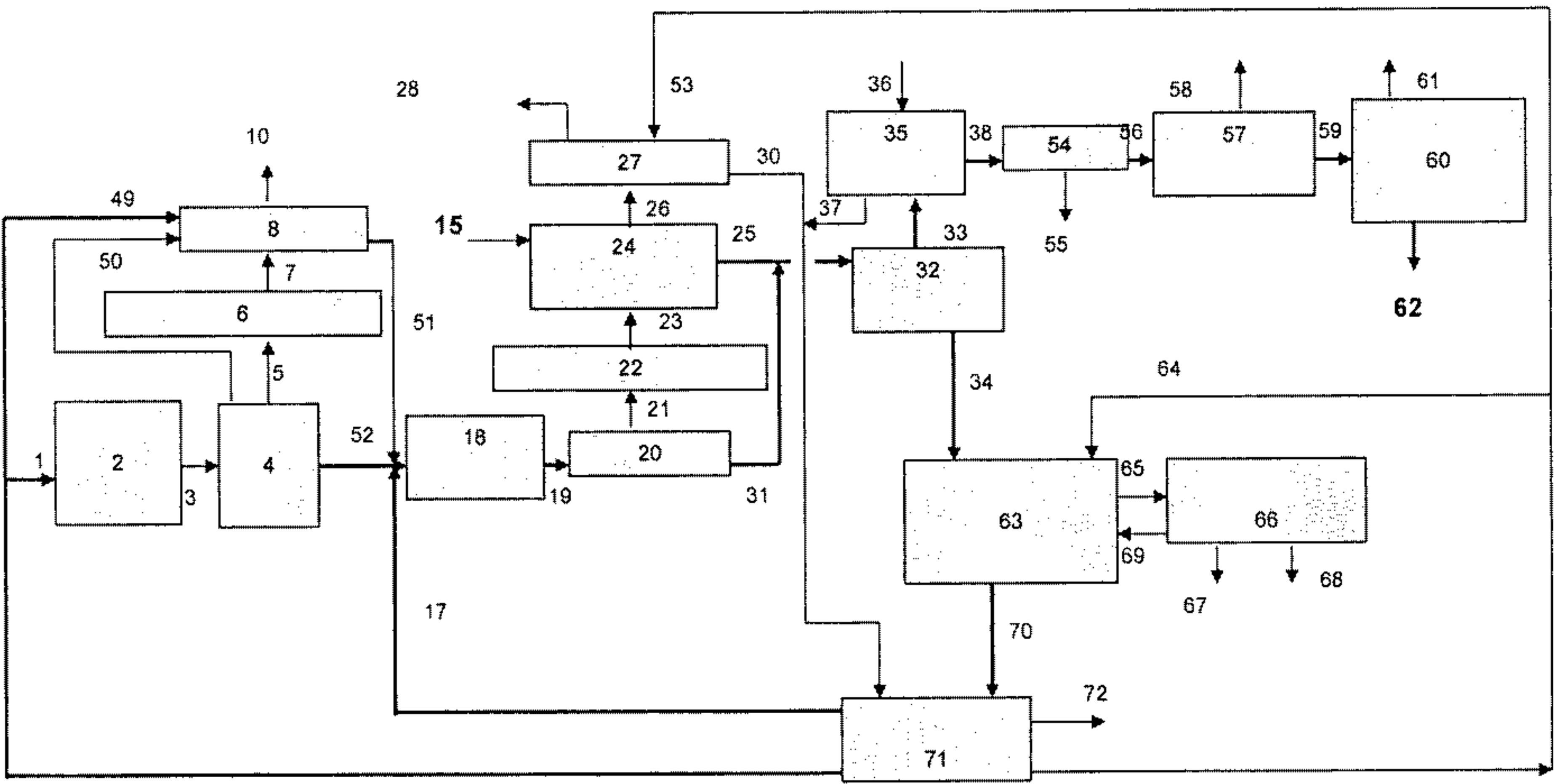


圖1

符號簡單說明：

- 1 . . . 管道
- 2 . . . 反應區段
- 3 . . . 管道
- 4 . . . 分離區段
- 5 . . . 氫流出物
- 6 . . . 區段
- 7 . . . 經壓縮氫流出物/管道
- 8 . . . 洗滌區段/洗滌步驟/洗滌區
- 10 . . . 管道/流
- 15 . . . 乙醇進料
- 17 . . . 管道
- 18 . . . 反應區段
- 19 . . . 管道/流出物
- 20 . . . 分離區段/分離器
- 21 . . . 氣體流出物/丁二烯流出物
- 22 . . . 區段
- 23 . . . 管道/蒸氣流出物
- 24 . . . 洗滌區段/底部洗滌液
- 25 . . . 管道/洗滌液
- 26 . . . 管道/蒸氣流出物
- 27 . . . 水洗滌區段/洗滌步驟
- 28 . . . 管道
- 30 . . . 管道
- 31 . . . 液體流出物/管道
- 32 . . . 蒸餾區段/蒸餾步驟
- 33 . . . 管道
- 34 . . . 管道/(乙醇/乙醛殘餘物)

- 35 . . . 水洗滌區/洗滌區段
- 36 . . . 管道
- 37 . . . 管道
- 38 . . . 管道
- 49 . . . 乙醇流出物/管道
- 50 . . . 管道/(乙醇/乙醛流出物)
- 51 . . . 管道
- 52 . . . 管道/部分
- 53 . . . 水流出物/管道
- 54 . . . 乾燥區段
- 55 . . . 管道
- 56 . . . 乾燥丁二烯流出物/管道
- 57 . . . 低溫蒸餾區
- 58 . . . 管道
- 59 . . . 管道
- 60 . . . 液-液萃取區段
- 61 . . . 管道
- 62 . . . 管道
- 63 . . . (洗滌/反洗滌區段)/洗滌步驟/洗滌區
- 64 . . . 管道/洗滌水/水流出物
- 65 . . . 管道/進料
- 66 . . . 再生區段
- 67 . . . 輕部分/管道
- 68 . . . 重餾分/管道
- 69 . . . 管道/重烴
- 70 . . . 管道
- 71 . . . 蒸餾區段
- 72 . . . 管道

發明摘要

I718996

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】

以具低水及能量消耗之二反應步驟自乙醇製造丁二烯及氫之方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF BUTADIENE AND
HYDROGEN FROM ETHANOL IN TWO REACTION STEPS
WITH A LOW WATER AND ENERGY CONSUMPTION

【中文】

本發明係關於一種自包含至少80重量%乙醇之乙醇進料製造丁二烯之方法，其包含至少一個將乙醇轉化成乙醛之步驟A)、將乙醇/乙醛混合物轉化成丁二烯之步驟B)、用於氫處理之步驟C1)、用於丁二烯萃取之步驟D1)、第一丁二烯純化步驟D2)、後續丁二烯純化步驟D3)、流出物處理步驟E1)、用於消除雜質及棕色油之步驟E2)及用於用水洗滌之步驟F)。

【英文】

The invention concerns a process for the production of butadiene from an ethanol feed comprising at least 80% by weight of ethanol, comprising at least one step A) for the conversion of ethanol into acetaldehyde, a step B) for converting an ethanol/acetaldehyde mixture into butadiene, a step C1) for hydrogen treatment, a step D1) for butadiene extraction, a first butadiene purification step D2), a subsequent butadiene purification step D3), an effluent treatment step E1), a step E2) for eliminating impurities and brown oils and a step F) for scrubbing with water.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1	管道
2	反應區段
3	管道
4	分離區段
5	氫流出物
6	區段
7	經壓縮氫流出物/管道
8	洗滌區段/洗滌步驟/洗滌區
10	管道/流
15	乙醇進料
17	管道
18	反應區段
19	管道/流出物
20	分離區段/分離器
21	氣體流出物/丁二烯流出物
22	區段
23	管道/蒸氣流出物
24	洗滌區段/底部洗滌液
25	管道/洗滌液
26	管道/蒸氣流出物
27	水洗滌區段/洗滌步驟
28	管道
30	管道

31	液體流出物/管道
32	蒸餾區段/蒸餾步驟
33	管道
34	管道/(乙醇/乙醛殘餘物)
35	水洗滌區/洗滌區段
36	管道
37	管道
38	管道
49	乙醇流出物/管道
50	管道/(乙醇/乙醛流出物)
51	管道
52	管道/部分
53	水流出物/管道
54	乾燥區段
55	管道
56	乾燥丁二烯流出物/管道
57	低溫蒸餾區
58	管道
59	管道
60	液-液萃取區段
61	管道
62	管道
63	(洗滌/反洗滌區段)/洗滌步驟/洗滌區
64	管道/洗滌水/水流出物
65	管道/進料
66	再生區段

67	輕部分/管道
68	重餾分/管道
69	管道/重烴
70	管道
71	蒸餾區段
72	管道

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

以具低水及能量消耗之二反應步驟自乙醇製造丁二烯及氫之方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF BUTADIENE AND
HYDROGEN FROM ETHANOL IN TWO REACTION STEPS
WITH A LOW WATER AND ENERGY CONSUMPTION

【技術領域】

本發明係關於一種以二反應步驟自乙醇操作製造丁二烯之方法：產生乙醛之第一反應步驟，及自乙醇於乙醛之混合物產生丁二烯之第二步驟。

【先前技術】

詳言之，20世紀20年代，Russians基於Lebedev之研究開發出自乙醇製造丁二烯之方法(具有1個反應步驟之方法)，且美國人在第二次世界大戰期間由Ostromilenski之研究開發出自乙醇製造丁二烯之方法(具有2個反應步驟之方法-使乙醇脫氫形成乙醛，隨後自乙醇/乙醛混合物產生丁二烯)。此後一方法，其可產生略微較佳之產率，在20世紀40年代期間的美國操作。此類型之所有單元均在很久前即停止，主要出於經濟原因。

Lebedev或Ostromilenski型方法每次之轉化率實質上低於50%，從而意味著有大量再循環，且難以精確調節第二反應器入口之乙醇/乙醛比率。

該方法之另一問題為產生各種各樣雜質：飽和、不飽和及芳族烴，以及含氧產物(諸如醇、酚、醛、酮、酸、酯、醚或縮醛)。

產生大量在正常溫度及壓力條件下為氣體與液體的此等副產物中之一些。可引用之氣體副產物包括氫氣、一氧化碳、二氧化碳、 C_1 - C_4 烷烴及烯烴及甲基乙基醚。可引用之液體副產物包括戊烯、戊二烯、乙醚、乙基乙烯基醚、己烯、己二烯、丁醛、巴豆醛、乙酸乙酯、二乙醇縮乙醛、丁醇、己醇及乙酸。此等氣體及液體副產物在獲得符合標準之丁二烯方面存在問題，而且因為將其與乙醇及乙醛一起再循環至反應步驟誘導單元之總產率降低。對其進行萃取實質上使分離方法複雜。

其他副產物以微小量產生。在文檔之其餘部分，術語「棕色油」用於表示反應區段所產生的數千烴及含氧化合物之組，其沸點在乙醇之沸點與高達 600°C 之間。此等棕色油具有可溶於乙醇但不溶於水之特定特徵。尤其在不用大量過量乙醇對其進行稀釋時，其可堵塞在一起且阻塞設備。此外，此等棕色油在分離反應所產生之水與未經轉化之乙醇的蒸餾塔中存在問題。實際上，此等棕色油可溶於供應該蒸餾塔之水-乙醇流出物，且不溶於基本上由水構成之殘餘物中。因此，此塔中發生相分離，從而顯著降低分離效率。在該方法中，因為棕色油由具有極不同物理-化學特性之數千種化合物構成，故其難以去除。因此，此等棕色油之一部分積聚在方法內，造成數天或至多數週後其操作效率下降，且需要週期性沖洗某些流。所造成之乙醇及乙醛損失降低方法之總產率，其代價為現今過高的。

由於方法所產生之多種雜質，故丁二烯之純化很複雜。其需要多種單一操作之組合，諸如洗劑、簡單及萃取蒸餾。先前技術建議使用利用溶劑雙(2-氯乙基)醚(Chlorex)進行之萃取蒸餾，該溶劑由於其高毒性而現在被禁用。重要的是注意到現在對丁二烯之標準極嚴格，此係因為丁二烯聚合催化劑之敏感性。因此，再現先前技術之單一操作串接將意謂不能滿足當今標準。舉例而言，丁二烯中乙醛之標準自

1000 ppm變至現今之小於10 ppm。

研究「Synthetic Rubber」，第4章(W.J. Toussaint及J. Lee Marah)提供由碳化物及碳開發之方法的一般觀點；原理步驟概括如下。

自流出物處理步驟獲得之乙醇在第一反應步驟中轉化成乙醇/乙醛流出物。此步驟亦產生氣體氫流出物。隨後在流出物處理步驟中處理乙醇/乙醛流出物，且可預先遞送至丁二烯萃取步驟以分離乙醇流出物與乙醛流出物。乙醇/乙醛流出物含有大量乙醛(約20重量%)，其比乙醇揮發性大得多，因此更容易夾帶於氣體流出物中。

在水洗滌步驟中處理氫流出物，該步驟可用於回收氫氣夾帶之乙醇及乙醛。有效洗滌(意謂單元之總產率不為因乙醇及乙醛損失而降低)包括每公噸所製造之丁二烯使用至少2公噸水，或每公噸所回收之乙醛及乙醇約5公噸水之等效物。洗滌水必須隨後在流出物處理步驟中處理。因此，痕量乙醇及乙醛之回收使得設備尺寸及方法之能量消耗實質性提高。氫之純度為約99莫耳%或90重量%。

乙醇/乙醛混合物轉化成丁二烯之第二反應步驟由自流出物處理步驟獲得之乙醇及乙醛供應。其產生液體流出物及氣體流出物。以一個步驟分離自第一反應步驟獲得之產物以處理流出物而在第二反應步驟之入口將其新鮮混合的事實使得設備之尺寸及方法之能量消耗提高。

在先前技術中，用富含乙醇但不純之流出物洗滌自第二反應步驟獲得之氣體流出物，此致使需要丁二烯萃取步驟及處理尺寸過大之氣體副產物的步驟以及因此流出物之處理步驟。

在丁二烯萃取步驟中處理第二反應步驟之流出物，該丁二烯萃取步驟亦係供應以自第一反應步驟獲得之乙醇/乙醛流出物之一部分。此步驟包含至少一個氣體-液體洗滌區段及蒸餾區段。此萃取步驟產生粗丁二烯流出物、氣體產物流出物及乙醇/乙醛/水流出物。此

後者可再循環至步驟之氣體-液體洗滌區段之頭部。然而，此再循環存在問題，因為乙醇中水之存在降低丁二烯之溶解性。因此，必須提高液體流動速率以自洗滌之氣體流萃取相同量之丁二烯而補償溶解性之降低。

在第一純化步驟中，用水洗滌未精製之丁二烯，隨後在後續純化步驟中尤其藉由萃取蒸餾採用雙(2-氯乙基)醚(Chlorex)型溶劑純化。在流出物處理步驟中處理自洗滌未精製丁二烯獲得之水，且自方法去除自後續純化獲得之雜質。

第一丁二烯純化步驟可用於去除自丁二烯萃取步驟獲得之未精製丁二烯中所存在的乙醛。然而，由於20世紀60年代與現今之間的丁二烯的羰基標準變化，供應第一丁二烯純化步驟之水的流率必須極實質上提高以獲得當今標準。從而將所產生之廢水流出物遞送至流出物處理步驟，因此遵守標準轉化成設備之尺寸及能量消耗之實質性提高。另外，洗滌水之流率提高以遵守標準亦轉化成關於丁二烯/水在洗滌塔中反混合之問題。

流出物處理步驟意謂以各種處理流出物為起始物質，可分離乙醛流出物、乙醇流出物、水流出物、液體副產物流出物及視情況存在之棕色油流出物。此步驟一般包含兩個或三個蒸餾塔。將方法之乙醇進料在乙醇/水蒸餾層位供應至流出物處理步驟。

此步驟中可能產生之棕色油自方法去除或在用於處理液體副產物及棕色油之特定步驟中處理以得到各種可升級流出物，諸如富含乙酸乙酯之流出物或實際上富含己二烯且之流出物，且旨在使乙醇及乙醛之損失以及液體副產物及棕色油達最小。

流出物處理步驟之各種單一操作之間的再循環物的複雜性使此步驟難以操作。此外，塔中發生之相分離，尤其由於棕色油所致，在操作方面以及設備尺寸方面存在問題。

在處理氣體副產物之步驟中處理氣體副產物，在該步驟中用水流洗滌氣體副產物，隨後在流出物處理步驟中處理水流。

專利US 1 977 750描述將乙醇轉化成乙醛及處理氫之步驟。在催化區段中乙醇部分轉化。在水冷凝器中，隨後在供應以鹽水之冷凝器中冷卻主要由乙醇、乙醛及氫構成之流出物，隨後用水洗滌。合併此三個單一操作中所收集之液體流出物組且蒸餾以回收未經轉化之乙醛及乙醇。

專利US 2 249 847描述將乙醇轉化成乙醛及在僅產生乙醛及其副產物之方法的情況下處理流出物之步驟。詳言之，其描述將乙醇進料引入流出物處理步驟之乙醇/水蒸餾塔之回流鼓中的重要性，該實踐在所有後續文檔中再現。

專利US 2 403 741描述將乙醇轉化成乙醛、將乙醇/乙醛混合物轉化成丁二烯、處理氫、萃取丁二烯、丁二烯之第一純化及處理流出物的步驟。其描述使用自第一反應步驟獲得之乙醇/乙醛流出物執行萃取第二反應步驟所獲得之蒸氣流出物中包含的丁二烯的步驟的重要性。

專利US 2 403 742描述將乙醇轉化成乙醛、將乙醇/乙醛混合物轉化成丁二烯、處理氫、萃取丁二烯、丁二烯之第一純化及處理流出物的步驟。其描述再循環自處理朝向第二反應步驟之流出物的步驟獲得的乙醛流出物的困難，詳言之由於存在與乙醛形成共沸物之乙醚。因此，處理流出物之步驟在產生乙醛與產生乙醇之間使用中間蒸餾塔以去除液體副產物。在所有後續文檔中亦發現此實踐。

專利US 2 403 743、US 2 393 381及2 395 057描述處理流出物之步驟及視情況存在之處理液體副產物及棕色油之步驟以使乙醇及乙醛之損失達最小的各種組態。此等文檔展示在不執行所述發明時，自處理流出物之步驟獲得之乙醛流出物的純度降至低於50重量%，從而在

流出物再循環至第二反應步驟時造成嚴重問題。所提出之發明可用於以大於80重量%且在最佳情況下等於93重量%之純度獲得自流出物處理步驟獲得之乙醛/乙醇流出物。然而，所述分離系列明顯難以操作且由於各種單一操作之間的多個再循環而消耗能量。

專利US 2 409 250 (Carbide and Carbon, 1944)描述連續丁二烯純化步驟(萃取、藉由超分餾進行之丁二烯之第一純化及後續純化)。丁二烯以98.7%之純度製造，但代價為產率顯著損失。為限制此損失，取出藉由超分餾純化丁二烯之塔的頂部產物且部分再循環至丁二烯萃取步驟。此等實質性再循環，尤其考慮到消除不可冷凝物的丁烷/丁二烯流再循環涉及使設備之尺寸過大。

在專利US 2 439 587中，Koppers提出對碳化物及碳方法進行改良，其由回收乙酸乙酯副產物及使其再循環至第二反應步驟組成。分離操作很複雜，且難以調節，因為其尤其採用側流、傾析、沖洗及用水洗滌，且誘導大量乙醇及乙醛損失。

專利US 1 948 777 (Carbide and Carbon, 1931)詳細描述藉由萃取蒸餾使用各種溶劑(包括Chlorex)純化丁二烯之後續步驟。藉由限制塔頭部之丁二烯損失，亦即餾出物中丁二烯濃度為0.2%，底部獲得之丁二烯的純度僅為70%，而在尋求在底部獲得更純丁二烯(亦即99%)時，頂部丁二烯損失高很多，餾出物中丁二烯之濃度為30%。因此，高純度丁二烯在使單元之總共產率下降為代價下製造。

在再循環至第二反應步驟之乙醛流出物不純的情況下且由於損失乙醇及乙醛，先前技術佈局之總產率很低。

即使丁二烯之當前主要來源為來自石油，但將來油田之缺失使得需要完全重新設想該舊方法以使得丁二烯可由替代性來源製造。

本發明之目標及優點

本發明提供一種自包含至少80重量%乙醇之乙醇進料製造丁二烯

之方法，其包含至少：

A)將乙醇轉化成乙醛之步驟，其包含在0.1至1.0 MPa範圍內之壓力及200℃至500℃範圍內之溫度下在催化劑存在下操作的供應以至少一部分自步驟E1)獲得之富含乙醇之流出物的至少一個反應區段，及將該反應區段之流出物分離成至少一種氣體形式之氫流出物與液體形式之乙醇/乙醛流出物的分離區段；

B)轉化成丁二烯之步驟，其包含在催化劑存在下在300℃至400℃範圍內之溫度及0.1至1.0 MPa範圍內之壓力下操作的供應以至少一部分自步驟A)獲得之該乙醇/乙醛流出物、供應以自步驟C1)獲得之富含乙醇之液體、供應以一部分自步驟E1)獲得之富含乙醛之流出物的至少一個反應區段，供應流率經調節以使得該反應區段入口之乙醇/乙醛莫耳比在1至5範圍內，及將該反應區段之流出物分離成至少一種氣體流出物與液體流出物之分離區段；

C1)氫處理步驟，其包含將自步驟A)獲得之該氫流出物壓縮至0.1至1.0 MPa範圍內之壓力的至少一個壓縮區段，及在15℃至-30℃範圍內之溫度下供應以一部分自步驟E1)獲得之該乙醇流出物及供應以一部分自步驟A)獲得之該乙醇/乙醛流出物及在25℃至60℃範圍內之溫度下供應以該壓縮氫流出物的氣體-液體洗滌區段，且產生至少一種富含乙醇之液體流出物及經純化之氫流出物；

D1)萃取丁二烯之步驟，其包含將自步驟B)獲得之該氣體流出物壓縮至0.1至1.0 MPa範圍內之壓力的至少一個壓縮區段，包含在頂部在20℃至-20℃範圍內之溫度下供應以由方法之該乙醇進料構成之乙醇流及/或一部分自步驟E1)獲得之乙醇流出物且在底部供應以自步驟B)獲得且冷卻之該氣體流出物的洗滌塔之氣體-液體洗滌區段，及在0.1至1 MPa範圍內之壓力下操作的供應以至少自該步驟B)獲得之液體流出物及供應以該氣體-液體洗滌區段之液體流出物的蒸餾區段，該

步驟D1)產生至少一種氣體副產物流出物、未精製之丁二烯流出物及乙醇/乙醛/水流出物；

D2)第一丁二烯純化步驟，其包含至少一個氣體-液體洗滌區段，其底部係供應以自D1)獲得之未精製之丁二烯流出物，且其頭部係供應以水流，該水流可為該丁二烯製造方法外之來源的水流及/或部分自步驟E1)獲得之水流出物，該洗滌區段在頂部產生預純化丁二烯流出物且自底部產生廢水流出物；

D3)供應以至少自該步驟D2)獲得之該預純化丁二烯流出物的後續丁二烯純化步驟，且該步驟產生至少一種經純化丁二烯流出物；

E1)供應以至少自步驟E2)獲得之水/乙醇/乙醛萃餘物的流出物處理步驟，且該步驟產生至少一種富含乙醇之流出物、富含乙醛之流出物及富含水之流出物；

E2)消除雜質及棕色油之步驟，其係供應以至少自步驟D1)獲得之乙醇/乙醛/水流出物及自步驟E1)獲得之富含水之流出物，且該步驟產生至少一種水/乙醇/乙醛萃餘物、輕棕色油流出物及重棕色油流出物；

F)用水洗滌之步驟，其係供應以由自步驟D1)獲得之氣體副產物之流出物以及供應以一部分自該步驟E1)獲得之富含水之流出物，且該步驟產生至少一種含醇水流出物。

本申請人已鑑別一種單一操作之配置，其可用於克服先前技術之多種缺點。詳言之，本發明之單一操作之配置可用於去除氣體雜質、液體雜質及棕色油，同時使乙醇及乙醛之損失達最小，從而改良單元之總產率而降低分離步驟所要之水的總流量且獲得極純丁二烯。水之總流量的顯著降低意謂方法之能量消耗以及分離設備之尺寸可降低。

【實施方式】

進料

本發明方法中所用之乙醇進料可為任何來源：化石、植物或動物來源，且尤其來自由植物資源製造乙醇之方法。該進料包含至少80重量%乙醇，較佳至少90重量%，且較佳至少93重量%。高度較佳地，該乙醇進料滿足EN 15376乙醇燃料標準。

將乙醇轉化成乙醛之步驟A)

根據本發明，將乙醇轉化成乙醛之步驟A)包含至少一個反應區段，其係供應以至少一部分自步驟E1)獲得之富含乙醇之流出物，該部分較佳由自步驟E1)獲得之該富含乙醇之流出物之流率的至少10%構成，且視情況有利地供應以至少一部分該乙醇進料，及將該反應區段之流出物分離成至少一種氣體形式之氫流出物與液體形式之乙醇/乙醛流出物的分離區段。

該反應區段可用於在較佳由氧化鉻與氧化銅之混合物組成之催化劑或任何其他適合催化劑存在下將乙醇轉化成乙醛。此等催化劑為熟習此項技術者所熟知。

該反應區段在0.1至1.0 MPa範圍內、較佳在0.1至0.5 MPa範圍內、較佳在0.1至0.3 MPa範圍內之壓力下及在200°C至500°C範圍內、較佳在250°C至300°C範圍內之溫度下操作。

較佳地，乙醇轉化率在30%至40%範圍內，其中對乙醛之選擇性在85%至100%範圍內，較佳對乙醛之選擇性在90%至95%範圍內。該反應區段之流出物亦包含副產物，諸如巴豆醛、丁醛、二乙醇縮乙醛、乙酸乙酯及乙酸。

該分離區段使用熟習此項技術者已知之氣體-液體分離方法。較佳地，使用在0.1至0.3 MPa範圍內之壓力及在25°C至60°C範圍內之溫度下操作的氣體-液體分離器。

將乙醇/乙醛混合物轉化成丁二烯之步驟B)

根據本發明，轉化成丁二烯之步驟B)包含至少一個反應區段，其係供應以至少一部分自步驟A)獲得之該乙醇/乙醛流出物、供應以自步驟C1)獲得之富含乙醇之液體流出物、供應以一部分自步驟E1)獲得之富含乙醛之流出物，且有利地且視情況供應以自步驟E1)獲得之富含乙醇之流，及將該反應區段之流出物分離成至少一種氣體流出物與液體流出物之分離區段。該反應區段亦可供應以外部乙醛流。

該步驟B)之反應區段的各種供應物之流率經調節以使得該反應區段入口之乙醇與乙醛之莫耳比在1至5範圍內，較佳在1至3.5範圍內，更佳在2至3範圍內，且高度較佳地在2.4至2.7範圍內。

該反應區段可用於將乙醇/乙醛混合物之一部分轉化成至少丁二烯。乙醇/乙醛混合物之轉化選擇性較佳大於60%，更佳大於70%，高度較佳地大於80%。術語「選擇性」意謂該反應區段之流出物中丁二烯之流率與該反應區段中所消耗之乙醇及乙醛之流率的莫耳比。乙醇/乙醛混合物之轉化選擇性較佳大於30%，更佳大於40%，較佳大於47%。術語「轉化率」意謂該反應區段之流出物中乙醇及乙醛之流率相對於供應至反應區段中乙醇及乙醛之流率的莫耳比。其在催化劑、有利地負載在二氧化矽上之選自由以下構成之群的催化劑存在下操作：包含氧化鉬、鋯或鈮、較佳包含2%氧化鉬之催化劑(參見例如 Corson, Jones, Welling, Hincbley, Stahly, Ind. Eng Chem. 1950, 42, 2, 359-373)。該反應區段在300°C至400°C範圍內、較佳地在320°C至370°C範圍內之溫度下及在0.1至1.0 MPa範圍內、較佳在0.1至0.5 MPa範圍內、較佳在0.1至0.3 MPa範圍內之壓力下操作。

較佳地，約65%至80%乙醛在該反應區段中轉化。該因此反應區段之流出物仍包含乙醇。多種雜質可與丁二烯一起產生，包括乙烯、丙烯、乙醚(DEE)、乙酸乙酯、丁醇、己醇、丁烯、戊烯、戊二烯、己烯及己二烯。

該反應區段係供應以自處理流出物之步驟E1)獲得之乙醛流出物，此區段入口之乙醇與乙醛之比率藉由控制自該步驟E1)獲得供應步驟A)之乙醇流出物之分率調節，因此產生乙醛。實際上，剩餘部分自步驟E1)獲得之富含乙醇之流出物供應處理氫之步驟C1)，且在洗滌氫流出物後形成自該步驟C1)獲得供應至該步驟B)的該富含乙醇之液體流出物。然而，此自該步驟C1)獲得之富含乙醇之液體流出物僅含有極少乙醛。因此，用本發明方法容易控制該反應區段之入口的乙醇與乙醛比率。

該分離區段使用熟習此項技術者已知之氣體-液體分離方法。較佳地，使用在0.1至0.3 MPa範圍內之壓力下及在25℃至60℃範圍內之溫度下操作的氣體-液體分離器。

處理氫之步驟C1)

根據本發明，氫處理步驟C1)包含供應以自步驟A)獲得之該氫流出物的至少一個壓縮區段，及供應以一部分自步驟E1)獲得之該乙醇流出物及供應以一部分自步驟A)獲得之該乙醇/乙醛流出物的氣體-液體洗滌區段，且產生至少一種富含乙醇之液體流出物及經純化氫流出物。較佳地，該步驟C1)不供應以任何其他流。

自步驟A)獲得之該乙醇/乙醛流出物之該分率在0至100%範圍內。使用一部分該乙醇/乙醛流出物意謂自該步驟E1)獲得之該富含乙醇之流出物的部分的流率可降低。

該步驟C1)可用於獲得高純度經純化氫流出物，亦即其包含至少90莫耳%氫，較佳99莫耳%氫，較佳99.8莫耳%氫。經純化之氫流出物亦包含痕量水及乙醇。此步驟亦可用於回收自該步驟A)獲得之氫流出物中所包含的乙醇及乙醛，從而使其再循環且使方法產率總產率達最大。

使用一部分自步驟E1)獲得之富含乙醇之流出物及自步驟A)獲得

之乙醇/乙醛流出物部分替代水(先前技術中之情形)意謂在方法中移動之水的總流率可降低。因此，降低處理流出物之水供應步驟E1)及E2)之總流率，從而降低設備之尺寸及步驟E1)及E2)中設施之消耗。另外，如上所述，自該步驟C1)獲得之富含乙醇之液體流出物可用於直接供應丁二烯轉化步驟B)而無需在流出物處理步驟E1)中處理。

本申請人已發現，在本發明方法中，乙醇為用於洗滌乙醛之大大優於水之溶劑，此意謂本發明步驟C1)中所用之設備的尺寸可相較於先前技術減小。

自步驟A)獲得之氫流出物在壓縮區段中壓縮至0.1至1.0 MPa範圍內、有利地在0.1至0.7 MPa範圍內且較佳地在0.4至0.68 MPa範圍內之壓力。此壓縮之作用一方面為降低氣體之體積流率，且另一方面改良下游洗滌之效率。

隨後將經壓縮氫流出物冷卻至在25°C至60°C範圍內、較佳在30°C至40°C範圍內之溫度，隨後供應至洗滌區段之洗滌塔底部，在此處使其與該自步驟E1)獲得之乙醇流出物部分及該自步驟A)獲得之乙醇/乙醛流出物部分接觸，該等部分分別供應至該洗滌塔之頭部及中間點。在供應至該洗滌塔之前，將此兩部分各冷卻至在15°C至-30°C範圍內、較佳在0°C至-15°C範圍內之溫度。有利地，在低於該自步驟A)獲得之乙醇/乙醛流出物部分的溫度下供應自步驟E1)獲得之富含乙醇之流出物，從而在頭部與底部之間產生熱梯度且限制經純化氫流出物中之溶劑損失。洗滌區段之氣體-液體洗滌塔具有塔盤或疏鬆或結構化填料。

本申請人已發現相較於水，在該洗滌區段中存在大量乙醇意謂可採用較低操作溫度而不會造成在此塔中形成水合物之風險。洗滌液之低溫及頭部與底部之間的溫度梯度意謂可獲得經壓縮氫流出物中所存在之乙醛的極良好回收率，以及自該洗滌區段之頭部取出的經純化

氫流出物之極高純度。因此，經純化氫流出物中乙醛之損失為零。另外，經純化氫中乙醇之損失極低，因為引入洗滌區段頭部之乙醇的溫度低，該損失極低經不存在水合物形成證實。

用於氫流出物之最終處理的視情況存在之步驟C2)

最終氫處理步驟C2)宜在步驟C1)結束時進行。該步驟C2)包含至少一個氣體-液體洗滌區段，其係供應以自C1)獲得之經純化氫流出物及供應以源自方法外部之純水流出物或供應以自步驟E1)獲得之富含水之流出物，且產生經純化氫流出物及廢水流出物。

該洗滌區段包含至少一個氣體-液體洗滌塔，其底部係供應以自C1)獲得之該經純化氫流出物，且頂部供應以純水流出物或自步驟E1)獲得之富含水之流出物，且在頂部產生經純化氫流出物且自底部產生廢水流出物。

此步驟可用於回收自C1)獲得之經純化氫流出物中可含有之最終痕量乙醇。該步驟C2)類似於先前技術處理氫處理，但採用比先前技術中所用低很多之水流率，其中供應步驟C2)之氫流出物已在步驟C1)中處理，因此不含自步驟A)獲得之氫流出物中所夾帶之所有乙醛。在所有其他因素相同之情況下，相較於去除痕量乙醛，藉由用水洗滌去除痕量乙醇需要較低流率。另外，因為在相同操作條件下乙醇比乙醛揮發性低，故其夾帶程度比乙醛小得多。

丁二烯萃取步驟D1)

根據本發明，萃取丁二烯之步驟D1)包含至少一個壓縮區段、氣體-液體洗滌區段及蒸餾區段，其係供應以至少自該步驟B)獲得之該等氣體及液體流出物、供應以由方法之該乙醇進料構成之乙醇流及/或一部分自步驟E1)獲得之乙醇流出物，且產生至少一種氣體副產物流出物、未精製丁二烯流出物及乙醇/乙醛/水流出物。

供應步驟D1)之該乙醇流較佳包含至少80重量%乙醇，較佳至少

90重量%，且較佳至少93重量%。供應步驟D1)之該乙醇流可含有甲醇、水、乙酸乙酯、丁醇及己醇。較佳地，供應步驟D1)之該乙醇流包含小於10重量%乙醛，較佳小於5重量%，且更佳小於1重量%。較佳地，供應步驟D1)之該乙醇流包含小於20重量%水，較佳小於5重量%，更佳小於1重量%。

在較佳配置中，供應步驟D1)之該乙醇流由方法之該乙醇進料構成。此配置之一個優點為該進料不含步驟A)及B)中形成之來自反應且可藉助於再循環變得濃縮的副產物。詳言之，此乙醇進料不含乙醛或僅含有痕量乙醛。

在另一較佳配置中，該乙醇流由一部分自流出物處理步驟E1)獲得之乙醇流出物構成。

使用含有極少或不含乙醛之乙醇流使自該氣體-液體洗滌區段之頭部取出的氣體副產物之該流出物中乙醛之夾帶達最少，從而降低方法之總產率的損失以及步驟F)中洗滌水之流率。

自步驟B)獲得之氣體流出物在該壓縮區段中壓縮至0.1至1.0 MPa範圍內、較佳0.1至0.7 MPa範圍內且較佳0.2至0.5 MPa範圍內之壓力。此壓縮之作用一方面為降低氣體之體積流率，且另一方面改良下游洗滌效率。較佳地，隨後將經壓縮氣體流出物冷卻至在25°C至60°C範圍內、較佳在30°C至40°C範圍內之溫度。

較佳地，步驟D1)之該氣體-液體洗滌區段包含洗滌塔，其頂部係供應以供應步驟D1)之該乙醇流，且底部係供應以該經壓縮且冷卻之氣體流出物，該氣體-液體洗滌區段產生作為頂部流出物之氣體副產物及供應至步驟D1)之該蒸餾區段的底部液體流出物。

將供應步驟D1)之該乙醇流在供應至洗滌區段之該氣體-液體洗滌塔之頭部前在20°C至-20°C範圍內、較佳在15°C至5°C範圍內之溫度下冷卻。冷卻該乙醇流之重要性為藉由使氣體副產物之該流出物中乙醇

及乙醛之夾帶達最少而改良洗滌操作之效能。因此，洗滌自步驟B)獲得之經壓縮且冷卻之氣體流出物中所存在的所有丁二烯，且自該氣體-液體洗滌區段之頭部取出的副產物之流出蒸氣不含丁二烯。

使氣體副產物之該流出物中的乙醛夾帶達最少可附帶實質上降低用水洗滌氣體副產物之步驟F)中所需之水的流率，洗滌之目標為回收自步驟D1)洗滌區段乙醇洗滌區段之頭部取出的氣體副產物之流出物中夾帶的乙醇及任何痕量乙醛。

較佳地，自步驟D1)之該氣體-液體洗滌區段之底部取出的富含丁二烯的乙醇流以及自步驟B)獲得之液體流出物供應步驟D1)之該蒸餾區段以分離包含大部分丁二烯的頂部蒸氣流出物(稱為未精製丁二烯流出物)與底部之乙醇/乙醛/水殘餘物。術語「大部分」意謂該蒸餾區段之供應物中所包含之丁二烯的大於80%，較佳大於90%，更佳大於95%，再更佳大於98%，高較佳地大於99%且高度有利該供應物中所包含之所有丁二烯。此乙醇/乙醛/水殘餘物包含乙醇及乙醛，且亦包含步驟B)中所產生之水及步驟A)及B)中形成的副產物，諸如乙醚及乙酸乙酯及棕色油。隨後該乙醇/乙醛/水殘餘物供應流出物處理步驟E2)。該蒸餾區段在0.1至1 MPa範圍內、較佳0.2至0.5 MPa範圍內之壓力下操作。

再循環之配置及使用本發明之外部流(乙醇進料、水)及尤其經冷卻乙醇流意謂可使廢水流出物之流率以及欲藉由該等區段E1)及E2)處理之流率達最小。因此，本發明方法可用於使欲在流出物處理步驟中處理之流出物的流率達最小。

第一丁二烯純化步驟D2)

第一丁二烯純化步驟D2)包含至少一個氣體-液體洗滌區段，其底部係供應以自D1)獲得之未精製之丁二烯流出物，且其頭部係供應以水流，該水流可為該丁二烯製造方法外之來源的水流及/或自步驟E1)

獲得之一部分水流出物，該洗滌區段在頂部產生預純化丁二烯流出物且自底部產生廢水流出物。較佳地，該水流為來自方法外之水流。

該廢水流出物含有乙醛及極少丁二烯且可遞送至處理流出物之步驟E1)，遞送至乙醛蒸餾區段或步驟E2)。

步驟D2)之目標為去除極性雜質，尤其乙醛，其不可以超過數百萬分率之量存在於最終丁二烯中。自D1)獲得之未精製丁二烯流出物主要包含丁二烯，但仍含有多種雜質，包括大量乙醛，其與丁二烯一起形成共沸物，因此在步驟D1)期間不能藉由蒸餾完全去除。因此，該水流之流率經調節以獲得預純化丁二烯流出物中乙醛之所要規格。

將該水流冷卻至低於25℃、較佳低於20℃之溫度，隨後供應氣體-液體洗滌區段以用減少量之水進行洗滌。該水流之供應溫度經選擇以使得不與丁二烯一起形成水合物，且輕烴仍存在於自步驟D1)獲得之未精製丁二烯流中。洗滌塔之壓力經確定以確保丁二烯不冷凝且其保持氣體形式。此步驟之壓力在0.1至1 MPa範圍內，較佳在0.2至0.3 MPa範圍內。

視情況存在之第二丁二烯純化步驟D2bis)

自步驟D2)獲得之預純化丁二烯流出物宜在供應至後續丁二烯純化步驟D3)前進行第二丁二烯純化步驟D2bis)，該步驟D2bis)包含至少一個洗滌區段，其底部係供應以自D2)獲得之該預純化丁二烯流出物，且其頭部係供應以吸收劑溶液。自該洗滌區段之頭部取出預純化丁二烯流出物，其中已去除仍包含於預純化丁二烯流出物中之痕量乙醛，以及痕量的相較於在乙醛(諸如丁醛、丙酮及己醛)中於水中之水溶性較低因此不太能藉由用水簡單洗滌有效去除的其他羰基。自該洗滌區段之底部取出液體流出物，將其自方法去除。

在該步驟D2bis)之第一實施例中，該吸收劑溶液為pH值大於10之水溶液，其藉由添加氫氧化鈉或氫氧化鉀調節。

在該步驟D2bis)之第二實施例中，該吸收劑溶液為亞硫酸氫鈉或亞硫酸氫鉀之水溶液，其pH值在5至8範圍內，較佳在6至7範圍內。

在該步驟D2bis)之第三實施例中，該吸收劑溶液為含有胍家族之化合物的水溶液。

本申請人已發現，組合步驟D2)與D2bis)尤其佳地適用於處理自由乙醇製造丁二烯之方法獲得之未精製丁二烯流出物。

實際上，單獨進行步驟D2)需要大流率之水以符合小於10 ppm羰基化合物之規格。隨後在步驟E1)中處理此等大水流率，此需要相當大的操作及投資成本。另外，藉由極大地提高供應步驟D2)之水的流率，小部分丁二烯溶解，從而降低方法之總產率。

此外，單獨進行步驟D2bis)不適用於處理自步驟D1)獲得之未精製丁二烯流出物。實際上，自未精製丁二烯流出物藉由與鹼性水溶液或亞硫酸氫鹽溶液或胍家族之化合物的水溶液接觸去除的乙醛不能容易地再生。因此，則大量乙醛損失，從而導致方法之總產率下降。

因此，本申請人已藉由串接第一及第二丁二烯純化之步驟D2)及D2bis)鑑別方法之最佳化功能，意謂可分別地符合標準，同時使方法之總產率達最大且使操作成本達最小。

後續丁二烯純化步驟D3)

根據本發明，用至少自該步驟D2)獲得且有利地在第二純化步驟D2bis)中處理的該預純化丁二烯流出物供應後續丁二烯純化步驟D3)，且產生至少一種經純化丁二烯流出物。

此步驟D3)可用於將反應步驟中所製造的丁二烯純化至極高純度(大於99.5重量%，較佳大於99.8重量%且高度較佳地大於99.9重量%)，同時藉由分離在步驟D1)、D2)及有利地D2bis)期間未或僅部分移除之雜質來限制產物損失。

在本發明之第一實施例中，該步驟D3)包含至少一個乾燥區段、

低溫蒸餾區段及使用液-液萃取之丁二烯/丁烯分離區段。

將自步驟D2)獲得且有利地在步驟D2bis)中處理的預純化丁二烯流出物供應至乾燥區段。此區段意欲符合最終產物(經純化丁二烯流出物)中水之所需標準且使得可進行低溫分離而無水合物形成之風險。在該乾燥區段之出口獲得乾燥丁二烯流出物。術語「乾燥丁二烯」意謂小於10 ppm水，較佳小於5 ppm，更佳小於1 ppm。

該乾燥區段較佳包含乾燥，其由一或多個含有一或多種對水具有高親和力之吸附劑的腔室構成。以非限制性方式，此吸附劑可由二氧化矽及/或氧化鋁構成。以非限制性方式，此吸附劑可為沸石，諸如沸石3A或4A。在吸附劑用水飽和時，將該預純化丁二烯流出物供應至含有吸附劑或新鮮或再生吸附劑之另一腔室。

吸附劑可藉由改變腔室中水之分壓，或藉由改變腔室中之溫度，或藉由改變腔室中之溫度，或藉由改變腔室中水之分壓及腔室中之溫度再生。在此後一實施例中，藉由加熱腔室，同時供應以含有極少水或不含水之流來進行經水飽和之吸附劑的再生。術語「極少水或不含水」意謂小於500 ppm，較佳小於350 ppm，較佳小於10 ppm，較佳小於5 ppm，高度較佳小於1 ppm。以非限制性方式，此含有極少水或不含水之流可為氮流、空氣流、烴流或氫流。在本發明之一較佳實施例中，使用一部分自步驟C1)獲得之經純化氫流出物。

將該含有極少水或不含水之流在供應至含有欲再生之吸附劑的腔室前加熱至足以使吸附劑再生之溫度，較佳加熱至約250°C。

在此第一實施例中，隨後將該乾燥丁二烯流出物供應至採用蒸餾塔之低溫蒸餾區段。輕產物離開-25°C至-35°C之間的低溫蒸餾區段之頭部。塔底部處於在20°C至50°C範圍內、較佳25°C至45°C、高度較佳30°C至40°C之溫度下；頂部塔壓力在0.3至0.4 MPa範圍內，較佳0.35 MPa。塔之優點為其可為後面之不可冷凝物提供極良好分離效

率，而不會損失丁二烯(小於0.05%)。因此避免實質性再循環至步驟D1)及丁二烯損失。

仍在此第一實施例中，該低溫蒸餾區段之底部產物(稱為頂部丁二烯流出物)包含丁烯作為主要雜質。該頂部丁二烯流出物供應液-液丁二烯/丁烯萃取區段，諸如專利FR 2 036 057中所述。

該丁二烯/丁烯分離區段為液-液萃取區段，其中該頂部丁二烯流出物在中間區域供應至第一液-液萃取塔，在該塔中，極性溶劑(較佳DMSO)流供應至頭部。用飽和烴溶劑、較佳戊烷或環己烷供應底部。流率以及極性溶劑與烴溶劑之流率的比率經調節以使得烴溶劑夾帶必需部分之丁烯且極性溶劑夾帶必需部分之丁二烯。

隨後在第一蒸餾塔中處理自第一萃取塔頂部獲得的丁烯/烴混合物以在頂部獲得丁烯流出物且在底部獲得可再循環之烴溶劑。

隨後將丁二烯/極性溶劑混合物供應至第二液-液萃取塔之頭部，其中藉由使丁二烯與大於第一液-液萃取塔中之量的烴溶劑直接接觸而自極性溶劑萃取丁二烯，將其引入該第二液-液萃取塔之底部。

隨後在蒸餾塔中處理自第二液-液萃取塔之頭部獲得之丁二烯/烴混合物以在頂部獲得經純化丁二烯流出物，且在底部獲得可再循環之烴溶劑。

較佳地，該丁二烯/丁烯分離區段之液-液萃取塔在0.1至1 MPa範圍內之壓力及在20°C至60°C範圍內之溫度下操作。

在本發明之另一實施例中，該步驟D3)包含至少一個蒸餾步驟及萃取蒸餾步驟。蒸餾步驟可在萃取蒸餾步驟之上游或下游進行。以非限制性方式，萃取蒸餾可用諸如N-甲基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺或乙腈之溶劑進行。

純化丁二烯之各種處理步驟D1)、D2)、D2bis)及D3)可明確用於共處理包含丁二烯之任何流，該流可由接近本發明方法之其他方法產

生。

流出物處理步驟E1)

根據本發明，處理流出物之步驟E1)係供應以至少自步驟E2)獲得之水/乙醇/乙醛萃餘物且產生至少一種富含乙醇之流出物、富含乙醛之流出物及富含水之流出物。若自步驟D2)獲得之廢水流出物或自步驟F)獲得之含醇水流出物或自步驟C2)獲得之廢水流出物未進行去除雜質及棕色油之步驟E2)，則其可直接供應至步驟E1)來處理流出物。區段E1)亦宜供應以一部分乙醇進料。

較佳地且與先前技術不同的是，不進行乙醇或乙醛取出(損失)。

較佳地，該步驟E1)包含至少兩個蒸餾區段，「水及乙醇」蒸餾區段及「乙醛」蒸餾區段。

自步驟E2)獲得之該水/乙醇/乙醛流出物及自步驟D2)獲得之視情況存在之廢水流出物供應該乙醛蒸餾區段，其中乙醛以一定方式分離以形成富含乙醛之流出物，該乙醛蒸餾區段之殘餘物供應水及乙醇蒸餾區段以分離頂部富含乙醇之流出物與底部富含水之流出物。自步驟F)獲得之含醇水流出物及自步驟C2)獲得之廢水流出物不含乙醛，因此其可直接用於供應該水及乙醇蒸餾區段。

自步驟E1)獲得之富含乙醇之流出物主要由乙醇構成。術語「主要」意謂大於80重量%，較佳大於84重量%。以非限制性方式，自步驟E1)獲得之富含乙醇之流出物可含有雜質，諸如水、乙酸乙酯、丁醇及己醇。

除水以外之雜質代表流之小於10重量%、較佳小於5重量%、更佳小於2重量%。

自步驟E1)獲得之富含乙醛之流出物主要由乙醛及乙醇構成。術語「主要」意謂大於80重量%，較佳大於85重量%。以非限制性方式，自步驟E1)獲得之富含乙醛之流出物可含有雜質，諸如水、乙酸

乙酯或丙酮。除水以外之雜質代表流之小於10重量%、較佳小於5重量%。

隨後使該富含乙醛之流出物、富含乙醇之流出物及富含水之流出物再循環至本發明方法之其餘部分。供應至步驟A)之該富含乙醇之流出物的分率較佳為至少0.7、更佳至少0.75、高度較佳至少0.8。供應至該步驟F)之該富含水之流出物之分率有利地在0至0.3範圍內，高度有利地在0至0.1範圍內，更有利地在0至0.01範圍內。供應至去除雜質及棕色油之該步驟E2)的該富含水之流出物的分率有利地在0至1範圍內，較佳在0.3至0.6範圍內，且有利地在0.4至0.5範圍內。

在本發明之另一實施例中，該富含乙醛之流出物、富含乙醇之流出物及富含水之流出物進行純化步驟，隨後再循環至方法之其餘部分。術語「純化」意謂使該等流出物與吸附劑(諸如活性碳、二氧化矽、氧化鋁或官能化聚合物樹脂)接觸。舉例而言，活性碳可用於去除富含乙醇之流中所包含之痕量丁醇及己醇。舉例而言，鹼性樹脂可用於去除富含水之流出物中所存在之乙酸。在吸附劑飽和，且不能保證富含乙醛之流出物、富含乙醇之流出物及富含水之流出物的純度時，將其去除或再生以供再次使用。

去除液體雜質及棕色油之步驟E2)

根據本發明，去除雜質及棕色油之步驟E2)係供應以至少自步驟D1)獲得之乙醇/乙醛/水流出物及供應以一部分自步驟E1)獲得之水流出物，且產生至少一種乙醇/乙醛/水萃餘物、輕棕色油流出物及重棕色油流出物。

較佳地，該步驟E2)包含至少一個洗滌/反洗滌區段、蒸餾輕棕色油之區段及蒸餾重棕色油之區段。

該較佳洗滌/反洗滌區段用自步驟D1)獲得之該乙醇/乙醛/水流出物供應至中間點，若進行此後一步驟，則有利地以與自步驟D2)獲得

之廢水流出物、自步驟F)獲得之含醇水流出物及自步驟C2)獲得之廢水流出物之混合物的形式，且較佳以與一部分自步驟D2)獲得之廢水流出物之混合物的形式。此等流出物相較於自步驟D1)獲得之乙醇/乙醛/水流出物更富含水，因此以混合物形式引入此等流出物意謂萃餘物中之烴損失可為有限的。

該較佳洗滌/反洗滌區段之底部係供應以烴流出物，且頭部係供應以一部分自步驟E1)獲得之不包含乙醇及乙醛之水流出物。烴流出物及自步驟E1)獲得之該部分水流出物在較佳在10℃至70℃範圍內、更佳在45℃至55℃範圍內之溫度下供應。該洗滌/反洗滌區段在頂部產生烴洗滌萃取物，其負載有一部分雜質及棕色油，且該乙醇/乙醛/水萃餘物自底部產生。

該洗滌/反洗滌區段較佳在0.1至0.5 MPa範圍內、較佳在0.2至0.4 MPa範圍內之壓力下操作。較佳地，添加以進行反洗滌之水使得水/乙醇/乙醛萃餘物中之水含量大於30重量%，較佳大於40重量%。

在一個實施例中，該洗滌/反洗滌區段中兩個液相之間的接觸在液-液萃取器中進行。可設想各種接觸模式。可引用之非限制性實例為填充塔、脈衝塔或攪拌分隔塔。在另一實施例中，該洗滌/反洗滌區段中兩個液相之間的接觸在膜接觸器或膜接觸器級聯中進行。此接觸模式尤其適合於所用系統。實際上，水-乙醇-烴混合物已知形成穩定乳液，從而可能在液-液萃取器中存在問題。膜接觸器可用於產生大接觸面積，從而促進雜質及油向烴相之轉移而不會產生乳液。

將該烴洗滌萃取物供應至該輕棕色油蒸餾區段，此產生作為餾出物之該輕棕色油流出物及包含重棕色油餾分之烴殘餘物。

該輕棕色油流出物由反應步驟B)所產生之雜質構成，該等雜質主要為乙醚、乙酸乙酯及巴豆醛，但亦由棕色油之輕餾分構成，該輕餾分由較少量雜質(包括戊烯、異戊二烯、丁醛及乙烯基乙基醚)構

成。此流出物可進行燃燒以提供方法之熱油線路或蒸汽鍋爐所要之熱的一部分，或經蒸餾以回收乙醚流出物及/或乙酸乙酯/巴豆醛流出物，其可升級或再循環至步驟B)之反應區段以供再轉化。

該烴殘餘物基本上含有用於洗滌之烴，但亦含有棕色油之最重餾分。為阻止棕色油藉由烴流出物再循環至液-液萃取器而積聚，在由蒸餾塔組成之該重油蒸餾區段中處理一部分該烴殘餘物，此產生基本上由烴以及少量痕量棕色油構成的烴餾出物，以及作為殘餘物之該重棕色油流出物包含大於80%、較佳大於85%烴以及最重棕色油。遞送至油之該蒸餾區段的該烴流出物之分率在烴殘餘物之總流率的5%至30%範圍內且較佳在10%至20%範圍內。將烴餾出物與尚未在該重油蒸餾區段中處理的該部分烴殘餘物混合以形成供應至該洗滌/反洗滌區段之烴流出物。

較佳代表該重油蒸餾區段之進料的0.1%至20%範圍內、較佳在0.3%至5%範圍內的此流出物可經燃燒以提供方法之熱油線路或蒸汽鍋爐所要之熱的一部分。需要補給等於該重油蒸餾區段之底部損失之烴以保持洗滌流率恆定。此塔經調節以保持烴再循環迴路中棕色油之濃度恆定(烴流出物/洗滌烴流出物迴路)。

自方法去除輕及重棕色油。

自步驟D1)獲得之乙醇/乙醛/水流出物主要包含乙醇、乙醛、水，以及雜質，諸如乙醚、乙酸乙酯及如上文所定義之棕色油。此等雜質可在其返回反應步驟A)及B)時在富含乙醛之蒸餾餾分及/或富含乙醇之蒸餾餾分內積聚，且在其僅在步驟A)及B)之反應區段中部分轉化時積聚。步驟E2)可用於在流出物處理步驟E1)前回收此等雜質之一部分，從而意謂可避免蒸餾塔中棕色油之反混合，蒸餾佈局可簡化，且可獲得純度大於先前技術之乙醇流出物、乙醛流出物及水流出物。

以一定方式，用烴流出物洗滌自步驟D1)獲得之乙醇/乙醛/水流

出物夾帶一些雜質，而反洗滌烴流夾帶雜質及棕色油之一部分以及自步驟E1)獲得之水流出物部分，使得可限制乙醛及乙醇之任何損失。

意外地，本申請人已發現可藉由向自步驟D1)獲得之乙醇/乙醛殘餘物添加某些烴獲得液-液相分離。此結果出乎意料，因為自該步驟獲得之乙醇/乙醛殘餘物極富含可與烴以任何比例混溶的乙醇及乙醛。藉由適當選擇烴，本申請人已發現可獲得液-液相分離，因此進行液-液萃取以去除自步驟D1)獲得之乙醇/乙醛/水流出物中所含有的雜質之一部分。該烴流出物可含有飽和及/或不飽和及/或芳族烴，較佳飽和烴。該烴流出物有利地由含有6至40個碳原子、較佳在10至20個範圍內碳原子的烴的混合物構成。以非限制性方式，該烴流出物可為氣體油餾分或去硫化煤油餾分或者由費歇爾-托普希型單元(Fischer-Tropsch type unit)產生之烴餾份。

向洗滌/反洗滌區段添加水意謂可獲得方法之較佳操作以根據本發明去除雜質及棕色油。

因此，本發明方法避免規則地沖洗乙醇以阻止棕色油聚積，其意謂改良方法之效能。

用水洗滌氣體副產物之步驟F)

根據本發明，用水洗滌之步驟F)係供應以自步驟D1)獲得之氣體副產物之流出物以及供應以一部分自該步驟E1)獲得之富含水之流出物，且產生至少一種含醇水流出物。

該步驟F)之目標為回收自步驟D1)獲得之氣體副產物之該流出物中所夾帶的小部分乙醇以改良方法之總產率。

與先前技術中所需相比，自該步驟E1)獲得且為本發明之該步驟F)中所需的水的量極低，因為自步驟B)獲得之流出物蒸氣已用步驟D1)中之含有極少或不含乙醛之乙醇流洗滌。因此，僅小部分乙醇保留在此流中，相較於在自步驟D1)獲得之氣體副產物之流出物中存在

痕量乙醛時需要的水之量，其容易用少量水回收。

自該步驟F)取出洗滌後饋有乙醇之水且其構成含醇水流出物。其較佳供應至步驟E1)，在不過載乙醛蒸餾區段之情況下直接供應至水-乙醇蒸餾區段。在本發明之另一實施例中，其較佳供應至步驟E2)以去除雜質及棕色油。

因此，本發明方法可用於使欲在流出物處理步驟中處理之流出物的流率達最小。其亦可用於儘可能降低丁二烯之損失，使得該經純化丁二烯流出物中回收在反應步驟結束時產生之丁二烯的大於98%、較佳大於99%。

【圖式簡單說明】

圖1以圖解及非限制性方式展示本發明方法之配置。

將一部分自蒸餾區段71獲得之乙醇流出物經由管道1遞送至反應區段2，在此處一部分乙醇主要轉化成乙醛及氫。將該反應區段之流出物經由管道3遞送至分離區段4。

分離區段4可用於區段6中壓縮之氫流出物5及乙醇/乙醛流出物，其分離成兩部分，一部分經由管道52供應至反應區段18，另一部分經由管道50遞送至洗滌區段8以洗滌經壓縮氫流出物7。經壓縮氫流出物亦用一部分自蒸餾區段71獲得之乙醇流出物49洗滌，且經由管道10抽空作為經純化氫流出物。此總成更詳細地描述於圖2中。

反應區段18經由管道17係自蒸餾區段71獲得之乙醛流出物，藉由用於洗滌氫經由管道51到達之乙醇/乙醛流出物供應，且藉由經由管道52自分離區段4供應之乙醇/乙醛流出物供應。將反應區段18之流出物經由管道19遞送至分離區段20以分離成氣體流出物21及液體流出物31。

將氣體流出物21在區段22中壓縮。將其經由管道23供應至洗滌區段24，在此處將其藉由與乙醇進料15接觸洗滌。此總體更詳細地描

述於圖3中。將經壓縮及洗滌之氣體流出物經由管道26供應至水洗滌區段27，在該區段中將其用一部分自蒸餾區段71獲得之水流出物53洗滌。使在洗滌後饋有乙醇之水經由管道30返回蒸餾區段71，直接在不過載乙醛塔之情況下進入水-乙醇分離塔。將在區段27中洗滌之蒸氣流出物經由管道28取出。

將自分離器20獲得且經由管道31遞送之液體流出物與經由管道25到達之底部洗滌液24混合。將混合物遞送至蒸餾區段32，其將分離成頂部丁二烯餾分與底部之包含水、乙醇、乙醛及雜質的混合物。將丁二烯餾分經由管道33遞送至意欲去除極性雜質及尤其乙醛之水洗滌區35。將為潔淨水之洗滌水經由管道36引入。使饋有乙醛之水經由管道37返回蒸餾區段71。

將預純化丁二烯流出物經由管道38遞送至乾燥區段54以去除所有痕量水。將乾燥丁二烯流出物56供應至低溫蒸餾區57且經由管道55抽空水。此總成更詳細地描述於圖4中。輕產物在-35°C下經由管道58離開低溫蒸餾區段頂部，丁二烯損失極小。頂部丁二烯餾分經由管道59離開且到達液-液萃取區段60。此萃取之功能更詳細描述於圖5中。

經純化丁二烯流出物經由管道62離開此萃取步驟，且純度滿足當前標準(大於99.5%)，殘餘雜質主要為丁烯。此區段中分離之丁烯(包含少量丁二烯)經由管道61離開單元。

將蒸餾步驟32之底部的乙醇/乙醛殘餘物經由管道34遞送至洗滌/反洗滌區段63，重烴經由管道69供應且再循環水經由管道64供應。饋有雜質之重洗滌烴經由管道65離開且供應再生區段66，重烴在69自其離開且返回洗滌區，且移出輕部分67，尤其含有乙醚及乙酸乙酯，加上一些淡棕色油。亦移出重餾分68，其含有重棕色油及小部分洗滌烴。區段63及66之功能在圖6中更詳細描述。

將來自洗滌/反洗滌區段63且含有不含雜質且對重烴69具有高親

和力之乙醇/乙醛殘餘物34與洗滌水64的底部液體經由管道70遞送至蒸餾區段71。此區段可用於分離以下部分：乙醛部分，其經由管道17返回反應區段18；乙醇部分，其一部分經由管道1遞送至反應區段2且其一部分經由管道49遞送至洗滌步驟8；及含有極少乙酸之水部分，其部分經由管道53再循環至洗滌步驟27且經由管道64再循環至洗滌步驟63，水之其餘部分自單元經由管道72沖洗。此區段之功能詳細描述於圖7中。

圖2以圖解及非限制性方式展示反應區段2及氫處理步驟之流出物的分離。

將反應區段2之流出物經由管道3供應至腔室401以分離氫流出物5與液相402。將氫流出物5藉由壓縮機601壓縮。隨後將經壓縮氫流出物經由管道602遞送至熱交換器603，從而藉助於冷卻設施604冷卻氣體。經壓縮氫流出物經由管道7離開熱交換器603且進入絕熱洗滌塔805之底部且用兩種冷卻至低溫之液體洗滌。

將液相402經由泵403向上泵至較高壓力以形成乙醇/乙醛流出物404。將該部分乙醇/乙醛流出物50經由熱交換器806藉助於冷卻劑807(其可為例如丙烷)冷卻。液體經由管道808離開806，隨後在塔之頭部與底部之間的中間層位進入塔805。

將該自蒸餾區段71獲得之乙醇流出物部分經由管道49供應至第一熱交換器801，從而使得49處之乙醇經冷卻且再加熱經由管道809離開塔805之氫。在此交換器之出口，已再加熱之經純化氫流出物經由管道10離開方法，且經冷卻乙醇經由管道802遞送至交換器803以使其藉助於可為例如丙烷之冷卻劑810進一步冷卻。將乙醇經由管道804遞送至塔805。將液體塔底部流出物805經由管道51以與乙醇/乙醛流出物404之部分52的混合物形式遞送至反應區段18。

圖3以非限制性方式圖解展示反應區段18與丁二烯流出物處理步

驟之一部分的流出物的分離。

將反應區段18之流出物19供應至分離器2001，在此處丁二烯流出物21與液相2002分離。將丁二烯流出物21在壓縮機2202中壓縮，隨後將經壓縮蒸氣流出物2203在熱交換器2204中藉由冷卻設施2205冷卻。

將經壓縮及冷卻之蒸氣流出物23供應至絕熱洗滌塔2404，在此處其用乙醇進料15洗滌，該乙醇進料15已在熱交換器2401中藉由經由管道2402到達之冷卻劑冷卻。將預先冷卻之乙醇進料經由管道2403進入塔2404。在頂部回收經壓縮且洗滌之蒸氣流出物26且自底部回收洗滌液25。

將底部洗滌液25與液相2002混合，液相2002已經由泵2003泵送且經由管道31進入。25與31之混合物含有所製造的所有丁二烯且遞送至區段32。

圖4以圖解及非限制性方式展示丁二烯之篩乾燥。

預純化丁二烯流出物經由管道38及5401-1或5401-2到達以進行乾燥；其穿過開放閥5402-1或2，隨後腔室5403-1或2中所含有的乾燥篩。乾燥丁二烯經由開放閥5404-1或2隨後管道5405-1或2離開腔室5403-1或2，最後經由管道56遞送至低溫蒸餾步驟。

氫流經由管道10到達且在熱交換器5406中藉由與可為例如熱油之加熱構件5407交換加熱。

在熱交換器5406之出口，熱氫流經由管道5407-2或5407-1遞送至開放閥5408-2或1，且自此到達再生腔室5403-2或1。在腔室5403-2或1之出口，饋有水之熱氣經由開放閥5409-2或1隨後經由管道5410-2或1、管道5411隨後熱交換器5412傳送，在熱交換器5412中其冷卻且藉助於經由管道5413到達之冷卻水使水冷凝。氣體可同樣藉由空氣冷卻器冷卻。將離開5412之經冷卻氣體經由管道5414遞送至分離器5415，

在此處分離冷凝水且經由管道55或1000遞送出單元。冷凝水含有流10中所含有之乙醇的一部分；其可視情況遞送至區段71以回收乙醇。

圖5以圖解及非限制性方式展示使用極性溶劑(例如DMSO (二甲亞砜))之丁二烯純化。

將乾燥丁二烯流出物經由管道59供應至第一萃取塔6001，在其中可為例如DMSO之極性溶劑流經由管道6002到達頂部。在底部，烴溶劑(諸如戊烷或環己烷)經由管道6003供應。

在塔6001之底部，極性溶劑及溶解之丁二烯經由管道6004離開，藉由泵6005泵送且經由管道6006遞送至塔6007之頭部。將大量烴溶劑經由管道6049注入塔6007之底部以分離丁二烯與極性溶劑。在6007之底部，不含丁二烯之極性溶劑經由管道6008離開且經由泵6009泵送，隨後經由管道6002返回塔6001。

在塔頭部，將溶解於烴中之丁二烯經由管道6030遞送至熱交換器6031，在熱交換器6031中其藉由與塔6033之底部間接交換加熱。在熱交換器6031之出口，將丁二烯-溶劑混合物經由管道6032供應至塔6033。

此塔6033具有用於使用可為例如低壓蒸汽之加熱構件6043加熱及再沸塔底部的裝置6042。在塔頭部，經由管道6034離開之頂部蒸氣在熱交換器6035中使用冷卻設施6036冷卻且完全冷凝。在熱交換器6035之出口，將冷凝液經由管道6037流入腔室6038。隨後經由管道6039向泵6040遞送液體。將一部分液體以回流形式經由管道6041遞送至塔6033，構成經純化丁二烯流出物之其餘部分經由管道62遞送出方法。

將塔6033之底部(其為烴溶劑)經由管道6044遞送至泵6045。在泵6045之出口，將溶劑經由管道6046遞送至熱交換器6031，在熱交換器6031中其藉由與塔6033之進料間接熱交換冷卻。在熱交換器6031之出

口，將溶劑經由管道6047遞送至熱交換器6048以使用冷卻設施6049完成冷卻。在交換器6048之出口，使溶劑經由管道6049返回洗滌塔6007。

烴溶劑與丁烯之混合物離開塔6001頂部，其中少量丁二烯損失。將此混合物遞送至熱交換器6011，在熱交換器6011中其藉由與塔6013之底部間接交換加熱。在熱交換器6011之出口，丁烯-溶劑混合物經由管道6012供應塔6013。此塔6013具有可用於使用可為例如低壓蒸汽之加熱構件6023加熱及再沸塔底部的裝置6022。在塔頭部，經由管道6014離開之頂部蒸氣在熱交換器6015中使用冷卻設施6016冷卻且完全冷凝。在熱交換器6015之出口，將部分冷凝之混合物經由管道6017供應至腔室6018。在此腔室6018中分離氣相與液相。將腔室之液相經由管道6019遞送至泵6020，隨後以回流形式經由管道6021遞送至塔6013。將基本上由丁烯與極少丁二烯構成之氣相自方法經由管道61移出以充當例如燃料。

將塔6013之底部(其為烴溶劑)經由管道6024遞送至泵6025。在泵6025之出口，將溶劑經由管道6026遞送至熱交換器6011，在熱交換器6011中其藉由與塔6013之進料間接熱交換冷卻。在熱交換器6011之出口，將溶劑經由管道6027遞送至熱交換器6028以使用冷卻設施6029完成冷卻。在交換器6028之出口，使溶劑經由管道6003返回洗滌塔6001。

圖6以圖解及非限制性方式展示藉由洗滌/反洗滌萃取較低極性之雜質且棕色油。

將乙醇/乙醛殘餘物34供應至洗滌塔6301。將重烴溶劑(其可例如為氣體油餾分或去硫化煤油或由費歇爾-托普希型單元產生之餾分)經由管道69供應至塔6301之底部，同時一部分水流出物64供應塔6301頂部。

將重洗滌烴流出物經由管道65自塔6301頂部取出且遞送至區段66以進行再生。在熱交換器6601中藉由與塔6603之底部交換預熱。在交換器6601之出口，將預熱重洗滌烴流出物經由管道6602遞送至塔6603。

此塔6603具有裝置6612以使用可為例如熱油之加熱構件6613加熱及再沸塔底部。在塔頭部，經由管道6604離開之頂部蒸氣在熱交換器6605中使用冷卻設施6606冷卻且完全冷凝。在熱交換器6605之出口，將冷凝液經由管道6607流入腔室6608。隨後經由管道6609向泵6610遞送液體。將一部分液體經由管道6611以回流形式遞送至塔6603；其餘部分經由管道67遞送出單元。

將塔底部6603經由管道6614遞送至泵6615。將一部分離開泵6615之液體經由管道6618遞送至另一蒸餾塔6619。將剩餘部分經由管道6616遞送至熱交換器6601，且可用於藉由與塔6603之進料65間接交換冷卻底部液體6616。將經冷卻之底部液體經由管道6617離開交換器6601以遞送至熱交換器6637。

純化塔6619具有裝置6630以使用可為例如熱油之加熱構件6631加熱及再沸塔底部。在塔頭部，經由管道6620離開之頂部蒸氣在熱交換器6621中使用冷卻設施6622冷卻且完全冷凝。在熱交換器6621之出口，將冷凝液經由管道6623流入腔室6624。隨後經由管道6625向泵6626遞送液體。將一部分液體經由管道6628以回流形式遞送至塔6619，將其餘部分經由管道6629以與塔底部6603之混合物形式遞送至交換器6637，在此處其使用冷卻設施6638冷卻。將離開6637之烴經由管道69遞送至洗滌塔6301。

塔頭部6619基本上由仍具有少量痕量「黑色油」之重烴構成。需要補給等量重烴(未示)以保持洗滌流率恆定。

將塔6619之底部的液體經由管道6631移出且經由泵6632泵送，

隨後經由管道6633遞送至熱交換器6634，在此處其藉由流體6635冷卻以經由管道68自方法移出。其可隨後例如充當燃料。流體6635可為冷卻水；亦可使用具有空氣冷卻劑之空氣或使用必須再加熱的單元之流作為此流體6635。

圖7呈現蒸餾區段71之可能配置。

將自洗滌區63獲得之乙醇/乙醛/水/極性雜質混合物經由管道70供應至蒸餾區段71。將此流與自洗滌區段35經由管道37到達之饋有乙醛之洗滌水混合。藉由與熱交換器7101中之流7133間接熱交換來加熱此兩種流之混合物。將此交換器之輸出物經由管道7102供應至塔7103。將經由管道7104離開之塔頭部在熱交換器7105中藉由與冷卻設施7106交換完全冷凝。將交換器輸出物7105經由管道7107供應至回流鼓7108。此鼓之液體經由管道7109朝向泵7110離開，該泵7110經由管道7111朝向塔7103遞送回流且經由管道17朝向反應區段18遞送餾出物(富含乙醛之流出物)。此餾出物主要含有乙醛以及水、乙醇及其他輕雜質(乙醚、丁醛、丙酮、乙酸乙酯等)。

使塔7103藉助於交換器7112用例如經由管道7113到達之低壓蒸汽再沸。主要含有水、乙醇、極少丁醇、乙酸及數種其他雜質之來自塔7103之底部的產物經由管道7114離開，隨後藉助於泵7115經由管道7116遞送至塔7118。饋有乙醇之來自洗滌區段27之洗滌水經由管道30到達且與經由管道7116到達之7103之底部產物混合。將混合物經由管道7117遞送至塔7118。

塔頭部7118經由管道7119離開，隨後經由熱交換器7120藉助於冷卻設施7121完全冷凝。將交換器7120之出口經由管道7122供應至回流鼓7123。此鼓之液體經由管道7124朝向泵7125離開，泵7125經由管道7126向塔7118遞送回流且經由管道7127遞送餾出物，一部分經由管道1朝向反應區段2，另一部分經由管道49朝向洗滌區8(富含乙醇之流出

物)。調節此兩種目標物之間的比率意謂可調節區段18之反應器的入口的乙醇/乙醛比率。此餾出物主要包含乙醇以及水、極少丁醇及數種其他雜質。

使塔7118藉助於交換器7128用例如經由管道7129到達之低壓蒸汽再沸。主要含有水及極少乙酸的塔7118之底部產物(富含水之流出物)經由管道7130離開且藉助於泵7131經由管道7132遞送至熱交換器7101，在熱交換器7101中其藉由與塔7103之進料間接交換冷卻。將產物自7101經由管道7133移出且在交換器7134中藉助於冷卻設施7135冷卻。在交換器之出口，將一部分水經由管道64遞送至洗滌步驟63且經由管道53遞送至洗滌步驟27；其餘部分經由管道72沖洗出單元。

實例

以下實例基於使用流再循環及整合基於實驗點之熱力學資料(二元液體-蒸氣平衡資料及液-液分佈係數)的方法模擬。在各實例中，進料之流率經調節以獲得每年150 kt丁二烯之年產量，其純度在99.5重量%至100重量%範圍內(與產物之當前用途相符)，其中方法之年操作時間為8000小時。

實例1-先前技術丁二烯製造方法

1.1-氫處理步驟

將乙醇轉化成乙醛之反應器的出口的氣相(其代表10 t/h之流率)包含由反應共產生之氫、乙醇及乙醛。儘可能限制乙醇及乙醛之損失以使方法之總產率達最大很重要。用水洗滌氣相意謂此氣相中所含有之乙醛及乙醇的95.5重量%可回收。

此洗滌目標使用50 t/h水滿足。此50公噸水可為來自方法外部之簡單潔淨水或部分來自自方法再循環之水。經純化氫流出物中乙醇之損失為31 kg/h。

使用再循環水意謂潔淨水之消耗可達最小，但由於再循環之影

響，會將乙酸帶入經純化氫流出物中。可使用最大40 t/h再循環水。因此「潔淨」水之消耗將為最小10 t/h。此10至50 t/h水代表在整個先前技術佈局中處理的水流率之35%至70%。

無論洗滌水部分源自再循環水或完全來自潔淨水，進入水/乙醇/乙醛蒸餾區段之水的流率均升高至142 t/h。

1.2-第一丁二烯分離步驟，替代方案1

將丁二烯轉化步驟之蒸氣流出物壓縮，隨後藉由使其與自將乙醇轉化成乙醛之反應器獲得的冷卻至35°C的乙醇/乙醛流出物接觸洗滌。使用該乙醇/乙醛流出物洗滌該蒸氣流出物意謂在洗滌前該蒸氣流出物中所包括的幾乎所有丁二烯(99.988%)可回收。離開洗滌步驟之蒸氣流出物形成經洗滌之氣體流出物。其包含反應副產物(乙烯、乙烷等)以及乙醇及乙醛。

隨後該經洗滌之廢氣用再循環水洗滌以回收乙醛及乙醇。需要使用12.7 t/h水來回收所有乙醛及乙醇。

1.3-第一丁二烯分離步驟，替代方案2

此實例不同於前述實例之處在於自將乙醇轉化成乙醛之反應器獲得的乙醇/乙醛流出物預冷卻至14°C，隨後用於洗滌丁二烯轉化步驟之已經壓縮之蒸氣流出物。

乙醇/乙醛流出物之溫度降低意謂該蒸氣流出物中所包括之所有丁二烯可回收且經洗滌氣體流出物中所夾帶的乙醇及乙醛之量可降低。

隨後用再循環水洗滌此經洗滌之氣體流出物以回收乙醛及乙醇。需要使用8.5 t/h水來回收所有乙醛及乙醇。

實例2-根據本發明製造丁二烯之方法

2.1-氫處理步驟

壓縮後，用一部分自流出物處理步驟獲得之乙醇流出物洗滌將

乙醇轉化成乙醛之反應器出口處的氣相。經洗滌氣相形成經純化氫流出物。經純化氫流出物中乙醇之損失為32 kg/h，類似於先前技術佈局中31 kg/h之乙醛損失。

用再循環乙醇替代水洗滌意謂水/乙醇/乙醛蒸餾區段入口的水的流率可降低50 t/h，因此其降至91 t/h。此表示整個方法佈局中及尤其蒸餾區段之塔中移動的水的流率節約35%。此節約引起整個乙醇及乙醛回收區段上設施的投資及消耗水準下降。

2.2-第一丁二烯分離步驟，替代方案1

在此實例中，將丁二烯轉化步驟之蒸氣流出物壓縮，隨後藉由與轉化方法之乙醇進料接觸洗滌。離開洗滌步驟之流出氣體形成經洗滌之氣體流出物。

該乙醇進料具有以下組成：93.3重量%乙醇及6.7%水，無可量測之痕量雜質。將其在35°C之溫度下供應至洗滌塔。此洗滌用於回收該蒸氣流出物中所包含之丁二烯的99.88%。與先前技術實例相比，經洗滌氣體流出物不含乙醛。

隨後經洗滌氣體流出物用再循環水洗滌以回收乙醇。需要使用3.2 t/h水回收所有乙醇，亦即比先前技術實例小得多。

2.3-第一丁二烯分離步驟，替代方案2

此實例不同於前述實例之處在於將乙醇進料預冷卻至14°C，隨後用於洗滌丁二烯轉化步驟之此前經壓縮之蒸氣流出物。此洗滌步驟用於回收該蒸氣流出物中所包括之所有丁二烯。

隨後用再循環水洗滌不含乙醛的經洗滌氣體流出物以回收乙醇。需要使用0.4 t/h水回收所有乙醇，亦即比先前技術實例小超過20倍。

洗滌所需之水的流率降低意謂流出物處理步驟之入口處水的流率可降低13%；因此，此降低分離設備之尺寸及其能量消耗。

與使用一部分自流出物處理步驟獲得之乙醇流出物相比，使用乙醇進料之本發明的此有利變化意謂洗滌丁二烯餾分之流的流率可降低。因此，乙醇流率降低高達16%。

2.4-第一丁二烯分離步驟，替代方案3

在此實例中，將丁二烯轉化步驟之蒸氣流出物壓縮，隨後藉由與一部分自流出物處理步驟獲得之乙醇流出物接觸洗滌。離開洗滌步驟之氣體流出物形成經洗滌之氣體流出物。

自流出物處理步驟獲得之該乙醇流出物具有以下組成：84重量%乙醇及16重量%水，無可量測之痕量雜質。將其在35°C之溫度下供應至洗滌塔。此洗滌步驟用於回收該蒸氣流出物中所包含之所有丁二烯。與先前技術實例相比，經洗滌氣體流出物不含乙醛。

隨後用再循環水洗滌經洗滌氣體流出物以回收乙醇。需要使用2.8 t/h水回收所有乙醇，亦即比先前技術實例小得多。

2.5-第一丁二烯分離步驟，替代方案4

此實例不同於前述實例之處在於將該自處理流出物之步驟獲得的乙醇流出物部分預冷卻至14°C，隨後用於洗滌丁二烯轉化步驟之此前經壓縮之蒸氣流出物。此洗滌用於回收該蒸氣流出物中所包含之所有丁二烯。

隨後用再循環水洗滌不含乙醛的經洗滌氣體流出物以回收乙醇。需要採用0.4 t/h水來回收所有乙醇，亦即比先前技術小超過20倍。

洗滌所需之水的流率降低意謂流出物處理步驟之入口處水的流率可降低13%；因此，此降低分離設備之尺寸及其能量消耗。

2.6-後續丁二烯分離步驟

將自第一丁二烯純化步驟獲得之經純化丁二烯流出物藉由使其依序在氧化鋁上隨後在沸石4A上傳送而供應至乾燥區段以洗滌該經

純化丁二烯流出物中可能存在的所有水。乾燥區段之流出物形成乾燥丁二烯流出物。隨後將此乾燥丁二烯流出物供應至在0.35 MPa之頂部壓力、34°C之底部溫度及-33°C之頂部溫度下操作的低溫蒸餾塔。

最後，將稱為頂部丁二烯流出物之蒸餾殘餘物供應至使用DMSO及環己烷之液-液萃取區段。

用260 t/h DMSO供應第一洗滌塔之頂部，且用52 t/h環己烷供應其底部。此第一塔包含20個理論洗滌階段。將第一塔之底部產物遞送至包含10個理論階段之第二洗滌塔。

在蒸餾塔中處理此第二洗滌塔之塔頂產物，從而意謂丁二烯可與環己烷分離；該蒸餾塔包含24個理論階段且以回流比8操作。

在蒸餾塔中處理第一洗滌塔之塔頂產物以分離丁烯與環己烷；該蒸餾塔包含26個理論階段且以回流比10操作。

進入第二丁二烯分離步驟之丁二烯的99.3%作為產物回收，其純度為99.88重量%。

自液-液萃取區段之出口獲得經純化丁二烯流出物，其中丁二烯含量為99.88重量%。所有純化步驟之丁二烯損失(由經純化丁二烯流出物中所包括之純丁二烯的流率與丁二烯轉化反應器之流出物中所包括之純丁二烯的流率的比率計算)為小於0.8重量%。

配置本發明之步驟及再循環，尤其藉由阻止雜質聚積，意謂幾乎所有未反應化合物可再循環。因此，儘管類似於先前技術，反應器中每次之轉化率很低，但 $t_{\text{製造之丁二烯}}/t_{\text{轉化之乙醇}}$ 形式之總產率為41%。進行本發明之再循環意謂，相較於無再循環以及回收及升級第二轉化步驟之流出物中所存在的所有乙醛的情形，總產率可改良大於20個點。因此，方法之進料中所包括的超過99.9%乙醇升級。

【符號說明】

1 管道

2	反應區段
3	管道
4	分離區段
5	氫流出物
6	區段
7	經壓縮氫流出物/管道
8	洗滌區段/洗滌步驟/洗滌區
10	管道/流
15	乙醇進料
17	管道
18	反應區段
19	管道/流出物
20	分離區段/分離器
21	氣體流出物/丁二烯流出物
22	區段
23	管道/蒸氣流出物
24	洗滌區段/底部洗滌液
25	管道/洗滌液
26	管道/蒸氣流出物
27	水洗滌區段/洗滌步驟
28	管道
30	管道
31	液體流出物/管道
32	蒸餾區段/蒸餾步驟
33	管道
34	管道/(乙醇/乙醛殘餘物)

35	水洗滌區/洗滌區段
36	管道
37	管道
38	管道
49	乙醇流出物/管道
50	管道/(乙醇/乙醛流出物)
51	管道
52	管道/部分
53	水流出物/管道
54	乾燥區段
55	管道
56	乾燥丁二烯流出物/管道
57	低溫蒸餾區
58	管道
59	管道
60	液-液萃取區段
61	管道
62	管道
63	(洗滌/反洗滌區段)/洗滌步驟/洗滌區
64	管道/洗滌水/水流出物
65	管道/進料
66	再生區段
67	輕部分/管道
68	重餾分/管道
69	管道/重烴
70	管道

71	蒸餾區段
72	管道
401	腔室
402	液相
403	泵
404	(乙醇/乙醛流出物)
601	壓縮機
602	管道
603	熱交換器
604	冷卻設施
801	第一熱交換器
802	管道
803	交換器
804	管道
805	絕熱洗滌塔/液體塔底部流出物
806	熱交換器
807	冷卻劑
808	管道
809	管道
810	冷卻劑
2001	分離器
2002	液相
2003	泵
2202	壓縮機
2203	經壓縮蒸氣流出物
2204	熱交換器

2205	冷卻設施
2401	熱交換器
2402	管道
2403	管道
2404	絕熱洗滌塔
5402-1	開放閥
5402-2	開放閥
5403-1	腔室
5403-2	腔室
5404-1	開放閥
5404-2	開放閥
5405-1	管道
5405-2	管道
5406	熱交換器
5407	加熱構件
5407-1	管道
5407-2	管道
5408-1	開放閥
5408-2	開放閥
5409-1	開放閥
5409-2	開放閥
5410-1	管道
5410-2	管道
5411	管道

5412	熱交換器
5413	管道
5414	管道
5415	分離器
6001	第一萃取塔/洗滌塔
6002	管道
6003	管道
6004	管道
6005	泵
6006	管道
6007	洗滌塔
6008	管道
6009	泵
6011	熱交換器
6012	管道
6013	塔
6014	管道
6015	熱交換器
6016	冷卻設施
6017	管道
6018	腔室
6019	管道
6020	泵
6021	管道
6022	裝置
6023	加熱構件

6024	管道
6025	泵
6026	管道
6027	管道
6028	熱交換器
6029	冷卻設施
6030	管道
6031	熱交換器
6032	管道
6033	塔
6034	管道
6035	熱交換器
6036	冷卻設施
6037	管道
6038	腔室
6039	管道
6040	泵
6041	管道
6042	裝置
6043	加熱構件
6044	管道
6045	泵
6046	管道
6047	管道
6048	熱交換器
6049	管道/冷卻設施

6301	洗滌塔
6601	熱交換器
6602	管道
6603	塔/塔底部
6604	管道
6605	熱交換器
6606	冷卻設施
6607	管道
6608	腔室
6609	管道
6610	泵
6611	管道
6612	裝置
6613	加熱構件
6614	管道
6615	泵
6616	底部液體/管道
6617	管道
6618	管道
6619	蒸餾塔/純化塔/塔頭部
6620	管道
6621	熱交換器
6622	冷卻設施
6623	管道
6624	腔室
6625	管道

6626	泵
6628	管道
6629	管道
6630	裝置
6631	加熱構件/管道
6632	泵
6633	管道
6634	熱交換器
6635	流體
6637	熱交換器
6638	冷卻設施
7101	熱交換器
7102	管道
7103	塔
7104	管道
7105	熱交換器/交換器輸出物
7106	冷卻設施
7107	管道
7108	回流鼓
7109	管道
7110	泵
7111	管道
7112	交換器
7113	管道
7114	管道
7115	泵

7116	管道
7117	管道
7118	塔/塔頭部
7119	管道
7120	熱交換器
7121	冷卻設施
7122	管道
7123	回流鼓
7124	管道
7125	泵
7126	管道
7127	管道
7128	交換器
7129	管道
7130	管道
7131	泵
7132	管道
7133	流/管道
7134	交換器
7135	冷卻設施

申請專利範圍

1. 一種自包含至少80重量%乙醇之乙醇進料製造丁二烯之方法，其包含至少：

A)將該乙醇轉化成乙醛之步驟，其包含在0.1至1.0 MPa範圍內之壓力及200℃至500℃範圍內之溫度下在催化劑存在下操作的供應以至少一部分自步驟E1)獲得之富含乙醇之流出物的至少一個反應區段，及將來自該反應區段之流出物分離成至少一種氣體形式之氫流出物與液體形式之乙醇/乙醛流出物的分離區段；

B)轉化成丁二烯之步驟，其包含在催化劑存在下在300℃至400℃範圍內之溫度及0.1至1.0 MPa範圍內之壓力下操作的供應以至少一部分自步驟A)獲得之該乙醇/乙醛流出物、供應以自步驟C1)獲得之富含乙醇之液體、供應以一部分自步驟E1)獲得之富含乙醛之流出物的至少一個反應區段，供應流率經調節以使得該反應區段入口之乙醇/乙醛莫耳比在1至5範圍內，及將來自該反應區段之流出物分離成至少一種氣體流出物與液體流出物之分離區段；

C1)氫處理步驟，其包含將自步驟A)獲得之該氫流出物壓縮至0.1至1.0 MPa範圍內之壓力的至少一個壓縮區段，及在15℃至-30℃範圍內之溫度下供應以一部分自步驟E1)獲得之該乙醇流出物及供應以一部分自步驟A)獲得之該乙醇/乙醛流出物及在25℃至60℃範圍內之溫度下供應以該壓縮氫流出物的氣體-液體洗滌區段，且產生至少一種富含乙醇之液體流出物及經純化之氫流出物；

D1)萃取丁二烯之步驟，其包含將自步驟B)獲得之該氣體流出物壓縮至0.1至1.0 MPa範圍內之壓力的至少一個壓縮區段，包含

在頂部在20℃至-20℃範圍內之溫度下供應以由該方法之該乙醇進料構成之乙醇流及/或一部分自步驟E1)獲得之該乙醇流出物且在底部供應以自步驟B)獲得且冷卻之該氣體流出物的洗滌塔之氣體-液體洗滌區段，及在0.1至1 MPa範圍內之壓力下操作的供應以至少自該步驟B)獲得之該液體流出物及供應以來自該氣體-液體洗滌區段之該液體流出物的蒸餾區段，該步驟D1)產生至少一種氣體副產物流出物、未精製之丁二烯流出物及乙醇/乙醛/水流出物；

D2)第一丁二烯純化步驟，其包含至少一個氣體-液體洗滌區段，其底部係供應以自D1)獲得之該未精製之丁二烯流出物，且其頭部係供應以水流，該水流可為該丁二烯製造方法外之來源的水流及/或一部分自步驟E1)獲得之該水流出物，該洗滌區段在頂部產生預純化丁二烯流出物且自該底部產生廢水流出物；

D3)供應以至少自該步驟D2)獲得之該預純化丁二烯流出物的後續丁二烯純化步驟，且該步驟產生至少一種經純化丁二烯流出物；

E1)供應以至少自步驟E2)獲得之該水/乙醇/乙醛萃餘物的流出物處理步驟，且該步驟產生至少一種富含乙醇之流出物、富含乙醛之流出物及富含水之流出物；

E2)消除雜質及棕色油之步驟，其係供應以至少自步驟D1)獲得之該乙醇/乙醛/水流出物及自步驟E1)獲得之該富含水之流出物，且該步驟產生至少一種水/乙醇/乙醛萃餘物、輕棕色油流出物及重棕色油流出物；

F)用水洗滌之步驟，其係供應以自步驟D1)獲得之該氣體副產物之流出物以及供應以一部分自該步驟E1)獲得之該富含水之流出物，且該步驟產生至少一種含醇水流出物。

2. 如請求項1之方法，其中最終氫處理步驟C2)在步驟C1)結束時進行，該步驟C2)包含供應以自C1)獲得之該經純化氫流出物及供應以源自該方法外之純水流出物或供應以自步驟E1)獲得之富含水之流出物的至少一個氣體-液體洗滌區段，且產生經純化氫流出物及廢水流出物。
3. 如請求項1或請求項2之方法，其中自步驟D2)獲得之該預純化丁二烯流出物在供應至該後續丁二烯純化步驟D3)前進行第二丁二烯純化步驟D2bis)，該步驟D2bis)包含至少一個洗滌區段，其底部係供應以自D2)獲得之該預純化丁二烯流出物，且其頭部係供應以吸收劑溶液。
4. 如請求項3之方法，其中該吸收劑溶液為pH值大於10之水溶液，其藉由添加氫氧化鈉或氫氧化鉀調節。
5. 如請求項3之方法，其中該吸收劑溶液為亞硫酸氫鈉或亞硫酸氫鉀水溶液，其pH值在5至8範圍內。
6. 如請求項3之方法，其中該吸收劑溶液為含有胍家族之化合物的水溶液。
7. 如請求項1之方法，其中步驟E2)包含至少一個洗滌/反洗滌區段、蒸餾輕棕色油之區段及蒸餾重棕色油之區段，該洗滌/反洗滌區段在中間點供應以自步驟D1)獲得之該乙醇/乙醛/水流出物，在底部供應以烴流出物，且在頂部供應以一部分自步驟E1)獲得之該富含水之流出物，該輕棕色油蒸餾區段係供應以該洗滌烴萃取物且產生作為餾出物之該輕棕色油流出物及烴殘餘物，該重油蒸餾區段係供應以該烴殘餘物之總流率的5%至30%範圍內的部分且產生烴餾出物及作為殘餘物的該重棕色油流出物，該烴餾出物及該烴殘餘物之未處理部分係經混合以構成供應該洗滌/反洗滌區段之該烴流出物。

8. 如請求項1之方法，其中該步驟A)亦係供應以至少一部分該乙醇進料。
9. 如請求項1之方法，其中該步驟B)之該反應區段亦係供應以自步驟E1)獲得之富含乙醇之流。
10. 如請求項1之方法，其中該步驟B)之該反應區段亦係供應以外部乙醛流。
11. 如請求項1之方法，其中該步驟C1)不供應以任何其他流。
12. 如請求項1之方法，其中自步驟E1)獲得之該富含乙醇之流出物在低於自步驟A)獲得之該乙醇/乙醛流出物之溫度下供應至該步驟C1)之該氣體-液體洗滌區段。
13. 如請求項1之方法，其中該步驟D3)包含至少一個乾燥區段、低溫蒸餾區段及藉由液-液萃取進行丁二烯/丁烯分離的區段。
14. 如請求項1之方法，其中該步驟D3)包含至少一個蒸餾及萃取蒸餾。
15. 如請求項1之方法，其中該區段E1)亦係供應以一部分該乙醇進料。

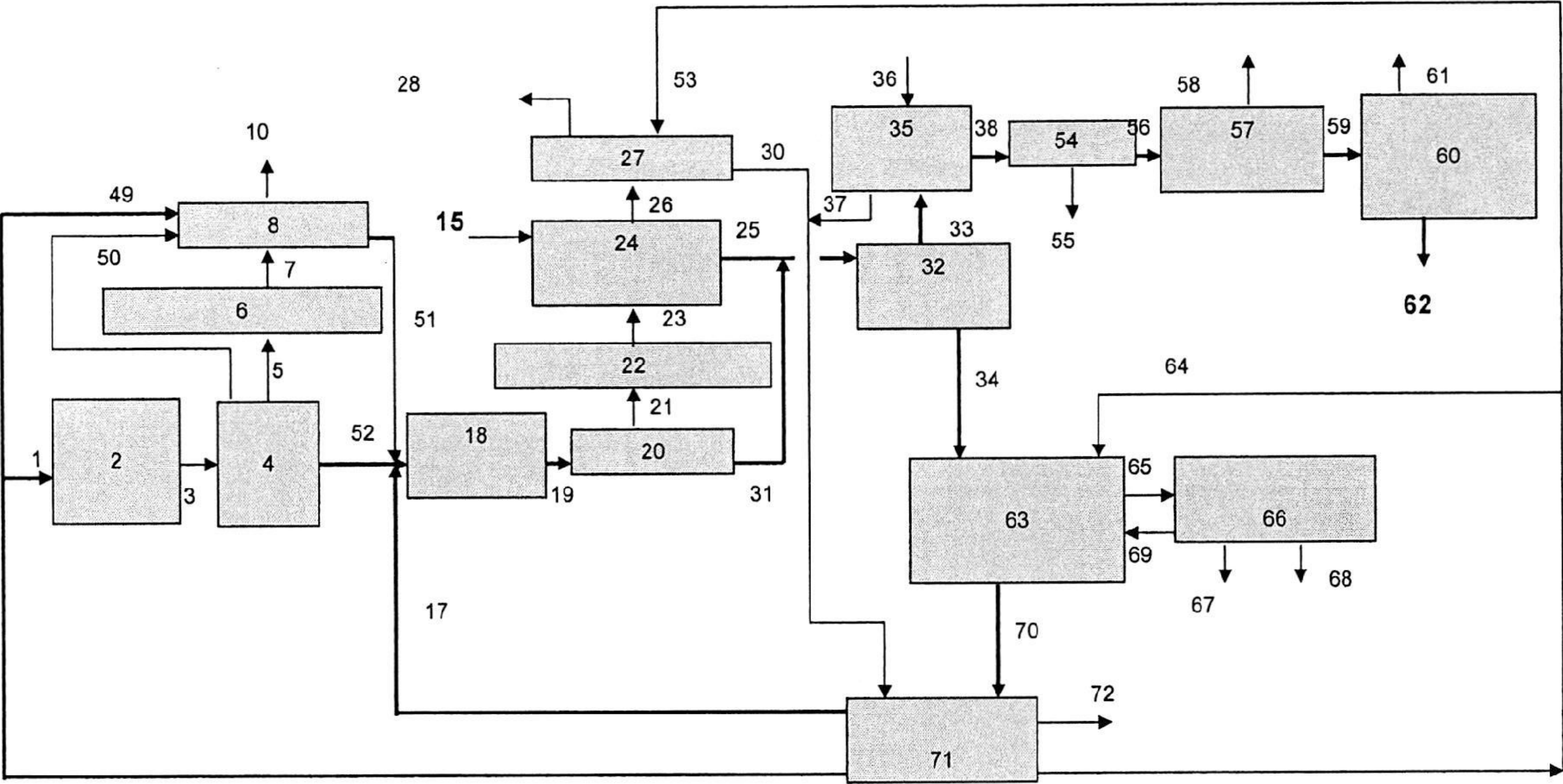


圖1

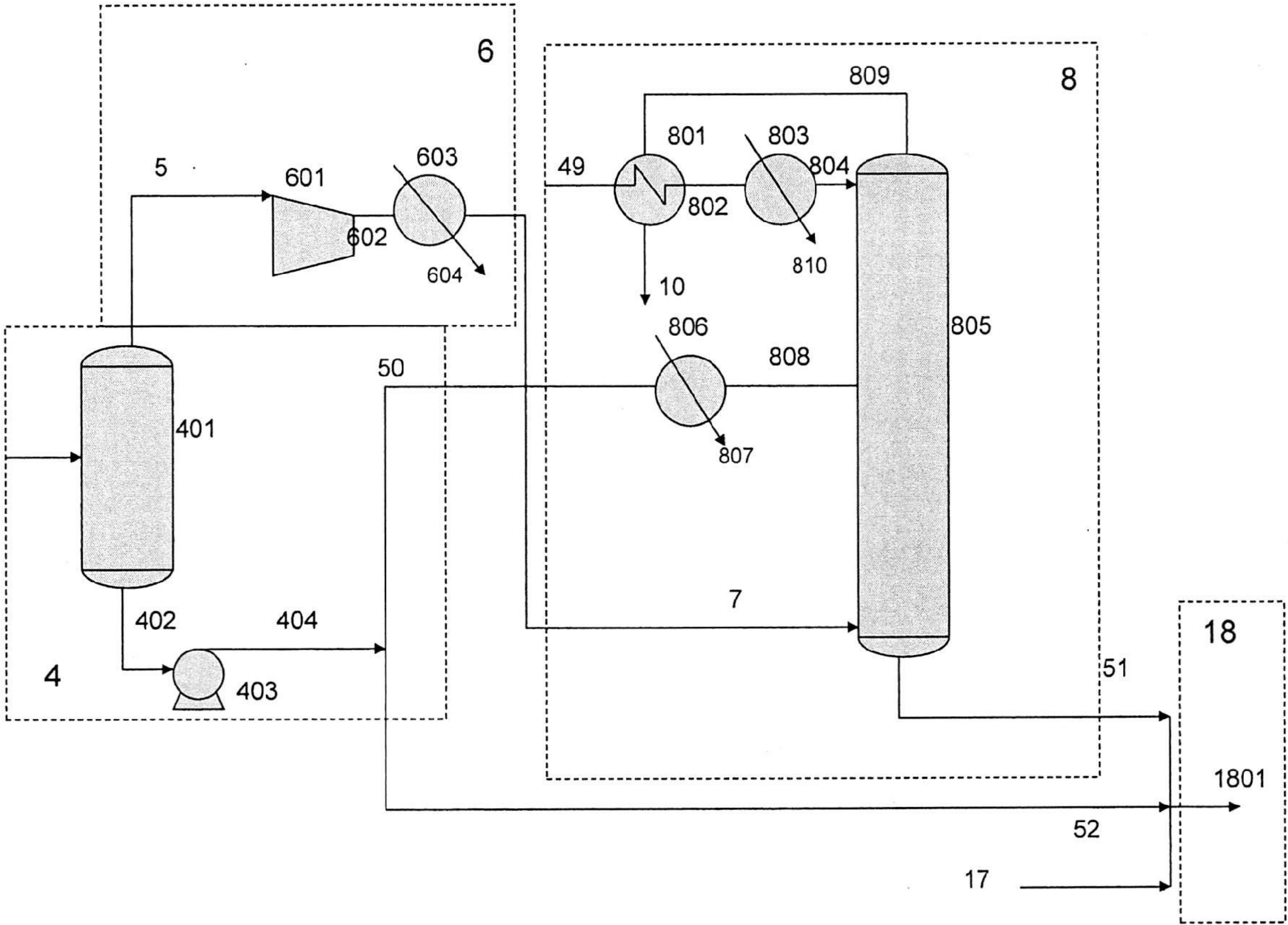


圖2





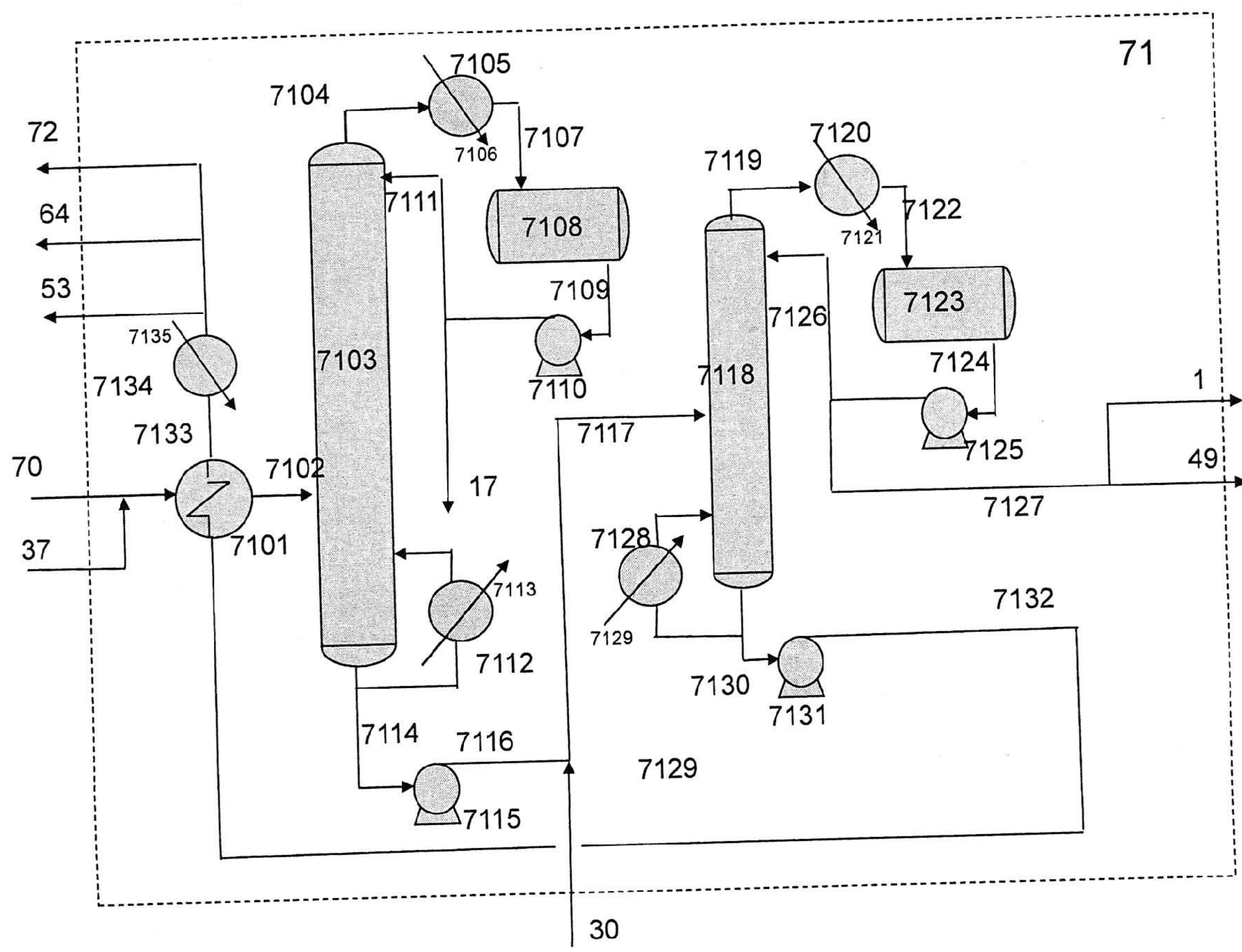


圖7