



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112920015 A

(43) 申请公布日 2021.06.08

(21) 申请号 202011206251.7

(22) 申请日 2020.11.02

(30) 优先权数据

62/944445 2019.12.06 US

(71) 申请人 陶氏技术投资有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 G·A·米勒 M·L·斯米特

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 封新琴

(51) Int.Cl.

C07C 29/141 (2006.01)

C07C 29/80 (2006.01)

C07C 31/12 (2006.01)

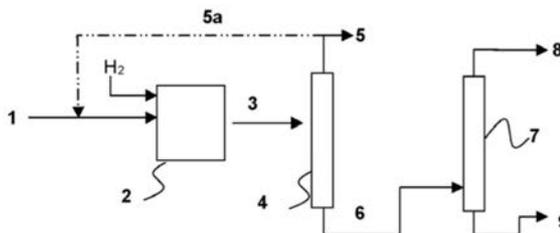
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

用于精炼由醛的氢化衍生的醇的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于精炼由醛的氢化衍生的醇的方法，其包含 (a) 将第一流从氢化单元提供到第一精炼塔，第一流包含醇和第一组杂质和第二组杂质；(b) 基于第一组杂质与醇的沸点差，去除第一精炼塔中大部分第一组杂质，第一组杂质大部分在第二流离开第一精炼塔，大部分醇在第三流离开第一精炼塔；(c) 将第三流提供到第二精炼塔；(d) 基于第二组杂质与醇的沸点差，去除第二精炼塔中第二组杂质，大部分第二组杂质在第四流离开第二精炼塔，大部分醇在第五流离开第二精炼塔，额外醇和额外杂质在第六流离开精炼塔；(e) 将第六流至少一部分提供回第一塔；(f) 监测第五流中第一组杂质的量；和 (g) 基于 (f) 中的量调整第六流的流动速率。



1. 一种用于精炼由醛的氢化衍生的醇的方法,所述方法包含:

(a) 将第一流从氢化单元提供到第一精炼塔,其中所述第一流包含醇和第一组杂质和第二组杂质;

(b) 基于所述第一组杂质与所述醇之间的沸点差异,去除所述第一精炼塔中的大部分所述第一组杂质,其中所述第一组杂质的所述大部分在第二流中离开所述第一精炼塔,且大部分所述醇在第三流中离开所述第一精炼塔;

(c) 将所述第三流提供到第二精炼塔;

(d) 基于所述第二组杂质与所述醇之间的沸点差异,去除所述第二精炼塔中的第二组杂质,其中大部分所述第二组杂质在第四流中离开所述第二精炼塔,其中大部分所述醇在第五流中作为侧取馏出物离开所述第二精炼塔,并且其中来自所述第一组杂质的额外醇和额外杂质在第六流中离开所述精炼塔;

(e) 将所述第六流的至少一部分提供回到所述第一塔;

(f) 监测所述第五流中的所述第一组杂质的量;以及

(g) 基于所述第五流中的所述第一组杂质的所述量而调整所述第六流的流动速率,其中所述第一组杂质和所述第二组杂质中的一者的沸点高于所述醇的沸点,并且其中其它组杂质的沸点低于所述醇的沸点。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中将大部分所述第六流提供回到所述第一塔。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中所述第一组杂质的沸点高于所述醇的沸点,并且其中所述第二组杂质的沸点低于所述醇的沸点。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中将包含大部分所述第二组杂质的所述第四流提供到氢化单元。

5. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中所述第一组杂质的沸点低于所述醇的沸点,并且其中所述第二组杂质的沸点高于所述醇的沸点。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中将包含大部分所述第一组杂质的所述第二流提供到氢化单元。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其进一步包含将所述第二流从所述第一精炼塔提供到第三精炼塔,其中将包含来自所述第一流的一部分所述醇的第七流从所述第三精炼塔提供到所述第一精炼塔,并且其中从所述第三精炼塔去除第八流。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中按所述第一流中的醇的总重量计,所述第一流中的所述醇的至少70重量%为C4到C12醇。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第二精炼塔包含至少两个塔盘,并且其中所述侧取馏出物定位于所述塔中的第一塔盘上方。

## 用于精炼由醛的氢化衍生的醇的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于精炼醇的方法,且确切地说,涉及用于精炼由醛的氢化衍生的醇的方法。

### 背景技术

[0002] 脂肪族 $C_3-C_{12}$ 醇,如正丁醇,且确切地说,2-乙基己醇具有经济价值。通过烯烃的氢甲酰化以及作为中间物形成的醛的后续氢化(例如使丙烯氢甲酰化以形成正/异丁醛,且随后氢化以形成正/异丁醇),或者通过直链脂肪族醛的醇醛缩合得到对应的不饱和醛且随后氢化(例如使正丁醛醇醛缩合成2-乙基己烯醛,且随后氢化以形成2-乙基己醇),可以制备这些醇。这类方法在行业中众所周知。

[0003] 除用作溶剂以外,正丁醇主要用于油漆和涂料应用中并且用于制备羧酸酯,确切地说丙烯酸正丁酯和邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)。2-乙基己醇主要需要作为用于制备邻苯二甲酸二2-乙基己酯(DEHP)和丙烯酸2-乙基己酯的醇组分。

[0004] 对于这些用途,并且确切地说,制备丙烯酸酯,高纯度醇对于符合性能规格(如硫酸颜色)来说至关重要。在醇的工业制备中,醇的纯化传统地通过多级分馏进行。醇在数小时时段内暴露于热应力,通常采用 $150^{\circ}\text{C}$ 到 $200^{\circ}\text{C}$ 的底部温度。其结果是,在脂肪族 $C_3-C_{12}$ 醇(如丁醇和2-乙基己醇)的蒸馏中,形成了对应醛和其它杂质,且这些醛和其它杂质仅在所述技术采用的常规条件下以较高成本分离出来。

[0005] 用于精炼 $C_3-C_{12}$ 醇的方法为已知的但具有多种问题。常规的醇精炼策略只能在醇产物中实现可接受的较低量的醛。举例来说,正丁醇和异丁醇传统上通过丁醛的氢化产生,而正丁醛和异丁醛通过丙烯的氢甲酰化产生。丁醛的氢化通常使用含铜或含镍的催化剂进行。所述反应为可逆的且因此从未完全转换成丁醇。将来自氢化的粗丁醇送至精炼以去除轻物质和重物质,以便实现由丁醇消费者(例如丙烯酸丁酯生产者)指定的苛刻产物规格。

[0006] 常规丁醇精炼过程使用两个或三个塔。第一塔可以用以去除未转换的醛和水的轻物质塔,第二塔是用以去除沸点高于异丁醇和正丁醇的物质的重物质塔,且第三塔是用于分离异丁醇与正丁醇。尽管在轻物质塔中可以降低醛浓度(例如5ppmw或更低),但在产物丁醇中发现的醛的量可能高得多。这表明在精炼塔中某处产生醛。

[0007] 在美国专利第7,790,938号中给出了一种解释:来自上游氢化的催化剂细粒进入精炼塔。在不存在氢的情况下,这些催化剂粒子成为用于去氢化(将丁醇转换回到丁醛和氢)的催化剂。美国专利第7,790,938号试图通过将过滤器放在氢化单元与精炼塔之间来防止/减少此机制。就其性质而言,足够细的粒子仍可以穿过这一过滤器。因此,过滤器将减少催化剂细粒的通过,但无法完全地阻止其通过。过滤器的有效性可以通过使用较小的网目尺寸(mesh size)来改进,但这将会导致过滤器上的压力损失(pressure drop)较高且可能更频繁地更换过滤器。此外,过滤器将不从氢化催化剂中去除溶解(浸出)的金属,其仍可以充当去氢化催化剂(和重物质形成剂/裂解剂)。

[0008] 第二种可能性是精炼塔集液槽(sump)或再沸器中的高温引起重物质的分解,因此

也引起醛的形成。这样的“重物质”为醛缩合加成物并且通常在氢甲酰化过程中发现(参见美国专利第4,138,588号和第4,148,830号)。为了最小化这一反应,可以降低精炼塔的温度,这需要可适用于所有塔的较低操作压力。在重物质塔中,显然当集液槽中的重物质的浓度最高时,分解的可能性最大。可以通过允许底部抽取物中较高的丁醇含量来降低重物质塔集液槽和再沸器的温度。较高的丁醇含量将引起较大损失或较多回收工作。在现有技术中已经进行了若干尝试以减少通过将碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物添加到塔集液槽中形成的醛。然而,碱金属氢氧化物将催化新形成的醛转换到较重组分中,可能通过醇醛缩合或坎尼乍若(Cannizzaro)机制。此外,这些碱金属或碱土金属氢氧化物通常在水溶液中进料。塔中的条件将使水缓慢蒸发,因此很可能最终生成产物丁醇。

[0009] 简单地说,过滤器的使用和/或氢氧化物溶液的添加都使得所述方法的设计和操作简单化,仅部分地解决所述问题,还引入了新的问题。

[0010] 精炼醇的先前尝试可能部分或完全地减轻污染物的一种或几种潜在来源。然而,频繁地操作多种机制,因此优选的是具有可以减轻许多污染物来源的方法。期望的是具有一种用于精炼醇的新方法,其能避免先前方法中的一些或全部问题。

### 发明内容

[0011] 本发明提供用于精炼由醛的氢化衍生的醇的方法。在一些实施例中,显著地降低了产物醇中所含的杂质的浓度。

[0012] 在一个方面中,一种用于精炼由醛的氢化衍生的醇的方法,所述方法包含(a)将第一流从氢化单元提供到第一精炼塔,其中所述第一流包含醇和第一组杂质和第二组杂质;(b)基于所述第一组杂质与所述醇之间的沸点差异,去除所述第一精炼塔中的大部分所述第一组杂质,其中所述第一组杂质的所述大部分在第二流中离开所述第一精炼塔,且大部分所述醇在第三流中离开所述第一精炼塔;(c)将所述第三流提供到第二精炼塔;(d)基于所述第二组杂质与所述醇之间的沸点差异,去除所述第二精炼塔中的第二组杂质,其中大部分所述第二组杂质在第四流中离开所述第二精炼塔,其中大部分所述醇在第五流中作为侧取馏出物(side draw)离开所述第二精炼塔,并且其中来自所述第一组杂质的额外醇和额外杂质在第六流中离开所述精炼塔;(e)将所述第六流的至少一部分提供回到所述第一塔;(f)监测所述第五流中的所述第一组杂质的量;以及(g)基于所述第五流中的所述第一组杂质的所述量而调整所述第六流的流动速率,其中所述第一组杂质和所述第二组杂质中的一者的沸点高于所述醇的沸点,并且其中其它组杂质的沸点低于所述醇的沸点。

[0013] 这些和其它实施例在下文的具体实施方式中更详细地论述。

### 附图说明

[0014] 图1为绘示用于精炼由醛的氢化衍生的醇的现有技术方法的方法流程图。

[0015] 图2为绘示根据本发明的一个实施例的用于精炼由醛的氢化衍生的醇的方法的方法流程图。

[0016] 图3为绘示根据本发明的一个实施例的用于精炼由醛的氢化衍生的醇的方法的方法流程图。

[0017] 图4为绘示根据本发明的一个实施例的用于精炼由醛的氢化衍生的醇的方法的方

法流程图。

### 具体实施方式

[0018] 对元素周期表和其中各族的所有参考可参考《化学和物理学CRC手册 (CRC Handbook of Chemistry and Physics)》，第72版 (1991-1992) CRC出版社 (CRC Press)，第 I-11页中的版本的参考。

[0019] 除非做了相反的说明或由上下文暗示，否则所有份数和百分比都以重量计并且所有测试方法都以本申请的申请日期为准。出于美国专利实务的目的，任何所提及的专利、专利申请或公开的内容都以全文引用的方式并入 (或其等效美国版以引用的方式如此并入)，尤其在定义 (就与本公开具体提供的任何定义无不一致来说) 和所属领域中的通用知识的公开方面。

[0020] 如本文所用，“一个 (种) (a/an)”、“所述”、“至少一个 (种)”和“一个 (种) 或多个 (种)”可互换使用。当术语“包含”、“包括”及其变体在说明书和权利要求中出现时，这些术语不具有限制意义。因此，例如，包括“一”疏水聚合物的颗粒的水性组合物可以解释为是指包括“一种或多种”疏水聚合物的颗粒的所述组合物。

[0021] 如本文所用，术语“ppmw”意指每百万份的重量份数。

[0022] 羰基合成醇 (oxo alcohol) 通过使烯烃 (通常  $C_2-C_{11}$ ) 氢甲酰化成醛来产生。醛随后氢化为对应的醇。实例可以包括将丙烯转换成丁醇，将庚烯转换成辛烯醛转换成辛醇等。在氢化之后，醛可以经历醇醛缩合，借此使两种醛组合以产生单一不饱和醛，而非立即氢化为醇。随后将这种不饱和醛氢化为对应的醇。实例包括将丙烯转换成丁醛转换成2-乙基-己烯醛转换成2-乙基-己醇，将丁烯转换成戊醛转换成2-丙基-庚醛转换成2-丙基-庚醇等。醇通常通过精炼与非所需污染物分离。粗醇流中的污染物可以是未转换的醛、醇醛缩合产物、酸、酯、缩醛、半缩醛、石蜡、醚等。本发明提供从氢化单元精炼醇流以产生符合规格的产物的简单且有成本效益的方法。

[0023] 本发明涉及用于精炼由醛的氢化衍生的醇的方法。在一些实施例中，醇是  $C_3-C_{12}$  醇且可以是线性或分支的。在一些实施例中，本发明的方法尤其适用于精炼  $C_4-C_{10}$  醇。这些醇的一些实例包括正丁醇、2-乙基己醇和2-丙基庚醇。在一些实施例中，按第一流中的醇的总重量计，在本发明方法中提供到第一精炼塔中的醇的至少70重量%为  $C_4$  到  $C_{12}$  醇。在一些实施例中，按第一流中的醇的总重量计，在本发明方法中提供到第一精炼塔中的醇的至少80重量%为  $C_4$  到  $C_{12}$  醇。在一些实施例中，按第一流中的醇的总重量计，在本发明方法中提供到第一精炼塔中的醇的至少90重量%为  $C_4$  到  $C_{12}$  醇。在一些实施例中，按第一流中的醇的总重量计，在本发明方法中提供到第一精炼塔中的醇的至少95重量%为  $C_4$  到  $C_{12}$  醇。

[0024] 在一个实施例中，一种用于精炼由醛的氢化衍生的醇的方法包含：

[0025] (a) 将第一流从氢化单元提供到第一精炼塔，其中所述第一流包含醇和第一组杂质和第二组杂质；

[0026] (b) 基于所述第一组杂质与所述醇之间的沸点差异，去除所述第一精炼塔中的大部分所述第一组杂质，其中所述第一组杂质的所述大部分在第二流中离开所述第一精炼塔，且大部分所述醇在第三流中离开所述第一精炼塔；

[0027] (c) 将所述第三流提供到第二精炼塔；

[0028] (d) 基于所述第二组杂质与所述醇之间的沸点差异，去除所述第二精炼塔中的第二组杂质，其中大部分所述第二组杂质在第四流中离开所述第二精炼塔，其中大部分所述醇在第五流中作为侧取馏出物离开所述第二精炼塔，并且其中来自所述第一组杂质的额外醇和额外杂质在第六流中离开所述精炼塔；

[0029] (e) 将所述第六流的至少一部分提供回到所述第一塔；

[0030] (f) 监测所述第五流中的所述第一组杂质的量；以及

[0031] (g) 基于所述第五流中的所述第一组杂质的所述量而调整所述第六流的流动速率，

[0032] 其中所述第一组杂质和所述第二组杂质中的一者的沸点高于所述醇的沸点，并且其中其它组杂质的沸点低于所述醇的沸点。

[0033] 在一些实施例中，将大部分所述第六流（离开第二精炼塔的50%到低于100%的第六流）提供回到所述第一塔。

[0034] 在一些实施例中，所述第一组杂质的沸点高于所述醇的沸点，并且所述第二组杂质的沸点低于所述醇的沸点。在一些这些实施例中，将包含大部分所述第二组杂质的所述第四流提供到氢化单元。

[0035] 在一些实施例中，其中所述第一组杂质的沸点低于所述醇的沸点，并且其中所述第二组杂质的沸点高于所述醇的沸点。在一些这些实施例中，将包含大部分所述第一组杂质的所述第二流提供到氢化单元。

[0036] 在一些实施例中，本发明的方法进一步包含将所述第二流从所述第一精炼塔提供到第三精炼塔，其中将包含来自所述第一流的一部分所述醇的第七流从所述第三精炼塔提供到所述第一精炼塔，并且其中从所述第三精炼塔去除第八流。

[0037] 在一些实施例中，所述第二精炼塔包含至少两个塔盘，并且其中所述侧取馏出物定位于所述塔中的所述第一塔盘上方，其中底部塔盘为塔盘1。优选地，侧取馏出物在底部塔盘上方的至少两个塔盘处。优选地，在第二精炼塔为用以去除沸点高于产物醇的沸点的杂质的重物质塔的实施例中，到第二精炼塔的进料高于集液槽，且侧取馏出物在进料塔盘上方的至少一个塔盘处。

[0038] 根据一些实施例，将粗醇流从氢化单元提供到去除了第一组杂质的第一精炼塔。第一组杂质可以包含醛和水。随后将包含进入第一精炼塔的大部分醇的流提供到第二精炼塔。在第二精炼塔中，从底部去除富含重物质的底部抽取物，使用侧取馏出物去除主要含有产物醇的流，从塔的顶部去除包含醛、醇和/或其它轻物质的顶部抽取物。在第二精炼塔中制备或进料到第二精炼塔的醛可以在塔的顶部中浓缩。顶部抽取物的至少一部分（如果不是全部）返回到第一精炼塔。

[0039] 关于去除产物醇的侧取馏出物，在一些实施例中，侧取馏出物高于提供来自第一精炼塔的进料的高度，且在第二精炼塔的顶部塔盘下方几个塔盘处。来自第一精炼塔的进料在通常为塔的约一半或更低的塔盘处进入第二精炼塔，以便允许重物质在低于进料点的塔盘中浓缩。侧取馏出物应在进料塔盘上方的足够数目个塔盘处，以最小化短路（即，进料穿过到侧取馏出物，而不在蒸气-液体平衡中实现稳定状态），且足够高于进料塔盘，使得侧取馏出物中的重物质达到所需较低浓度。因此进料到第二精炼塔或在第二精炼塔中产生的

醛将向上移动且在塔的顶部浓缩,进而通过侧取馏出物。

[0040] 醇侧取馏出物中的醛的浓度通过醛的类型、醛进料、侧取馏出物与塔的顶部之间的塔盘的数目以及顶部抽取物流动速率来确定。假设第二精炼塔中的压力是固定的,那么第二精炼塔的集液槽的温度可以通过调整集液槽抽取量得以控制(即,如果温度过高,那么集液槽流动速率增加且反之亦然)。集液槽的恒定温度有可能产生恒定的重物质分解且因此恒定形成醛;因此,优选的是保持此参数恒定。许多以上参数(例如醛的类型、塔盘的数目、精炼条件等)是固定的。然而,本发明有利地允许改变顶部抽取物的流动速率以控制醇侧取馏出物的纯度。

[0041] 第二精炼塔的顶部的醛的浓度可以通过调整顶部抽取物流动速率来控制(即,再循环流动速率愈高则醛浓度愈低)。此少量再循环流使得所述过程能够维持醇侧取馏出物的较低醛浓度,使得可以满足最大醛的产物醇规格。在一些实施例中,这可以有利地完成,而不需要或不添加氢氧化物溶液或不因吹扫而造成过度损失,因为塔顶(overhead)得以再循环。

[0042] 在一个替代性实施例中,可以倒转精炼塔的顺序,将重物质杂质(即,沸点高于醇的沸点的杂质)的精炼塔置于轻物质杂质(即,沸点低于醇的沸点的杂质)的精炼塔的上游。在这一实施例中,进料中或精炼塔中产生的任何较轻杂质将与第二精炼塔中的醇分离。然而,这些实施例仍将导致重物质形成的潜在问题。如果任何重物质从重物质塔(在此实施例中为第一精炼塔)送出或在轻物质塔(在此实施例中为第二精炼塔)中制得,那么重物质将在轻物质塔的底部累积。因为重物质可以在轻物质塔(现置于重物质塔之后)中形成,这些重物质将在第二精炼塔的底部生成。因此,在此实施例中,可以在第二精炼塔上提供产物醇流的侧取馏出物用于去除不含重物质的产物醇。在这些实施例中,侧取馏出物可以在第二精炼塔中的集液槽上方且在进料塔盘下方(将来自第一精炼塔的流程提供到第二精炼塔的位置)的至少一个塔盘上。可以选择集液槽上方的距离以促进侧取馏出物的所需较低浓度的重物质。重物质将在第二精炼塔的集液槽中累积,且少量集液槽抽取物可以返回到重物质塔(在此实施例中,第一精炼塔)。

[0043] 现在转向图式,图1为绘示用于精炼由醛的氢化衍生的醇的现有技术方法的方法流程图。在这一方法中,设计利用两个精炼塔,其中第一塔(4)为“轻物质塔”,且第二塔(7)为“重物质塔”。将含醛的流(例如来自氢甲酰化过程)经由流(1)进料到氢化单元(2)中。将所得粗醇经由流(3)进料到“轻物质塔”(4)中,其中经由吹扫流(5)去除较低沸点杂质。任选地,可以包含醛的此吹扫中的一些或全部可以经由流(5a)分流回到氢化单元(2)。来自塔(4)的底部流包含产物醇和重物质(流(6))。将这个流(6)送至“重物质塔”(7),其中产物醇作为流(8)从顶部去除且重物质经由线(9)吹扫。流(9)可以进一步再处理且按需要再循环,以回收醇和醛。然而,这种进一步处理需要额外设备,例如完整精炼塔、再沸器、真空源等,这是资本密集的且增加了精炼单元的覆盖面积。

[0044] 图2绘示一种根据本发明的一个实施例的用于精炼由醛的氢化衍生的醇的方法。在此实施例中,方法类似于图1的方法,直至来自第一精炼塔(4)的流(6)到达第二精炼塔(7)。在示出的实施例中,第一精炼塔(4)为轻物质塔,因为其去除沸点低于产物醇的沸点的杂质,且第二精炼塔(7)为重物质塔,因为其去除沸点高于产物醇的沸点的杂质。第二精炼塔(7)具有侧取馏出物,其中从第二精炼塔(7)去除产物醇的流(8)。侧取馏出物定位于第二

精炼塔 (7) 的顶部塔盘下方的几个 (例如, 两个或更多个) 塔盘处且在将流 (6) 提供到第二精炼塔 (7) 的塔盘上方。来自第二精炼塔 (7) 的少量塔顶流 (10) 返回到在第一精炼塔 (4) 之前的位置, 优选地在提供到第一精炼塔 (4) 的进料流 (3) 之前的位置。可以调整塔顶流 (10) 中的流量大小, 得到在流 (8) 中去除的精炼的醇中的可接受的轻物质 (例如, 醛和/或水) 浓度。因为未将流 (10) 送回氢化单元 (2), 所以精炼和氢化单元是独立的, 使得氢化单元 (2) 中的水的浓度不会增加。经由任选的线 (5a) 送回氢化单元 (2) 的水的量也可以如现有技术设计 (通常经由倾析) 来控制。

[0045] 图3绘示根据本发明的另一个实施例的一种用于精炼由氢化衍生的醇的方法。在此实施例中, 相对于图2中示出的实施例切换精炼塔的顺序。也就是说, 氢化单元 (2) 之后的第一精炼塔 (7) 为重物质塔, 因为其去除沸点高于产物醇的沸点的杂质, 且第二精炼塔 (4) 为轻物质塔, 因为其去除沸点低于产物醇的沸点的杂质。来自氢化单元 (2) 的粗醇流 (3) 进入第一精炼塔 (“重物质塔”) (7), 且经由流 (9) 去除所述重物质。第一精炼塔 (7) 经操作以去除经由流 (3) 进入的大部分重物质, 并且因此为简单蒸馏塔, 优选地在减压下操作 (例如, 使用图3中未示出的任选的冷凝器和真空源)。离开第一精炼塔 (7) 的塔顶流 (16) 包含产物醇 (任选地痕量重物质和较轻杂质), 所述产物醇被送至第二精炼塔 (“轻物质塔”) (4)。在第二精炼塔 (4) 的顶部塔盘下方的几个塔盘处提供流 (16)。经由流 (15) 在塔顶去除较轻杂质。必要时, 任选的再循环线 (15a) 可以用于将此塔顶流的一部分送回到氢化单元 (2) 的进料。使用侧取馏出物获取作为流 (8) 的精炼的产物醇。侧取馏出物定位于流 (16) 的进料塔盘下方并且定位于第二精炼塔 (4) 的底部集液槽塔盘上方, 使得能够去除少量重物质再循环流 (11) 并且将其再循环回到第一精炼塔 (“重物质塔”) (7)。可以控制流 (11) 和 (15) 的流动得到较高纯度产物醇。

[0046] 图4绘示根据本发明的另一个实施例的一种用于精炼由氢化衍生的醇的方法。图4为图3中示出的方法的进一步增强, 因为其利用第三精炼塔 (17)。在图4的实施例中, 使重物质流 (9) (来自第一精炼塔 (7) 的底部) 进一步再处理且再循环, 以回收醇和醛。第三精炼塔 (17) 可以使重物质流 (9) 经受剧烈蒸馏。在一些实施例中, 来自第三精炼塔 (17) 的塔顶的所得醇和可能的醛经由流 (20) 返回到精炼过程。在其它实施例中, 来自第三精炼塔 (17) 的塔顶流 (19) 的所得醇和可能的醛经由流 (21) 返回到氢化单元 (2)。在一些实施例中, 来自第三精炼塔 (17) 的一部分塔顶流 (19) 在流 (20) 处返回精炼过程, 且一部分经由流 (21) 返回氢化单元 (2)。基于流 (19) 的醛含量, 将至少一部分塔顶流 (19) 提供到氢化单元 (2) 可能是合乎需要的。最终吹扫为经由流 (18) 从第三精炼塔 (17) 吹扫出不可回收的重物质。

[0047] 图4的第三精炼塔 (17) 在更严格的条件下操作, 并且优选地独立于精炼塔 (7), 使得重物质中的许多缩醛和酯裂解回到醇和醛, 但不会因极高分子量有机重物质 (可能与氢化催化剂细粒和浸出的金属混合) 的累积而造成结垢。因为第三精炼塔 (17) 不在直接产物生产路径中, 所以可以通过将流 (9) 直接分流到流 (18) 而将其关闭以进行清洗和吹扫, 对主要精炼过程 (塔 (7) 和 (4)) 的影响最小。通过将包括金属污染物的重物质的存在与主要产物流分离, 减少最终蒸馏步骤中杂质的存在和产生。因为第三精炼塔 (17) 对比主要塔 (7) 和 (4) 小得多的流动进行处理, 所以其可以小得多且不需要含有大量塔盘, 因此提供较低资本设计。

[0048] 不同于需要用特定含量的重物质操作的第一精炼塔的先前设计, 图3中的第一精

炼塔 (7) 可以在较广泛范围的条件下运行, 因为存在用于两个流出物流的再循环过程。举例来说, 流 (16) 中的痕量重物质将被去除且再循环回用于经由流 (11) 再处理, 即使流 (16) 中的含量可能已经高于产物醇的目标规格。另外, 使用侧取馏出物以经由流 (8) 去除醇产物将允许在第二精炼塔 (4) 的底部去除这些重物质。在已去除促进第二精炼塔 (4) 中的重物质形成的主要机制后, 额外重物质形成的量降低, 使得待去除的总重物质的量保持较低。相反地, 当在流 (16) 中运行具有极低重物质含量的塔 (7) 时, 流 (9) 中的较高醇含量将在第三精炼塔 (17) 中经由流 (19) 回收和再循环。

[0049] 在本发明的以上实施例中的每一者中, 串联的第一精炼塔不需要实现特定杂质的完全去除, 因为假定将在下一精炼塔中产生更多的杂质, 并且只要总量不超过第二精炼塔, 则采取缓解措施以处置来自第一精炼塔与第二精炼塔中产生的遗留物。举例来说, 在杂质的形成随时间变化 (例如来自老化的氢化催化剂或更高含量的催化金属浸出) 的情况下, 可以按需要调整再循环速率。

[0050] 在任何情况下, 第一精炼塔在实现产物醇与第一组杂质分离的条件下操作, 使得经由流 (3) 供应到第一精炼塔的重组分的裂解或热解低于 20 重量%, 优选低于 10 重量% 并且最优选低于 5 重量% 的进入的重物质。如果需要大量热解, 那么其应该在如图 4 中示出的单独塔中进行 (使用第三精炼塔 (17)), 所述单独塔在更温和的条件下保持第一精炼塔中的大量物质且使其它副反应最小化。

[0051] 从第一精炼塔中遗留的和/或在第二精炼塔中产生的杂质的量容易地由常规方式 (例如气相色谱法或串联红外光谱法) 确定。举例来说, 图 2 中流 (8) 的分析可以容易地检测出增加含量的醛, 其可以用作增加流 (10) 的流动以减少产物醇流 (8) 中的醛含量的基础。在连续操作的生产设施的情况下, 杂质分布通常不会快速变化; 因此, 一旦达到稳定操作, 简单的每日调整就应是足够的。

[0052] 图 3 中示出的实施例可以尤其适用于倾向于产生细粒或浸出其金属的氢化催化剂。这些杂质可以在第一精炼塔 (7) 中作为流 (9) 中的重物质吹扫的一部分去除, 并且因此不存在于第二下游精炼塔 (4) 中以催化去氢化或重物质形成。此实施例去除与图 2 中示出的实施例相比更早的这些催化剂片段, 且因此减轻其可能在最终精炼之前引起的任何副反应。

[0053] 使用较小再循环回路 (流 (10) 和 (11)) 可以出人意料地以最小资本成本显著改进产物质量或改变正常精炼操作。此外, 在一些实施例中, 本发明的精炼过程可能对上游单元没有影响且可以独立于氢化单元操作。

[0054] 可以由所属领域的一般技术人员基于本文教导容易地确定精炼塔设计的所有方面 (例如, 塔的数目、冷凝器和再沸器的选择、塔盘的数目和类型、进料塔盘、醇侧取馏出物塔盘以及再沸器负荷、塔盘设计、操作压力等)。

[0055] 轻物质塔 (图 2-4 中的塔 (4)) 的实际塔盘的数目可以在 1 到 200 之间, 在其它实施例中在 30 到 80 之间, 或在其它实施例中在 40 到 60 之间。

[0056] 重物质塔 (图 2-4 中的塔 (7)) 的实际塔盘的数目可以在 1 到 200 之间, 在一些实施例中在 30 到 80 之间, 或在其它实施例中在 40 到 60 之间。

[0057] 在例如图 2 中示出的实施例中, 第二精炼塔 (7) 中的精炼的醇抽取物塔盘 (用于侧取馏出物) 在一些实施例中为顶部塔盘下方的 1 到 15 个塔盘, 或在一些实施例中为顶部塔盘

下方的3到10个塔盘。在例如图2中示出的实施例中,第二精炼塔(7)中的进料塔盘在一些实施例中为精炼的醇抽取物塔盘下方(用于侧取馏出物)的至少1个塔盘,在一些实施例中为抽取物塔盘下方的大于6个塔盘,或在一些实施例中为抽取物塔盘下方的大于15个塔盘。

[0058] 在例如图3中示出的实施例中,第二精炼塔(4)中的精炼的醇抽取物塔盘(用于侧取馏出物)在一些实施例中为集液槽上方的1到15个塔盘,或在一些实施例中为集液槽上方的2到5个塔盘。在例如图3中示出的实施例中,第二精炼塔(4)中的进料塔盘在一些实施例中为精炼的醇抽取物塔盘上方(用于侧取馏出物)的至少1个塔盘,在一些实施例中为抽取物塔盘上方的大于6个塔盘,或在一些实施例中为抽取物塔盘上方的大于20个塔盘。

[0059] 使用所属领域的一般技术人员基于本文的教导已知的技术,塔盘功能可以由任何方式提供以使液相与气相接触,以有效地充当理论塔盘或理论塔板(例如,筛孔塔盘或阀式塔盘或规整填料(structured packing)或无规填料(random packing))。

[0060] 其它设备可以安装在第一精炼塔与第二精炼塔之间,如过滤器、泵、冷凝器、氢化反应器(例如,抛光氢化器)、氧化反应器、脱气台、洗涤器和其它适当的接触器。这些添加物可以有助于在不改变本发明的情况下生产精炼的醇产物,只要来自第二精炼塔的再循环流返回到第一精炼塔(或在第一精炼塔之前),且此再循环流来自第二精炼塔的集液槽或塔顶获取,且产物醇抽取物从第二精炼塔上的侧取馏出物获取。

[0061] 基于本文的教导内容,所属领域的一般技术人员可以基于杂质含量容易地确定进料到精炼塔的位置和塔内产物抽取位置。在图3和图4中,例如,可以以气体形式去除产物流(8),以使所述流的液相中的重物质最小化。在图2中,产物流(8)可以视为来自塔盘的液相,以允许轻物质传递到下一塔盘。所属领域的技术人员容易地确定进料与抽取端口之间塔盘的数目,且在一些情况下,进料与抽取端口位置可能不同于图2-4中示出的位置。

[0062] 从第二精炼塔到第一精炼塔的再循环流(例如,图2中的流(10)和图3-4中的流(11))可以返回到第一精炼塔的进料管线中。在一些实施例中,这些再循环流(例如图2中的流(10)和图3-4中的流(11))可以在与来自氢化单元(2)的流(3)相同的塔盘或任何其它塔盘上直接返回到第一精炼塔。所属领域的一般技术人员可以基于本文的教导确定用于将这些流提供到第一精炼塔的最优塔盘。

[0063] 可以任选地将来自轻物质塔(图2中的流5a或图3-4中的流15a)的吹扫流中的一些或全部提供到氢化单元(2)以回收未反应的醛。在一些实施例中,再循环流或其一部分可以进一步在氢化步骤上游返回(例如,如果存在大量未反应的烯烃,那么返回氢甲酰化步骤)。

[0064] 出于本发明的目的,短语“相对于醇而言不同的沸点”是指杂质的沸点高于或低于产物醇。因此,当一种流具有比产物醇更高的沸点时,另一种流将具有更低的沸点。或者,如果第一流具有比产物醇更低的沸点,那么第二流将具有更高的沸点。因为产物醇可以是异构体的混合物,所以沸点差异相对于最接近于杂质的沸点的醇异构体而言。

[0065] 在一些实施例中,杂质与产物醇之间的沸点差异应大于5°C,在一些实施例中大于10°C,在一些实施例中大于20°C,且在一些实施例中大于30°C,各自处于蒸馏的压力下。

[0066] 出于本发明的目的,术语“轻物质”和“重物质”是指在蒸馏压力下与产物醇相比(分别)具有较低或较高沸点的材料。这些被视为杂质并且可以包含醛二聚物或三聚物、氢化烯烃、未反应的烯烃、未反应的醛、酯、醚和催化剂分解材料。

[0067] 待在本发明的方法中精炼的粗醛产物可以直接来源于氢甲酰化反应器或可以由

其中 $C_n$ 醛经耦合以产生 $C_{2n}$ 不饱和醛(烯酮)的醇醛缩合过程衍生。在一些情况下,醛单元的输出可以具有存在的 $C_n$ 醛和 $C_{2n}$ 不饱和醛两者。所得氢化方法将因此产生 $C_n$ 醇和 $C_{2n}$ 醇两者。

[0068] 当温度较高时,尤其在醛存在下,在精炼塔中可能产生重物质。根据一些实施例,可以设定操作压力以维持精炼塔的可接受温度。对于丁醇,这将通常产生高于大气压的轻物质和重物质塔(第一和第二精炼塔)的操作压力。较重产物醇(如2-乙基-己醇或2-丙基-庚醇)可能需要低于大气压的塔压力以维持可接受的温度。较低压力将产生较宽的塔直径。因此可预知,塔压力可以设置为商业上可接受的高,以维持可以被接受的高的塔温度。对于相对较轻醇产物的精炼,精炼中轻物质的形成有可能使得图2类型的精炼过程是合乎需要的,而对于相对重的产物醇的精炼,重物质的形成有可能使图3或4类型的精炼过程合乎需要。

[0069] 在一些实施例中,本发明的方法可以与添加金属氢氧化物(如美国专利第2,889,375号和第6,117,277号和美国专利公开案第2004/0092780号中所述)或氧(如美国专利第7,358,404号中所述)组合。

[0070] 现在将在以下实例中详细描述本发明的一些实施例。

[0071] 实例

[0072] 以下实例使用模拟科学公司Pro/II 8.2建模软件产生,所述软件可以容易地使用已知或容易地确定的物理特性从施耐德电子软件(Schneider Electric Software)获得。实例4的条件和参数类似于采用这些条件的操作设备。

[0073] 实例1(比较)

[0074] 使用第一精炼塔作为具有40个理论塔盘的轻物质塔和第二精炼塔作为具有40个理论塔盘的重物质塔模拟丁醇精炼过程。将1000kg/h下的粗丁醇流(其包含99.00重量%正和异丁醇、0.10重量%正和异丁醛、0.60重量% $C_{12}$ 含氧化合物、0.20重量% $C_8$ 含氧化合物,其余部分为较轻组分)进料到在1.3巴下操作的第一精炼塔(从粗丁醇去除塔顶的轻物质)。将主要包含具有较重组分的丁醇且几乎不含丁醛的底部流进料到第二精炼塔。在第二精炼塔中,在1.5巴下操作,在塔顶得到精炼的丁醇,且从底部得到重物质流。控制重物质流的抽取以实现140℃的底部温度,得到约50重量%的丁醇浓度。精炼的丁醇几乎不含丁醛。此实例证实了建模反映理想精炼性能。

[0075] 实例2(比较)

[0076] 使用类似于图1中示出的过程执行类似于实例1的模拟丁醇精炼过程。为了模拟第二精炼塔中的丁醛的形成,将1.78kg/h的第二流进料到包含100%丁醛的第二塔的底部。由于丁醛比丁醇轻,所以与第二进料流一起进料到第二精炼塔的丁醛将与精炼的丁醇一起离开塔。因此,在精炼的丁醇中得到99.8%进料的丁醛,得到1818ppm wt的丁醛浓度。此实例表明了待解决的问题。

[0077] 实例3

[0078] 模拟如图2中示出的丁醇精炼过程。所述过程类似于实例2的过程,不同之处在于现在从位于顶部塔盘下方的七个塔盘的侧取馏出物得到第二精炼塔(流(8))中的精炼的丁醇流。将来自第二精炼塔的液体回流的1.78kg/h的流动再循环(经由流(10))到第一精炼塔(4),在所述第一精炼塔中,将其在与第一进料相同的塔盘(流(3))处进料。精炼的丁醇流(8)中的丁醛的浓度现在是629ppm wt。实例3表明再循环极小流(0.2重量%)引起纯度显著

改进而无产物净损失。

[0079] 实例4

[0080] 模拟如图2中示出的丁醇精炼过程。所述过程类似于实例2的过程,不同之处在于现在从位于顶部塔盘下方的七个塔盘的侧取馏出物得到第二精炼塔(流(8))中的精炼的丁醇流。将来自第二精炼塔(流(8))的液体回流的3.61kg/h的流动再循环(经由流(10))到第一精炼塔(4),在所述第一精炼塔中,将其在与第一进料相同的塔盘(流(3))处进料。精炼的丁醇流(8)中的丁醛的浓度现在是452ppm wt。实例4表明再循环极小流(0.4重量%)引起纯度显著改进而无产物净损失。流(10)中的流动可以按需要变化以匹配来自先前塔或在精炼过程中原位产生的存在的轻物质(例如醛)的量。

[0081] 实例5(比较)

[0082] 使用第一精炼塔作为具有24个理论塔盘的重物质塔和使用第二精炼塔作为具有30个理论塔盘的轻物质塔模拟2-乙基己醇(2EH)精炼过程。以1000kg/h的速率将粗2EH流提供到第一精炼塔且包含94.0重量%2EH、3.6重量% $C_{12}$ 含氧化合物、0.42重量% $C_{16}$ 含氧化合物,其余部分为较轻组分。第一精炼塔在90毫巴下操作,在残余物中去除重物质。将主要包含具有较轻组分的2EH且几乎不含重组分的来自第一精炼的塔顶流进料到第二精炼塔。在第二精炼塔中,在480毫巴下操作,从底部得到精炼的2EH且从塔顶得到轻物质流。控制轻物质流的抽取物以达成15的回流比,导致在塔顶流中产生约10重量%的2EH损失。精炼的2EH几乎不含 $C_{12}$ 和 $C_{16}$ 含氧化合物。

[0083] 实例6(比较)

[0084] 模拟类似于实例5的2EH精炼过程,不同之处在于添加了模拟第二精炼塔中的重物质的形成的流。将3.22kg/h的流进料到第二塔的底部且包含45重量% $C_{12}$ 含氧化合物和55重量% $C_{16}$ 含氧化合物。塔顶流中的精炼的2EH中的 $C_{12}$ 和 $C_{16}$ 含氧化合物的浓度现在是3452ppm wt。

[0085] 实例7

[0086] 模拟根据例如图3中示出的本发明的实施例的2EH精炼过程。所述过程类似于实例6的过程,不同之处在于现在从位于底部塔盘上方的五个塔盘的侧取馏出物得到第二精炼塔(流(8))中的精炼的2EH流。使来自第二精炼塔的底部残留物的2.26kg/h的流动再循环(经由流(11))到第一精炼塔(7),在所述第一精炼塔中,其在与第一进料相同的塔盘(流(3))处进料。精炼的2EH流(8)中的 $C_{12}$ 和 $C_{16}$ 含氧化合物的浓度现在是1039ppm wt。

[0087] 实例8

[0088] 重复实例7的模拟,但来自第二精炼塔(4)的底部残留物的2.90kg/h的流动经由流(11)再循环到第一精炼塔(7),在所述第一精炼塔中,其在与第一进料相同的塔盘(流(3))处进料。精炼的2EH流(8)中 $C_{12}$ 和 $C_{16}$ 含氧化合物的浓度现在是347ppm wt。此实例表明极小再循环流(总进料的<0.4重量%)可能引起纯度的显著改进。

[0089] 实例7和实例8显示在精炼过程内通过极微小再循环容易地实现纯度的显著改进。此少量再循环流将不会显著影响精炼过程内的热平衡或蒸汽需求,且因此表示极低操作成本。再循环流的流动可能与特定精炼塔中的重物质的形成速率(基于所观测的塔中的重物质形成速率)相关,且因此容易地调整以使生产和质量最大化,同时使产物损失、蒸汽使用和其它效用成本最小化。

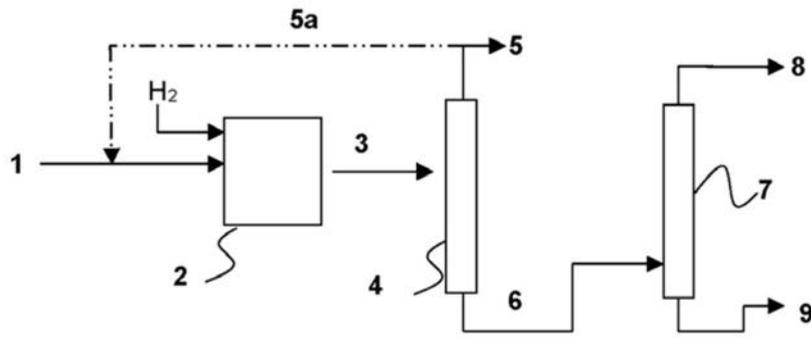


图1

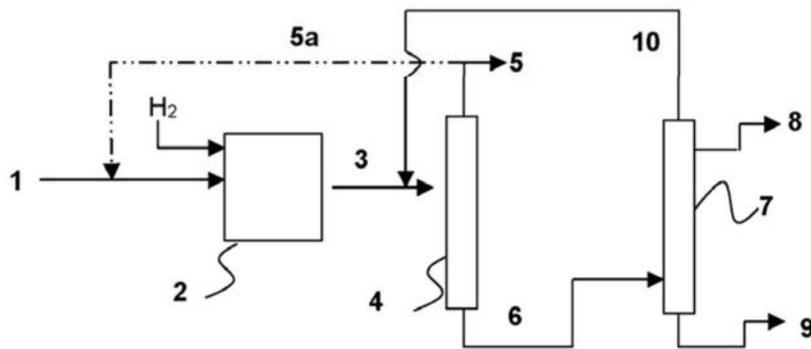


图2

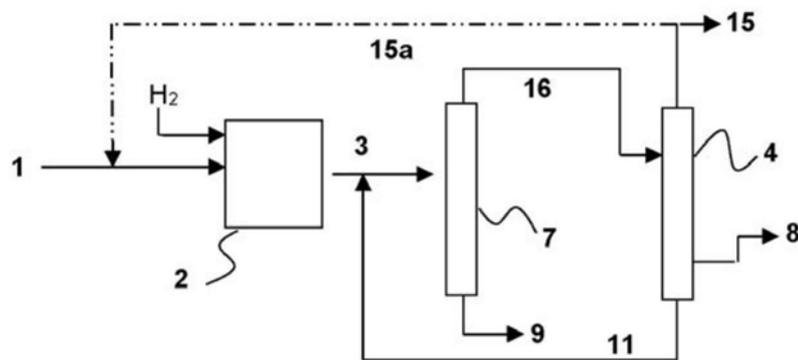


图3

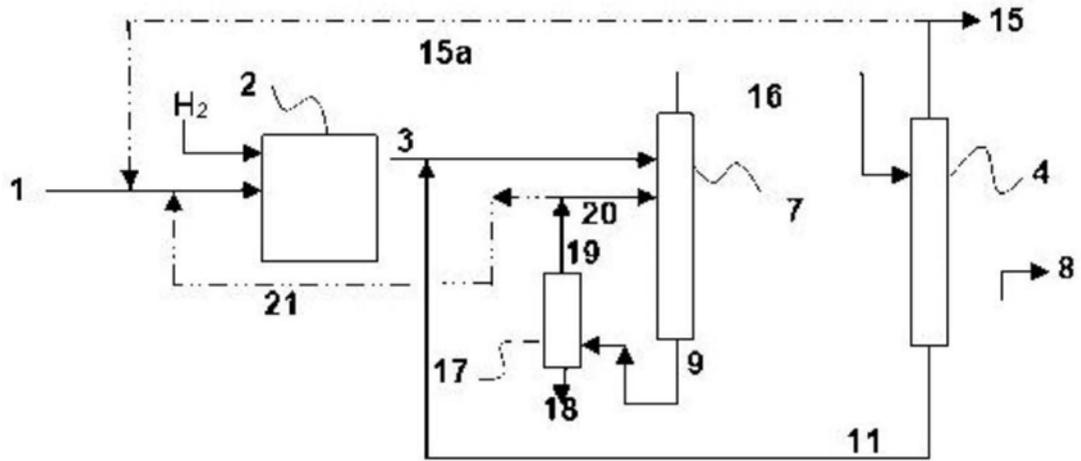


图4