



(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 201914986 A

(43) 公開日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 16 日

(21) 申請案號：107130911

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 04 日

(51) Int. Cl. : C07C29/17 (2006.01)

G05B19/00 (2006.01)

C07C31/20 (2006.01)

(30) 優先權：2017/09/06

歐洲專利局

17189578.2

(71) 申請人：德商巴斯夫歐洲公司 (德國) BASF SE (DE)

德國

(72) 發明人：品克斯 羅夫 PINKOS, ROLF (DE)；維格尼 珍斯 WEIGUNY, JENS (DE)；貝爾

達慕斯 珍斯 BALDAMUS, JENS (DE)；史契瓦茲 麥克 SCHWARZ, MICHAEL

(DE)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 25 頁

(54) 名稱

通過廢氣流中之 CO 及/或 CH₄ 含量來封閉迴路控制 1,4-丁炔二醇之催化氫化的方法
 PROCESS FOR CLOSED-LOOP CONTROL OF THE CATALYTIC HYDROGENATION OF
 BUTYNE-1,4-DIOL VIA THE CONTENT OF CO AND/OR CH IN THE OFFGAS STREAM

(57) 摘要

本發明係關於一種用於藉由在非均質氫化催化劑存在下在反應區中用氫催化氫化 1,4-丁炔二醇來製備 1,4-丁二醇之方法，其中量測至少一種選自廢氣流中之 CO 及 CH₄ 的氣體之含量且將該廢氣流中所量測之該氣體含量用於氫化的封閉迴路控制。

The present invention relates to a process for preparing butane-1,4-diol by catalytic hydrogenation of butyne-1,4-diol in a reaction zone with hydrogen in the presence of a heterogeneous hydrogenation catalyst, in which the content of at least one gas selected from CO and CH₄ in the offgas stream is measured and the content of the gas measured in the offgas stream is used for closed-loop control of the hydrogenation.

【發明說明書】

【中文發明名稱】 通過廢氣流中之CO及/或CH₄含量來封閉迴路控制1,4-丁炔二醇之催化氫化的方法

【英文發明名稱】 PROCESS FOR CLOSED-LOOP CONTROL OF THE CATALYTIC HYDROGENATION OF BUTYNE-1,4-DIOL VIA THE CONTENT OF CO AND/OR CH₄ IN THE OFFGAS STREAM

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於藉由在非均質氫化催化劑存在下在反應區中用氫催化氫化1,4-丁炔二醇來製備1,4-丁二醇之方法，其中量測至少一種選自廢氣流中之CO及CH₄的氣體之含量且使用該廢氣流中所量測之該氣體含量以封閉迴路控制氫化。

【先前技術】

【0002】 在化學工業中，催化氫化為對於產生化學產物最重要的反應中之一者。氫化較佳在非均質催化劑存在下實現，其與均質催化劑相反，更易於自反應混合物分離。工業規模之極重要方法為將丁炔二醇氫化成丁二醇。使用丁二醇製備四氫呋喃（THF）、聚THF、聚酯等。將丁炔二醇氫化成丁二醇一般在工業規模方法中以兩個階段實現。此處之第二階段幾乎始終為在高壓下操作之固定床反應器。

【0003】 US 6,262,317 (DE 196 41 707 A1)描述在20至300°C之溫度、1至200巴之壓力及0.1 s⁻¹至1 s⁻¹之基於液側體積之質傳係數kLa下在液體連續相中在非均質氫化催化劑存在下用氫來氫化1,4-丁炔二醇。反應可在懸浮於反應介質中

之催化劑存在下或在以並流形式以循環氣體模式操作之固定床反應器中實現。本發明之實施例1描述在連續高壓釜中在35巴氫及149°C下經10 g呈懸浮液之阮尼鎳/鉬催化劑54重量%之丁炔二醇溶液的100 g/h之連續氫化，從而獲得0.4 kg丁二醇/(L*h)之時空產率。若空間速度增至170 g/h之丁炔二醇饋入速率，則可達到0.7 kg丁二醇/(L*h)之時空產率，但由此亦降低丁二醇產率，且諸如2-甲基丁二醇、正丁醇及正丙醇之不合需要之副產物增加。

【0004】 US 3,449,445描述在50至60°C及14至21巴下經阮尼鎳懸浮液催化劑以半分批模式氫化丁炔二醇之方法。各阮尼鎳催化劑裝料在其必須更換之前可用於約20至40批氫化。當丁炔二醇氫化完成時，催化劑可沈澱出。傾析出產物且過濾，且接著在120至140°C及138至207巴（2000至3000磅/平方吋）下經固定催化劑床進一步經歷氫化。

【0005】 在丁炔二醇之氫化中，產物中丁烯二醇之含量（亦即部分氫化中間物）為氫化催化劑活性之量度且在其中隨使用壽命增加而減少。

【0006】 DE-A 2 004 611描述丁炔二醇在較佳210至360巴之氫氣分壓及70至145°C之溫度下經阮尼鎳固定床催化劑而連續氫化。此處反應器出口之溫度不應超過150°C，以避免過量形成副產物（主要為正丁醇）。為移除反應熱，所描述的是反應混合物以循環物流循環，且自其抽取熱量。較佳地，於循環物流中傳導之反應混合物與新近供應之饋料的比率在10:1至40:1，較佳15:1至25:1範圍內。作為替代方案，已描述其他熱移除方法，諸如在個別階段之間抽取熱量的逐步反應方案。對於催化劑之壽命，報導產率為每公斤催化劑325公斤丁二醇。催化劑活性隨時間推移而降低由產物中丁烯二醇含量提高表明。若達到產物中丁烯二醇含量仍可容忍，則可藉由增加溫度再次達到催化劑之原始活性，直至達到出口溫度不超過150°C。然而，此作用過程受到限制，如藉由下一次溫度增加前之時間間隔逐漸變短所示，其指示快速推進催化劑失活。使第一次氫化之

粗產物在各情況下在第二高壓氫化下經歷進一步氫化。此舉使得獲得之副產物（丁烯二醇、 γ -羥基丁醛）平均由第一次氫化之6.6%減至第二次氫化之4.1%。實際上粗產物中之丁烯二醇含量適用作催化劑之活性或失活之量度。然而，關於此方法不利的是，粗產物中之丁烯二醇含量必須以複雜方式離線量測且接著丁烯二醇仍必須在另一氫化中儘可能氫化成丁二醇。

【0007】 已知原則上氫化反應可在一氧化碳（CO）存在下進行。首先可將CO添加至用於氫化及/或來源於原料或其中間物、副產物或產物之氫中。若使用包含對CO敏感之活性組分的催化劑進行氫化，則已知對策為在高氫壓力及/或低催化劑空間速度下進行氫化。否則，轉化可未完成，以使得例如確實需要在至少一個其他反應器中進行補充反應。

【0008】 文獻尤其已知CO對催化劑之氫化活性之不良作用。DE 26 19 660 使用鈀催化劑（較佳位於載體上）用於1,4-丁炔二醇至1,4-丁烯二醇之選擇性氫化。在實際反應之前，此處將鈀催化劑用一氧化碳（約200至2000 ppm之CO）及約1當量之氫預處理且接著用於在1至20巴之壓力及室溫至100°C之溫度下丁炔二醇至丁烯二醇之選擇性氫化。此處假定CO比丁烯二醇更強烈結合至催化劑表面，但不如丁炔二醇強烈。此意謂促進丁炔二醇至丁烯二醇之氫化，但抑制丁烯二醇至丁二醇之氫化。僅當丁炔二醇完全氫化時，所形成之丁烯二醇才進一步氫化為丁二醇。特定在此情況下，需要CO對催化劑之抑制作用。相反，在丁炔二醇氫化成丁二醇之情況下，極不希望發生。

【0009】 US 4,361,495描述一種使失活負載型鎳催化劑再生之方法，該等催化劑用於進一步氫化來自丁炔二醇氫化之粗丁二醇中。所用鎳催化劑視情況在諸如氧化鋁或二氧化矽之載體材料上包含銅及/或錳及/或鉬，且一般在每公斤催化劑氫化500至2000公斤丁二醇之後失活，且因此必須更換。為進行再生，使失活催化劑在大氣壓力下在200至500°C下用氫流處理約15 h。對於羰基數27之粗

丁二醇之進一步氫化（在140°C、138巴下，6 h），新鮮催化劑達到約0.36至0.43之羰基數，失活催化劑達到約2.6至3.3，且再生催化劑達到0.52至0.59。在本申請案之上下文中，丁炔二醇氫化中達到之羰基數因此充當催化劑活性之量度。此方法之缺點為羰基數同樣必須以複雜方式離線量測。

【0010】 DD 265 396 A1描述用於藉由氫化丁炔二醇來製備丁二醇之方法，其中反應藉由監測氫化產物中之丁醇濃度藉助於催化劑劑量來控制。在本發明之一個實施例中，35%丁炔二醇在10巴氫壓力及50°C下經Pd催化劑（催化劑濃度60 g/L）氫化成丁二醇，其中丁炔二醇計量速率為每公斤Pd催化劑1公斤丁炔二醇。在整個實驗中，自反應容器連續移除Pd催化劑且添加新鮮催化劑。氫化輸出物中所量測之丁醇濃度充當計量速率之量度：若氫化產物中之丁醇含量降低，則添加更大量之催化劑，然而在丁醇含量增加下添加較少催化劑。丁醇量之目標廊帶為0.03%至0.3%。此處在氫化產物中可見丁烯二醇小於0.1%。因此，丁醇濃度充當丁炔二醇氫化之封閉迴路控制參數，以干預氫化以使得可保持產物品質恆定。此外，需要氫化輸出物之丁醇濃度之複雜離線量測。

【0011】 本發明之目標為提供一種用於藉由催化氫化1,4-丁炔二醇來製備1,4-丁二醇之改良方法，其儘可能克服前述缺點。更特定言之，此處可在氫化中封閉迴路控制以下參數中之至少一者：

- 催化劑之活性，
- 氫化中實現之轉化率，
- 對1,4-丁二醇之選擇性，
- 所獲得之副產物之性質及量，
- 產物品質，例如獲得之APHA或Hazen顏色數值。

【0012】 已發現，當在藉由催化氫化1,4-丁炔二醇來製備1,4-丁二醇中，量測至少一種選自廢氣流中之CO及CH₄的氣體之含量且使用廢氣流中量測之氣

體之含量以封閉迴路控制氫化時實現此目標。

【發明內容】

【0013】 本發明提供一種用於藉由在20至300°C範圍內之溫度及1至200巴範圍內之壓力下在非均質氫化催化劑存在下在反應區中用氫催化氫化1,4-丁炔二醇來製備1,4-丁二醇之方法，其中將氫供應至反應區且自反應區排出廢氣流且量測至少一種選自廢氣流中之CO及CH₄的氣體之含量，其中

- 固定廢氣流中所量測氣體之含量的目標值，
- 確定廢氣流中所量測氣體之含量之實際值，
- 提供影響反應區中待控制之參數之控制元件，
- 一旦達到實際值與目標值偏差之限值，即改變控制元件之操縱變數值（控制值）以影響反應區中待控制之參數。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

封閉迴路控制系統

【0014】 根據本發明，1,4-丁二醇藉由在非均質氫化催化劑存在下在反應區中用氫催化氫化1,4-丁炔二醇來製備，其中量測至少一種選自廢氣流中之CO及CH₄的氣體之含量且使用該廢氣流中所量測之該氣體含量以封閉迴路控制氫化。

【0015】 根據定義，「封閉迴路控制（closed-loop control）」係指連續偵測參數控制變數（實際值），與另一參數參考變數（目標值）相比且以與參考

變數同化之方式進行影響的操作。將呈實際值與目標值之間的差值之封閉迴路控制偏差遞送至封閉迴路控制器，由此自其形成操縱變數。操縱變數為所用控制元件之輸出參數（位置），藉此實現對控制系統之直接干預。控制元件可為封閉迴路控制器之一部分，但在許多情況下為個別裝置。控制元件之設置或調節例如藉由改變質量流量或能量流量來控制方法。

【0016】 在本發明方法中之控制變數為廢氣中特定氣體（CO、CH₄）之含量。控制元件之實例為閥門、開關等。操縱變數之一個實施例為閥門之打開狀態。其操縱變數為例如操作閥門之手輪之位置。

【0017】 除非另外明確陳述，否則若下文中關於廢氣流中特定氣體含量進行陳述，則此等陳述類似地適用於用於氫化之反應區之氣體空間。

【0018】 已發現在廢氣流中或用於自1,4-丁炔二醇製備1,4-丁二醇之氫化用的氣體空間中，除未經轉化之氫以外亦存在諸如甲烷（CH₄）、二氧化碳（CO₂）及一氧化碳CO之化合物。亦已發現，出人意料的是，當將至少一種選自廢氣流中之CO及CH₄的氣體之含量用作控制變數時，1,4-丁炔二醇氫化可良好封閉迴路控制。

【0019】 廢氣值可離線或在線量測，尤其較佳為在線量測。

【0020】 CO含量之量測可使用熟習此項技術者已知之標準一氧化碳感應器實現。此等感應器可基於光化學偵測、紅外量測、導熱率量測、放熱性量測、電化學操作或基於半導體之感應器。較佳使用電化學感應器、基於半導體之感應器或非色散紅外感應器。

【0021】 CH₄含量之量測同樣可使用熟習此項技術者已知之標準甲烷感應器實現。較佳使用基於半導體之感應器或紅外感應器。

【0022】 催化劑活性下降或不再適當表明不僅廢氣流中之CO含量提高或CH₄含量降低而且丁炔二醇氫化未完成及/或1,4-丁烯二醇、4-羥基丁醛、2-(4-羥

丁氧基)四氫呋喃(在下文中稱為縮醛)及 γ -丁內酯(在下文中稱為GBL)產物之含量升高。催化劑活性下降或不再適當同樣表明產物流中之pH值下降及APHA數值升高，其同樣可在線量測且同樣可用作催化劑活性之量度。

氫化催化劑及反應物

【0023】 適用於本發明之藉由催化氫化1,4-丁炔二醇來製備1,4-丁二醇之方法的氫化催化劑為適用於將C-C參鍵及C-C雙鍵氫化成單鍵之彼等催化劑。其一般含有一或多個來自元素週期表之第6至11族之元素。催化劑較佳包含至少一個選自之Ni、Cu、Fe、Co、Pd、Cr、Mo、Mn、Re、Ru、Pt及Pd之元素(第一金屬)。催化劑更佳包含至少一個選自Ni、Cu、Fe、Co、Pd及Cr之元素(第一金屬)。在一特定具體實例中，催化劑包含Ni。

【0024】 在一較佳執行中，氫化催化劑另外包含至少一個啟動子元素。啟動子元素較佳選自Ti、Ta、Zr、V、Nb、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Ce及Bi。氫化催化劑可包含至少一個同步滿足本發明之上下文中之第一金屬定義之啟動子元素。此類啟動子元素選自Ni、Fe、Co、Cu、Cr、Pt、Ag、Au、Pd、Mn、Re、Ru、Rh及Ir。在此情況下，基於還原性金屬形式之氫化催化劑含有大多數(亦即大於50重量%)之第一金屬及少數(亦即小於50重量%)之作為啟動子元素之不同金屬。然而，第一金屬之總量表明氫化催化劑包含滿足在本發明之上下文中之第一金屬之定義的所有金屬且以其完全重量比計算(與其是否充當氫化活性組分或充當啟動子無關)。氫化催化劑較佳排他性地包含一個選自Ti、Ta、Zr、V、Mo、W、Bi及Ce之啟動子元素或超過一個啟動子元素。氫化催化劑較佳包含Mo作為啟動子元素。在一特定具體實例中，氫化催化劑包含Mo作為唯一啟動子元素。

【0025】 基於還原性金屬形式之氫化催化劑較佳包含0.1重量%至100重量%，較佳0.2重量%至99.5重量%，更佳0.5重量%至99重量%之量的第一金屬。

【0026】 催化劑之啟動子含量一般多達25重量%，較佳0.001重量%至15重量%，更佳0.01重量%至13重量%。

【0027】 適合的非均質氫化催化劑為沈澱催化劑、負載型催化劑或阮尼金屬催化劑。通常，阮尼催化劑為包含至少一種催化活性金屬及至少一種可溶（可浸出）於鹼中之合金組分之合金。典型催化活性金屬為例如Ni、Fe、Co、Cu、Cr、Pt、Ag、Au及Pd，且典型可浸出合金組分為例如Al、Zn及Si。此類阮尼金屬催化劑及其製備方法描述於例如US 1,628,190、US 1,915,473、US 1,563,587中。在其用於非均相催化之化學反應，特定言之氫化反應之前，阮尼金屬合金一般必須經歷活化。活化阮尼金屬催化劑之標準方法包含研磨合金以得到細粉，若其尚不呈如所產生之粉末形式。對於活化，使粉末經歷用鹼金屬水溶液處理，自合金部分移除可浸出金屬，從而留下高活性不可浸出金屬。

【0028】 用於負載型催化劑之載體物質可為氧化鋁、二氧化鈦、二氧化鋯、二氧化矽、氧化鋁（例如蒙脫石）、矽酸鹽（諸如矽酸鎂或矽酸鋁）、沸石及活性碳。較佳載體物質為氧化鋁、二氧化鈦、二氧化矽、二氧化鋯及活性碳。當然，亦可使用不同載體物質之混合物作為用於可用於本發明方法中之催化劑之載體。此等催化劑可以成形催化劑體形式，例如以球體、圓柱體、環或螺旋之形式，或以粉末之形式使用。較佳使用呈成形體形式之催化劑。適用於氫化之催化劑例如自DE-A 12 85 992、DE-A 25 36 273、EP-A 177 912、EP-A 394 841、EP-A 394 842、US 5,068,468、DE-A 1 641 707及EP-A 922 689已知。US 6,262,317（DE 196 41 707 A1）描述藉由直接塗佈結構填充物產生如通常具有催化活性物質之氣泡塔中所用之固定床反應器。

【0029】 在一特定執行中，將「單體」成形體用作催化劑載體。單體成形體為適用於產生不動結構化固定床之結構化成形體。與微粒催化劑及催化劑載體相反，可使用單體成形體產生基本上相干且無縫的固定床。本發明方法中所

用之單體成形體較佳呈泡沫、網、編織品、拉環針織物、成環針織物或另一單體形式。在本發明之上下文中，術語「單體成形體 (monolithic shaped body)」亦包括稱為「蜂巢催化劑」之結構。在一特定具體實例中，成形體呈泡沫形式。適合單體成形體如例如EP-A-0 068 862、EP-A-0 198 435、EP-A 201 614及EP-A 448 884中所描述。EP 2 764 916 A1描述呈發泡體形式之基於成形催化劑體之氫化催化劑。

【0030】 氫化催化劑可以固定床或懸浮液形式使用。當催化劑以固定床形式排列時，反應器可以滴流模式或以液相模式操作。在一特定執行中，催化劑以固定床形式排列且以液體及氣體之向上順流來操作。因而其尤其為以連續相存在之液體而非氣體。

【0031】 本發明方法較佳由工業級1,4-丁炔二醇進行。此物質呈水溶液形式且可包含來自1,4-丁炔二醇合成之不可溶或溶解之組分。此等組分包括例如銅化合物、鉍化合物、鋁化合物或矽化合物。當然，在本發明之方法中亦可使用純化之1,4-丁炔二醇。粗1,4-丁炔二醇例如藉由蒸餾純化。1,4-丁炔二醇可以工業規模自乙炔及甲醛水溶液製備且通常氫化為30重量%至60重量%水溶液 或者，其可在其他溶劑中氫化，例如醇，諸如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或1,4-丁二醇。氫化所需之氫較佳以純形式使用，但其亦可包含其他氣體添加劑，例如甲烷及一氧化碳。

氫化條件

【0032】 對於藉由本發明方法氫化，適合反應器原則上為如習用於放熱非均質反應之涉及饋入一種氣體及一種液體反應物之耐壓反應器。此等反應器包括一般習用於氣液反應之反應器，例如管狀反應器、殼管反應器及氣體循環反應器。管狀反應器之特定具體實例為軸式反應器。此類反應器原則上為熟習此項技術者所已知。更特定言之，使用具有豎直縱向軸線之圓柱形反應器，在反

應器之底部或頂部具有用於饋入包含至少一種氣體及至少一種液體組分之反應物混合物之一個入口設備或複數個入口設備。氣體及/或液體反應物之支流可在必要時另外經由至少一個其他饋入設備饋入至反應器中。反應器中之氫化反應混合物一般呈具有液相及氣相之兩相混合物之形式。

【0033】 本發明方法尤其適用於待以工業規模進行之氫化。較佳地，在彼情況下，反應器具有 0.1 至 100 m^3 、較佳 0.5 至 80 m^3 範圍內之內部容積。術語「內部容積 (internal volume)」此處係關於包括存在於反應器中之固定催化劑床及存在之任何其他內部構件之體積。當然甚至在具有較小內部容積之反應器中亦表明與本發明方法相關之技術優勢。

【0034】 兩相氣體/液體混合物一般流動穿過反應區。一般將反應物以包含1,4-丁炔二醇及水之液體饋料及氣體氫饋料之形式饋入至反應區中。反應物可個別或以預混合形式以習用方式饋入至反應器中。舉例而言，可使用饋入液體饋料及氣體饋料之混合噴嘴。可用液體循環物流及/或氣體循環物流操作本發明方法。在彼情況下，可將液體循環物流與液體饋料一起再循環至反應區中，且將氣體循環物流與新鮮氫饋料一起再循環。亦在此情況下，可分別饋入個別物流且混合氣體及液體組分。

【0035】 兩相氣體/液體混合物自反應區離開。離開反應區之氣體及離開反應區之液體可以個別物流形式排出（廢氣及液體輸出物）。另外可一起排出氣體及液體且接著僅進行氣體/液體分離。

【0036】 為避免惰性組分積聚，可自廢氣移除一支流且將其排出。在一特定具體實例中，廢氣至少部分於循環物流中傳導（循環氣體模式）。在循環氣體模式中，離開反應區之廢氣，視情況在排出支流以避免惰性組分積聚之後及視情況在補充新鮮氫之後，再循環至反應器中。再循環例如經由壓縮機實現。可經由動力噴射壓縮機傳導整個循環氣體體積或其一部分。在此較佳具體實例

中，循環氣體壓縮機經便宜噴嘴置換。

【0037】 液體輸出物至少部分經歷分離包含粗1,4-丁二醇之產物流。在一特定具體實例中，液體輸出物至少部分於循環物流中傳導。此情況涉及在排出作為產物流之支流之後及視情況在傳遞通過熱交換器以移除反應熱之後將液體輸出物再循環至反應器中。

【0038】 根據本發明，量測至少一種選自廢氣流中之CO及CH₄的氣體之含量。若已分離離開反應器中之反應區之兩相氣體/液體混合物，則可量測反應器中存在之氣相在作為廢氣流排出之前其中之氣體含量。亦可量測來自反應器之廢氣流之氣體含量。在循環氣體模式中，亦可量測循環氣體在饋入新鮮氫之前其中之氣體含量。當氣體及液體自反應器一起排出且接著僅進行氣體/液體分離時，可量測氣體/液體輸出物相分離之後獲得之氣相中之氣體含量。

【0039】 氫化溫度較佳在20至300°C、更佳40至250°C範圍內。

【0040】 氫化中之絕對壓力較佳在1至350巴範圍內、更佳在5至300巴範圍內。

【0041】 若氫化催化劑以固定床形式使用，則氫化溫度較佳在30至300°C、更佳50至250°C、尤其70至220°C範圍內。若氫化催化劑以固定床形式使用，則氫化壓力較佳在25至350巴、更佳100至300巴、尤其150至300巴範圍內。

【0042】 若氫化催化劑以懸浮液形式使用，則氫化溫度較佳在20至300°C、更佳60至200°C、尤其120°C至180°C範圍內。

【0043】 若氫化催化劑以懸浮液形式使用，則氫化壓力較佳在1至200巴、更佳5至150巴、尤其20至100巴範圍內。

【0044】 饋入至反應區中之氫與饋入至反應區中之1,4-丁炔二醇之莫耳比較佳為至少2:1。

【0045】 饋入至反應區中之氫與饋入至反應區中之1,4-丁炔二醇之莫耳

比較佳在2.01:1至4:1、更佳2.01:1至3:1且最佳2.01:1至2.6:1範圍內。特定言之，饋入至反應區中之氫與饋入至反應區中之1,4-丁炔二醇之莫耳比為2.2:1至2.4:1。

【0046】 在一較佳具體實例中，氫化之反應混合物至少部分於液體循環物流中傳導。在彼情況下，饋入至反應區中之新鮮氫與饋入至反應區中之新鮮1,4-丁炔二醇之莫耳比較佳為至少2:1。

【0047】 若用於氫化之反應混合物至少部分於液體循環物流中傳導，則饋入至反應區中之新鮮氫與饋入至反應區中之新鮮1,4-丁炔二醇之莫耳比較佳在2.01:1至4:1、更佳2.01:1至3:1且最佳2.01:1至2.6:1範圍內。特定言之，饋入至反應區中之新鮮氫與饋入至反應區中之新鮮1,4-丁炔二醇之莫耳比為2.2:1至2.4:1。

【0048】 若用於氫化之反應混合物至少部分於液體循環物流中傳到，則饋入至反應器中之氣流與離開反應器之氣流之比率較佳在0.99:1至0.4:1範圍內。換言之，至少60%之供應之氣體離開反應器系統。因此，在循環氣體模式中，可避免諸如氣流中之CO的不合需要之組分積聚。

【0049】 1,4-丁炔二醇之轉化率較佳為90%至100%、更佳98%至100%、尤其99.5%至100%。

【0050】 一般而言，藉由催化氫化1,4-丁炔二醇實現之1,4-丁二醇之產率低於1,4-丁炔二醇之轉化率，因為亦形成其他副產物，例如丙醇、丁醇、羥基丁醛、縮醛、 γ -丁內酯（GBL）。同時，本發明方法使得對1,4-丁二醇目標化合物具有高選擇性。更特定言之，可避免丁烯二醇及羥基丁醛之不當高量形成。丁烯二醇含量提高一般與羥基丁醛含量提高相關，且羥基丁醛含量提高又與甲基丁二醇及縮醛含量提高相關。因此，丁烯二醇含量提高不僅產生不佳產物品質，但亦表明催化劑活性下降。較佳地，反應區中存在之液體反應混合物之丁烯二醇含量不超過7000重量百萬分率。

經由廢氣中之CO含量封閉迴路控制

【0051】 在第一具體實例（變化形式1）中，在本發明之方法中，量測廢氣流中CO之含量且藉助於下文中所詳細描述之量度確保CO含量不超過指定限值。因此，關於以下特性中之至少一者，藉由催化氫化1,4-丁炔二醇製備1,4-丁二醇之封閉迴路控制至少為可能的：

- 催化劑之活性，
- 氫化中實現之轉化率，
- 對1,4-丁二醇之選擇性，
- 所獲得之副產物之性質及量，
- 產物品質，例如獲得之APHA或Hazen顏色數值。

【0052】 較佳地，在此變化形式中，在100至300°C、更佳100至200°C、尤其110至180°C範圍內之溫度下實現氫化。

【0053】 較佳地，廢氣中CO含量之目標值不大於5000體積百萬分率、更佳不超過2000體積百萬分率、尤其不超過1000體積百萬分率且尤其不超過800體積百萬分率。

【0054】 較佳地，CO含量之目標值在0.05至5000體積百萬分率範圍內、更佳在0.1至2000體積百萬分率範圍內、尤其在0.1至1000體積百萬分率範圍內且尤其在0.1至800體積百萬分率範圍內。

【0055】 較佳地，廢氣中CO含量之實際值與目標值之偏差限值按目標值計不超過10%、更佳不超過5%。

【0056】 在有新鮮催化劑下氫化之情況下，在開始時，來自催化氫化1,4-丁炔二醇來製備1,4-丁二醇之廢氣中之典型CO含量在例如0.01至50 ppm範圍內。隨催化劑之使用壽命增加，催化劑之活性降低且廢氣中之CO含量一般逐步增加。廢氣流中之CO含量之增加的典型數值，視催化劑活性、催化劑年齡、空間速度及溫度而定為每天約1至50 ppm。原則上，難以使氫化中之選擇性、轉化

率及/或產物品質保持於可接受水準，同時廢氣中之CO含量亦高。一種可能的量度為每單位催化劑之丁炔二醇負載量減少（以 $\text{kg}(\text{丁炔二醇})/(\text{kg}(\text{催化劑}))\times\text{h}$ 表示），在此情況下，亦存在廢氣中之CO含量下降。可設想的實施例為每催化劑單位之丁炔二醇負載量減少1%至80%、尤其5%至50%、極尤其5%至30%。然而，此類途徑之缺點為出於經濟原因不希望催化劑空間速度之減少，因為此情況致使時空產率降低。此外，此意謂僅利用仍存在之殘餘催化劑活性。

【0057】 因此，較佳為一種方法，其中量測廢氣流中之CO含量且在達到廢氣流之CO含量之實際值與目標值偏差之限值時，控制反應區中之以下參數中之至少一者：

- 提高氫化溫度，
- 增加能量輸入，
- 饋入新鮮催化劑，
- 自反應區排出催化劑，
- 增加排出之廢氣流之體積，
- 增加反應區中之壓力，
- 減少反應區中每單位催化劑之受質負載量。

【0058】 上述量度可各自個別地或以任何之組合進行。在一特定執行中，自反應區排出催化劑不作為唯一量度進行。在彼情況下，較佳將新鮮催化劑饋入至反應區中。因此可避免反應區中每單位催化劑之受質負載量增加。

【0059】 原則上，任何頻率之封閉迴路控制干預亦為可能的，直至CO含量可不再保持於可接受範圍內，且例如必須更換整個催化劑。

【0060】 在工業上可獲得之用於測定廢氣流中之CO含量的量測裝置之情況下，可在極短時間間隔內測定氫化效能，亦即幾分鐘或甚至幾秒之範圍內。在任何情況下，可確保兩次量測之間的時間間隔比反應系統對封閉迴路控制干

預之響應時間短。在本發明之上下文中，「在線量測 (online measurement)」係指不提取取樣下實現之量測，且其中資料在其來源位點直接量測。

【0061】 在廢氣數值之在線量測下，可一定程度實時追蹤系統之氫化效能。與離線量測比，關於在線量測之有利之處為可在不損失時間下進行上文所列之量度。此情況在用懸浮催化劑之氫化效能之情況下為有利的。若氫化不以理想方式運作或氫化例如藉由聚結之催化劑就地破壞，則此情況可自CO廢氣數值快速看出。在此類情況下，觀察到CO增加速率為每小時1至1000 ppm。在在線量測廢氣流中之CO含量之情況下，則可即刻干預。此舉不僅具有經濟優勢但尤其亦有安全相關之優勢。在CO含量快速增加之情況下，氫化不再進行至完成，且因此對系統之干預合理（例如藉由減少空間速度或中斷）。

【0062】 較佳地，CO:CO₂之體積比率不超過1:500、尤其1:400且最佳1:300。

【0063】 較佳地，廢氣中CO含量之實際值與目標值之偏差限值按目標值計不超過10%、更佳不超過5%。

【0064】 較佳為一種方法，其中量測廢氣流中之CO含量且在達到廢氣流中之CO含量之實際值與目標值偏差之限值時，控制反應區中之以下參數中之至少一者。

【0065】 氫化溫度較佳增加1至10°C、更佳1至8°C、尤其1至5°C。

【0066】 當引入至反應區中之能量增加時，其較佳增加2%至30%、更佳2%至20%、尤其2%至10%。輸入至反應區中之能量可例如藉由增加攪拌能量、藉由泵循環引入循環物流中之能量、藉由氣體注射引入之能量等而增加。

【0067】 當將新鮮催化劑饋入至反應區中時，按反應區中先前存在之催化劑之總重量計饋入較佳1重量%至50重量%、更佳1重量%至30重量%、尤其1重量%至10重量%之新鮮催化劑。

【0068】 當催化劑自反應區排出時，按反應區中存在之催化劑之總重量計排出較佳1%至50重量%、更佳1%至30重量%、尤其1%至10重量%之反應區中存在之催化劑。

【0069】 當自反應區中排出之廢氣流之體積增加時，較佳增加10至500莫耳%、更佳10至200莫耳%、尤其10至100莫耳%。

【0070】 當反應區中之壓力增加時，較佳增加1至30巴、更佳1至20巴、尤其1至10巴。

【0071】 當每單位催化劑之受質負載量（以 $\text{kg}(\text{受質})/(\text{kg}(\text{催化劑}))\times\text{h}$ 計）減少時，較佳減少1%至80%、更佳3%至50%、尤其5%至30%。

經由廢氣中之 CH_4 含量封閉迴路控制

【0072】 在第二具體實例（變化形式2）中，在本發明之方法中，量測廢氣流中 CH_4 之含量且藉助於下文中所詳細描述之量度確保 CH_4 含量不超過指定限值。因此，關於以下特性中之至少一者，藉由催化氫化1,4-丁炔二醇製備1,4-丁二醇之封閉迴路控制至少為可能的：

- 催化劑之活性，
- 氫化中實現之轉化率，
- 對1,4-丁二醇之選擇性，
- 所獲得之副產物之性質及量，
- 產物品質，例如獲得之APHA或Hazen顏色數值。

【0073】 如同CO一般，亦可藉助於上述量測裝置中之一者有效測定廢氣流中 CH_4 之含量。較佳地，藉由在線IR量測來量測廢氣流中之 CH_4 含量。與CO相反，甲烷並非催化劑毒物，但為在本發明之氫化反應條件下惰性的氣體。

【0074】 廢氣中之 CH_4 含量之目標值較佳不超過15體積%。較佳地，廢氣中之 CH_4 含量之目標值在1%至15體積%範圍內。此等數值一般均適用，無關於方

法中所用之廢氣體積及氫過量。

【0075】 在本發明方法之情況下適合的廢氣流中之 CH_4 含量視與氫化1,4-丁炔二醇理論上所需之量相比使用多少廢氣體積及使用多少過量之氫而定。因此，原則上若藉由同時增加氫氣分壓補償，則廢氣中之 CH_4 含量亦可大於15體積%。

【0076】 較佳地，廢氣中 CH_4 含量之實際值與目標值之偏差限值按目標值計不超過10%、更佳不超過5%。

【0077】 較佳為一種方法，其中量測廢氣流中之 CH_4 含量且在達到廢氣流中之 CH_4 含量之實際值與目標值偏差之限值時，控制反應區中之以下參數中之至少一者：

- 降低氫化溫度，
- 排出催化劑，
- 增加排出之廢氣流之體積，
- 增加反應區中每單位催化劑之受質負載量。

【0078】 氫化溫度較佳降低1至 10°C 、更佳1至 8°C 、尤其1至 5°C 。

【0079】 當催化劑自反應區排出時，按反應區中存在之催化劑之總重量計排出較佳1%至50重量%、更佳1%至30重量%、尤其1%至10重量%之反應區中存在之催化劑。

【0080】 當自反應區中排出之廢氣流之體積增加時，較佳增加10至500莫耳%、更佳10至200莫耳%、尤其10至100莫耳%。

【0081】 當每單位催化劑之受質負載量（以 $\text{kg}(\text{受質})/(\text{kg}(\text{催化劑}))\times\text{h}$ 計）減少時，較佳減少1%至80%、更佳3%至50%、尤其5%至30%。

【0082】 隨催化劑之使用壽命增加，其活性降低，由此亦減少廢氣中之甲烷含量。然而，相反，隨催化劑之活性降低，廢氣中之CO量增加，由此又不利

地影響產物品質。在上文所提及本發明之情況下呈現之量度可控制氫化且使至少一個，較佳超過一個，尤其所有前述方法參數保持在所需範圍內。若甲烷值過高，則可進行此處所述之量度以降低催化劑之活性或調節空間速度，由此意謂破壞較少有價值之產物。若相反，CO含量過高，則可進行此處所描述之量度以增加或調節催化劑之活性，以維持產物品質。藉由本發明之方法獲得之粗1,4-丁二醇之產物品質足夠高，使得許多應用不需要進一步氫化。

【0083】 以下實施例用以圖示本發明而不以任何方式對其加以限制。

實施例

【0084】 所用量測方法為IR量測。光譜儀為Thermo Fisher Protege 460型之IR光譜儀。量測單元為來自Thermo Fisher之2 m多程單元。在室溫下實現量測。對CO之評估在 2175 cm^{-1} 下實現，對於CO₂之評估在 2380 cm^{-1} 下實現且對於CH₄之評估在 3150 cm^{-1} 下實現。

實施例1：（量測CO含量及藉由減少每單位催化劑之受質負載量來控制）

【0085】 填充至1 L之2 L高壓釜中裝入100 g阮尼鎳-鉬催化劑且加熱至 160°C ，同時攪拌，且注入H₂至45巴。將大致50重量%丁炔二醇水溶液以800至1000 g（丁炔二醇溶液）/h之饋入速率運作至高壓釜中，且自反應器排出相應高的產物流動速率。H₂饋入速率與每莫耳丁炔二醇約2.2莫耳H₂對應。在以800 g（丁炔二醇溶液）/h之饋入速率操作約400小時之後，在廢氣中發現約60 ppm之CO、1600 ppm之CO₂及14體積%之CH₄。對液體之GC分析得到在7.2之pH及120之APHA數值（根據ASTM D1209測定）下1.54%甲醇、1.26%丙醇、0.94%丁醇、95% 1,4-丁二醇（BDO）、1000 ppm 2-甲基-1,4-丁二醇（MBDO）、310 ppm縮醛及130 ppm丁烯二醇（BED）。一旦饋入速率已由800 g（丁炔二醇溶液）/h降至500 g（丁炔二醇溶液）/h且H₂饋入速率已增至每莫耳丁炔二醇2.4 mol H₂，則獲得24 ppm CO、297 ppm CO₂及12.3體積%甲烷之廢氣值。對液體之GC分析得到在7.4之pH

及105之APHA數值下1.68%甲醇、1.70%丙醇、1.12%丁醇、94.1% BDO、800 ppm MBDO、100 ppm縮醛且無丁烯二醇。在空間速度再由800增至1000（丁炔二醇溶液）/h及700 h之總運作時間之後，在廢氣中發現190 ppm CO、5200 ppm CO₂及10.7體積% CH₄，及在6.8之pH及168之APHA數值下1.92%甲醇、1.36%丙醇、1.76%丁醇、93.4% BDO、1300 ppm MBDO、1100 ppm縮醛及420 ppm BED之液體組成。

實施例2（氫化丁炔二醇、量測CH₄含量及藉由降低氫化溫度來控制）

【0086】 反應條件與實施例1中之彼等反應條件對應。丁炔二醇饋入速率為900 g（丁炔二醇溶液）/h。在第一天，在160°C之溫度下，廢氣中之甲烷量為30體積%，而廢氣中之CO含量為0.1 ppm。產物中之丙醇含量為2%。在溫度降低10°C之後，廢氣中之甲烷含量可減少至15體積%。同時，產物中之丙醇含量降至1.5%，且因此丁二醇含量由95%升至95.5%。其餘基本上由甲醇（來自甲醛）、丁醇、GBL及其他副產物組成。

實施例3（氫化丁炔二醇、量測CO含量及藉由溫度增加來控制）

【0087】 反應條件與實施例2中之彼等反應條件對應。在150°C之溫度下，丁炔二醇饋入速率為900 g（丁炔二醇溶液）/h。在300 h之運作時間之後，廢氣中之CO含量由0.1 ppm增至170 ppm，而CH₄含量由15體積%降至11體積%。在輸出物中丁烯二醇含量由<5 ppm增至140 ppm且縮醛含量由300 ppm增至600 ppm。在溫度已由150°C增至152°C之後，廢氣中之CO含量由170 ppm降至30 ppm，而甲烷含量由11體積%增至12體積%。在輸出物中丁烯二醇含量由140 ppm降至10 ppm且縮醛含量由600 ppm降至250 ppm。一旦超出廢氣中CO之限值170 ppm，則溫度增加2°C。

實施例4（量測CO含量及藉由催化劑排出來控制）

【0088】 反應條件與實施例3中之彼等反應條件對應。丁炔二醇饋入速率

為900 g (丁炔二醇溶液) /h。在溫度多次增加之後，在160°C之溫度下，再次超出廢氣中CO之限值170 ppm。隨後，經由閥閘排出10 g廢催化劑且將10 g新鮮催化劑添加至系統中。隨後，由於可獲得催化劑活性提高，廢氣中之CO含量由170 ppm降至27 ppm且輸出物中之丁烯二醇含量由120 ppm降至19 ppm，而縮醛含量由780 ppm降至326 ppm。在催化劑注入之後，甲烷含量由7體積%增至8.2體積%。

【符號說明】

無



201914986

【發明摘要】

【中文發明名稱】 通過廢氣流中之CO及/或CH₄含量來封閉迴路控制1,4-丁炔二醇之催化氫化的方法

【英文發明名稱】 PROCESS FOR CLOSED-LOOP CONTROL OF THE CATALYTIC HYDROGENATION OF BUTYNE-1,4-DIOL VIA THE CONTENT OF CO AND/OR CH₄ IN THE OFFGAS STREAM

【中文】

本發明係關於一種用於藉由在非均質氫化催化劑存在下在反應區中用氫催化氫化1,4-丁炔二醇來製備1,4-丁二醇之方法，其中量測至少一種選自廢氣流中之CO及CH₄的氣體之含量且將該廢氣流中所量測之該氣體含量用於氫化的封閉迴路控制。

【英文】

The present invention relates to a process for preparing butane-1,4-diol by catalytic hydrogenation of butyne-1,4-diol in a reaction zone with hydrogen in the presence of a heterogeneous hydrogenation catalyst, in which the content of at least one gas selected from CO and CH₄ in the offgas stream is measured and the content of the gas measured in the offgas stream is used for closed-loop control of the hydrogenation.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種用於藉由在20至300°C範圍內之溫度及1至200巴範圍內之壓力下在非均質氫化催化劑存在下在反應區中用氫催化氫化1,4-丁炔二醇來製備1,4-丁二醇之方法，其中將氫供應至該反應區且自該反應區排出廢氣流且量測至少一種選自該廢氣流中之CO及CH₄的氣體之含量，其中

固定該廢氣流中所量測之該氣體之含量的目標值，

確定該廢氣流中所量測之該氣體之含量的實際值，

提供影響該反應區中待控制之參數之控制元件，

一旦達到該實際值與該目標值偏差之限值，即改變該控制元件之操縱變數值（控制值）以影響該反應區中待控制之該參數。

【第2項】如請求項1所述之方法，其中該氫化在100至300°C、較佳100至200°C、尤其110至180°C範圍內之溫度下實現，且量測該廢氣流中CO之含量。

【第3項】如請求項1所述之方法，其中該廢氣中之該CO含量之目標值不超過5000體積百萬分率、尤其不超過2000體積百萬分率、極其不超過1000體積百萬分率且尤其不超過800體積百萬分率。

【第4項】如請求項2或3所述之方法，其中該廢氣中之該CO含量之該實際值與該目標值偏差之該限值按該目標值計不超過10%、更佳不超過5%。

【第5項】如請求項1至3中任一項所述之方法，其中量測該廢氣流中之該CO含量且在達到該廢氣流之該CO含量之該實際值與該目標值偏差之該限值時，控制該反應區中之以下參數中之至少一者：

提高氫化溫度，

增加能量輸入，

饋入新鮮催化劑，

自該反應區排出催化劑，

增加排出之該廢氣流之體積，

增加該反應區中之壓力，

減少該反應區中每單位催化劑之受質負載量。

【第6項】如請求項5所述之方法，其中該氫化溫度增加1至10°C、較佳1至8°C、尤其1至5°C。

【第7項】如請求項5所述之方法，其中引入至該反應區中之該能量增加2%至30%、較佳2%至20%、尤其2%至10%。

【第8項】如請求項5所述之方法，其中按該反應區中先前存在之該催化劑之總重量計將1重量%至50重量%、較佳1重量%至30重量%、尤其1重量%至10重量%之新鮮催化劑饋入至該反應區中。

【第9項】如請求項5所述之方法，其中按該反應區中存在之該催化劑之總重量計自其排出1重量%至50重量%、較佳1重量%至30重量%、尤其1重量%至10重量%之該反應區中存在之該催化劑。

【第10項】如請求項5所述之方法，其中自該反應區中排出之該廢氣流之體積增加10至500 mol%，較佳10至200莫耳%、尤其10至100莫耳%。

【第11項】如請求項5所述之方法，其中該反應區中之壓力增加1至30巴、較佳1至20巴、尤其1至10巴。

【第12項】如請求項5所述之方法，其中該每單位催化劑之受質負載量（以 $\text{kg(受質)}/(\text{kg(催化劑)} \times \text{h計})$ ）減少1%至80%、較佳3%至50%、尤其5%至30%。

【第13項】如請求項1所述之方法，其中該廢氣中之該 CH_4 含量之該目標值不超過15體積%。

【第14項】如請求項13所述之方法，其中該廢氣中之該 CH_4 含量之該實際值與該目標值偏差之該限值按該目標值計不超過10%、更佳不超過5%。

【第15項】如請求項13及14中任一項所述之方法，其中量測該廢氣流中之

該CH₄含量且在達到該廢氣流之該CH₄含量之該實際值與該目標值偏差之該限值時，控制該反應區中之以下參數中反應區之至少一者：

降低該氫化溫度，

排出催化劑，

增加排出之該廢氣流之體積，

增加該反應區中該每單位催化劑之受質負載量。