



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201247300 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：101114971

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 26 日

(51)Int. Cl.：

B01D3/40 (2006.01)

C07C29/84 (2006.01)

C07C29/149 (2006.01)

(30)優先權：2011/12/02

美國

61/566,435

2011/04/26

美國

13/094,588

2011/06/16

美國

13/162,034

(71)申請人：瑟蘭斯國際股份有限公司 (美國) CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：華納 R 杰 WARNER, R. JAY (US)；約翰斯頓 韋特 J JOHNSTON, VICTOR J. (US)；李 大衛 LEE, DAVID (GB)；歐羅斯可 亞當 OROSCO, ADAM (US)

(74)代理人：陳哲宏；翁雅欣

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：7 共 51 頁

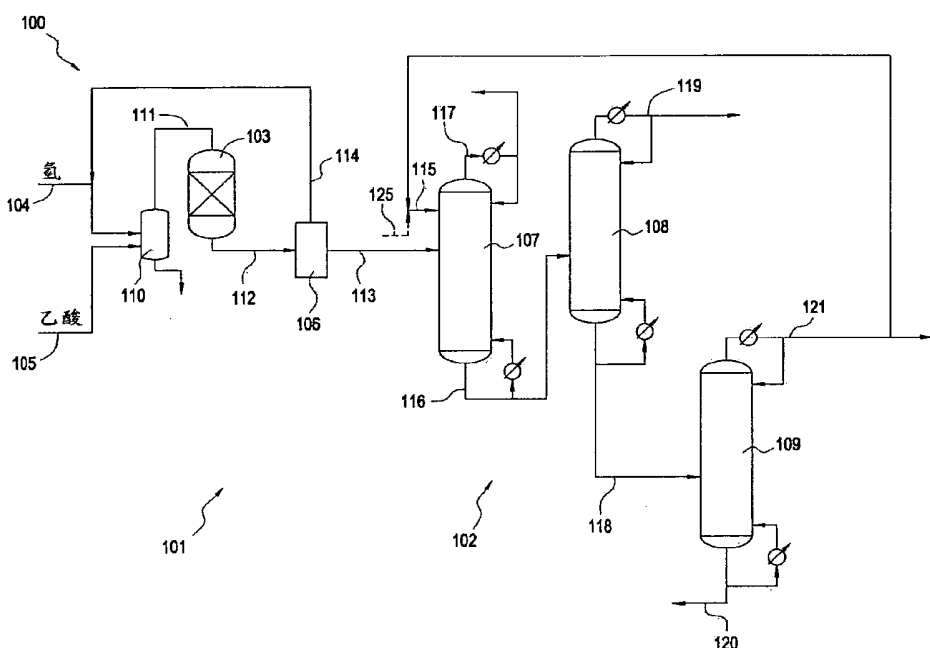
(54)名稱

以稀酸流作為萃取劑之應用

USING A DILUTE ACID STREAM AS AN EXTRACTIVE AGENT

(57)摘要

本發明有關使用萃取蒸餾塔由乙酸經氫化所得之粗製乙醇產物來回收乙醇之方法。使用包括少於 30wt% 乙酸之稀酸流作為萃取劑且在高於該粗饋入流之點饋入。該稀酸流可自該殘留物分離並返回至該萃取蒸餾塔。



100：系統

101：反應區

102：分離區

103：反應器

104：氫進料管線/管線

105：乙酸進料管線/管線

106：分離器

107：第一塔/萃取塔/塔

108：第二塔/酸塔/稀酸回收塔

109：第三塔/塔

110：汽化器/排出管

111：管線

112：管線

113：液體流

114：蒸汽流

115：萃取劑

116：管線/第一殘留
物

117：管線

118：管線

119：管線

120：管線

121：管線



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201247300 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：101114971

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 26 日

(51)Int. Cl. : **B01D3/40 (2006.01)**
C07C29/149 (2006.01)

C07C29/84 (2006.01)

(30)優先權：2011/12/02 美國 61/566,435
2011/04/26 美國 13/094,588
2011/06/16 美國 13/162,034

(71)申請人：瑟蘭斯國際股份有限公司 (美國) CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：華納 R 杰 WARNER, R. JAY (US)；約翰斯頓 韋特 J JOHNSTON, VICTOR J. (US)；李 大衛 LEE, DAVID (GB)；歐羅斯可 亞當 OROSCO, ADAM (US)

(74)代理人：陳哲宏；翁雅欣

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：7 共 51 頁

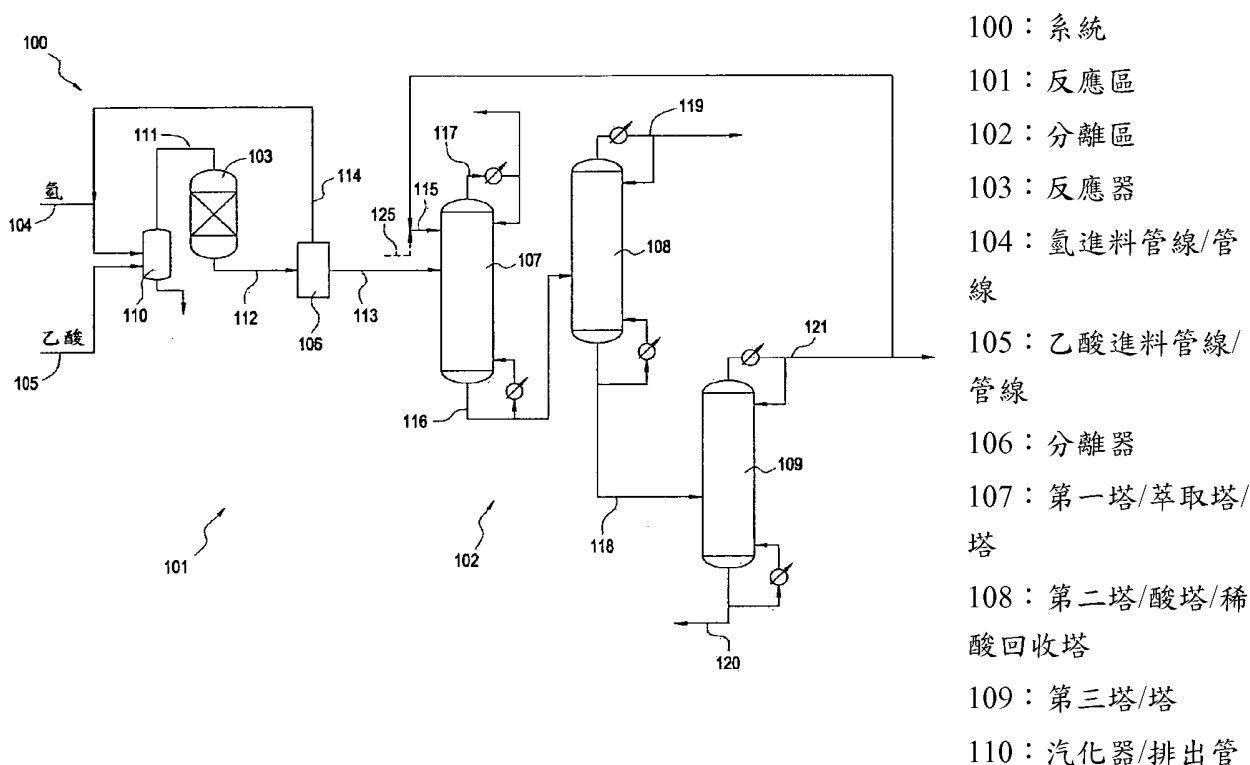
(54)名稱

以稀酸流作為萃取劑之應用

USING A DILUTE ACID STREAM AS AN EXTRACTIVE AGENT

(57)摘要

本發明有關使用萃取蒸餾塔由乙酸經氫化所得之粗製乙醇產物來回收乙醇之方法。使用包括少於 30wt% 乙酸之稀酸流作為萃取劑且在高於該粗饋入流之點饋入。該稀酸流可自該殘留物分離並返回至該萃取蒸餾塔。



五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無。

六、發明說明：

相關申請案之交互參考

本申請案主張2011年12月2日申請之美國專利申請號61/566,435]之優先權。本申請案亦與2011年4月26日申請之美國專利申請號13/094,588及2011年6月16日申請之美國專利申請號13/162,034相關。

【發明所屬之技術領域】

本發明大體上係有關於在氫化反應器內由乙酸製造乙醇之製程，尤其有關使用稀酸流用以回收乙醇之萃取蒸餾製程。

【先前技術】

工業用乙醇習知係自有機料源如石油、天然氣或煤炭所製得、或自料源中間物如合成氣或自澱粉質材料或纖維素材料如玉米或甘蔗製得。自有機料源以及自纖維素材料製造乙醇之習知方法包含乙烯之酸催化水合、甲醇同系化反應(homologation)、直接醇合成、及費托(Fischer-Tropsch)合成。石化料源價格不穩定會造成習知製得之乙醇之價格浮動，使得在料源價格提高時反而對乙醇製造之替代能源更具需求。澱粉質材料以及纖維素材料係藉發酵轉化成乙醇。然而，發酵一般係使用於消費性乙醇之製造，由此所產生的乙醇則適用在燃料或人類消費之用。此外，澱粉質或纖維素材料之發酵會與食物來源相競爭並使得可被製造於工業用途之乙醇量受到限制。

經由烷酸類及/或其他含羰基化合物之還原反應以製造乙醇已廣泛被研究，且觸媒、擔體(supports)及操作條件之各種組合已述於文獻中。在還原烷酸類例如還原乙酸還原時，隨乙醇形成其他化合物或在副反應中形成其他化合物。該等雜質限制了乙醇自此反應混合物之生產量及回收率。例如，氫化期間，只會與乙醇及/或水一起產出而形

成共沸物，其將會是難以分離的。此外，當轉化不完全時，未反應酸會殘留在粗製乙醇產物中，而其必須予以移除以回收乙醇。

EP02060553描述一種將烴類轉化成乙醇之方法，其包含將烴類轉化成乙酸及將乙酸氫化成乙醇。將獲自氫化反應器之液流予以分離以獲得乙醇液流及乙酸與乙酸乙酯之液流，其將被再循環至該氫化反應器中。

US專利號7,842,844號描述一種在顆粒狀觸媒存在下將烴類轉化成乙醇及視情況之乙酸中改良選擇率及觸媒活性及操作壽命之方法，該轉化係經由合成氣(syngas)產生中間步驟進行。

其他人士曾提出各種用以分離乙醇、乙酸乙酯及水之混合物之萃取劑。美國專利號4,654,123描述一種使用萃取劑自水分離乙醇之製程。美國專利號4,379,028及4,569,726描述使用萃取劑自乙酸乙酯/乙醇/水混合物回收乙酸乙酯之製程。美國專利號6,375,807描述使用萃取劑分離乙醇及乙酸乙酯之方法。

仍需要一種自使烷酸類如乙酸及/或其他含羰基化合物還原所得之粗產物回收乙醇之改良製程。

【發明內容】

第一具體例中，本發明係關於一種製造乙醇之製程，其包括下列步驟：於反應器中使來自乙酸進料流之乙酸氫化，而形成粗製乙醇產物；於第一塔中將至少部分該粗製乙醇產物分離成包括乙醛及乙酸乙酯之第一餾出物，及包括乙醇、乙酸乙酯、水及乙酸之第一殘留物；將稀酸流，其較好者為包括少於30重量%(wt%)乙酸或少於5wt%乙酸之稀酸流，在高於該粗製乙醇產物之饋入點處導入至該第一塔；及自該第一殘留物回收乙醇。一具體例中，該稀酸流進而包括具有至少約等於該粗製乙醇產物中之水濃度的水。該製程進而包括將該第一殘留物分離成乙醇產物及稀酸流。

第二具體例中，本發明係關於一種製造乙醇之製程，其包括：於反應器中使來自乙酸進料流之乙酸氫化，而形成粗製乙醇產物；於第

一塔中將至少部分該粗製乙醇產物分離成包括乙醛及乙酸乙酯之第一餾出物，及包括乙醇、乙酸乙酯、水及乙酸之第一殘留物；將稀酸流在高於該粗製乙醇產物之饋入點處導入至該第一塔；於第二塔中分離第一殘留物而產生包括乙醇及乙酸乙酯之第二餾出物及包括水及乙酸之第二殘留物；使至少部分之第二殘留物返回至第一塔；及自該第二餾出物回收乙醇。

第三具體例中，本發明係關於一種製造乙醇之製程，其包括：於反應器中使來自乙酸進料流之乙酸氫化，而形成粗製乙醇產物；於第一塔中將至少部分該粗製乙醇產物分離成包括乙醛及乙酸乙酯之第一餾出物，及包括乙醇、乙酸乙酯、水及乙酸之第一殘留物；將稀酸流在高於該粗製乙醇產物之饋入點處導入至該第一塔；於第二塔中分離該第一殘留物而產生包括乙醇及乙酸乙酯之第二餾出物及包括水及少於30重量%(wt%)乙酸之第二殘留物；使至少部分之該第二殘留物返回至第一塔作為一或多種萃取劑；及自該第二餾出物回收乙醇。一具體例中，該製程進而包括將至少部分之該第二餾出物分離而產生包括乙酸乙酯之第三餾出物及包括乙醇之第三殘留物。

第四具體例中，本發明係關於一種製造乙醇之製程，其包括：提供粗製乙醇產物；於第一塔中將至少部分該粗製乙醇產物分離成包括乙醛及乙酸乙酯之第一餾出物，及包括乙醇、乙酸乙酯、水及乙酸之第一殘留物；將稀酸流在高於該粗製乙醇產物之饋入點處導入至該第一塔；及自該第一殘留物回收乙醇。

【實施方式】

本發明有關用以回收在觸媒存在下使乙酸氫化製得之乙醇之製程。該氫化反應獲得包括乙醇、水、乙酸乙酯、乙醛、乙酸及其他雜質之粗製乙醇產物。乙酸乙酯難以藉由蒸餾而自乙酸乙酯及乙醇之混合物分離，係因為乙酸乙酯及乙醇之沸點相當接近之故。粗製乙醇產物中存在其他組分如乙酸乙酯、乙酸及乙醛，依據濃度而定，可能進而使乙醇及乙酸乙酯之分離複雜化。

為了改良自粗製乙醇產物回收乙醇之效率，本發明之製程涉及使用一種或多種萃取劑於最初(第一)塔自該粗製乙醇產物回收乙醇。抽出乙醇、水及乙酸作為殘留物。抽出乙酸乙酯及其他輕質有機物作為餾出物。萃取劑之存在使得更有效地使該乙醇產物與該乙酸乙酯副產物分離。依據本發明具體例使用萃取劑使得可自該粗製乙醇產物回收大部分之乙酸乙酯。較好經由該第一餾出物回收該粗製乙醇產物中之至少90%乙酸乙酯，如至少95%之乙酸乙酯或至少98%乙酸乙酯。回收主要量之乙酸乙酯對於來自該最初塔之殘留物中提供低濃度乙酸乙酯，如少於1重量%(wt%)、少於0.3wt%或少於0.01wt%。藉由使用一或多種萃取劑，可回收具有減低乙酸乙酯含量之之乙醇產物。較好，在第一殘留物液流中回收該粗製乙醇產物中之至少50%乙醇，且更好至少90%乙醇。

有利地是，使用萃取劑之此分離方法導致用以自該粗製乙醇產物回收乙醇之減低能量需求。

本發明所用之萃取劑係可變化。該萃取劑較好為具有高於餾出物中主要組分之沸點。較佳具體例中，所用萃取劑具有高於80°C之沸點，如高於85°C或高於100°C。具有沸點高於200°C之萃取劑在此亦可考慮使用。較佳之萃取劑包括水。水可於氫化反應器中產生，且作為萃取劑而再循環。較佳者為，至少一種萃取劑為自使乙酸氫化產生之乙醇之共同產物。藉由使用萃取劑作為共同產物，可減低萃取劑添加及回收成本。

在較佳具體例中，該共同產物水可為不需要刻意純化之稀酸流之一部分。雖然在此並未被局限，但當氫化達到高乙酸轉化率如大於80%、大於90%或大於95%時，稀酸流可能為較佳。因此，該稀酸流可減少總體能量需求同時維持該最初塔中之有效分離。稀酸流可包括至少40wt%水，如至少60wt%水或至少80wt%水。一具體例中，該稀酸流包括至少約等於該粗製乙醇產物中之水濃度的水濃度。該稀酸流可包括乙酸。例如，該稀酸萃取劑可包括少於30wt%乙酸，如少於20wt%、少於10wt%或少於5wt%。以範圍來表示時，該稀酸流可包括自0.1至

30wt%乙酸，如自0.5至20wt%。不受理論限制的話，雖然稀酸流中之乙酸可能未必作為萃取劑，但其可減少攜載入該最初塔之餾出物中之乙醇、水及/或乙酸之量。

可視情況而選用地，該共同產物係為水且該水係藉由移除乙醇及/或乙酸而純化。純化該水可減少其係可能導致塔中副反應之其他組分之再循環。該水可藉由使用水分離單元如吸附單元或膜，或者使該乙酸反應之酯化單元而純化之。水之純化亦可回收可能返回至該反應器之乙酸。

亦可與該稀酸流一起使用其他適宜萃取劑，且可包含例如二甲基亞砷、甘油、二乙二醇、1-萘酚、氫醌、N,N'-二甲基甲醯胺、1,4-丁二醇、乙二醇-1,5-戊二醇、丙二醇-1,4-丁二醇、乙醚、甲酸甲酯、環己烷、N,N'-二甲基-1,3-丙二胺、N,N'-二甲基乙二胺、二伸乙三胺、六亞甲基二胺、1,3-二胺基戊烷、烷化噻吩、十二烷、十三烷、十四烷、氯化石蠟及其混合物。該等其他萃取劑可與該稀酸流一起使用。有些適宜萃取劑包含述於美國專利號4,379,028；4,569,726；5,993,610及6,375,807中所述者，該等參考案全文在此併入本文以供參考。

一具體例中，該萃取劑可饋入該最初塔中用以加工處理該粗製乙醇產物。另一具體例中，該萃取劑係在被導入該最初塔之前饋入並與該粗製乙醇產物混合。較好者為，大部分之乙醇、水及乙酸係作為來自該最初塔之殘留物而自該粗製乙醇產物移除。該殘留液流例如可包括來自該粗製乙醇產物之自30%至99.5%之水及自85%至100%之乙酸。該殘留液流液可包括萃取劑、水，且因此殘留物中之該水濃度可能超過該粗製乙醇產物之水濃度。該萃取劑可自如於一或多個額外分離塔中之該殘留物中回收之，且再循環至該最初塔。

通常，來自該最初塔之餾出物可包括乙酸乙酯及乙醛。該餾出物可全部或一部分再循環至該氫化反應器中。有些具體例中，來自該最初塔之餾出物亦可包括乙醇及較好少於15wt%之水、少於7.5wt%之水、少於4wt%之水或少於2wt%之水。可使用額外萃取塔以自該餾出物移除乙醇。其他具體例中，可使用輕烴塔(light ends column)以進一

步將該餾出物分離成乙酸乙酯液流及乙醇液流，該乙酸乙酯液流會被再循環於該氫化反應器中。

雖然本發明具體例一般係減少該殘留物中乙酸乙酯量，但乙酸乙酯仍可能因進一步酯化而存在。較好是分離殘留物中之任何乙酸乙酯以產生純化乙醇液流。通常，當殘留物包括至少50重量ppm(wppm)乙酸乙酯時，或者若有酯化時，則該分離塔可能為必要。而當乙酸乙酯少於50wppm，則其未必需使用分離塔以分離乙酸乙酯及乙醇。自該殘留物分離之乙酸乙酯可返回至該最初塔且作為第一餾出物被移除。此返回之乙酸乙酯液流可在低於該萃取劑饋入位置之處饋入該最初塔中。

本發明之製程可與製造乙醇之任何氫化製程一起使用。可用於乙酸之氫化中之材料、觸媒、反應條件及分離製程詳述如下。

本發明製程中使用之原料乙酸及氫可衍生自任何適宜來源，包含天然氣、石油、煤炭、生質材料等。例如，乙酸可經由甲醇羧化、乙醛氧化、乙烷氧化、氧化性發酵及厭氣發酵而製得。適於製造乙酸之甲醇羧化製程述於美國專利號 7,208,624; 7,115,772; 7,005,541; 6,657,078; 6,627,770; 6,143,930; 5,599,976; 5,144,068; 5,026,908; 5,001,259; 及4,994,608，其等之全部揭示併入本文供參考。視情況，乙醇製造可與該甲醇羧化製程整合在一起。

由於石油及天然氣價格浮動而變貴或變便宜，故自其他碳源製造乙酸及中間物如甲醇及一氧化碳之方法逐漸受到矚目。尤其，當石油相當昂貴時，自衍生自其他可用碳源之合成氣體("合成氣")製造乙酸將變得有利。例如美國專利號6,232,352(其全文併入本文供參考)教示用以改良製造乙酸之甲醇工廠之方法。藉由改良甲醇工廠，對於新的乙酸工廠與一氧化碳(CO)產生相關之較大成本可顯著降低或大為省去。所有或部分合成氣係衍生自甲醇合成路徑並供應至分離器單元以回收一氧化碳，其接著被用以製造乙酸。以類似方式，可自合成氣供應氫化步驟之氫。

於有些具體例中，上述乙酸氫化製程之有些或所有原料可部分或

全部衍生自合成氣。例如，乙酸可自甲醇及一氧化碳形成，兩者均衍生自合成氣。該合成氣可由部分氧化重排(oxidation reforming)或蒸汽重排(steam reforming)而形成，且一氧化碳可分離自合成氣。類似地，使乙酸氫化而形成粗製乙醇產物之步驟中使用之氫可分離自合成氣。此合成氣又可衍生自各種碳源。該碳源例如可選自由天然氣、汽油、石油、煤炭、生質材料及其組合所組成之組群。合成氣或氫亦可獲自生物衍生之甲烷氣體如由廢棄物掩埋或農業廢棄物所製得之生物衍生之甲烷氣體。

相較於石化燃料如煤或天然氣，由生質材料所衍生之合成氣會具有可偵測之 ^{14}C 同位素含量。碳之 ^{14}C 核於地球大氣中會在恆定新形成及恆定降解之間形成平衡，且因此在地球大氣中碳原子核之 ^{14}C 所占比例長期為恆定。因活有機體係存在於周圍大氣中，故相同分佈比例之 $^{14}\text{C}:$ ^{12}C 原子核比例會建立於活有機體中，而在其死亡時停止變化，且 ^{14}C 以約6,000年之半衰期分解。自生質材料衍生之合成氣所形成之甲醇、乙酸及/或乙醇預期將具有實質上類似於活有機體之 ^{14}C 含量。例如，甲醇、乙酸及/或乙醇之 $^{14}\text{C}:$ ^{12}C 比例可為活有機體之 $^{14}\text{C}:$ ^{12}C 比例之一半至約1。其他具體例中，本文所述之合成氣、甲醇、乙酸及/或乙醇全部衍生自石化燃料，亦即超過60,000年前產生之碳源，而不具有可偵測之 ^{14}C 含量。

於另一具體例中，氫化步驟中使用之乙酸可自生質材料發酵而形成。該發酵製程較好者為利用產乙酸製程或同型產乙酸微生物而將糖發酵成乙酸並產生極少量(若有的話)二氧化碳作為副產物。發酵製程之碳效率相較於一般具有約67%之碳效率之習知酵母製程，較佳者為大於70%、大於80%或大於90%。可視情況而選用地，發酵製程中使用之微生物為一菌屬(genus)選自由梭菌屬(*Clostridium*)、乳酸菌屬(*Lactobacillus*)、穆爾氏菌屬(*Moorella*)、嗜熱厭氧菌屬(*Thermoanaerobacter*)、丙酸桿菌屬(*Propionibacterium*)、丙酸孢菌屬(*Propionispora*)、厭氧螺菌屬(*Anaerobiospirillum*)及擬桿菌屬(*Bacteriodes*)所組成之群組，且尤其是菌種(species)選自由甲醯乙酸

梭菌(*Clostridium formicoaceticum*)、丁酸桿菌(*Clostridium butyricum*)、穆爾氏熱乙酸菌(*Moorella thermoacetica*)、凱伍產醋菌(*Thermoanaerobacter kivui*)、保加利亞乳酸菌(*Lactobacillus delbrueckii*)、丙酸桿菌(*Propionibacterium acidipropionici*)、丙酸孢菌(*Propionispora arboris*)、產琥珀酸放線桿菌(*Anaerobiospirillum succinicproducing*)、似澱粉擬桿菌(*Bacteriodes amylophilus*)及栖瘤胃擬桿菌(*Bacteroides ruminicola*)所組成之群組。視情況，於本製程中，所有或部分之自生質材料(如木酚素)之該未發酵之殘留物可經氣化以形成可用於本發明氫化步驟中之氫。形成乙酸之例舉發酵製程述於美國專利號6,509,180以及美國申請公開號2008/0193989及2009/0281354，其全文併入本文供參考。

生質材料實例包含(但不限於)農業廢棄物、森林產物、草皮及其他纖維素材料、儲木場木材剩餘物、軟木片、硬木片、樹枝、樹幹、葉子、樹皮、木屑、不合規格紙漿、玉米、玉米穗稈、小麥屑、米屑、甘蔗渣、柳枝稈、芒草、動物排泄物、城市垃圾肥、城市汙水、商業廢棄物、葡萄浮石、杏核殼、大胡桃殼、椰子殼、咖啡渣、草粒、乾草粒、木粒、紙板、紙、塑膠及布。其他生質材料來源為草漿黑液，其為木質素殘留物、半纖維素及無機化學品之水溶液。

美國再發證專利號RE 35,377(亦併入本文供參考)提供一種藉由轉化碳質材料如油、煤炭、天然氣及生質材料而製造甲醇之方法。該製程包含使固體及/或液體碳質材料氫氣化(hydrogasification)以獲得製程氣體，其與其他天然氣蒸汽裂解而形成合成氣。該合成氣轉化成甲醇，其可再經羰化而形成乙酸。該方法同樣產生氫氣，其可用於上述本發明。美國專利號5,821,111揭示經由氣化將廢棄生質材料轉化成合成氣之製程，及美國專利號6,685,754揭示製造含氫氣體組成物如包含氫及一氧化碳之合成氣之方法，該等專利併入本文供參考。

饋入氫化反應器之乙酸亦包括其他羧酸類及酸酐類以及乙醛及丙酮。較好，適宜乙酸進料液流包括一種或多種化合物選自由乙酸、乙酸酐、乙醛、乙酸乙酯及其混合物所組成之群組。該等其他化合物亦

可在本發明製程中經氫化。有些具體例中，羧酸類如丙酸或其醛之存在可能有利於製造丙醇。水亦可存在於乙酸進料中。

或者，蒸汽態之乙酸可自美國專利號6,657,078(其全文併入本文供參考)所述之甲醇羰化單元之閃蒸容器中以粗製產物直接取得。例如，該粗製蒸汽產物可直接饋入本發明之乙醇合成反應區中而無須將乙酸及輕煙物冷凝或移除水，而可節省總體之處理加工成本。

乙酸可在反應溫度下蒸汽化(vaporized)，接著該蒸汽化乙酸可與未稀釋狀態之氫或以相對惰性載體如氮氣、氬氣、氦氣、二氧化碳等稀釋之氫一起饋入。系統中之蒸汽相中之反應運轉、溫度應被控制以使得不會低於乙酸之露點。於一具體例中，乙酸可在特定壓力下在乙酸之沸點下蒸汽化，且接著將該蒸汽化之乙酸進而加熱至反應器入口溫度。另一具體例中，該乙酸在蒸汽化前與其他氣體混合，接著將混合蒸汽加熱至反應器入口溫度。較佳者為藉由使氫及/或循環氣體在125°C或低於125°C之溫度通過乙酸而將乙酸轉移至蒸汽態，接著將該組合之氣體流加熱至反應器入口溫度。

氫化乙酸而形成乙醇之製程之有些具體例可包含使用固定床反應器或流體床反應器之各種組態。本發明許多具體例中，可使用"絕熱"反應器，亦即極少或不需要將內部管道通入反應區以加入或移除熱。於其他具體例中，可利用徑流反應器(radial flow reactor)或諸反應器，或可使用一組串聯之反應器，無論其可含或不含熱交換、淬滅或導入額外進料材料。或者，可使用設有熱轉移介質之殼及管型反應器。在許多例中，該反應區可容置於單一容器中或容置於其間具有熱交換之串聯容器中。

於較佳具體例中，於固定床反應器中例如於直管或管型反應器中使用觸媒，於該處一般成蒸汽態之反應物通過該觸媒上或其內。可使用其他反應器如流體或沸騰床反應器。於某些場合中，該氫化觸媒可與惰性材料聯用以調節反應物液流通過觸媒床之壓降及反應物化合物與觸媒顆粒之接觸時間。

氫化反應可在液相或蒸汽相中進行。較佳者為，反應係在下列條

件下於蒸汽相進行。反應溫度可在125°C至350°C之範圍，如自200°C至325°C、自225°C至300°C、或自250°C至300°C。壓力可在10千帕(kPa)至3000kPa之範圍，例如自50kPa至2300kPa、或自100kPa至2100kPa。反應物可以自50小時⁻¹(hr⁻¹)至50,000hr⁻¹之氣體時空速度(GHSV)饋入反應器中，如自500hr⁻¹至30,000hr⁻¹，自1000hr⁻¹至10,000hr⁻¹，或自1000hr⁻¹至6500hr⁻¹。

雖然該反應每莫耳乙酸消耗兩莫耳氫而製得一莫耳乙醇，但進料液流中之氫對乙酸之實際莫耳比可在約100:1至1:100間變化，如自50:1至1:50、自20:1至1:2、或自18:1至2:1。

接觸或滯留時間亦可廣泛變化，視各種變數而定，如乙酸量、觸媒、反應器、溫度及壓力。當使用觸媒系統而非固定床時，一般接觸時間自數毫秒至超過數小時之範圍，而至少對蒸汽相反應之較佳接觸時間係自0.1至100秒。

乙酸氫化而形成乙醇較好是在氫化觸媒存在下進行。例舉之觸媒進而述於美國專利號7,608,744及7,863,489，及美國專利申請公開號2010/0121114及2010/0197985，其全文併入本文供參考。於另一具體例中，該觸媒包括述於美國專利申請公開號2009/0069609所述類型之Co/Mo/S觸媒，該文獻全文併入本文供參考。有些具體例中，該觸媒可為塊體觸媒(bulk catalyst)。

一具體例中，該觸媒包括第一金屬係選自由銅、鐵、鈷、鎳、鈦、銻、鈮、鉍、鉕、鉑、鈦、鋅、鉻、銻、鉬及鎢所組成之群組。較好該第一金屬係選自由鈷、鈮、鈷、鎳及鈦所組成之群組。

如所述，有些具體例中，觸媒進而包括第二金屬，其一般作為促進劑之功能。若存在有第二金屬，其較好係選自由銅、鉬、錫、鉻、鐵、鈷、鈦、鎢、鈮、鈷、鉑、鎳、鈦、錳、鈦、銻、金及鎳所組成之群組。更好，第二金屬係選自由銅、錫、鈷、銻及鎳所組成之群組。

其中觸媒包含兩種或多種金屬如第一金屬及第二金屬之某些具體例中，該第一金屬在觸媒中存在量為0.1至10wt%，如自0.1至5wt%，或自0.1至3wt%。第二金屬存在量較好為0.1至20wt%，如自0.1至

10wt%，或自0.1至7.5wt%。

舉例之較佳金屬組成之觸媒組合包含鉑/錫、鉑/鈦、鉑/銻、鈀/鈦、鈀/銻、鈷/鈀、鈷/鉑、鈷/鉻、鈷/鈦、鈷/錫、銀/鈀、銅/鈀、銅/鋅、鎳/鈀、金/鈀、鈦/銻、或鈦/鐵。

觸媒亦可包括選自上述第一金屬或第二金屬中所列之任何金屬之第三金屬，只要該第三金屬與第一金屬及第二金屬不同即可。較佳樣態中，第三金屬係選自由鈷、鈀、鈦、銅、鋅、鉑、錫及銻所組成之群組。當存在第三金屬時，第三金屬總量較好為0.05至20wt%，如自0.1至10wt%，或自0.1至7.5wt%。一具體例中，觸媒可包括鉑、錫及鈷。

除了一種或多種金屬以外，本發明有些具體例中，觸媒進而包括擔體(support)或改質擔體(modified support)。本文所用之"改質擔體"一詞係表示包含擔體材料及調整擔體材料酸性之擔體改質劑之擔體。

擔體或改質擔體之總重，以觸媒總重為準，較好為75至99.9wt%，如自78至99wt%，或自80至97.5wt%。較佳擔體包含矽質擔體如氧化矽、氧化矽/氧化鋁、IIA族矽酸鹽如偏矽酸鈣、熱解氧化矽、高純度氧化矽及其混合物。其他擔體可包含(但不限於)氧化鐵、氧化鋁、氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、碳、石墨、高表面積石墨化碳、活性碳及其混合物。

擔體可為改質擔體，且擔體改質劑存在量，基於觸媒總重，為0.1至50wt%，如自0.2至25wt%，自1至20wt%，自3至15wt%。

有些具體例中，擔體改質劑可為增加觸媒酸性之酸性改質劑。適宜酸性擔體改質劑可選自由IVB族金屬之氧化物、VB族金屬之氧化物、VIB族金屬之氧化物、VIIB金屬之氧化物、VIIIB族金屬之氧化物、鋁氧化物及其混合物所組成之群組。酸性擔體改質劑包含那些選自由TiO₂、ZrO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅、Sb₂O₃、WO₃、MoO₃、Fe₂O₃、Cr₂O₃、V₂O₅、MnO₂、CuO、Co₂O₃及Bi₂O₃所組成之群組。較佳擔體改質劑包含鎢、鉬及鈮之氧化物。

另一具體例中，擔體改質劑可為具有低揮發性或無揮發性之鹼性改質劑。此鹼性改質劑例如可選自由 (i)鹼土金屬氧化物，(ii)鹼金屬

氧化物，(iii)鹼土金屬偏矽酸鹽，(iv)鹼金屬偏矽酸鹽，(v)IIB族金屬氧化物，(vi)IIB族金屬偏矽酸鹽，(vii)IIIB族金屬氧化物，(viii)IIIB族金屬偏矽酸鹽及其混合物所組成之群組。該鹼性擔體改質劑可選自由鈉、鉀、鎂、鈣、釷、釷及鋅任一者之氧化物及偏矽酸鹽以及前述任何之氧化物所組成之群組。於一具體例中，鹼性改質劑為矽酸鈣如偏矽酸鈣(CaSiO_3)。偏矽酸鈣可為結晶或無定形(amorphous)。

於改質擔體上之觸媒可包含其係擔持在氧化矽擔體上之一種或多種金屬，其係選自由鉑、鈮、鈷、錫及銻所組成之群組，且可視情況地藉一種或多種改質劑選自由偏矽酸鈣、及鎢、鉬及/或釩之一種或多種氧化物所組成之群組予以改質。

適用於本發明之觸媒組成物較好為經由金屬飽浸(metal impregnation)於改質擔體中而形成，但亦可使用其他製程如化學蒸汽沉積(chemical vapor deposition)。此飽浸技術述於前述之美國專利號7,608,744及7,863,489及美國專利申請公開號2010/0197485，其全文併入本文供參考。

完成觸媒之洗滌、乾燥及鍛燒後，觸媒可經還原以活化該觸媒。還原係於還原氣體較好為氫之存在下進行。將還原氣體在增加至400°C之最初周圍溫度下連續通過觸媒。於一具體例中，還原較好在觸媒負載於將進行氫化之反應容器中之後進行。

尤其，乙酸之氫化可達成乙酸之有利轉化率及乙醇之有利選擇率及產率。就本發明目的而言，名詞"轉化率"表示轉化成乙酸以外之化合物之進料中乙酸之量。轉化率係基於進料中乙酸之百分比表示。轉化率可至少為40%，如至少50%，至少60%，至少70%或至少80%。雖然具有高轉化率之觸媒較為所需，如至少80%或至少90%，但有些具體例中，對乙醇為高選擇率之低轉化率觸媒為可接受。

選擇率係表示基於經轉化乙酸之莫耳百分比。應了解自乙酸轉化之各化合物具有獨立之選擇率且該選擇率與轉化率亦彼此獨立。例如，若經轉化乙酸之60莫耳%轉化成乙醇，則稱該乙醇轉化率為60%。較好，對乙醇之觸媒選擇率至少為60%，如至少70%，或至少80%。氫

化製程之較佳具體例亦對非所需產物具有低選擇率，如對甲烷、乙烷及二氧化碳。對該等非所需產物之選擇率較好小於4%，如小於2%或小於1%。

本文所用之名詞"產率"表示基於每小時所用觸媒公斤重於氫化期間形成之特定產物如乙醇之克數。產率可在100至3,000克乙醇/公斤觸媒/小時之範圍。

本發明各種具體例中，由氫化製程製得之粗製乙醇產物，在進行任何隨後加工處理如純化及分離之前，一般包括未反應的乙酸、乙醇及水。如本文所述，名詞"粗製乙醇產物"表示包括自5至70wt%乙醇及自5至40wt%水之任何組成物。對粗製乙醇之例舉組成範圍見於表1，但氫係除外。表1中標示之"其他"可包含例如酯類、醚類、醛類、酮類、烷烴類及二氧化碳。

表 1：粗製乙醇產物組成物

組分	濃度(wt.%)	濃度(wt.%)	濃度(wt.%)	濃度(wt.%)
乙醇	5 至 72	15 至 70	15 至 50	25 至 50
乙酸	0 至 90	0 至 50	0 至 35	0 至 15
水	5 至 40	5 至 30	10 至 30	10 至 26
乙酸乙酯	0 至 30	1 至 25	3 至 20	5 至 18
乙醛	0 至 10	0 至 3	0.1 至 3	0.2 至 2
其他	0.1 至 10	0.1 至 6	0.1 至 4	--

一具體例中，表1之粗製乙醇產物可具有低濃度乙酸但高轉化率，且乙酸濃度可在0.01wt%至20wt%之範圍，如0.05wt%至15wt%，0.1wt%至10wt%，或1wt%至5wt%。於具有較低量乙酸之具體例中，反應器中乙酸轉化率較好大於75%，如大於85%或大於90%。此外，對乙醇之選擇率亦較好較高，且較佳為大於75%，如大於85%或大於90%。

一具體例中，乙醇對水之重量比可為至少0.18:1或更大，如至少0.5:1或至少1:1。以範圍表示時，乙醇對水之重量比可自0.18:1至5:1，如自0.5:1至3:1、或自1:1至2:1。較好者為相較於乙醇之習知發酵製程，

該粗製乙醇產物具有比水多之乙醇。一具體例中，較少量水可能需要較少能量以分離乙醇且改良製程之整體效率。因此，較佳具體例中，粗製乙醇產物中乙醇量係自15wt%至70wt%，如自20wt%至70wt%或自25wt%至70wt%。尤其較佳者為較高的乙醇重量百分比。

依據本發明之例舉乙醇回收系統示於第1-7圖。各氫化系統100包含適宜氫化反應器及用以自所得粗製乙醇混合物分離乙醇之製程。系統100包括反應區101及分離區102。第1、2、4、5及7圖說明回收純化水之例舉系統，該純化水系作為萃取劑之共同產物。第3及第6圖說明回收稀酸流作為萃取劑之系統。

如第1-7圖所示，反應區101包括反應器103、氫進料管線104及乙酸進料管線105。氫及乙酸係分別經由管線104及105饋入汽化器110，而在管線111產生蒸汽進料液流，該管線111被導入反應器103。對反應器103之進料包括新鮮之乙酸。一具體例中，管線104及105可組合並結合饋入汽化器110，如以同時含氫及乙酸之一個液流饋入。管線111中之蒸汽進料液流溫度較好為自100°C至350°C，如自120°C至310°C或自150°C至300°C。未被蒸汽化之任何進料則經由排出管(blowdown)110自汽化器110移除。此外，雖然管線111顯示為被導入反應器103頂端，但管線111可導入反應器之側部、上部或底部。

反應器103含有用以使羧酸氫化之觸媒，較好者為使乙酸氫化之觸媒。一具體例中，可於反應器上游103 (可視情況為於汽化器110上游) 使用一或多個防護床(guard beds)(未顯示)以保護觸媒避免接觸進料或流回/循環液流中所含之毒害物或不被期望的雜質。此防護床可於蒸汽或液體液流中使用。適宜防護床材料可包含例如碳、氧化矽、氧化鋁、陶瓷或樹脂。在某一樣態中，該防護床介質經功能化(functionalized)，如經銀功能化，以捕捉特定物種如硫或鹵素。在進行氫化製程中，經由管線112自反應器103抽出(較好連續抽出)粗製乙醇產物。

管線112中之該粗製乙醇產物可經冷凝並饋入分離器106，其接著提供蒸汽流114及液體流113。該分離器106例如可包括一或多個閃蒸器或分液釜(knockout pot)。分離器106可在自20°C至350°C，如自30°C至

325°C 或自 60°C 至 250°C 之溫度下操作。分離器 106 之壓力可自 100kPa 至 3000kPa，如自 125kPa 至 2500kPa 或自 150kPa 至 2200kPa。視情況，管線 112 中之粗製乙醇產物可通過一或多個膜以分離氫及/或其他非可冷凝氣體(non-condensable gases)。

自分離器 106 流出之蒸汽流 114 可包括氫及烴類，且可經滌除(purged)及/或回到反應區 101。如所示，蒸汽流 114 與氫進料 104 組合並共饋入汽化器 110。有些具體例中，返回之蒸汽流 114 在與氫進料 104 組合之前可經壓縮。

來自分離器 106 之液體流 113 可被抽出及泵入第一塔 107，其亦稱為”萃取塔”。液體流 113 可自周圍溫度加熱到至多 70°C，如至多 50°C 或至多 40°C。將液體流 113 預加熱至高於 70°C 所需之額外能量於第一塔 107 中相對於再沸器負載(duties)無法達到所需能量效率。其他具體例中，液體流 113 並未另外預加熱，但係在低於 70°C，如低於 50°C 或低於 40°C 之溫度自分離器 110 抽出，且直接饋入第一塔 107。

一具體例中，液體流 113 之內容物實質上類似於獲自該反應器之該粗製乙醇產物，但該組成物中已去除氫、二氧化碳、甲烷及/或乙烷，其等係較佳為已藉由分離器 106 移除之。據此，液體流 113 亦可稱之為粗製乙醇產物。液體流 113 之例舉組份見於表 2。應理解液體流 113 可含有未列於表 2 中之其他組份。

表 2：對塔 107 之進料組成
(液體流 113)

	濃度(wt.%)	濃度(wt.%)	濃度(wt.%)
乙醇	5 至 72	10 至 70	15 至 65
乙酸	< 90	5 至 80	0 至 35
水	5 至 40	5 至 30	10 至 26
乙酸乙酯	< 30	1 至 25	3 至 20
乙醛	< 10	0.001 至 3	0.1 至 3
縮醛	< 5	0.01 至 5	0.01 至 3
丙酮	< 5	0.0005 至 0.05	0.001 至 0.03

整個說明書之表中以小於(<)來表示之量，較好者為不存在，或若存在的話則表示大於0.0001wt%-之量。

一具體例中，液體流113中之乙酸乙酯濃度可影響第一塔再沸器負載及尺寸。減低乙酸乙酯濃度可減低再沸器負載及尺寸。一具體例中，為了減低乙酸乙酯濃度，於(a)反應器中之觸媒除轉化乙酸以外亦會轉化乙酸乙酯；(b)觸媒對乙酸乙酯較不具選擇性，及/或(c)至反應器之進料(包含循環)可含有較少乙酸乙酯。

於圖所示，將液體流113導入第一塔107上部，如上部1/2高或3/2高之部分。如所示，一種或多種萃取劑115如上述亦被導入塔107中以助於使乙醇與水(及其他組份)分離。較佳者為，該萃取劑直接或間接自該第一殘留物回收並再循環回至第一塔107，如圖所示，亦可視情況添加以125表示之新鮮萃取劑。萃取劑115較好是在高於液體流113處導入。該萃取劑較佳者為靠近該塔上部被導入，且向下流動直至其到達該再沸器。萃取劑115較好是在高於液體流113饋入點處導入。有些具體例中，萃取劑115可自周圍溫度加熱至至多70°C，如至多50°C或至多40°C之溫度。另一具體例中，萃取劑115並未另外被預加熱，但如第1至7圖所示自其他塔抽出，且若需要則冷卻至低於70°C，如低於50°C或低於40°C之溫度，且直接饋入第一塔107。如第6圖所示，視乙酸乙酯循環液流147之乙酸乙酯濃度而定，此液流係於高於或低於液體流113

之饋入點而導入。萃取劑115較好為高於乙酸乙酯循環液流147之進料點處而導入。視第一塔107餾出物中乙酸乙酯濃度之目標值而定，乙酸乙酯循環液流147之饋入點將可變化。

萃取劑115較好為包括已被流至於系統內之水。如本文所述，萃取劑115可獲自部份第二殘留物。萃取劑115可為包括至多20wt%乙酸，如至多10wt%乙酸或至多5wt%乙酸之稀酸流。一具體例中，萃取劑115中之水之質量流量比對於液體流113之質量流量比可在0.05:1至2:1，如自0.07至0.9:1或自0.1:1至0.7:1。較好者為萃取劑115之質量流量比小於液體流113之質量流量比。

一具體例中，第一塔107為具有5至90理論板數，如自10至60理論板數或自15至50理論板數之板狀塔。各塔之確實板數可依據板效率而定，該板效率視板種類而定通常為0.5至0.7。該板可為篩板、固定閘板、可移動閘板或本技藝已知之任何其他適宜設計。其他具體例中，可使用具有結構化填充或隨機填充之填充塔。

當第一塔107在50kPa下操作時，管線116中流出之殘留物溫度較好為自20°C至100°C，如自30°C至90°C或自40°C至80°C。塔107基底主要藉抽出包括乙醇、乙酸乙酯、水及乙酸之殘留物液流而維持在相對低溫，因此提供能量效率優勢。於管線117自塔107流出之餾出物溫度較好在50kPa為自10°C至80°C，如自20°C至70°C或自30°C至60°C。第一塔107之壓力可自0.1kPa至510kPa之範圍，如自1kPa至475kPa或自1kPa至375kPa。有些具體例中，第一塔107可在低於70kPa，如低於50kPa或低於20kPa之真空中操作。在真空中操作可減低再沸器負載及第一塔107之回流比。然而，減低第一塔107之操作壓力實質上不影響塔直徑。

饋入萃取塔107之萃取劑量可廣泛變化。例如，當萃取劑115包括稀酸之水時，水對粗製乙醇產物之質量流量比可自0.05:1至2:1，如0.07至0.09:1或自0.1:1至0.7:1之範圍。

液體流113中之粗製乙醇產物包括乙酸乙酯、乙醇及水。該等化合物可形成二元共沸物及三元共沸物。例如，三元共沸物可具有比其構成份更低之沸點，同時其他三元共沸物可具有在該純構成份之間之沸

點。本發明具體例中，未使用萃取劑時，較大比例之乙醇將被攜載入管線117中之第一餾出物。藉由於第一塔107中使用萃取劑，會加速於管線106終將乙醇分離至該第一殘留物，因而增加管線116中第一殘留物中之乙醇產物總產率。

以此方式，而自液體流113移除乙醇、水、未反應的乙酸及其他重質組份(若存在的話)，且作為管線116中之第一殘留物被抽出(較好連續抽出)。

第一塔107亦形成第一餾出物，其抽出於管線117中，且可經冷凝且以例如30:1至1:30之比例，如自10:1至1:10或自5:1至1:5之比例回流。水對於有機進料之較高質量流量比可使得第一塔107以減低之回流比操作。

管線117中之第一餾出物較好包括來自液體流113之大部分重量的乙醛及乙酸乙酯。一具體例中，管線117中之第一餾出物包括乙酸乙酯濃度小於對乙酸乙酯及水之共沸物之乙酸乙酯濃度，且更好者為小於75wt%。

有些具體例中，管線117中之第一餾出物亦包括乙醇。乙醇回送至反應器可能需要增加反應器容量以維持相同等級之乙醇效率。為了回收乙醇，管線117中之第一餾出物可饋入萃取塔(未圖示)以回收乙醇並減少循環至反應器103之乙醇濃度。

第一塔107之第一餾出物及第一殘留物組成之例舉組分見於下表3。亦應了解餾出物及殘留物亦可含有未列於表3中之其他組分。就方便而言，第一塔之餾出物及殘留物亦稱為”第一餾出物”或”第一殘留物”。其他塔之餾出物或殘留物亦可稱為類似編號之修飾(如第二、第三等等)以區分該等，但此修飾不應解釋為需要任何特定之分離順序。

表 3：萃取塔 107

	濃度(wt.%)	濃度(wt.%)	濃度(wt.%)
第一餾出物			
乙醇	<25	0.001 至 20	0.01 至 15
水	0.1 至 20	1 至 15	2 至 10
乙酸	<2	<0.1	<0.05
乙酸乙酯	10 至 85	15 至 80	20 至 75
乙醛	0.1 至 70	0.2 至 65	0.5 至 65
縮醛	<3	0.01 至 2	0.05 至 1.5
第一殘留物			
乙酸	0.1 至 50	0.5 至 40	1 至 30
水	20 至 85	25 至 80	30 至 75
乙醇	10 至 75	15 至 70	20 至 65
乙酸乙酯	0.005 至 30	0.03 至 25	0.08 至 1

本發明一具體例中，第一塔107可在大部分水、乙醇及乙酸被移除至該殘留物液流且僅少量乙醇及水被收集至餾出物液流之溫度下操作，係由於形成二元共沸物及三元共沸物之故。管線118中殘留物之水對於管線119中餾出物之水之重量比可大於1:1，如大於2:1。殘留物中乙醇對於餾出物中乙醇之重量比可大於1:1，例如大於2:1。

第一殘留物中乙酸量主要可依據反應器103之轉化率而異。一具體例中，當總轉化率較高時，例如高於90%時，第一殘留物中之乙酸量可少於10wt%，如少於5wt%或少於2wt%。一具體例中，當轉化率較低，例如少於90%時，第一殘留物中乙酸量可大於10wt%。

殘留物中之水同時包含氫化反應器產生之存在於粗製乙醇產物中之水以及作為萃取劑115饋入塔107之水。當作為萃取劑饋入更多水時，殘留物中水量將增加。萃取劑饋入量增加亦進而減低乙酸乙酯滲入於第一殘留物中。例如，第一殘留物中乙酸乙酯濃度可能極低且可在1wppm至800wppm之範圍內且更好為自5wppm至250wppm。

管線117中第一餾出物較好實質上不含乙酸，例如包括少於

1000wppm、少於500wppm或少於100wppm乙酸。該餾出物可自系統滌除，或者全部或部分再循環至反應器103。有些具體例中，當餾出物包括乙酸乙酯及乙醛時，該餾出物可進而於例如蒸餾塔(未顯示)中分離成乙醛液流及乙酸乙酯液流。該乙酸乙酯液流亦可經水解或以氫經由氫解還原而產生乙醇。該等液流之一可返回至反應器103或作為額外產物自系統100分離。

有些物種如縮醛類可於第一塔107中分解，因而餾出物或殘留物中留有極少量或甚至無可偵測量之縮醛。

此外，粗製乙醇產物自反應器103流出之後可發生乙酸/乙醇及乙酸乙酯間之平衡反應。視粗製乙醇產物中乙酸濃度而定，此平衡可被驅向乙酸乙酯之形成。此反應可經由滯留時間及/或粗製乙醇產物溫度而調節。

一具體例中，由於管線117中第一殘留物之組成，該平衡有利於酯化而產生乙酸乙酯。雖然該酯化在液相或氣相中可消耗乙醇，但該酯化亦可減少須自製程移除之乙酸量。乙酸乙酯可自第一塔107移除，或經由第一塔107及第二塔108間之酯化反應就地形成乙酸乙酯。該酯化可進而藉由將管線118中之部分第一殘留物通入酯化反應器(未圖示)而加速。酯化反應器可為液相或蒸氣相反應器且可包括酸性觸媒。對於將有些第一殘留物轉化成欲導入該第二塔108之中間蒸氣饋料而言以蒸汽相反應器為較佳。

如第1圖所示，為了回收乙醇，第一殘留物116可進而分離，視乙酸及/或乙酸乙酯濃度而定。本發明大部分具體例中，將殘留物液流116導入第二塔108(亦稱為“酸塔”)中分離，係因為若有來自該第一殘留物116之任何酸被移除於第二塔108之故。當第一殘留物中乙酸濃度大於1wt%，如大於5wt%時，可使用酸分離塔。有些具體例中，當乙酸濃度較低，如低於10wt%，則可使用第3圖中之水分離塔。

第1圖中，管線116中之第一殘留物係導入第二塔108中，較好者為導入至塔108之上部如上半部或上部1/3處。第二塔108產生管線118中之包括乙酸及水第二殘留物，及管線119中之包括乙醇之第二餾出物。

一具體例中，饋入第二塔108之大部分重量之水及/或乙酸被移除至管線118中之第二殘留物中，如至少60%之水及/或乙酸被移除至管線118中之第二殘留物中，或更好至少80%之水及/或乙酸被移除。例如當第一殘留物中乙酸濃度大於50wppm，如大於0.1wt%、大於1wt%，如大於5wt%時，酸塔可能為所需。

一具體例中，管線116中之第一殘留物可在導入至第二塔108之前預加熱。管線116中之第一殘留物可與第二塔108之殘留物或第二塔108之塔頂蒸汽一起加熱。有些具體例中，若存在乙酸乙酯的話，則酯化可在蒸汽相(未圖示)中進行，其導致管線116中部分第一殘留物預加熱而形成中間蒸汽進料。基於本發明目的，預加熱時，較好者為管線116中之少於30莫耳%之第一殘留物係呈蒸汽相，如少於25莫耳%或少於20莫耳%。較多蒸汽相內容物導致能量消耗增加且導致第二塔108尺寸明顯增大。

管線116中第一殘留物中之乙酸酯化增加了乙酸乙酯濃度，其導致第二塔108尺寸增加，且會增加再沸器負載。因此，乙酸轉化可依據自第一塔抽出之最初乙酸乙酯濃度而受控制。為了維持有效分離，饋入第二塔之管線116中第一殘留物之乙酸乙酯濃度較好小於1000wppm，如小於800 wppm或小於600wppm。

第二塔108係以自第一殘留物濃縮乙醇之方式操作，使得大部分乙醇被攜帶至塔頂。因此，第二塔108之殘留物可具有少於5wt%之低乙醇濃度，如少於1wt%或少於0.5wt%。可達成較低乙醇濃度而不明顯增加再沸器負載或塔尺寸。因此，有些具體例中，可有效地減低殘留物中乙醇濃度到少於50wppm，或更好為少於25wppm。如本文所述，第二塔108之殘留物可經處理且較低濃度乙醇使得殘留物經處理後不產生其他雜質。

雖然第二塔108之溫度及壓力可變化，但當在大氣壓時，管線118中之第二殘留物溫度較好自95°C至160°C，如自100°C至150°C或自110°C至145°C。一具體例中，當管線116中之第一殘留物預加熱至在管線118之第二殘留物之溫度的20°C以內之溫度，如在15°C以內或10°C以

內。來自第二塔108之管線119流出之第二餾出物之溫度較好自50°C至120°C，如75°C至118°C或自80°C至115°C。在第二塔108基底之溫度梯度可能較陡峭。

第二塔108之壓力可在0.1kPa至510kPa之範圍，例如自1kPa至475kPa或自1kPa至375kPa之範圍。一具體例中，第二塔108係在高於大氣壓下操作，如高於170kPa或高於375kPa。第二塔108可由如316L SS、Allot 2205或Hastelloy C材料構成，視操作壓力而定。對第二塔之再沸器負載及塔尺寸可維持相對恆定直至管線119中第二餾出物中乙醇濃度大於90wt%為止。

如本文所述，第一塔107係較好為使用稀酸流之萃取塔。額外的水係在第二塔108中分離。雖然使用稀酸流作為萃取劑可減低第一塔107之再沸器負載，但當水對有機進料如液體流113之質量流量比大於0.65:1，如大於0.6:1或大於0.54:1時，額外稀酸流將引起第二塔108之再沸器負載增加，其將抵銷由第一塔107所獲得之任何效益。

第二塔108亦形成塔頂物，其抽出於管線119中且可經冷凝及以例如12:1至1:12，如自10:1至1:10或自8:1至1:8之比例回流。管線119中之塔頂物較好包括85至92wt%乙醇，如約87至90wt%乙醇，而剩餘為水及乙酸乙酯。

第二塔108之餾出物及殘留物組成物之例舉組份見於下表4。應了解餾出物及殘留物亦可含有未列於表4之其他組份。

表 4：酸塔 108 (第 1 圖)

	濃度(wt.%)	濃度(wt.%)	濃度(wt.%)
第二餾出物			
乙醇	70 至 99.9	75 至 98	80 至 95
乙酸乙酯	<10	0.001 至 5	0.01 至 3
乙醛	<5	0.001 至 1	0.005 至 0.5
水	0.1 至 30	1 至 25	5 至 20
第二殘留物			
乙酸	0.1 至 45	0.2 至 40	0.5 至 35
水	45 至 100	55 至 99.8	65 至 99.5
乙酸乙酯	<2	<1	<0.5
乙醇	<5	0.001 至 5	<2

管線119中第二餾出物中乙醇對於管線118中第二殘留物中乙醇之重量比宜至少為35:1。一具體例中，第二殘留物118中之水對於第二餾出物119中之水之重量比係大於2:1，如大於4:1或大於6:1。此外，第二餾出物118中乙酸對於第二殘留物119之乙酸之重量比較好大於10:1，如大於15:1或大於20:1。較好管線119中之第二餾出物實質上不含乙酸且可含有微量乙酸(若含有的話)。管線119中減低之乙酸濃度有利地提供亦無乙酸量或微量乙酸之乙醇產物。較好者為，管線119中第二餾出物實質上不含乙酸乙酯。管線119中第二餾出物可作為乙醇產物被抽出或進而加工至減低之水濃度。

第1圖中，為了回收水作為用於第一塔107之萃取劑，管線118中之第二殘留物進而被分離為水液流及乙酸液流。如第1圖所示，提供蒸餾塔以分離管線118中之第二殘留物，然而，如第4圖所示之其他分離單元，如吸附單元、分子篩或膜可用以分離管線118中之第二殘留物。將管線118中之第二殘留物導入第三塔109中，較好於塔109之上部，如上部1/2或3/2部分。管線121之第三餾出物較好為包括水及少量乙酸如少於5wt%、少於3wt%或少於1wt%。即使管線121中第三餾出物包括少量乙酸，但其仍可能為欲作為萃取劑之適宜稀酸流。管線121中之第三

餾出物可返回至第一塔107中作為萃取劑115或若需要可被滌除(purged)。

第三塔109可為板狀塔或填充塔。一具體例中，第三塔109可為具有5至150板數，如自15至50板數或自20至45板數之板狀塔。雖然第三塔109之溫度及壓力可變化，但當在大氣壓時，管線120中流出之第三殘留物之溫度較好自115°C至140°C，如自120°C至135°C或自125°C至135°C。離開管線121之該第三餾出物溫度在大氣壓下較好為90°C至110°C，如自95°C至110°C或自100°C至110°C。第三塔109之壓力可在0.1kPa至510kPa，如自1kPa至475kPa或自1kPa至375kPa之範圍。

另一具體例中，該酸塔液可以抽出包括乙酸之第二殘留物及包括乙醇及水之第二餾出物之方式操作。藉由分離乙醇及水而回收水。第2圖中，第二塔122可為板狀塔或填充塔。一具體例中，第二塔122為具有5至70板數，如自15至50板數或自20至45板數之板狀塔。當塔122在標準大氣壓下操作時，管線123中流出之該殘留物之溫度較好自95°C至130°C，如自105°C至117°C或自110°C至115°C。來自塔122之管線124中流出之餾出物溫度較好自70°C至110°C，如自75°C至95°C或自80°C至90°C。其他具體例中，第二塔122之壓力可在0.1kPa至510kPa，如自1kPa至475kPa或自1kPa至375kPa之範圍。第二塔122之餾出物及殘留物之例舉組份見於下表5。

表 5：酸塔 122 (第 2 圖)

	濃度(wt.%)	濃度(wt.%)	濃度(wt.%)
餾出物			
乙醇	10 至 85	15 至 85	20 至 85
水	5 至 60	10 至 50	10 至 45
乙酸	< 2	0.001 至 0.5	0.01 至 0.2
乙酸乙酯	<0.5	<0.01	0.001 至 0.01
乙醛	<2	<0.01	0.001 至 0.01
殘留物			
乙酸	60 至 100	65 至 100	85 至 95
水	< 30	0.5 至 30	1 至 15
乙醇	< 1	< 0.9	< 0.07

管線123中之第二殘留物可再循環至反應區101。有些具體例中，可回收第二殘留物中之水(若存在)且使用作為萃取劑。有些具體例中，當乙酸濃度高時，如60至100%時，若使用該殘留物作為稀酸流，則可添加水以稀釋乙酸。其他具體例中，當該殘留物包括極少量乙酸，如少於5wt%或少於1wt%時，殘留物可在丟棄於廢水處理廠之前經中和及/或稀釋。殘留物之有機物內容物如乙酸內容物可能有利地適用於餵養廢水處理廠中之微生物。

如第2圖所示，來自管線124中之第二餾出物之剩餘水(若存在的話)在本發明其他具體例中被移除。視水濃度而定，乙醇產物可衍生自管線124中之第二餾出物。有些應用中，如工業用乙醇應用中，乙醇產物中的水係可容忍，而其他應用如燃料應用中可能需要無水乙醇。水可使用數種不同分離技術自管線124中之第二餾出物移除。特佳之技術包含使用蒸餾塔、膜、吸附單元及其組合。

一具體例中，乙醇產物可在移除水後回收。如所示，將管線124中之第二餾出物饋入第三塔126如乙醇產物塔中以將餾出物分離成管線128中之第三餾出物(乙醇餾出物)及管線127中之第三殘留物(水殘留物)。該管線127中之第三殘留物或其一部分可返回至第一塔107中作為

萃取劑。視作為萃取劑所需之水量而定，管線127中之部分第三殘留物亦可經滌除。管線124中之第二餾出物可導入塔126之下端部分，如下半部或下方三分之一處。第三餾出物128較好為以例如1:10至10:1，如自1:3至3:1或自1:2至2:1之回流比予以回流。第三塔126較好為如上述之板狀塔且較好在大氣壓下操作。自第三塔126流出之第三餾出物之溫度較好自60°C至110°C，如自70°C至100°C或自75°C至95°C。當該塔係在大氣壓下操作時，管線127中第三殘留物溫度較好自70°C至115°C，如自80°C至110°C或自85°C至105°C。第三塔126之餾出物及殘留物組成之例舉組份見於下表6。應了解餾出物及殘留物亦可含有未列出之其他組份，如進料中組份。

表 6：乙醇產物塔 126

	濃度(wt.%)	濃度(wt.%)	濃度(wt.%)
餾出物			
乙醇	75 至 96	80 至 96	85 至 96
水	< 12	1 至 9	3 至 8
乙酸	< 1	0.001 至 0.1	0.005 至 0.01
乙酸乙酯	< 5	0.001 至 4	0.01 至 3
殘留物			
水	75 至 100	80 至 100	90 至 100
乙醇	< 0.8	0.001 至 0.5	0.005 至 0.05
乙酸乙酯	< 1	0.001 至 0.5	0.005 至 0.2
乙酸	< 2	0.001 至 0.5	0.005 至 0.2

另一具體例中，較好者為當酸轉化率在反應器103中較高時，可使用一塔以回收乙醇產物及作為萃取劑之水。第3圖中，管線116中之第一殘留物係饋入第二塔129中，其稱為"稀酸回收塔"。第3圖中之第二塔129可以類似於第1圖之第二塔之方式操作，以移除殘留物中之大部分的水。來自管線116中第一殘留物之水可分離至管線132中之第二殘留物並返回至第一塔107。在管線132中第二殘留物中可能有些乙酸(亦

稱為稀酸流)且若需要可取出滌洗物133。有些具體例中，稀酸流132可包括來自粗製乙醇產物113之至少85%乙酸，如至少90%且更好至少99%。以範圍表示時，該稀酸流視情況包括來自該粗製乙醇產物之自85%至99.5%或自90%至99.99%之未反應乙酸。有些具體例中，該稀酸流包括自2至60wt%乙酸及自40至98wt%水。一具體例中，管線132中之第二殘留物可返回至第一塔107，即使其含有乙酸。例如，該稀酸流可含有少於30wt%，如少於15wt%、少於10wt%或少於5wt%之量的乙酸。

在第二殘留物132中存在較高濃度乙酸時，可使用水分離器分離水及乙酸。例如，吸附單元、膜、蒸餾塔、其他適宜之水/酸分離器或其組合。可使用壓變吸附單元(pressure swing adsorption unit)以自乙酸移除水。可使用耐酸性之水可滲透膜。第4圖中，該管線116中之第一殘留物係饋入以類似於第1圖之第二塔操作之第二塔134中。來自管線116中第一殘留物之水及酸可分離成管線136中之第二殘留物且饋入水分離器138中。水分離器138將第二殘留物116分離成管線139中之水液流及管線140中之乙酸液流。有些具體例中，水液流可包括少量乙酸且可稱為稀酸流。該水液流可含有少於30wt%，如少於15wt%、少於10wt%或少於5wt%之量的乙酸。視第二殘留物136中酸量而定，有些具體例中，該第二殘留物可於管線137%中滌除，再循環於反應區101中或如上述而經處理。如第4圖所示，水液流139可作為萃取劑返回至第一塔107。在水液流139%中有些許乙酸。一具體例中，水液流139在返回至第一塔107之前可與新鮮的水組合。來自水分離器138之乙酸液流140較好為含有高濃度乙酸。乙酸液流140可返回至反應器區。

一具體例中，來自乙酸塔之第二殘留物液流中之乙酸可被反應掉因而留下純化水液流。第5圖中，第二殘留物132係導入第三塔141供酯化。一具體例中，實質上所有未反應的乙酸於第二殘留物132中反應用掉。依據本發明具體例，第二殘留物132中存在之乙酸與酯化單元141中之管線142中之甲醇液流反應而於管線143中產生乙酸甲酯。雖然顯示與甲醇反應，但應了解亦可使用其他醇包含乙醇或醇類之混合物。

例如，若使用乙醇替代甲醇，則於管線143中產生乙酸乙酯。如第5圖所示，顯示酯化單元為反應蒸餾塔(第三塔)141。第二殘留物132與甲醇液流142共同饋入第三塔141中，而產生包括乙酸甲酯之第三餾出物液流143及包括水之第三殘留物液流144。第5圖顯示在比第二殘留物饋入塔之點更低處饋入第三塔141之甲醇饋料液流142。其他具體例中，甲醇進料液流可以相同程度饋入第三塔141中或在低於第二殘留物132饋入該塔之處饋入。

當第三塔141為反應性蒸餾塔時，如第5圖所示，第三塔141包括離子交換床、酸性觸媒或其組合。適用於本發明之離子交換樹脂之非限制性實例包含巨孔強酸陽離子交換樹脂如由陶氏化學公司(Dow Chemical Company)所批售之Amberlyst®系列者(如Amberlyst 15®、Amberlyst 35®、及Amberlyst 36®)。適用於本發明之其他離子交換樹脂揭示於美國專利號4,615,806、5,139,981及7,588,690，其全文併入本文供參考。其他具體例中，於第三塔中添加酸以催化酯化反應。此方面中，該酸可選自由硫酸、磷酸、磺酸、雜聚酸(heteropolyacids)、其他無機酸及其組合所組成之群組。其他具體例中，酸觸媒包含沸石及以無機酸及雜聚酸處理之擔持物。

有些具體例中，當第三塔141中存在離子交換樹脂時，第二殘留物132可在饋入第三塔141之前饋入防護床(未顯示)。一具體例中，該防護床包括離子交換樹脂，如上述者。不受任何特殊理論所限制的話，該防護床移除第二殘留物132中存在之一種或多種腐蝕金屬，因而使第三塔141中存在之離子交換樹脂中任何離子交換樹脂催化位置之去活化之最小化。

第三塔141之操作參數可改變以達到第三餾出物143及/或殘留物液流144中之所需組成。例如，有些具體例中，溫度、壓力、饋入速率及滯留時間可改變以增加乙酸轉化為酯之轉化率、減少雜質形成、達到更有效之分離、減少能量消耗或其組合。

一具體例中，第三塔141係在自100°C至150°C，如自100°C至130°C、或自100°C至120°C之基礎溫度操作。以壓力表示時，反應性蒸

餾塔可在大氣壓下、低於大氣壓或超大氣壓下操作。例如，有些具體例中，反應性蒸餾塔係在50kPa至500kPa，如自50kPa至400kPa、或自50kPa至200kPa之壓力下操作。

有些具體例中，乙酸及醇饋入第三塔141之進料速率可經調整以控制饋入第三塔141之乙酸對醇之莫耳比。例如，有些具體例中，饋入反應蒸餾塔之乙酸對甲醇之莫耳比係自1:1至1:15，如自1:1至1:5，或自1:1至1:2。

第三塔之滯留時間可影響乙酸的轉化率。有些具體例中，例如，第二塔中之滯留時間係自1至5小時，如自1至3小時或少於1小時。

流出第三塔141之管線141中之第三餾出物較好包括至少15wt%乙酸甲酯，較好至少35wt%乙酸甲酯，或更好至少65wt%乙酸甲酯。以範圍表示時，來自第三塔141之第三餾出物可包括自15至99wt%，如35至90wt%或自50wt%至90wt%。

當過量甲醇與來自稀酸流之乙酸反應時，於第三餾出物143中亦可存在些許甲醇。因此，第三餾出物143可包括自0.1至80wt%，如自10至60wt%或自1至30wt%之量的甲醇。

有些雜質如二甲醚在反應過程中亦可能在第二塔118中形成。該等雜質可以極少量或甚至無可偵測量存在於該第三蒸餾塔143中。有些具體例中，第三餾出物143包括少於1000wppm之二甲醚，如少於750wppm或少於500wppm。

第5圖中，第三餾出物液流143可饋入羧化反應器中供產生乙酸，其接著可使用作為乙醇合成反應之進料。有些具體例中，第三餾出物液流143可視情況在饋入羧化反應器之前予以冷凝、處理或純化。

一具體例中，由於第二餾出物131中存在乙酸乙酯，故可使用額外第三塔146。使用第三塔146(亦稱為"輕煙"塔)用以自第二餾出物131移除乙酸乙酯並在管線148中之第三殘留物中產生乙醇產物。輕煙塔146可為板狀塔或填充塔。第6圖中，第三塔146可為具有5至90理論板數，如自10至60理論板數或自15至50理論板數之板狀塔。

第二餾出物131之進料位置可隨乙酸乙酯濃度而異且較好將乙醇

混合物液流131饋入第三塔146之上部。較高濃度乙酸乙酯可饋入第三塔146之較高位置。進料位置應避免在極上部板處、靠近回流處，以避免過度的對塔之再沸器負載之需求及增加塔尺寸。例如，於具有45個確實板數之塔中，進料位置應介於自頂端起之第10至15板之間。在高於此點之進料可能增加再沸器負載及輕煙塔140尺寸。

第二餾出物131可在至多70°C，如至多50°C或至多40°C之溫度饋入第三塔146中。有些具體例中，並不需要進一步將第二餾出物131預熱。

乙酸乙酯可濃縮(concentrated)於管線147中之第三餾出物中。由於饋入第三塔146中之相對較低量的乙酸乙酯，故管線147中之第三餾出物亦包括實質量之乙醇。為了回收乙醇，管線142中之第三餾出物可作為乙酸乙酯循環液流147饋入第一塔中。由於此增加對第一塔及第二塔之需求，故較好管線147中第三餾出物中乙醇濃度係自70至90wt%，如自72至88wt%，或自75至85wt%。

於其他具體例中，管線147中之部分第三餾出物可作為額外產物如乙酸乙酯溶劑而自系統被滌除。

於視情況具體例中，第三殘留物可進而被加工以回收具有所需量水之乙醇，例如若需要可使用其他蒸餾塔、吸附單元、膜或其組合，而進一步自管線148中之第三殘留物移除水。多數具體例中，使用水分離器在第三塔146之前移除水，且因此不需要乙醇之進一步乾燥。

第三塔146較好者為如上述之板狀塔且較好在大氣壓下操作。自第三塔146流出之管線148中之第三殘留物溫度較好者為自65°C至110°C，如自70°C至100°C或自75°C至80°C。自第三塔146流出之管線147中之第三餾出物之溫度較好者為自30°C至70°C，如自40°C至65°C或自50°C至65°C。

第三塔146之壓力可自0.1kPa至510kPa之範圍，如自1kPa至475kPa或自1kPa至375kPa。有些具體例中，第三塔146可在低於70kPa，如低於50kPa或低於20kPa之真空下操作。降低操作壓力實質上降低塔直徑及第三塔146之再沸器負載。

乙醇混合物液流之舉例組分及第三塔146之殘留物組分見於下表

7。應了解餾出物及殘留物亦含有未列於表7中之其他組分。

表 7：輕烴塔(146 第 6 圖)			
	濃度(wt.%)	濃度(wt.%)	濃度(wt.%)
第三餾出物			
乙醇	70 至 99	72 至 90	75 至 85
乙酸乙酯	0.5 至 30	1 至 25	1 至 15
乙醛	< 15	0.001 至 10	0.1 至 5
水	< 10	0.001 至 2	0.01 至 1
縮醛	< 2	0.001 至 1	0.01 至 0.5
第三殘留物			
乙醇	80 至 99.5	85 至 97	90 至 95
水	< 8	0.001 至 3	0.01 至 1
乙酸乙酯	< 1.5	0.0001 至 1	0.001 至 0.5
乙酸	< 0.5	< 0.01	0.0001 至 0.01

有些具體例中，餾出物131中可存在水，其可被攜載至乙醇產物液流148。一具體例中，可在回收乙醇產物之前移除水。一具體例中，管線131之塔頂物可包括少於15wt%水，如少於10wt%水或少於8wt%水。管線131中之餾出物可饋入水分離器中，其可為吸附單元、膜、分子篩、萃取蒸餾塔或其組合。於一具體例中，至少50%之管線131之第二餾出物經冷凝且可直接饋入第三塔146中。

第7圖為顯示組合使用反應蒸餾塔141及乙醇產物塔146之流程圖。此流程圖中，分別將第二餾出物131饋入乙醇產物塔146且將第二殘留物132饋入反應蒸餾塔141。結果，純化乙醇作為管線148中之第三殘留物而回收且乙酸乙酯作為第三餾出物147回收並再循環至第一塔107。第二殘留物132係饋入反應蒸餾塔141中以使第二殘留物中之乙酸與甲醇反應，而產生乙酸甲酯，其於管線143中被回收。水液流作為第四殘留物被回收，其可包括些許乙酸且返回第一塔107中以作為萃取劑。

回到管線117中之第一餾出物，其包括乙酸乙酯及/或乙醛，較好者為以自1:30至30:1，如自1:5至5:1或自1:3至3:1之回流比，如第1圖所示般回流之。一方面中，雖未示出，但第一餾出物或其部分可返回至反應器103。有些具體例中，將部份第一餾出物返回至反應器103可能較有利。來自該第一餾出物之該乙酸乙酯及/或乙醛可進而於氫化反應器103或次要反應器中反應。來自次要反應器之流出物可饋入反應器103中而產生額外乙醇，或饋入蒸餾塔中以回收額外乙醇。

有些具體例中，管線117中之第一餾出物亦可包括微量水。若所有或部分第一餾出物返回至反應器，其可能必須自管線117移除水。來自管線117中之第一餾出物之水可例如藉由吸附單元、一個或多個膜、分子篩、萃取蒸餾塔或其組合移除。例如，可使用吸附單元(未示出)以自管線117中之第一餾出物移除水液流，因而產生較好為包括少於1wt%水且更好少於0.5wt%水之精製輕質液流。吸附單元可移除來自管線117之第一餾出物中之至多99.99%，且更好移除來自第一餾出物中之水之95%至99.99%。精製輕質液流或其部分可返回至反應器103。

一具體例中，管線117中之第一餾出物或部分之一液流或兩液流可進而分離而產生含乙醛液流及含乙酸乙酯液流。此可使得部分之含乙醛液流或含乙酸乙酯液流被再循環至反應器103，同時滌除其他液流。該滌除液流具有作為乙酸乙酯及/或乙醛之來源的價值。

本發明中使用之塔可包括任何可進行所需分離及/或純化之蒸餾塔。各塔較好包括具有1至150板數，如自10至100板數、自20至95板數或自30至75板數之板狀塔。該板可為篩板、固定閘板、可移動閘板或本技藝已知之任何其他適宜設計。其他具體例中，可使用填充塔。就填充塔而言，可使用結構化填充或隨機填充。該板數或填充可排列於一個連續塔中或其可排列於兩個或多個塔中，因而來自第一段之蒸汽可進入第二段而來自第二段之液體進入第一段等等。

可與各蒸餾塔一起使用之相關冷凝器及液體分離容器可為任何習知設計且簡化於圖式中。可對各塔基底或對經由熱交換器或再沸器之循環底部液流施加熱。可使用其他類型再沸器如內部再沸器。提供至

再沸器之熱可衍生自與再沸器一體化之製程期間產生之任何熱或來自外部來源如其他產生熱之化學製程或再沸器之熱。雖然圖式中顯示一個反應器及一個閃蒸器，但在本發明各種具體例中可使用額外反應器、閃蒸器、冷凝器、加熱元件及其他組件。如熟知本技藝所理解，各種冷凝器、泵、壓縮機、再沸器、滾筒、閥、連接器、分離容器等之一般用以進行化學製程者亦可組合並使用於本發明製程中。

此塔中所用之溫度及壓力可變化。在各區內之溫度一般在以餾出物移除之組成物及以殘留物移除之組成物之沸點之間的範圍。如熟知本技藝者所理解，在操作蒸餾塔之既定位置之溫度係隨該位置之材料組成及塔之壓力而定。此外，進料速率可隨製造製程尺寸而定且若有描述則一般稱為進料重量比。

管線119、128及131中之餾出物包括如上述之乙醇且可進而使用一個或多個額外分離系統例如蒸餾(如完成塔)、壓變吸附系統、膜、分子篩、萃取蒸餾或其組合予以純化而形成無水乙醇產物液流，亦即“完成之無水乙醇”。

自該進料或粗製反應產物經由該蒸餾製程攜載之任何化合物通常以乙醇餾出物組成物總重之少於0.1wt%之量留在乙醇餾出物中，如少於0.05wt%或少於0.02wt%。一具體例中，一個或多個側液流可自系統100中之任何塔移除雜質。較好為使用至少一側液流以自該第三塔移除雜質。該雜質可經滌除及/或被侷限在系統100內。

藉本發明製程製造之完成乙醇組成物可取自管線119、131或135中之第二餾出物、管線128中之第三餾出物或視情況取自管線148中之第三殘留物。該乙醇產物可為工業級乙醇或燃料級乙醇。舉例之完成乙醇組成物範圍見於下表8。

表 8：完成乙醇組成物

組分	濃度(wt.%)	濃度(wt.%)	濃度(wt.%)
乙醇	85 至 99.9	90 至 99.5	92 至 99.5
水	< 12	0.1 至 9	0.5 至 8
乙酸	< 1	< 0.1	< 0.01
乙酸乙酯	< 2	< 0.5	< 0.05
縮醛	< 0.05	< 0.01	< 0.005
丙酮	< 0.05	< 0.01	< 0.005
異丙醇	< 0.5	< 0.1	< 0.05
正丙醇	< 0.5	< 0.1	< 0.05

本發明之完成乙醇組成物較好含有極少量如少於0.5wt%之其他醇如甲醇、丁醇、異丁醇、異戊醇及其他C₄-C₂₀醇類。一具體例中，完成乙醇組成物中之異丙醇量係自80至1,000wppm，如自95至1,000wppm、自100至700wppm、或自150至500wppm。一具體例中，完成乙醇組成物實質上不含乙醛，視情況包括少於8wppm乙醛，如少於5wppm或少於1wppm。

本發明具體例所製得之完成乙醇組成物可用於各種用途，包含作為燃料、溶劑、化學原料、醫藥產品、清潔劑、消毒劑、燃氫運輸或氫消耗等用途。於燃料應用中，完成乙醇組成物可與汽油摻合用於交通工具如汽車、船及小型活塞式引擎飛機。於非燃料用途中，此完成乙醇組成物可用作為衛生及化妝製劑、清潔劑、消毒劑、塗料、油墨及醫藥之溶劑。該完成乙醇組成物亦可使用作為醫藥產品、食品製劑、染料、光化學品及乳膠加工之製造製程中之加工溶劑。

該完成乙醇組成物亦可使用作為化學原料以製造其他化學品如醋、丙烯酸乙酯、乙酸乙酯、乙烯、二醇醚、乙胺類、醛類、及高級醇類尤其是丁醇。製造乙酸乙酯中，該完成乙醇組成物可藉乙酸酯化。其他用途中，該完成乙醇組成物可經脫水而製造乙烯。

雖然已就本發明進行詳述，但在本發明精神及範圍內之改質對熟知本技藝者而言將為顯而易見。此外，應了解本文及/或附屬申請專利

範圍內所述之本發明目的及部分各種具體例及各種特徵可全部或部分予以組合或交換。在各種具體例之前述描述中，表示其他具體例之該等具體例可適當與一或多個其他具體例組合，其為熟知本技藝者可了解。再者，熟知本技藝者將了解前述描述僅為舉例說明且並不用以限制本發明。

【圖式簡單說明】

本發明將參考附圖於下列本發明具體例之描述中更完全了解本發明，該圖式中，相同編號表示類似構件。

第1圖為依據本發明一具體例之具有用以自乙酸回收稀酸流作為萃取劑之蒸餾塔的乙醇製造系統之示意圖。

第2圖為依據本發明一具體例之具有用以自乙醇回收稀酸流作為萃取劑之蒸餾塔的乙醇製造系統之示意圖。

第3圖為依據本發明一具體例之具有用以回收適合作為萃取劑之稀酸流之蒸餾塔的乙醇製造系統之示意圖。

第4圖為依據本發明一具體例之具有用以回收萃取劑之蒸餾塔的乙醇製造系統之示意圖，係使用一或多種水分離裝置以分離出將返回至該反應器之乙酸及被作為萃取劑而返回之水。

第5圖為依據本發明一具體例之具有用以回收萃取劑之蒸餾塔及酯化單元的乙醇製造系統之示意圖。

第6圖為依據本發明一具體例之具有用以回收稀酸流之蒸餾塔及用以分離乙酸乙酯及乙醇之其他塔的乙醇製造系統之示意圖。

第7圖為依據本發明一具體例之類似於第6圖之乙醇製造系統之示意圖，其於反應蒸餾塔中具有酯化單元。

【主要元件符號說明】

代號	說明
100	系統

代號	說明
101	反應區
102	分離區
103	反應器
104	氫進料管線/管線
105	乙酸進料管線/管線
106	分離器
107	第一塔/萃取塔/塔
108	第二塔/酸塔/稀酸回收塔
109	第三塔/塔
110	汽化器/排出管
111	管線
112	管線
113	液體流
114	蒸汽流
115	萃取劑
116	管線/第一殘留物
117	管線
118	管線
119	管線
120	管線
121	管線
122	第二塔
123	管線
124	管線

代號	說明
125	新鮮萃取劑
126	管線/第三塔
127	管線
128	第三餾出物
129	第二塔
131	第二餾出物
132	稀酸流
133	滌洗物
134	第二塔
135	管線
136	管線
138	水分離器
139	管線
140	管線/乙酸液流
141	第三塔/輕烴塔/反應蒸餾塔/酯化單元
142	管線/甲醇饋料液流
143	管線/第三餾出物
144	第三殘留物液流
146	第三塔/乙醇產物塔
147	乙酸乙酯循環液流
148	管線

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101114971

※ 申請日：

101.4.26

※IPC 分類：

B01D 3/40 (2006.01)

C07C 2/84 (2006.01)

C07C 2/149 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以稀酸流作為萃取劑之應用

USING A DILUTE ACID STREAM AS AN EXTRACTIVE AGENT

二、中文發明摘要：

本發明有關使用萃取蒸餾塔由乙酸經氫化所得之粗製乙醇產物來回收乙醇之方法。使用包括少於30wt%乙酸之稀酸流作為萃取劑且在高於該粗饋入流之點饋入。該稀酸流可自該殘留物分離並返回至該萃取蒸餾塔。

三、英文發明摘要：

Recovery of ethanol from a crude ethanol product obtained from the hydrogenation of acetic acid using an extractive distillation column. A diluted acid stream, comprising less than 30 wt.% acetic acid, is used as the extractive agent and is fed at a point above the crude feed stream. The column yields a residue that comprises ethanol, acetic acid, and water. The diluted acid stream may be separated from the residue and returned to the extractive distillation column.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

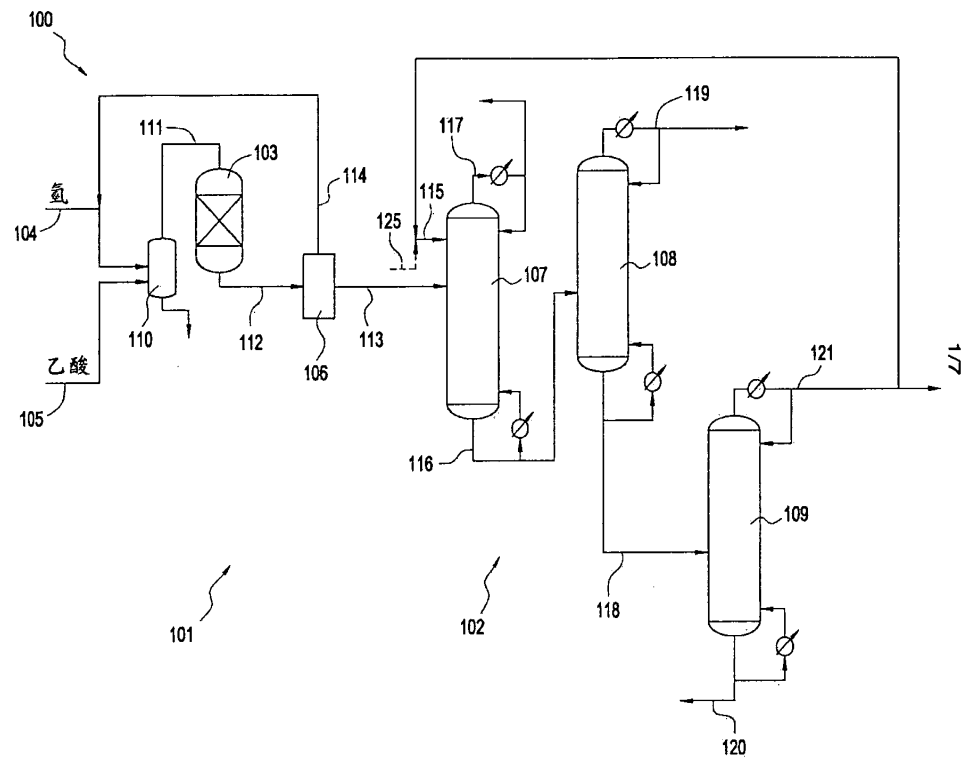
七、申請專利範圍：

1. 一種製造乙醇之製程，其包括：
於反應器中使來自乙酸進料流之乙酸氫化而形成粗製乙醇產物；
於第一塔中將至少部分之該粗製乙醇產物分離成包括乙醛及乙酸乙酯之第一餾出物，及包括乙醇、乙酸乙酯、水及乙酸之第一殘留物；
在高於該粗製乙醇產物之饋入點處將稀酸流導入至該第一塔中；及
自該第一殘留物回收乙醇。
2. 如申請專利範圍第1項之製程，其中該稀酸流包括少於30重量%乙酸。
3. 如前述申請專利範圍任一項之製程，其中該稀酸流包括水。
4. 如前述申請專利範圍任一項之製程，其中將該第一殘留物分離成乙醇產物及稀酸流。
5. 如前述申請專利範圍任一項之製程，其中該稀酸流係連續饋入該第一塔中。
6. 如前述申請專利範圍任一項之製程，其中該稀酸流係於靠近該第一塔頂端饋入。
7. 如前述申請專利範圍任一項之製程，其中該稀酸流包括至少約等於該粗製乙醇產物中之水濃度的水濃度。
8. 如前述申請專利範圍任一項之製程，其中反應器中之乙酸轉化率大於90%。
9. 如前述申請專利範圍任一項之製程，其中該回收包括：
於第二塔中分離該第一殘留物，而產生包括乙醇及乙酸乙酯之第二餾出物及包括水及乙酸之第二殘留物；
使至少部分之該第二殘留物返回至該第一塔；及
自該第二餾出物回收乙醇。
10. 如申請專利範圍第9項之製程，其中該稀酸流係衍生自該第二殘留物。
11. 如申請專利範圍第9及10項中任一項之製程，其進而包括分離至少

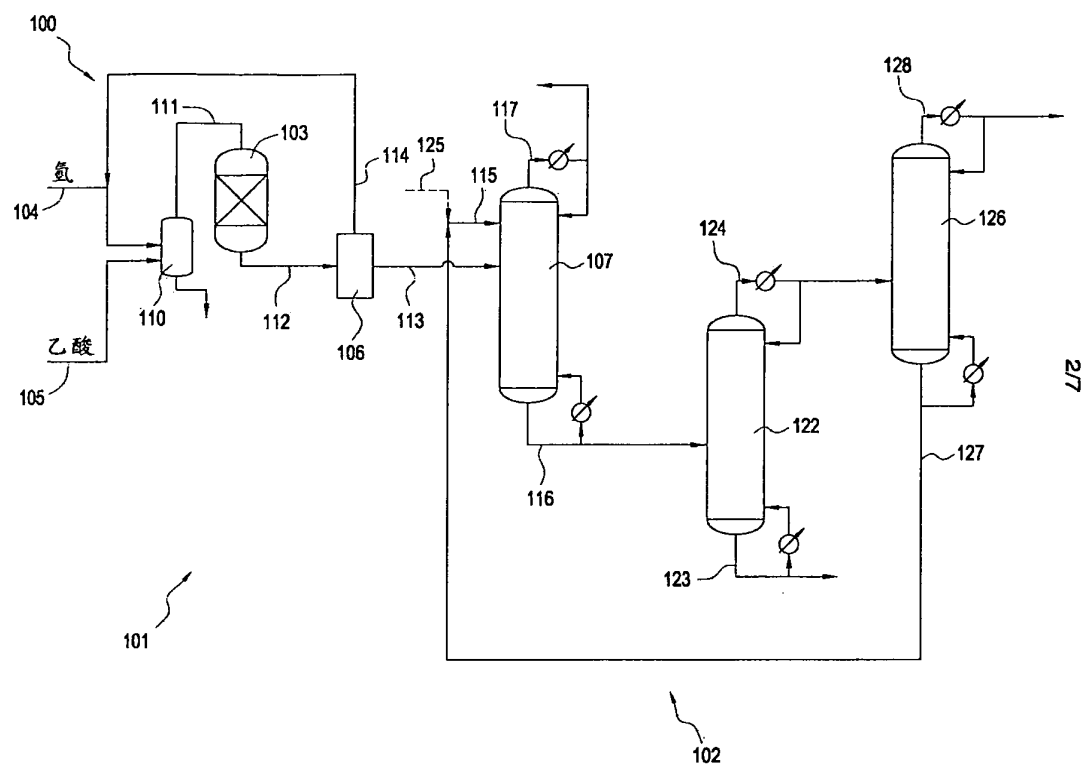
部分之該第二殘留物以形成水液流及乙酸液流。

12. 如申請專利範圍第9、10及11項中任一項之製程，其進而包括使至少部分之乙酸流返回至該反應器或返回至該第一塔作為萃取劑。
13. 如申請專利範圍第9、10、11及12項中任一項之製程，其中分離該第一殘留物所使用之水分離器係選自由吸附單元及膜所組成之群組。
14. 如申請專利範圍第9、10、11、12及13項中任一項之製程，其進而包括：
使來自該第二殘留物之乙酸與選自由甲醇及乙醇所成群組之至少一種醇在酯化單元中反應，而產生至少一種酯及水；
使該至少一種酯與水分離而產生包括至少一種酯之酯產物液流及包括水之底部液流；及
將至少部分之該底部液流返回至該第一塔作為萃取劑。
15. 如申請專利範圍第9、10、11、12、13及14項中任一項之製程，其進而包括分離至少部分之該第二餾出物，而產生包括乙酸乙酯之第三餾出物及包括乙醇之第三殘留物。

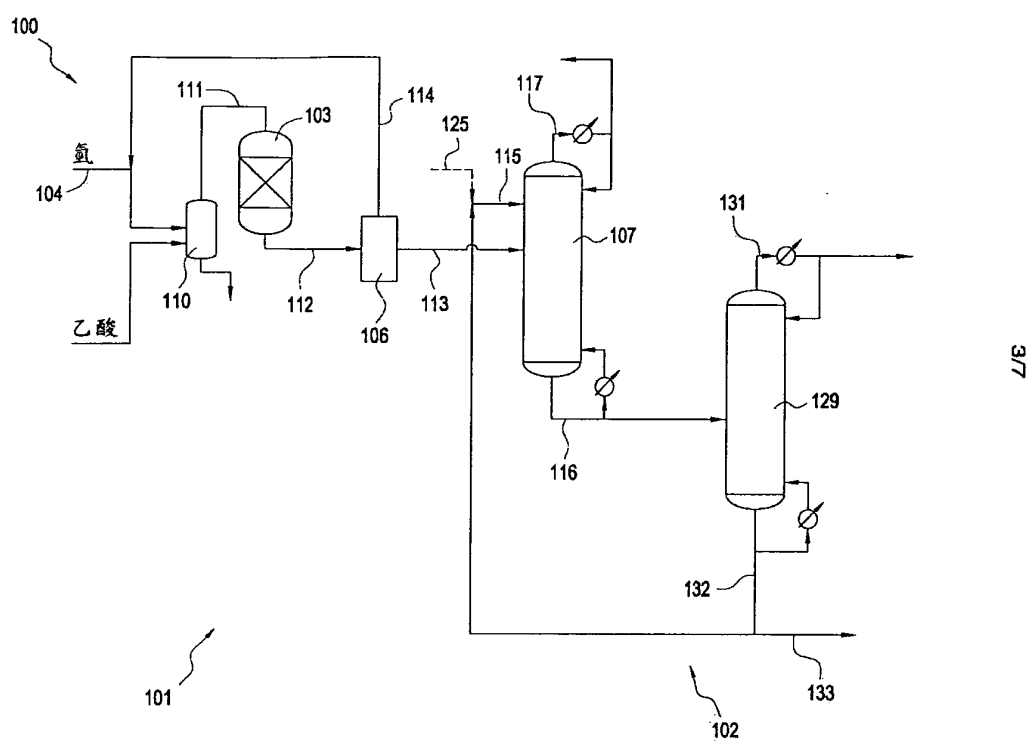
八、圖式：



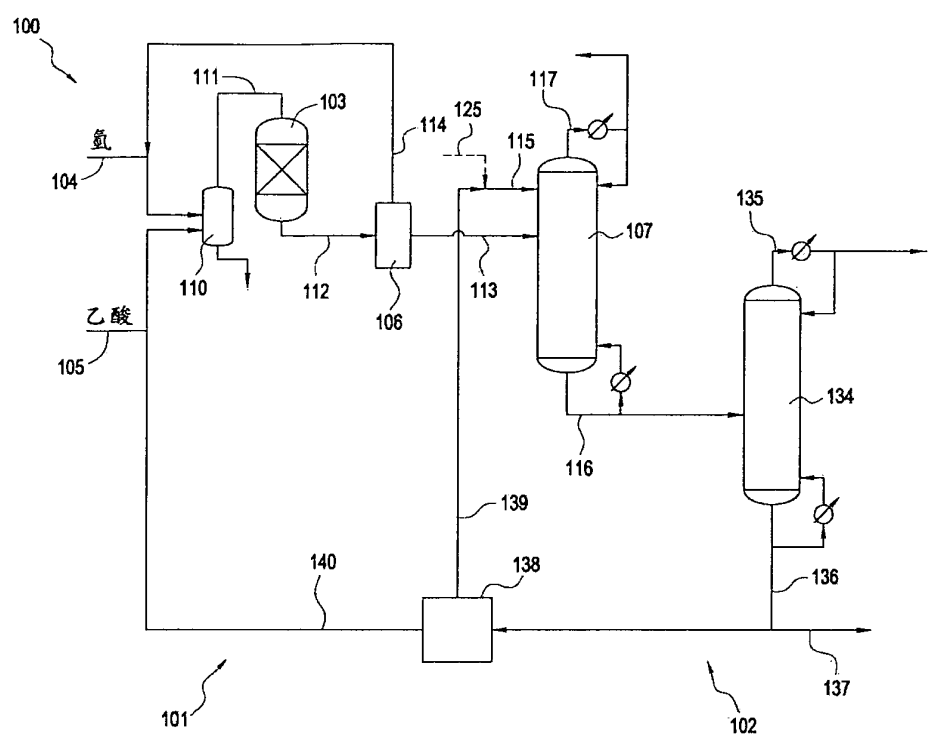
第1圖



第 2 圖

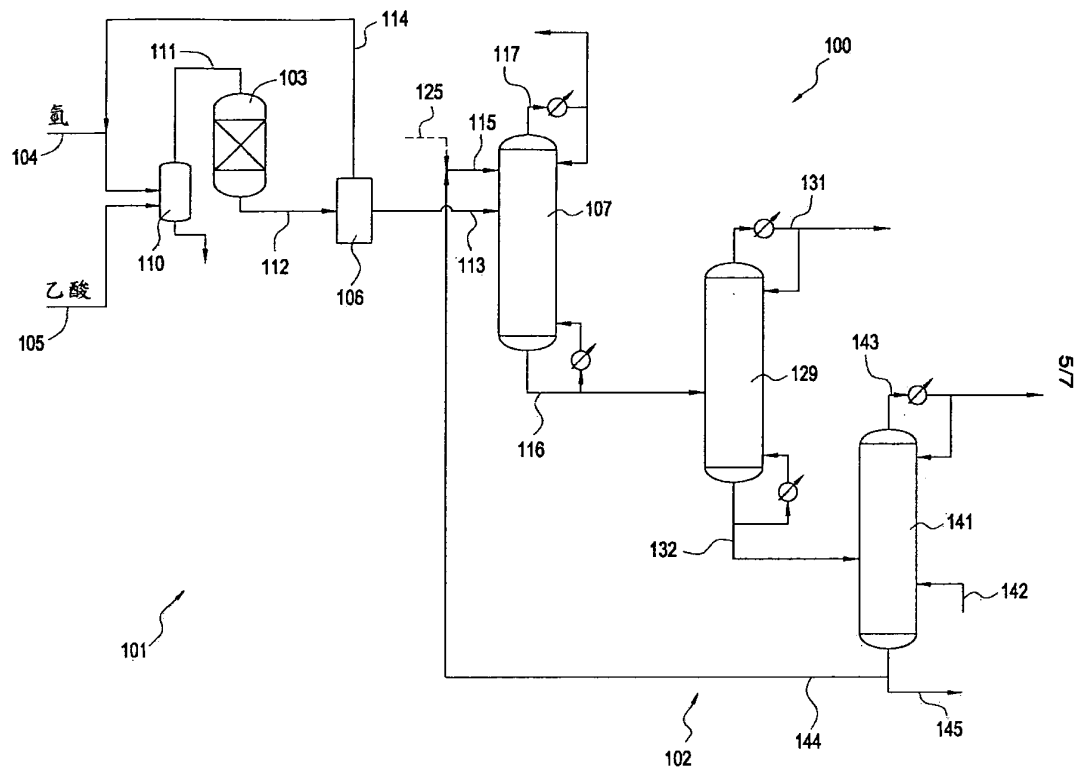


第 3 圖

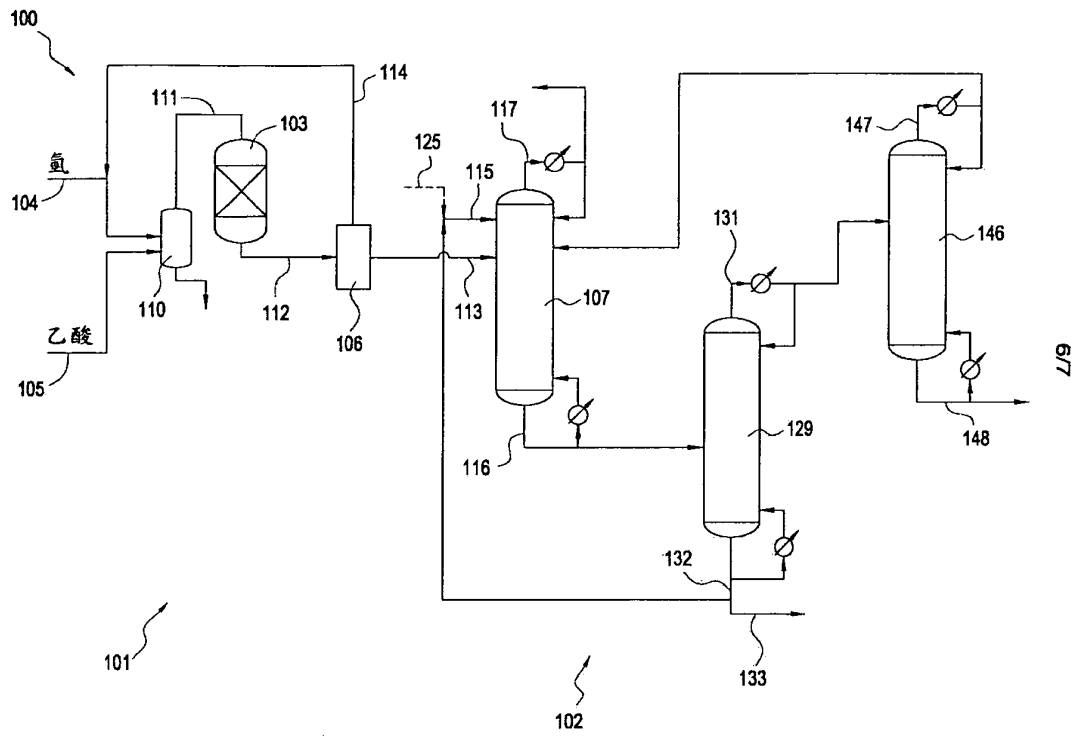


第 4 圖

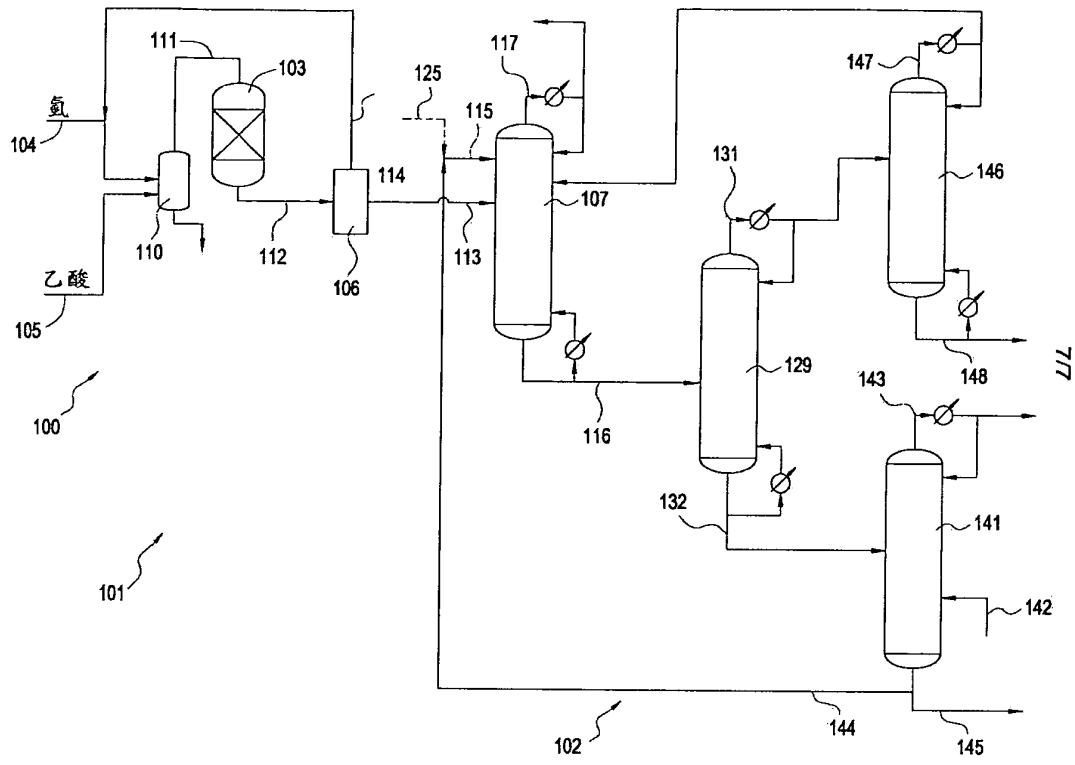
4/7



第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101114971

※ 申請日：

101.4.26

※IPC 分類：

B01D 3/40 (2006.01)

C07C 28/84 (2006.01)

C07C 28/14P (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

以稀酸流作為萃取劑之應用

USING A DILUTE ACID STREAM AS AN EXTRACTIVE AGENT

二、中文發明摘要：

本發明有關使用萃取蒸餾塔由乙酸經氫化所得之粗製乙醇產物來回收乙醇之方法。使用包括少於30wt%乙酸之稀酸流作為萃取劑且在高於該粗饋入流之點饋入。該稀酸流可自該殘留物分離並返回至該萃取蒸餾塔。

三、英文發明摘要：

Recovery of ethanol from a crude ethanol product obtained from the hydrogenation of acetic acid using an extractive distillation column. A diluted acid stream, comprising less than 30 wt.% acetic acid, is used as the extractive agent and is fed at a point above the crude feed stream. The column yields a residue that comprises ethanol, acetic acid, and water. The diluted acid stream may be separated from the residue and returned to the extractive distillation column.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

代號	說明
100	系統
101	反應區
102	分離區
103	反應器
104	氫進料管線/管線
105	乙酸進料管線/管線
106	分離器
107	第一塔/萃取塔/塔
108	第二塔/酸塔/稀酸回收塔
109	第三塔/塔
110	汽化器/排出管
111	管線
112	管線
113	液體流
114	蒸汽流
115	萃取劑
116	管線/第一殘留物
117	管線
118	管線
119	管線
120	管線
121	管線

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無。

六、發明說明：

相關申請案之交互參考

本申請案主張2011年12月2日申請之美國專利申請號61/566,435]之優先權。本申請案亦與2011年4月26日申請之美國專利申請號13/094,588及2011年6月16日申請之美國專利申請號13/162,034相關。

【發明所屬之技術領域】

本發明大體上係有關於在氫化反應器內由乙酸製造乙醇之製程，尤其有關使用稀酸流用以回收乙醇之萃取蒸餾製程。

【先前技術】

工業用乙醇習知係自有機料源如石油、天然氣或煤炭所製得、或自料源中間物如合成氣或自澱粉質材料或纖維素材料如玉米或甘蔗製得。自有機料源以及自纖維素材料製造乙醇之習知方法包含乙烯之酸催化水合、甲醇同系化反應(homologation)、直接醇合成、及費托(Fischer-Tropsch)合成。石化料源價格不穩定會造成習知製得之乙醇之價格浮動，使得在料源價格提高時反而對乙醇製造之替代能源更具需求。澱粉質材料以及纖維素材料係藉發酵轉化成乙醇。然而，發酵一般係使用於消費性乙醇之製造，由此所產生的乙醇則適用在燃料或人類消費之用。此外，澱粉質或纖維素材料之發酵會與食物來源相競爭並使得可被製造於工業用途之乙醇量受到限制。

經由烷酸類及/或其他含羰基化合物之還原反應以製造乙醇已廣泛被研究，且觸媒、擔體(supports)及操作條件之各種組合已述於文獻中。在還原烷酸類例如還原乙酸還原時，隨乙醇形成其他化合物或在副反應中形成其他化合物。該等雜質限制了乙醇自此反應混合物之生產量及回收率。例如，氫化期間，只會與乙醇及/或水一起產出而形