



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105073697 B

(45)授权公告日 2017.05.24

(21)申请号 201480009376.7

(22)申请日 2014.02.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105073697 A

(43)申请公布日 2015.11.18

(30)优先权数据
61/766,484 2013.02.19 US
61/912,235 2013.12.05 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.08.19

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/016957 2014.02.18

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/130465 EN 2014.08.28

(73)专利权人 雷斯库尔有限责任公司
地址 美国加利福尼亚

(72)发明人 S·B·盖德沃 B·C·维森特
P·K·斯托伊梅诺夫 V·朱尔卡

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 汪宇伟

(51)Int.Cl.
C07C 29/80(2006.01)
C07C 31/12(2006.01)
C07C 31/125(2006.01)
B01J 19/18(2006.01)

(56)对比文件
CN 1255476 A,2000.06.07,
CN 101065345 A,2007.10.31,
US 2012/0035390 A1,2012.02.09,
CN 85105799 A,1986.11.19,

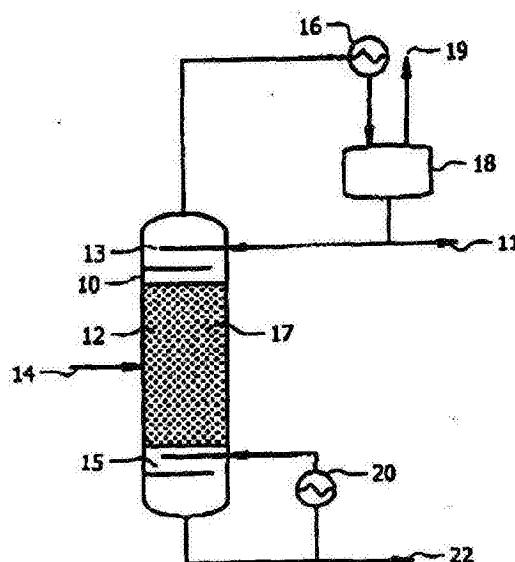
审查员 李虎强

权利要求书5页 说明书58页 附图11页

(54)发明名称
制备高级醇

(57)摘要

反应性蒸馏法包括将进料流引入到反应性蒸馏塔中,在蒸馏过程中令所述进料流与一种或多种催化剂在所述反应性蒸馏塔中接触,并在蒸馏过程中从所述反应性蒸馏塔中以塔底流形式取出一种或多种高级醇。所述进料流包含一种或多种 α -氢醇,并且所述进料流在一种或多种催化剂的存在下反应以制备包含一种或多种高级醇的反应产物。



1. 反应性蒸馏法,包括:

将进料流引入到反应性蒸馏塔中,其中所述进料流包含一种或多种 α -氢醇,所述一种或多种 α -氢醇包含乙醇、丙醇或丁醇的一种或多种;

在蒸馏过程中令所述进料流与一种或多种催化剂在所述反应性蒸馏塔中接触,其中所述进料流在所述一种或多种催化剂的存在下反应以制备包含一种或多种高级醇的反应产物,所述一种或多种高级醇包含 C_4 - C_{13} 醇;和

在蒸馏过程中从所述反应性蒸馏塔中以塔底流形式取出所述一种或多种高级醇。

2. 权利要求1的反应性蒸馏法,其中所述进料流进一步包含水。

3. 权利要求1的反应性蒸馏法,其中所述一种或多种 α -氢醇仅包含乙醇。

4. 权利要求1的反应性蒸馏法,其中所述一种或多种高级醇包含选自以下的至少一种醇:1-丁醇、1-己醇、2-乙基-1-丁醇、1-辛醇、2-乙基-2-己醇、庚醇、癸醇和十二烷醇。

5. 权利要求1的反应性蒸馏法,其中所述一种或多种催化剂包含格尔伯特反应催化剂、固体碱多组分氧化物催化剂、固体酸/碱双官能催化剂、具有碱性抗衡离子的沸石、氧化镁催化剂、氧化物粉末催化剂,或其任意组合。

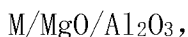
6. 权利要求1的反应性蒸馏法,其中所述一种或多种催化剂包含双官能催化剂。

7. 权利要求1的反应性蒸馏法,其中所述一种或多种催化剂包含羟基磷灰石格尔伯特反应催化剂、固体碱格尔伯特反应催化剂,或其组合。

8. 权利要求1的反应性蒸馏法,其中所述一种或多种催化剂包含 CuO/SiO_2 、 $CuO/SiO_2-Al_2O_3$ 、 CuO/ZnO 、 CuO/ZrO_2 、 CuO/SiO_2-ZrO_2 、 CuO/Al_2O_3 、 CuO/MgO 、 $CuO/MgO/SiO_2$ 、 $CuO/MgO/Al_2O_3$ 、 $CuO/ZnO/SiO_2$ 、 $CuO/ZrO_2/SiO_2$ 、 $CuO/MgO/SiO_2$ 、 $CuO/CaO/SiO_2$ 、 $CuO/SrO/SiO_2$ 、 $CuO/BaO/SiO_2$ 、 $CuO/ZrO_2/Al_2O_3/SiO_2$ 和 $CuO/Na_2O/SiO_2$ 、 $CuO/MgO/Al_2O_3/SiO_2$ 、 $CuO/CeO_2/MgO/Al_2O_3$ 、 $CuO/ZnO/Al_2O_3$ 、 $CuO/Cr_2O_3/Al_2O_3$ 和 $CuO/ZrO_2/Al_2O_3$,或其任意组合。

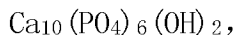
9. 权利要求1的反应性蒸馏法,其中所述一种或多种催化剂包含铜,并且其中所述催化剂具有所述催化剂的0.5%至80%的铜重量载量。

10. 权利要求1的反应性蒸馏法,其中所述一种或多种催化剂包含下式代表的催化剂组分:



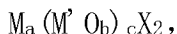
其中M代表钇、铈、铂、银、金、镍或铜,或其氧化物。

11. 权利要求1的反应性蒸馏法,其中所述一种或多种催化剂包含下式代表的羟基磷灰石:



其中钙对磷的比(Ca:P)为1.5至1.8。

12. 权利要求1的反应性蒸馏法,其中所述一种或多种催化剂包含满足下式的磷灰石结构:



其中M代表钙、锶、镁、钡、铅、镉、铁、钴、镍、锌或氢,其中M'代表磷、钒、砷、碳或硫,其中X代表氟、氯、溴或氢氧根,并且

其中a为10,b为3,c为6,并且a对c的比为1.5至1.8。

13. 权利要求1的反应性蒸馏法,其中所述一种或多种催化剂包含磷酸钙、磷酸碳酸钙、

焦磷酸钙、磷酸镁、磷酸碳酸镁、焦磷酸镁、氧化镁、氢氧化镁、水合磷酸镁、氧化钙、氢氧化钙、氟化钙、硅酸钙、二水合硫酸钙、磷酸锂、磷酸铝、二氧化钛、氟磷灰石 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$)、磷酸四钙 ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$)、水滑石、滑石、高岭土、海泡石,或其任意组合。

14. 权利要求1的反应性蒸馏法,其中所述一种或多种催化剂包含选自以下的至少一种催化组分:铜、氧化铜、钡、氧化钡、钨、氧化钨、铈、氧化铈、铂、氧化铂、钯、氧化钯、铼、氧化铼、银、氧化银、镉、氧化镉、锌、氧化锌、锆、氧化锆、金、氧化金、铊、氧化铊、镁、氧化镁、锰、氧化锰、铝、氧化铝、铬、氧化铬、镍、氧化镍、铁、氧化铁、钼、氧化钼、钠、氧化钠、碳酸钠、锶、氧化锶、锡、氧化锡,以及其任意混合物。

15. 权利要求1的反应性蒸馏法,其中所述一种或多种催化剂包含多组分催化剂,其中所述多组分催化剂包含第一催化剂组分和第二催化剂组分,其中所述第一催化剂组分包含脱氢催化剂组分,并且其中所述第二催化剂组分配置为将进料流中的一种或多种 α -氢醇的至少一部分转化为包含所述一种或多种高级醇和水的反应产物。

16. 权利要求1的反应性蒸馏法,其中所述一种或多种催化剂包含载体,其中所述载体包含至少一种选自以下的载体材料:炭、氧化硅、氧化硅-氧化铝、氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化铈、氧化钒、氮化物、氮化硼、杂多酸、羟基磷灰石、氧化锌、氧化铬、沸石、碳纳米管、碳富勒烯,以及其任意组合。

17. 权利要求1的反应性蒸馏法,进一步包括:

从所述反应性蒸馏塔中取出侧流;

令所述侧流与放置在一个或多个侧反应器中的侧反应器催化剂接触,其中所述侧流在侧反应器催化剂的存在下反应以制备所述一种或多种高级醇的至少一种,并

将在侧反应器催化剂存在下制得的所述一种或多种高级醇的至少一种重新引入到所述反应性蒸馏塔中。

18. 权利要求17的反应性蒸馏法,其中所述侧流包含蒸气,并且其中令所述侧流与所述侧反应器催化剂接触包括令所述蒸气与所述侧反应器催化剂接触。

19. 权利要求17的反应性蒸馏法,其中所述侧流包含液体,并且其中令所述侧流与所述侧反应器催化剂接触包括令所述液体与所述侧反应器催化剂接触。

20. 权利要求17的反应性蒸馏法,进一步包括:

调节所述侧流的流速以提高所述一种或多种高级醇的生产。

21. 权利要求1的反应性蒸馏法,进一步包括:

从所述反应性蒸馏塔中取出多个侧流;

将所述多个侧流的每一个引入到相应的多个侧反应器中,其中所述多个侧反应器的每一个包含至少一种侧反应器催化剂;

令多个侧流的每一个与相应的多个侧反应器中的至少一种侧反应器催化剂接触,其中所述多个侧流的每一个在一种或多种侧反应器催化剂的存在下反应以制备高级醇;并

将来自多个侧反应器的每一个的在所述侧反应器催化剂存在下制得的高级醇重新引入到所述反应性蒸馏塔中。

22. 权利要求1的反应性蒸馏法,进一步包括:

调节所述反应性蒸馏塔的压力以提高一种或多种高级醇的分子量。

23. 权利要求1的反应性蒸馏法,进一步包括将包含氢的第二进料流引入到所述反应性

蒸馏塔中。

24. 权利要求1的反应性蒸馏法,进一步包括:

从所述反应性蒸馏塔中取出塔底流,其中所述一种或多种高级醇包含一种或多种C₆-C₁₃醇和丁醇;

将至少一部分的一种或多种C₆-C₁₃醇与一种或多种C₂-C₅醇分离;并

将所述一种或多种C₂-C₅醇再循环到所述反应性蒸馏塔。

25. 反应性蒸馏系统,包含:

反应性蒸馏塔,所述反应性蒸馏塔包括:

通常位于所述塔中心的催化剂,

与所述反应性蒸馏塔流体连通并配置为令乙醇通过所述催化剂的乙醇进料,其中所述催化剂配置为在所述反应性蒸馏塔中将所述乙醇进料的至少一部分转化为丁醇,

塔顶产物除水通道,和

塔底产物高级醇取出通道;

包含配置为接收来自所述反应性蒸馏塔的塔底产物的入口、高级醇产物取出通道和乙醇取出通道的产物分离系统;以及

连接来自所述产物分离系统的乙醇取出通道和所述反应性蒸馏塔的入口的再循环管线。

26. 权利要求25的反应性蒸馏系统,其中所述反应性蒸馏塔包含配置为令液体乙醇进料与所述催化剂接触并在所述液体乙醇进料与所述催化剂接触的过程中除去水的连续搅拌釜反应器(CSTR)。

27. 权利要求1的反应性蒸馏法,进一步包括:

在分离单元中将所述塔底流分离为塔顶流和第二塔底流,其中所述塔底流包含水、所述一种或多种高级醇和酯,其中所述塔顶流包含水和酯,所述一种或多种高级醇包含丁醇,并且其中所述第二塔底流包含丁醇;

将所述塔顶流送入滗析器;

在所述滗析器中生成包含基本所有水的含水相和包含所述酯的有机相;

以含水料流形式从所述滗析器中取出所述含水相;

以有机物料流形式从所述滗析器中取出所述有机相;

将所述有机物料流分离为产物流和再循环流,其中所述产物流包含所述酯,并且其中所述再循环流包含所述水。

28. 权利要求27的反应性蒸馏法,其中所述酯包含丁酸乙酯、乙酸乙酯和乙酸丁酯的一种或多种。

29. 权利要求27的方法,其中所述分离单元包含多个蒸馏塔。

30. 权利要求1的反应性蒸馏法,进一步包括:

在分离单元中将所述塔底流分离为塔顶流和第二塔底流,其中所述塔底流包含水、所述一种或多种高级醇、以及一种或多种酯,其中所述塔顶流包含水、所述一种或多种酯和第一部分的所述一种或多种多种高级醇,并且其中所述第二塔底流包含第二部分的所述一种或多种高级醇;

将所述第二塔底流分离为至少一个包含第一部分的所述一种或多种高级醇的第一高

级醇的产物流；

将所述塔顶流送入滗析器中；

在所述滗析器中生成包含基本所有水的含水相和包含所述一种或多种酯与第二部分的所述一种或多种高级醇的有机相；

以含水料流形式从所述滗析器中取出所述含水相；

以有机物料流形式从所述滗析器中取出所述有机相；并

将所述有机物料流分离为包含所述一种或多种酯的第一料流和包含第二部分的所述一种或多种高级醇的第二料流。

31. 权利要求30的反应性蒸馏法，其中将所述第二塔底流分离为至少一个产物流包括：

将所述第二塔底流分离为包含丁醇的第一产物流和包含第一部分的所述一种或多种高级醇的剩余部分的第二产物流。

32. 权利要求30的反应性蒸馏法，其中将所述塔底流分离为至少一个产物流进一步包括：

将第一部分的所述一种或多种高级醇的剩余部分分离为包含己醇的第三产物流。

33. 权利要求30的反应性蒸馏法，其中将所述有机物料流分离为包含所述一种或多种酯的第一料流与包含第二部分的所述一种或多种高级醇的第二料流包括：

将所述有机物料流分离为包含所述一种或多种酯和水的第二塔顶流和包含第二部分的所述一种或多种高级醇的第三塔底流。

34. 权利要求33的反应性蒸馏法，其中将所述有机物料流分离为包含所述一种或多种酯的第一料流和包含第二部分的所述一种或多种高级醇的第二料流进一步包括：

将所述第二塔顶流送入第二滗析器中；

在所述第二滗析器中生成包含所述有机物料流中基本所有水的第二含水相和包含所述酯的第二有机相；

以第二含水料流形式从所述第二滗析器中取出所述第二含水相；

以第二有机物料流形式从所述第二滗析器中取出所述第二有机相；

将所述第二有机物料流分离为包含所述一种或多种酯的酯产物流。

35. 权利要求33的反应性蒸馏法，其中将所述有机物料流分离为包含所述一种或多种酯的第一料流和包含第二部分的所述一种或多种高级醇的第二料流进一步包括：

将所述第三塔底流分离为第三塔顶流和第四塔底流，其中所述第三塔顶流包含第二部分的所述一种或多种高级醇的至少一种高级醇。

36. 权利要求35的反应性蒸馏法，其中将所述第三塔底流分离为第三塔顶流和第四塔底流在大于3个大气压的压力下产生。

37. 权利要求30的反应性蒸馏法，其中将所述有机物料流分离为包含所述一种或多种酯的第一料流和包含第二部分的所述一种或多种高级醇的第二料流在蒸馏系统中发生，其中所述蒸馏系统包含蒸馏塔和与所述蒸馏塔流体连通的至少一个精馏塔或汽提塔。

38. 权利要求1的反应性蒸馏法，其中所述塔底流包含水、所述一种或多种高级醇、以及一种或多种丁酯，其中所述一种或多种丁酯包含乙酸丁酯，所述方法包括：

蒸馏所述塔底流以制备塔顶流与第二塔底流，其中所述塔顶流包含至少一部分所述水和所述乙酸丁酯，并且其中所述第二塔底流包含大部分所述一种或多种高级醇；

冷凝所述塔顶流,并

从有机相料流中滗析含水相料流,其中所述含水相料流包含所述塔顶流中的大部分水,并且其中所述有机相料流包含所述塔顶流中的大部分乙酸丁酯。

制备高级醇

[0001] 发明背景

[0002] 正丁醇和乙酸乙酯是可用于多种应用的市售重要有机化合物,其产量超过每年一百万吨。正丁醇可以由几种不同的反应制得。制备正丁醇的最常见的方法是加氢甲酰化。丙烯与合成气在钴或铑催化剂上在高压下反应以制备醛(丁醛),其随后在镍催化剂上氢化以获得醇。此类方法的缺点包括与生成合成气相关的高能量成本、使用潜在的不可再生原料(丙烯和合成气通常分别源于石油和天然气)以及该方法的复杂性(该方法需要多个反应器并通常需要均质加氢甲酰化催化剂的)。

[0003] 正丁醇还可以由醇醛缩合反应并随后氢化来制得。该方法将乙醛转化为丁醇,尽管乙醛的高毒性和有限可得性令此类方法缺乏吸引力。一些方法,例如美国专利号1,992,480和美国专利号8,071,823(其均经此引用全文并入本文)采用气相反应以提供丁醇。

[0004] 糖的直接发酵是制备正丁醇的另一种方法。作为一种生物方法,该方法受困于漫长的加工时间和巨大的分离需要,此外还需要直接由糖制备丁醇所必须的专门的微生物。

[0005] 乙酸乙酯也可以由几种不同的反应制得。制备乙酸乙酯的最常见的方法是乙酸与乙醇的酯化反应。该反应需要两种原材料的供给,以及相关的储存和生产设施。在没有可靠廉价的乙酸的充分供应的地方,这种方法在经济上是不可行的。

[0006] 乙酸乙酯也可以由乙醇在负载的贵金属催化剂上的氧化制得。贵金属催化剂的高成本也令这一选项不经济。

[0007] Tishchenko反应(醛二聚化为酯)是制备乙酸乙酯的另一替代方法。乙醛的二聚化获得了乙酸乙酯,但是也发生了醇醛缩合反应,导致副产物如2-丁酮和2-丙醇,其均构成与乙酸乙酯的共沸物。此外,该Tishchenko反应需要乙醛供应,这可能并不容易获得,并因其高毒性而可能难以储存和处理。

[0008] 1-己醇和1-辛醇在工业上均经由使用三乙基铝的乙烯低聚合并随后氧化烷基铝中间产物来制备。在该方法中,三乙基铝并非充当催化剂,而是不易再生的反应物。特别地,该反应图示从金属铝开始,并最终在反应完成时生成氧化铝和/或氢氧化铝。三乙基铝是昂贵的,因为其需要金属铝作为前体。该三乙基铝还是自燃材料并存在使用和储存的危险。该方法还需要通常源于石油的蒸汽裂解的潜在不可再生原料(乙烯)。

[0009] 发明概述

[0010] 在一个实施方案中,反应性蒸馏法包括将进料流引入到反应性蒸馏塔中,在蒸馏过程中令该进料流与一种或多种催化剂在该反应性蒸馏塔中接触,并在蒸馏过程中从该反应性蒸馏塔中以塔底流形式取出一种或多种高级醇。该进料流包含一种或多种 α -氢醇,并且该进料流在一种或多种催化剂的存在下反应以制备包含一种或多种高级醇的反应产物。该进料流可以进一步包含可以进一步包含水。该一种或多种 α -氢醇可以包含乙醇、丙醇或丁醇的一种或多种。该一种或多种 α -氢醇可以仅包含乙醇。该一种或多种高级醇可以包含C₄-C₁₃醇。该一种或多种高级醇可以包含选自以下的至少一种醇:1-丁醇、1-己醇、2-乙基-1-丁醇、1-辛醇、2-乙基-2-己醇、庚醇、癸醇和十二烷醇。该一种或多种催化剂可以包含格尔伯特(Guerbet)反应催化剂、固体碱多组分氧化物催化剂、固体酸/碱双官能催化剂、具有

碱性抗衡离子的沸石、氧化镁催化剂、氧化物粉末催化剂,或其任意组合。该一种或多种催化剂可以包含双官能催化剂。该一种或多种催化剂可以包含羟基磷灰石格尔特伯特反应催化剂、固体碱格尔特伯特反应催化剂,或其组合。该一种或多种催化剂可以包含CuO/SiO₂、CuO/SiO₂-Al₂O₃、CuO/ZnO、CuO/ZrO₂、CuO/SiO₂-ZrO₂、CuO/Al₂O₃、CuO/MgO、CuO/MgO/SiO₂、CuO/MgO/Al₂O₃、CuO/ZnO/SiO₂、CuO/ZrO₂/SiO₂、CuO/MgO/SiO₂、CuO/CaO/SiO₂、CuO/SrO/SiO₂、CuO/BaO/SiO₂、CuO/ZrO₂/Al₂O₃/SiO₂和CuO/Na₂O/SiO₂、CuO/MgO/Al₂O₃/SiO₂、CuO/CeO₂/MgO/Al₂O₃、CuO/ZnO/Al₂O₃、CuO/Cr₂O₃/Al₂O₃和CuO/ZrO₂/Al₂O₃,或其任意组合。该一种或多种催化剂可以包含铜,并且铜可以具有大约0.5%至大约80%的重量载量。该一种或多种催化剂可以包含下式代表的催化剂组分:M/MgO/Al₂O₃,其中M可以代表钇、铈、钼、银、金、镍或铜,或其氧化物。该一种或多种催化剂可以包含下式代表的羟基磷灰石:Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂,其中钙对磷的比(Ca:P)可以为大约1.5至大约1.8。该一种或多种催化剂可以包含满足下式的磷灰石结构:M_a(M'_bO_b)_cX₂,其中M代表钙、锶、镁、钡、铅、镉、铁、钴、镍、锌或氢,其中M'代表磷、钒、砷、碳或硫,其中X代表氟、氯、溴或氢氧根,并且其中a为大约10,b为大约3,c为大约6,并且a对c的比为大约1.5至大约1.8。该一种或多种催化剂可以包含磷酸钙、磷酸碳酸钙、焦磷酸钙、磷酸镁、磷酸碳酸镁、焦磷酸镁、氧化镁、氢氧化镁、水合磷酸镁(Mg₃(PO₄)₂·8H₂O)、氧化钙、氢氧化钙、氟化钙、硅酸钙(硅灰石)、二水合硫酸钙(石膏)、磷酸锂、磷酸铝、二氧化钛、氟磷灰石(Ca₁₀(PO₄)₆F₂)、磷酸四钙(Ca₄(PO₄)₂O)、水滑石、滑石、高岭土、海泡石,或其任意组合。该一种或多种催化剂可以包含选自以下的至少一种催化组分:铜、氧化铜、钡、氧化钡、钕、氧化钕、铈、氧化铈、钼、氧化钼、钇、氧化钇、铈、氧化铈、银、氧化银、镉、氧化镉、锌、氧化锌、锆、氧化锆、金、氧化金、铈、氧化铈、镁、氧化镁、锰、氧化锰、铝、氧化铝、铬、氧化铬、镍、氧化镍、铁、氧化铁、钨、氧化钨、钠、氧化钠、碳酸钠、锶、氧化锶、锡、氧化锡,以及其任意混合物。该一种或多种催化剂可以包含多组分催化剂,并且该多组分催化剂可以包含第一催化剂组分和第二催化剂组分。该第一催化剂组分可以包含脱氢催化剂组分,该第二催化剂组分可以配置为将进料流中的一种或多种α-氢醇的至少一部分转化为包含该一种或多种高级醇和水的反应产物。该一种或多种催化剂可以包含载体,该载体可以包含至少一种选自以下的载体材料:炭、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、氧化锆、氧化钛、二氧化铈、氧化钒、氮化物、氮化硼、杂多酸、羟基磷灰石、氧化锌、氧化铬、沸石、碳纳米管、碳富勒烯,以及其任意组合。该反应性蒸馏法还可以包括:从该反应性蒸馏塔中取出侧流;令该侧流与侧反应器催化剂接触,其中该侧流在侧反应器催化剂的存在下反应以制备该一种或多种高级醇的至少一种,并将在侧反应器催化剂存在下制得的一种或多种高级醇的至少一种重新引入到该反应性蒸馏塔中。该侧流可以包含蒸气,并且令该侧流与该侧反应器催化剂接触可以包含令该蒸气与该侧反应器催化剂接触。该侧流可以包含液体,并且令该侧流与该侧反应器催化剂接触可以包含令该液体与该侧反应器催化剂接触。该反应性蒸馏法还可以包括调节该侧流的流速以提高一种或多种高级醇的生产。

[0011] 该反应性蒸馏法还可以包括:从该反应性蒸馏塔中取出多个侧流,将多个侧流的每一个引入到相应的多个侧反应器中,其中该多个侧反应器的每一个包含至少一种侧反应器催化剂,令多个侧流各自与相应的多个侧反应器中的至少一种侧反应器催化剂接触,其中该多个侧流各自在一种或多种侧反应器催化剂的存在下反应以制备高级醇,并将在来自多个侧反应器的每一个的侧反应器催化剂存在下制得的高级醇重新引入到该反应性蒸馏

塔中。该反应性蒸馏法还可以包括调节该反应性蒸馏塔的压力以提高一种或多种高级醇的生产。该反应性蒸馏法还可以包括将包含氢的第二进料流引入到该反应性蒸馏塔中。该反应性蒸馏法还可以包括从该反应性蒸馏塔中取出塔底流,其中该一种或多种高级醇包含一种或多种C₆-C₁₃醇和丁醇,将至少一部分的一种或多种C₆-C₁₃醇与一种或多种C₂-C₅醇分离,并将该一种或多种C₂-C₅醇再循环到该反应性蒸馏塔。

[0012] 在一个实施方案中,反应性蒸馏系统包含反应性蒸馏塔,该蒸馏塔包含:通常位于该塔中心的催化剂,与该反应性蒸馏塔流体连通并配置为令乙醇通过该催化剂的乙醇进料,其中该催化剂配置为在该反应性蒸馏塔中将该乙醇进料的至少一部分转化为丁醇,塔顶产物除水通道,和塔底产物高级醇取出通道;包含配置为接收来自该反应性蒸馏塔的塔底产物的入口、高级醇产物取出通道和乙醇取出通道的产物分离系统;以及连接来自该产物分离系统的乙醇取出通道和该反应性蒸馏塔的入口的再循环管线。该反应性蒸馏塔可以包含配置为令液体乙醇进料与该催化剂接触并在该液体乙醇进料与该催化剂接触的过程中除去水的连续搅拌釜反应器(CSTR)。

[0013] 在一个实施方案中,分离混合的有机和含水相料流的方法,该方法包括:在分离单元中将入口料流分离为塔顶流和塔底流,其中该入口料流包含水、丁醇和酯,其中该塔顶流包含水和酯,并且其中该塔底流包含丁醇,将该塔顶流送入滗析器,在该滗析器中生成基本包含所有水的水相和包含酯的有机相,以含水料流形式从该滗析器中取出该水相,以有机物料流形式从该滗析器中取出该有机相,将该有机物料流分离为产物流和再循环流,其中该产物流包含酯,并且其中该再循环流包含水。该酯可以包含丁酸乙酯、乙酸乙酯和乙酸丁酯的一种或多种。该分离单元可以包含一个或多个蒸馏塔。

[0014] 在一个实施方案中,分离混合的有机和含水相料流的方法包括:在分离单元中将入口料流分离为塔顶流和塔底流,其中该入口料流包含水、多种高级醇、以及酯,其中该塔顶流包含水、酯和第一部分的多种高级醇,并且其中该塔底流包含第二部分的多种高级醇,将该塔底流分离为至少一种包含第一部分的多种高级醇的第一高级醇的产物流,将该塔顶流送入滗析器中,在该滗析器中生成基本包含所有水的水相和包含酯与第二部分的多种高级醇的有机相,以含水料流形式从该滗析器中取出该水相,以有机物料流形式从该滗析器中取出该有机相,并将该有机物料流分离为包含酯的第一料流和包含第二部分的多种高级醇的第二料流。将该塔底流分离为至少一个产物流可以包括:将该塔底流分离为包含丁醇的第一产物流和包含第一部分的多种高级醇的剩余部分的第二产物流。将该塔底流分离为至少一个产物流可以进一步包括,将第一部分的多种高级醇的剩余部分分离为包含己醇的第三产物流。将该有机物料流分离为包含酯的第一料流与包含第二部分的多种高级醇的第二料流可以包括:将该有机物料流分离为包含该酯和水的第二塔顶流和包含第二部分的多种高级醇的第二塔底流。将该有机物料流分离为包含酯的第一料流和包含第二部分的多种高级醇的第二料流可以进一步包括:将该第二塔顶流送入第二滗析器中,在该第二滗析器中生成基本包含该有机物料流中所有水的第二含水相和包含该酯的第二有机相,以第二含水料流形式从该第二滗析器中取出该第二含水相,以第二有机物料流形式从该第二滗析器中取出该第二有机相,将该第二有机物料流分离为包含酯的酯产物流。将该有机物料流分离为包含酯的第一料流和包含第二部分的多种高级醇的第二料流可以进一步包括:将该第二塔底流分离为第三塔顶流和第三塔底流,其中该第三塔顶流包含第二部分的多种高级醇

的至少一种高级醇。将该第二塔底流分离为第三塔顶流,并且第三塔底流可以在大于大约3个大气压的压力下产生。将该有机物料流分离为包含该酯的第一料流和包含第二部分的多种高级醇的第二料流可以在蒸馏系统中发生,并且该蒸馏系统可以包含蒸馏塔和与该蒸馏塔流体连通的至少一个精馏塔或汽提塔。

[0015] 在一个实施方案中,分离醇与乙酸丁酯的方法,该方法包括将水添加到入口料流中以形成混合流,其中该入口料流包含醇和丁酯,蒸馏该混合流以制备塔顶流与塔底流,其中该塔顶流包含水和乙酸乙酯,并且其中该塔底流包含大部分醇,冷凝该塔顶流,并从有机相料流中滗析含水相料流,其中该含水相料流包含该塔顶流中的大部分水,并且其中该有机相料流包含该塔顶流中的大部分乙酸丁酯。

[0016] 由以下详细说明并结合附图和权利要求将更清楚地理解这些和其它特征。

[0017] 附图概述

[0018] 为了更完整理解本公开及其优点,现在参照下面的简要描述,结合该附图与详述。

[0019] 图1(a)和1(b)显示了按照一个实施方案的反应性蒸馏系统的简化示意图。

[0020] 图2显示了按照另一实施方案的反应性蒸馏系统的简化示意图。

[0021] 图3(a)和3(b)显示了按照再一实施方案的反应性蒸馏系统的简化示意图。

[0022] 图4显示了按照再一实施方案的反应性蒸馏系统的简化示意图。

[0023] 图5(a)和5(b)显示了按照一个实施方案的反应性蒸馏系统的简化示意图。

[0024] 图6(a)和6(b)显示了按照另一实施方案的反应性蒸馏系统的简化示意图。

[0025] 图7(a)和7(b)描述了按照一个实施方案的具有再循环的反应性蒸馏系统的示意性流程图。

[0026] 图8描述了按照一个实施方案的产物分离系统的示意性流程图。

[0027] 图9描述了按照另一实施方案的产物分离系统的示意性流程图。

[0028] 发明详述

[0029] 在本文中公开了用于由乙醇在单一反应器或反应性蒸馏过程中制备高级直链和支链醇的反应性蒸馏系统与方法。本文中所用的高级醇指的是具有高于构成该生成方法中的反应物的醇的分子量的醇。该高级醇可以包括正丁醇以及显著量的1-己醇、2-乙基丁醇、1-辛醇、2-乙基己醇和其它高级醇异构体(例如己醇、辛醇等等的异构体)。该方法是有益的,因为其提供了将乙醇升级为高级醇如正丁醇(这是更有价值的产品)的改进的商业方法。当存在乙醇的供应和/或过剩供应时,可以采用这种改进的商业方法。此外,这种方法减少和/或消除了对提供用于丁醇制备过程的前体的单独的合成气和正丁醛工厂的需要,并减少和/或消除了对作为前体的合成气(其生产昂贵,并且在获自石油和天然气时需要不可再生的资源)的依赖。该方法还减少和/或消除了对提供用于丁醇制备过程的前体的单独的乙醛工厂的需要,并减少和/或消除了对高毒性乙醛的依赖。

[0030] 这种方法的原材料可以仅包含乙醇,这可以呈现出相对于需要多种原料的其它方法的优势。此外,可以使用生物衍生乙醇以便允许由可再生乙醇源运行该方法。此外,本发明的系统与方法可以利用碱金属催化剂,其比其它丁醇生产路线的贵金属基催化剂廉价并且比微生物发酵更快速。此类催化剂可以包含铜,并可以由与一种或多种附加金属和/或金属氧化物混合的氧化铜组成。本发明的系统与方法允许一步式丁醇制备方法,这相对于需要反应器和催化剂的复杂布置或复杂的分离方案的其它方法相比是有利的。这些优点各自

可以在与通过由乙醇制备丁醇的替代方法相比更为廉价的方法中提供。

[0031] 本文中公开的是反应性蒸馏系统和用于由乙醇共同生产高纯度高级醇和乙酸乙酯的方法和反应性蒸馏系统。这种方法是有益的,因为其提供了将乙醇升级为高级醇和/或乙酸乙酯(这是更有价值的产品)的改进的商业方法。该方法还可以调整以便允许控制各产品的相对比例,由此基于商业考虑如各产品的成本允许受控的产品选择。此外,当存在乙醇的供应和/或过剩供应时,可以采用这种商业方法。类似于制备高级醇如丁醇的方法,这种方法减少和/或消除了对提供用于该方法的前体的单独的乙醛、乙酸、合成气或正丁醛工厂的需要,并减少和/或消除了对合成气和乙醛前体的依赖。虽然在该进料中可以使用多种醇,该原材料可以仅包含乙醇,这可以呈现出相对于需要多种原料的其它方法的优势。此外,可以使用生物衍生乙醇以便允许由可再生乙醇源运行该方法。

[0032] 该方法的进一步的益处在于可以由同一工艺设备在单一步骤中制备高级醇和/或乙酸乙酯。该单一步骤生产可以有利地消除资本支出、运行成本和额外的空间要求,否则如果单独制备高级醇和乙酸乙酯的话这将是必需的。该单一步骤生产还可以有利地避免代价高昂的工厂停工,否则在同一时间仅能制备一种产品的方法中必须从一种产品切换到另一种产品。该方法的益处还在于在连续运行过程中可以调节高级醇和/或乙酸乙酯的相对量以适应一种产品相对于另一种产品的市场需求的改变。本发明的系统与方法可以允许一步式高级醇和/或乙酸乙酯生产方法,这相对于需要其它步骤以提纯该乙酸乙酯产品的其它方法是有利的,所述提纯包括选择性去除与乙酸乙酯构成低沸点共沸物的2-丁酮。这些优点各自可以在与由乙醇制备乙酸乙酯的替代方法相比更为廉价的方法中提供。

[0033] 在一个实施方案中,由乙醇制备高级醇的反应据信经由格尔伯特反应机理进行。该初始步骤包括乙醇脱氢形成乙醛。该乙醛可以随后经历醇醛缩合反应以形成醇醛中间体,该中间体随后可以脱水以形成巴豆醛。该巴豆醛可以随后氢化为丁醛,丁醛可以进一步氢化为1-丁醇。可以以相同的方式生成重质醇,仅丁醛、巴豆醛或1-己醛参与与乙醛(或存在于该反应混合物中的任何其它醛)的醇醛缩合反应,生成2-乙基烷基醇(2-乙基丁醇、2-乙基己醇)。中间体巴豆醛与乙醛和丁醛的醇醛缩合分别是导致1-己醇和1-辛醇的路线。乙酸乙酯可以通过脱水和脱氢来制得。这些路线能够由含有显著量的杂质的醇进料流(例如乙醇进料流)生产高纯度高级醇和/或乙酸乙酯。生产高级醇和/或乙酸乙酯中的一个问题在于该反应产物混合物通常是复杂的混合物,包含酯、醇、醛和酮。从蒸馏分离的观点来看,该混合物由于共沸物的存在而进一步复杂化。该反应产物混合物可能含有沸点接近于制得的高级醇的组分,其可以包括正丁醇(如异丁醇)、己醇、辛醇和乙酸乙酯的异构体(如正丁醛、丁-2-酮或其组合),包括可以与一种或多种高级醇产物、乙酸乙酯、该混合物的其它组分、或其任意组合形成共沸物的组分。当需要一种或多种高纯度高级醇和/或高纯度乙酸乙酯时,这会存在挑战。

[0034] 在化学加工中,化学反应和通过蒸馏提纯所需产物可以顺序进行。该化学工艺结构的性能可以通过在单个多功能处理单元中集成反应和蒸馏来改进。这种集成概念称为“反应性蒸馏”。该反应可以在同一容器或者与分离容器流体连通的第二容器中发生,这可以视为反应性蒸馏。例如,与去除至少一部分产物的蒸馏塔流体连通的进行反应的侧反应器将被视为反应性蒸馏法。作为这种集成的优点,可以克服化学平衡限制,可以实现更高的选择性,反应热可以原位用于蒸馏,可以避免辅助溶剂,可以更容易地分离共沸和/或沸点

接近的混合物,或其任意组合。使用这种方法可以提高工艺效率并降低总资本成本。

[0035] 反应性蒸馏系统包含至少一个其中发生反应的分离器(例如蒸馏塔)。通常,合适的分离器可以包括适于将至少一种入口料流分离为多个具有不同组成、状态、温度和/或压力的流出物流的任何工艺设备。例如,该分离器可以是具有塔板、填料或某些其它类型的复杂内部结构的塔。此类塔的实例包括洗涤塔、汽提塔、吸收塔、吸附塔、填料塔和具有阀门、筛板或其它类型塔板的蒸馏塔。此类塔可以使用堰、降液管、内部挡板、温度控制元件、压力控制元件,或其任意组合。此类塔还可以使用回流冷凝器和/或再沸器,包括中间阶段冷凝器和再沸器的某些组合。在一个实施方案中,本文中描述的反应性蒸馏系统可以包含具有至少一种布置在其中的催化剂的蒸馏塔。

[0036] 如上所示,本发明的系统与方法提供使用反应性蒸馏以相对低的成本由乙醇制备高级醇和/或制备高级醇和/或乙酸乙酯以及具有明显降低的复杂性的设备或蒸馏系统。本公开进一步提供了由轻质醇进料或由包含主要比例的轻质醇进料和次要比例的杂质如异丙醇、异丁醇、水或其任意组合的原料制备一种或多种高纯度高级醇和制备高纯度高级醇和/或乙酸乙酯的改进方法。虽然通常不存在于醇进料流中,应限制、避免和/或除去能够毒害使用的特定催化剂的杂质。例如,硫或氮杂环化合物常常可以充当催化剂毒物,并且如果存在的话应当在将该醇进料流引入到该反应性蒸馏塔之前去除。在一个实施方案中,该醇进料可以包含水。醇进料中存在水不会严重降低催化剂的性能,其可以承受醇进料中最多大约5重量%的水。当使用具有显著水含量的醇源时,醇转化率降低,但是可以提高对某些产物的反应选择性。使用包含少量水的醇进料可以有利地允许使用醇/水共沸物形式的可能更廉价的醇源(例如在乙醇进料中大约4.4重量%的水)。在本文中描述的实施例中证实了水的效果。

[0037] 由乙醇直接合成高级醇提供了对上文所述的加氢甲酰化法和乙烯低聚法的潜在可行的替代方法。在由乙醇直接合成高级醇时,作为容易获得并可再生的原料的乙醇转化为C₄-C₁₃醇和潜在的高级醇的混合物。在一个实施方案中,该乙醇原料可以在单一反应器或反应性蒸馏设备中在固体催化剂上转化为正丁醇、1-己醇、2-乙基-1-丁醇、1-辛醇、2-乙基-2-己醇、癸醇、十二烷醇、和潜在的更长链醇的一种或多种。如上所述,由乙醇制备高级醇的反应通常据信经由格爾伯特反应机理进行。

[0038] 作为制备高级醇的反应机理的一个实例,可以按照以下总脱水反应在一种或多种催化剂的存在下由乙醇制备丁醇:

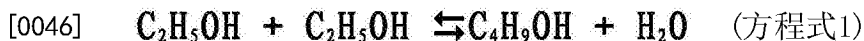


[0040] 虽然不希望受理论的限制,据信,总反应可以在催化剂的存在下根据以下反应的一种或多种来进行:



[0045] 由乙醇制备丁醇和/或乙酸乙酯可以根据以下脱水和脱氢反应发生,所述脱水和

脱氢反应可以在一种或多种催化剂的存在下进行：



[0049] 在一个实施方案中，乙醇在提供充足停留时间以实现相对高的乙醇转化率的单一连续反应性蒸馏塔中反应。在一个实施方案中，该反应性蒸馏塔可以配置为提供至少大约10%的乙醇转化率和至少大约60%的选择性，如本文中更详细地描述的那样。

[0050] 如上所述，高级醇指的是具有高于构成该生成方法中的反应物的醇的分子量的一种或多种醇。例如，当由乙醇制备时，丁醇将被视为高级醇。本文中所用的术语“丁醇”可以指正丁醇或正丁醇与2-丁醇、异丁醇、叔丁醇或其组合相结合的混合物，除非另行明确说明。在各种实施方案中，丁醇指的是正丁醇或正丁醇与2-丁醇、异丁醇、叔丁醇或其组合相结合的混合物，其中正丁醇是按重量计的主要组分。除了丁醇之外，高级醇通常可以包含任何C₄-C₁₃醇，或甚至更高分子量的醇。

[0051] 对于构成该生成方法中的反应物的醇，本说明书通常就乙醇进行描述。但是，多种醇可以构成该反应物。在一些实施方案中，该方法据信包含任何含有对于羟基的 α -氢的醇（例如 α -氢醇），包括但不限于伯醇或仲醇的进料来进行。在一个实施方案中，该进料可以包含一种或多种除甲醇之外的醇，并可以包括任何C₂-C₅ α -氢醇。除了乙醇之外，额外的醇可用于该反应进料，包括但不限于丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇等等。

[0052] 本发明的系统与提供一种反应性蒸馏系统，其中将包含具有 α 氢的醇的醇进料进料到反应性蒸馏塔中。在一个实施方案中，乙醇可以是该进料的唯一或主要组分。提及送入反应性蒸馏塔的“单一进料”指的是该塔仅具有一种向该塔供给预期反应物的化学进料流。尽管如此，此类单一进料蒸馏塔可以具有多个用于该反应物或再循环进料流（其中反应物液体的一部分或部分馏出物从该塔中取出并在不同点处进料回到该塔中，例如以便实现改善的分离和/或更完全的反应）的入口点。

[0053] 该单一进料可以包含单一反应物如 α -氢醇（例如乙醇）。“单一醇进料”指的是单一 α -氢醇的进料流，“单一乙醇进料”指的是其中乙醇是唯一成分或至少主要成分的单一进料流。该单一进料还可以包含超过一种反应物，如乙醇和水的进料流，或包含多种 α -氢醇的进料流。“单一乙醇与水进料”由此指的是其中乙醇和水是唯一成分或至少主要成分的单一进料流。相反，在蒸馏塔方面的术语“双进料”指的是两个单独的化学进料流。例如，在某些本发明的实施方案中，双进料可以包括乙醇进料流和单独的氢进料流。作为另一实例，在一些实施方案中，双进料可以包括乙醇与水进料流和单独的氢进料流。类似地，在蒸馏塔方面的术语“三进料”指的是三个单独的化学进料流。例如，在一些本发明的实施方案中，三种进料是乙醇进料流（或者乙醇与水进料流）、单独的水进料流和单独的氢进料流。作为进一步的实例，在一些本发明的实施方案中，三种进料可以包括乙醇进料流、丙醇进料流和单独的氢进料流。

[0054] 术语“反应性蒸馏塔”通常用于指其中在发生反应的同时进行分离的蒸馏塔。该反应可以在同一蒸馏塔中发生，或与蒸馏塔流体连通的第二容器也可视为反应性蒸馏塔。例如，与取出至少一部分产物的蒸馏塔流体连通的进行反应的侧反应器将被视为在反应性蒸

馏塔中发生的反应性蒸馏方法。

[0055] 通常,通过添加一种或多种轻质醇和/或副产物来制备高级醇。在其中需要制备丁醇的实施方案中,主要和所需的反应是两个乙醇分子转化为一个丁醇分子并释放一个水分子。为此,本申请提供由 α -氢醇如乙醇制备高级醇的系统和方法,其包括令一种或多种 α -氢醇在合适的催化剂上在反应性蒸馏塔中反应,由此制备高级醇和水。在其中需要制备高级醇和/或乙酸乙酯的实施方案中,主要和所需的反应包括将两个 α -氢分子转化为一个高级醇分子并释放一个水分子和将两个乙醇分子转化为一个乙酸乙酯分子并释放两个氢分子。为此,本申请提供了用于由 α -氢醇制备高级醇和/或乙酸乙酯的系统与方法,其包括令一种或多种 α -氢醇在合适的催化剂上在反应性蒸馏塔中反应,由此制备一种或多种高级醇、乙酸乙酯、水,以及其任意组合。在某些实施方案中,还可能如本文中更详细描述的那样产生副产物。

[0056] 在一个实施方案中,使用单一反应性蒸馏塔。从该反应性蒸馏塔的顶部以塔顶流形式(例如连续地)取出水。在一些实施方案中,该塔顶流可以包含一定量的存在于该进料中的 α -氢醇,如乙醇。高级醇可以从该塔底部以塔底流形式(例如连续地)取出。任选地,在 α -氢醇在转化催化剂上的反应后出现的污染副产物可以在合适的氢化催化剂上在该塔的下部中或在单独的氢化反应器中反应。该氢化可以将难以分离的副产物转化为更容易与该高级醇分离的物类。因此,该方法还包括提纯高级醇,包括通过蒸馏出所得氢化副产物来分离一种或多种高级醇。

[0057] 在一些实施方案中,使用单一反应性蒸馏塔来共同生产高级醇和乙酸乙酯。氢气和液体水从该反应性蒸馏塔的顶部以塔顶流形式(例如连续地)取出。高级醇和乙酸乙酯从该塔的底部以塔底产物流的形式(例如连续地)取出。在离开该反应性蒸馏塔后,该塔底产物流可以施以进一步分离以便使该高级醇与该乙酸乙酯分离,由此制备各自的高纯度产物流。任选地,在 α -氢醇在转化催化剂上的反应后出现的污染副产物可以在合适的氢化催化剂上在该塔的下部中或在单独的氢化反应器中反应。该氢化可以将难以分离的副产物转化为更容易与高级醇、乙酸乙酯或其组合分离的物类。因此,该方法还可包括通过分离(例如蒸馏)所得氢化副产物来提纯该高级醇与乙酸乙酯产物。

[0058] 在一个实施方案中,配置该反应性蒸馏塔以便将 α -氢醇(例如乙醇)脱水并形成高级醇(例如丁醇)。通过在其中形成高级醇的条件下令该 α -氢醇进料流通过合适的催化剂来实现该反应,水和任何未反应的 α -氢醇以塔顶产物形式抽出,并且高级醇可以以塔底产物形式抽出。这种产物抽取驱动该过程的热动力学朝向所需产物。以其最简单的形式,反应性蒸馏系统可以包含以液相反应运行的反应容器,其中水和任何未反应的 α -氢醇以塔顶产物形式抽出,并且反应产物以塔底产物形式抽出。该反应容器可以包括连续搅拌釜反应器(CSTR)。或者,此类系统可以包含批量反应器,其中水和任何未反应的 α -氢醇在反应过程中取出,液体产物在反应完成至所需转化度之后取出。

[0059] 在一个实施方案中,配制该反应性蒸馏塔以便将 α -氢醇(例如乙醇)脱水并形成高级醇(例如丁醇),以及将该 α -氢醇(例如乙醇)脱氢并形成乙酸乙酯。通过在其中形成高级醇和乙酸乙酯的条件下令该 α -氢进料流与一种或多种合适的催化剂(例如脱水和脱氢催化剂)接触来实现该反应,水和氢以塔顶产物形式抽出,并且该高级醇和乙酸乙酯以塔底产物形式抽出。通过从蒸馏塔中抽取产物,可以驱动该过程的热动力学朝向所需产物。以其最简

单的形式,反应性蒸馏系统可以包含以液相反应运行的反应容器,其中水和/或其它轻质气体以塔顶产物形式取出,并且反应产物以塔底产物形式取出。此类系统可以包含批量反应器,其中水在反应过程中取出,液体产物在反应完成至所需转化度之后取出。

[0060] 以简化形式,如图1(a)中所示,该反应性蒸馏系统可以包含装有催化剂的连续搅拌釜反应器(CSTR),其连接到分相器上并配置用于将 α -氢醇脱水并形成一种或多种高级醇,将该 α -氢醇脱水和脱氢并形成一种或多种高级醇与乙酸乙酯(例如制备高级醇和/或乙酸乙酯),或其组合。在一个实施方案中,可以将进料流14(其包含 α -氢醇或 α -氢醇与水的进料)送入到CSTR 23中,在其中该进料混合并在其中形成高级醇和水的条件下与脱水催化剂接触,由此实现高级醇的制备。在该转化进行时,可以将所得混合物送入分相器32,由此水以馏出物34形式离开,包含任何丁醇或重质醇的高级醇以塔底产物36形式离开。分相器32可以是任何分相器,其是将入口料流分离为基本蒸气的料流和基本液体的料流的容器,如分液罐、闪蒸罐、再沸器、冷凝器或其它热交换器。此类容器还可以具有某些内部挡板、温度控制元件、压力控制元件或其任意组合,但通常不具有任何塔板或通常在塔中出现的其它类型的复杂内部结构。在另一实施方案中,可以将进料流14(其包含一种或多种 α -氢醇或一种或多种 α -氢醇与水的进料)和任选的氢进料流21送入到CSTR 23中,在其中该 α -氢醇与任何水和/或氢混合并在其中形成一种或多种高级醇、乙酸乙酯、水和氢的条件下与转化催化剂接触,由此实现高级醇和/或乙酸乙酯的制备。在该转化进行时,可以将所得混合物送入分相器32,其中氢、水和任何未反应的 α -氢醇以塔顶产物流34的形式取出,而高级醇和乙酸乙酯以塔底产物流36的形式取出。

[0061] 在图1(b)中示意性显示了具有单一 α -氢进料,例如单一乙醇进料的反应性蒸馏塔的实施方式。塔10含有通常中心的催化剂区12,并通常包括顶部级或非反应性精馏段13和底部级或非反应性汽提段15。 α -氢醇进料14可以进料至该反应性蒸馏塔的中间部分。虽然显示为具有安置在塔10中央部分中的催化剂17,该催化剂17可以仅位于 α -氢醇进料位置的上方或下方。在一个实施方案中,催化剂17可以仅安置在进料位置的上方,并且塔10的下部可以包含塔盘、填料等等以提供汽提段。在一些实施方案中,催化剂17可以仅安置在该进料位置的下方,并且该塔10的上部可以包含塔盘、填料等等以提供精馏段。

[0062] 在该塔顶部取出的馏出物通过部分冷凝器16,水与低沸点组分在回流罐18中分离。高沸点组分可以以塔顶产物流19的形式离开该系统,其在一个实施方案中可以包含痕量的水、进料中的 α -氢醇(例如乙醇)、高级醇(例如丁醇、2-丁醇、异丁醇等等)、一种或多种反应副产物或其任意组合。冷凝物(例如该回流物)或其至少一部分可以循环回到该塔用于进一步的反应和/或分离。未循环回到该塔的冷凝物以塔顶产物流11形式离开。冷凝物包含水,并在一些实施方案中包含来自进料的 α -氢醇。冷凝物还可以包含痕量的额外组分,包括来自进料的 α -氢醇、高级醇、一种或多种反应副产物或其任意组合。在一个实施方案中,包含水和 α -氢醇的冷凝物的一部分可以脱水并返回到塔10。塔底产物可以通过再沸器20,其中塔底产物的一部分转化为蒸气并重新引入到塔的下部。留下的塔底产物可以以产物流22形式送出该系统。或者,仅仅塔底产物的一部分可以通过再沸器20,蒸气部分送回到塔的下部,剩余部分的塔底产物可以与绕过再沸器20的任何塔底产物混合并以产物流22形式送出该系统用于进一步的处理和/或用作最终产物。该产物流22可以包含在塔中制得的高级醇以及由该反应产生的任何可能的副产物。在塔底流22中可能存在某些痕量的进料 α -氢醇。

在一个实施方案中,塔底流可以包含丁醇、戊醇、任何C₆-C₁₃醇、重质醇或其任意组合。可以保持塔的回流和再沸比,以便以塔底产物形式获得一种或多种基本纯的高级醇。在一个实施方案中,塔底产物流22可以包含按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%、或大于约99.5%的高级醇。在一些实施方案中,该塔底产物流22可以包含按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%、或大于约99.5%的丁醇。

[0063] 在操作过程中,反应物和产物流经反应器/塔,沿该反应器/塔的长度反应和闪蒸。在一个实施方案中,反应物和/或产物的反应可以在催化剂区12中发生,并且反应可以在气相和/或液相中发生。在下文中更详细地讨论可用于本文中公开的反应性蒸馏系统与方法的特定催化剂。在一个实施方案中, α -氢醇在催化剂上的反应可以在气相中发生,其中乙醇经过催化剂一段符合所需选择性和/或转化率的给定停留时间。在一个实施方案中,乙醇在催化剂上的反应可以在液相反应中发生,其中催化剂可以分散在液体反应物混合物中和/或反应物接触浓缩状态的催化剂。气相反应和液相反应通常在类似的温度下发生,各反应的压力将取决于接触该催化剂的反应物的状态(例如气态和/或液态)。

[0064] 由于在催化剂上的反应,可以制备一种或多种高级醇与水,以及可能的副产物。可以通过闪蒸进行的去除包含水的塔顶流11提高了反应程度。通常,水的浓度由塔的中部向塔的顶部提高。部分冷凝器16能够以馏出物形式除去水和/或再循环水回到反应性蒸馏塔的顶部。当在与进料一起引入或由反应物形成的 α -氢醇进料中存在乙醇时,在大约0.1巴或更高的压力下,在乙醇和水之间形成共沸物。该共沸物可以导致除水之外含有未反应的乙醇的离开该反应性蒸馏塔10的顶部的塔顶产物11。在一个实施方案中,以塔顶流11形式离开冷凝器16的任何未反应的乙醇可以进料到脱水单元以制备脱水的乙醇流,其可以随后再循环回到塔10作为进料。

[0065] 塔10可以在大约1atm至大约80atm的任何合适压力下运行。在一个实施方案中,塔10可以在大约1atm至大约5atm、大约5atm至大约10atm、大约10atm至大约20atm、大约15atm至大约20atm、大约15atm至大约30atm、大约20atm至大约30atm、大约20atm至大约50atm、大约30atm至大约40atm、大约40atm至大约50atm或大约50atm至大约60atm、大约60atm至大约70atm、大约60atm至大约80atm或大约70atm至大约80atm的压力下运行。该塔中的温度分布沿着该塔的高度由混合物沸点决定。在一个实施方案中,塔内的温度可以为大约100℃至大约400℃、大约150℃至大约350℃、大约200℃至大约325℃、大约230℃至大约300℃或大约260℃至大约300℃。塔10可以包含相当于足以实现该反应并将高级醇分离至所需纯度的理论级数的任意数量的级。在一个实施方案中,该级数或理论板当量高度(HETP)可以为大约1至大约100,包括例如大约1至大约10、大约10至大约20、大约10至大约50、大约20至大约30、大约20至大约70、大约30至大约40、大约30至大约50、大约30至大约100、大约50至大约70、大约50至大约100或大约70至大约100。如下文中更详细地描述的那样,除了通过经由在塔10中的并行蒸馏移除产物来克服反应平衡之外,可以通过反应物和产物的逆流流动来实现 α -氢醇向产物的相对高转化率。

[0066] 在用于制备高级醇的反应性蒸馏法中,可以通过调节该塔的运行压力来控制该塔中的催化剂的最高温度。通过提高该压力,并由此提高温度,可以实现高级醇的更大产率。当温度提高时,产物分布也可以被推向更高分子量的高级醇。相似地,通过降低运行压力,

并由此降低温度,可以调节该方法以制备较不高级的醇,并且产物分布被推向较低分子量的高级醇。同样,通过在塔10中选择性定位催化剤段,可以控制催化段中的温度,由此控制该产物分布。

[0067] 直接由 α -氢醇如乙醇在反应性蒸馏塔中用单一催化剤制备高级醇的一种替代方法是在单一过程中使用多种催化剤。在反应性蒸馏塔中,反应性段可以包括用于第一产物(例如乙酸乙酯、丁醇等等)制备的催化剤和用于高级醇制备的催化剤。各个段中的催化剤可以配置以便在催化剤位于其中的塔部分中的温度下反应。

[0068] 在一个实施方案中,图1 (b) 的系统可用于共同生产丁醇和乙酸乙酯。通常,当需要共同生产高级醇和乙酸乙酯时,对于由包含一种或多种 α -氢醇的进料制备一种或多种高级醇在上文中所描述的方法将是相同或类似的。结果,为了简洁起见,在本文中不描述类似要素。与高级醇一起制备乙酸乙酯可以产生氢作为反应产物。在该塔顶部取出的馏出物通过部分冷凝器16,氢在回流罐18中与高沸点成分分离。氢可以以塔顶产物流19的形式离开该系统,其在一个实施方案中可以包含痕量的额外组分,包括来自进料流的 α -氢醇、乙酸乙酯、一种或多种高级醇、水、一种或多种反应副产物或其任意组合。塔底产物可以通过再沸器20,其中该塔底产物的一部分被蒸发并返回加入到塔的下部。产物流22可以包含在塔中制得的高级醇和乙酸乙酯,并可能包含任何部分的由该反应制备的任何副产物。可以保持塔的回流和再沸比,以使得塔底产物是基本所有高级醇和乙酸乙酯。在一个实施方案中,塔底产物流22可以包含占产物流22的总重量的大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%的组合量的高级醇与乙酸乙酯。

[0069] 在一个实施方案中,可以通过所用催化剤以及引入到该塔10中的水和/或氢的量来影响产物流22中高级醇对乙酸乙酯的比。对于反应物,可以通过调节进料至塔10中的水和/或氢的量来调节高级醇对乙酸乙酯的比。一定量的水可以与该 α -氢醇进料一起作为进料流14的一部分引入。一定量的氢可以与该 α -氢醇一起引入,独立地作为进料流21,或其组合。为了相对于制得的乙酸乙酯的量提高制得的高级醇的量,可以提高经由进料流14引入的水的量和/或可以降低经由进料流21引入塔10的氢的量。为了相对于制得的高级醇的量提高制得的乙酸乙酯的量,可以提高经由进料流21引入塔10的氢的量和/或可以降低经由进料流14引入的水的量。

[0070] 在一个实施方案中,该系统和方法还可以包括氢化塔底流中或在其通过高级醇转化催化剤之后在反应流体中的污染物或反应副产物,并从该高级醇中分离氢化的污染物或副产物。在反应中可以作为副产物制得的物类可以包括醛类,如乙醛、正丁醛和/或巴豆醛;醚类,如乙醚和正丁醚;乙酸乙酯。还可以制得各种高级醇,包括但不限于异丁醇、2-丁醇、2-乙基丁醇、正己醇、2-乙基己醇、2-乙基丁醇、1-辛醇、己醇的其它异构体和/或辛醇的其它异构体,和/或各种高级醇及其异构体。一部分这些副产物在接近于一种或多种所需高级醇沸点的温度下沸腾,并可能难以分离。

[0071] 图2显示了其中将来自图1 (b) 中所示反应性蒸馏塔10的塔底产物22与氢共同进料28一起送入包含氢化催化剤26的氢化反应器24的过程示意图。合适的氢化催化剤可以包含各种组分,并在本文中更详细地描述。可以将至少一部分副产物氢化,通过热交换器30,并可以随后使用分离器32分离。分离器32可以包含本文中对于该反应性蒸馏系统所描述的任意类型的分离器。代替所述分离器或除所述分离器之外,分离器32可以是分相器,其是将入

口料流分离为基本气体的料流和基本液体的料流的容器,如分液罐、闪蒸罐、再沸器、冷凝器或其它热交换器。此类容器还可以具有某些内部挡板、温度控制元件、压力控制元件或其任意组合,但通常不具有任何塔板或通常在塔中发现的其它类型的复杂内部结构。分离器还可以是任何其它类型的分离器,如膜分离器。在一个特定实施方案中,分离器是分液罐。最后,分离器可以是以串联、并联或其组合的方式排列的前述分离器的任意组合。在一个实施方案中,分离器32包含蒸馏塔。氢化反应器24的出口可以穿过热交换器30(例如冷凝器)并在进入分离器32之前冷却。热交换器30可以是适于使用另一种料流加热或冷却一种料流的任何设备。通常,热交换器30是一种允许热在两种流体之间交换而流体彼此不直接接触的相对简单的装置。合适的热交换器30的实例包括但不限于管壳式热交换器、双管热交换器、板翅式热交换器、插管式热交换器、再沸器、冷凝器、蒸发器和空气冷却器。在空气冷却器的情况下,流体之一包含大气空气,可以用一个或多个风扇迫使其通过管道或盘管。

[0072] 来自分离器32的塔底产物流36可以包含一种或多种高级醇(例如丁醇、戊醇等等)并可以具有按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%的纯度。未转化的水和氢化的副产物可以以塔顶产物34形式除去,并可以例如用作一种或多种工艺的燃料或进料。在一个实施方案中,分离器32可以在1atm至80atm的压力下运行。

[0073] 在一个实施方案中,塔底产物流36可以送入另一分离器。该分离器随后可以将该塔底产物流分离为高级醇料流和包含一种或多种在氢化反应器26中制得的重质氢化产物的副物流。在混合高级醇料流中的组分可以进一步分离以制备一个或多个主要包含各种高级醇的产物流。该分离方案可以允许一个或多个所得高级醇料流具有按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%的各种高级醇的单个组分纯度。在一个实施方案中,该产物流可以具有按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%的正丁醇的纯度。

[0074] 在一个实施方案中,图2的系统还可用于共同生产一种或多种高级醇和乙酸乙酯。通常,当需要共同生产高级醇和乙酸乙酯时,上文中对图2中由包含一种或多种 α -氢醇的进料制备一种或多种高级醇所描述的方法将是相同或类似的。结果,为了简洁起见,参照图2将不描述类似要素。图2显示了其中将来自图1(b)中所示反应性蒸馏塔10的塔底产物22与氢共进料28一起送入包含氢化催化剂26的氢化反应器24的过程示意图。合适的氢化催化剂可以包含各种组分,并在本文中更详细地描述。可以将至少一部分副产物氢化,并可以随后使用分离器32分离。分离器32可以包含本文中对于该反应性蒸馏系统所描述的任意类型的分离器,包括上文中对于分离器32所讨论的那些。在一个实施方案中,分离器32包含蒸馏塔。氢化反应器24的出口可以穿过热交换器30(例如冷凝器)并在进入分离器32之前冷却。热交换器30可以是适于使用另一种料流加热或冷却一种料流的任何设备,并可以包括本文中讨论的那些类型的热交换器的任一种。

[0075] 来自分离器32的塔底产物流36可以包含一种或多种高级醇和乙酸乙酯。高级醇与该乙酸乙酯的组合重量可以占塔底产物流总重量的大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%。未转化的水、氢和氢化的副产物可以以塔顶产物34形式除去,并可以例如用作一种或多种工艺的进料或燃料。在一个实施方

案中,分离器32可以在1atm至80atm的压力下运行。

[0076] 在一个实施方案中,塔底产物流36可以送入另一分离器。该分离器随后可以将该塔底产物流分离为包含一种或多种高级醇与乙酸乙酯的料流和包含一种或多种在氢化反应器26中制得的重质氢化产物的副产物流。该分离方案可以允许所得高级醇与乙酸乙酯的料流占高级醇与乙酸乙酯料流总重量的大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%。

[0077] 在一个实施方案中,包含一种或多种高级醇和乙酸乙酯的料流可以送入另一分离器。该分离器随后可以将丁醇和乙酸乙酯的料流分离为乙酸乙酯的塔顶流和主要包含该一种或多种高级醇的塔底流。该分离方案可以允许所得乙酸乙酯的塔顶流具有按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%的乙酸乙酯的纯度。该分离方案允许所得包含一种或多种高级醇的塔底流具有按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%的高级醇的纯度。在一个实施方案中,所得包含丁醇的塔底流具有按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%的丁醇的纯度。

[0078] 在本发明的另一实施方案中,反应性蒸馏塔具有两种进料。在图3(a)中示意性显示了双进料反应性蒸馏塔的示意图。包含 α -氢醇进料的进料流可以进料至塔的上部(上进料流46),氢可以进料至塔的下部(下进料流48)。该系统包括在催化剂区44中含有催化剂42的塔40,并通常可以包括顶部级或非反应性精馏段50和底部级或非反应性汽提段52。在所示系统中,在催化剂区44的顶部处或在其附近递送上进料流46,并且在催化剂区44的底部处或在其附近递送下进料流48。在一个实施方案中,上进料流46包含至少一种 α -氢醇和水。应当认识到,可以设计上进料流46在其它位置的该塔,例如在催化剂区44中但是高于下进料流48,如从该催化剂区44的大致中部至该塔40的顶部。类似地,也可以设计具有在其它位置处的下进料流48的塔,例如下进料流48由该催化剂区44的大致中部至该塔40的底部,或甚至在该催化剂区中更高位置但是低于上进料流46。在一个实施方案中,将上进料流46和下进料流48充分分离以便能够在来自下进料的氢达到被脱氢的 α -氢醇的主要浓度之前令副产物氢化基本完成。该 α -氢醇(例如乙醇)在催化剂上反应,产生一种或多种高级醇与水。在本文中更详细地描述了适用于制备一种或多种高级醇的转化催化剂的实例。

[0079] 由于沸点差异,水倾向于朝向该塔40顶部移动,高级醇倾向于朝向该塔40的底部移动。副产物如乙醛、正丁醛和乙醚可以在该反应过程中制得,并可以在塔40中向上移动。如果存在的话,该副产物的至少一部分可以在冷凝器54(例如部分冷凝器或全冷凝器)中冷凝,通过回流罐56并以回流形式再循环回到塔40。作为馏出物从该回流罐56中取出包含水的产物流47。在一个实施方案中,产物流47进一步可以包含来自该进料的未反应的 α -氢醇,并可以含有该副产物(例如乙醛、正丁醛、乙醚、巴豆醛等等)的一部分。可以将包含该 α -氢醇与水的产物流47进料至脱水单元以制备脱水的 α -氢醇料流,其可以随后再循环回到塔40作为进料。取出塔底物(bottom draw)的一部分作为该高级醇产物流58,而剩余部分通过再沸器60以便再循环到塔40。在一个实施方案中,该塔底物可以通过再沸器(例如类似于再沸器60)并任选送入分离器,其中蒸气部分可以送入塔40,而将残余物的至少一部分取出作为高级醇产物流58。通过再沸器60的料流提供了蒸发效应和用于运行塔40的蒸气流。在一个实施方案中,产物流58可以包含在该塔40中制得的高级醇以及可能的由该反应产生的任何

副产物。

[0080] 副产物如该反应中制得的乙酸乙酯和正丁醛可以具有接近于一种或多种高级醇如丁醇的沸点的沸点。下部氢进料48用于氢化该副产物以制备可以更容易地与该高级醇产物分离的组分。该 α -氢醇进料对氢进料的比可以有益地调节以尽量减少沸点接近的副产物的量。在一个实施方案中， α -氢醇对氢的摩尔比为大约1:10至大约1000:1，例如大约1:10至大约1:1、大约1:1至大约5:1、大约1:1至大约10:1、大约5:1至大约25:1、大约5:1至大约50:1、大约10:1至大约50:1、大约10:1至大约100:1、大约50:1至大约200:1、大约50:1至大约400:1、大约100:1至大约500:1、大约100:1至大约1000:1、大约200:1至大约1000:1、或大约500:1至大约1000:1。来自该反应的水产物在该塔顶部离开。在一个实施方案中，塔40可以在本文中对于图1 (b) 中的塔10所讨论的任何条件 (例如运行压力、运行温度等等) 下运行。此外，塔40可以具有任何级数，并且在一个实施方案中具有如对于图1 (b) 中的塔10所述的任何级数。

[0081] 在本发明的另一实施方案中，反应性蒸馏塔包含三种进料。在图3 (b) 中示意性显示了三进料反应性蒸馏塔的示意图。包含至少一种 α -氢醇的进料46可以进料至塔的上部 (上进料流)，包含氢的进料流48可以进料至塔的下部 (下进料流)，中间进料流49可以进料至塔的上部和下部之间的塔的部分。在一个实施方案中，中间进料流49可以包含水。该系统包括在催化剂区44中含有催化剂42的塔40，并通常可以包括顶部级或非反应性精馏段50和底部级或非反应性汽提段52。在所示系统中，在催化剂区44的顶部处或在其附近递送上进料流46，在催化剂区44的底部处或在其附近递送下进料流48，并且在催化剂区的中部处或在其附近，在上进料流46与下进料流48之间，递送进料流49。在一个实施方案中，中间进料流49包含 α -氢醇和水。在一些实施方案中，该中间进料流49可以包含 α -氢醇，其可以与上进料流46中的 α -氢醇相同或不同。应当认识到，可以设计 α -氢醇进料流46在其它位置的塔，例如在催化剂区44中但是高于下进料流48和中间进料流49，如从催化剂区44的大致中部至塔40的顶部。类似地，也可以设计具有在其它位置处的下进料流48的塔，例如在催化剂区44中但是低于中间进料流49和上进料流46，如由催化剂区44的大致中部至该塔40的底部。还可以设计具有在其它位置处的中间进料流49的塔，例如中间进料流49由催化剂区44的大致中部至该塔40的底部但是高于下进料流48，或在该催化剂区44中甚至更高但是低于上进料流46。在一个实施方案中，将上进料流46、下进料流48和中间进料流49充分分离以便能够在来自上进料流、中间进料流或其组合的 α -氢醇以及任选的水或其组合达到氢的主要浓度之前令副产物氢化基本完成。进料至该塔的 α -氢醇在催化剂上反应，产生一种或多种高级醇、乙酸乙酯、水和氢。在本文中更详细地描述了合适的水合、脱氢和二聚化催化剂的实例。

[0082] 由于沸点差异，水和氢倾向于朝向塔40顶部移动，而高级醇和任何乙酸乙酯倾向于朝向塔40的底部移动。副产物如乙醛、正丁醛和乙醚可以在该反应过程中制得，并可以在塔40中向上移动。如果存在的话，副产物的至少一部分可以在冷凝器54 (例如部分冷凝器或全冷凝器) 中冷凝，通过回流罐56并以回流形式再循环回到塔40。从回流罐56中取出包含氢的产物流59。在一个实施方案中，产物流59进一步包含乙醚。可以从该回流罐56中取出包含水的产物流47。在一个实施方案中，产物流47可以进一步包含未反应的 α -氢醇。可以将包含 α -氢醇与水的产物流47进料至脱水单元以制备经脱水的 α -氢醇料流，其可以随后再循环回到塔40作为进料 (例如作为上进料流46和/或中间进料流49的一部分)。取出塔底物的一部

分作为一种或多种高级醇与乙酸乙酯的产物流58,而剩余部分通过再沸器60以便再循环到塔40。在一个实施方案中,塔底物可以通过再沸器(例如类似于再沸器60)并任选送入分离器,其中蒸气部分可以送入塔40,而将残余物的至少一部分取出作为一种或多种高级醇与乙酸乙酯的产物流58。通过再沸器60的料流提供了蒸发效应和用于运行塔40的蒸气流。产物流58可以包含在该塔中制得的一种或多种高级醇和乙酸乙酯以及未反应的 α -氢醇和可能的由该反应产生的任何副产物。

[0083] 副产物如反应中制得的正丁醛和丁-2-酮可以具有接近于一种或多种高级醇和乙酸乙酯的沸点的沸点。下部氢进料48可用于氢化该副产物以制备可以与该高级醇分离的组分。该 α -氢醇进料对水进料的比、该 α -氢醇进料对氢进料的比或其组合可以有益地调节以最小化沸点接近的副产物的量,而不会过度减少高级醇、乙酸乙酯或其组合的生产。在一个实施方案中, α -氢醇对水的摩尔比为大约1:10至大约1000:1,例如大约1:10至大约1:1、大约1:1至大约5:1、大约1:1至大约10:1、大约5:1至大约25:1、大约5:1至大约50:1、大约10:1至大约50:1、大约10:1至大约100:1、大约50:1至大约200:1、大约50:1至大约400:1、大约100:1至大约500:1、大约100:1至大约1000:1、大约200:1至大约1000:1或大约500:1至大约1000:1。在一个实施方案中, α -氢醇对氢的摩尔比为大约1:10至大约1000:1,例如大约1:10至大约1:1、大约1:1至大约5:1、大约1:1至大约10:1、大约5:1至大约25:1、大约5:1至大约50:1、大约10:1至大约50:1、大约10:1至大约100:1、大约50:1至大约200:1、大约50:1至大约400:1、大约100:1至大约500:1、大约100:1至大约1000:1、大约200:1至大约1000:1或大约500:1至大约1000:1。在一个实施方案中,塔40可以在本文中对于图1(b)中的塔10所讨论的任何条件(例如运行压力、运行温度等等)下运行。此外,塔40可以具有任何级数,并且在实施方案中具有有如对于图1(b)中的塔10所述的任何级数。

[0084] 如图4中示意性所示,该反应性蒸馏塔70具有两种进料80、82并使用两个催化剂区,标记为含有催化剂A 74的上部区72和含有催化剂B 78的下部催化剂区76。上进料流80进料至塔70的上部(上进料流)。上进料流80可以包含一种或多种 α -氢醇。下进料流82进料至塔70的下部(下进料流)。下进料流82可以包含氢。一种或多种 α -氢醇对氢的摩尔比可以落在上文对图3(a)所述的任意范围中(例如大约1:10至大约1000:1,以及所有子范围)。该 α -氢醇可以在上部催化剂(催化剂A 74)上反应以制备一种或多种高级醇和水。合适的上部催化剂的实例在本文中相对于高级醇转化催化剂更详细地描述。如采用之前所述的示意性设计,塔70通常包括顶部级或非反应性精馏段71和底部级或非反应性汽提段79。

[0085] 由于沸点差异,水可以朝向塔70顶部移动,高级醇可以朝向塔70的底部移动。副产物如乙醛、正丁醛和乙醚可以在该反应过程中制得,并可以在塔70中向上移动。如果存在的话,副产物的至少一部分可以在冷凝器84中冷凝并经由回流罐86再循环回到该反应区。在反应中制得的副产物可以具有接近于一种或多种高级醇的沸点的沸点。下部氢进料流82可用于在下部催化剂(催化剂B)上氢化该副产物以制备可以更容易地与一种或多种高级醇产物分离的组分。在本文中更详细地描述了氢化催化剂(催化剂B)的实例。来自该反应的包含水的产物流81在塔70顶部离开。在一个实施方案中,产物流81可以进一步包含未反应的 α -氢醇。可以将包含 α -氢醇与水的产物流81进料至脱水单元以制备脱水的 α -氢醇料流,其可以随后再循环回到塔70作为进料(例如作为进料流80的一部分)。取出塔底物的一部分作为产物流92,而剩余部分通过再沸器90以便再循环到塔70。在一个实施方案中,塔底物可以通

过再沸器(例如类似于再沸器90)并任选送入分离器,其中蒸气部分可以送入塔70,而将残余物的至少一部分取出作为高级醇产物流92。通过再沸器90的料流提供了蒸发效果和用于运行塔70的蒸气流。产物流92可以包含在该塔中制得的高级醇以及未反应的 α -氢醇和可能的由反应制得的任何副产物。可能需要随后提纯包含高级醇的产物流92以便从高级醇中除去氢化的副产物,例如使用如图2中所示的分离器作为分离器32,其在一个实施方案中可以包括蒸馏塔。

[0086] 在一个实施方案中,塔70可以在本文中对于图1(b)中的塔10所讨论的任何条件(例如运行压力、运行温度等等)下运行。此外,塔70可以具有任何级数,并且在一个实施方案中该塔70可以具有如对于图1(b)中的塔10所述的任何级数。

[0087] 在上文中相对于图3(a)和4描述的双进料系统中,氢进料应处于足够低的水平,以使得其不会显著地不利影响在上面的区中 α -氢醇的脱水,同时有效地氢化不需要的沸点接近的副产物。可以凭经验调节氢的进料速率以优化该平衡。通常, α -氢醇:氢的比可以为大约500:1至1:1摩尔比,更通常为大约500:1至10:1或500:1至100:1。

[0088] 在一个实施方案中,图4的系统还可用于共同生产一种或多种高级醇和乙酸乙酯。通常,当需要共同生产高级醇和乙酸乙酯时,上文中对图4中由包含一种或多种 α -氢醇的进料制备一种或多种高级醇所描述的方法将是相同或类似的。结果,为了简洁起见,参照图4将不描述类似要素。如图4中示意性所示,反应性蒸馏塔70具有两种进料80、82并使用两个催化剂区,标记为含有催化剂A 74的上部区72和含有催化剂B 78的下部催化剂区76。上进料流80进料至塔70的上部(上进料流)。氢进料流82进料至塔70的下部(下进料流)。存在于上进料流80中的 α -氢醇可以在上部催化剂(催化剂A 74)上反应以制备一种或多种高级醇、乙酸乙酯、水和氢。合适的上部催化剂的实例在本文中相对于该转化催化剂更详细地描述。

[0089] 由于沸点差异,水和氢可以朝向塔70顶部移动,而高级醇和乙酸乙酯可以朝向塔70的底部移动。副产物可以在塔70中向上移动。取出塔底物的一部分作为高级醇和乙酸乙酯的产物流92,而剩余部分通过再沸器90以便再循环到塔70。在一个实施方案中,塔底物可以通过再沸器(例如类似于再沸器90)并任选送入分离器,其中蒸气部分可以送入塔70,而将残余物的至少一部分取出作为高级醇和乙酸乙酯的产物流92。高级醇与乙酸乙酯的产物流92可以包含在该塔中制得的高级醇与乙酸乙酯以及未反应的 α -氢醇和可能的由该反应产生的任何副产物。可能需要随后提纯包含高级醇和乙酸乙酯的产物流92以便从高级醇和乙酸乙酯中除去氢化的副产物,例如使用如图2中作为分离器32所示的分离器,其在一个实施方案中可以包括蒸馏塔。

[0090] 在一个实施方案中,一个或多个侧反应器可以连接至反应性蒸馏塔以便为了改善的反应物转化率而提高催化剂含率(catalyst holdup)。在侧反应器实施方案中,该侧反应器进料从蒸馏塔中取出,并将该反应器流出物返回到同一塔中。适当量的催化剂可以布置在侧反应器系统中,在该系统中可以使用传统反应器类型和催化剂构件。另外,侧反应器中的反应条件如温度可以通过适当的热交换独立于蒸馏塔中占优势的那些条件来进行调节。此外,可以选择性控制侧反应器的流速以提供穿过侧反应器的所需空速。

[0091] 在图5中显示了具有单一高级醇转化催化剂的侧反应器反应性蒸馏塔的示意图。显示了单一侧反应器,但是,可以使用沿着该反应性蒸馏塔长度的多个侧反应器。图5(a)显示了其中进入侧反应器94的进料流93自底向上并且为蒸气相的配置。在一个实施方案中,

该 α -氢醇可以在蒸气相中在侧反应器94中在催化剂上反应。来自侧反应器94的出口是料流95,其在塔40中在进料流93的位置上方的任意位置处送回到蒸馏塔40中。图5(b)显示了其中进入侧反应器97的进料流96自顶向下并且为液相的配置。在一个实施方案中, α -氢醇可以在液相中在侧反应器97中在催化剂上反应。来自侧反应器97的出口是料流98,其在塔40中在进料流96的位置下方的任意位置处送回到该蒸馏塔40中。侧反应器94和97各自含有一种或多种用于将 α -氢醇转化为一种或多种高级醇的高级醇转化催化剂。合适的高级醇转化催化剂的实例在本文中更详细地描述。在一些实施方案中,侧反应器的仅一个或多个可以包含催化剂,并且可能不存在位于该反应性蒸馏塔40中的催化剂。

[0092] 采用使用液体进料的侧反应器能够令反应在液相中进行。虽然不希望被理论束缚,据信, α -氢醇(例如乙醇)脱水以制备高级醇(例如丁醇)可以在液相中在本文中所述的高级醇转化催化剂上进行。采用液相反应可以使得反应性蒸馏有效地用于将 α -氢醇转化为一种或多种高级醇与水。

[0093] 虽然在图5(a)和5(b)中显示为自底向上气相设计和自顶向下液相设计,侧反应器94、97也可以使用从塔40中抽取的液相自底向上地运行,和使用从该塔中抽取的气相自顶向下地运行,所述抽取用适当的设备如泵、压缩机、阀、管道等等进行。在一个实施方案中,侧反应器94、97可以以单一反应容器的形式来实现,或以串联和/或并联排列的多个反应容器的形式来实现。在一个实施方案中,多个侧反应器可以按需沿该塔的长度如图5(a)和5(b)中所示来实现。此外,当塔40与侧反应器94均包含催化剂时,在塔40和侧反应器94二者中的高级醇转化催化剂可以将 α -氢醇转化为一种或多种高级醇,尽管在塔40与侧反应器94、97各自中的特定高级醇转化催化剂(例如催化剂组成、催化剂形式、催化剂组分负载量或其任意组合)可以相同或不同。适于将 α -氢醇转化为高级醇的高级醇转化催化剂可以根据预期运行条件来选择,其可以在塔40与侧反应器94、97之间不同。在一些实施方案中,可以通过采用在塔40和侧反应器94、97中的催化剂选择来调整产物选择。例如,塔40中的高级醇转化催化剂可以配置为制备一种或多种丁醇的异构体,侧反应器94、97中的高级醇转化催化剂可以配置为制备分子量重于丁醇的醇。通过控制塔内流体的流动,可以调整产物分布来生产更多或更少的丁醇,或相应地,制造更多或更少的更高分子量的醇。

[0094] 在一个实施方案中,图5(a)和5(b)的系统各自可用于通过包含本文中所述的转化催化剂来共同生产高级醇和/或乙酸乙酯。通常,当需要共同生产高级醇和乙酸乙酯时,上文中对图5中由包含一种或多种 α -氢醇的进料制造一种或多种高级醇所描述的方法将是相同或类似的。结果,为了简洁起见,参照图5将不描述类似要素。通常,该生产系统可以与用于由 α -氢醇进料生产高级醇的系统相同,除了该催化剂可用于由 α -氢醇进料共同生产一种或多种高级醇和乙酸乙酯。在一个实施方案中,侧反应器94和97可以含有用于将进料中的 α -氢醇转化为一种或多种高级醇和/或乙酸乙酯的转化催化剂。合适的转化催化剂的实例在本文中更详细地描述。在一些实施方案中,侧反应器94、97可以包含多种催化剂以制造一种或多种高级醇和乙酸乙酯。例如,侧反应器94、97可以包含高级醇转化催化剂和乙酸乙酯转化催化剂。在一些实施方案中,塔40或侧反应器94、97中的催化剂可以相同或不同。在一些实施方案中,侧反应器的仅一个或多个可以包含催化剂,并且不存在位于反应性蒸馏塔中的催化剂。适用于将乙醇转化为丁醇和乙酸乙酯的转化催化剂可以根据预期运行条件来选择,其可以在塔40与侧反应器94、97之间不同。

[0095] 在图6中示意性显示了具有两种进料并使用两个催化剂区的侧反应器反应性蒸馏的示意图。在该实施方案中， α -氢醇的上部进料80可以进料至上催化剂区，氢的下部进料82可以进料至下催化剂区。对反应性蒸馏塔70中的各催化剂区显示单一侧反应器，但是对各催化剂区可以使用沿反应性蒸馏塔70长度的多个侧反应器。图6 (a) 显示了其中进入侧反应器100的顶部区域进料流99自底向上并且为蒸气相的配置。进入另一侧反应器103的底部区域进料流102也自底向上并且为蒸气相。来自侧反应器100的出口是料流101，其在该塔中在进料流99的位置上方的任意位置处送回到该蒸馏塔中。来自侧反应器103的出口是料流104，其在该塔中在进料流102的位置上方的任意位置处送回到该蒸馏塔中。

[0096] 图6 (b) 显示了其中进入侧反应器106的顶部区域进料流105自顶向下并且为液相的配置。进入另一侧反应器109的底部区域进料流108也自顶向下并且为液相。来自侧反应器106的出口是料流107，其在该塔中在进料流105的位置下方的任意位置处送回到该蒸馏塔中。来自侧反应器109的出口是料流110，其在该塔中在进料流108的位置下方的任意位置处送回到该蒸馏塔中。适用于侧反应器100和106的催化剂的实例可以包括本文中更详细描述的任何高级醇转化催化剂。用于侧反应器103和109的氢化催化剂的实例包括本文中更详细描述的任何氢化催化剂。在一些实施方案中，侧反应器的仅一个或多个可以包含催化剂，并且不存在位于反应性蒸馏塔中的催化剂。

[0097] 虽然在图6 (a) 和6 (b) 中显示为自底向上气相设计和自顶向下液相设计，侧反应器100、103、106、109也可以使用从塔70中抽取的液相自底向上地运行和使用从塔70中抽取的气相自顶向下地运行，所述抽取用适当的设备如泵、压缩机、阀、管道等等进行。在一个实施方案中，侧反应器100、103、106、109可以以单一反应容器的形式来实现，或以串联和/或并联排列的多个反应容器的形式来实现。在一个实施方案中，多个侧反应器可以按需沿塔的长度如图6 (a) 和6 (b) 中所示来实现。此外，在塔70和侧反应器100、106中的各高级醇转化催化剂可以将包含 α -氢醇的进料转化为一种或多种高级醇，尽管在塔40与侧反应器100、106各自中的特定高级醇转化催化剂（例如催化剂组成、催化剂形式、催化剂组分负载量或其任意组合）可以相同或不同。适于将该 α -氢醇转化为高级醇的高级醇转化催化剂可以根据预期运行条件来选择，其可以在塔40与侧反应器100、106之间不等。类似地，在塔70和侧反应器103、109中的各催化剂可以包含氢化催化剂，尽管在塔70与侧反应器103、109各自中的特定催化剂（例如催化剂组成、催化剂形式、催化剂组分负载量或其任意组合）可以相同或不同。合适的氢化催化剂可以根据预期运行条件来选择，其可以在塔70与侧反应器100、106之间不等。

[0098] 在一个实施方案中，图6 (a) 和6 (b) 的系统各自可用于通过包含本文中所述的转化催化剂来共同生产一种或多种高级醇和/或乙酸乙酯。在图6中示意性显示了具有两种进料并使用两个不同的催化剂区的侧反应器反应性蒸馏的示意图。通常，当需要共同生产高级醇和乙酸乙酯时，上文中对图6中由包含一种或多种 α -氢醇的进料制造一种或多种高级醇所描述的方法将是相同或类似的。结果，为了简洁起见，参照图6将不描述类似要素。通常，该生产系统可以与用于由 α -氢醇进料生产高级醇的系统相同，除了催化剂可用于由 α -氢醇进料生产一种或多种高级醇和/或乙酸乙酯。适用于侧反应器100和106的催化剂的实例可以包括本文中更详细描述的任何转化催化剂。用于侧反应器103和109的氢化催化剂的实例包括本文中更详细描述的任何氢化催化剂。在一些实施方案中，侧反应器的仅一个或多个

可以包含催化剂,并且不存在位于反应性蒸馏塔中的催化剂。

[0099] 在图5(a)、5(b)、6(a)和6(b)的反应性蒸馏系统中,可以通过控制反应性蒸馏塔40、70和侧反应器94、97、100、103、106、109之间的流速来调节产物流58、92的组成。在一个实施方案中,用于生产高级醇和/或乙酸乙酯的系统包括装有一种或多种高级醇转化催化剂的反应性蒸馏塔40、70和装有一种或多种转化催化剂的一个或多个侧反应器94、97、100、106。在连续运行过程中,塔40、70和一个或多个侧反应器94、97、100、106之间的流速93/95、96/98、99/101、105/107可以调节以实现产物流58、92的所需组成。塔40、70和一个或多个侧反应器94、97、100、106之间的流速93/95、96/98、99/101、105/107可以提高以降低一种或多种高级醇相对于乙酸乙酯(例如高级醇对乙酸乙酯的比)的生产,或降低以提高高级醇相对于乙酸乙酯的生产。或者,在塔40、70和一个或多个侧反应器94、97、100、106之间的流动可以切断以制造纯或基本纯的高级醇的产物流58、92。在一个实施方案中,通过控制系统来调节流速93/95、96/98、99/101、105/107。

[0100] 在另一实施方案中,用于生产一种或多种高级醇(例如丁醇)和/或乙酸乙酯的系统包括装有一种或多种转化催化剂的反应性蒸馏塔40、70和装有一种或多种转化催化剂的一个或多个侧反应器94、97、100、106。在连续运行过程中,塔40、70和一个或多个侧反应器94、97、100、106之间的流速93/95、96/98、99/101、105/107可以调节以实现产物流58、92的所需组成。塔40、70和一个或多个侧反应器94、97、100、106之间的流速93/95、96/98、99/101、105/107可以提高以提高高级醇相对于乙酸乙酯的生产,或降低以降低高级醇相对于乙酸乙酯的生产。当塔40、70和一个或多个侧反应器94、97、100、106之间的流速93/95、96/98、99/101、105/107被切断时,相对于一种或多种高级醇的生产,乙酸乙酯的生产最大化。在一个实施方案中,通过控制系统来调节流速93/95、96/98、99/101、105/107。

[0101] 在一个实施方案中,用于生产一种或多种高级醇的系统可以包括装有适于使用纯或基本纯的 α -氢醇进料的高级醇转化催化剂的反应性蒸馏塔40、70和装有适于使用一种或多种 α -氢醇与水的进料的高级醇转化催化剂的一个或多个侧反应器94、97、100、106。或者,反应性蒸馏塔40、70可以装有适于使用 α -氢醇与水的进料的高级醇转化催化剂,一个或多个侧反应器94、97、100、106可以装有适于使用纯或基本纯的 α -氢醇的高级醇转化催化剂。如果该进料是纯或基本纯的 α -氢醇,塔40、70和侧反应器94、97、100、106之间的流速93/95、96/98、99/101、105/107可以通过提高穿过具有适于使用纯或基本纯的 α -氢醇的催化剂的反应器的流动,降低穿过具有适于使用 α -氢醇和水的催化剂的反应器的流动或其组合来调节以便最大化高级醇的生产。如果该进料包含 α -氢醇和水,塔40、70和侧反应器94、97、100、106之间的流速93/95、96/98、99/101、105/107可以通过提高穿过具有适于使用 α -氢醇和水的催化剂的塔或反应器的流动,降低穿过具有适于使用纯或基本纯的 α -氢醇的催化剂的塔或反应器的流动或其组合来调节以便最大化高级醇的生产。在一个实施方案中,可以通过控制系统来调节流速93/95、96/98、99/101、105/107。在一个实施方案中,可以提高或降低流速102/104、108/110以便从产物流58、92中减少或消除一种或多种不合意的副产物。在一个实施方案中,通过控制系统来调节流速102/104、108/110。

[0102] 作为一般建议,侧反应器的数量和该塔与各侧反应器独立地装有的催化剂类型可以选择以便在反应性蒸馏塔的运行过程中适应所需的各种原料、所需范围的产物组成或其组合。在连续运行过程中,侧反应器与塔之间的流速可以调节(例如选择性调整)以响应原

料的变化、实现所需产品组成、或其组合。调节侧反应器与塔之间的流速的能力能够在市场发生价格波动和可得性倾向于使用具有不同组成的原料(例如更低品质、更高水含量、不同的 α -氢醇混合等等)时允许改变该原料。调节侧反应器与塔之间的流速的能力能够保持进料品质,而不考虑在连续运行过程中原料组成方面的波动。调节和/或控制侧反应器与塔之间流速的能力还可以减少或消除不合意的副产物,以便有利地提高所需产物的纯度。

[0103] 如图7(a)中示意性描述的那样,高级醇生产过程可以包含用于分离产物流并能够将至少一部分任何未反应的乙醇再循环到过程入口的产品分离段212。该产品分离段可以配置为提供至少一个产物流,该产物流包含单一反应产物如高级醇(例如丙醇、丁醇、己醇等等)、乙酸乙酯、乙酸丁酯或具有按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%的纯度的另一反应产物。在一个实施方案中,分离系列装置(separation train)可用于制造多个流,所述流各自主要包含单一反应产物如高级醇(例如丙醇、丁醇、己醇等等)、乙酸乙酯、乙酸丁酯或具有按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%的纯度的另一反应产物。可以制得至少一个额外的料流,其包含来自该反应性蒸馏塔的产物流的剩余组分。在一个实施方案中,在分离段中制得多个料流,包括主要包含丁醇的料流、主要包含丙醇的料流、主要包含己醇的料流、主要包含乙酸乙酯的料流、包含水的料流、包含乙醇的料流、包含一种或多种沸点高于己醇的沸点的反应产物的重质物料流,或其任意组合。在一个实施方案中,如果存在的话,可以将包含乙醇的料流再循环到反应性蒸馏塔。在一个实施方案中,可以将包含水的料流的至少一部分再循环到反应性蒸馏塔以提供至少一部分水进料。

[0104] 如图7(a)中示意性描述的那样,用于制造一种或多种高级醇的系统200可以包括包含 α -氢醇的进料流202,所述进料流202可以任选与包含 α -氢醇的再循环料流220结合以形成送入反应性蒸馏系统206的入口料流204。系统200可用于其中在反应性蒸馏系统206中存在 α -氢醇的不完全转化的实施方案。虽然显示为在引入到反应性蒸馏系统206之前混合,进料流202和再循环料流220可以独立地进料到反应性蒸馏系统206中。在一个实施方案中,反应性蒸馏系统206可以包含本文中对图1-6所述的任一反应性蒸馏系统。反应性蒸馏系统206可以制造塔顶产物流208和塔底产物流210。塔顶产物流208可以包含水、氢、未反应的 α -氢醇或其组合,并可以通常对应于图1-6中所示的料流11、47和/或81的任一种。类似地,塔底产物流210可以包含高级醇(例如丁醇、1-己醇、1-辛醇、2-乙基-1-丁醇、2-乙基-1-己醇、丁二醇等等)、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸乙酯、2-戊酮、丙醇、额外的反应产物、可能的水和/或其任意组合。在一个实施方案中,塔底产物流210可以对应于图1-6中所示的料流22、36、58和/或92的任一个。

[0105] 任选的塔顶分离段250可以接收来自反应性蒸馏系统206的塔顶产物流208。塔顶分离段250可以配置为将塔顶产物流208中的水与任何 α -氢醇(例如乙醇)分离, α -氢醇可能以水-醇共沸物如水-乙醇共沸物的形式存在,由此允许将 α -氢醇进料再循环到该系统,同时去除水以驱动反应性蒸馏系统206中的反应。塔顶分离段250可以包含任意数量或类型的分离单元,其可以采用变压和/或变温蒸馏、变压和/或变温吸附、膜基分离、分子筛分离、任何其它合适的分离技术或其任意组合,其均可用于从塔顶产物流208中除去所需量的水。塔顶分离段250可以制造包含一种或多种 α -氢醇的再循环料流254和包含水的出口料流252。

再循环料流254可以包含用作反应性蒸馏系统206的进料的 α -氢醇。在一些实施方案中,可以不将该 α -氢醇料流254再循环到反应性蒸馏系统,而是可以作为单独的产物流离开系统200。虽然显示为在引入到反应性蒸馏系统206之前混合,进料流202和再循环料流254(以及再循环料流220)可以独立地进料到反应性蒸馏系统206中。

[0106] 产品分离段212可以接收来自反应性蒸馏系统206的塔底产物流210,并且在一些实施方案中,可以接收塔顶产物流208。产品分离段212可以包含任意数量或类型的分离单元,其可以采用变压和/或变温蒸馏、变压和/或变温吸附、膜分离、低温蒸馏、任何其它合适的分离技术或其任意组合,其均可用于生成所需的产物分布。产品分离段212通常可以制造一种或多种产物流,如产物流216。高级醇产物流216可以包含具有按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%的纯度的高级醇。除了高级醇产物流216之外,可以通过该产品分离段212制造一种或多种额外的料流。在一个实施方案中,可以制造轻质产物流214。该轻质产物流214可以包含水、来自进料的任何 α -氢醇、乙酸乙酯、其它轻质组分,或其任意组合。在一个实施方案中,重质产物流218可以包含一种或多种反应产物(例如一种或多种醛类、酮类、重质醇类、其任意组合等等)。在一个实施方案中,可以制造再循环料流220。该再循环料流可以包含用作反应性蒸馏系统206的进料的一种或多种 α -氢醇。在一些实施方案中,可以不将该 α -氢醇料流再循环到该反应性蒸馏系统,而是可以作为单独的产物流离开系统200。潜在产物流214、216、218和/或220各自可以作为单独的产物流离开系统和/或离开系统200用作额外下游过程的燃料和/或进料。虽然显示为分离的料流214、216、218和/或220,这些料流的一个或多个可以以混合产物流形式离开系统200。

[0107] 如图7(b)中示意性描述的那样,高级醇与乙酸乙酯制造方法可以包含用于分离产物流并能够将进料中任何未反应的 α -氢醇的至少一部分再循环到过程入口的产品分离段。该产品分离段可以配置为提供至少一个包含高级醇的产物流和至少一个包含乙酸乙酯的产物流。包含高级醇的产物流可以具有按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%的纯度。包含乙酸乙酯的产物流可以具有按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%的乙酸乙酯的纯度。可以制得至少一个额外的料流,其包含来自反应性蒸馏塔的产物流的剩余组分。在一个实施方案中,在分离段中制得多个料流,包括主要包含各种高级醇的一个或多个料流、主要包含乙酸乙酯的料流、包含水的料流、包含氢的料流、包含一种或多种 α -氢醇的料流、包含一种或多种沸点高于经分离的高级醇和/或乙酸乙酯的沸点的反应产物的重质物料流,或其任意组合。在一个实施方案中,可以将包含 α -氢醇的料流再循环到该反应性蒸馏塔。在一个实施方案中,可以将包含水的料流的至少一部分再循环到该反应性蒸馏塔以提供至少一部分水进料。在一个实施方案中,可以将包含氢的料流的至少一部分再循环到该反应性蒸馏塔以提供至少一部分氢进料。

[0108] 如图7(b)中示意性描述的那样,用于制造高级醇和乙酸乙酯的系统201可以包括包含一种或多种 α -氢醇的进料流202,所述进料流202可以与包含至少一种 α -氢醇的再循环料流220结合以形成送入反应性蒸馏系统206的入口料流204。系统201可用于其中在反应性蒸馏系统206中存在 α -氢醇的不完全转化的实施方案。虽然显示为在引入到反应性蒸馏系统206之前混合,该进料流202和再循环料流220可以独立地进料到反应性蒸馏系统206中。

在一个实施方案中,反应性蒸馏系统206可以包含本文中对图1-6所述的任一反应性蒸馏系统。反应性蒸馏系统可以制造塔顶产物流208和209以及塔底产物流210。塔顶产物流208可以包含水、氢和任何未反应的 α -氢醇的至少一部分,并通常可以对应于图1-6中所示的料流11、47和/或81的任一种。塔顶产物流209可以包含氢并通常可以对应于图1-6中所示的料流19、59和/或88的任一种。塔底产物流210可以包含高级醇、乙酸乙酯、额外的反应产物或其任意组合,并且塔底产物流210通常可以对应于图1-6中所示的料流22、36、58和/或92的任一个。

[0109] 任选的塔顶分离段250可以接收来自该反应性蒸馏系统206的塔顶产物流208。塔顶分离段250可以配置为将塔顶产物流208中的水与任何 α -氢醇分离, α -氢醇可能以水-醇共沸物的形式存在,由此允许将任何 α -氢醇进料再循环到该系统,同时去除水以驱动反应性蒸馏系统206中的反应。塔顶分离段250可以包含任意数量或类型的分离单元,其可以采用变压和/或变温蒸馏、变压和/或变温吸附、膜基分离、分子筛分离、任何其它合适的分离技术或其任意组合,其均可用于从塔顶产物流208中除去所需量的水。塔顶分离段250可以制造包含任何 α -氢醇的再循环料流254和包含水的出口料流252。再循环料流254可以包含用作反应性蒸馏系统206的进料的 α -氢醇。在一些实施方案中,可以不将该 α -氢醇料流254再循环到反应性蒸馏系统,而是可以作为单独的产物流离开系统200。虽然显示为在引入到反应性蒸馏系统206之前混合,进料流202和再循环料流254(以及再循环料流220)可以独立地进料到反应性蒸馏系统206中。

[0110] 产品分离段212可以接收来自反应性蒸馏系统206的塔底产物流210,并且在一些实施方案中,可以接收塔顶产物流208。产品分离段212可以包含任意数量或类型的分离单元,其可以采用变压和/或变温蒸馏、变压和/或变温吸附、膜基分离、低温蒸馏、任何其它合适的分离技术或其任意组合,其均可用于生成所需的产物分布。产品分离段212通常可以制造一种或多种高级醇产物流216、乙酸乙酯产物流217或其组合。一种或多种高级醇产物流216可以各自包含具有按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%的纯度的单种高级醇。乙酸乙酯产物流216可以包含具有按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%的乙酸乙酯的纯度的乙酸乙酯。除了一种或多种高级醇产物流216和乙酸乙酯产物流217之外,可以通过该产品分离段212制造一种或多种额外的料流。在一个实施方案中,可以制造轻质产物流214。轻质产物流214可以包含水、氢、 α -氢醇、其它轻质组分,或其任意组合。在一个实施方案中,重质产物流218可以包含一种或多种反应产物(例如一种或多种醛类、酮类、其他醇类、其任意组合等等)。在一个实施方案中,可以制造再循环料流220。该再循环料流可以包含用作反应性蒸馏系统206的进料的 α -氢醇。在一些实施方案中,可以不将 α -氢醇料流再循环到反应性蒸馏系统,而是可以作为单独的产物流离开系统200。潜在产物流214、216、217、218和/或220各自可以作为单独的产物流离开该系统和/或离开该系统200用作其它下游过程的燃料和/或进料。虽然显示为分离的料流214、216、217、218和/或220,这些料流的一个或多个可以以混合产物流形式离开系统200。

[0111] 生产或不生产乙酸乙酯的高级醇生产方法可以制造多种产品。例如,该方法可以制造一种或多种高级醇如丁醇、丙醇、1-己醇、1-辛醇、2-乙基-1-丁醇、2-乙基-1-己醇、丁二醇和更重质的醇类。该方法还可以制造各种额外的产物如乙酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸乙

酯、2-戊酮、丙醇和/或水。还可以制造各种副产物,这会导致可能难以分离的组分的复杂混合物。该复杂混合物可能表现出多种二元共沸物、三元共沸物和可能的含有四种或更多组分的共沸物。一些共沸物可能是均相的,而其它可能是非均相的。这些共沸物可能在组成空间中造成蒸馏边界,其与共沸物一起充当蒸馏的屏障并限制单独使用蒸馏实现所需产物的高回收率和/或纯度的能力。当水以足够量存在时,该体系还可能包含多个液相区域,具有跨越某些此类边界的气-液-液和/或液-液平衡结线。在一些实施方案中,产物分离系统可以利用该体系的这种特性并包括包含蒸馏塔与滌析器的分离序列。该系统能够制造一种或多种高纯度产物流,如一种或多种高纯度高级醇料流、乙酸乙酯料流和可能的一种或多种其它有价值的副产物流。

[0112] 在一个实施方案中,分离方法可以设计为从高级醇如丁醇与水的混合物中分离丁酸乙酯,一种有价值的反应副产物。图8中显示了该混合物的残余曲线图,并且表明此类体系表现出三种最低共沸点二元共沸物,其中两种(水-丁醇和水-丁酸乙酯)是非均相的,而第三种二元共沸物(丁醇-丁酸乙酯)是均相的。该体系还表现出三元最低共沸点非均相共沸物。这些共沸物造成了三个蒸馏边界,这将组成空间分成三个不同的区域。该体系还表现出非均相区域,并且某些液-液平衡结线穿过该蒸馏边界的一个或多个。在该实施方案中,送入该分离系统的进料可能主要包含丁醇,该进料因此落在如图8中所示的上部蒸馏区域中。虽然可以采用蒸馏从该混合物中回收高纯度丁醇,蒸馏边界的存在限制了丁醇的总回收率,以及回收高纯度丁酸乙酯的能力。

[0113] 各种分离方案随即可用于分离复杂混合物,如来自本文中所述的反应性蒸馏法的产物流。用于回收高纯度丁醇、高纯度丁酸乙酯和仅含少量有机组分的水的分离序列的实施方案示意性显示在图9中。包含丁醇、丁酸乙酯和水的入口料流301可以与再循环料流303混合以形成混合料流302。在该实施方案中,就气-液行为而言,丁酸乙酯是其它酯类(例如乙酯、丁酯等等)的代表性物类,额外的酯类(例如乙酸丁酯、乙酸乙酯等)也可以存在于该体系中并可以预期具有类似的行为。入口料流301中存在水可能有助于将丁醇与丁酸乙酯分离,并且如果不存在足量的水的话可以将水加入到入口中。混合的入口料流302可以进料到第一蒸馏塔304中。该蒸馏塔304可以包含本文中描述的任意类型的蒸馏塔。该蒸馏塔304可以在大约0.1atm至大约80atm、或大约0.5atm至大约40atm的压力下运行。该蒸馏塔304可以制造塔顶流308和塔底流306。该塔底流306可以包含高纯度丁醇。例如,在该塔底流中回收的丁醇可以具有按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%的丁醇的纯度。虽然描述为丁醇,如果存在的话,在该塔底流306中还可以回收其它高级醇。

[0114] 来自第一蒸馏塔304的塔顶流308可以穿过热交换器310以至少部分冷凝该塔顶流308并将冷凝的料流312送至滌析器314。热交换器310可以包含本文中描述的任何热交换器类型。该滌析器314通常包含能够提供液液分离的任何装置。滌析器可以使用如堰、降液管、沉降室、内部热交换器等等的装置来进行液-液分离。在一些实施方案中,滌析器还可以提供出口蒸气流或者该蒸气,如果存在的话,可以与液体料流之一一起离开。在该实施方案中,该滌析器314可以提供主要包含水的液相与包含丁酸乙酯的有机相的分离。一部分该有机相和可能的一部分该水相可以以回流料流311的形式从滌析器314回流至该塔。该水相(其可以包含水和相对少量的溶解的有机物)的剩余部分可以回收并从系统中以水流316形

式排出。未回流至蒸馏塔304的有机相的一部分可以送至第二蒸馏塔320。该第二蒸馏塔320可以包含本文中描述的任意类型的蒸馏塔,并且第二蒸馏塔320可以在大约0.1atm至大约80atm、或大约0.5atm至大约40atm的压力下运行。该第二蒸馏塔320可以制造塔顶流322和塔底流324。该塔底流324的一部分可以穿过换热器以提供送入该塔的蒸气进料,并且剩余部分可以包含高纯度丁酸乙酯。例如,在该塔底流324中回收的丁酸乙酯可以具有按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%的丁酸乙酯的纯度。该塔顶流322可以包含水和丁醇。该塔顶流322的一部分可以冷凝并回流至第二蒸馏塔320,并且剩余部分可以以再循环料流303形式再循环,以便加入入口料流301和/或送入第一蒸馏塔304。对于该分离序列,所得材料平衡线显示在图8中。

[0115] 在图10中显示了分离复杂混合物的组分的分离方案350的另一实施方案。在该实施方案中,该分离序列可用于回收一种或多种高纯度高级醇料流、乙酸乙酯料流和任选的一种或多种其它有价值副产物流。在该实施方案中,入口料流352可以首先送入滗析器354。在一个实施方案中,该入口料流352可以是来自本文中所述的任何反应性蒸馏法的产物流。该入口料流352可以包含多种组分,包括在本文中描述的反应性蒸馏法中制得的任何产物。在一个实施方案中,进入该分离序列350的入口料流352包含一种或多种高级醇(例如丙醇、丁醇、1-己醇、1-辛醇、2-乙基-1-丁醇、2-乙基-1-己醇、丁二醇、辛醇、癸醇、十二烷醇和更重质的醇类等等)、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸乙酯、2-戊酮和可能的水。该入口料流352可以通过任选的入口滗析器354以除去构成单独的液相的任何过量的水。包含水和相对少量的溶解的有机物的所得水流356可以送出该滗析器354并从该过程中排出。当使用滗析器354时,该滗析器354可以在入口料流352混合物的始沸点附近运行以最小化水相中溶解的有机物如丙醇和/或丁醇的量。

[0116] 该有机相可以以液体料流358形式离开该滗析器354。该液体料流358可以与再循环料流360混合,该混合料流可以进料至第一蒸馏塔362。该第一蒸馏塔362可以包含本文中描述的任意类型的蒸馏塔,并且该第一蒸馏塔362可以在大约0.1atm至大约80atm、或大约0.5atm至大约40atm的压力下运行。该第一蒸馏塔362可以制造塔顶流364和塔底流366。该塔底流366的一部分可以穿过换热器以提供送入塔362的蒸气进料,并且剩余部分可以包含一种或多种高级醇如丁醇、1-己醇和/或其它高级醇。

[0117] 来自第一蒸馏塔362的塔底流366可以使用一个或多个蒸馏塔进一步分离以回收一种或多种高纯度产物流。在一个实施方案中,该产物流可以包括主要包含单一高级醇的产物流。例如,进一步的分离可以制造主要包含丁醇和/或可能的1-己醇的产物流,并且剩余的重质醇类可以个别地或以混合料流形式制造。在图10中显示的实施方案中,该塔底流366可以送至第二蒸馏塔370。该第二蒸馏塔370可以包含本文中描述的任意类型的蒸馏塔,并且该第二蒸馏塔370可以在大约0.1atm至大约80atm、或大约0.5atm至大约40atm的压力下运行。该第二蒸馏塔370可以制造多个产物流。在一个实施方案中,该第二蒸馏塔370可以制造丁醇产物流372作为该塔顶产物,主要包含己醇的中间侧流376,以及包含一种或多种沸点高于己醇(例如1-己醇)的高级醇的塔底流。在一个实施方案中,在该丁醇产物流372中回收的丁醇可以具有按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%的丁醇的纯度。在一些实施方案中,一个或多个附加蒸馏塔可以与第一蒸馏塔362组合,和/或用于进一步提纯来自第二蒸馏塔370的产物流。例

如,进一步的蒸馏塔可用于进一步分离来自第二蒸馏塔370的塔底产物流374的各个组分。在任何这些塔中,可以以一个或多个侧流的形式回收所需产物。在一些实施方案中,侧精馏塔或侧汽提塔也可与第一蒸馏塔362和/或第二蒸馏塔370一起使用以改善侧流产物的纯度。

[0118] 来自第一蒸馏塔362的塔顶流364可以穿过热交换器366以至少部分冷凝该塔顶流364。该热交换器368可以包含本文中描述的任何热交换器类型。至少部分冷凝的料流367可以送至滙析器368。在一些实施方案中,该滙析器368可以包含在相同或不同温度下运行的一系列滙析器。该滙析器368可以生成含水料流和有机物料流。该有机物料流的一部分以及可能的含水料流的一部分可以回流到该第一蒸馏塔362中。例如,料流369可以包含一部分有机物料流和任选的一部分含水料流。含水料流369的剩余部分(其可以包含具有相对少量的溶解有机物的水)可以回收并从该系统中排放。如上所述,水的存在对促进入口料流352中两种或更多种有机组分的分离可能是重要的。因此,含水料流369的一部分还可以再循环至第一蒸馏塔362和/或分离系统350的入口料流352,和/或混合料流358。附加的水可以添加到该第一蒸馏塔362和/或该入口料流352或混合料流358以促进分离。来自滙析器368的有机产物流378可以包含一种或多种高级醇和附加的副产物。在一个实施方案中,该有机产物流378可以包含一种或多种高级醇如丙醇和/或丁醇,以及一种或多种附加有机组分如乙酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸乙酯和/或2-戊酮。该有机产物流378还可以包含水。

[0119] 可以使用多种替代分离序列以回收任何乙酸乙酯、任何残留的丁醇以及该有机产物流378中可能的某些有价值的副产物如乙酸丁酯。在图10中显示的实施方案中,该有机产物流378可以送至包含滙析器的蒸馏序列中。该有机产物流378可以首先送至第三蒸馏塔380。该第三蒸馏塔380可以包含本文中描述的任意类型的蒸馏塔,并且该第三蒸馏塔380可以在大约0.1atm至大约80atm、或大约0.5atm至大约40atm的压力下运行。该第三蒸馏塔380可以制造塔顶流382和塔底流384。

[0120] 来自第三蒸馏塔380的塔顶流382可以在热交换器386中冷凝以至少部分冷凝该塔顶流382。该热交换器386可以包含本文中描述的任何热交换器类型。至少部分冷凝的料流可以送至滙析器388,或可能的在相同或不同温度下运行的一系列滙析器。该滙析器388可以制造至少有机相料流和含水相料流。该有机相料流的至少一部分以及可能的一部分水相可以回流到第三蒸馏塔380中。该含水相料流390的剩余部分(其可以包含水和相对少量的溶解的有机物)可以回收并从该系统中排出。该有机相料流392的剩余部分,其除了少量水之外可以包含有机物(包括但不限于乙酸乙酯),可以进一步分离以回收高纯度乙酸乙酯。在一些实施方案中,该有机相料流392可以再循环至一个或多个反应器中作为反应物。

[0121] 有机相料流392的分离可以如图10中所示使用单一蒸馏塔(例如第四蒸馏塔4)来实现。该第四蒸馏塔394可以包含本文中描述的任意类型的蒸馏塔,并且该第四蒸馏塔394可以在大约0.1atm至大约80atm、或大约0.5atm至大约40atm的压力下运行。该第四蒸馏塔394可以制造塔顶流398和塔底流396。该塔底流396可以包含高纯度乙酸乙酯。在一个实施方案中,在该塔底流中回收的乙酸乙酯可以具有按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%的乙酸乙酯的纯度。该塔顶流398可以送至热交换器386,在那里该塔顶流398的至少一部分可以冷凝并送至滙析器388和/或第三蒸馏塔380的至少一个。

[0122] 来自该第三蒸馏塔380的塔底流384可以送至第五蒸馏塔400。该塔底流384可以通常包含有机物的混合物,其可以包括但不限于乙酸丁酯、丁酸乙酯、丙醇、2-戊酮、丁醇、乙酸丁酯和/或丁酸乙酯。该第五蒸馏塔400可以包含本文中描述的任意类型的蒸馏塔,并且该第五蒸馏塔400可以在大约0.1atm至大约80atm、或大约0.5atm至大约40atm的压力下运行。该第五蒸馏塔400可以制造多个料流,包括塔顶流404、塔底流406和/或一个或多个侧产物流402。该塔底流406可以包含乙酸丁酯和/或丁酸乙酯。该塔顶流可以包含丙醇和/或2-戊酮。该侧产物流402可以主要包含丁醇、乙酸丁酯和/或丁酸乙酯。该侧产物流402可以再循环至该第一蒸馏塔362、该进料352、该混合料流358和/或该滗析器368。在一些实施方案中,该第四蒸馏塔394与该第五蒸馏塔400可以组合成在大于约3atm的压力下运行的单一塔,并且丁醇可以用任选的用于改善丁醇产物纯度的侧精馏塔作为侧产物回收。

[0123] 分离方法500的另一实施方案描述在图11中。该分离方法500类似于图10中描述的分方法350,除了来自第三蒸馏塔380的塔底产物流384可以送入不同系列的分离单元。该分离方法500的其余组分可以与相对于图10所述那些相同或相近,并且为了简洁起见,参照图11将不再描述类似组分。在该实施方案中,塔底流384可以送至第五蒸馏塔500。该第五蒸馏塔500可以包含本文中描述的任意类型的蒸馏塔,并且该第五蒸馏塔500可以在大约0.1atm至大约80atm、或大约0.5atm至大约40atm的压力下运行。该第五蒸馏塔500可以制造塔顶流502和塔底流504。该塔顶流502可以包含丙醇和/或2-戊酮。

[0124] 来自第五蒸馏塔500的塔底流504可以包含丁醇、丁酸乙酯和/或乙酸丁酯,并且该塔底流504可以送至第六蒸馏塔506,其可以在大于大约3atm的压力下运行。该第六蒸馏塔506可以包含本文中描述的任意类型的蒸馏塔,并且该第六蒸馏塔506可以在大约3atm至大约80atm的压力下运行。通常,丁醇-乙酸丁酯共沸物可以限制在丁醇和乙酸丁酯的混合物中使用蒸馏回收的任何丁醇的纯度。但是,该共沸物是压力敏感的,并且在大于约3atm的压力下并不存在。在大于约3atm的压力下运行该第六蒸馏塔可以使得该塔顶流包含高纯度丁醇。在一个实施方案中,在该塔顶流508中回收的丁醇可以具有按重量计大于约90%、大于约95%、大于约96%、大于约97%、大于约98%、大于约99%或大于约99.5%的丁醇的纯度。该塔底流510可以包含乙酸丁酯和/或丁酸乙酯。在一些实施方案中,该第四蒸馏塔394和该第五蒸馏塔500可以组合成在大于约3atm的压力下运行的单一塔,并且丁醇可以用任选的用于改善丁醇产物纯度的侧精馏塔作为侧产物回收。

[0125] 分离方法600的另一实施方案描述在图12中,以便从来自滗析器368的有机相料流中回收高级醇如丁醇。该分离方法600类似于图10中描述的分方法350,除了来自滗析器388的有机相料流再循环到第三蒸馏塔380,并且来自该第三蒸馏塔380的塔底流600可以送至不同系列的分离单元。该分离方法600的其余组分可以与相对于图10所述那些相同或相近,并且为了简洁起见,参照图12将不再描述类似组分。

[0126] 在该实施方案中,来自第三蒸馏塔380的塔顶流可以在热交换器386中至少部分冷凝并送至滗析器388。该有机相以及任选一部分含水相可以回流到第三蒸馏塔380中。该含水相的其余部分可以送出该滗析器388并以含水相料流390的形式从该过程中排出。该含水相料流390可以主要包含水和少量溶解的有机物。

[0127] 在该实施方案中,来自第三蒸馏塔380的塔底流600可以送至第四蒸馏塔602,其中该塔底流600包含基本不含水的有机物。该第四蒸馏塔602可以包含本文中描述的任意类型

的蒸馏塔,并且该第四蒸馏塔602可以在大约0.1atm至大约80atm、或大约0.5atm至大约40atm的压力下运行。该第四蒸馏塔602可以制造塔顶流604和塔底流606。该塔底流606可以包含丁醇、乙酸丁酯和/或丁酸乙酯,而该进料的剩余部分(其可能添加到汽油池中)可以以塔顶流604的形式回收。在一个实施方案中,该塔顶流604可以包含乙酸乙酯、丙醇和/或2-戊酮。

[0128] 来自第四蒸馏塔602的塔底流606可以在第五蒸馏塔608中进一步分离。该第五蒸馏塔608可以包括本文中所述的任意类型的蒸馏塔,并且第五蒸馏塔608可以在大约0.1atm至大约80atm、或大约0.5atm至大约40atm的压力下运行。该第五蒸馏塔608可以制造塔顶流610和塔底流612。该塔底流612可以包含乙酸丁酯和/或丁酸乙酯作为塔底产物。该塔顶流610根据第五蒸馏塔608运行时的压力可以包含高纯度丁醇(例如当压力大于约3atm时)或主要包含丁醇、乙酸丁酯和/或丁酸乙酯的混合物(例如当压力低于大约3atm时)。该塔顶流610可以再循环到该第一蒸馏塔362或入口料流352。在一些实施方案中,该塔的两个或更多个(例如第三蒸馏塔380、第四蒸馏塔602和/或第五蒸馏塔608)可以结合成单一的塔,所需料流以侧流形式回收。此外,侧精馏塔/汽提塔可用于提高侧流产物的纯度。

[0129] 适当的分离方案的选择可以根据入口混合物352的组成、所需产物的组成(例如一种或多种高纯度料流和/或一种或多种混合料流)和/或整个过程的经济性。此外,当高级醇的相对比例和组成改变时可以预期各种修改与变化。例如,当需要个别更高级产物醇料流时,重质醇料流374可以在一个或多个分离步骤中进一步分离。

[0130] 合适的高级醇转化催化剂及其组合能够将进料流中的一种或多种 α -氢醇(例如伯醇或仲醇,如乙醇)的至少一部分转化为更高价值的产物如一种或多种高级醇。如上所述,高级醇指的是具有比构成该形成过程中反应物的醇更高的分子量的醇(例如 C_6 - C_{13} 醇类,或更高级的醇)。该高级醇可以包括正丁醇和丁醇的其它异构体以及显著量的1-己醇、2-乙基丁醇、1-辛醇、2-乙基己醇和其它高级醇异构体(例如己醇、辛醇、癸醇、十二烷醇等等的异构体)。

[0131] 合适的高级醇转化催化剂可以包含能够进行脱水、脱氢和二聚化醇醛缩合反应的任何催化剂,并可以单独或与附加催化材料在该反应器中结合使用。在一个实施方案中,合适的高级醇转化催化剂通常可以包含铜、钡、钕、铈、铂、钯、铈、银、镉、锌、铅、金、铊、镁、锰、铝、铬、镍、铁、钼、钠、铟、锡及其混合物的金属、氧化物、或盐或其任意组合。在许多情况下,该丁醇转化催化剂材料将在载体材料上提供。该高级醇转化催化剂在使用前可以用碳酸盐(例如碳酸钠)处理、用氢还原和/或用其它合适的处理方法处理。

[0132] 通常,用于制造一种或多种高级醇的催化剂可以仅制造高级醇或制造高级醇与乙酸乙酯。适于制造仅含有痕量副产物的高级醇的催化剂包括格尔伯特反应催化剂,包括但不限于羟基磷灰石和固体碱格尔伯特反应催化剂、固体碱多组分氧化物催化剂、具有碱性抗衡离子的沸石、氧化镁或其任意组合。

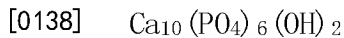
[0133] 该高级醇转化催化剂可以包含负载在氧化铝上的镍或氧化镍,并且该丁醇转化催化剂可以具有大约2%至大约20%的镍重量载量。该高级醇转化催化剂可以包含下式所表示的共沉淀催化剂:

[0134] $M/MgO/Al_2O_3$,

[0135] 其中M代表钡、铈、镍或铜,或其氧化物。

[0136] 该高级醇转化催化剂可以包含铜、铅、锌、铬、钼、钨、锰、铅的氧化物粉末、其盐、以及其任意组合。在一个实施方案中,该高级醇转化催化剂可以包含具有碱金属的沸石。

[0137] 该高级醇转化催化剂可以包含固体碱催化剂和固体酸/碱双官能催化剂。该高级醇转化催化剂可以包含下式所表示的羟基磷灰石



[0139] 其中钙对磷的比(Ca:P)对非化学计量比羟基磷灰石而言为大约1.5至大约1.8。该高级醇转化催化剂可以包含满足下式的磷灰石结构:



[0141] 其中M代表钙、锶、镁、钡、铅、镉、铁、钴、镍或锌,M'代表磷、钒、砷、碳或硫,并且X代表氟、氯、溴或氢氧根。在一个实施方案中,a、b和c是平衡M、M'和X的价态需要的整数。在另一实施方案中,a为10,b为3且c为6。在另一实施方案中, $\text{M}_a(\text{M}'\text{O}_b)_c\text{X}_2$ 是非化学计量比磷灰石,并且a为大约10,b为大约3,c为大约6,并且a对c的比(a:c)为大约1.5至大约1.8。该高级醇转化催化剂可以包含碱式钙和/或镁磷酸盐化合物,包括钙和/或镁磷酸盐、磷酸碳酸盐、焦磷酸盐等等。在一个实施方案中,该高级醇转化催化剂还可以包含氧化镁、氢氧化镁、水合磷酸镁($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、氧化钙、氢氧化钙、氟化钙、硅酸钙(硅灰石)、二水合硫酸钙(石膏)、磷酸锂、磷酸铝、二氧化钛、氟磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$)、磷酸四钙(例如 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$)、水滑石、滑石、高岭土、海泡石,或其任意组合。

[0142] 在某些实施方案中,该高级醇转化催化剂可以包括催化剂载体。该催化剂载体稳定并负载该催化剂。所用催化剂载体的类型取决于所选的催化剂和反应条件。合适的载体可以包括但不限于炭、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、氧化锆、氧化钛、二氧化铈、氧化钒、氮化硼、杂多酸、羟基磷灰石、氧化锌、氧化铬、沸石、碳纳米管、碳富勒烯,以及其任意组合。

[0143] 该高级醇转化催化剂可以以本领域已知的任何常规类型或结构使用。其可以以挤出物、丸、丸粒、颗粒、碎片或各种特殊形状的形式使用。在一个实施方案中,当确定合适形状时可以虑及在该反应性蒸馏系统中使用该高级醇转化催化剂和/或作为蒸馏塔中的传质表面的考虑因素。例如,该高级醇转化催化剂可以具有类似于结构化填料材料的形状或适于插入结构化填料的形状。当该高级醇转化催化剂用于一个或多个侧反应器时,该催化剂可以设置在反应区内,进料可以以液相、气相或混合相并以向上或向下、或向内或向外的流动穿过其中。

[0144] 在一个实施方案中,本文中所述的高级醇转化催化剂能够实现 α -氢醇向一种或多种高级醇如丁醇(例如正丁醇和/或2-丁醇)、己醇、辛醇、癸醇、十二烷醇等等的相对高转化率和/或选择性。如本文中所示, α -氢醇向高级醇(HA)的“转化率”指的是如下式所表示的在转化反应中消耗的 α -氢醇(AHA)的量:

$$[0145] \quad X_{AHA} = 100 \left(\frac{n_{AHA} - n_{AHA,0}}{n_{AHA,0}} \right) \quad (\text{方程式7})$$

[0146] 其中 n_{AHA} 表示反应器流出物(例如包含该高级醇的产物流)中该 α -氢醇的摩尔流速, $n_{AHA,0}$ 表示该 α -氢醇进入反应器入口的摩尔流速。如本文中所示,该转化的“高级醇选择性”指的是如下式所表示的转化为一种或多种高级醇的在该转化反应中消耗的 α -氢醇的量:

$$[0147] \quad S_{HA} = 100 \left(\frac{2n_{HA}}{n_{AHA} - n_{AHA0}} \right) \quad (\text{方程式8})$$

[0148] 其中 n_{HA} 和 n_{AHA} 分别表示反应器流出物(例如包含该丁醇的产物流)中该高级醇与该 α -氢醇的摩尔流速,其余术语与上文对 α -氢醇的转化所述相同。在一个实施方案中,本文中所述的高级醇转化催化剂能够在本文中所述的反应性蒸馏法中实现至少大约10%、至少大约20%、至少大约30%、至少大约40%或至少大约50%的 α -氢醇转化率。在一个实施方案中,本文中所述的高级醇转化催化剂能够在本文中所述的反应性蒸馏法中实现至少大约60%、至少大约70%、至少大约80%、至少大约85%、至少大约90%或至少大约95%的高级醇选择性(S_{HA})。该催化剂可以使用如下文中更详细描述的各种技术制得。

[0149] 合适的转化催化剂及其组合能够将进料流中至少一部分醇(例如该 α -氢醇)转化为两种或更多种更高价值的产物。例如,合适的转化催化剂及其组合能够由该 α -氢醇(例如乙醇)制造一种或多种高级醇和/或乙酸乙酯。合适的转化催化剂可以包含能够进行脱水、脱氢和二聚化醇醛缩合反应,脱氢和二聚反应的任何催化剂,或其组合,并可以单独或与附加催化材料在该反应器中结合使用。在一个实施方案中,合适的转化催化剂通常可以包含铜、钡、钕、铈、铂、钯、铈、银、硅、钙、镉、锌、钴、金、铈、镁、锰、铝、铬、镍、铁、钼、钠、铟、锡及其混合物的金属、氧化物、或盐、或其任意组合。在许多情况下,该转化催化剂材料将在载体材料上提供。该转化催化剂在使用前可以用碳酸盐(例如碳酸钠)处理、用氢还原和/或用其它合适的处理方法处理。

[0150] 合适的转化催化剂的实例包括但不限于CuO/SiO₂、CuO/SiO₂-Al₂O₃、CuO/ZnO、CuO/ZrO₂、CuO/SiO₂-ZrO₂、CuO/Al₂O₃或其任意组合。在一个实施方案中,该CuO/SiO₂、CuO/SiO₂-Al₂O₃、CuO/ZnO、CuO/ZrO₂、CuO/SiO₂-ZrO₂、CuO/Al₂O₃或其任意组合可以经由氧化物催化剂的浸渍法,如通过本文中公开并在下文中更详细描述浸渍技术来制备。

[0151] 合适的转化催化剂的实例还包括但不限于CuO/ZnO/SiO₂、CuO/ZrO₂/SiO₂、CuO/MgO/SiO₂、CuO/CaO/SiO₂、CuO/SrO/SiO₂、CuO/BaO/SiO₂、CuO/ZrO₂/Al₂O₃/SiO₂、CuO/Na₂O/SiO₂、CuO/MgO/Al₂O₃/SiO₂、CuO/CeO₂/MgO/Al₂O₃或其任意组合。在一个实施方案中,该CuO/ZnO/SiO₂、CuO/ZrO₂/SiO₂、CuO/MgO/SiO₂、CuO/CaO/SiO₂、CuO/SrO/SiO₂、CuO/BaO/SiO₂、CuO/ZrO₂/Al₂O₃/SiO₂、CuO/Na₂O/SiO₂或其任意组合可以经由二氧化硅催化剂载体的共浸渍法,如通过本文中公开并在下文中更详细描述共浸渍技术来制备。在另一实施方案中,该CuO/ZnO/SiO₂、CuO/ZrO₂/SiO₂、CuO/MgO/SiO₂、CuO/CaO/SiO₂、CuO/SrO/SiO₂、CuO/BaO/SiO₂、CuO/ZrO₂/Al₂O₃/SiO₂、CuO/Na₂O/SiO₂、CuO/K₂O/SiO₂、CuO/Rb₂O/SiO₂、CuO/Cs₂O/SiO₂或其任意组合可以经由二氧化硅催化剂载体的连续浸渍法,如通过本文中公开并在下文中更详细描述连续浸渍技术来制备。

[0152] 合适的转化催化剂的实例还包括但不限于CuO/ZnO/Al₂O₃、CuO/Cr₂O₃/Al₂O₃和CuO/ZrO₂/Al₂O₃或其任意组合。在一个实施方案中,该CuO/ZnO/Al₂O₃、CuO/Cr₂O₃/Al₂O₃、CuO/ZrO₂/Al₂O₃或其任意组合可以经由氧化铝载体的共浸渍法,如通过本文中公开并在下文中更详细描述共浸渍技术来制备。

[0153] 合适的转化催化剂包括格伯特反应催化剂,包括但不限于能够将进料流中至少一部分 α -氢醇(例如乙醇)转化为两种或更多种更高价值产物,例如制造一种或多种高级醇(经由脱水机理)和/或乙酸乙酯(经由脱氢机理)的羟基磷灰石和固体碱格伯特反应催化

剂、固体碱多组分氧化物催化剂、具有碱性抗衡离子的沸石、氧化镁、或其任意组合。

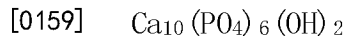
[0154] 该转化催化剂可以包含负载在氧化铝上的镍或氧化镍，并且该转化催化剂可以具有大约2%至大约60%的镍重量载量。该转化催化剂可以包含下式所表示的共沉淀催化剂：



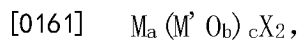
[0156] 其中M代表钇、铈、镍或铜，或其氧化物。

[0157] 该转化催化剂可以包含铜、铅、锌、铬、钼、钨、锰、铅的氧化物粉末、其盐、以及其任意组合。在一个实施方案中，该转化催化剂可以包含具有碱金属的沸石。

[0158] 该转化催化剂可以包含固体碱催化剂和固体酸/碱双官能催化剂。该转化催化剂可以包含下式所表示的羟基磷灰石



[0160] 其中钙对磷的比(Ca:P)对非化学计量比羟基磷灰石为大约1.5至大约1.8。该转化催化剂可以包含满足下式的磷灰石结构：



[0162] 其中M代表钙、锶、镁、钡、铅、镉、铁、钴、镍或锌，M'代表磷、钒、砷、碳或硫，并且X代表氟、氯、溴或氢氧根。在一个实施方案中，a、b和c是平衡M、M'和X的价态需要的整数。在另一实施方案中，a为10，b为3且c为6。在另一实施方案中， $M_a(M'O_b)_cX_2$ 是非化学计量比磷灰石，并且a为大约10，b为大约3，c为大约6，并且a对c的比(a:c)为大约1.5至大约1.8。该转化催化剂可以包含碱式钙和/或镁磷酸盐化合物，包括钙和/或镁磷酸盐、磷酸碳酸盐、焦磷酸盐等等。在一个实施方案中，该转化催化剂还可以包含氧化镁、氢氧化镁、水合磷酸镁($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$)、氧化钙、氢氧化钙、氟化钙、硅酸钙(硅灰石)、二水合硫酸钙(石膏)、磷酸锂、磷酸铝、二氧化钛、氟磷灰石($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$)、磷酸四钙($Ca_4(PO_4)_2O$)、 $Ca_2P_2O_7$ 、水滑石、滑石、高岭土、海泡石，或其任意组合。

[0163] 在某些实施方案中，转化催化剂可以包括催化剂载体。该催化剂载体稳定并负载该催化剂。所用催化剂载体的类型取决于所选的催化剂和反应条件。合适的载体可以包括但不限于炭、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、氧化锆、氧化钛、二氧化铈、氧化钒、氮化物、氮化硼、杂多酸、羟基磷灰石、氧化锌、氧化铬、沸石、碳纳米管、碳富勒烯，以及其任意组合。

[0164] 转化催化剂可以以本领域已知的任何常规类型或结构使用。其可以以挤出物、丸、丸粒、颗粒、碎片或各种特殊形状的形式使用。在一个实施方案中，当确定合适形状时可以考虑在该反应性蒸馏系统中使用该转化催化剂和/或作为蒸馏塔中的传质表面的考虑因素。例如，该转化催化剂可以具有类似于结构化填料材料的形状或适于插入结构化填料的形状。当氢化催化剂用于一个或多个侧反应器时，该催化剂可以设置在反应区内，进料可以以液相、气相或混合相或以向上且向下、或向内或向外的流动穿过其中。

[0165] 该转化催化剂通常可以具有一定范围的金属载量。在一个实施方案中，该转化催化剂可以具有大约0.5%至大约80%、大约10%至大约70%、大约20%至大约65%、大约30%至大约60%或大约40%至大约50%的氧化铜重量载量(即重量百分比)。在一个实施方案中，该转化催化剂可以具有大约20%至大约60%、大约30%至大约50%或大约40%至大约50%的氧化铝重量载量。在一个实施方案中，该转化催化剂可以具有大约20%至大约60%或大约30%至大约50%的二氧化锆重量载量。

[0166] 在一个实施方案中,该转化催化剂可以包含设置在二氧化锆载体上的CuO/Al₂O₃。在该实施方案中,该转化催化剂可以具有大约0.5%至大约80%、大约10%至大约70%、大约20%至大约65%、大约30%至大约60%或大约40%至大约50%的氧化铜重量载量,并且氧化铝和二氧化锆可以占该重量的余量。在一个实施方案中,该转化催化剂可以包含设置在氧化铝载体上的CuO/ZrO₂。在该实施方案中,该转化催化剂可以具有大约0.5%至大约80%、大约10%至大约70%、大约20%至大约65%、大约30%至大约60%或大约40%至大约50%的氧化铜重量载量,并且氧化铝和二氧化锆可以占该重量的余量。

[0167] 在一个实施方案中,本文中所述的用于由乙醇共同生产高级醇和乙酸乙酯的催化剂能够实现 α -氢醇向一种或多种高级醇和乙酸乙酯的相对高转化率和/或选择性。如本文中所示, α -氢醇向高级醇和乙酸乙酯的“转化率”指的是如下式所表示的在转化反应中消耗的 α -氢醇的量:

$$[0168] \quad X_{AHA} = 100 \left(\frac{n_{AHA} - n_{AHA,0}}{n_{AHA,0}} \right) \quad (\text{方程式6})$$

[0169] 其中 n_{AHA} 表示反应器流出物(例如包含该高级醇的产物流)中该 α -氢醇的摩尔流速, $n_{AHA,0}$ 表示该 α -氢醇进入反应器入口的摩尔流速。如本文中所示,该转化反应的“总选择性”指的是如下式所表示的转化为一种或多种高级醇和乙酸乙酯的在该转化反应中消耗的 α -氢醇的量:

$$[0170] \quad S_{total} = 100 \left(\frac{2n_{EtOAc} + 2n_{HA} + 2n_{AcH}}{n_{AHA} - n_{AHA,0}} \right) \quad (\text{方程式8})$$

[0171] 其中 n_{AHA} 、 n_{HA} 和 n_{AcH} 分别表示反应器流出物(例如包含高级醇的产物流)中 α -氢醇、一种或多种高级醇和乙醛的摩尔流速,其余术语与上文对 α -氢醇的转化所述相同。乙醛是制造乙酸乙酯的反应(可能对制造一种或多种高级醇的反应而言)中的中间产物并因此包括在总选择性计算中。在一个实施方案中,本文中所述转化催化剂能够在本文中所述的反应性蒸馏法中实现至少大约10%、至少大约20%、至少大约30%、至少大约40%或至少大约50%的 α -氢醇转化率。在一个实施方案中,本文中所述的转化催化剂能够在本文中所述的反应性蒸馏法中实现至少大约60%、至少大约70%、至少大约80%、至少大约85%、至少大约90%或至少大约95%的总选择性(S_{total})。

[0172] 要理解的是,用于共同生产高级醇与乙酸乙酯的催化剂可以包括将 α -氢醇转化为纯或基本纯的高级醇的一种或多种催化剂与将 α -氢醇转化为纯或基本纯的乙酸乙酯的一种或多种催化剂的共混物。将 α -氢醇转化为纯或基本纯的乙酸乙酯的催化剂包括但不限于授予Gadewar等人的题为“Ethyl Acetate Production”的美国专利公开号2013/0197266中公开的催化剂,其经此引用全文并入本文。适用于生产高级醇和/或乙酸乙酯的美国专利公开号2013/0197266的各种催化剂进一步描述在本申请的实施例5-8中。但是,实施例5-8的催化剂并非意在完全列举所有适用于高级醇和/或乙酸乙酯生产方法、系统和本申请的方法的来自美国专利公开号2013/0197266的所有催化剂。该转化催化剂可以使用如下文更详细描述的各种技术来制造。

[0173] 该氢化催化剂通常可以包含第VIII族金属和/或第VI族金属。此类催化剂的实例可以包括但不限于Cu、Re、Ni、Fe、Co、Ru、Pd、Rh、Pt、Os、Ir和合金、氧化物(例如PtO₂)或其任

意组合,单独或含有助剂如W、Mo、Au、Ag、Cr、Zn、Mn、Sn、B、P、Bi和合金、氧化物(例如 Cr_2O_3 、 $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$),或其任意组合。其它有效的氢化催化剂材料包括用铈修饰的负载的镍或钨。在一个实施方案中,根据催化剂的所需功能,氢化催化剂还包括任意一种下述载体。氢化催化剂可以通过本领域普通技术人员已知的方法来制备。

[0174] 在一个实施方案中,该氢化催化剂包括负载的第VIII族金属催化剂和金属海绵材料(例如海绵镍催化剂,如兰尼镍)。兰尼镍提供了适用于本发明的活化海绵镍催化剂的一个实例。在一个实施方案中,使用包含镍-铈催化剂或钨改性的镍催化剂的催化剂来进行本发明的氢化反应。适用于本发明的氢化反应的催化剂的一个实例是碳负载的镍-铈催化剂。

[0175] 在一个实施方案中,合适的兰尼镍催化剂可以通过用碱性水溶液(例如含有大约25重量%的氢氧化钠)处理大致等重量的镍与铝的合金来制备。铝选择性地被碱性水溶液溶解,获得主要包含镍并含有少量铝的海绵状材料。初始合金包括助剂金属(例如钼或铬),其量使得1至2重量%残留在形成的海绵镍催化剂中。在另一实施方案中,该氢化催化剂使用亚硝酸硝酸钨(III)或氯化钨(III)在水中的溶液浸渍合适的载体材料来制备。随后将该溶液干燥以形成水含量小于1重量%的固体。该固体随后在大气压下在氢气流中在 300°C (未煅烧)或 400°C (煅烧)下在回转球炉中还原4小时。在冷却并用氮气赋予催化剂惰性后,将氮气中5体积%的氧通过该催化剂2小时。

[0176] 在某些实施方案中,氢化催化剂可以包括催化剂载体,其可以与该转化催化剂所用催化剂载体相同或不同。在一个实施方案中,本文中讨论的任何催化剂载体可用于负载氢化催化剂。该氢化催化剂可以以本领域已知的任何常规类型或结构使用。在一个实施方案中,本文中对转化催化剂所讨论的任何催化剂形状和/或类型可以用于该氢化催化剂。

[0177] 用作催化剂的任何材料可以使用多种方法合成。在一个实施方案中,该催化剂可以经由湿浸渍催化剂载体来制备。采用湿浸渍技术,溶解在适当溶剂中的金属盐(例如金属硝酸盐、乙酸盐等等)可用于制备该催化剂,但是任何可溶性化合物将是合适的。应使用足够量的溶剂以完全溶解该金属硝酸盐并适当地润湿该载体。在一个实施方案中,硝酸铜与乙醇和/或水可以以使得硝酸铜溶解的充分量混合。也可以加入附加的金属硝酸盐以提供具有附加组分的催化剂。该溶质可以随后与适当粒度的合适的载体材料结合。该混合物可以随后在大约 100°C 的温度下回流大约几小时(例如三至五小时),并随后令其在大约 110°C 的温度下干燥。经干燥的材料随后可以加热至 200°C 以便使该硝酸盐至少部分分解为相应的氧化物,随后该材料可以以大约 1 至 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速率经大约2小时至大约10小时在大约 400°C 至大约 600°C 下煅烧以完全去除该 NO_x 组分。在该湿浸渍技术中使用的金属硝酸盐的量可以调节以实现该催化剂载体的所需最终金属重量载量。

[0178] 当使用多种组分提供设置在载体上的催化剂时,各组分可以经湿浸渍技术添加。适当的盐可以以共同浸渍法或连续法溶解并浸渍在载体上。在共同浸渍法中,实测量的适当的多种金属盐可以溶解在合适的溶剂中并用于润湿所需催化剂载体。经浸渍的载体可以随后干燥并煅烧以提供具有所需重量载量的最终催化剂。在连续浸渍法中,一种或多种实测量的盐可以溶解在合适的溶剂中并用于润湿所需催化剂载体。经浸渍的载体可以随后干燥并煅烧。所得材料可以随后用一种或多种溶解在合适溶剂中的附加盐润湿。所得材料可以随后再次干燥并煅烧。该过程可以重复以提供具有所需各组分载量的最终催化剂材料。在一个实施方案中,可以每次循环添加单一金属。在该连续法中添加金属的次序可以改变。

可以通过湿浸渍技术实现各种金属重量载量。在一个实施方案中,该湿浸渍技术可用于提供具有大约0.5%至大约50%的铜重量载量的催化剂,一种或多种附加组分各自具有大约0.1%至大约40%的重量载量。

[0179] 该催化剂还可以经由共沉淀技术来制备。在该技术中,实测量的一种或多种适当的金属硝酸盐溶解在去离子水中。总金属浓度可以改变,并通常为大约0.01M至大约3M。该金属硝酸盐溶液可以随后通过在室温下将该溶液逐滴加入到经搅拌的等体积氢氧化钠溶液中来沉淀。该氢氧化钠溶液通常可以具有大约4M的浓度,尽管如受益于本公开的本领域技术人员已知的那样也可以使用其它浓度。在一些实施方案中,该溶液可以以相反的次序混合。例如,可以制备该金属盐溶液并添加(例如逐滴添加)到碱性溶液如氢氧化钠溶液中。添加次序(例如金属盐溶液添加到碱性溶液中或碱性溶液添加到金属盐溶液中)会影响沉淀过程中形成的沉淀物的组成。

[0180] 在添加该金属硝酸盐溶液或反之亦然后,该悬浮液随后可以搅拌大约1至大约24小时。所得悬浮液可以随后过滤并用去离子水洗涤。经过滤的固体可以例如在大约110°C的温度下干燥过夜,并且随后该材料可以任选以大约1至10°C/分钟的加热速率在大约220°C至大约500°C下煅烧。所得混合金属氧化物可以随后加工至所需粒度。例如,所得混合金属氧化物可以压制或制成所需形状,研磨并随后筛分以回收粒度在所需范围内的催化剂材料。使用共沉淀技术制备的催化剂可以具有比使用湿浸渍技术制备的催化剂更高的金属载量。

[0181] 经由共沉淀技术制备的催化剂可以以制备后的形式使用和/或可以添加催化剂粘合剂以提供额外的机械强度。在一个实施方案中,可以将制备后的催化剂研磨成微细粉末并随后在水溶液和/或有机溶液中搅拌至胶态悬浮液中(例如二氧化硅和/或氧化铝的胶态悬浮液)。所得悬浮液可以搅拌,同时加热并令其蒸发至干燥。该加热可以在大约80°C至大约130°C下进行。所得固体可以随后加工至所需粒度。例如,所得固体可以挤出或压制或制成所需形式,研磨并随后筛分以回收粒度在所需范围内的催化剂材料。或者,在共沉淀技术中,在添加金属硝酸盐溶液之前,可以将胶态悬浮液添加到该4M氢氧化钠沉淀溶液中。其它金属盐,如乙酸盐、氯化物、硫酸盐等等可用于取代金属硝酸盐。

[0182] 通过共沉淀技术可以实现各种金属重量载量。在一个实施方案中,该共沉淀技术可用于提供具有大约2%至大约80%的铜重量载量的催化剂,一种或多种附加组分的重量载量为大约2%至大约40%。

[0183] 来自湿浸渍技术和/或共沉淀技术的所得催化剂在用于本文中公开的反应性蒸馏系统之前可以进一步处理。在一个实施方案中,可以用碱性溶液如碳酸钠溶液或稀释的氢氧化钠溶液处理催化剂一段时间以改善催化剂的选择性。在这种方法中,该催化剂可以在碳酸钠水溶液中浸泡大约1小时至大约48小时,或大约2小时至大约24小时的一段时间。在一个实施方案中,碳酸钠溶液的浓度可以为大约0.2M。随后可以过滤该催化剂并令其在大约室温下干燥。在一个实施方案中,该碳酸钠可以占与碳酸钠溶液接触后的催化剂的大约0.2至大约3.0重量%。

[0184] 在另一种处理方法中,可以在使用前用氢气还原该催化剂。在该实施方案中,可以加热该催化剂并令其与可以流经该催化剂的氢接触一段足以将催化剂还原至所需程度的时间。在一个实施方案中,该催化剂可以与氢在大约150°C至大约240°C的温度下接触。氢处理可以与碳酸钠处理结合进行,并可以在碳酸钠处理之前和/或之后进行。

[0185] 不希望被理论限制,据信在该方法中在脱氢和二聚化反应过程中产生氢可能导致转化催化剂与足以至少部分还原该催化剂的氢气流之间的接触。由此,本文中描述的方法可能具有在使用过程中原位还原该催化剂的潜力。这可能导致其中在到达稳态转化率和选择性之前催化剂转化率和选择性可能改变的初始试运行期。当考虑催化剂应当用氢预还原的程度时可以考虑该原位还原。

[0186] 在一些实施方案中,用于制造一种或多种高级醇和/或乙酸乙酯的催化剂包含多组分催化剂:第一脱氢催化剂组分和第二固体碱催化剂组分。虽然不希望被理论限制,据信该脱氢催化剂组分可以催化上面提出的反应方程式2、4和5,该固体碱催化剂组分可以催化上面提出的反应4。该多组分催化剂的第一组分可以包含本文中对氢化催化剂所描述的任何催化剂元素。该多组分催化剂的第二组分可以包含本文中对用于制造一种或多种高级醇的催化剂所描述的任何催化剂元素和/或在本文中对用于制造高级醇和乙酸乙酯的催化剂所描述的任何催化剂元素。

[0187] 该第一和第二组分各自的相对量可以在该多组分催化剂中改变以实现所需脱氢/氢化性能。在一个实施方案中,该第一催化剂组分的量可以通常小于大约30体积%、小于大约25体积%、小于大约20体积%、小于大约15体积%、小于大约10体积%或小于大约5体积%。第一催化剂组分的量可以为大于约0.1体积%、大于约1体积%、大于约2体积%、大于约3体积%、大于约4体积%或大于约5体积%。在一个实施方案中,第一催化剂组分的体积对第二催化剂组分的体积的比可以为大约1:2至大约1:100、大约1:5至大约1:90、或大约1:10至大约1:80。

[0188] 在一个实施方案中,在该多组分催化剂中还可能存在任选组分如粘合剂和/或载体。该多组分催化剂可以以本领域已知的任何常规类型或结构使用。其可以以挤出物、丸、丸粒、颗粒、碎片或各种特殊形状的形式使用。在一个实施方案中,当确定合适形状时可以考虑在该反应性蒸馏系统中使用该多组分催化剂和/或作为蒸馏塔中的传质表面的考虑因素。例如,该多组分催化剂可以具有类似于结构化填料材料的形状或适于插入结构化填料的形状。在一些实施方案中,该催化剂可以包含分散在反应物中的特定材料。

[0189] 在一些实施方案中,催化氢化-脱氢的第一催化剂组分可以是任何常见的氢化催化剂,例如Cu、Pd、Pt、Cr₂O₃、PtO₂和/或Cu₂Cr₂O₅(例如Lazier催化剂)。铜可能是有益的,因其较低成本和低副产物生成。在一些实施方案中,该多组分催化剂的第二催化剂组分可以是以下的一种或多种:MgO、Mg(OH)₂、碳酸镁和磷酸钙(例如Ca₅(OH)(PO₄)₃、Ca₂P₂O₇和其它钙磷酸盐)、天然或合成的层状双氢氧化物矿物如水滑石、高岭石以及它们与碱土金属氧化物或氢氧化物如MgO、Mg(OH)₂、CaO、Ca(OH)₂或其碳酸盐在高温下相互作用的产物。锶和钡的氧化物、氢氧化物和磷酸盐还可以在该方法中潜在地用作固体碱组分。

[0190] 该多组分催化剂的第二组分的活性被发现取决于制备方法。该多组分催化剂可以通过本文中所述的用于制备催化剂的任何方法来制备,包括但不限于物理混合两种组分、溶胶-凝胶共沉淀、或通过浸渍在基础催化剂组分上负载脱氢催化剂。这些方法各自生成活性催化剂。物理混合因其简单而可能是有益的,而浸渍法获得更高的性能。

[0191] 在一个实施方案中,该多组分催化剂的第二催化剂组分可以包含MgO。如本公开所附实施例中例示的那样,观察到包含MgO的催化剂的活性随其来源、制备和预处理方法而不同。例如,购买的MgO被发现具有小于大约5%的转化率,高表面积MgO(可获自Manhattan,

Kansas 的Nanoscale Materials Inc.) 被发现具有最高大约26%的转化率,如本文中所述由氢氧化物和碳酸盐分解制得的MgO被发现具有最高大约65%的转化率。

[0192] 因此,本申请公开使用反应性蒸馏从一种或多种 α -氢醇制造一种或多种高级醇,其中高级醇是初级反应产物。本申请公开了在反应性蒸馏法中使用格尔伯特反应催化剂和其它催化剂以便由 α -氢醇制造高级醇。本申请还公开了在单一反应器中由 α -氢醇制造高级醇和/或乙酸乙酯。本申请公开了使用反应性蒸馏来制造乙酸乙酯和/或高级醇。此外,本申请公开了使用负载型催化剂,特别是负载在 Al_2O_3 上的 CuO/ZrO_2 和负载在 ZrO_2 上的 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 来制造乙酸乙酯和/或高级醇。

实施例

[0193] 已经一般性地描述了本公开,给出下面的实施例作为该公开的特定实施方案并展示其实践与优点。要理解的是,通过举例说明方式给出该实施例,并且不欲以任何方式限制本说明书或权利要求。

[0194] 实施例1-4

[0195] 实施例1-4涉及可用于在本申请中描述的各种系统和方法中制造丁醇、制造丁醇和/或乙酸乙酯、或其组合的催化剂。

[0196] 实施例1

[0197] 湿浸渍催化剂制备

[0198] 经由浸渍氧化物催化剂载体来制备 CuO/SiO_2 、 $\text{CuO}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 CuO/ZnO 、 CuO/ZrO_2 、 $\text{CuO}/\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。在典型的共同浸渍中,实测量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在适当量的去离子水中以填充该载体的孔隙体积。将该溶液添加到该载体中并搅拌直到液体被完全吸收。浸渍过的载体随后在空气中在 110°C 下干燥,接着在空气中在 400 至 600°C 下煅烧2至10小时。可以调节 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的量以实现所需最终Cu重量载量。典型的Cu载量为0.5至50重量%。

[0199] 实施例2

[0200] 共同浸渍和连续浸渍催化剂制备

[0201] 经由二氧化硅催化剂载体的共同浸渍和连续浸渍来制备 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{CuO}/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 、 $\text{CuO}/\text{MgO}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{CuO}/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{CuO}/\text{SrO}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{CuO}/\text{BaO}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{CuO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 和 $\text{CuO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 催化剂。在典型的共同浸渍中,实测量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{M}(\text{NO}_3)_x \cdot \text{YH}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{ZrO}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Al}$ 或 Na ; $X = 1, 2, 4$; $Y = 2-6$) 溶解在适当量的去离子水中以填充该二氧化硅载体的孔隙体积。将该溶液添加到该二氧化硅载体中并搅拌直到充分混合。浸渍过的二氧化硅随后在空气中在 110°C 下干燥,接着在空气中在 $400-600^\circ\text{C}$ 下煅烧2-10小时。典型的催化剂载量为1-50重量%的CuO和2至40重量%的 M_iO_j 。

[0202] 经由氧化铝载体的共同浸渍来制备 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CuO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。还制备了其中Cu、Zr和Al氧化物负载在氧化铝上的样品($\text{CuO}/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$)。在典型的共同浸渍中,实测量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{M}(\text{NO}_3)_x \cdot \text{YH}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{ZrO}$ 或 Cr ; $X = 1, 2, 3$; $Y = 6$ 或 9) 溶解在适当量的去离子水中以填充该氧化铝载体的孔隙体积。将该溶液添加到该氧化铝载体中并搅拌直到该液体被完全吸收。浸渍过的氧化铝随后在空气中在 110°C 下干燥,接着在空气中在 $400-600^\circ\text{C}$ 下煅烧2-10小时。典型的催化剂载量为1至50重

量%的CuO和2至40重量%的 M_iO_j 。

[0203] 经由二氧化硅或氧化铝催化剂载体的共同浸渍和连续浸渍来制备CuO/MgO/Al₂O₃/SiO₂和CuO/MgO/Al₂O₃/Al₂O₃催化剂。在典型的共同浸渍中,实测量的Cu(NO₃)₂·2.5H₂O和M(NO₃)_x·YH₂O或M(CH₃COO)_x·YH₂O(M=Mg、Al;X=2、4;Y=2-6)溶解在适当量的去离子水中。将溶液缓慢并逐渐地添加到该二氧化硅或氧化铝载体上以实现在载体上的良好的固体分布(初湿含浸法)。经浸渍的二氧化硅或氧化铝随后在空气中在110℃下干燥,接着在空气中在400-600℃下煅烧2-10小时。典型的催化剂载量为1至50重量%的CuO和2至40重量%的 M_iO_j 。最终产品的一个实例是在颗粒化二氧化硅或氧化铝上1.5重量%的Cu、13重量%的MgO和2重量%的Al₂O₃。

[0204] 实施例3

[0205] 共沉淀催化剂制备

[0206] 经由共沉淀由硝酸盐溶液制备混合金属氧化物催化剂。在典型的共沉淀合成中,实测量的适当的金属硝酸盐(Cu、Zn、Zr、Al、Cr、Fe、Ni、Ba)溶解在去离子水中(总金属浓度为0.5至3M)。该金属硝酸盐溶液随后通过在室温下逐滴添加到搅拌的等体积4M NaOH水溶液中来沉淀。在添加所有金属硝酸盐溶液后,该悬浮液搅拌12至24小时以确保金属氧化物的完全沉淀。沉淀后的固体随后过滤并用过量的去离子水洗涤。固体随后在110℃下干燥过夜,接着在220至500℃下煅烧。以这种方式制备的催化剂具有40至80重量%的CuO载量。其它金属氧化物的载量为2至40重量%。

[0207] 可以将催化剂粘合剂添加到该混合金属氧化物中以提供额外的机械强度。将该金属氧化物催化剂研磨成微细粉末并随后搅拌到二氧化硅或氧化铝在水中的胶态悬浮液中。搅拌所得悬浮液,同时在80℃至130℃下加热至干燥。所得固体可以随后挤出或压制,研磨并筛分至合适的粒度。替代方案是在添加金属硝酸盐溶液前将胶态二氧化硅或氧化铝悬浮液添加到该4M NaOH沉淀溶液中。可以使用其它金属盐包括乙酸盐和碳酸盐来取代该硝酸盐。

[0208] 实施例4

[0209] 乙醇的脱水、脱氢和二聚化

[0210] 在175至240℃的温度下在H₂流中还原后,在丁醇合成反应中测试了一部分如实施例1-3中所述制备的催化剂。随后在180-200℃和20-31atm下的批量反应器中测定在液相反应中的催化性能。该反应器压力保持高于运行温度下乙醇的蒸气压。在每个反应中使用4克催化剂,该批量反应器装有15毫升乙醇。

[0211] 表1显示了在固定床反应器中进行的脱水和脱氢二聚化反应中该催化剂的转化率和选择性。转化率($X_{乙醇}$)、丁醇选择性($S_{丁醇}$)和总选择性($S_{总计}$)由反应器流出物的组成分别计算为:

$$[0212] \quad X_{ethanol} = 100 \left(\frac{n_{EtOH} - n_{EtOH,0}}{n_{EtOH,0}} \right),$$

$$[0213] \quad S_{butanol} = 100 \left(\frac{2n_{BuOH}}{n_{EtOH} - n_{EtOH,0}} \right), \text{ 和}$$

$$[0214] \quad S_{total} = 100 \left(\frac{2n_{EtOAc} + 2n_{BuOH} + 2n_{AcH}}{n_{EtOH} - n_{EtOH,0}} \right),$$

[0215] 其中 n_{EtOH} 、 n_{BuOH} 和 n_{AcH} 分别代表反应器流出物(例如包含丁醇的产物流)中乙醇、丁醇(例如正丁醇和/或2-丁醇)和乙醛的摩尔流速,并且其余术语与上文对乙醇的转化所述相同。乙醛是制造乙酸乙酯的反应(可能对制造丁醇的反应而言)中的中间产物并因此包括在总选择性计算中。

[0216] 表1

[0217] 在4小时反应时间后在200℃和33atm下运行的批量反应器中所选催化剂的转化率和选择性

[0218]

催化剂样品	X _{乙醇}	S _{乙醇}	S _{总计}
经浸渍的催化剂			
在Al ₂ O ₃ 上的CuO	21.0	9.4	96.7
在ZrO ₂ 上的CuO/Al ₂ O ₃	16.0	21.1	93.3
在SiO ₂ 上的CuO/Na ₂ O	4.8	10.1	95.9
在Al ₂ O ₃ 上的CuO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	19.0	16.7	94.4
在SiO ₂ 上的CuO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	13.7	36.5	74.7
在Al ₂ O ₃ 上的CuO/ZrO ₂	17.9	24.3	92.7
在SiO ₂ 上的CuO/ZrO ₂	23.3	14.3	92.4
共沉淀催化剂			
CuO/Cr ₂ O ₃ /BaO	20.8	3.8	98.5
CuO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	17.8	2.2	97.7

[0219] 由实施例1至4可以看出,使用本文中描述的转化催化剂可以获得高的对丁醇和乙酸乙酯的总选择性。特别地,在ZrO₂上的CuO/Al₂O₃和在Al₂O₃上的CuO/ZrO₂催化剂各自可以同时制造乙酸乙酯和丁醇,获得高于90%的总选择性,并获得高于20%的对丁醇的选择性。基于实施例1至4还可以看出,使用本文中所述转化催化剂对丁醇和乙酸乙酯的高的总选择性使得能够使用本公开附图中显示的系统实施方案。

[0220] 实施例5-8

[0221] 实施例5-8涉及可用于在本申请中描述的用于共同制造丁醇和乙酸乙酯的各种系统和方法中制造乙酸乙酯的催化剂。关于实施例5-8中所述催化剂的制备的附加信息可以在美国专利申请号13/363,858中找到,其经此引用全文并入本文。

[0222] 实施例5

[0223] 湿浸渍催化剂制备

[0224] 经由相应氧化物催化剂载体的浸渍制备各种催化剂,包括CuO/SiO₂、CuO/SiO₂-Al₂O₃、CuO/ZnO、CuO/ZrO₂、CuO/SiO₂-ZrO₂、CuO/ZnO/Al₂O₃、CuO/Cr₂O₃/BaO、CuO/Cr₂O₃和CuO/Al₂O₃。该制备包括在30毫升去离子水中溶解4克Cu(NO₃)₂·2.5H₂O,随后将其添加到30克适当的氧化物载体中并搅拌直到充分混合。浸渍后的载体随后在空气中在110℃下干燥,接着在空气中在450℃下煅烧。调节Cu(NO₃)₂·2.5H₂O的量以实现所需的最终Cu重量载量。使用

足够的水以润湿整个氧化物载体。实现了0.5重量%至20重量%的铜载量。

[0225] 实施例6

[0226] 共同浸渍和连续浸渍催化剂制备

[0227] 经由二氧化硅催化剂载体的共同浸渍和连续浸渍制备各种催化剂,包括CuO/ZnO/SiO₂、CuO/ZrO₂/SiO₂、CuO/MgO/SiO₂、CuO/CaO/SiO₂、CuO/SrO/SiO₂、CuO/BaO/SiO₂和CuO/Na₂O/SiO₂。对于共同浸渍,将实测量的Cu(NO₃)₂·2.5H₂O和M(NO₃)_x·YH₂O(M=Zn、ZrO、Mg、Ca、Sr、Ca或Na;X=1、2、4;Y=2-6)溶解在去离子水中。将该溶液添加到二氧化硅载体中并搅拌直到充分混合。经浸渍的二氧化硅在空气中在110℃下干燥,接着在空气中在450℃下煅烧。

[0228] 对于连续浸渍,将实测量的M(NO₃)_x·YH₂O(M=Mg、Ca、Sr、Ca或Na;X=1或2;Y=2-6)溶解在去离子水中。该溶液随后添加到二氧化硅载体中并充分混合。该二氧化硅在110℃下干燥并随后在450℃下在空气中煅烧。随后使用Cu(NO₃)₂·2.5H₂O替代第一金属硝酸盐重复该程序。实现了0.5重量%至20重量%的铜载量和0.1重量%至10重量%的附加金属载量。

[0229] 实施例7

[0230] 共沉淀催化剂制备

[0231] 经由共沉淀由硝酸盐溶液制备混合金属氧化物催化剂。在该共沉淀合成中,实测量的适当的金属硝酸盐(Cu、Zn、Zr、Al、Cr、Fe、Ni、Ba或其任意组合)溶解在去离子水中(总金属浓度为1至3M)。该金属硝酸盐溶液随后通过在室温下逐滴添加到搅拌的等体积4M NaOH水溶液中来沉淀。在添加所有金属硝酸盐溶液后,搅拌该悬浮液额外的12至24小时以确保金属的完全沉淀。经沉淀的固体随后过滤并用过量的去离子水洗涤。固体随后在110℃下干燥过夜。所得混合金属氧化物随后压制、研磨并筛分以回收具有450至850微米的粒度的催化剂。以这种方式制备的催化剂具有40至80重量%的氧化铜载量。其它金属氧化物的载量为2重量%至40重量%。

[0232] 除了上面制备的催化剂,经由共沉淀制备各种催化剂,并随后掺入粘合剂。首先将混合金属氧化物研磨成微细粉末并随后将其搅拌到二氧化硅或氧化铝在水中的胶态悬浮液中,由此将催化剂粘合剂添加到如上所述制备的混合金属氧化物中。搅拌所得悬浮液,同时在80-130℃下加热至干燥。随后将所得固体压制、研磨并筛分至合适的粒度。

[0233] 实施例8

[0234] 乙醇的脱氢二聚化

[0235] 通过在0.2M的Na₂CO₃水溶液中浸泡催化剂2-24小时,用Na₂CO₃溶液处理如实施例5至7中所述制备的一部分催化剂。随后将该催化剂过滤,并令其在空气中在室温下干燥。如实施例3-5中所述制备的另一部分催化剂在氢气环境下在175-240℃下还原4-12小时的时间。随后在乙醇脱氢反应中测试这些催化剂。由在190-240℃和1-24atm下运行的固定床反应器中的使用来测定气相反应的转化率和选择性。以0.1-1.5hr⁻¹的重时空速(WHSV)将纯乙醇进料到反应器中。在190-240℃和高于25atm的压力下运行的固定床反应器中测定液相和混合液/气相反应的转化率和选择性。还在180-200℃和20-31atm(反应器压力保持高于运行温度下乙醇的蒸气压)下在批量反应器中进行了液相反应。

[0236] 表2显示了在固定床反应器中进行的脱氢二聚化反应中催化剂的转化率和选择

性。乙醇的转化率 ($X_{Z醇}$) 和“乙酸乙酯选择性” ($S_{Z酸乙酯}$) 由反应器流出物的组成分别计算为:

$$[0237] \quad X_{ethanol} = 100 \left(\frac{F_{EtOH,0} - F_{EtOH}}{F_{EtOH,0}} \right)$$

$$[0238] \quad S_{ethyl\ acetate} = 100 \left(\frac{2F_{EtOAc} + 2F_{AcH}}{F_{EtOH,0} - F_{EtOH}} \right)$$

[0239] 其中 F_{EtOH} 、 F_{EtOAc} 和 F_{AcH} 分别代表反应器流出物中乙醇、乙酸乙酯和乙醛的摩尔流速, 并且 $F_{EtOH,0}$ 代表进入反应器入口的乙醇的摩尔流速。乙醛是反应中间体并因此包括在选择性计算中。如本文中所示, 转化的乙酸乙酯选择性指的是转化为乙酸乙酯的在该转化反应中消耗的乙醇的量。

[0240] 表2

[0241] 在 220°C 和 1atm 下在固定床反应器中所选催化剂的转化率和选择性

[0242]

催化剂样品	制备 (As prepared)	收获 (As received)	在 H ₂ 中还原	
			X	S
丸粒催化剂				
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	18.9	92.4	35.0	89.7
CuO/Cr ₂ O ₃ /BaO	43.5	89.4	36.0	74.6
经浸渍的催化剂				
CuO/SiO ₂	19.6	96.2	22.5	80.9
CuO/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	43.0	17.0		
CuO/Al ₂ O ₃	50.2	47.3		
CuO/ZnO	19.7	65.5		
CuO/ZrO ₂	41.5	63.4		
CuO/SiO ₂ -ZrO ₂	40.0	59.7		
CuO/MgO/SiO ₂	37.9	70.0	32.1	65.7
CuO/CaO/SiO ₂	33.3	73.4	29.0	42.7
CuO/SrO/SiO ₂	25.1	77.2	31.5	69.6
CuO/BaO/SiO ₂	31.0	73.2	33.6	73.6
CuO/Na ₂ O/SiO ₂	19.4	95.9		
CuO/ZrO ₂ /SiO ₂	39.1	58.7	54.0	61.6
共沉淀催化剂				
CuO/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	8.7	83.6	21.4	72.6
CuO/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ /Na ₂ CO ₃	26.1	40.1	39.0	86.1
CuO/ZnO/ZrO ₂ /Cr ₂ O ₃	28.8	92.0	20.9	80.9

[0243]

CuO/ZnO/ZrO ₂ /Cr ₂ O ₃ /Na ₂ CO ₃	37.0	90.2	35.9	87.5
CuO/ZnO/ZrO ₂ /Fe ₂ O ₃	34.1	92.1	17.0	94.2
CuO/ZnO/ZrO ₂ /Fe ₂ O ₃ /Na ₂ CO ₃	30.7	72.6		
CuO/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃	24.5	88.4	18.5	79.4
CuO/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃ /Na ₂ CO ₃	33.2	86.3		

[0244] 实施例9

[0245] 使用Ca-焦磷酸盐/Cu催化剂将乙醇转化为正丁醇

[0246] 通过混合8克Ca₂P₂O₇与粉末形式的0.2克CuO来制备催化剂。该催化剂用氢气在220℃下处理。随后在260℃下在15.4毫升/分钟共同进料的氢的存在下将催化剂(8克催化剂)放置接触流速为0.04毫升/分钟的乙醇。该反应进行4小时。观察到的转化率计算为大约15%，所得选择性列举在表3中。

[0247] 表3

[0248] 实施例9的选择性

[0249]

化合物	选择性,重量%
乙醛	27
丙酮	1.3
2-丙醇	0.5
丁醛	5.2
2-丁酮	1.1
乙酸乙酯	0.7
2-丁醇	0.5
1-丁醇	49.2
2-戊酮	3.7
丁酸乙酯	2.1
乙酸丁酯	0.7
4-羟基-2-丁酮	4.6
1,2-丁二醇	2.5

[0250] 实施例10

[0251] 使用纳米颗粒MgO/Cu催化剂将乙醇转化为正丁醇

[0252] 通过混合8克纳米颗粒 **Nanoactive**[®]MgO (源于Manhattan, Kansas 的Nanoscale Materials Corp.)与粉末形式的0.2克CuO来制备催化剂。该催化剂用氢气在220℃下处理。随后在300℃下在15.4毫升/分钟共同进料的氢的存在下将催化剂(8克催化剂)放置接触流速为0.04毫升/分钟的乙醇。该反应进行4小时。观察到的转化率计算为大约26%，所得选择性列举在表4中。

[0253] 表4

[0254] 实施例10的选择性

[0255]

化合物	选择性,重量%
乙醛	15.1
丙酮	2.1
2-丙醇	2
丁醛	3.6
2-丁酮	2.7
乙酸乙酯	0.5
2-丁醇	2.1
1-丁醇	60.9
2-戊酮	8.9
丁酸乙酯	2.1
乙酸丁酯	0
4-羟基-2-丁酮	0
1,2-丁二醇	0

[0256] 实施例11

[0257] 使用合成水滑石/Cu催化剂将乙醇转化为正丁醇

[0258] 通过混合8克合成水滑石与粉末形式的0.2克CuO来制备催化剂。该催化剂用氢气在220℃下处理。随后在260℃下在15.4毫升/分钟共同进料的氢的存在下将催化剂(8克催化剂)放置接触流速为0.04毫升/分钟的乙醇。该反应进行4小时。观察到的转化率计算为大约2%,所得选择性列举在表5中。

[0259] 表5

[0260] 实施例11的选择性

[0261]

化合物	选择性,重量%
乙醛	71
丙酮	0
2-丙醇	0
丁醛	0
2-丁酮	0
乙酸乙酯	2.1
2-丁醇	0
1-丁醇	26.9
2-戊酮	0
丁酸乙酯	0
乙酸丁酯	0
4-羟基-2-丁酮	0
1,2-丁二醇	0

[0262] 实施例12

[0263] 使用Mg(OH)₂/Cu催化剂将乙醇转化为正丁醇

[0264] 通过混合9克Mg(OH)₂与粉末形式的0.5克CuO来制备催化剂。该催化剂用氢气在220℃下处理。随后在没有氢共同进料的情况下在300℃下将催化剂(8克催化剂)放置接触流速为0.04毫升/分钟的乙醇。该反应进行4小时。观察到的转化率计算为大约64%，所得选择性列举在表6中。

[0265] 表6

[0266] 实施例12的选择性

[0267]

化合物	选择性,重量%
乙醛	57.3
丙酮	2.4
2-丙醇	0
丁醛	21.4
2-丁酮	0.5
乙酸乙酯	0.9
2-丁醇	0
1-丁醇	13.7
2-戊酮	2.5
丁酸乙酯	1.2
乙酸丁酯	0
4-羟基-2-丁酮	0
1,2-丁二醇	0

[0268] 实施例13

[0269] 使用Ca(OH)₂处理过的合成水滑石/Cu催化剂将乙醇转化为正丁醇

[0270] 通过混合9克氢氧化钙处理过的合成水滑石与粉末形式的0.6克CuO来制备催化剂。该氢氧化钙处理过的的水滑石通过将3克Ca(OH)₂在30毫升水中的浆料与20克合成水滑石混合来制备。该混合物随后加热至干燥,并随后加热至300℃达2小时。该催化剂用氢气在220℃下处理。

[0271] 随后在没有氢共同进料的情况下在300℃下将催化剂(8克催化剂)放置接触流速为0.04毫升/分钟的乙醇。该反应进行4小时。观察到的转化率计算为大约58%，所得选择性列举在表7中。

[0272] 表7

[0273] 实施例13的选择性

[0274]

化合物	选择性,重量%
乙醛	45.6
丙酮	1.6
2-丙醇	0

[0275]

丁醛	27.2
2-丁酮	0
乙酸乙酯	1.7
2-丁醇	0
1-丁醇	21.2
2-戊酮	1.4
丁酸乙酯	0.8
乙酸丁酯	0
4-羟基-2-丁酮	0
1,2-丁二醇	0

[0276] 实施例14

[0277] 使用MgO(来自碱式碳酸镁)/Cu催化剂将乙醇转化为正丁醇

[0278] 通过混合9克由碱式碳酸镁(可获自Waltham,MA的Fisher Scientific)制备的MgO与粉末形式的1克CuO来制备催化剂。该MgO通过以大约1°C/分钟的加热速率将市售MgCO₃·Mg(OH)₂加热至450°C来制备。该混合物在450°C下保持2小时,混合的MgO和CuO催化剂用氢气在220°C下处理。

[0279] 随后在没有氢共同进料的情况下在260°C下将催化剂(8克催化剂)放置接触流速为0.04毫升/分钟的乙醇。该反应进行4小时。观察到的转化率计算为大约52%,所得选择性列举在表8中。

[0280] 表8

[0281] 实施例14的选择性

[0282]

化合物	选择性,重量%
乙醛	38.3
丙酮	1.3

[0283]

2-丙醇	0
丁醛	21.2
2-丁酮	0.5
乙酸乙酯	2.8
2-丁醇	0
1-丁醇	31.8
2-戊酮	1.7
丁酸乙酯	2.1
乙酸丁酯	0
4-羟基-2-丁酮	0
1,2-丁二醇	0

[0284] 实施例15

[0285] 使用MgO(来自氢氧化镁)/Cu催化剂将乙醇转化为正丁醇

[0286] 通过混合9克由氢氧化镁(可获自Waltham,MA的Fisher Scientific)制备的MgO与粉末形式的1克CuO来制备催化剂。该MgO通过以大约1°C/分钟的加热速率在开放式坩埚中将该Mg(OH)₂加热至450°C来制备。该混合物在450°C下保持大约2小时,混合的MgO和CuO催化剂用氢气在220°C下处理。

[0287] 随后在没有氢共同进料的情况下在300°C下将催化剂(8克催化剂)放置接触流速为0.04毫升/分钟的乙醇。该反应进行4小时。观察到的转化率计算为大约56%,所得选择性列举在表9中。

[0288] 表9

[0289] 实施例15的选择性

[0290]

化合物	选择性,重量%
乙醛	38.7
丙酮	1.1
2-丙醇	0
丁醛	27.5

[0291]

2-丁酮	0.5
乙酸乙酯	0.6
2-丁醇	0
1-丁醇	25.1
2-戊酮	2.1
丁酸乙酯	0.8
乙酸丁酯	0
4-羟基-2-丁酮	2.3
1,2-丁二醇	1.2

[0292] 实施例16

[0293] 使用经Cu盐前体负载的MgO(来自氢氧化镁)/Cu催化剂将乙醇转化为正丁醇

[0294] 通过逐渐混合10克由氢氧化镁(可获自Waltham,MA的Fisher Scientific)制备的MgO与乙醇溶液形式的1.5克水合乙酸铜来制备催化剂。一旦所有乙酸盐转移并且乙醇蒸发,将该材料加热至415°C以生成最终的催化剂。该混合物中使用的MgO通过以大约1°C/分钟的加热速率将坩埚中的Mg(OH)₂加热至450°C并将该Mg(OH)₂在450°C下保持2小时来制备。该混合的催化剂用氢气在220°C下处理。

[0295] 随后在没有氢共同进料的情况下在260°C下将催化剂(8克催化剂)放置接触流速为0.04毫升/分钟的乙醇。该反应进行4小时。观察到的转化率计算为大约55%,所得选择性列举在表10中。

[0296] 表10

[0297] 实施例16的选择性

[0298]

化合物	选择性,重量%
-----	---------

乙醛	53.3
丙酮	1.2
2-丙醇	0
丁醛	23.9
2-丁酮	0

[0299]

乙酸乙酯	1
2-丁醇	0
1-丁醇	17.4
2-戊酮	1.7
丁酸乙酯	0.9
乙酸丁酯	0
4-羟基-2-丁酮	0
1,2-丁二醇	0

[0300] 实施例17

[0301] 由乙醇直接合成高级醇

[0302] 在大约200-300℃和大约1-35atm下运行的固定床反应器中对高级醇合成反应对该催化剂进行了测试。该催化剂在该反应中使用前在175℃至240℃的温度下在H₂流中还原。

[0303] 表11显示了在不同温度下使用两种不同的负载型催化剂的反应器流出物组成。第一催化剂是共同浸渍到SiO₂载体上的CuO和MgO的混合物，第二催化剂是共同浸渍到Al₂O₃载体上的CuO、ZrO₂和Al₂O₃。表11中显示的反应器流出物组成来自于在500psig下使用5.0克催化剂与0.10毫升/分钟的乙醇进料。如预期那样，提高温度也提高了乙醇向高级醇的转化率。还观察到显著量的乙醛和丁醛，但是在反应器流出物中未观察到巴豆醛。在表11中，“己醇”包括1-己醇和2-乙基丁醇，“辛醇”包括1-辛醇和2-乙基己醇。

[0304] 表11

[0305]

催化剂	温度 (°C)	流出物组成(重量%)			
		乙醇	1-丁醇	己醇	辛醇
在 SiO₂ 上的 CuO/MgO					
	240	88.8	4.3	1.8	1.1
	260	85.4	6.3	1.9	0.8
	280	76.9	12.3	2.6	1.1
	300	68.4	14.8	4.2	1.2
在 Al₂O₃ 上的 CuO/ZrO₂/Al₂O₃					
	220	90.2	5.3	1.3	0.5
	240	84.6	8.2	2.2	0.8

[0306]

	260	78.8	11.1	2.7	0.9
	280	56.3	19.9	7.0	2.2
	300	43.0	23.0	10.1	3.5

[0307] 图13显示了来自在SiO₂上的CuO/MgO催化剂的典型产品分布。包括中间体乙醛和丁醛以及所有产品醇,总反应选择性高于85% (转化为所需产物或反应中间体的消耗的乙醇总量的百分比)。其它反应产物主要包括酯类如乙酸乙酯、乙酸丁酯和丁酸乙酯,尽管在反应器流出物中还存在一些2-丁酮和2-丁醇。在图14中显示的使用在Al₂O₃上的CuO/ZrO₂/Al₂O₃催化剂的产物分布表现出反应副产物的类似分解,除了在该催化剂上制得显著量的二乙醚。

[0308] 实施例18

[0309] 由乙醇直接合成高级醇

[0310] 通过将10.7克乙酸镁·4H₂O与0.6克Al(OH)(OAc)₂和0.6克水合乙酸铜混合来制备该催化剂。固体溶解在添加了10毫升冰醋酸的大约150毫升去离子水中。该溶液负载在15克Saint Gobain 61138二氧化硅(A)或15克WR Grace 2720氧化铝(B)上。所得负载的载体以1℃/分钟加热至350℃并保持在350℃下3小时。在没有氢共同进料的情况下在500psig的压力下在260℃下将所得催化剂(各5克催化剂)放置接触流速为0.1毫升/分钟的乙醇。该反应进行2小时。对(A)观察到的转化率计算为大约30%,所得选择性列举在表12中。

[0311] 表12

[0312] 实施例17A的选择性

[0313]

化合物	选择性,重量%
乙醛	10.4
丙酮	0
2-丙醇	0
丁醛	3.7
2-丁酮	1

[0314]

乙酸乙酯	6.8
2-丁醇	0
1-丁醇	51.9
2-戊酮	1.7
丁酸乙酯	2.8
乙酸丁酯	2.4
2-乙基-1-丁醇	5.5
1-己醇	10.7
2-乙基-1-己醇	2.4
1-辛醇	1.3

[0315] 当负载在WR Grace氧化铝上时,观察到的转化率为31%,观察到的产物分布选择

性列举在表13中。

[0316] 表13

[0317] 实施例17B的选择性

[0318]

化合物	选择性,重量%
乙醛	7.7
丙酮	0
2-丙醇	0
丁醛	3.5
2-丁酮	0.5
乙酸乙酯	9.7
2-丁醇	0
1-丁醇	55.5
2-戊酮	0
丁酸乙酯	3.6
乙酸丁酯	2.4
2-乙基-1-丁醇	3.2
1-己醇	9.6

[0319]

2-乙基-1-己醇	1.7
1-辛醇	1.4

[0320] 在本文中已经描述了许多系统和方法,其各种实施方案可以包括但不限于:

[0321] 在第一实施方案中,反应性蒸馏法包括将进料流引入到反应性蒸馏塔中,其中该进料流包含乙醇;在蒸馏过程中令该进料流与催化剂在该反应性蒸馏塔中接触,其中该进料流在该催化剂的存在下反应以制造包含丁醇和水的反应产物;在蒸馏过程中以塔底流形式从该反应性蒸馏塔中取出丁醇;和在蒸馏过程中以塔顶流形式从该反应性蒸馏塔中取出水。

[0322] 第二实施方案可以包括第一实施方案的反应性蒸馏法,进一步包括:使该塔底流与氢化催化剂和氢接触以氢化该塔底流中的至少一部分污染物;并从该塔底流中分离污染物的氢化部分。

[0323] 第三实施方案可以包括第二实施方案的反应性蒸馏法,其中该氢化催化剂包含第VIII族金属、第VI族金属或其任意组合。

[0324] 第四实施方案可以包括第一至第三实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中催化剂包含能够进行脱水和二聚化反应的催化剂。

[0325] 第五实施方案可以包括第一至第四实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含格尔伯特反应催化剂、固体碱多组分氧化物催化剂、固体酸/碱双官能催化剂、具有碱性抗衡离子的沸石、氧化镁催化剂、氧化物粉末催化剂,或其任意组合。

[0326] 第六实施方案可以包括第一至第五实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含羟基磷灰石格尔伯特反应催化剂、固体碱格尔伯特反应催化剂,或其组合。

[0327] 第七实施方案可以包括第一至第六实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含负载在氧化铝上的镍、氧化镍,或其组合。

[0328] 第八实施方案可以包括第七实施方案的反应性蒸馏法,其中该催化剂具有该催化剂的大约2%至大约20%的镍重量载量。

[0329] 第九实施方案可以包括第一至第八实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含下式所表示的催化剂组分: $M/MgO/Al_2O_3$,其中M代表钇、铈、镍或铜,或其氧化物。

[0330] 第十实施方案可以包括第一至第九实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含下式所表示的羟基磷灰石: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$,其中钙对磷的比(Ca:P)为大约1.5至大约1.8。

[0331] 第十一实施方案可以包括第一至第十实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含满足下式的磷灰石结构: $M_a(M' O_b)_cX_2$,其中M代表钙、锶、镁、钡、铅、镉、铁、钴、镍、锌或氢,其中M'代表磷、钒、砷、碳或硫,并且X代表氟、氯、溴或氢氧根,并且其中a为大约10,b为大约3,c为大约6,并且a对c的比为大约1.5至大约1.8。

[0332] 第十二实施方案可以包括第一至第十一实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含磷酸钙、磷酸碳酸钙、焦磷酸钙、磷酸镁、磷酸碳酸镁、焦磷酸镁或其任意组合。

[0333] 第十三实施方案可以包括第一至第十二实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含氧化镁、氢氧化镁、水合磷酸镁($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$)、氧化钙、氢氧化钙、氟化钙、硅酸钙(硅灰石)、二水合硫酸钙(石膏)、磷酸锂、磷酸铝、二氧化钛、氟磷灰石($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$)、磷酸四钙($Ca_4(PO_4)_2O$)、水滑石、滑石、高岭土、海泡石,或其任意组合。

[0334] 第十四实施方案可以包括第一至第十三实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含选自以下的至少一种催化组分:铜、氧化铜、钡、氧化钡、钇、氧化钇、铈、氧化铈、铂、氧化铂、钪、氧化钪、镱、氧化镱、银、氧化银、镉、氧化镉、锌、氧化锌、镓、氧化镓、金、氧化金、铊、氧化铊、镁、氧化镁、锰、氧化锰、铝、氧化铝、铬、氧化铬、镍、氧化镍、铁、氧化铁、钼、氧化钼、钠、氧化钠、碳酸钠、锶、氧化锶、锡、氧化锡,以及其任意混合物。

[0335] 第十五实施方案可以包括第一至第十四实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含载体,其中该载体包含至少一种选自以下的载体材料:炭、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、氧化锆、氧化钛、二氧化铈、氧化钒、氮化物、氮化硼、杂多酸、羟基磷灰石、氧化锌、氧化铬、沸石、碳纳米管、碳富勒烯,以及其任意组合。

[0336] 第十六实施方案可以包括第一至第十五实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含铜,并且其中该催化剂具有该催化剂的大约0.5%至大约80%的铜重量载量。

[0337] 第十七实施方案可以包括第一至第十六实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含碳酸钠。

[0338] 第十八实施方案可以包括第一至第十七实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂在氢的存在下至少部分被还原。

[0339] 第十九实施方案可以包括第一至第十八实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中在该进料流中乙醇向丁醇的转化率为至少大约10%。

[0340] 第二十实施方案可以包括第一至第十九条实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中乙醇向丁醇的转化的选择性为至少大约15%。

[0341] 第二十一实施方案可以包括第一至第二十实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中

该催化剂包含多组分催化剂。

[0342] 第二十二实施方案可以包括第二十一实施方案的反应性蒸馏法,其中该多组分催化剂包含第一催化剂组分和第二催化剂组分,其中该第一催化剂组分包含脱氢催化剂组分,并且其中该第二催化剂组分配置为将进料流中至少一部分乙醇转化为包含丁醇和水的反应产物。

[0343] 第二十三实施方案可以包括第二十二实施方案的反应性蒸馏法,其中该第一催化剂组分占该第一催化剂组分与该第二催化剂组分的结合体积的小于大约30体积%。

[0344] 第二十四实施方案可以包括第二十二或第二十三实施方案的反应性蒸馏法,其中该第一催化剂组分包含Cu、Pd、Pt、Cr₂O₃、PtO₂、Cu₂Cr₂O₅、其任何盐、或其任何氧化物。

[0345] 第二十五实施方案可以包括第二十二至第二十四实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该第二催化剂组分包含氧化镁、氢氧化镁、水合磷酸镁(Mg₃(PO₄)₂·8H₂O)、氧化钙、氢氧化钙、氟化钙、硅酸钙(硅灰石)、二水合硫酸钙(石膏)、磷酸锂、磷酸铝、二氧化钛、氟磷灰石(Ca₁₀(PO₄)₆F₂)、磷酸四钙(Ca₄(PO₄)₂O)、水滑石、滑石、高岭土、海泡石,或其任意组合。

[0346] 第二十六实施方案可以包括第一至第二十五实施方案任一项的反应性蒸馏法,进一步包括:从该反应性蒸馏塔中取出侧流;令该侧流与第二催化剂接触,其中该侧流在第二催化剂的存在下反应以制造丁醇;并将在第二催化剂存在下制得的丁醇重新引入到该反应性蒸馏塔中。

[0347] 第二十七实施方案可以包括第二十六实施方案的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含适用于乙醇和水的进料的丁醇转化催化剂,并且该第二催化剂包含适用于纯或基本纯的乙醇的进料的丁醇转化催化剂。

[0348] 第二十八实施方案可以包括第二十六实施方案的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含适用于纯或基本纯的乙醇的进料的丁醇转化催化剂,并且该第二催化剂包含适用于乙醇和水的进料的丁醇转化催化剂。

[0349] 第二十九实施方案可以包括第二十六至第二十八实施方案任一项的反应性蒸馏法,进一步包括:调节侧流的流速以最大化丁醇生产。

[0350] 第三十实施方案可以包括第二十六至第二十九实施方案任一项的反应性蒸馏法,进一步包括:响应于进料组成的改变来调节侧流的流速。

[0351] 第三十一实施方案可以包括第一至第三十实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该进料流的液体部分在该催化剂的存在下反应以制造包含丁醇和水的反应产物。

[0352] 第三十二实施方案可以包括第一至第三十一实施方案任一项的反应性蒸馏法,进一步包括将包含氢的第二进料流引入到该反应性蒸馏塔中。

[0353] 在第三十三实施方案中,反应性蒸馏系统包含反应性蒸馏塔,该蒸馏塔包含:通常位于该塔中心的催化剂,与该反应性蒸馏塔流体连通并配置为令乙醇通过该催化剂的乙醇进料,其中该催化剂配置为在该反应性蒸馏塔中将该乙醇进料的至少一部分转化为丁醇,塔顶产物除水通道,和塔底产物丁醇取出通道;包含配置为接收来自该反应性蒸馏塔的塔底产物的入口、丁醇产物取出通道和乙醇取出通道的产物分离系统;以及连接来自该产物分离系统的乙醇取出通道和进入该反应性蒸馏塔的入口的再循环管线。

[0354] 第三十四实施方案可以包括第三十三实施方案的反应性蒸馏系统,进一步包含定位为接触穿过该催化剂的液体产物的氢化催化剂。

[0355] 第三十五实施方案可以包括第三十三或第三十四实施方案的反应性蒸馏系统,其中该产物分离系统进一步包含轻质产物取出通道或重质产物取出通道的至少一个。

[0356] 第三十六实施方案可以包括第三十三实施方案的反应性蒸馏系统,其中该反应性蒸馏塔包含配置为令液体乙醇进料与催化剂接触并在液体乙醇进料与催化剂接触过程中除去水的批量反应器。

[0357] 第三十七实施方案可以包括第三十三实施方案的反应性蒸馏系统,其中该反应性蒸馏塔包含配置为令液体乙醇进料与催化剂接触并在液体乙醇进料与催化剂接触过程中除去水的连续搅拌釜反应器(CSTR)。

[0358] 第三十八实施方案可以包括第三十三至第三十七实施方案任一项的反应性蒸馏法,进一步包括将包含氢的第二进料流引入到该反应性蒸馏塔中。

[0359] 第三十九实施方案可以包括第三十三至第三十八实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含多组分催化剂,其中该多组分催化剂包含第一催化剂组分和第二催化剂组分,其中该第一催化剂组分包含脱氢催化剂组分,并且其中该第二催化剂组分配置为将进料流中至少一部分乙醇转化为包含丁醇和水的反应产物。

[0360] 在第四十实施方案中,反应性蒸馏法包括将进料流引入到反应性蒸馏塔中,其中该进料流包含乙醇;在蒸馏过程中令该进料流与催化剂在该反应性蒸馏塔中接触,其中该进料流在该催化剂的存在下反应以制造包含丁醇和水的反应产物;在蒸馏过程中从该反应性蒸馏塔中分离塔底流,其中该塔底流包含丁醇和乙醇;从塔底流中分离再循环料流,其中该再循环料流包含来自该塔底流的乙醇的至少一部分;并将该再循环料流再循环至该反应性蒸馏塔。

[0361] 第四十一实施方案可以包括第四十实施方案的反应性蒸馏法,进一步包括将包含氢的第二进料流引入到该反应性蒸馏塔中。

[0362] 在第四十二实施方案中,反应性蒸馏法包括将第一进料流引入到反应性蒸馏塔中,其中该第一进料流包含乙醇;在蒸馏过程中令该进料流与催化剂在该反应性蒸馏塔中接触,其中该进料流在该催化剂的存在下反应以制造包含丁醇、乙酸乙酯、水和氢的反应产物;在蒸馏过程中从该塔中以塔底产物流形式取出丁醇和乙酸乙酯;并在蒸馏过程中从该塔中以塔顶产物流形式取出水和氢。

[0363] 第四十三实施方案可以包括第四十二实施方案的反应性蒸馏法,其中该进料流进一步包含水。

[0364] 第四十四实施方案可以包括第四十二或第四十三实施方案的反应性蒸馏法,其中通过提高进料流中乙醇对水的比来提高塔底产物流中丁醇对乙酸乙酯的比。

[0365] 第四十五实施方案可以包括第四十二至第四十四实施方案任一项的反应性蒸馏法,进一步包括将包含氢的第二进料流引入到该反应性蒸馏塔中。

[0366] 第四十六实施方案可以包括第四十五实施方案的反应性蒸馏法,其中通过提高进料流中乙醇对氢的比来提高塔底产物流中丁醇对乙酸乙酯的比。

[0367] 第四十七实施方案可以包括第四十二至第四十六实施方案任一项的反应性蒸馏法,进一步包含将塔底产物流引入第二蒸馏塔以分离乙酸乙酯和丁醇。

[0368] 第四十八实施方案可以包括第四十二至第四十七实施方案任一项的反应性蒸馏法,进一步包括:使该塔底流与氢化催化剂和氢接触以氢化该塔底流中的至少一部分污染

物;并从该塔底流中分离污染物的氢化部分。

[0369] 第四十九实施方案可以包括第四十八实施方案的反应性蒸馏法,其中该氢化催化剂包含第VIII族金属、第VI族金属或其任意组合。

[0370] 第五十实施方案可以包括第四十二至第四十九实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含能够进行脱水和二聚化反应、脱氢和二聚化反应或其组合的催化剂。

[0371] 第五十一实施方案可以包括第四十二至第五十实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含选自以下的至少一种催化组分:铜、氧化铜、钡、氧化钡、钇、氧化钇、铈、氧化铈、铂、氧化铂、钪、氧化钪、镱、氧化镱、银、氧化银、镉、氧化镉、锌、氧化锌、镉、氧化镉、金、氧化金、铊、氧化铊、镁、氧化镁、锰、氧化锰、铝、氧化铝、铬、氧化铬、镍、氧化镍、铁、氧化铁、钼、氧化钼、钠、氧化钠、碳酸钠、锶、氧化锶、锡、氧化锡,以及其任意混合物。

[0372] 第五十二实施方案可以包括第四十二至第五十一实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含载体,其中该载体包含至少一种选自以下的载体材料:炭、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝、氧化锆、氧化钛、二氧化铈、氧化钒、氮化硼、杂多酸、羟基磷灰石、氧化锌、氧化铬、沸石、碳纳米管、碳富勒烯,以及其任意组合。

[0373] 第五十三实施方案可以包括第四十二至第五十二实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包括CuO/SiO₂、CuO/SiO₂-Al₂O₃、CuO/ZnO、CuO/ZrO₂、CuO/SiO₂-ZrO₂、CuO/Al₂O₃或其任意组合。

[0374] 第五十四实施方案可以包括第四十二至第五十三实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包括CuO/ZnO/SiO₂、CuO/ZrO₂/SiO₂、CuO/MgO/SiO₂、CuO/CaO/SiO₂、CuO/SrO/SiO₂、CuO/BaO/SiO₂、CuO/ZrO₂/Al₂O₃/SiO₂、CuO/Na₂O/SiO₂、或其任意组合。

[0375] 第五十五实施方案可以包括第四十二至第五十四实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包括CuO/ZnO/Al₂O₃、CuO/Cr₂O₃/Al₂O₃、CuO/ZrO₂/Al₂O₃、或其任意组合。

[0376] 第五十六实施方案可以包括第四十二至第五十五实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含铜,并且其中该催化剂具有该催化剂的大约0.5%至大约80%的铜重量载量。

[0377] 第五十七实施方案可以包括第四十二至第五十六实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含沉积在二氧化锆载体上的氧化铜和氧化铝。

[0378] 第五十八实施方案可以包括第四十二至第五十七实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含沉积在氧化铝载体上的氧化铜和二氧化锆。

[0379] 第五十九实施方案可以包括第四十二至第五十八实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中乙醇向丁醇和乙酸乙酯的转化的选择性为至少大约90%,并且乙醇向丁醇的转化的选择性为至少大约20%。

[0380] 第六十实施方案可以包括第四十二至第五十九实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含碳酸钠。

[0381] 第六十一实施方案可以包括第四十二至第六十实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂在氢的存在下至少部分被还原。

[0382] 第六十二实施方案可以包括第四十二至第六十一实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含多组分催化剂。

[0383] 第六十三实施方案可以包括第六十二实施方案的反应性蒸馏法,其中该多组分催

化剂包含第一催化剂组分和第二催化剂组分,其中该第一催化剂组分包含脱氢催化剂组分,并且其中该第二催化剂组分配置为将进料流中至少一部分乙醇转化为包含丁醇和水的反应产物。

[0384] 第六十四实施方案可以包括第六十二实施方案的反应性蒸馏法,其中该第一催化剂组分占该第一催化剂组分与该第二催化剂组分的结合体积的小于大约30体积%。

[0385] 第六十五实施方案可以包括第六十三或第六十四实施方案的反应性蒸馏法,其中该第一催化剂组分包含Cu、Pd、Pt、Cr₂O₃、PtO₂、Cu₂Cr₂O₅、其任何盐、或其任何氧化物。

[0386] 第六十六实施方案可以包括第六十三至第六十五实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该第二催化剂组分包含氧化镁、氢氧化镁、水合磷酸镁(Mg₃(PO₄)₂·8H₂O)、氧化钙、氢氧化钙、氟化钙、硅酸钙(硅灰石)、二水合硫酸钙(石膏)、磷酸锂、磷酸铝、二氧化钛、氟磷灰石(Ca₁₀(PO₄)₆F₂)、磷酸四钙(Ca₄(PO₄)₂O)、水滑石、滑石、高岭土、海泡石,或其任意组合。

[0387] 第六十七实施方案可以包括第四十二至第六十六实施方案任一项的反应性蒸馏法,进一步包括:从该反应性蒸馏塔中取出侧流;令该侧流与第二催化剂接触,其中该侧流在第二催化剂的存在下反应以制造丁醇。

[0388] 第六十八实施方案可以包括第六十七实施方案的反应性蒸馏法,进一步包括:调节该侧流的流速以实现所需塔底流组成。

[0389] 第六十九实施方案可以包括第六十八实施方案的反应性蒸馏法,其中调节包括提高侧流的流速以提高丁醇相对于乙酸乙酯的生产。

[0390] 第七十实施方案可以包括第六十八实施方案的反应性蒸馏法,其中调节包括降低侧流的流速以降低丁醇相对于乙酸乙酯的生产。

[0391] 第七十一实施方案可以包括第四十二至第六十六实施方案任一项的反应性蒸馏法,进一步包括:从该反应性蒸馏塔中取出侧流;令该侧流与第二催化剂接触,其中该侧流在第二催化剂的存在下反应以制造乙酸乙酯。

[0392] 第七十二实施方案可以包括第七十一实施方案的反应性蒸馏法,进一步包括:调节该侧流的流速以实现所需塔底流组成。

[0393] 第七十三实施方案可以包括第七十二实施方案的反应性蒸馏法,其中调节包括提高侧流的流速以降低丁醇相对于乙酸乙酯的生产。

[0394] 第七十四实施方案可以包括第七十二实施方案的反应性蒸馏法,其中调节包括降低侧流的流速以提高丁醇相对于乙酸乙酯的生产。

[0395] 第七十五实施方案可以包括第七十二实施方案的反应性蒸馏法,其中调节包括切断该侧流的流速以制造纯或基本纯的丁醇。

[0396] 第七十六实施方案可以包括第四十二至第七十五实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该进料流的液体部分在该催化剂的存在下反应以制造包含丁醇和水的反应产物。

[0397] 在第七十七实施方案中,反应性蒸馏系统包括:包含乙醇的进料流;反应性蒸馏塔包含:通常位于该塔中心的催化剂,与该反应性蒸馏塔流体连通并配置为令乙醇从进料流通过该催化剂的乙醇进料,塔顶产物水和氢移除通道,和塔底产物丁醇与乙酸乙酯移除通道;包含配置为接收来自该反应性蒸馏塔的塔底产物的入口、丁醇产物取出通道和乙酸乙酯取出通道的产物分离系统。

[0398] 第七十八实施方案可以包括第七十七实施方案的反应性蒸馏系统,进一步包含连

接来自该产物分离系统的乙醇取出通道和进入反应性蒸馏塔的入口的乙醇再循环管线。

[0399] 第七十九实施方案可以包括第七十七或第七十八实施方案任一项的反应性蒸馏系统,进一步包含分离器和塔顶乙醇再循环管线,其中该塔顶产物水和氢移除通道将反应性蒸馏塔连接到分离器,并且该塔顶乙醇再循环管线将分离器连接到进入反应性蒸馏塔的入口。

[0400] 第八十实施方案可以包括第七十七至第七十九实施方案任一项的反应性蒸馏系统,进一步包含定位为接触穿过该催化剂的液体产物的氢化催化剂。

[0401] 第八十一实施方案可以包括第七十七至第八十实施方案任一项的反应性蒸馏系统,其中该产物分离系统进一步包含轻质产物取出通道或重质产物取出通道的至少一个。

[0402] 第八十二实施方案可以包括第七十七实施方案的反应性蒸馏系统,其中该反应性蒸馏塔包含配置为令液体乙醇进料与催化剂接触并在液体乙醇进料与催化剂接触过程中除去水的批量反应器。

[0403] 第八十三实施方案可以包括第七十七实施方案的反应性蒸馏系统,其中该反应性蒸馏塔包含配置为令液体乙醇进料与催化剂接触并在液体乙醇进料与催化剂接触过程中除去水的连续搅拌釜反应器(CSTR)。

[0404] 第八十四实施方案可以包括第七十七至第八十三实施方案任一项的反应性蒸馏法,进一步包括将包含氢的第二进料流引入到该反应性蒸馏塔中。

[0405] 在第八十五实施方案中,反应性蒸馏法将进料流引入到反应性蒸馏塔中,其中该进料流包含乙醇;在蒸馏过程中令该进料流与催化剂在该反应性蒸馏塔中接触,其中该进料流在该催化剂的存在下反应以制造包含丁醇、乙酸乙酯、水和氢的反应产物;在蒸馏过程中从该反应性蒸馏塔中分离塔底流,其中该塔底流包含丁醇和乙酸乙酯;在蒸馏过程中从反应性蒸馏塔中分离塔顶流,其中该塔顶流包含水和乙醇;从塔顶流中分离再循环料流,其中该再循环料流包含来自该塔顶流的乙醇的至少一部分;并将该再循环料流再循环至该反应性蒸馏塔。

[0406] 第八十六实施方案可以包括第八十五实施方案的反应性蒸馏法,进一步包括:在从塔顶流中分离再循环料流之后和在将再循环料流再循环到反应性蒸馏塔之前从该再循环料流中分离至少一种副产物。

[0407] 第八十七实施方案可以包括第八十五或第八十六实施方案的反应性蒸馏法,进一步包括:将塔底流分离为产物流和再循环料流;并将产物流分离为副产物流和丁醇产物流。

[0408] 第八十八实施方案可以包括第八十五至第八十七实施方案任一项的反应性蒸馏法,进一步包括将包含氢的第二进料流引入到该反应性蒸馏塔中。

[0409] 第八十九实施方案可以包括第八十五至第八十八实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含多组分催化剂。

[0410] 第九十实施方案可以包括第八十九实施方案的反应性蒸馏法,其中该多组分催化剂包含第一催化剂组分和第二催化剂组分,其中该第一催化剂组分包含脱氢催化剂组分,并且其中该第二催化剂组配置为将进料流中至少一部分乙醇转化为包含丁醇和水的反应产物。

[0411] 第九十一实施方案可以包括第九十实施方案的反应性蒸馏法,其中该第一催化剂组分占该第一催化剂组分与该第二催化剂组分的结合体积的小于大约30体积%。

[0412] 第九十二实施方案可以包括第九十或第九十一实施方案的反应性蒸馏法,其中该第一催化剂组分包含Cu、Pd、Pt、Cr₂O₃、PtO₂、Cu₂Cr₂O₅、其任何盐、或其任何氧化物。

[0413] 第九十三实施方案可以包括第九十至第九十二实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该第二催化剂组分包含氧化镁、氢氧化镁、水合磷酸镁(Mg₃(PO₄)₂·8H₂O)、氧化钙、氢氧化钙、氟化钙、硅酸钙(硅灰石)、二水合硫酸钙(石膏)、磷酸锂、磷酸铝、二氧化钛、氟磷灰石(Ca₁₀(PO₄)₆F₂)、磷酸四钙(Ca₄(PO₄)₂O)、水滑石、滑石、高岭土、海泡石,或其任意组合。

[0414] 在第九十四实施方案中,反应性蒸馏法包括:将进料流引入到反应性蒸馏塔中,其中该进料流包含一种或多种 α -氢醇;在蒸馏过程中令该进料流与一种或多种催化剂在该反应性蒸馏塔中接触,其中该进料流在一种或多种催化剂的存在下反应以制造包含一种或多种高级醇的反应产物;并在蒸馏过程中从该反应性蒸馏塔中以塔底流形式取出该高级醇。

[0415] 第九十五实施方案可以包括第九十四实施方案的方法,其中该一种或多种 α -氢醇包含乙醇、丙醇或丁醇的一种或多种。

[0416] 第九十六实施方案可以包括第九十四实施方案的方法,其中该一种或多种 α -氢醇仅包含乙醇。

[0417] 第九十七实施方案可以包括第九十四至第九十六实施方案任一项的方法,其中该一种或多种高级醇包含C₆-C₁₃醇。

[0418] 第九十八实施方案可以包括第九十四至第九十六实施方案任一项的方法,其中该一种或多种高级醇包含选自以下的至少一种醇:1-己醇、2-乙基-1-丁醇、1-辛醇、2-乙基-2-己醇、庚醇、癸醇和十二烷醇。

[0419] 第九十九实施方案可以包括第九十四至第九十八实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含格尔伯特反应催化剂、固体碱多组分氧化物催化剂、固体酸/碱双官能催化剂、具有碱性抗衡离子的沸石、氧化镁催化剂、氧化物粉末催化剂,或其任意组合。

[0420] 第一百实施方案可以包括第九十四至第九十九实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含双官能催化剂。

[0421] 第一百零一实施方案可以包括第九十四至第一百实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含羟基磷灰石格尔伯特反应催化剂、固体碱格尔伯特反应催化剂,或其组合。

[0422] 第一百零二实施方案可以包括第九十四至第一百零一实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含CuO/SiO₂、CuO/SiO₂-Al₂O₃、CuO/ZnO、CuO/ZrO₂、CuO/SiO₂-ZrO₂、CuO/Al₂O₃、CuO/MgO、CuO/MgO/SiO₂、CuO/MgO/Al₂O₃、CuO/ZnO/SiO₂、CuO/ZrO₂/SiO₂、CuO/MgO/SiO₂、CuO/CaO/SiO₂、CuO/SrO/SiO₂、CuO/BaO/SiO₂、CuO/ZrO₂/Al₂O₃/SiO₂和CuO/Na₂O/SiO₂、CuO/ZnO/Al₂O₃、CuO/Cr₂O₃/Al₂O₃和CuO/ZrO₂/Al₂O₃,或其任意组合。

[0423] 第一百零三实施方案可以包括第一百零二实施方案的反应性蒸馏法,其中该催化剂具有该催化剂的大约0.5%至大约50%的铜重量载量。

[0424] 第一百零四实施方案可以包括第九十四至第一百零三实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含下式代表的催化剂组分:M/MgO/Al₂O₃,其中M可以代表钇、铈、钼、银、金、镍或铜,或其氧化物。

[0425] 第一百零五实施方案可以包括第九十四至第一百零四实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含下式代表的羟基磷灰石:Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂,其中钙对磷的比(Ca:

P)可以为大约1.5至大约1.8。

[0426] 第一百零六实施方案可以包括第九十四至第一百零五实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含满足下式的磷灰石结构: $M_a(M'O_b)_cX_2$,其中M代表钙、锶、镁、钡、铅、镉、铁、钴、镍、锌或氢,其中M'代表磷、钒、砷、碳或硫,其中X代表氟、氯、溴或氢氧根,并且其中a为大约10,b为大约3,c为大约6,并且a对c的比为大约1.5至大约1.8。

[0427] 第一百零七实施方案可以包括第九十四至第一百零六实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含磷酸钙、磷酸碳酸钙、焦磷酸钙、磷酸镁、磷酸碳酸镁、焦磷酸镁或其任意组合。

[0428] 第一百零八实施方案可以包括第九十四至第一百零七实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含氧化镁、氢氧化镁、水合磷酸镁($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$)、氧化钙、氢氧化钙、氟化钙、硅酸钙(硅灰石)、二水合硫酸钙(石膏)、磷酸锂、磷酸铝、二氧化钛、氟磷灰石($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$)、磷酸四钙($Ca_4(PO_4)_2O$)、水滑石、滑石、高岭土、海泡石,或其任意组合。

[0429] 第一百零九实施方案可以包括第九十四至第一百零八实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含选自以下的至少一种催化组分:铜、氧化铜、钡、氧化钡、钕、氧化钕、铯、氧化铯、铂、氧化铂、钇、氧化钇、铈、氧化铈、银、氧化银、镉、氧化镉、锌、氧化锌、锆、氧化锆、金、氧化金、铊、氧化铊、镁、氧化镁、锰、氧化锰、铝、氧化铝、铬、氧化铬、镍、氧化镍、铁、氧化铁、钼、氧化钼、钠、氧化钠、碳酸钠、锶、氧化锶、锡、氧化锡,以及其任意混合物。

[0430] 第一百一十实施方案可以包括第九十四至第一百零九实施方案任一项的反应性蒸馏法,其中该催化剂包含多组分催化剂。

[0431] 第一百一十一实施方案可以包括第一百一十实施方案的反应性蒸馏法,其中该多组分催化剂包含第一催化剂组分和第二催化剂组分,其中该第一催化剂组分配置为将进料流中的至少一部分乙醇转化为乙酸乙酯,并且其中该第二催化剂组分配置为将进料流中的至少一部分乙醇转化为丁醇和水。

[0432] 第一百一十二实施方案可以包括第九十四至第一百一十一实施方案任一项的反应性蒸馏法,进一步包括:从该反应性蒸馏塔中取出侧流;令该侧流与侧反应器催化剂接触,其中该侧流在侧反应器催化剂的存在下反应以制造高级醇,并将在侧反应器催化剂存在下制得的高级醇重新引入到该反应性蒸馏塔中。

[0433] 第一百一十三实施方案可以包括第九十四至第一百一十二实施方案任一项的反应性蒸馏法,进一步包括:调节该反应性蒸馏塔的压力以提高高级醇生产。

[0434] 第一百一十四实施方案可以包括第九十四至第一百一十三实施方案任一项的反应性蒸馏法,进一步包括将包含氢的第二进料流引入到该反应性蒸馏塔中。

[0435] 在第一百一十五实施方案中,反应性蒸馏法包括:将进料流引入到反应性蒸馏塔中,其中该进料流包含乙醇;在蒸馏过程中令该进料流与一种或多种催化剂接触,其中该进料流在一种或多种催化剂的存在下反应以制造包含C₆-C₁₃醇的反应产物;并在蒸馏过程中从该反应性蒸馏塔中以塔底流形式取出该C₆-C₁₃醇。

[0436] 第一百一十六实施方案可以包括第一百一十五实施方案的方法,其中该一种或多种催化剂设置在该反应性蒸馏塔中。

[0437] 第一百一十七实施方案可以包括第一百一十五实施方案的方法,其中该一种或多种催化剂设置在与该反应性蒸馏塔流体连通的侧反应器中。

[0438] 第一百一十八实施方案可以包括第一百一十七实施方案的反应性蒸馏法,进一步包括:从该反应性蒸馏塔中取出侧流;令该侧流与侧反应器催化剂在侧反应器中接触,其中该侧流在侧反应器催化剂的存在下反应以制造C₆-C₁₃醇;并将在侧反应器催化剂存在下制得的C₆-C₁₃醇重新引入到该反应性蒸馏塔中。

[0439] 第一百一十九实施方案可以包括第一百一十五至第一百一十八实施方案任一项的反应性蒸馏法,进一步包括:从该反应性蒸馏塔中取出塔底流,其中该进料流在一种或多种催化剂的存在下反应以制造包含C₆-C₁₃醇和丁醇的反应产物,并且其中该塔底流包含该C₆-C₁₃醇和丁醇;将至少一部分该C₆-C₁₃醇与该C₂-C₅醇分离;并将该C₂-C₅醇再循环到反应性蒸馏塔中。

[0440] 第一百二十实施方案可以包括第一百一十五至第一百一十九实施方案任一项的反应性蒸馏法,进一步包括:调节该反应性蒸馏塔的压力以提高C₆-C₁₃醇生产。

[0441] 在第一百二十一实施方案中,反应性蒸馏系统包括:包含 α -氢醇的进料流,其中该 α -氢醇比甲醇更重质;反应性蒸馏塔,其中该反应性蒸馏塔包含:设置在该反应性蒸馏塔中的一种或多种催化剂,和配制为令包含 α -氢醇的进料流穿过该一种或多种催化剂的至少一部分以制造高级醇的 α -氢醇进料,其中该一种或多种催化剂配置为令该 α -氢醇在该一种或多种催化剂的存在下反应以制造该高级醇,并且其中该高级醇包含比该 α -氢醇更重质的醇;塔顶产物氢取出通道,和塔底产物高级醇取出通道。

[0442] 第一百二十二实施方案可以包括第一百二十一实施方案的系统,进一步包括:与该反应性蒸馏塔流体连通的侧反应器,其中该侧反应器包含第二催化剂;与侧反应器和该反应性蒸馏塔流体连通并配置为令来自反应性蒸馏塔的流体穿过该第二催化剂的入口,和与侧反应器和反应性蒸馏塔流体连通并配置为将来自侧反应器出口的流体送入该反应性蒸馏塔的出口。

[0443] 第一百二十三实施方案可以包括第一百二十二实施方案的反应性蒸馏系统,其中该入口在该出口下方连接到该反应性蒸馏塔。

[0444] 第一百二十四实施方案可以包括第一百二十三实施方案的反应性蒸馏系统,其中该流体是蒸气。

[0445] 第一百二十五实施方案可以包括第一百二十二实施方案的反应性蒸馏系统,其中该入口在该出口上方连接到该反应性蒸馏塔。

[0446] 第一百二十六实施方案可以包括第一百二十二实施方案的反应性蒸馏系统,其中该流体是液体。

[0447] 第一百二十七实施方案可以包括第一百二十一至第一百二十六实施方案任一项的反应性蒸馏系统,其中该反应性蒸馏系统进一步包括:与该反应性蒸馏塔流体连通并配置为令氢穿过该一种或多种催化剂的至少一部分的氢进料。

[0448] 第一百二十八实施方案可以包括第一百二十一至第一百二十七实施方案任一项的反应性蒸馏系统,其中该 α -氢醇进料包含C₂-C₅ α -氢醇。

[0449] 第一百二十九实施方案可以包括第一百二十一至第一百二十八实施方案任一项的反应性蒸馏系统,其中该高级醇包含C₆-C₁₃醇。

[0450] 在第一百三十实施方案中,分离混合的有机和含水相料流的方法,该方法包括:在分离单元中将入口料流分离为塔顶流和塔底流,其中该入口料流包含水、丁醇和酯,其中该

塔顶流包含水和酯,并且其中该塔底流包含丁醇;将该塔顶流送入滗析器中;在该滗析器中生成包含基本所有水的含水相和包含该酯的有机相;以含水料流形式从该滗析器中取出该含水相;以有机物料流形式从该滗析器中取出该有机相;将该有机物料流分离为产物流和再循环料流,其中该产物流包含该酯,并且其中该再循环料流包含水。

[0451] 第一百三十一实施方案可以包括第一百三十实施方案的方法,其中该酯包含丁酸乙酯。

[0452] 第一百三十二实施方案可以包括第一百三十或第一百三十一实施方案的方法,其中该塔底流包含具有按重量计至少大约90%的丁醇的纯度的丁醇。

[0453] 第一百三十三实施方案可以包括第一百三十至第一百三十二实施方案任一项的方法,其中该分离单元包含蒸馏塔。

[0454] 第一百三十四实施方案可以包括第一百三十至第一百三十三实施方案任一项的方法,进一步包括:将该再循环料流再循环到该入口料流中。

[0455] 在第一百三十五实施方案中,分离混合的有机和含水相料流的方法,该方法包括:在分离单元中将入口料流分离为塔顶流和塔底流,其中该入口料流包含水、多种高级醇和酯,其中该塔顶流包含水、酯和第一部分的该多种高级醇,并且其中该塔底流包含第二部分的该多种高级醇;将塔底流分离为至少一个包含第一部分的多种高级醇的第一高级醇的产物流;将该塔顶流送入滗析器中;在该滗析器中生成包含基本所有水的水相和包含该酯和第二部分的该多种高级醇的有机相;以含水料流形式从该滗析器中取出该水相;以有机物料流形式从该滗析器中取出该有机相;将该有机物料流分离为包含该酯的第一料流和包含第二部分的该多种高级醇的第二料流。

[0456] 第一百三十六实施方案可以包括第一百三十五实施方案的方法,其中将该塔底流分离为至少一个产物流包括将塔底流分离为包含丁醇的第一产物流和包含第一部分的该多种高级醇的剩余部分的第二产物流。

[0457] 第一百三十七实施方案可以包括第一百三十五实施方案的方法,其中将该塔底流分离为至少一个产物流进一步包括:将第一部分的该多种高级醇的剩余部分分离为包含己醇的第三产物流。

[0458] 第一百三十八实施方案可以包括第一百三十五实施方案的方法,其中将该有机物料流分离为包含酯的第一料流与包含第二部分的多种高级醇的第二料流包括:将该有机物料流分离为包含该酯和水的第二塔顶流和包含第二部分的该多种高级醇的第二塔底流。

[0459] 第一百三十九实施方案可以包括第一百三十八实施方案的方法,其中将该有机物料流分离为包含该酯的第一料流和包含第二部分的该多种高级醇的第二料流进一步包括:将该第二塔顶流送入第二滗析器中;在该第二滗析器中生成包含该有机物料流中基本所有水的第二含水相和包含该酯的第二有机相;以第二含水料流形式从该第二滗析器中取出该第二含水相;以第二有机物料流形式从该第二滗析器中取出该第二有机相;将该第二有机物料流分离为包含该酯的酯产物流。

[0460] 第一百四十实施方案可以包括第一百三十八实施方案的方法,其中将该有机物料流分离为包含该酯的第一料流和包含第二部分的该多种高级醇的第二料流进一步包括:将该第二塔底流分离为第三塔顶流和第三塔底流,其中该第三塔顶流包含第二部分的该多种高级醇的至少一种高级醇。

[0461] 第一百四十一实施方案可以包括第一百四十实施方案的方法,其中将该第二塔底流分离为第三塔顶流和第三塔底流在大于约3个大气压的压力下产生。

[0462] 第一百四十二实施方案可以包括第一百三十五至第一百四十一实施方案任一项的方法,其中该酯包含乙酸乙酯或丁酸乙酯的一种或多种。

[0463] 在第一百四十三实施方案中,分离醇与乙酸乙酯的方法,该方法包括:将水添加到入口料流中以形成混合流,其中该入口料流包含醇和乙酸乙酯;蒸馏该混合流以制造塔顶流与塔底流,其中该塔顶流包含水和乙酸乙酯,并且其中该塔底流包含大部分的该醇;冷凝该塔顶流;并从有机相料流中滗析含水相料流,其中该含水相料流包含该塔顶流中的大部分水,并且其中该有机相料流包含该塔顶流中的大部分乙酸乙酯。

[0464] 在前面的讨论和权利要求书中,术语“包括”和“包含”用于开放式方式,由此应解释为是指“包括但不限于”。公开了至少一个实施方案,由本领域普通技术人员做出的该实施方案和/或该实施方案的特征的变化、组合和/或修改在本公开的范围。组合、整合和/或省略该实施方案的特征所获得的替代实施方案也在本公开的范围。当明确描述数字范围或限制时,此类表达范围或限制应理解为包括落在明确描述的范围或限制中的具有类似量级的迭代范围或限制(例如大约1至大约10包括2、3、4等等;大于0.10包括0.11、0.12、0.13等等)。例如,当公开了具有下限 R_l 和上限 R_u 的数值范围时,具体公开了落在该范围内的任何数字。特别是具体公开了该范围内的以下数字: $R=R_l+k*(R_u-R_l)$,其中 k 是间隔1%的由1%至100%的变量,即 k 为1%、2%、3%、4%、5%……50%、51%、52%……95%、96%、97%、98%、99%或100%。此外,也具体公开了由上文定义的两个 R 数值限定的任何数值范围。对于权利要求的任何要素使用术语“任选”指的是该要素是必需的,或者该要素并不是必需,两种替代方案均在权利要求的范围内。使用更广义的术语如包含、包括和具有应当理解为提供了对更狭窄术语如由……组成、基本由……组成和基本包含的支持。

[0465] 因此,保护范围不受上述说明书的限制,而是仅受下面的权利要求书的限制,该范围包括该权利要求的主题的所有等价物。各个和每个权利要求作为本公开的实施方案并入该说明书。由此,该权利要求书是进一步的说明书,并且是对本公开的实施方案的增加。本文中对参考文献的讨论并非承认其是本公开的现有技术,尤其是公开日期在本申请优先权日之后的任何参考文献。本文中引用的所有专利、专利申请和出版物的公开内容经此引用并入至提供补充本文中所述那些内容的示例性、程序性或其它的细节的程度。

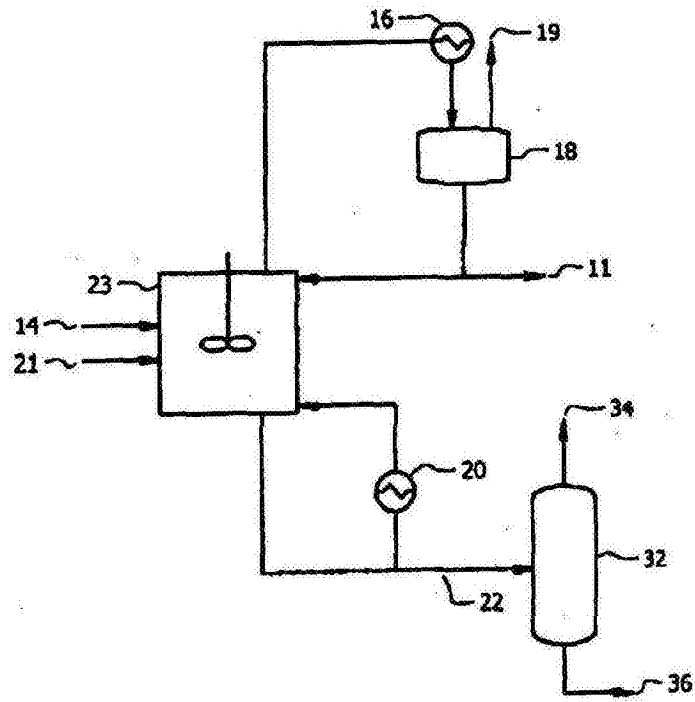


图1 (a)

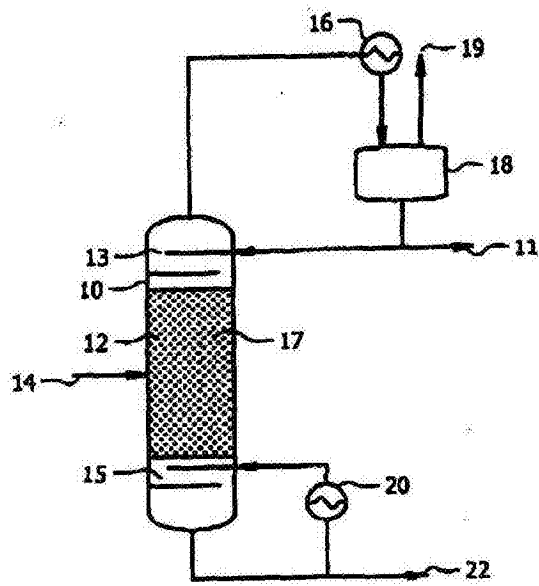


图1 (b)

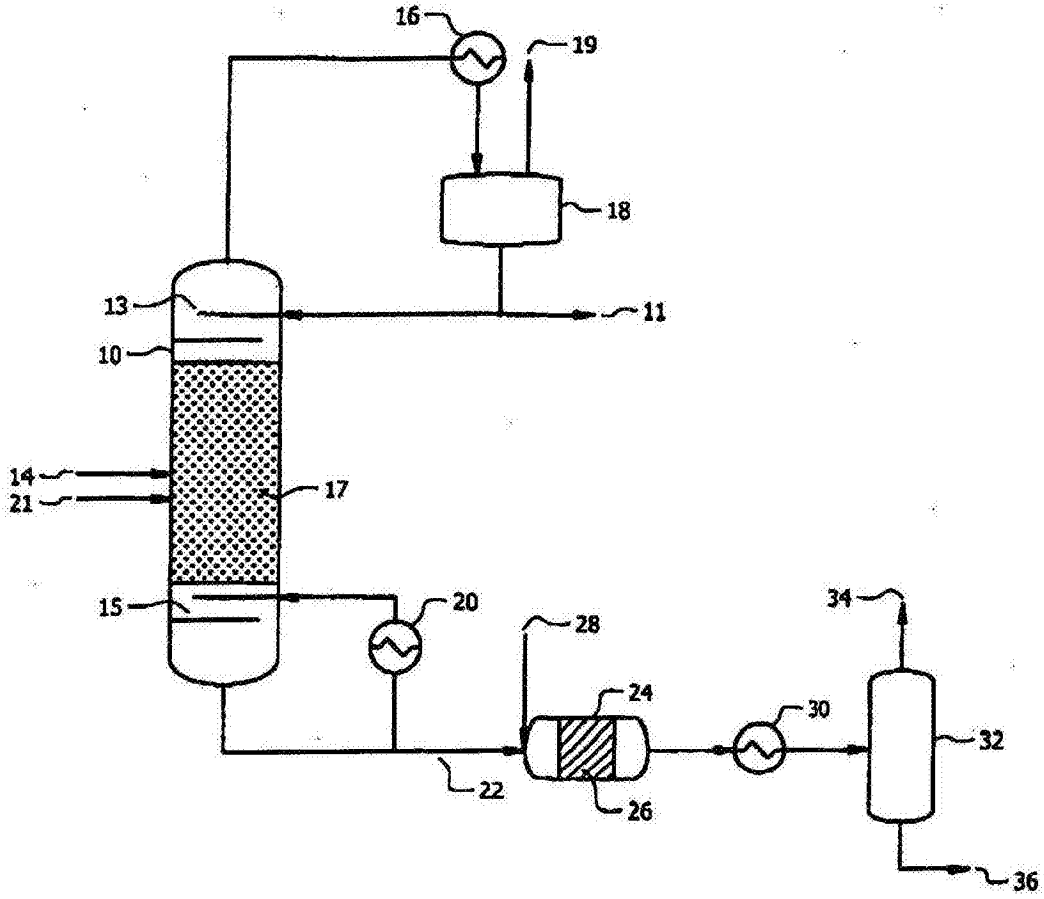


图2

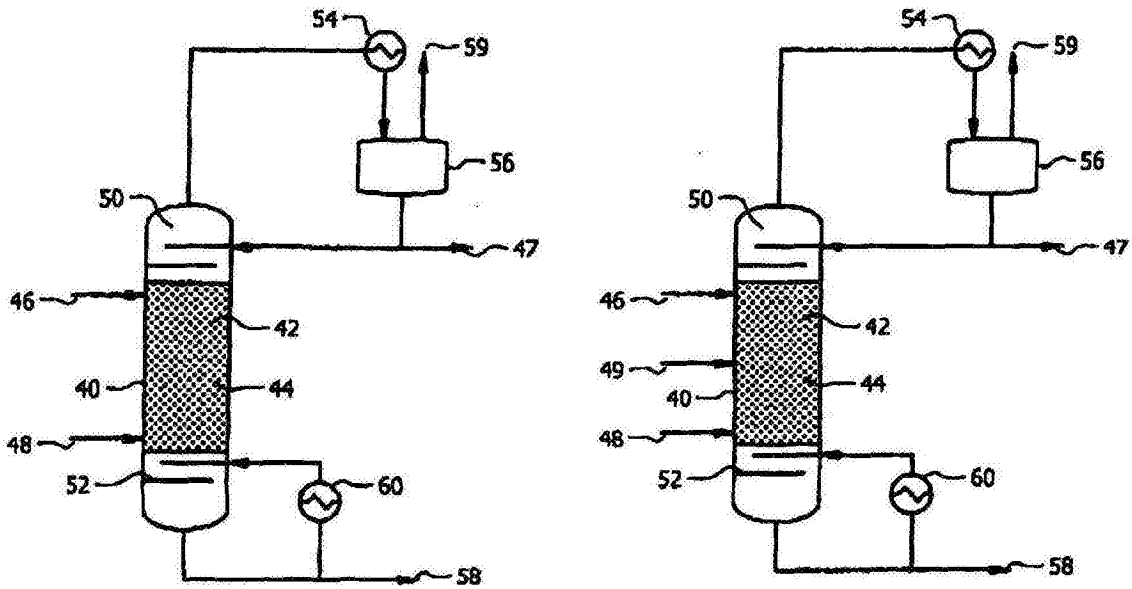


图3 (a)

图3 (b)

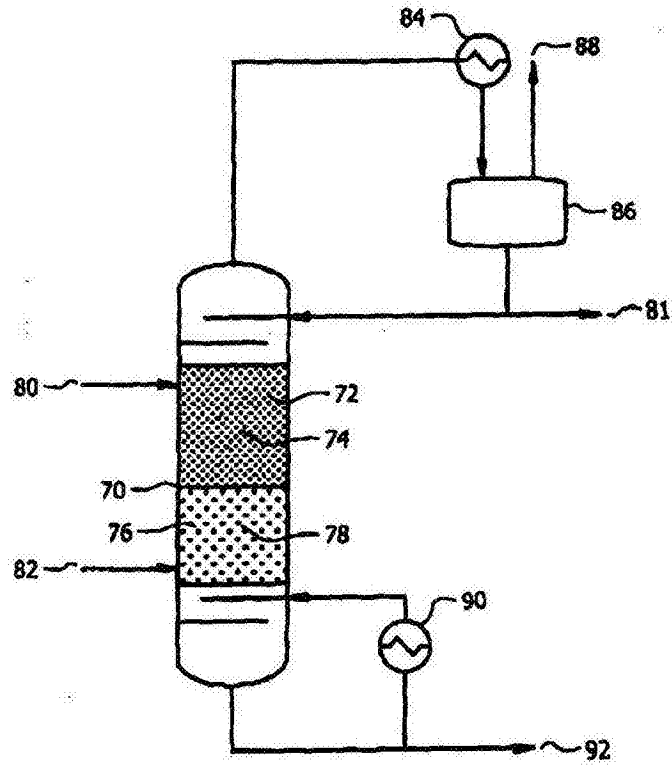


图4

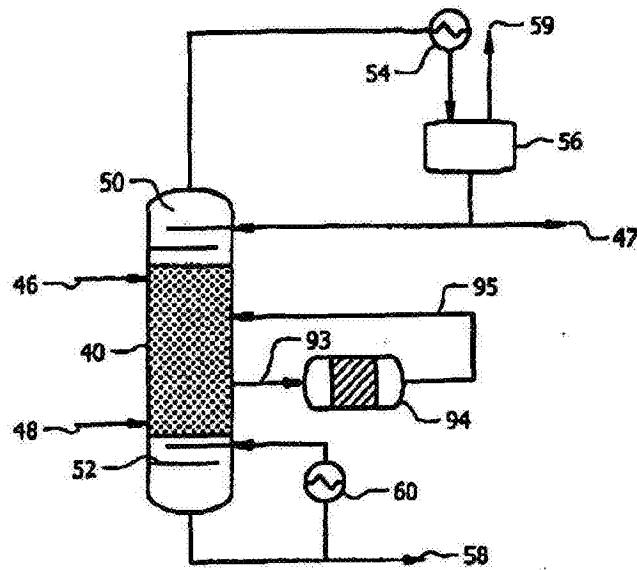


图5 (a)

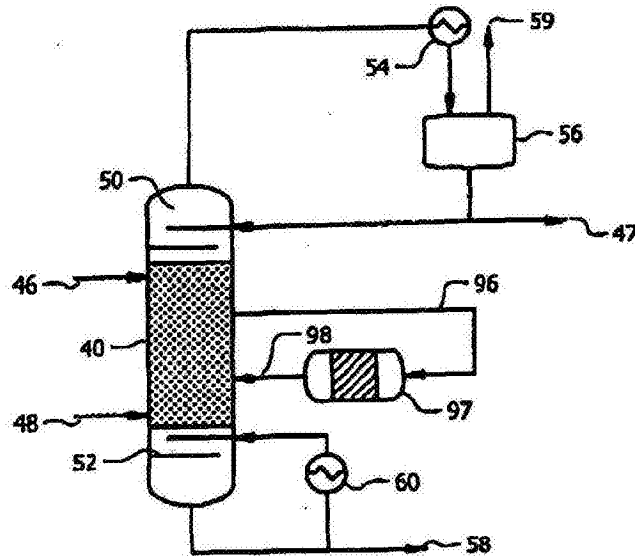


图5 (b)

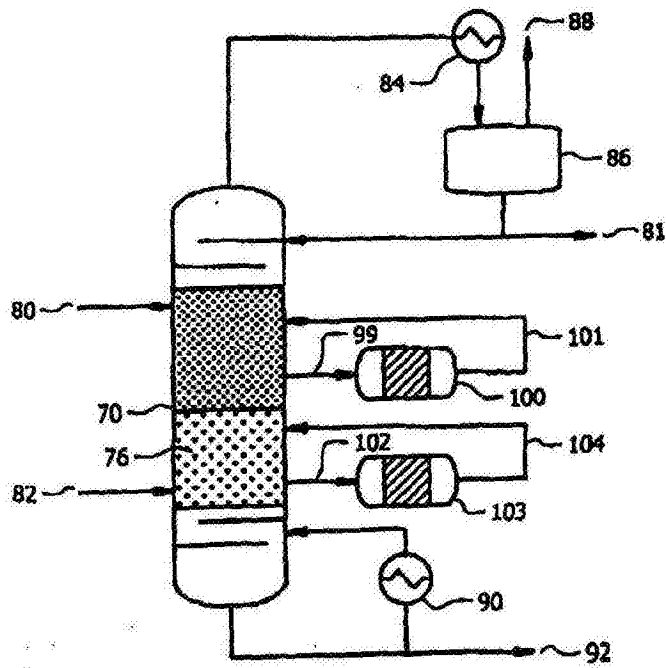


图6 (a)

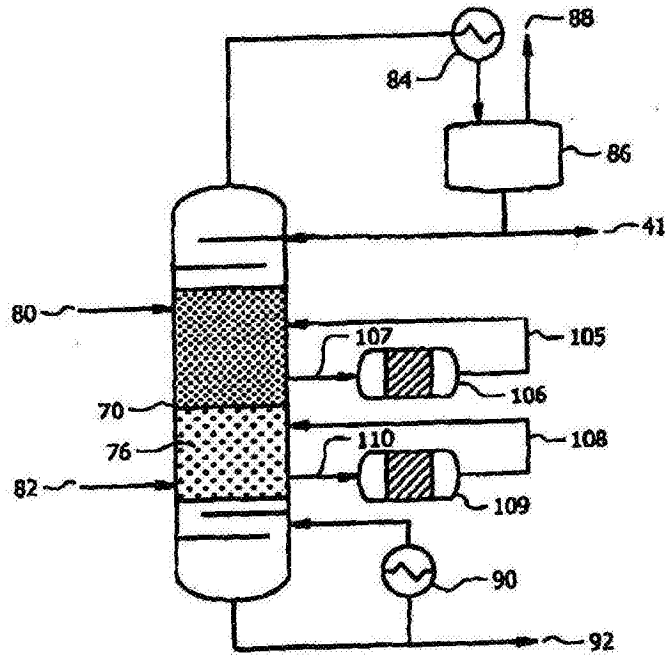


图6 (b)

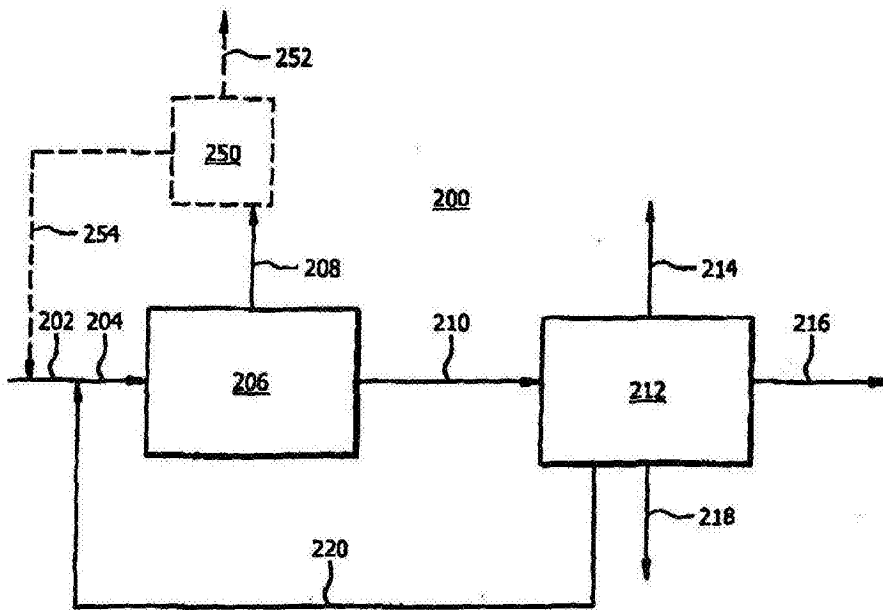


图7 (a)

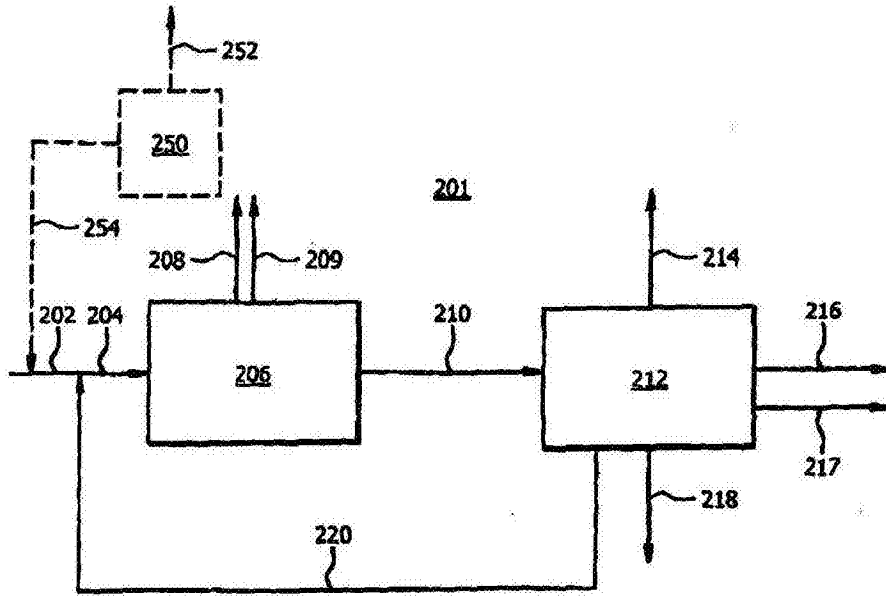


图7 (b)

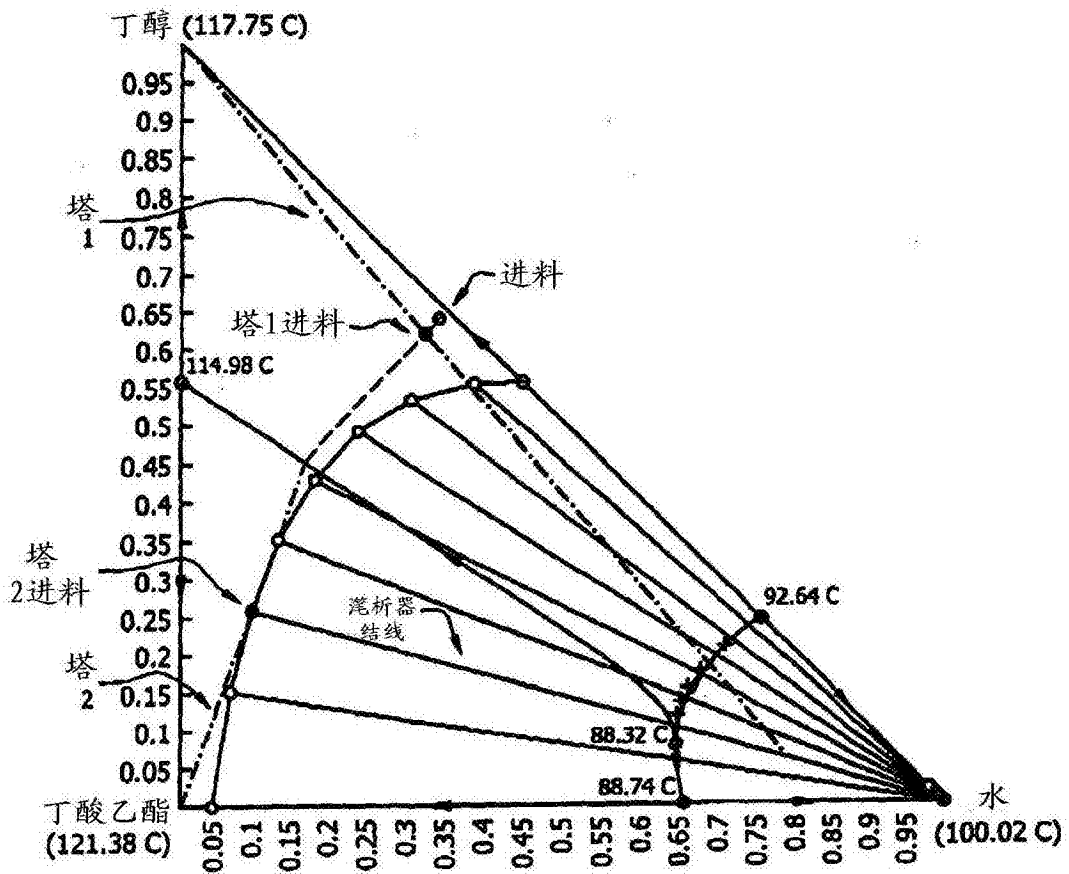


图8

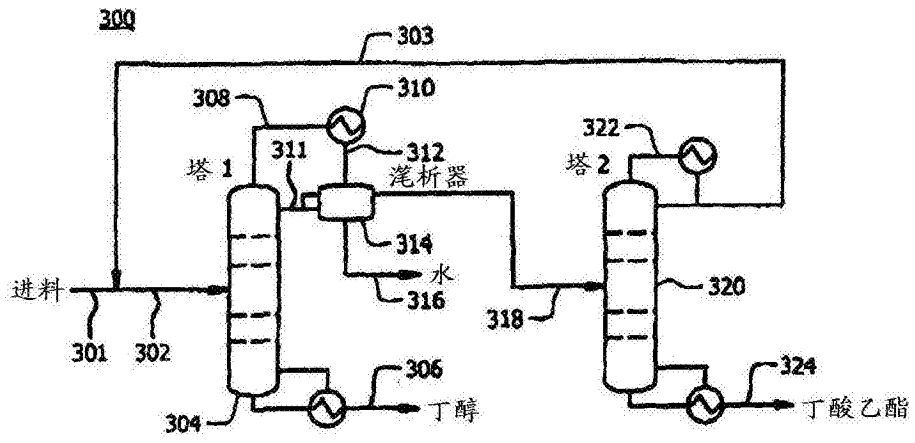


图9

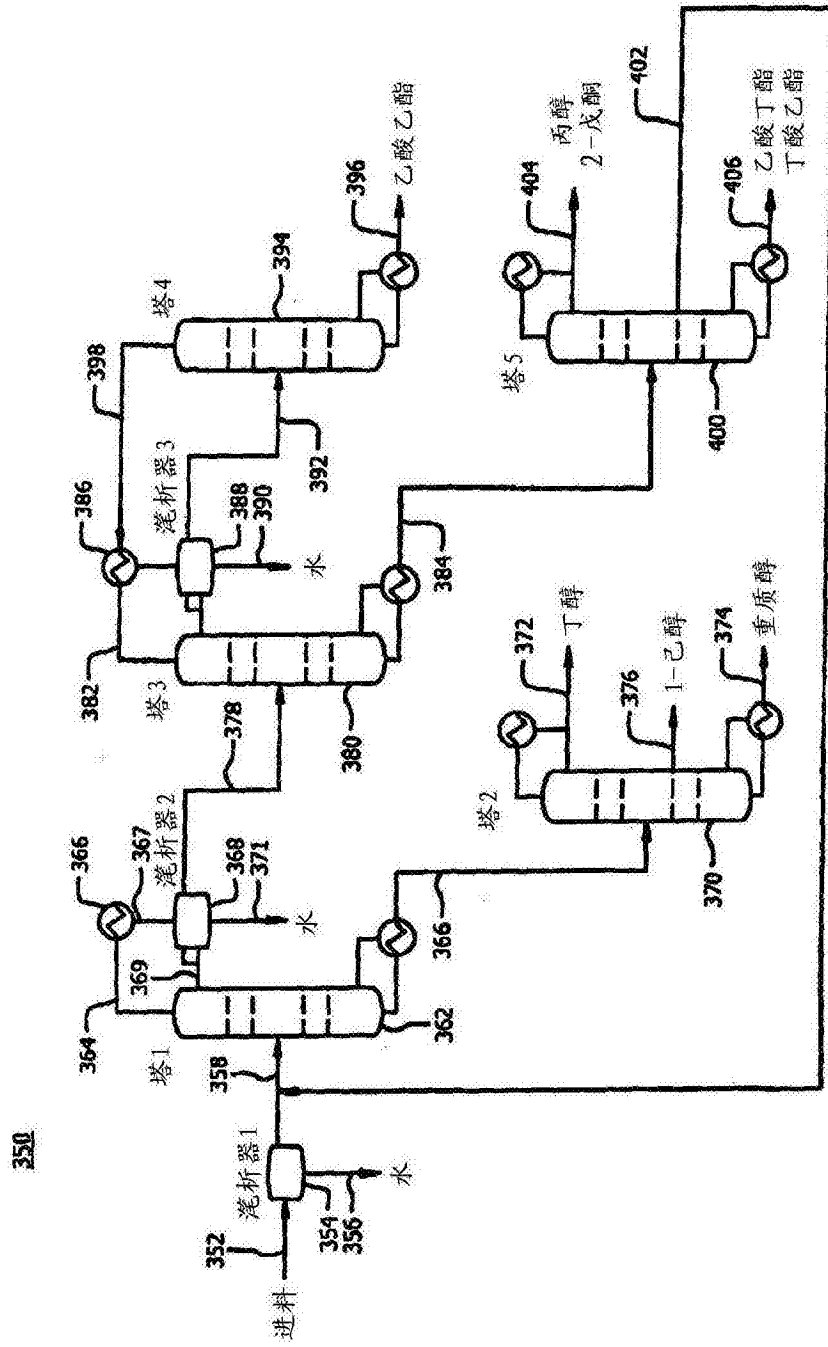


图10

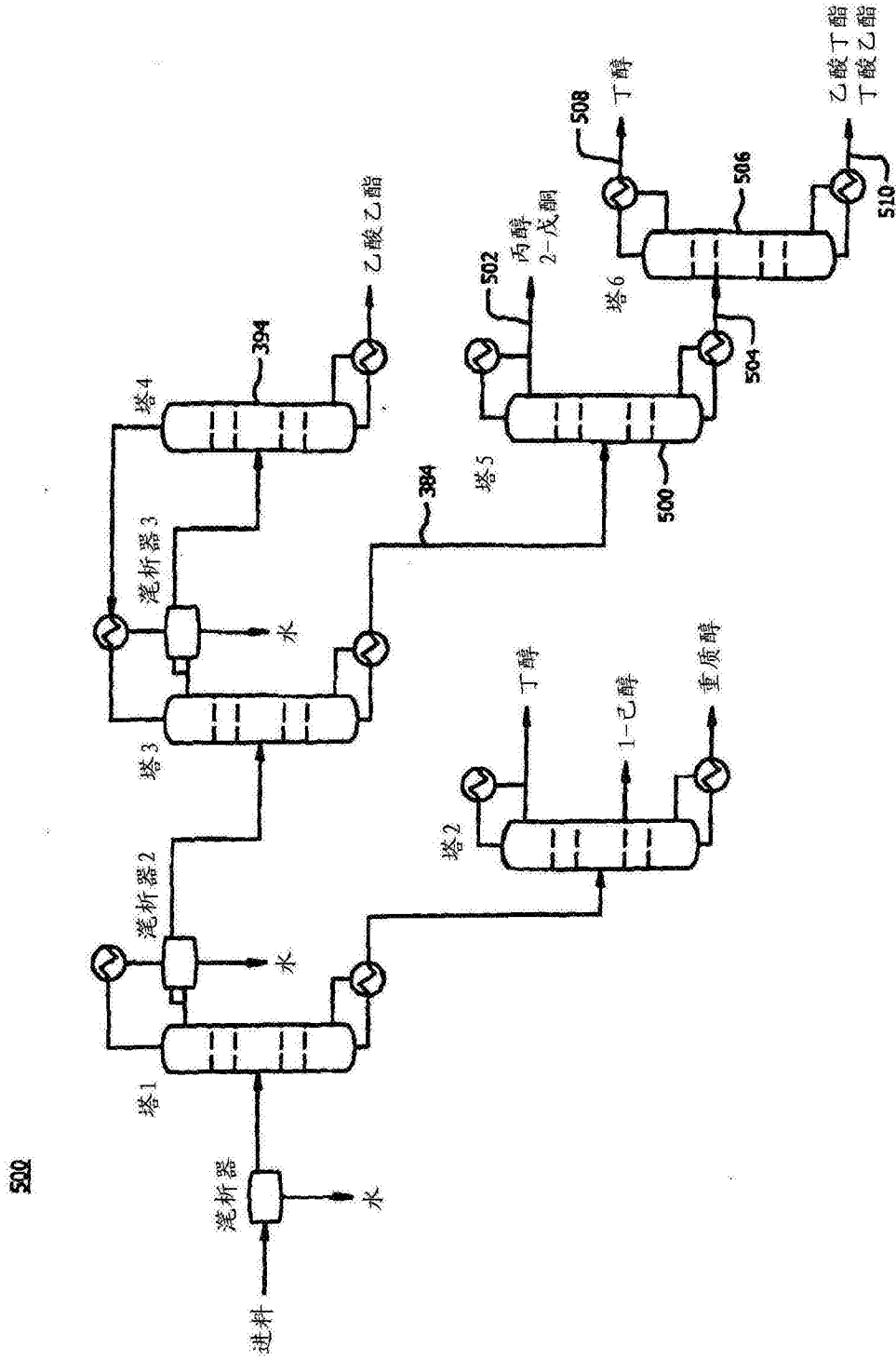


图11

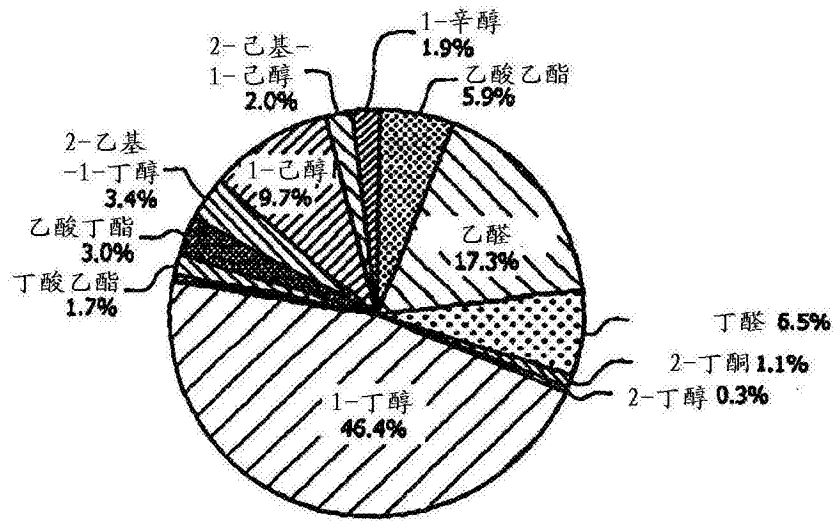


图13

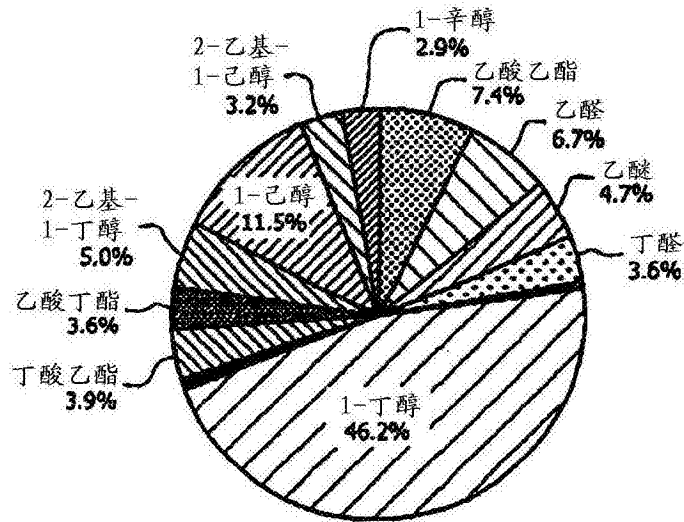


图14