

(21)申請案號：100124164

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 08 日

(51)Int. Cl.：

C07C29/149 (2006.01)

C07C29/80 (2006.01)

C07C31/08 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/09

美國

61/363,056

2011/04/26

美國

13/094,714

(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：韋納 R 杰 WARNER, R. JAY (US)；霍敦 崔納緹 HORTON, TRINITY (US)；傑提克 雷米拉 JEVTIC, RADMILA (RS)；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)；塞拉格 林肯 SARAGER, LINCOLN (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：58 項 圖式數：5 共 82 頁

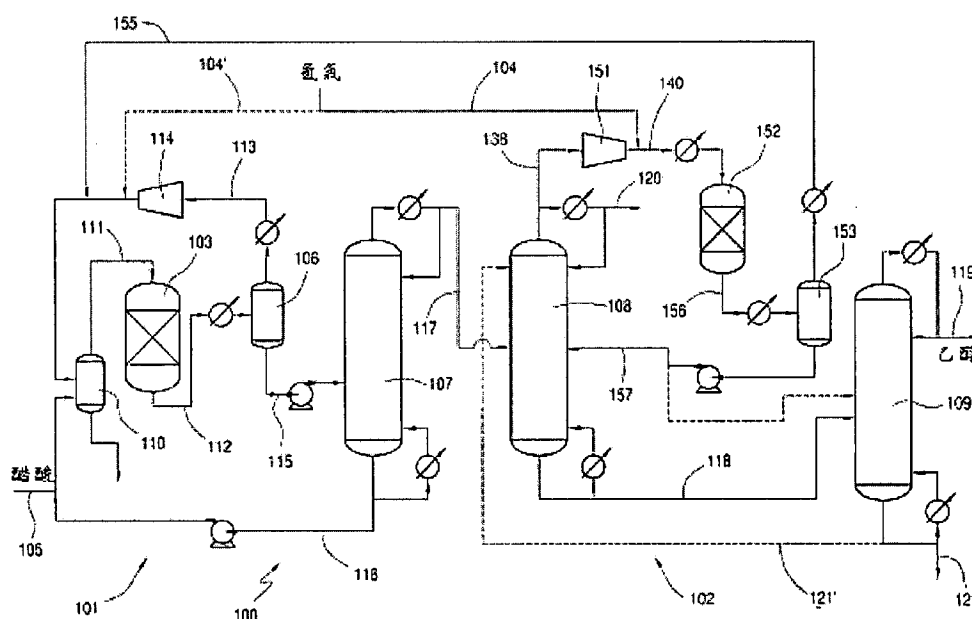
(54)名稱

在乙醇分離製程中醋酸乙酯的氫解

HYDROGENOLYSIS OF ETHYL ACETATE IN ALCOHOL SEPARATION PROCESSES

(57)摘要

從醋酸氫化獲得一乙醇粗製品，並藉由令該乙醇粗製品的一部分，或是從其所獲得的一或多個含醋酸乙酯之衍生物流，在氫的存在下，經由氫解作用進行反應，而回收乙醇。該一或多個衍生物流包含醋酸乙酯，這些衍生物流經由氫解作用進行反應以生成額外的乙醇，其可直接地或間接地被饋入分離區或氫化反應器。



100：氫化系統

101：反應區

102：分離區

103：反應器

104：管路

104'：管路

105：管路

106：分離器

107：第一蒸餾塔

108：第二蒸餾塔

109：第三蒸餾塔

110：蒸發器

111：管路

112：管路
113：蒸氣流
114：壓縮機
115：液體流
116：管路
117：管路
118：管路
119：管路
120：管路
121：管路
123：第四蒸餾塔
124：管路
125：管路
140：管路
141：管路
150：氫解區
151：壓縮機
152：氫解反應器
153：分離器
154：蒸發器
155：管路
155'：管路
156：管路
157：管路

(21)申請案號：100124164

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 08 日

(51)Int. Cl.：

C07C29/149 (2006.01)

C07C29/80 (2006.01)

C07C31/08 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/09

美國

61/363,056

2011/04/26

美國

13/094,714

(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：韋納 R 杰 WARNER, R. JAY (US)；霍敦 崔納緹 HORTON, TRINITY (US)；傑提克 雷米拉 JEVTIC, RADMILA (RS)；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)；塞拉格 林肯 SARAGER, LINCOLN (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：58 項 圖式數：5 共 82 頁

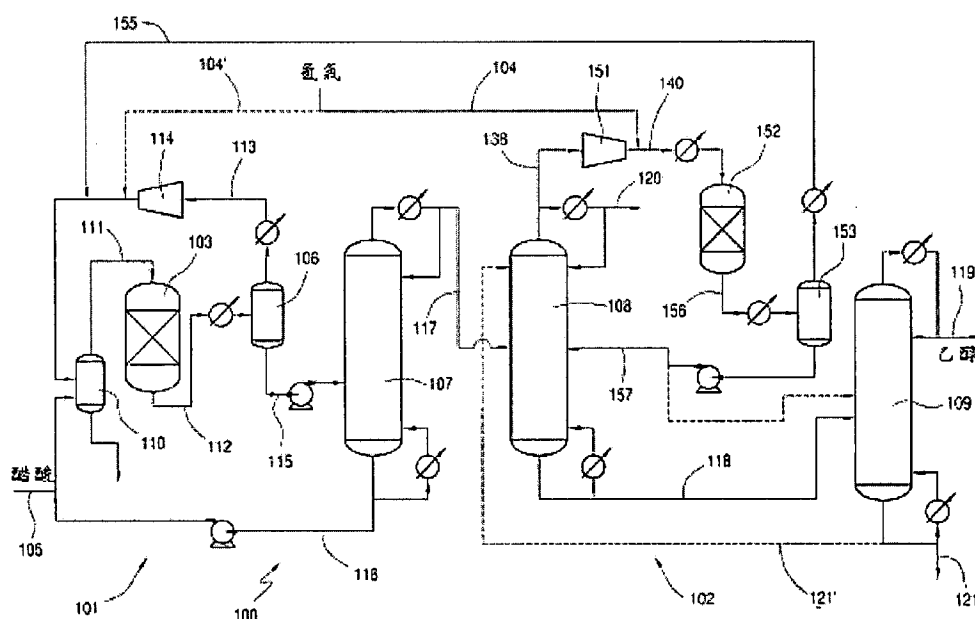
(54)名稱

在乙醇分離製程中醋酸乙酯的氫解

HYDROGENOLYSIS OF ETHYL ACETATE IN ALCOHOL SEPARATION PROCESSES

(57)摘要

從醋酸氫化獲得一乙醇粗製品，並藉由令該乙醇粗製品的一部分，或是從其所獲得的一或多個含醋酸乙酯之衍生物流，在氫的存在下，經由氫解作用進行反應，而回收乙醇。該一或多個衍生物流包含醋酸乙酯，這些衍生物流經由氫解作用進行反應以生成額外的乙醇，其可直接地或間接地被饋入分離區或氫化反應器。



100：氫化系統

101：反應區

102：分離區

103：反應器

104：管路

104'：管路

105：管路

106：分離器

107：第一蒸餾塔

108：第二蒸餾塔

109：第三蒸餾塔

110：蒸發器

111：管路

六、發明說明：

優先權主張

本發明申請案主張優先權基於 2011 年 4 月 26 日所提出之美國專利申請案第 13/094,714 號，以及 2010 年 7 月 9 日所提出之美國專利暫時申請案第 61/363,056 號，此等專利申請案之全部內容及揭露在此納入參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明廣泛地涉及用於製造醇類的製程，特別是用於形成一具有低醋酸乙酯含量的乙醇組成物的製程。

【先前技術】

工業上使用的乙醇係以傳統方式由石化原料，如石油、天然氣和煤炭，由進料中間體，如合成氣，或由澱粉質原料材料或纖維素原料材料，如玉米或甘蔗，來生產之。來自石油化工原料以及來自纖維素原料的乙醇傳統生產方法，包括乙烯之酸催化水合、甲醇同系化、直接醇合成和"費托合成" (Fischer-Tropsch synthesis)。石化原料材料價格的不穩定會引起傳統方式生產乙醇的成本波動，當原料材料價格的上漲時，使得需要替代來源的乙醇生產更有所需求。澱粉原料以及纖維素原料，可經由發酵轉化成為乙醇。但是，發酵通常是用於消費性乙醇生產，該乙醇適供作為燃料或消費者之用。此外，澱粉或纖維素原料的發酵和食物來源競爭，而限制乙醇可用於工業生產的量。

經由烷酸和/或其他含羰基化合物之還原生產乙醇已被廣泛研究，以及各種組合的觸媒、支撐體和操作條件在文獻中被提及。在諸如醋酸等烷酸的還原期間，其他化合物會與乙醇共同生成或是在副反應中生成。這些雜質對於從反應混合物中製造和回收乙醇造成限制。例如：在氫化反應中，酯連同乙醇和/或水一起產出，形成為共沸物 (azeotrope)，這是很難分開的。此外，當轉化不完全時，未反應的酸停留在乙醇粗製品中，它必須被移除以回收乙醇。

EP2060555 敘述一種用於製造乙醇的製程，其中將一碳素進料轉化成

為合成氣，再將合成氣轉化成為乙酸，隨後經酯化後再氫化而製成乙醇。EP2072489 和 EP2186787 也述及一種類似的製程，其中由酯化反應製成的酯類被饋入於用以製造乙醇和甲醇的醇合成反應器中。

因此，仍需要改善由粗製品回收乙醇之技術，該乙醇粗製品係通過烷酸類，如醋酸，和/或其他含羰基化合物還原得之。

【發明內容】

在第一實施方式中，本發明是針對一種製造乙醇的製程，其包含下列步驟：在一第一反應器中，將醋酸在一觸媒的存在下予以氫化以製成一第一乙醇粗製品，將該第一乙醇粗製品的至少一部分予以分離而成為一乙醇產品流和一含有醋酸乙酯的衍生物流。該製程可運用一或多個蒸餾塔，以分離出一第一乙醇粗製品。該製程更包含在一第二反應器中以及令該衍生物流的至少一部分在氫的存在下進行反應，以形成一第二乙醇粗製品。可將該第二乙醇粗製品饋入其中一個蒸餾塔中，以分離出乙醇。

在第二實施方式中，本發明是針對一種製造乙醇的製程，其包含下列步驟：提供一含有乙醇、醋酸、醋酸乙酯和水的第二乙醇粗製品，將該第二乙醇粗製品的至少一部分予以分離而成為一乙醇產品流和一含有醋酸乙酯的衍生物流，以及令該衍生物流的至少一部分在氫的存在下進行反應，以形成一第二乙醇粗製品。

在第三實施方式中，本發明是針對一種製造乙醇的製程，其包含下列步驟：在一第一反應器中，將醋酸在一觸媒的存在下予以氫化以製成一第一乙醇粗製品，在一第二反應器中，令該第一乙醇粗製品的至少一部分在氫的存在下進行反應，以形成一第二乙醇粗製品，以及在一或多個蒸餾塔中將該第二乙醇粗製品的至少一部分予以分離，以製得乙醇。

在第四實施方式中，本發明是針對一種製造乙醇的製程，其包含下列步驟：在一第一反應器中以及在一觸媒的存在下，將醋酸予以氫化以製成一第一乙醇粗製品，在第一蒸餾塔中，將該第一乙醇粗製品的至少一部分予以分離而成為一含有乙醇、水和醋酸乙酯的第一餾出物，

以及一含有醋酸的第一殘留物，在第二蒸餾塔中，將該第一餾出物的至少一部分予以分離而成為一含有醋酸乙酯的第二餾出物以及一含有乙醇和水的第二殘留物，在第三蒸餾塔中，任擇地將該第二殘留物的至少一部分予以分離而成為一含有乙醇的第三餾出物以及一含有水的第三殘留物，在第四蒸餾塔中，任擇地將該第二餾出物的至少一部分予以分離而成為一含有乙醛的第四餾出物以及一含有醋酸乙酯的第四殘留物，以及在第二反應器中，令該第一餾出物的至少一部分、該第二餾出物的至少一部分和/或該第四殘留物的至少一部分在氫的存在下進行反應，以形成一第二乙醇粗製品。

在第五實施方式中，本發明是針對一種用於純化一第一乙醇粗製品的製程，其包含下列步驟：提供包含有乙醇、醋酸、醋酸乙酯和水的第二乙醇粗製品，在第一蒸餾塔中，將該第二乙醇粗製品的至少一部分予以分離而成為一含有乙醇的第一餾出物以及一含有醋酸的第一殘留物，在第二蒸餾塔中，將該第一餾出物的至少一部分予以分離而成為一含有醋酸乙酯的第二餾出物以及一含有乙醇和水的第二殘留物，在第三蒸餾塔中，任擇地將該第二殘留物的至少一部分予以分離而成為一含有乙醇的第三餾出物以及一含有水的第三殘留物，在第四蒸餾塔中，任擇地將該第二餾出物的至少一部分予以分離而成為一含有乙醛的第四餾出物以及一含有醋酸乙酯的第四殘留物，以及令該第一餾出物的至少一部分、該第二餾出物的至少一部分和/或該第四殘留物的至少一部分在氫的存在下進行反應，以形成一第二乙醇粗製品。

在第六實施方式中，本發明是針對一種用於將醋酸乙酯予以氫解的製程，其包含在一反應器中，將醋酸在一觸媒的存在下予以氫化以形成一第一乙醇粗製品；以及在一氫解作用單元中，令一含醋酸乙酯流在有效於形成一相較該含醋酸乙酯流含有更多乙醇之第二乙醇粗製品的條件下進行反應，其中該含醋酸乙酯流為該第一乙醇粗製品或其衍生物流。

在第七實施方式中，本發明是針對一種製程，其用於在第一反應器中將醋酸在一觸媒的存在下予以氫化，以形成一第一乙醇粗製品，在第一蒸餾塔中，將該第一乙醇粗製品的至少一部分予以分離而成為一含

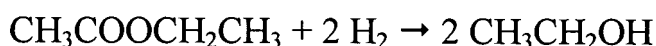
有乙醇、水和醋酸乙酯的第一餾出物，以及一含有醋酸和來自於該第一乙醇粗製品之至少一部分中之一實質部分水的第一殘留物，從該第一餾出物中移除水以形成一乙醇混合物，在第二蒸餾塔中，將該乙醇混合物的至少一部分予以分離而成為一含有醋酸乙酯的第二餾出物以及一含有乙醇的第二殘留物，以及在第二反應器中，令該第二餾出物的至少一部分在氫的存在下進行反應，以形成一第二乙醇粗製品。

在第八實施方式中，本發明是針對一種製程，其用於在第一反應器中將醋酸在一觸媒的存在下予以氫化，以形成一第一乙醇粗製品，在第一蒸餾塔中，將該第一乙醇粗製品的至少一部分予以分離而成為一含有醋酸乙酯和乙醛的第一餾出物，以及一含有醋酸、乙醇和水的第一殘留物，其中該乙醇和/或水的一實質部分是來自於該第一乙醇粗製品之至少一部分，在第二反應器中，令該第二餾出物的至少一部分在氫的存在下進行反應，以形成一第二乙醇粗製品，以及從該第一殘留物回收乙醇。

【發明說明】

引言

本發明廣泛地關於用於在一乙醇製造系統中形成乙醇的製程，其中令一含有醋酸乙酯的流與氫進行反應，亦即經由氫解作用與氫進行反應，以形成額外的乙醇。這些製程特別適用於乙醇製造系統，其中醋酸在一觸媒的存在下被氫化而形成乙醇。該額外的乙醇是除了經由氫化作用所製成的乙醇以外所得到的乙醇。本發明的實施方式較佳為增加或使乙醇產率最大化，且亦可減少從系統中所清除的廢棄物流。氫解作用的反應如下：



本發明的製程可被施用於各種乙醇製造系統，且可被有利地運用於大規模回收和/或純化乙醇的應用上。舉例而言，本發明的許多態樣是關於回收和/或純化由一製程所製成之乙醇的方法，該製程包含在一觸媒的存在下將醋酸予以氫化。在一實施方式中，可於醋酸氫化期間製成且可存在於乙醇粗製品和/或粗製品之衍生物流中的醋酸乙酯副產

物，較佳為在氫的存在下進行反應以形成乙醇。

醋酸氫化生成乙醇和水可藉由下列反應來表示：



在乙醇和水為氫化反應之唯一產物的理論性實施方式中，乙醇粗製品會包含 71.9 重量%的乙醇和 28.1 重量%的水。但是，並非所有被饋入於氫化反應器內的醋酸皆被轉化成為乙醇。乙醇的後續反應，例如與醋酸產生酯化反應，可能會形成如醋酸乙酯等其他副產物。醋酸乙酯是一種降低製程中之乙醇產率的副產物。醋酸乙酯亦可藉由醋酸的定位氫化（directed hydrogenation）來製造。在較佳的實施方式中，醋酸乙酯接受一氫解反應，以有利地消耗醋酸乙酯，同時製得額外的乙醇。一直到未在氫化反應器內被轉化成產物的過量醋酸在諸如酸分離塔中從乙醇粗製品被實質移除之前，乙醇粗製品皆無法處於化學平衡狀態，且組成傾向於使乙醇與醋酸產生酯化反應而形成醋酸乙酯和水。在一些實施方式中，可有利地先將未反應醋酸予以酯化，接著再將醋酸乙酯加以氫解。

在一實施方式中，一或多個藉由回收和/或純化乙醇粗製品所得到的衍生物流係經由氫解作用而與氫進行反應。該衍生物流包含醋酸乙酯，且任擇地含有乙醇、醋酸、乙醛，包括諸如乙縮醛等縮醛類，以及水其中之一或多者。為了運用氫解反應器來改善效率，該衍生物流較佳為包含至少 5 重量%的醋酸乙酯，例如至少 15 重量%或至少 40 重量%的醋酸乙酯。在一實施方式中，該衍生物流包含醋酸乙酯和乙醛。在另一實施方式中，該衍生物流包含醋酸乙酯、乙醛和乙醇。在又一實施方式中，該衍生物流包含醋酸乙酯、乙醛、乙醇和水。在又另一實施方式中，該衍生物流包含醋酸乙酯、乙醛、乙醇、水和醋酸。衍生物流內的各個成份可從個別的流中獲取，並加以混合之。此外，該一或多個即將在氫解反應器中進行反應的衍生物流較佳為實質上不包含醋酸，例如低於 2 重量%或是低於 0.5 重量%的醋酸。在其他實施方式中，衍生物流內即將經由氫解作用進行反應的乙醇含量較佳為包含少量的乙醇，例如低於 20 重量%或是低於 10 重量%的乙醇。

在一實施方式中，乙醇粗製品可被饋入一氫解反應器中。在這些實施

方式中，如前文所討論者，即將進行反應的衍生物可包含醋酸乙酯、醋酸、乙醇和水。依據反應條件和觸媒而定，醋酸和/或乙醛等其他成份的進一步氫化可於氫解反應器發生而生成額外的乙醇。

依據本發明的一實施方式，衍生物流通過一包含觸媒的氫解反應器。適用的氫解觸媒包括承載於二氧化矽上之銅或是承載於氧化鎂-二氧化矽上之氧化銅、雷尼氏銅觸媒 (Raney copper catalysts)、經擔載之第 VIII 族觸媒，以及後文中有關氫化製程所述及的觸媒。其他的觸媒敘述於美國專利第 5,198,592 號以及 Claus 等人 "Selective Hydrogenolysis of methyl and ethyl acetate in the gas phase on copper and supported Group VIII metal catalysts," Applied Catalysts A: General, Vol. 79 (1991) 第 1-18 頁中，這些文獻在此納入參考。

氫化製程

令醋酸形成乙醇的氫化反應係較佳為在一氫化觸媒的存在下進行。適用的氫化觸媒包括一種觸媒，其包含第一金屬和任擇的一或多種第二金屬、第三金屬或任何數量的其他金屬，任擇地在一觸媒支撐體上。第一金屬和任擇的第二金屬和第三金屬可選自於第 IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB 或 VIII 族過渡金屬、鑼系金屬、鈷系金屬或是一選自於 IIIA、IVA、VA 或 VIA 族中任一者的金屬。一些範例觸媒組成物中的較佳金屬組合包含鉑/錫、鉑/鈦、鉑/銻、鈮/鈦、鈮/銻、鈷/鈮、鈷/鉑、鈷/鉻、鈷/鈦、鈷/錫、銀/鈮、銅/鈮、銅/鋅、鎳/鈮、金/鈮、鈦/銻及鈦/鐵。例示性觸媒進一步記載於美國專利第 7,608,744 號和美國專利公開案第 2010/0029995 號中，其全部內容在此納入參考。在另一實施方式中，該觸媒包含一種 Co/Mo/S 觸媒，此類型的觸媒被敘述於美國專利公開案第 2009/0069609 號中，其全部內容在此納入參考。

在一實施方式中，觸媒可傾向於形成醋酸乙酯以及由醋酸乙酯和乙醇所構成之混合物。這些觸媒被載述於美國專利公開案第 2010/0029980 號、第 2010/0121114 號、第 2010/0197959 號和第 2010/0197485 號以及審查中之美國專利申請案第 12/699,003 號中，此等專利案件之全部內容及揭露在此納入參考。一種用於製造醋酸乙酯的觸媒包括位於一

支撐體上且由一選自於由鎳、鉑及鈮所構成之群組中的第一金屬以及一選自於由鉬、銻、鎳、鋅、錫、銅及鈷所構成之群組中的第二金屬的組合。一種可適用於製造醋酸乙酯的特定觸媒包含鉑、錫和至少一支撐體，其中鉑相對於錫的摩爾比為低於 0.4:0.6 或是高於 0.6:0.4。另一種適用的觸媒包含鈮、銻和至少一支撐體，其中銻相對於鈮的摩爾比為低於 0.7:0.3 或是大於 0.85:0.15。

在一例示性實施方式中，該觸媒包含一選自於由銅、鐵、鈷、鎳、鈦、銻、鈮、銻、鉍、鈦、鋅、鉻、銻、鉬及鎢所構成之群組中的第一金屬。較佳為第一金屬是選自於由鉑、鈮、鈷、鎳和鈦所構成之群組中。更佳為第一金屬是選自於鉑和鈮。當第一金屬包含鉑時，較佳為觸媒包含低於 5 重量%之含量的鉑，例如低於 3 重量%或低於 1 重量%，因為鉑的價格高昂。

如上所述，該觸媒可任擇地另包含有第二金屬，其通常作用為一種促進劑。如果存在，則第二金屬較佳為選自於由銅、鉬、錫、鉻、鐵、鈷、鈦、鎢、鈮、鉑、鎳、鈦、鋅、鉻、銻、金及鎳所構成之群組中。更佳為第二金屬選自於由銅、錫、鈷、銻及鎳所構成之群組中。最佳為第二金屬選自於錫及銻。

在觸媒包括有諸如第一金屬和第二金屬等二或更多種金屬的某些實施方式中，第一金屬在觸媒中任擇地為 0.1 至 10 重量%的含量存在，例如 0.1 至 5 重量%或 0.1 至 3 重量%。第二金屬較佳為呈 0.1 至 20 重量%的含量存在，例如 0.1 至 10 重量%或是 0.1 至 5 重量%。對於含二或更多種金屬的觸媒而言，該二或更多種金屬可以互相形成合金或可包含非合金之金屬溶液或混合物。

較佳的金屬比例可以有所變化，取決於使用於觸媒中的金屬種類而定。在一些範例性實施方式中，第一金屬相對於第二金屬的摩爾比為 10:1 至 1:10，例如 4:1 至 1:4、2:1 至 1:2、1.5:1 至 1:1.5 或 1.1:1 至 1:1.1。

觸媒亦可包含第三金屬，選自於前述針對第一金屬或第二金屬所列示出的任何金屬，只要第三金屬不同於第一金屬和第二金屬即可。在較佳的態樣中，第三金屬是選自於由鈷、鈮、鈦、銅、鋅、鉑、錫及銻

所構成之群組中。更佳為第三金屬選自於鈷、鈹及釷。當存在時，第三金屬的總重量較佳為 0.05 至 4 重量%，例如 0.1 至 3 重量%或 0.1 至 2 重量%。

除了一或更多種金屬以外，範例性觸媒另包含一支撐體或是一改質支撐體。在此所使用的「改質支撐體」此用語係指包含一支撐體材料和一支撐體改性劑的支撐體，該改性劑調節支撐體材料的酸度。

依據觸媒的總重量為基準，支撐體或改質支撐體的總重量較佳為 75 至 99.9 重量%，例如 78 至 97 重量%，或 80 至 95 重量%。在使用改質支撐體的較佳實施例方式中，支撐體改性劑依據觸媒總重量為基準係呈 0.1 至 50 重量%的含量存在，例如 0.2 至 25 重量%、0.5 至 15 重量%或 1 至 8 重量%。觸媒的金屬可被散佈於整個支撐體中、被層積於整個支撐體中、塗佈於支撐體的外表面上(即蛋殼)或點綴於支撐體的表面上。

如本項技術中具有通常知識者所熟知者，支撐體材料是被選定可以使得觸媒系統在用以形成乙醇的製程條件下具有適當的活性、選擇性和強固性(robust)。

適當的支撐體材料可包括例如以安定的金屬氧化物為基礎的支撐體或陶瓷系支撐體。較佳的支撐體包括含矽支撐體，如二氧化矽、二氧化矽/氧化鋁、如偏矽酸鈣等第 IIA 族矽酸鹽、熱解二氧化矽、高純度二氧化矽及此等之混合物。其他的支撐體可包括但不限於氧化鐵、氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、碳、石墨、高表面積石墨化碳、活性炭及此等之混合物。

如前所述，觸媒支撐體可被一支撐體改性劑所改質。在一些實施方式中，該支撐體改性劑可為增加觸媒酸度的酸性改性劑。適用的酸性改性劑可選自於由下列所構成之群組中：第 IVB 族金屬的氧化物、第 VB 族金屬的氧化物、第 VIB 族金屬的氧化物、第 VIIB 族金屬的氧化物、第 VIIIB 族金屬的氧化物、氧化鋁以及此等之混合物。酸性支撐體改性劑包括選自於由 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 P_2O_5 及 Sb_2O_3 所構成之群組中者。較佳的酸性支撐體改性劑包括選自於由 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 以及 Al_2O_3 所構成之群組中者。酸性改性

劑亦可包括 WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 CuO 、 Co_2O_3 或 Bi_2O_3 。

在另一實施方式中，支撐體改性劑可以是具有低揮發性或無揮發性的鹼性改性劑。舉例而言，此種鹼性改性劑可以選自於由下列所構成之群組中：(i) 鹼土族金屬氧化物、(ii) 鹼金族金屬氧化物、(iii) 鹼土族金屬偏矽酸鹽、(iv) 鹼金族金屬偏矽酸鹽、(v) 第 IIB 族金屬氧化物、(vi) 第 IIB 族金屬偏矽酸鹽、(vii) 第 IIIB 族金屬氧化物、(viii) 第 IIIB 族金屬偏矽酸鹽，以及此等之混合物。除了氧化物和偏矽酸鹽以外，可使用其他類型的改性劑，包括硝酸鹽、亞硝酸鹽、醋酸鹽和乳酸鹽。較佳為支撐體改性劑是選自於由鈉、鉀、鎂、鈣、銦、釔及鋅中任一者的氧化物和偏矽酸鹽，以及上述任一者的混合物所構成之群組中。較佳為鹼性支撐體改性劑是矽酸鈣，尤佳為偏矽酸鈣 (CaSiO_3)。如果鹼性支撐體改性劑包括偏矽酸鈣，則較佳為至少一部分的偏矽酸鈣呈結晶形式。

一較佳的二氧化矽支撐體材料是得自於 Saint-Gobain NorPro 公司的 SS61138 高表面積 (HSA) 二氧化矽觸媒載體。Saint-Gobain NorPro SS61138 二氧化矽展現出下列性質：含有約 95 重量%的高表面積二氧化矽；表面積約 250 平方米/克；中位孔徑約 12 奈米；以汞式孔隙分析儀測定得平均孔隙體積約 1.0 立方厘米/克；以及堆積密度 (packing density) 約 0.352 公克/立方厘米 (22 磅/立方呎)。

一較佳的氧化矽/氧化鋁支撐體材料是得自於 Süd-Chemie 的 KA-160 二氧化矽球體，具有標稱直徑約 5 毫米，密度約 0.562 克/毫升，吸收度約 0.583 克水/克支撐體，表面積約 160 至 175 平方米/克，和孔隙體積約 0.68 毫升/克。

適用於本發明的觸媒組成物較佳為改性支撐體經金屬浸漬而形成，但也可使用如化學氣相沉積等其他製程。這樣的浸漬技術描述在美國專利第 7,608,744 號和第 7,863,489 號以及美國專利公開案第 2010/0197485 號，其全部內容在此納入參考。

將醋酸氫化成乙醇的一些製程實施方式中，可包括運用有固定床反應器或流化床反應器的多種配置。在本發明之許多實施方式中，可以使

用「絕熱(adiabatic)」反應器，也就是說，很少有或根本沒有必要在反應區內以內部接管進行加熱或除熱。在其它實施方式中，可使用徑向流動反應器或反應器組，或是可以使用進行或不進行熱交換、退火或導入額外進料的一系列反應器。另外，可以使用設有傳熱介質之管殼式反應器。在許多情況下，反應區可被容置在單一個容器內或是在一系列其間設有熱交換器的容器內。

在較佳的實施方式中，觸媒用於固定床反應器中，反應器例如呈管道或管狀，其中通常呈蒸氣形式的反應物通過觸媒表面或內部。可以採用其他反應器，如流化或奔放床反應器。在某些情況下，氫化觸媒可搭配使用一惰性物料，以調控反應物流通過觸媒床之壓力下降和反應物化合物與觸媒顆粒的接觸時間。

氫化反應可以在液相或氣相進行。較佳為在下列條件於氣相中進行反應。反應溫度可位於 125°C 至 350°C 的範圍內，例如從 200°C 至 325°C 、從 225°C 至 300°C ，或是從 250°C 至 300°C 。壓力位於 10 千帕(kPa)至 3,000 千帕的範圍內，例如從 50 千帕至 2,300 千帕，或從 100 千帕至 1,500 千帕。反應物可以大於 500/小時的蒸氣每小時空間速度(GHSV)被饋入於反應器中，例如大於 1,000/小時，大於 2,500/小時，或甚至大於 5,000/小時的蒸氣每小時空間速度。就範圍而言，GHSV 可位於 50/小時至 50,000/小時的範圍內，例如從 500/小時至 30,000/小時、從 1,000/小時至 10,000/小時，或 1,000/小時至 6,500/小時。

氫化步驟係任擇地在一足以克服於所選定之 GHSV 下通過催化床之壓降的壓力下進行，雖然沒有禁用較高的壓力，但不言而喻，在諸如 5,000/小時或 6,500/小時的高空間速度下通過反應器床可能會經歷相當大的壓降。

雖然在反應中每摩爾醋酸消耗兩摩爾氫氣，以生產出一摩爾的乙醇，但是在進料流中氫氣相對於醋酸之實際摩爾比可能會在約 100:1 至 1:100 之間變化，例如 50:1 至 1:50、20:1 至 1:2，或是 12:1 至 1:1。最佳為氫氣相對於醋酸之摩爾比大於 2:1，例如大於 4:1 或大於 8:1。

接觸或滯留時間(residence time)也可以有很大的變化，取決於醋酸

量、觸媒、反應器、溫度和壓力等變數。當使用固定床以外的觸媒系統時，典型的接觸時間位於不及 1 秒到幾個小時以上的範圍內，而至少對於氣相反應而言，較佳的接觸時間為 0.1 秒至 100 秒，例如：0.3 至 80 秒或 0.4 至 30 秒。

用於本發明製程的原料，醋酸和氫氣，可能來自任何合適的來源，包括天然氣、石油、煤炭、生質物料等。舉例而言，醋酸可經由甲醇羰基化、乙醛氧化、乙烯氧化、氧化發酵、厭氧發酵來製造。適合於生產醋酸之甲醇羰基化製程敘述於美國專利第 7,208,624 號、第 7,115,772 號、第 7,005,541 號、第 6,657,078 號、第 6,627,770 號、第 6,143,930 號、第 5,599,976 號、第 5,144,068 號、第 5,026,908 號、第 5,001,259 號和第 4,994,608 號中，此等專利案的全部揭露內容在此納入參考。任擇地，可以將乙醇生產和此種甲醇羰基化製程整合。

由於石油和天然氣因價格波動而變得昂貴，用於從替代性碳源生產醋酸和甲醇和一氧化碳等中間體的方法，已引起越來越大的興趣。特別是，當石油較昂貴時，從更可利用的碳源所衍生而得的合成氣（“syn gas”）製造醋酸可能變得有利。例如，美國專利第 6,232,352 號教示一種用以改裝甲醇廠以生產醋酸的方法，該件專利案的全部揭露內容在此納入參考。藉由改裝甲醇廠，可顯著減少或明顯消除新醋酸廠產生一氧化碳所需的大型資本成本。所有或部分的合成氣由甲醇合成循環移轉出，並供給一分離單元以回收 CO，然後再用於生產醋酸。以類似的方式，合成氣可以提供氫氣以供氫化步驟之用。

在一些實施方式中，一些或所有用於前述醋酸氫化製程的原料可以部分地或完全地來自於合成氣。例如，醋酸可由甲醇和一氧化碳形成而來，而此二者可來自於合成氣。合成氣可藉由部分氧化重整(partial oxidation reforming)或蒸汽重整(steam reforming)來形成，而一氧化碳可從合成氣分離出。相似地，供用於氫化醋酸以形成乙醇粗製品之步驟的氫氣可從合成氣分離出。合成氣可轉而從各種碳源衍生而來。例如，該碳源可選自於由天然氣、石油、汽油、煤炭、生質物料以及此等之組合所構成的群組。合成氣或氫亦可得自於生物源甲烷氣，例如由掩埋場或農業廢棄物所產生的生物源甲烷氣。

在另一實施方式中，用於氫化步驟的醋酸可由生質物料的發酵作用而生成。發酵製程係較佳為運用一產醋酸(acetogenic)製程或是一同型產醋酸微生物(homoacetogenic microorganism)將糖發酵成為醋酸，若有的話，會生成少許二氧化碳作為副產物。相較於碳效率通常約為 67% 的習用酵母菌製程，發酵製程的碳效率較佳為高於 70%、高於 80% 或是高於 90%。任擇地，發酵製程中所使用的微生物屬於一選自於由梭桿菌屬(*Clostridium*)、乳酸桿菌屬(*Lactobacillus*)、莫爾氏菌屬(*Moorella*)、熱厭氧桿菌屬(*Thermoanaerobacter*)、丙酸桿菌屬(*Propionibacterium*)、丙酸螺菌屬(*Propionispira*)、厭氧螺菌屬(*Anaerobiospirillum*)及擬桿菌屬(*Bacteriodes*)所構成的群組中之屬(genus)，特別是屬於一選自於由甲醯乙酸梭桿菌(*Clostridium formicoaceticum*)、酪酸梭桿菌(*Clostridium butyricum*)、熱醋莫爾氏菌(*Moorella thermoacetica*)、凱伍熱厭氧桿菌(*Thermoanaerobacter kivui*)、德氏乳酸桿菌(*Lactobacillus delbrukii*)、產丙酸丙酸桿菌(*Propionibacterium acidipropionici*)、棲樹丙酸螺菌(*Propionispira arboris*)、產琥珀酸厭氧螺菌(*Anaerobiospirillum succiniciproducens*)、嗜澱粉擬桿菌(*Bacteriodes amylophilus*)和棲瘤胃擬桿菌(*Bacteriodes ruminicola*)所構成的群組中之物種。在此製程中，來自於生質物料的所有或部分未發酵殘料，例如木酚素(lignans)，可任擇地被氣化以形成氫，而供用於本發明的氫化步驟。用於形成醋酸的例示性發酵製程係揭露於美國專利第 6,509,180 號；第 6,927,048 號；第 7,074,603 號；第 7,507,562 號；第 7,351,559 號；第 7,601,865 號；第 7,682,812 號；以及第 7,888,082 號，此等專利案之全部內容及揭露在此納入參考。亦請參見美國專利公開案第 2008/0193989 號以及第 2009/0281354 號，此等專利案之全部內容在此納入參考。

生質物料的實例包括但不囿限於農業廢棄物、林產品、草料以及其他纖維素材料、木材收穫殘料、針葉木刨花、闊葉木刨花、樹木枝條、樹木殘樁、葉片、樹皮、鋸屑、不合格紙漿、玉米、玉米莖、麥桿、稻桿、蔗渣、柳枝稷、芒草、動物性雜肥、城市垃圾、城市污水、商業廢棄物、葡萄皮、杏仁殼、美洲山核桃殼、椰殼、咖啡渣、壓縮乾

草、乾草料、乾木料、硬紙板、紙張、塑膠和衣料。請參見例如美國專利第 7,884,253 號，該件專利案之全部內容在此納入參考。另一種生質來源是造纸黑液(black liquor)，其為一種濃稠黑色液體，是用於將木料轉變成為紙漿的硫酸鹽製漿法(Kraft process)之副產品，而紙漿隨後再乾燥以製成紙張。造纸黑液是一種由木質素殘料、半纖維素和無機化學品所構成的水性溶液。

美國再發證專利號 RE35,377，此處也納入參考，其提供一種藉由將石油、煤炭、天然氣和生質物料等碳素物料加以轉化而製成甲醇之方法。這個製程包括固體和/或液體碳素物料的加氫氣化以獲取製程氣的方法，該製程氣另以天然氣進行蒸氣熱解以形成合成氣體。該合成氣轉化成為甲醇，再使甲醇羰化為醋酸。該方法也同樣產生氫，而氫可如上所述用於本發明中。美國專利第 5,821,111 號揭露一種將廢棄生質經由氣化轉化成為合成氣的製程，以及美國專利第 6,685,754 號揭露一種用以製造含有氫和一氧化碳之合成氣體等含氫氣體組成物的方法，這些專利案之全部內容在此納入參考。

被饋入於氫化反應之醋酸也可能包含其他羧酸類和酸酐，以及乙醛和丙酮。較佳為一合適的醋酸進料流包含一或多種選自於由醋酸、醋酸酐、乙醛、醋酸乙酯及其混合物所構成之群組中的化合物。這些其他化合物也可在本發明製程中被氫化。在一些實施方式中，如丙酸或其酸酐等羧酸的存在可能有利於丙醇之生產。水亦可存在於醋酸進料中。任擇地，呈蒸氣形式的醋酸可從甲醇羰化單元之閃蒸塔取出，直接以粗製品形式採用，該甲醇羰化單元的類型敘述於美國專利第 6,657,078 號中，其全文在此納入參考。例如，蒸氣粗製品可直接饋入本發明的乙醇合成反應區，而不需要將醋酸和輕餾份加以冷凝或是移除水，節約整體處理成本。

醋酸可在反應溫度下被蒸發，然後將蒸發之醋酸連同未被稀釋或被如氮、氫、氬、二氧化碳等相對惰性載氣所稀釋之氫氣一起饋入。為在氣相中進行反應，應控制系統中溫度不低於醋酸露點。在一實施方式中，可令醋酸在特定壓力下於醋酸之沸點蒸發，然後可將被蒸發之醋酸進一步加熱到反應器入口溫度。在另一實施方式中，先將醋酸與其

他氣體混合再蒸發，隨後再將混合氣體加熱到反應器入口溫度。較佳地，在一等於或低於 125°C 的溫度下，藉由令氫氣和/或循環氣通過醋酸而使醋酸轉移到蒸氣態，接著將合併後的蒸氣流予以加熱至反應器入口溫度。

特別是，醋酸的氫化可達成所希望的醋酸轉化率以及所希望的乙醇選擇率和產率。基於本發明的目的，「轉化率」此用語是指在進料中醋酸轉化為醋酸以外的化合物之數量。轉化率係以進料中醋酸的摩爾百分率表示。轉化率可為至少 10%，例如至少 20%、至少 40%、至少 50%、至少 60%、至少 70% 或至少 80%。雖然具有如至少 80% 或至少 90% 等高轉化率的觸媒是所欲的，但是在一些實施方式中，在對於乙醇具有高選擇率的情形下可以接受低轉化率。當然容易理解，在許多情況下藉由適當的循環流或使用較大的反應器即可補償轉化率，但彌補低選擇率則更難。

「選擇率」係以被轉化的醋酸之摩爾百分率表示。應該認識到每一種由醋酸轉化而來的化合物具有獨立的選擇率，而選擇率也和轉化率無關。例如，如果被轉化的醋酸中有 60 摩爾% 被轉化成為乙醇，我們稱乙醇的選擇率為 60%。較佳為觸媒對乙氧基化合物之選擇率為至少 60%，例如至少有 70% 或是至少有 80%。本文中所使用的「乙氧基化合物」此用語是特定地指乙醇、乙醛和醋酸乙酯等化合物。較佳為乙醇的選擇率在至少 80%，例如至少有 85% 或至少有 88%。氫化製程的較佳實施方式亦對於如甲烷、乙烷和二氧化碳等不期待的產物具有較低之選擇率。對於這些不期待的產品的選擇率較佳為低於 4%，例如低於 2% 或低於 1%。更佳為這些不期待的產品係呈無法檢測到的含量。烷烴形成率可低，理想上有低於 2%、低於 1% 或低於 0.5% 的醋酸通過觸媒被轉化為烷烴，而烷烴除了作為燃料外沒有多大價值。

在此所使用的「產率」此用語是指氫化過程中使用每公斤觸媒於每小時所形成如乙醇等特定產物的克數。較佳為每公斤觸媒每小時產出至少有 100 克乙醇的產率，例如每公斤觸媒每小時有至少 400 克乙醇的產率或每公斤觸媒每小時有至少 600 克乙醇的產率。就範圍而言，產率較佳為每公斤觸媒每小時產出 100 至 3,000 克的乙醇，例如每公斤

觸媒每小時產出 400 至 2,500 克或是每公斤觸媒每小時產出 600 至 2,000 克的乙醇。

在本發明的條件下進行操作可使得乙醇的產量位於每小時至少 0.1 噸乙醇的等級，例如每小時至少 1 噸乙醇、每小時至少 5 噸乙醇或每小時至少 10 噸乙醇。依規模而定，乙醇的大規模工業生產通常應為每小時至少 1 噸乙醇，例如每小時至少 15 噸乙醇或每小時至少 30 噸乙醇。就範圍而言，對於乙醇的大規模工業生產，本發明的製程可於每小時產出 0.1 至 160 噸乙醇，例如每小時 15 至 160 噸乙醇或是每小時 30 至 80 噸乙醇。基於經濟規模之故，經由發酵生產乙醇通常不容許以單一設備生產乙醇，惟此可藉由運用本發明的實施方式而達成。

在各種實施方式中，由氫化製程所製得的乙醇粗製品在進行諸如純化和分離等任何後續加工程序之前通常包含有未反應醋酸、乙醇和水。本說明書所使用的「乙醇粗製品」此用語係指包含有 5 至 70 重量%乙醇和 5 至 40 重量%水的任何組成物。乙醇粗製品的例示性組成範圍顯示於表 1。表 1 中所稱「其他」可包括例如酯類、醚類、醛類、酮類、烷烴類和二氧化碳。

表 1：乙醇粗製品組成物

成份	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
乙醇	5 至 70	10 至 60	15 至 50	25 至 50
醋酸	0 至 90	5 至 80	15 至 70	20 至 70
水	5 至 40	5 至 30	10 至 30	10 至 26
醋酸乙酯	0.01 至 30	0.05 至 20	1 至 12	3 至 10
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	--

如前所述，氫化製程較佳為主要生成乙醇以及少量的醋酸乙酯。在其他實施方式中，被選定來氫化醋酸的觸媒可傾向於生成醋酸乙酯，亦即對於醋酸乙酯具有較乙醇更高的選擇率，且可特別傾向於形成乙醇和醋酸乙酯的混合物。在這些實施方式中，粗製產品以重量為基準可



具有較上表 1 中所述乙醇粗製品更多的醋酸乙酯。本發明製程的優點在於可以耐受醋酸乙酯的產量增加，因為醋酸乙酯最終將會在氫解步驟中被轉化成為乙醇。

在一實施方式中，乙醇粗製品可包含低於 20 重量%的醋酸，例如低於 15 重量%、低於 10 重量%或 5 重量%的醋酸。在具有低量醋酸的實施方式中，醋酸的轉化率較佳為高於 75%，例如高於 85%或高於 90%。此外，對於乙醇的選擇率亦可較佳為高，且較佳為高於 75%，例如高於 85%或是高於 90%。

分離系統

有許多種分離系統可供用於回收乙醇並獲取一包含醋酸乙酯的衍生物流。第 1A-1D、2A、2B 和 2C 圖為數個例示性氫化系統 100，其包含一反應區 101、一分離區 102 和氫解區 150。第 1A-1D 圖顯示例示性的氫饋送程序以及位於反應區 101 和水解區 150 之間的氫結合程序。顯示於第 1A-1D 圖中的這些例示性氫饋送和結合程序可被整併於其他的例示性分離區 102 中，如第 2A、2B 和 2C 圖中所示。其他的分離系統可供用於本發明的實施方式中。依據本發明的各實施方式，這些例示性氫化系統 100 各適用於醋酸的氫化、醋酸乙酯的氫解以及從粗製反應混合物中分離出乙醇。

如第 1A 和 1B 圖所示，氫較佳為經由管路 104 而被直接地饋入氫解區 150 中。在本發明的實施方式中，來自於分離區 102 且被饋入氫解區 150 的衍生物流中實質上不含有氫，且較佳為經由管路 104 將新的氫加入氫解區 150 中。來自於氫解區 150 的過量氫可經閃蒸並經由管路 155 饋入反應區 101。在一實施方式中，被饋入氫化反應器 103 的氫是在不升壓下從進料源進行饋送。如第 1A 和 1B 圖所示，氫解區 150 中沒有氫氣循環迴路，取而代之的是來自於氫解區 150 的過量氫被饋入反應區 101 並在反應區 101 內循環。來自於氫解區 150 的過量氫係足量供給以應付反應區 101 中所消耗的氫。因此，必要時可運用來自於管路 104' 的氫，以提供額外的補充氫給予反應區 101。在較佳的實施方式中，來自於管路 104' 和/或 155 的氫可添加於壓縮機 114 的下游。來自於反應區 101 且位於管路 113 內的氫亦可與來自於管路 104' 和/

或 155 的氫相併合。

第 1C 圖顯示顯示供反應區 101 和氫解區 150 用的個別氫源。氫是經由管路 104 饋入氫解區 150 中，而氫是分開地經由管路 104' 而饋入反應區 101。各個氫源可得自於相同原料，如合成氣。第 1C 圖亦顯示一個位於氫解區 150 內的氣體循環迴路。位於管路 155 內的蒸氣部分可通過壓縮機 158 並循環至氫解反應器 152。位於管路 155' 內的一部分壓縮蒸氣亦可被導入反應區 101，以於必要時提供額外的氫。此外，管路 155' 可適合於供淨化氫解區 150 之用。

在第 1D 圖中，位於管路 104' 內的氫被直接地饋入反應區 101。在第 1D 圖所示實施方式中，較佳為不將新的氫導入氫解區 150。取而代之的是，從位於管路 113 內的循環蒸氣取出一子流 159 (slip stream 159) 並饋入氫解區 150。管路 113 含有一實質數量的氫，其足可以在氫解反應器 152 中將醋酸乙酯轉化成為乙醇。氫解區 150 可經由管路 155'' 使蒸氣流 155 循環，或是可經由管路 155' 令任何過量的氫返回反應區 101。如第 1D 圖所示饋送子流 159 可容許反應區 101 進行淨化，從而使整體系統 100 中的氫損失量降低。

應明瞭，雖然第 1C 和 1D 圖顯示氣態醋酸乙酯進料於氫解區 150，但是氫的饋送和結合程序也可適用於如第 1B 圖所示將液體醋酸乙酯進料於氫解區 150 的形式。

在各個例示性分離系統 100 中，氫，無論是從管路 104' 直接饋送、從管路 155 間接饋送或是以此二者之組合的方式進行饋送，其與醋酸皆可經由管路 105 而被饋入位於反應區 101 內的蒸發器 110。在一實施方式中，可將氫和醋酸予以併合並共同饋入蒸發器 110，例如呈一含有氫和醋酸此二者的流饋入蒸發器 110 中。蒸發器 110 產生一位於管路 111 中之蒸氣進料流，該蒸氣進料流被導入反應器 103。管路 111 中蒸氣進料流的溫度較佳為 100°C 至 350°C，例如 120°C 至 310°C 或 150°C 至 300°C。如圖所示，任何未被蒸發的進料會從蒸發器 110 移離，且可再循環或拋棄。此外，雖然圖式顯示管路 111 連通至反應器 103 的頂部，但管路 111 可以被連通至反應器 103 的側面、上部或底部。反應區 101 的進一步變化和其他構件敘述於後。

反應器 103 含有用於氫化羧酸的觸媒，較佳為用於氫化醋酸的觸媒，以形成乙醇。在一實施方式中，一或多個保護床（未顯示）可以用於反應器的上游，任擇地用於蒸發器 110 的上游，以保護觸媒免於接觸到在進料或返回/循環流中所含之毒物或非所欲雜質。這種保護床可用在蒸氣或液體流。合適的保護床材料已為本項技術所熟知，且包括例如碳、二氧化矽、氧化鋁、陶瓷或樹脂。在一態樣中，保護床介質被官能化，例如被銀所官能化，以捕集如硫或鹵素等特定物種。在氫化製程中，經由管路 112 從反應器 103 抽出一乙醇粗製品，較佳為持續地從反應器 103 抽取出。

乙醇粗製品流可被冷凝並饋入分離器 106 中，其轉而提供一蒸氣流 113 和一液體流 115。適用的分離器 106 包括一或多個閃蒸塔或分液釜（knockout pots）。分離器 106 可在一為 20°C 至 250°C 的溫度下運作，例如 30°C 至 225°C 或 60°C 至 200°C。分離器 106 的壓力可為 50 千帕至 2,000 千帕，例如 75 千帕至 1,500 千帕或 100 至 1,000 千帕。任擇地，可令位於管路 112 內的乙醇粗製品通過一或多薄膜（未顯示），以分離出氫及/或其他不可冷凝的氣體。

由分離器 106 排出的蒸氣流可包含氫及烴類化合物，其可予以清除和/或經由管路 113 返回反應區 101。如圖所示，蒸氣流 113 之返回部分可在壓縮機 114 下游與來自於管路 104' 和/或 155 的氫氣進料併合且一起饋入蒸發器 110 中。在一些實施方式中，返回的蒸氣流 113 可先經壓縮，再與氫氣進料併合。

將來自於分離器 106 的液體取出，並經由管路 115 泵送至分離區 102。在第 1A-1D 圖和第 2A 圖中，位於管路 115 內的液體被導入第一蒸餾塔 107 的側邊，第一蒸餾塔 107 也被稱為酸分離蒸餾塔。在一實施方式中，管路 115 的內容物實質上類似於從反應器所獲得的乙醇粗製品，除了該組成物實質上不具有氫、二氧化碳、甲烷或乙烷以外，這些都被分離器 106 所移除。位於管路 115 內之液體的例示性成份載示於表 2 中。液體流 115 可以含有未於表 2 中特定列出的其他成分。

表 2：蒸餾塔進料組成物

(液體流 115)

	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
乙醇	5 至 70	10 至 60	15 至 50
醋酸	< 90	5 至 80	15 至 70
水	5 至 35	5 至 30	10 至 30
醋酸乙酯	< 20	0.001 至 15	1 至 12
乙醛	< 10	0.001 至 3	0.1 至 3
縮醛	< 5	0.001 至 2	0.005 至 1
丙酮	< 5	0.0005 至 0.05	0.001 至 0.03
其他酯類	< 5	< 0.005	< 0.001
其他醚類	< 5	< 0.005	< 0.001
其他醇類	< 5	< 0.005	< 0.001

在本案整份說明書各表中標示為低於(<)的含量係較佳為不存在，如果存在，則可能微量存在，或呈高於 0.0001 重量%的含量。

表 2 中「其他酯類」可包括但不限於丙酸乙酯、醋酸甲酯、醋酸異丙酯、醋酸正丙酯、醋酸正丁酯或此等之混合物。表 2 中「其他醚類」可包括但不限於乙醚、甲乙醚、異丁基乙基醚或此等之混合物。表 2 中「其他醇類」可包括但不限於甲醇、異丙醇、正丙醇、正丁醇或此等之混合物。在一實施方式中，如管路 115 的液體流可包括丙醇，例如異丙醇和/或正丙醇，其含量為 0.001 至 0.1 重量%、0.001 至 0.05 重量%或 0.001 至 0.03 重量%。應該了解，這些其他成分可以藉由本說明書中所述任何餾出物或殘留物流攜帶之，且除非另行指明，否則不會在本說明書進一步敘述。

在第 1A-1D 圖和第 2A 圖所示實施方式中，管路 115 導入第一蒸餾塔 107 的下部，例如下半部或下三分之一處。在第一蒸餾塔 107 中，若存在有未反應醋酸、一部分的水和其他重質成份，則它們會從位於管路 115 內之組成物中移離，並抽取出且較佳為持續地抽取出而成為殘留物。當醋酸在管路 115 內的含量低於 5 重量%時，可跳過酸分離蒸

餾塔 107，且可將管路 115 直接引入第二蒸餾塔 108，其在此也稱為「輕餾份蒸餾塔」。此外，可操作蒸餾塔 107 將一實質部分的水初步移除成為殘留物。可以令一些或所有的第一殘留物經由管路 116 直接地或間接地返回和/或再循環回到反應區 101。令管路 116 內的醋酸再循環至蒸發器 110 可以降低必須從蒸發器 110 清除的重質成份量。降低需被清除的重質成份量可以增進製程的效率，同時減少副產物。任擇地，可以運用一個弱酸回收系統將管路 116 內的醋酸予以加工，以移除管路 116 內的水，且令無水醋酸組成物返回蒸發器 110。

第一蒸餾塔 107 也形成塔頂餾出物，其被抽出於管路 117 中，且可經冷凝和回流，例如其回流比為 10：1 至 1：10，例如 3：1 至 1：3 或是 1：2 至 2：1。

當蒸餾塔 107 在約 170 千帕下運作時，排入管路 116 中之殘留物的溫度係較佳為 95°C 至 120°C，例如 110°C 至 117°C 或是 111°C 至 115°C。排入管路 117 中之餾出物的溫度係較佳為 70°C 至 110°C，例如 75°C 至 95°C 或是 80°C 至 90°C。在其他實施方式中，第一蒸餾塔 107 的壓力可位於 0.1 千帕至 510 千帕的範圍內，例如 1 千帕至 475 千帕或 1 千帕至 375 kPa。在第 1A-1D 和 2A 圖中之第一蒸餾塔 107 的餾出物和殘留物組成物顯示於表 3，作為本發明的一個實施方式。應該了解，餾出物和殘留物可以含有其他未列出的成分，例如在進料中的成分。為方便起見，第一蒸餾塔的餾出物和殘留物也可以被稱為「第一餾出物」或「第一殘留物」。其他蒸餾塔的餾出物或殘留物也可具有類似數字修飾語(第二、第三等)，以區分彼此，但這樣的修飾語不應被解釋為要求任何特定的分離順序。

表 3：第一蒸餾塔 107

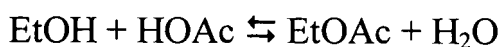
	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
<u>餾出物</u>			
乙醇	20 至 75	30 至 70	40 至 65
水	10 至 40	15 至 35	20 至 35
醋酸	< 2	0.001 至 0.5	0.01 至 0.2
醋酸乙酯	< 60	5.0 至 40	10 至 30
乙醛	< 10	0.001 至 5	0.01 至 4
縮醛	< 0.1	< 0.1	< 0.05
丙酮	< 0.05	0.001 至 0.03	0.01 至 0.025
<u>殘留物</u>			
醋酸	60 至 100	70 至 95	85 至 92
水	< 30	1 至 20	1 至 15
乙醇	< 1	< 0.9	< 0.07

如前所討論，在一實施方式中，可從管路 115 內之乙醇粗製品中分離出一實質部分的水而進入位於管路 116 的殘留物中。結果，表 3 中殘留物的水濃度變得較高，例如高達 90 重量%或是高達 75 重量%。特別是在高轉化率下，第一蒸餾塔 107 的殘留物可包含較表 3 所顯示者明顯更高濃度的水。在其他實施方式中，殘留物流 116 可為一稀釋酸流，其可在一弱酸回收系統內進行處理或是送至一反應性蒸餾塔，以將酸轉化成為酯。

如表 3 所示，不受理論所束縛，吾人意外且未經預期地發現到，當被導入於酸分離蒸餾塔 107 的流中檢測到任何含量的縮醛時，該縮醛會在蒸餾塔中分解，使得餾出物和/或殘留物中測得低量的縮醛或無法測得。

依反應條件而定，由反應器 103 排出於管路 112 中之乙醇粗製品可包含含乙醇、醋酸（未反應）、醋酸乙酯和水。從反應器 103 排出之後，一非催化性平衡反應可能發生於乙醇粗製品所含成份之間，直到乙醇

粗製品被加入於分離器 106 和/或第一蒸餾塔 107 為止。此一平衡反應傾向於驅使乙醇粗製品成為一介於乙醇/醋酸和醋酸乙酯/水之間的平衡組成物，如下所示。



在此情形下，在導入分離區 102 之前，乙醇粗製品會被暫時存放在例如儲存槽中，可能會遇到延長之滯留時間。一般來說，在反應區 101 和分離區 102 之間的滯留時間越長，則形成愈多的醋酸乙酯。例如，當在反應區 101 和分離區 102 之間的滯留時間大於 5 天時，明顯形成更多的醋酸乙酯，以而犧牲乙醇作為代價。因此，縮短在反應區 101 和分離區 102 之間的滯留時間一般有利於形成最大量的乙醇。在一實施方式中，儲存槽（未顯示）被設置在反應區 101 和分離區 102 之間，以便暫時存放來自於管路 115 的液體成分至多達 5 天，例如最多 1 天或最多 1 小時。在一較佳實施方式中，不用儲存槽，而經冷凝之液體直接饋入第一蒸餾塔 107 中。此外，非催化性反應發生的速率可隨著乙醇粗製品在諸如管路 115 中的溫度上升而增加。在溫度超過 30°C 下，如超過 40°C 或超過 50°C，這些反應速率可能特別會產生問題。因此，在一實施方式中，位於管路 115 中或位於任擇的儲存槽中的液體成分的溫度被維持在低於 40°C 的溫度下，例如低於 30°C 或低於 20°C。可運用一或多個冷卻裝置來降低在管路 115 中液體的溫度。

如前所討論，儲存槽（未顯示）可設置在反應區 101 和分離區 102 之間，以便暫時存放來自管路 115 之液體成分，例如歷時 1 至 24 小時，任擇在約 21°C 之溫度下，分別對應於 0.01 重量%至 1.0 重量%的醋酸乙酯形成量。此外，非催化性反應發生的速率可能會隨著乙醇粗製品的溫度上升而增加。例如，隨著管路 115 中乙醇粗製品的溫度從 4°C 上升到 21°C，醋酸乙酯形成率可從每小時約 0.01 重量%增加至每小時約 0.05 重量%。因此，在一實施方式中，位於管路 115 中或位於任擇的儲存槽中之液體成分的溫度被維持在溫度低於 21°C 下，例如低於 4°C 或低於 -10°C。

任擇地，如蒸餾塔 107 塔頂流的餾出物係如第 1A 圖所示被冷凝和回流，較佳的回流比為 1：5 至 10：1。位於管路 117 內的餾出物較佳為

包含乙醇、醋酸乙酯和水，以及其他雜質。

位於管路 117 中之第一餾出物被導入第二蒸餾塔 108，第二蒸餾塔 108 亦稱為「輕餾份蒸餾塔」，較佳為導入第二蒸餾塔 108 的上部，例如上半部或上三分之一處。第二蒸餾塔 108 可為塔盤蒸餾塔或填充蒸餾塔。在一實施方式中，第二蒸餾塔 108 是一個塔盤蒸餾塔，其具有 5 至 70 個塔盤，例如具有 15 至 50 個塔盤或 20 至 45 個塔盤。舉一個例子，當使用一設有 30 個塔盤的蒸餾塔而不進行水萃取程序時，管路 117 被導入於塔盤 2 處。在一實施方式中，第二蒸餾塔 108 可以是一個萃取式蒸餾塔。萃取式蒸餾是一種用以分離如共沸物等具有相近沸點之成份的方法，其藉由在一萃取劑的存在下蒸餾進料。萃取劑較佳為相較於進料中欲分離之化合物具有更高的沸點。在較佳的實施方式中，萃取劑主要包含水。當萃取劑包含水時，則其可得自於一外部來源或是來自於一或多個其他蒸餾塔的內部返回/循環管路。任擇地，萃取劑可藉由再循環第三殘留物 121' 的一部分而得之。

萃取劑中之水相對於第二蒸餾塔進料中之乙醇的摩爾比水較佳為至少 0.5:1，例如至少 1:1 或至少 3:1。就範圍而言，較佳的摩爾比可位於 0.5:1 至 8:1 的範圍內，例如 1:1 至 7:1 或是 2:1 至 6.5:1。可採用較高的摩爾比，但從第二餾出物中的醋酸乙酯量增多而第二蒸餾塔餾出物中的乙醇濃度降低的角度來看，所產生的回報下降。

在一實施方式中，可將一額外的萃取劑加入第二蒸餾塔 108 中，例如來自於外部來源的水、二甲亞碸、甘油、二甘醇(diethylene glycol)、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-四甘醇-聚乙二醇、甘油-丙二醇-四甘醇-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、二乙烯三胺(diethylene triamine)、六亞甲基二胺以及 1,3-二胺基戊烷、烷基化噻吩(alkylated thiophene)、十二烷、十三烷、十四烷和氯化石蠟。一些適用的萃取劑包括被載述於美國專利第 4,379,028 號、第 4,569,726 號、第 5,993,610 號以及第 6,375,807 號中者，這些專利案的全部內容和揭露在此納入作為參考。可將額外的萃取劑併合於位在管路 121' 中之再循環第三殘留物，且一起饋入第二蒸餾塔 108 中。額外的萃取劑

亦可分開地加入於第二蒸餾塔 108。在一態樣中，萃取劑包含有一來自於外部來源（未顯示）的萃取劑，例如水，且沒有任何萃取劑來自於第三殘留物。

雖然第二蒸餾塔 108 的溫度和壓力可有所變化，但當處於約 20 千帕至 70 千帕的壓力時，從第二蒸餾塔 108 排入管路 118 的第二殘留物之溫度較佳為 30°C 至 75°C，例如 35°C 至 70°C 或是 40°C 至 65°C。從第二蒸餾塔 108 排入管路 120 的第二餾出物之溫度較佳為 20°C 至 55°C，例如 25°C 至 50°C 或是 30°C 至 45°C。蒸餾塔 108 可以在一低壓下或是在接近於或處於真空條件下運作，以進一步促使醋酸乙酯和乙醇的分離。在其他的實施方式中，第二蒸餾塔 108 的壓力可位於 0.1 千帕至 510 千帕的範圍內，例如 1 千帕至 475 千帕或 1 千帕至 375 千帕。第二蒸餾塔 108 的餾出物和殘留物組成物的例示性成份顯示於下表 4。應該了解，餾出物和殘留物亦可含有其他未列出的成分，例如進料中的成分。

表 4：第二蒸餾塔 108

	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
<u>餾出物</u>			
醋酸乙酯	10 至 90	25 至 90	50 至 90
乙醛	1 至 25	1 至 15	1 至 8
水	1 至 25	1 至 20	4 至 16
乙醇	< 30	0.001 至 15	0.01 至 5
縮醛	< 5	0.001 至 2	0.01 至 1
<u>殘留物</u>			
水	30 至 70	30 至 60	30 至 50
乙醇	20 至 75	30 至 70	40 至 70
醋酸乙酯	< 3	0.001 至 2	0.001 至 0.5
醋酸	< 0.5	0.001 至 0.3	0.001 至 0.2

在第二殘留物中之乙醇相對於在第二餾出物中之乙醇的重量比較佳為

至少 2:1，例如至少 3:1、至少 8:1、至少 10:1 或至少 15:1。在第二殘留物中之醋酸乙酯相對於在第二餾出物中之醋酸乙酯的重量比較佳為低於 0.4:1，例如低於 0.2:1 或低於 0.1:1。在應用一萃取式蒸餾塔且運用水作為第二蒸餾塔 108 之萃取劑的實施方式中，在第二殘留物中之醋酸乙酯相對於在第二餾出物中之醋酸乙酯的重量比為趨近於零。

乙醇在第二殘留物中相對於在第二餾出物中的重量比較佳為至少 3:1，例如至少 6:1、至少 8:1、至少 10:1 或至少 15:1。所有或部分的第三殘留物被再循環進入第二蒸餾塔。在一實施方式中，所有的第三殘留物可被再循環，直到製程達到穩定狀態為止，隨後第三殘留物中有一部分被再循環，而其餘部分則從系統清除。當第三殘留物被再循環時，第二殘留物的組成傾向於具有較低量的乙醇。隨著第三殘留物的再循環，如表 4 所示，第二殘留物的組成包含低於 30 重量%的乙醇，例如低於 20 重量%或低於 15 重量%。第二殘留物較佳為主要包含水。儘管有這個效應，萃取式蒸餾步驟仍可有利地降低被饋送至第三蒸餾塔的醋酸乙酯量，此極為有利於最後製成高純度的乙醇產品。

如第 1A-1D 和 2A 圖所示，來自於第二蒸餾塔 108 底部且包含乙醇和水的第二殘留物經由管路 118 被饋入第三蒸餾塔 109，而第三蒸餾塔 109 也被稱為「產品蒸餾塔」。更佳為位於管路 118 中之第二殘留物被導入第三蒸餾塔 109 的下部，例如下半部或下三分之一處。第三蒸餾塔 109 回收乙醇，其較佳為除了共沸水含量以外實質上呈純質，而成為位於管路 119 中之餾出物。第三蒸餾塔 109 的餾出物較佳為進行回流，舉例而言，其回流比為 1:10 至 10:1，例如 1:3 至 3:1 或是 1:2 至 2:1。位於管路 121 中之第三殘留物較佳為主要含有水，其較佳為從系統 100 中移除或是部分地導入系統 100 的任一部分，任擇地使其經由管路 121' 到達第二蒸餾塔 108。在一實施方式中，位於管路 121' 中之第三殘留物的第一部分被再循環至第二蒸餾塔 108，而第二部分被清除且經由管路 121 從系統中移除。在一實施方式中，一旦製程達到穩定狀態，則即將被清除的第二部分之水會實質上相似於氫化醋酸所產生的水量。在一實施方式中，第三殘留物的一部分可供用於水解任一其他流，例如一或多個含有醋酸乙酯的流。

雖然第 1A-1D 和 2A 圖顯示第三殘留物 121' 被直接地再循環至第二蒸餾塔 108，但亦可令第三殘留物間接返回例如藉由將部分或所有的第三殘留物儲存於一槽內（未顯示），或是將第三殘留物加以處理，以進一步在一或多個額外蒸餾塔中將例如醛類、高分子量醇類或酯類等任何次要成份予以分離。

第三蒸餾塔 109 較佳為一個如前所述的塔盤蒸餾塔，且較佳為在常壓下進行運作。從第三蒸餾塔 109 排入管路 119 中的第三餾出物之溫度較佳為 60°C 至 110°C，例如 70°C 至 100°C 或是 75°C 至 95°C。從第三蒸餾塔 109 排出的第三殘留物之溫度較佳為 70°C 至 115°C，例如 80°C 至 110°C 或是 85°C 至 105°C。第三蒸餾塔 109 的餾出物和殘留物組成物的例示性成份載示於下表 5。應該了解，餾出物和殘留物亦可含有其他未列出的成分，例如進料中的成分。

表 5：第三蒸餾塔 108

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

在一實施方式中，管路 121' 中之第三殘留物是在一高於第二蒸餾塔 108 的操作溫度之溫度下從第三蒸餾塔 109 抽取出。較佳為管路 121' 中之第三殘留物被整合以加熱一或多個其他流(streams)，或是令其在返回第二蒸餾塔 108 之前再沸騰。

源自於進料或反應粗製品的任一化合物通過蒸餾法後仍留存於第三餾出物中之含量，依第三餾出物組成物的總重量為基準通常是低於 0.1 重量%，例如低於 0.05 重量%或低於 0.02 重量%。在一實施方式中，一或更多支的側流可從系統 100 中的任一蒸餾塔 107、108 和/或 109 除去雜質。較佳為運用至少一側流從第三蒸餾塔 109 去除雜質。雜質可被清除和/或保留在系統 100 內。

管路 119 內的第三餾出物可使用例如蒸餾塔（例如精餾塔）或分子篩等一或多種額外分離系統進一步純化，而形成無水乙醇產品流，亦即「完成的無水乙醇產品」。

任擇地，當管路 118 內第二殘留物的水濃度足夠低時，例如低於 20 重量%或低於 10 重量%時，可利用一吸附單元、薄膜、分子篩或萃取式蒸餾法或此等之組合將水加以移除。吸附單元可使用一適當的吸附劑，例如沸石 3A 或 4A。在一較佳實施方式中，吸附單元是一個變壓式吸附（PSA）單元，其運作於 30°C 至 160°C 的溫度下，例如 80°C 至 140°C 下，以及 0.01 千帕至 550 千帕的壓力下，例如 1 千帕至 150 千帕。PSA 單元可包含二至五個床。

回到第二蒸餾塔 108，管路 120 內之第二餾出物較佳為被回流，如圖所示，其回流比為 1:30 至 30:1，例如 1:5 至 5:1 或是 1:3 至 3:1。

在第 1A、1C、1D、2A、2B 和 2C 圖中，位於管路 120 內之第二餾出物的一個氣體部分經由管路 138 被導入氫解區 150。位於管路 120 內之一部分第二餾出物亦可被清除或使其回流。亦可將第二餾出物的氣體部分饋入壓縮機 151 中。在第 1A 和 1C 圖中，管路 140 內之壓縮氣體部分與氫進料流 104 一起饋送並導入氫解反應器 152 中。在第 1D 圖中，管路 140 內之壓縮氣體部分包含來自於蒸氣流 113 之一個子流 159 中的氫。任擇地，可將氫進料流 104 饋入壓縮機 151 中，以形成壓縮氣體部分 140。此外，管路 138 內的氣體部分亦可在饋入壓縮機 151 之前被預熱。管路 140 內的壓縮氣體部分和氫可在饋入氫解反應器 152 之前被預熱至一為至少 150°C 的溫度，例如至少 200°C 或至少 250°C，只要進料，即壓縮氣體部分 140，仍處於氣相且位於露點以上即可。

氫解反應器 152 較佳為包含一種氫解觸媒。反應物，即位於第二餾出物之氣體部分中的醋酸乙酯，在氫和觸媒的存在下進行反應以形成乙醇。適用的氫解觸媒包括承載於二氧化矽上之銅或是承載於氧化鎂-二氧化矽上之氧化銅、雷尼氏銅觸媒、經擔載之第 VIII 族觸媒，以及前文中有關氫化反應所述及的觸媒。其他的觸媒敘述於美國專利第 5,198,592 號以及 Claus 等人“Selective Hydrogenolysis of methyl and ethyl acetate in the gas phase on copper and supported Group VIII metal catalysts,” Applied Catalysts A: General, Vol. 79 (1991)第 1-18 頁中，這些文獻在此納入參考。氫解反應器 152 中的反應條件可以有所變化，但該反應較佳為進行在 150°C 至 350°C 的溫度下，例如 200°C 至 300°C 或 225°C 至 290°C，以及 1 百萬帕(MPa)至 6 百萬帕(MPa)的壓力下，例如 2 百萬帕(MPa)至 5 百萬帕(MPa)或是 3 百萬帕(MPa)至 4.5 百萬帕(MPa)。氫解反應較佳為在氣相中持續進行。氫解反應器 152 較佳為在有效於使得至少 40%的醋酸乙酯轉化成為乙醇的條件下運作，例如使得至少 80%或至少 90%的醋酸乙酯轉化成為乙醇。氫解反應可在摩爾數過量的氫下進行，較佳為氫相對於醋酸乙酯的摩爾比為超過 10:1，例如超過 15:1 或超過 20:1。在一較佳實施方式中，該摩爾比為約 25:1。過量的氫可被移除或是饋入於氫化反應器 103 中。

氫解反應器 152 的粗製反應產品是經由管路 156 被持續地抽取出。在一實施方式中，粗製反應產品包含相較於通道 138 內第二餾出物之氣體部分更低至少 5%的醋酸乙酯，例如低至少 75%的醋酸乙酯或是低至少 90%的醋酸乙酯。在另一實施方式中，氫解反應器 152 的粗製反應產品包含相較於通道 138 內第二餾出物之氣體部分更高至少 5%的乙醇，例如高至少 10%的乙醇或是高至少 25%的乙醇。如水、乙醛等其他成份以及其他雜質可在氫解反應器 152 的粗製產品中少量存在。位於管路 156 內的粗製反應產品可被稱為第二乙醇粗製品，其可經冷凝並被饋入分離器 153 中，分離器 153 轉而提供一蒸氣流和一液體流。分離器 153 為例如一閃蒸塔或分液釜(knock-out pot)，在一實施方式中，其是在一為 50°C 至 500°C 的溫度下運作，例如 70°C 至 400°C 或 100°C 至 350°C。在一實施方式中，分離器 106 的壓力為 50 千帕至 2,000

千帕，例如 75 千帕至 1,500 千帕或 100 至 1,000 千帕。

由分離器 153 排出的蒸氣流可包含氫和烴類化合物，其可予以清除和/或經由管路 155 送回到反應區 101。如第 1A 圖所示，管路 155 內蒸氣流之返回部分，與管路 113 內通過壓縮機 114 之氫蒸氣流併合。

由分離器 153 排出的液體流包含乙醇，且較佳為經由管路 157 而返回分離區 102。如第 1A 圖所示，管路 157 內的液體流返回第二蒸餾塔 108。額外地或替代性地，管路 157 內的液體流中有一部分被饋入於第三蒸餾塔 109。在其他實施方式中，管路 157 內的所有或部分液體流可返回位於分離區 102 內的其他任一蒸餾塔，例如蒸餾塔 107，或是返回反應區 101，例如返回反應器 103。

第 1B 圖顯示一種實施方式，其中第二餾出物 120 的一個液體部分經由管路 139 被導入氫解區 150。管路 139 內之液體部分與氫進料流 104 一起被饋入蒸發器 154。蒸發器 154 產生一位於管路 140 內的蒸氣進料流，其被饋入氫解反應器 152。氫解反應是以與第 1A 圖中所述者類似的方式進行。粗製反應產品較佳為經由管路 156 而被饋送至分離器 153。粗製反應產品在分離器 153 中被分離成為一蒸氣流和一液體流，且該液體流較佳為經由管路 157 而被導入第二蒸餾塔。

雖然第二餾出物可被導入氫解反應器 152，但在一些實施方式中，第一餾出物亦可被導入氫解反應器 152。第一餾出物可以與第二餾出物分別導入，或是可以與第二餾出物的一部分併合。此外，如後文所述，第一和第二餾出物可以與所有或部分的第四殘留物相併合，並被饋入氫解區 150。

在另一實施方式中，如第 2A 圖所示，第二餾出物係經由管路 120 而被饋入第四蒸餾塔 123，其亦被稱為「乙醛移除蒸餾塔」。在第四蒸餾塔 123 中，管路 120 內的第二餾出物被分離成為含有乙醛且位於管路 124 內的第四餾出物，以及含有醋酸乙酯且位於管路 125 內的第四殘留物。第四餾出物較佳為被回流，其回流比為 1:20 至 20:1，例如 1:15 至 15:1 或 1:10 至 10:1，且如圖所示，第四餾出物的一部分藉由管路 124 而直接地或間接地返回反應區 101。舉例而言，第四餾出物可與醋酸進料併合，而被加入蒸發器 110 中，或是直接地被加入反應器 103

中。如圖所示，第四餾出物與進料管路 105 內之醋酸一起被饋入蒸發器 110。不受理論所束縛，由於乙醛可被氫化而生成乙醇，所以令一含有乙醛的流再循環至反應區會增加乙醇的產率，且降低副產物和廢棄物的產生。在另一實施方式中（未圖示），可收集並利用乙醛，並施予或不施予進一步的純化，以製成有用的產品，包括但不限於正丁醇、1,3-丁二醇和/或巴豆醛及衍生物。

在一實施方式中，位於管路 125 內之所有第四殘留物或是它的一個液體部分是經由管路 141 而與氫進料流 104 一起被導入蒸發器 154。第四蒸餾塔 123 的第四殘留物有一部分亦可經由管路 125 而被清除。蒸發器 154 產生一位於管路 140 內的蒸氣進料流，其被饋入氫解反應器 152 中。氫解反應是以與前文所述者類似的方式進行。粗製反應產品較佳為經由管路 156 而被饋送至分離器 153。粗製反應產品在分離器 153 中被分離成為一蒸氣流和一液體流，且該液體流較佳為經由管路 157 而被導入第二蒸餾塔。由分離器 153 排出的蒸氣流 155 可包含氫及烴化合物，其可予以清除和/或經由管路 155 返回反應區 101。如第 2A 圖所示，管路 155 內蒸氣流之返回部分與管路 113 內通過壓縮機 114 之氫蒸氣流併合。

第四蒸餾塔 123 較佳為一個前文所述之塔盤蒸餾塔，且較佳為在高於常壓下進行運作。在一實施方式中，操作壓力是 120 千帕至 5,000 千帕，例如 200 千帕至 4,500 千帕或是 500 千帕至 3,000 千帕。在一較佳實施方式中，第四蒸餾塔 123 可在一相較於其他蒸餾塔的壓力更高的壓力下運作。

從第四蒸餾塔 123 排出至管路 124 中之第四餾出物的溫度較佳為 60°C 至 110°C，例如 70°C 至 100°C 或 75°C 至 95°C。從第四蒸餾塔 125 排出之殘留物的溫度較佳為 70°C 至 115°C，例如 80°C 至 110°C 或 85°C 至 110°C。第四蒸餾塔 109 的餾出物和殘留物的例示性成份載示於表 6。應該了解，餾出物和殘留物亦可含有其他未列出的成分，例如進料中的成分。

表 6：第四蒸餾塔 123 (第 2A 圖)

	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
<u>餾出物</u>			
乙醛	2 至 80	2 至 50	5 至 40
醋酸乙酯	< 90	30 至 80	40 至 75
乙醇	< 30	0.001 至 25	0.01 至 20
水	< 25	0.001 至 20	0.01 至 15
<u>殘留物</u>			
醋酸乙酯	40 至 100	50 至 100	60 至 100
乙醇	< 40	0.001 至 30	0 至 15
水	< 25	0.001 至 20	2 至 15
乙醛	< 1	0.001 至 0.5	未檢出
縮醛	< 3	0.001 至 2	0.01 至 1

第 2B 圖顯示另一種回收乙醇的例示性分離系統。液體流 115 被導入於第一蒸餾塔 160 的中間部或下部，第一蒸餾塔 160 也被稱為酸-水蒸餾塔。為方便起見，各個例示性分離製程中的蒸餾塔可被稱為第一、第二、第三蒸餾塔等，但應該了解，第 2B 圖中之第一蒸餾塔 160 的運作方式與第 2A 圖中之第一蒸餾塔 107 不相同。在一實施方式中，第一蒸餾塔 160 中未加入夾帶劑 (entrainers)。在第 2B 圖的第一蒸餾塔 160 中，水和未反應醋酸，與存在的任何其他重質成份，一起從液體流 115 中被移離並抽出，且較佳為持續地移離並抽出，而成為管路 161 內的第一殘留物。較佳為被饋入第一蒸餾塔 160 中之乙醇粗製品的一實質部分水可被移入第一殘留物，例如，高達約 90% 且更佳為高達約 75% 來自於乙醇粗製品的水被移入第一殘留物。第一蒸餾塔 160 亦生成第一餾出物，其被抽入於管路 162 中。

當蒸餾塔 160 在約 170 千帕下運作時，排入於管路 161 內之殘留物的溫度較佳為 90°C 至 130°C，例如 95°C 至 120°C 或是 100°C 至 115°C。

排入於管路 162 內之餾出物的溫度較佳為 60°C 至 90°C，例如 65°C 至 85°C 或是 70°C 至 80°C。在一些實施方式中，第一蒸餾塔 160 的壓力位於 0.1 千帕至 510 千帕的範圍內，例如 1 千帕至 475 千帕或是 1 千帕至 375 千帕。

除了乙醇和其他有機物以外，位於管路 162 內之第一餾出物還含有水。就範圍而言，管路 162 內第一餾出物中的水濃度較佳為 4 重量% 至 38 重量%，例如 7 重量%至 32 重量%或是 7 至 25 重量%。管路 163 內之第一餾出物的一部分可經冷凝及回流，舉例而言，其回流比為 10:1 至 1:10，例如 3:1 至 1:3 或是 1:2 至 2:1。應該了解，回流比可隨著階段數目、進料位置、蒸餾塔效率和/或進料組成之不同而有所變化。以超過 3:1 的回流比進行運作可能是比較不為所欲的，因為可能需要較多的能量使第一蒸餾塔 160 運作。第一餾出物中被冷凝的部分亦可饋入於第二蒸餾塔 164 中。

管路 165 內之第一餾出物的其餘部分被饋入一個水分離單元 166 中。水分離單元 166 可為一吸附單元、薄膜、分子篩、萃取式蒸餾塔或是此等之組合。也可以應用一薄膜或一薄膜陣列將水從餾出物分離出。該薄膜或薄膜陣列可選自於能夠從一個亦包含有乙醇和醋酸乙酯的流中移除一滲透水流的任何適用薄膜。

在一較佳實施方式中，水分離單元 166 是一個變壓式吸附 (PSA) 單元。該 PSA 單元任擇地運作於 30°C 至 160°C 的溫度下，例如 80°C 至 140°C 下，以及 0.01 千帕至 550 千帕的壓力下，例如 1 千帕至 150 千帕。該 PSA 單元可包含二至五個床。水分離單元 166 可從管路 165 內第一餾出物之一部分中將至少 95% 的水移入水流 167 中，且更佳為可從第一餾出物中移出 99% 至 99.99% 的水。可以令所有或一部分的水流 167 在管路 168 中返回蒸餾塔 160，於該處，較佳為水最終從蒸餾塔 160 中被回收而進入管路 161 內的第一殘留物中。額外地且替代性地，所有或一部分的水流 167 可經由管路 169 被清除。第一餾出物的其餘部分會排出水分離單元 166 而成為乙醇混合物流 170。乙醇混合物流 170 可具有低於 10 重量%的低水濃度，例如低於 6 重量%或低於 2 重量%。乙醇混合物流 170 和位於管路 161 內之第一殘留物的例示性成

份載示於下表 7。應該了解，餾出物和殘留物亦可含有其他未列出的成分，例如來自於進料的成分。

表 7：設有 PSA 的第一蒸餾塔 160 (第 2B 圖)

	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
<u>乙醇混合物流</u>			
乙醇	20 至 95	30 至 95	40 至 95
水	< 10	0.01 至 6	0.1 至 2
醋酸	< 2	0.001 至 0.5	0.01 至 0.2
醋酸乙酯	< 60	1 至 55	5 至 55
乙醛	< 10	0.001 至 5	0.01 至 4
縮醛	< 0.1	< 0.1	< 0.05
丙酮	< 0.05	0.001 至 0.03	0.01 至 0.025
<u>殘留物</u>			
醋酸	< 90	1 至 50	2 至 35
水	30 至 100	45 至 95	60 至 90
乙醇	< 1	< 0.9	< 0.3

較佳為乙醇混合物流 170 不會返回或回流至第一蒸餾塔 160。位於管路 163 內之第一餾出物的冷凝部分可與乙醇混合物流 170 相併合，以控制被饋入於第二蒸餾塔 164 中的水濃度。舉例而言，在一些實施方式中，第一餾出物可被分成數個等量部分，而在其他實施方式中，所有的第一餾出物可被冷凝或是所有的第一餾出物可在一水分離單元中進行加工。在第 2B 圖中，位於管路 163 內之冷凝部分和乙醇混合物流 170 一起被饋入第二蒸餾塔 164 中。在其他實施方式中，位於管路 163 內之冷凝部分和乙醇混合物流 170 可分別地被饋入第二蒸餾塔 164。經併合的餾出物和乙醇混合物具有超過 0.5 重量%的總體水濃度，例如超過 2 重量%或超過 5 重量%的總體水濃度。就範圍而言，經併合的餾出物和乙醇混合物的總體水濃度可為 0.5 至 15 重量%，例

如 2 至 12 重量%或 5 至 10 重量%。

第 2B 圖中之第二蒸餾塔 164 也稱為「輕餾份蒸餾塔」，其從管路 163 內之第一餾出物和/或乙醇混合物流 170 中移出醋酸乙酯和乙醛。醋酸乙酯和乙醛被移出而成為位於管路 171 中之第二餾出物，且乙醇被移出而成為管路 172 中之第二殘留物。如前文於第 1A 圖中所述，管路 171 內之第二餾出物的一部分可被饋入於氫解區 150。第二蒸餾塔 164 可為一塔盤蒸餾塔或填充蒸餾塔。在一實施方式中，第二蒸餾塔 164 是一個塔盤蒸餾塔，其具有 5 至 70 個塔盤，例如具有 15 至 50 個塔盤或 20 至 45 個塔盤。

第二蒸餾塔 164 是在 0.1 千帕至 510 千帕的壓力下運作，例如 10 千帕至 450 千帕或是 50 千帕至 350 千帕。雖然第二蒸餾塔 164 的溫度可以有所變化，但是，當在約 20 千帕至 70 千帕下進行運作時，排入於管路 172 內的第二殘留物之溫度較佳為 30°C 至 75°C，例如 35°C 至 70°C 或 40°C 至 65°C。排入於管路 171 內之第二餾出物之溫度較佳為 20°C 至 55°C，例如 25°C 至 50°C 或 30°C 至 45°C。

如前所述，被饋入於第二蒸餾塔 164 中之水的總濃度較佳為低於 10 重量%。當管路 163 內之第一餾出物和/或乙醇混合物流 170 包含低量的水時，例如低於 1 重量%或低於 0.5 重量%的水時，可將額外的水饋入第二蒸餾塔 164 中，在蒸餾塔的上部作為一種萃取劑。較佳為經由萃取劑添加足量的水，以使得饋入於第二蒸餾塔 164 中的總體水濃度以被饋入於第二蒸餾塔 164 的所有成份之總重量為基準是 1 至 10 重量%的水，例如 2 至 6 重量%的水。若萃取劑含有水，則水可得自於一外部來源或是來自於一或多個其他蒸餾塔或水分離器的內部返回/循環管路。

適用的萃取劑亦可包括，舉例而言，二甲亞碲、甘油、二甘醇(diethylene glycol)、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-四甘醇-聚乙二醇；甘油-丙二醇-四甘醇-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、二乙烯三胺(diethylene triamine)、六亞甲基二胺以及 1,3-二胺基戊烷、烷基化噻吩(alkylated thiophene)、十二烷、十三烷、十四烷、氯化

石蠟，或是此等之組合。當使用萃取劑時，可以運用一合適的回收系統，例如另一個蒸餾塔，來回收萃取劑。

第二蒸餾塔 164 的第二餾出物和第二殘留物組成物的例示性成份載示於下表 8。應該了解，餾出物和殘留物亦可含有表 8 中未列出的其他成分，例如縮醛。

表 8：第二蒸餾塔 164 (第 2B 圖)

	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
<u>第二餾出物</u>			
醋酸乙酯	5 至 90	10 至 80	15 至 75
乙醛	< 60	1 至 40	1 至 35
乙醇	< 45	0.001 至 40	0.01 至 35
水	< 20	0.01 至 10	0.1 至 5
<u>第二殘留物</u>			
乙醇	80 至 99.5	85 至 97	60 至 95
水	< 20	0.001 至 15	0.01 至 10
醋酸乙酯	< 1	0.001 至 2	0.001 至 0.5
醋酸	< 0.5	< 0.01	0.001 至 0.01

管路 171 內之第二餾出物包含醋酸乙酯和/或乙醛，其較佳為如第 2B 圖所示被回流，舉例而言，其回流比為 1:30 至 30:1，例如 1:10 至 10:1 或是 1:3 至 3:1。在一未經圖示的態樣中，可以令第二餾出物 171 或其之一部分返回至反應區 101。

在第 2B 圖中，管路 171 內之第二餾出物的一個氣體部分是以第 1A 圖所述者類似的方式經由管路 138 而被導入氫解區 150。第二餾出物的氣體部分可被饋入壓縮機 151。在第 2B 圖中，管路 140 內之壓縮氣體部分與氫進料流 104 一起饋送並導入氫解反應器 152 中。管路 140 內的壓縮氣體部分和氫可在饋入氫解反應器 152 之前被預熱至一為至少 150°C 的溫度，例如至少 200°C 或至少 250°C，只要進料，即壓縮氣

體部分 140，仍處於氣相且位於露點以上即可。

氫解反應器 152 的粗製反應產品是經由管路 156 被持續地抽取出。在一實施方式中，粗製反應產品包含相較於通道 138 內第二餾出物之氣體部分更低至少 5% 的醋酸乙酯，例如低至少 75% 的醋酸乙酯或是低至少 90% 的醋酸乙酯。在另一實施方式中，氫解反應器 152 的粗製反應產品包含相較於通道 138 內第二餾出物之氣體部分更高至少 5% 的乙醇，例如高至少 10% 的乙醇或是高至少 25% 的乙醇。如水、乙醛等其他成份以及其他雜質可在氫解反應器 152 的粗製產品中少量存在。位於管路 156 內的粗製反應產品可被稱為第二乙醇粗製品，其可經冷凝並被饋入分離器 153 中，分離器 153 轉而提供一蒸氣流和一液體流。由分離器 153 排出的蒸氣流可包含氫和烴化合物，其可予以清除和/或經由管路 155 返回到反應區 101。如第 2A 圖所示，管路 155 內蒸氣流之返回部分，與管路 113 內通過壓縮機 114 之氫蒸氣流併合。由分離器 153 排出的液體流包含乙醇，且較佳為經由管路 157 而返回分離區 102。如第 2B 圖所示，管路 157 內的液體流返回第二蒸餾塔 164。第 2C 圖是另一種回收乙醇的例示性分離系統。液體流 115 被導入第一蒸餾塔 180 的上部，例如上半部或上三分之一處。在一實施方式中，第一蒸餾塔 180 中未加入夾帶劑 (entrainers)。在第一蒸餾塔 180 中，大部分重量的乙醇、水、醋酸與存在的其他重質成份從液體流 115 中被移離並抽出，且較佳為持續地移離並抽出，而成為管路 181 內的殘留物。第一蒸餾塔 180 也形成塔頂餾出物，其被抽出於管路 182 中，且可經冷凝和回流，例如其回流比為 30:1 至 1:30，例如 10:1 至 1:10 或是 1:5 至 5:1。管路 182 內之餾出物較佳為包含來自於液體流 115 之大部分重量的醋酸乙酯。

管路 182 內之餾出物是以前文於第 1A 和 2B 圖中所述者類似的方式被饋入氫解單元 150。氫解反應器 152 的粗製反應產品經由管路 156 被持續地抽出並分離成為一位於管路 157 內之液體流和一蒸氣流 155。位於管路 157 內之液體流 157 可被饋入第一蒸餾塔 180 或任擇地被饋入第二蒸餾塔 183。

當蒸餾塔 180 在約 170 千帕下運作時，排入管路 181 內的殘留物之溫

度較佳為 70°C 至 155°C，例如 90°C 至 130°C 或 100°C 至 110°C。蒸餾塔 180 的基部可藉由抽出一包含有乙醇、水和醋酸的殘留物流而被維持在較低的溫度，從而提供節能優勢。排入管路 182 內之餾出物的溫度較佳在 170 千帕下為 75°C 至 100°C，例如 75°C 至 83°C 或 81°C 至 84°C。在一些實施方式中，第一蒸餾塔 180 的壓力可位於 0.1 千帕至 510 千帕的範圍內，例如 1 千帕至 475 千帕或 1 千帕至 375 千帕。第一蒸餾塔 180 的餾出物和殘留物的例示性成份載示於下表 9。應該了解，餾出物和殘留物亦可含有表 9 中未列出的其他成分。

表 9：第一蒸餾塔 180 (第 2C 圖)

	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
<u>餾出物</u>			
醋酸乙酯	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	< 0.1	< 0.1	< 0.05
丙酮	< 0.05	0.001 至 0.03	0.01 至 0.025
乙醇	3 至 55	4 至 50	5 至 45
水	0.1 至 20	1 至 15	2 至 10
醋酸	< 2	< 0.1	< 0.05
<u>殘留物</u>			
醋酸	0.01 至 35	0.1 至 30	0.2 至 25
水	25 至 70	30 至 65	35 至 60
乙醇	10 至 75	15 至 70	20 至 65

在本發明的一個實施方式中，蒸餾塔 180 可在一溫度下運作，在該溫度下，大部分的水、乙醇和醋酸從殘留物流中被移出，且僅有少量的乙醇和水因二元共沸物 and 三元共沸物的形成而被收集於餾出物流中。管路 181 內殘留物中之水相對於管路 182 內餾出物中之水的重量比可大於 1:1，例如大於 2:1。殘留物中之乙醇相對於餾出物中之乙醇的重量比可大於 1:1，例如大於 2:1。

第一殘留物中之醋酸含量可以有所變化，主要取決於反應區 101 中的轉化率。在一實施方式中，當轉化率高時，例如大於 90% 時，第一殘留物中的醋酸含量可低於 10 重量%，例如低於 5 重量%或低於 2 重量%。在其他實施方式中，當轉化率較低時，例如低於 90% 時，第一殘留物中的醋酸含量可大於 10 重量%。

該餾出物較佳為實質不含有醋酸，例如包含低於 1000 ppm、低於 500 ppm 或低於 100 ppm 的醋酸。該餾出物可從系統中清除或是完全地或部分地再循環至反應區 101。在一些實施方式中，餾出物可進一步被分離，例如在一蒸餾塔（未圖示）中被分離，而成為一乙醛流和一醋酸乙酯流。這些流中之任一者可返回反應區 101，或是從系統中被分離出而成為一分離產品。

諸如縮醛等一些物種可於第一蒸餾塔 180 內分解，使得餾出物或殘留物中僅留存有極低量甚或無法測得量的縮醛。

為了回收乙醇，管路 181 內的殘留物可進一步在第二蒸餾塔 183 中被分離，第二蒸餾塔 183 亦被稱為「酸分離蒸餾塔」。當第一殘留物中的醋酸含量大於 1 重量%時，例如大於 5 重量%時，可應用一酸分離蒸餾塔。管路 181 內的第一殘留物被導入第二蒸餾塔 183，較佳為導入蒸餾塔 183 的上部，例如上半部或上三分之一處。第二蒸餾塔 183 產生位於管路 184 內的第二殘留物，其包含醋酸和水，以及位於管路 185 內的第二餾出物，其包含乙醇。第二蒸餾塔 183 可為塔盤蒸餾塔或填充蒸餾塔。在一實施方式中，第二蒸餾塔 183 是一個塔盤蒸餾塔，其具有 5 至 150 個塔盤，例如具有 15 至 50 個塔盤或 20 至 45 個塔盤。雖然第二蒸餾塔 183 的溫度和壓力可以有所變化，但在常壓下，排入管路 184 中的第二殘留物之溫度較佳為 95°C 至 130°C，例如 100°C 至 125°C 或是 110°C 至 120°C。排入管路 185 中的第二餾出物之溫度較佳為 60°C 至 105°C，例如 75°C 至 100°C 或是 80°C 至 100°C。第二蒸餾塔 183 的壓力可位於 0.1 千帕至 510 千帕的範圍內，例如 1 千帕至 475 千帕或 1 千帕至 375 千帕。第二蒸餾塔 183 的餾出物和殘留物組成物的例示性成份載示於下表 10。應該了解，餾出物和殘留物亦可含有表 10 中未列出的其他成分。

表 10：第二蒸餾塔 183 (第 2C 圖)

	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
<u>第二餾出物</u>			
乙醇	70 至 99.9	75 至 98	80 至 95
醋酸乙酯	<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
<u>第二殘留物</u>			
醋酸	0.1 至 45	0.2 至 40	0.5 至 35
水	45 至 100	55 至 99.8	65 至 99.5
醋酸乙酯	<2	<1	<0.5
乙醇	<5	0.001 至 5	<2

管路 185 內第二餾出物中之乙醇相對於管路 184 內第二殘留物中之乙醇的重量比較佳為至少 35:1。在一實施方式中，第二殘留物 184 中之水相對於第二餾出物 185 中之水的重量比為大於 2:1，例如大於 4:1 或大於 6:1。此外，第二殘留物 184 中之醋酸相對於第二餾出物 185 中之醋酸的重量比較佳為大於 10:1，例如大於 15:1 或大於 20:1。較佳為在管路 185 內之第二餾出物實質不含有醋酸，且即使含有也僅含微量醋酸。較佳為在管路 185 內之第二餾出物實質不含有醋酸乙酯。

在本發明的進一步實施方式中，管路 185 內第二餾出物中所剩餘的水可被移除。依據水的濃度而定，乙醇產品可由管路 185 內之第二餾出物衍生而來。一些應用，例如工業乙醇應用，可以耐受乙醇產品中含水，而諸如燃料應用等其他應用則需無水乙醇。管路 185 內第二餾出物中之水含量可接近於水的共沸量，例如至少 4 重量%，較佳為低於 20 重量%，例如低於 12 重量%或低於 7.5 重量%。運用本說明書所揭露的數種不同分離技術，可以將水從管路 185 內之第二餾出物中移除。特別好的技術包括運用蒸餾塔、薄膜、吸附單元及此等之組合。

第 3 圖顯示本發明的氫化系統 200 的另一實施方式。系統 200 包含反應區 201 和分離區 202。反應區 201 包含氫化反應器 203、氫進料流 204、醋酸進料流 205、氫解反應器 252 和蒸發器 210。分離區 202 包含分離器 206、酸分離蒸餾塔 207，即前文所稱第一蒸餾塔，以及產品蒸餾塔 209，即前文所稱第三蒸餾塔。較佳為第 3 圖所示系統 200 不具有輕餾份蒸餾塔和/或醛移除蒸餾塔。減少系統 200 中的蒸餾塔可有利地增進回收乙醇的效率，且需較少能源和資本投入。藉由將氫解反應器 252 設於分離區 202 之前，系統 200 實質地降低了氫化反應器 203 中所形成的任何醋酸乙酯。此減少了從乙醇粗製品中移除醋酸乙酯所需要的分離加工。

氫和醋酸可分別地或併合地從進料流 204 和 205 饋入蒸發器 210 中。蒸發器 210 產生一位於管路 211 內之蒸氣進料流，其被導入反應器 203 中。管路 211 內之蒸氣進料流的溫度較佳為 100°C 至 350°C，例如 120°C 至 310°C 或 150°C 至 300°C。如圖所示，任何未被蒸發的進料會從蒸發器 210 中移離，且可再循環至蒸發器 210。管路 211 內之蒸氣進料流會先被饋入於反應器 203，以將醋酸予以氫化，較佳為在觸媒的存在進行氫化。

在氫化製程中，一個乙醇粗製品流會經由管路 212 從反應器 203 被抽取出，較佳為持續地被抽取出。乙醇粗製品流除了乙醇和水以外還包含有醋酸乙酯，其可被饋入氫解反應器 252，以從醋酸乙酯生成額外的乙醇。在一態樣中，乙醇粗製品包含殘留的氫，其含量足以在氫解反應器 252 中使醋酸乙酯發生氫解反應。在另一態樣中，額外的氫從進料流 204' 饋入氫解反應器 252。在一些實施方式中，乙醇粗製品流可在饋入氫解反應器 252 之前被預熱。

粗製品流 256 可從氫解反應器 252 持續地被抽取出，經冷凝並饋入分離器 206，例如一閃蒸塔或分液釜。分離器 206 轉而提供一蒸氣流和一液體流。在一實施方式中，分離器 206 是在一為 50°C 至 500°C 的溫度下運作，例如 70°C 至 400°C 或 100°C 至 350°C。在一實施方式中，分離器 206 的壓力可為 50 千帕至 2,000 千帕，例如 75 千帕至 1,500 千帕或 100 至 1,000 千帕。

由分離器 206 排出的蒸氣流可包含氫及烴化合物，其可予以清除和/或經由管路 213 送回反應區 201。如圖所示，蒸氣流之返回部分通過壓縮機 214 且與氫進料流 204 相併合，並被饋入蒸發器 210 中。管路 213 內之蒸氣流的返回部分亦可與進料流 204' 併合，並被饋入於氫解反應器 252 中。

如前所述，來自於分離器 206 的液體被抽取出並經由管路 215 泵送至酸分離蒸餾塔 207 之側邊。位於管路 215 內之液體較佳為具有降低的醋酸乙酯濃度，例如相較於管路 212 內之乙醇粗製品低至少 5% 的醋酸乙酯，低至少 75% 的醋酸乙酯或是低至少 90% 的醋酸乙酯。管路 215 內之液體的其他成份敘述於表 2。來自於酸分離蒸餾塔 207 且位於管路 216 內的殘留物可送回反應區 201。來自於酸分離蒸餾塔 207 且位於管路 217 內的餾出物較佳為被直接導入產品蒸餾塔 209。來自於酸分離蒸餾塔 207 且位於管路 217 內的餾出物較佳為具有減量的醋酸乙酯。管路 215 內之液體的其他成份敘述於表 3。酸分離蒸餾塔 207 和產品蒸餾塔 209 是以前文在 1A、1B 和 2A 圖中所敘述者類似的方式進行運作。乙醇可得自於位於流 219 中之產品蒸餾塔 209 的餾出物。位於管路 221 內之產品蒸餾塔 209 的殘留物包含水，且較佳為從系統 200 中被清除。

在一些實施方式中，第 3 圖所示分離系統 202 可類似於第 2B 或 2C 圖中所敘述的分離系統。

第 4A 和 4B 圖中顯示另一種氫化系統 300，依據本發明的一個實施方式，其包含一酯化反應器 345。酯化反應器 345 藉由將乙醇粗製品中的殘存醋酸和乙醇予以酯化而產生額外的醋酸乙酯。此方式有利地降低或排除乙醇粗製品中之醋酸，從而簡化分離製程，因為不需要包括一個將醋酸從乙醇粗製品中移除的步驟。由此所製得之醋酸乙酯的後續氫解反應形成額外的乙醇。

在第 4A 圖中，系統 300 包含一反應區 301 和一分離區 302。反應區 301 包含氫化反應器 303、氫進料流 304、醋酸進料流 305、酯化反應器 345、氫解反應器 352 和蒸發器 310。分離區 302 包含分離器 306，例如一閃蒸塔或分液釜，酸分離蒸餾塔 307，即前文所稱第一蒸餾塔，

以及產品蒸餾塔 309，即前文所稱第三蒸餾塔。第 4A 圖所示系統 300 類似於第 3 圖中所示者再添加一具酯化反應器 345。

氫和醋酸可分別地或併合地從進料流 304 和 305 饋入蒸發器 310 中。蒸發器 310 產生一位於管路 311 內之蒸氣進料流，其被導入於氫化反應器 303 中。經由管路 312 從反應器 303 中持續地抽出一乙醇粗製品流，並饋入酯化反應器 345 中。在一些實施方式中，乙醇粗製品流可在饋入酯化反應器 345 之前被冷卻。

可以持續地抽取出管路 346 內的酯化反應產品並饋入氫解反應器 352。在一實施方式中，管路 346 內的酯化反應產品包括足夠的殘餘氫，以在反應器 352 中發生氫解反應。替代地(Alternatively)，可將來自於進料流 304' 的額外氫饋入氫解反應器 352。在一些實施方式中，酯化反應產品 346 可在饋入氫解反應器 352 之前被預熱。可持續地從氫解反應器 352 中抽取出粗製品流 356，經冷凝後再饋入分離器 306。分離器 306 在前文所敘述的條件運作，轉而提供一蒸氣流和一液體流。分離器 306 所排出的蒸氣流可包含氫及烴化合物，其可予以清除和/或經由管路 313 送回反應區 301。如圖所示，蒸氣流之返回部分通過壓縮機 314 且與氫進料流 304 相併合，並被饋入蒸發器 310 中。管路 313 內之蒸氣流的返回部分亦可與進料流 304' 併合，並被饋入於氫解反應器 352 中。

如前所述，來自於分離器 306 的液體被抽取出並經由管路 315 泵送至酸分離蒸餾塔 307 之側邊。在第 4A 圖中，位於管路 315 內之液體較佳為具有降低的醋酸乙酯濃度。管路 315 內之液體的其他成份敘述於表 2。來自於酸分離蒸餾塔 307 且位於管路 317 內的餾出物較佳為被直接導入產品蒸餾塔 309。來自於酸分離蒸餾塔 307 且位於管路 317 內的餾出物較佳為具有減量的醋酸乙酯。管路 315 內之液體的其他成份敘述於表 3。酸分離蒸餾塔 307 和產品蒸餾塔 309 是以前文中所述者類似的方式進行運作。乙醇可得自於位於流 319 中之產品蒸餾塔 309 的餾出物。位於管路 321 內之產品蒸餾塔 309 的殘留物包含水，且較佳為從系統 300 中被清除。

在一選擇性的實施方式中，液體流 315 包含減量的醋酸，因為醋酸在

酯化反應中被消耗，而且液體流 315 可被直接地饋入於產品蒸餾塔 309，無需在酸分離蒸餾塔 307 中進行分離。

在第 4B 圖中，系統 300 包含反應區 301、分離區 302 和氫解區 350。反應區 301 包含氫化反應器 303、醋酸進料流 305、酯化反應器 345 和蒸發器 310。分離區 302 包含分離器 306，例如一閃蒸塔或分液釜，酸分離蒸餾塔 307，輕餾份蒸餾塔 308，即前文所稱第二蒸餾塔，以及產品蒸餾塔 309。氫解區 350 包含氫進料流 304 和氫解反應器 352。第 4A 圖所示系統 300 類似於第 1A 圖中所示者再添加一具酯化反應器 345。在其他實施方式中，酯化反應器 345 可併合有第 1B、1C 和/或 1D 圖中所教示的特徵，以及第 2A、2B 和 2C 圖中的分離系統。

如前所述，氫較佳為被饋入氫解區 350 並經由管路 355 導入反應區 301。任擇地，氫亦可經由管路 304' 而被直接地饋入反應區 301。無論氫是從管路 304' 直接饋送、從管路 355 間接饋送或是此二者的組合，醋酸皆可經由管路 305 饋入蒸發器 310。相似於第 4A 圖，經蒸發的進料流 311 被饋入氫化反應器 303 中，以產生位於管路 312 內之乙醇粗製品，其被饋入酯化反應器 345 中，以產生位於管路 346 內之酯化反應產品。管路 346 內之酯化反應產品可經冷凝並被饋入分離器 306，以產生一蒸氣流和一液體。由分離器 306 排出的蒸氣流可包含氫及烴化合物，其可予以清除和/或經由管路 313 送回反應區 301。如前所述，來自於分離器 306 的液體被抽取出並經由管路 315 泵送至酸分離蒸餾塔 307 之側邊。在第 4B 圖中，管路 315 內之液體較佳為具有增加的醋酸乙酯濃度。管路 315 內之液體較佳為具有減量的醋酸，其酯化反應器 345 中被消耗掉。管路 315 內之液體的其他成份敘述於表 2。管路 316 內的殘留物，依水濃度而定，可送回至反應器區 301。

來自於酸分離蒸餾塔 307 且位於管路 317 內的餾出物較佳為直接地被饋入輕餾份蒸餾塔 308。輕餾份蒸餾塔 308 產生一由乙醇和水所構成之殘留物以及一餾出物，該殘留物經由管路 318 被饋入產品蒸餾塔 309。來自於蒸餾塔 308 的餾出物之一部分可經由管路 320 而被清除，且餾出物的另一部分，較佳為位於管路 338 內的一氣體部分，係如第 1A 圖所述被抽取出並饋入氫解區 350。管路 338 內的氣體部分可經壓

縮而形成一位於管路 340 內之流，與氫進料流 304 併合。併合流 340 較佳為被饋入氫解反應器 352 中，以製成一位於管路 356 內之粗製品。該粗製品可經冷凝並在分離器 353 中被分離成為一位在管路 355 內之蒸氣流和一位在管路 357 內之液體流。管路 355 內之蒸氣流可被清除和/或導入反應區 301。液體流較佳為經由管路 357 被饋入輕餾份蒸餾塔 308 中，且亦可任擇地被饋入產品蒸餾塔 309 和/或酸蒸餾塔 307。在一個任擇的實施方式中，如前所述，來自於分離器 306 的液體流包含減量的醋酸，且液體流可直接地被饋入輕餾份蒸餾塔 308，無需在酸分離蒸餾塔 307 中進行分離。

在一些實施方式中，第 4A 和 4B 圖中的分離系統 302 可以相似於第 2B 或 2C 圖中所敘述的分離系統。

返回到第 3 圖，其顯示兩個分離的反應器，分別供氫化和氫解反應之用。在一些實施方式中，如第 5 圖所示，是使用含有氫化觸媒和氫解觸媒此二者的單一反應器，或是使用具有分離區域的單一反應器。第 5 圖中的氫化系統 400 包含反應區 401 和分離區 402。反應區包含一反應器 460，具有氫化區 461 和氫解區 462。分離區包含分離器 406，例如一閃蒸塔或分液釜，酸分離蒸餾塔 407 和/或產品蒸餾塔 409。

氫和醋酸可分別地或併合地從進料流 404 和 405 饋入蒸發器 410 中。蒸發器 410 產生一位於管路 411 內之蒸氣進料流，其被導入反應器 460 中。較佳為管路 411 內之蒸氣進料流通過氫化區 461，且隨後通過氫解區 462。雖未圖示，但可以設有數個氫化和氫解區，以及任擇的酯化區。經由管路 412 從反應器 460 抽取出且較佳為持續地抽出一乙醇粗製品流。乙醇粗製品可經冷凝並被饋入分離器 406。分離器 406 在本說明書中所敘述的條件下運作，轉而提供一蒸氣流和一液體流。由分離器 406 排出的蒸氣流可包含氫及烴類化合物，其可予以清除和/或經由管路 413 送回反應區 401。如圖所示，蒸氣流之返回部分通過壓縮機 414，與氫進料流 404 併合並饋入蒸發器 410 中。管路 413 內之蒸氣流返回部分亦可與進料流 404' 併合並饋入氫解區 462。

如前所述，來自於分離器 406 的液體被抽取出並經由管路 415 泵送至酸分離蒸餾塔 407 之側邊。位於管路 415 內之液體較佳為具有降低的

醋酸乙酯含量。管路 415 內之液體的其他成份敘述於表 2。位於管路 416 內的殘留物可送回反應區 401。位於管路 417 內的餾出物較佳為被直接饋入產品蒸餾塔 409。管路 417 內的餾出物亦較佳為具有減量的醋酸乙酯。管路 415 內之液體的其他成份敘述於表 3。酸分離蒸餾塔 407 和產品蒸餾塔 409 是以前文中所敘述者類似的方式進行運作。乙醇可得自於位於流 419 中之產品蒸餾塔 409 的餾出物。位於管路 421 內之產品蒸餾塔 409 的殘留物包含水，且較佳為從系統 400 中被清除。從例示性分離系統中所抽取出的一些殘留物可包含醋酸和水。依據殘留物內所含有的水和醋酸含量而定，殘留物可在下列一或多個製程中進行處理。下列者為進一步處理殘留物的例示性製程，應該了解，無論醋酸濃度高低，下列中任一者皆可被使用。當殘留物主要包含醋酸時，例如大於 70 重量%的醋酸時，可令殘留物再循環至反應器，無需將水分離出。在一實施方式中，當殘留物主要包含醋酸時，例如大於 50 重量%的醋酸時，可將殘留物分離成為一醋酸流和一水流。在一些實施方式中，也可以從具有較低醋酸濃度的殘留物中回收醋酸。可藉由一蒸餾塔或是一或多個薄膜將殘留物分離成為醋酸和水流。若應用一薄膜或一薄膜陣列將醋酸和水予以分離，則該薄膜或薄膜陣列可選自於任何能夠移除一滲透水流的合適耐酸薄膜。所得到的醋酸流任擇地被送回反應區 101。可應用所得到的水流作為萃取劑或是在水解單元中將含酯流加以水解。

在其他實施方式中，舉例而言，當殘留物包含低於 50 重量%的醋酸時，可能的選擇包括下列一或多者：(i)令殘留物的一部分返回反應器 103，(ii)將醋酸予以中和，(iii)令醋酸與一種醇進行反應，或是(iv)將殘留物棄置於一廢水處理設備中。也可以運用一弱酸回收蒸餾塔將含有低於 50 重量%醋酸的殘留物予以分離，該弱酸回收蒸餾塔可添加有一溶劑（任擇地作為一共沸劑）。適合於此一目的之例示性溶劑包括醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸異丙酯、醋酸丁酯、醋酸乙烯酯、異丙醚、二硫化碳、四氫呋喃、異丙醇、乙醇和 C_3 - C_{12} 烷類。當將醋酸予以中和時，較佳為殘留物包含低於 10 重量%的醋酸。可以利用如氫氧化鈉或氫氧化鉀等任何合適的鹼金屬或鹼土金屬鹼鹽，將醋酸予以中和。當令

醋酸與一種醇進行反應時，較佳為殘留物包含低於 50 重量%的醋酸。該醇可為任何適合的醇，例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或彼等之混合物。該反應形成一種酯，該酯可與諸如羰化製造或酯製程等其他系統相整合。較佳為該醇包含乙醇，且所得到的酯包含醋酸乙酯。任擇地，可將所得到的酯饋入氫化反應器。

在一些實施方式中，當殘留物包含極少量的醋酸時，例如低於 5 重量%的醋酸時，可將殘留物棄置於一廢水處理設備，不再進一步加工。殘留物中的有機內容物，如醋酸內容物，可能適於飼養一廢水處理設備中所使用的微生物。

各圖式中所示蒸餾塔可包含任何能夠展現出所希望的分離和/或純化作用之蒸餾塔。各蒸餾塔較佳為包含塔盤蒸餾塔，其具有 1 至 150 個塔盤，例如具有 10 至 100 個塔盤、20 至 95 個塔盤或 30 至 75 個塔盤。塔盤可為篩盤、固定閥塔盤、移動閥塔盤或習知的任何其他合適的設計。在其它實施方式中，可以使用一填充蒸餾塔。就填充蒸餾塔而言，規整填料或無規填料均可使用。這些塔盤或填料可被配置在一連續式蒸餾塔，或是它們可被配排在二或更多座的蒸餾塔，使得蒸氣從第一段進入第二段，而液體從第二段進入第一段等。

可配用於各蒸餾塔的相關冷凝器和液體分離槽可以是任何傳統的設計，並簡單繪示於圖式中。熱可以供應給各個蒸餾塔基部或是經由一熱交換器或再沸器而供應給一循環底部流。也可以使用其他類型的再沸器，如內部再沸器。供應給再沸器的熱可來自於任何與該再沸器整合之製程中所生成的熱，或是來自於一外部熱源，如其他發熱化學製程或一鍋爐。雖然圖式只顯示出一反應器和一閃蒸塔，但是在本發明各實施方式中可以使用額外的反應器、閃蒸塔、冷凝器、加熱元件和其他元件。熟悉本項技藝者即知通常被採用以進行化學製程的各種冷凝器、泵、壓縮機、再沸器、轉筒、閥門、連接器、分離槽等也可併用於本發明的製程中。

蒸餾塔中所使用的溫度和壓力可以有所變化。就實際問題而言，雖然在一些實施方式中次大氣壓力（subatmospheric pressures）及超大氣壓力均可使用，但在這些區域中一般會使用 10 千帕至 3,000 千帕的壓

力。各區域內的溫度通常位於被移出成為餾出物之組成物和被移出成為殘留物之組成物的沸點間的範圍內。熟悉本項技藝者即知在一運作中之蒸餾塔的一給定位置處的溫度是取決於該位置處的材料組成和蒸餾塔壓力。此外，視生產製程的規模而定，進料速率可能會有所變化，如果加以描述，可籠統地以進料重量比表示之。

本發明的製程所獲得的乙醇組成物可為一工業級乙醇，其依乙醇完成品組成物的總重量為基準包含有 75 至 96 重量%的乙醇，例如 80 至 96 重量%或 85 至 96 重量%的乙醇。例示性的乙醇完成組成範圍被載示於下表 11。

表 11：乙醇完成品組成物

成份	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
乙醇	75 至 99.9	80 至 99.5	85 至 96
水	< 12	1 至 9	3 至 8
醋酸	< 1	< 0.1	< 0.01
醋酸乙酯	< 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

本發明的乙醇完成品組成物較佳為含有非常低量，例如低於 0.5 重量%，之其他醇類，如甲醇、丁醇、異丁醇、異戊醇及其他 C₄-C₂₀ 醇類。在一實施方式中，在乙醇完成品組成物中異丙醇含量為 80 至 1,000 wppm，例如 95 至 1,000 wppm、100 至 700 wppm 或 150 至 500 wppm。在一實施方式中，乙醇完成品組成物較佳為實質上不含乙醛，任擇地包含低於 8 wppm 之乙醛，如低於 5 wppm 或低於 1 wppm 之乙醛。在一些實施方式中，當使用進一步的水分離手段時，如前所述可將乙醇產品從水分離單元中抽取出而成為一流。在這些實施方式中，乙醇產品的乙醇濃度可高於表 7 中所顯示者，且較佳為大於 97 重量%的乙醇，例如大於 98 重量%或大於 99.5 重量%的乙醇。在此一態樣中的乙

醇產品較佳為包含低於 3 重量%的水，例如低於 2 重量%或低於 0.5 重量%的水。

本發明實施方式所製得的乙醇完成品組成物可供用在多種應用，包括燃料、溶劑、化工原料、藥品、清潔劑、消毒劑、氫化運輸或消費品。在燃料應用中，乙醇完成品組成物可與汽油相摻合而應用於機動運載工具，如汽車、船隻和小型活塞式發動機飛機。在非燃料應用上，乙醇完成品組成物可用作化妝品和美容製劑、洗滌劑、消毒劑、塗料、油墨和藥品之溶劑。乙醇完成品組成物還可以用作製程溶劑，供醫藥產品、食品製劑、染料、光化學和乳膠加工之用。

乙醇完成品組成物還可以用作化學原料，以製造其他化學材料，如醋、丙烯酸乙酯、醋酸乙酯、乙烯、二醇醚類、乙胺類、醛類和高級醇類，尤其是丁醇。在生產醋酸乙酯上，乙醇完成品組成物可與醋酸進行酯化。在另一應用上，乙醇完成品組成物可脫水而生成乙烯。任何習知的脫水觸媒皆可以用來使乙醇脫水，如敘述於美國專利共審查公開案第 2010/0030002 號和第 2010/0030001 號中者，其全部內容及揭露在此納入參考。舉例而言，一沸石觸媒可供用作為脫水觸媒。較佳為該沸石具有一為至少約 0.6 奈米的孔隙直徑，且較佳的沸石包括選自於由絲光沸石、ZSM-5、沸石 X 和沸石 Y 所構成之群組中的脫水觸媒。例如，沸石 X 被敘述於美國專利第 2,882,244 號，以及沸石 Y 被載述於美國專利第 3,130,007 號，其全部內容在此納入參考。

雖然本發明已詳細描述，但在本發明精義和範圍內之各種修改對此領域之熟悉技藝者而言係顯而易見。以上討論相關的知識和技術文獻的背景及詳細說明，其中揭露均可在此納入參考。此外，還應該認識到本發明層面和各實施方式的部分和以下各種特色和/或所附申請專利範圍，是可以合併或互換全部或部分。在前面各種實施方式的描述中，提到的另一種實施方式可以適當結合其他實施方式，對此領域之熟悉技藝者將能理解。再者，那些知悉普通的技術文獻者都明白前面描述只是舉例說明，不是為了限制本發明保護範圍。

【圖式簡單說明】

以下參考各種圖式搭配本發明各實施方式的詳細敘述以更完整地了解本發明，其中相同之數字係指相同的元件。

第 1A 圖為一種按照本發明一實施方式的乙醇製造系統之示意圖，其將一蒸氣衍生物流導引至一氫解反應器。

第 1B 圖為一種按照本發明一實施方式的乙醇製造系統之示意圖，其將一液體衍生物流導引至一氫解反應器。

第 1C 圖為一種按照本發明一實施方式的乙醇製造系統之示意圖，其具有可被整合的數個氫進料流。

第 1D 圖為一種按照本發明一實施方式的乙醇製造系統之示意圖，其具有一氫進料流供氫化反應器之用。

第 2A 圖為一種按照本發明一實施方式的乙醇製造系統之示意圖，其具有一蒸餾塔用以移除乙醛，以將一液體衍生物流導引至一氫解反應器。

第 2B 圖為一種按照本發明一實施方式的氫化製程之示意圖，其具有兩個分離蒸餾塔、一水分離單元和一氫解反應器。

第 2C 圖為一種按照本發明一實施方式的氫化製程之示意圖，其具有兩個分離蒸餾塔和一氫解反應器。

第 3 圖為一種按照本發明一實施方式的反應區之示意圖，其包含一氫化和氫解反應器。

第 4A 圖為一種按照本發明一實施方式的反應區之示意圖，其包含一氫化、酯化和氫解反應器。

第 4B 圖為一種按照本發明一實施方式的反應區之示意圖，其包含一氫化和酯化反應器，且彼等的一個衍生物流被導入一氫解反應器。

第 5 圖為一種按照本發明一實施方式的反應區之示意圖，其包含一具有氫化區段和氫解區段的反應器。

【主要元件符號說明】

代號	說明
----	----

代號	說明
100	氫化系統
101	反應區
102	分離區
103	反應器
104	管路
104'	管路
105	管路
106	分離器
107	第一蒸餾塔
108	第二蒸餾塔
109	第三蒸餾塔
110	蒸發器
111	管路
112	管路
113	蒸氣流
114	壓縮機
115	液體流
116	管路
117	管路
118	管路

代號	說明
119	管路
120	管路
121	管路
123	第四蒸餾塔
124	管路
125	管路
140	管路
141	管路
150	氫解區
151	壓縮機
152	氫解反應器
153	分離器
154	蒸發器
155	管路
155'	管路
156	管路
157	管路
160	第一蒸餾塔
161	管路
162	管路

代號	說明
163	管路
164	第二蒸餾塔
165	管路
166	水分離單元
167	水流
168	管路
169	管路
170	乙醇混合物流
171	管路
172	管路
180	第一蒸餾塔
181	管路
182	管路
183	第二蒸餾塔
184	管路
185	管路
200	氫化系統/系統
201	反應區
202	分離區
203	氫化反應器

代號	說明
204	氫進料流
205	醋酸進料流
206	分離器
207	酸分離蒸餾塔
209	產品蒸餾塔
210	蒸發器
211	管路
212	管路
213	管路
214	壓縮機
215	管路
216	管路
217	管路
219	流
221	管路
252	氫解反應器
300	系統
301	反應區
302	分離區
303	氫化反應器

代號	說明
304	氫進料流
305	醋酸進料流
306	分離器
307	酸分離蒸餾塔
308	輕餾份蒸餾塔
309	產品蒸餾塔
310	蒸發器
311	管路
312	管路
313	管路
314	壓縮機
315	管路
316	管路
317	管路
318	管路
321	管路
340	管路
345	酯化反應器
352	氫解反應器
353	分離器

代號	說明
355	管路
356	管路
357	管路
400	氫化系統
401	反應區
402	分離區
404	進料流
404'	進料流
405	進料流
406	分離器
407	酸分離蒸餾塔
409	產品蒸餾塔
410	蒸發器
411	管路
412	管路
413	管路
414	壓縮機
415	管路
416	管路
417	管路

代號	說明
421	管路
460	反應器
461	氫化區
462	氫解區



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100124164

※ 申請日：

100.7.8

※IPC 分類：

C07C2/14 (2006.01)

2/18 (2006.01)

3/58 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

在乙醇分離製程中醋酸乙酯的氫解

HYDROGENOLYSIS OF ETHYL ACETATE IN ALCOHOL
SEPARATION PROCESS

二、中文發明摘要：

從醋酸氫化獲得一乙醇粗製品，並藉由令該乙醇粗製品的一部分，或是從其所獲得的一或多個含醋酸乙酯之衍生物流，在氫的存在下，經由氫解作用進行反應，而回收乙醇。該一或多個衍生物流包含醋酸乙酯，這些衍生物流經由氫解作用進行反應以生成額外的乙醇，其可直接地或間接地被饋入分離區或氫化反應器。

三、英文發明摘要：

RECOVERY of ethanol from a crude ethanol product obtained from the hydrogenation of acetic acid and by reacting a portion of the crude ethanol product or one or more derivative streams containing ethyl acetate obtained therefrom in the presence of hydrogen, via hydrogenolysis. The one or more derivative streams comprise ethyl acetate that are reacted via hydrogenolysis to form additional ethanol that may be directly or indirectly fed to the separation zone or the hydrogenation reactor.

七、申請專利範圍：

1. 一種製造乙醇的製程，其包含下列步驟：
 在一第一反應器中，將醋酸在一觸媒的存在下予以氫化以製成一第一乙醇粗製品；
 將該第一乙醇粗製品的至少一部分予以分離而成為一乙醇產物流和一含有醋酸乙酯的衍生物流；以及
 在一第二反應器中，令該衍生物流的至少一部分在氫的存在下進行反應，以形成一第二乙醇粗製品。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該衍生物流包含至少 5 重量%的醋酸乙酯。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該衍生物流為一蒸氣衍生物流。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該衍生物流為一液體衍生物流。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該第一乙醇粗製品在一或多個蒸餾塔中被分離。
6. 如申請專利範圍第 5 項所述之製程，更包含下列步驟：
 將該第二乙醇粗製品導入一或多個蒸餾塔中。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中相較於被饋入該第二反應器中之衍生物流的至少一部分，該第二乙醇粗製品至少包含比 5% 更多的乙醇。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該衍生物流的至少一部分是在一氫解觸媒的存在下進行反應。
9. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，更包含下列步驟：
 將氫饋入該第二反應器；
 閃蒸該第二乙醇粗製品的至少一部分，以產生一包含氫的蒸氣流；
 以及
 將該蒸氣流導入該第一反應器中。
10. 一種製造乙醇的製程，其包含下列步驟：
 提供一含有乙醇、醋酸、醋酸乙酯和水的第二乙醇粗製品；

將該第一乙醇粗製品的至少一部分予以分離而成為一乙醇產品流和一含有醋酸乙酯的衍生物流；以及

令該衍生物流的至少一部分在氫的存在下進行反應，以形成一第二乙醇粗製品。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之製程，其中該衍生物流至少包含 5 重量%的醋酸乙酯。
12. 如申請專利範圍第 10 項所述之製程，其中該衍生物流為一蒸氣衍生物流。
13. 如申請專利範圍第 10 項所述之製程，其中該衍生物流為一液體衍生物流。
14. 如申請專利範圍第 10 項所述之製程，其中該第一乙醇粗製品在一或多個蒸餾塔中被分離。
15. 如申請專利範圍第 14 項所述之製程，更包含下列步驟：
將該第二乙醇粗製品導入一或多個蒸餾塔中。
16. 如申請專利範圍第 10 項所述之製程，其中相較於被饋入該第二反應器中之衍生物流的至少一部分，該第二乙醇粗製品至少包含比 5% 更多的乙醇。
17. 如申請專利範圍第 10 項所述之製程，其中該衍生物流的至少一部分是在一氫解觸媒的存在下進行反應。
18. 一種製造乙醇的製程，其包含下列步驟：
在一第一反應器中，將醋酸在一觸媒的存在下予以氫化以製成一第一乙醇粗製品；
在一第二反應器中，令該第一乙醇粗製品的至少一部分在氫的存在下進行反應，以形成一第二乙醇粗製品；以及
在一或多個蒸餾塔中將該第二乙醇粗製品的至少一部分予以分離，以製得乙醇。
19. 如申請專利範圍第 18 項所述之製程，其中該第一乙醇粗製品包含醋酸乙酯。
20. 如申請專利範圍第 19 項所述之製程，其中該第二乙醇粗製品相較於該第一乙醇粗製品包含較少的醋酸乙酯。

21. 如申請專利範圍第 18 項所述之製程，更包含下列步驟：
- 將該第一乙醇粗製品的至少一部分予以酯化，以形成一酯化反應產品，其中該酯化反應產品的至少一部分在該第二反應器中進行反應。
22. 如申請專利範圍第 18 項所述之製程，更包含下列步驟：
- 將氫饋入該第二反應器；
- 閃蒸該第二乙醇粗製品的至少一部分，以產生一包含氫的蒸氣流；
- 以及
- 將該蒸氣流導入該第一反應器中。
23. 一種製造乙醇的製程，其包含下列步驟：
- 在一第一反應器中以及在一觸媒的存在下，將醋酸予以氫化以製成一第一乙醇粗製品；
- 在第一蒸餾塔中，將該第一乙醇粗製品的至少一部分予以分離而成為一含有乙醇、水和醋酸乙酯的第一餾出物，以及一含有醋酸的第一殘留物；
- 在第二蒸餾塔中，將該第一餾出物的至少一部分予以分離而成為一含有醋酸乙酯的第二餾出物以及一含有乙醇和水的第二殘留物；
- 在第三蒸餾塔中，將該第二殘留物的至少一部分任擇地予以分離而成為一含有乙醇的第三餾出物以及一含有水的第三殘留物；
- 在第四蒸餾塔中，將該第二餾出物的至少一部分任擇地予以分離而成為一含有乙醛的第四餾出物以及一含有醋酸乙酯的第四殘留物；以及
- 在第二反應器中，令該第一餾出物的至少一部分、該第二餾出物的至少一部分和/或該第四殘留物的至少一部分在氫的存在下進行反應，以形成一第二乙醇粗製品。
24. 如申請專利範圍第 23 項所述之製程，其中該第二餾出物為一蒸氣衍生物流。
25. 如申請專利範圍第 23 項所述之製程，其中該第二餾出物和/或該第四殘留物為一液體衍生物流。
26. 如申請專利範圍第 23 項所述之製程，更包含下列步驟：

將該第二乙醇粗製品導入該第二蒸餾塔。

27. 如申請專利範圍第 23 項所述之製程，更包含下列步驟：

將該第二乙醇粗製品導入該第三蒸餾塔。

28. 如申請專利範圍第 23 項所述之製程，其中該第二乙醇粗製品相較於該第一餾出物的至少一部分、該第二餾出物的至少一部分和/或該第四殘留物的至少一部分，該第二乙醇粗製品至少包含比 5%更多的乙醇。

29. 如申請專利範圍第 23 項所述之製程，其中該第一餾出物的至少一部分、該第二餾出物的至少一部分和/或該第四殘留物的至少一部分是在一氫解觸媒的存在下進行反應。

30. 一種用於純化一第一乙醇粗製品的製程，其包含下列步驟：

提供包含有乙醇、醋酸、醋酸乙酯和水的的第一乙醇粗製品；

在第一蒸餾塔中，將該第一乙醇粗製品的至少一部分予以分離而成為一含有乙醇的第一餾出物以及一含有醋酸的第一殘留物；

在第二蒸餾塔中，將該第一餾出物的至少一部分予以分離而成為一含有醋酸乙酯的第二餾出物以及一含有乙醇和水的第二殘留物；

在第三蒸餾塔中，將該第二殘留物的至少一部分任擇地予以分離而成為一含有乙醇的第三餾出物以及一含有水的第三殘留物；

在第四蒸餾塔中，將該第二餾出物的至少一部分任擇地予以分離而成為一含有乙醛的第四餾出物以及一含有醋酸乙酯的第四殘留物；以及

令該第一餾出物的至少一部分、該第二餾出物的至少一部分和/或該第四殘留物的至少一部分在氫的存在下進行反應，以形成一第二乙醇粗製品。

31. 如申請專利範圍第 30 項所述之製程，其中該第一餾出物和/或該第二餾出物為一蒸氣衍生物流。

32. 如申請專利範圍第 30 項所述之製程，其中該第一餾出物、該第二餾出物和/或該第四殘留物為一液體衍生物流。

33. 如申請專利範圍第 30 項所述之製程，更包含下列步驟：

將該第二乙醇粗製品導入該第二蒸餾塔。

34. 如申請專利範圍第 30 項所述之製程，更包含下列步驟：
將該第二乙醇粗製品導入該第三蒸餾塔。
35. 如申請專利範圍第 30 項所述之製程，其中該第一餾出物的至少一部分、該第二餾出物的至少一部分和/或該第四殘留物的至少一部分是在一氫解觸媒的存在下進行反應。
36. 一種用於將醋酸乙酯予以氫解的製程，其包含：
在一反應器中，將醋酸在一觸媒的存在下予以氫化以形成一第一乙醇粗製品；以及
在一氫解作用單元中，令一含醋酸乙酯流在有效於形成一第二乙醇粗製品的狀況下進行反應，該第二乙醇粗製品相較該含醋酸乙酯流含有更多的乙醇，其中該含醋酸乙酯流為該第一乙醇粗製品或它的一個衍生物流。
37. 如申請專利範圍第 36 項所述之製程，其中該第二乙醇粗製品相較於該含醋酸乙酯流至少包含比 5% 更多的乙醇。
38. 如申請專利範圍第 36 項所述之製程，其中該第二乙醇粗製品相較於該含醋酸乙酯流至少包含比 5% 更少的醋酸乙酯。
39. 一種製造乙醇的製程，其包含下列步驟：
在第一反應器中將醋酸在一觸媒的存在下予以氫化，以形成一第一乙醇粗製品；
在第一蒸餾塔中，將該第一乙醇粗製品的至少一部分予以分離而成為一含有乙醇、水和醋酸乙酯的第一餾出物，以及一含有醋酸和來自於該至少一部分第一乙醇粗製品之一實質部分水的第一殘留物；
從該第一餾出物中移除水以形成一乙醇混合物；
在第二蒸餾塔中，將該乙醇混合物的至少一部分予以分離而成為一含有醋酸乙酯的第二餾出物以及一含有乙醇的第二殘留物；以及
在第二反應器中，令該第二餾出物的至少一部分在氫的存在下進行反應，以形成一第二乙醇粗製品。
40. 如申請專利範圍第 39 項所述之製程，其中該第二乙醇粗製品相較於該第二餾出物的至少一部分至少包含比 5% 更多的乙醇。
41. 如申請專利範圍第 39 項所述之製程，其中該第二餾出物的至少一

部分至少包含 5 重量%的醋酸乙酯。

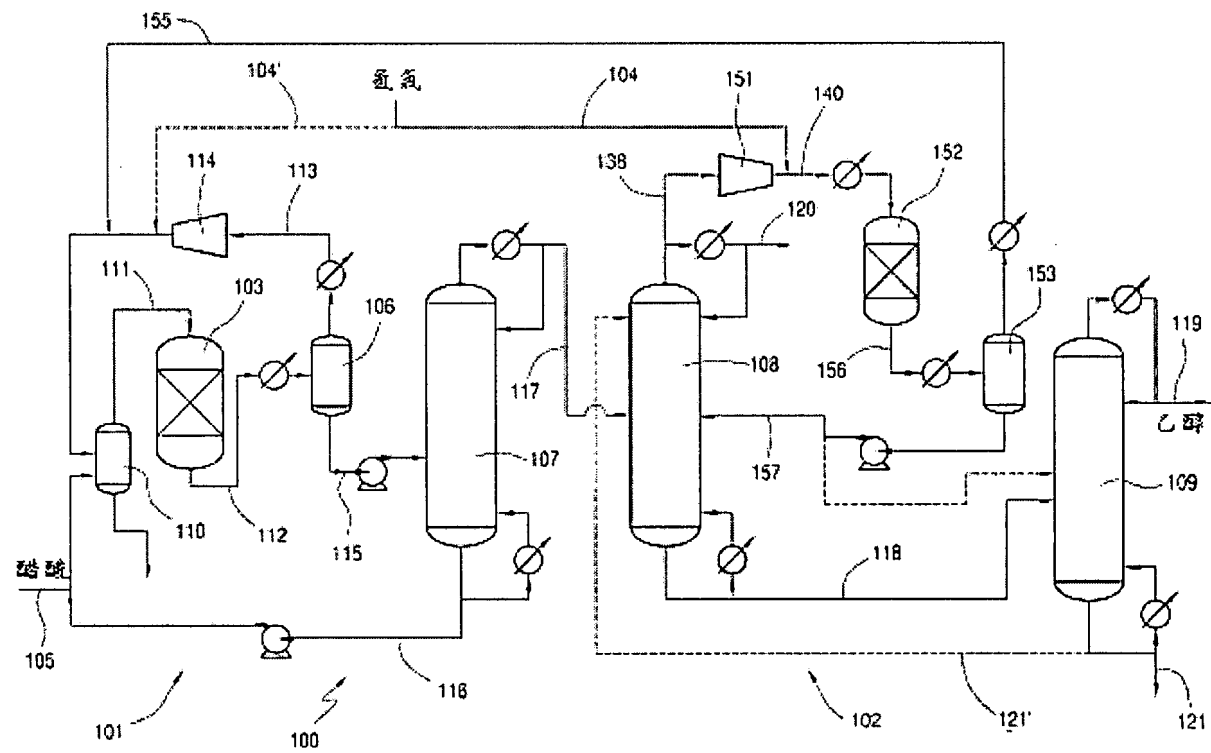
42. 如申請專利範圍第 39 項所述之製程，其中該第二乙醇粗製品相較於該第二餾出物的至少一部分包含更少的醋酸乙酯。
43. 如申請專利範圍第 39 項所述之製程，其中該第二餾出物的至少一部分是從該第二蒸餾塔被抽取出而呈一蒸氣。
44. 如申請專利範圍第 39 項所述之製程，其中該第二餾出物的至少一部分是經冷凝並從該第二蒸餾塔被抽取出而呈一液體。
45. 如申請專利範圍第 39 項所述之製程，更包含下列步驟：
閃蒸該第二乙醇粗製品的至少一部分，並予以分離成為一蒸氣流和一液體流；以及
將該液體流的一部分導入該第二蒸餾塔中。
46. 如申請專利範圍第 39 項所述之製程，更包含下列步驟：
將氫饋入該第二反應器；
閃蒸該第二乙醇粗製品的至少一部分，以產生一包含氫的蒸氣流；
以及
將該蒸氣流導入該第一反應器中。
47. 如申請專利範圍第 39 項所述之製程，更包含下列步驟：
將氫饋入該第一反應器；
閃蒸該第一乙醇粗製品的至少一部分，以產生一包含氫的蒸氣流；
以及
將該蒸氣流的一部分導入該第二反應器中。
48. 如申請專利範圍第 39 項所述之製程，其中從該第一餾出物的該部分中移除至少 95%的水。
49. 一種製造乙醇的製程，其包含下列步驟：
在第一反應器中將醋酸在一觸媒的存在下予以氫化，以形成一第一乙醇粗製品，
在第一蒸餾塔中，將該第一乙醇粗製品的至少一部分予以分離而成為一含有醋酸乙酯和乙醛的第一餾出物，以及一含有醋酸、乙醇和水的第二殘留物，其中該乙醇和/或水的一實質部分是來自於該第一乙醇粗製品的至少一部分；

在第二反應器中，令該第二餾出物的至少一部分在氫的存在下進行反應，以形成一第二乙醇粗製品；以及
從該第一殘留物回收乙醇。

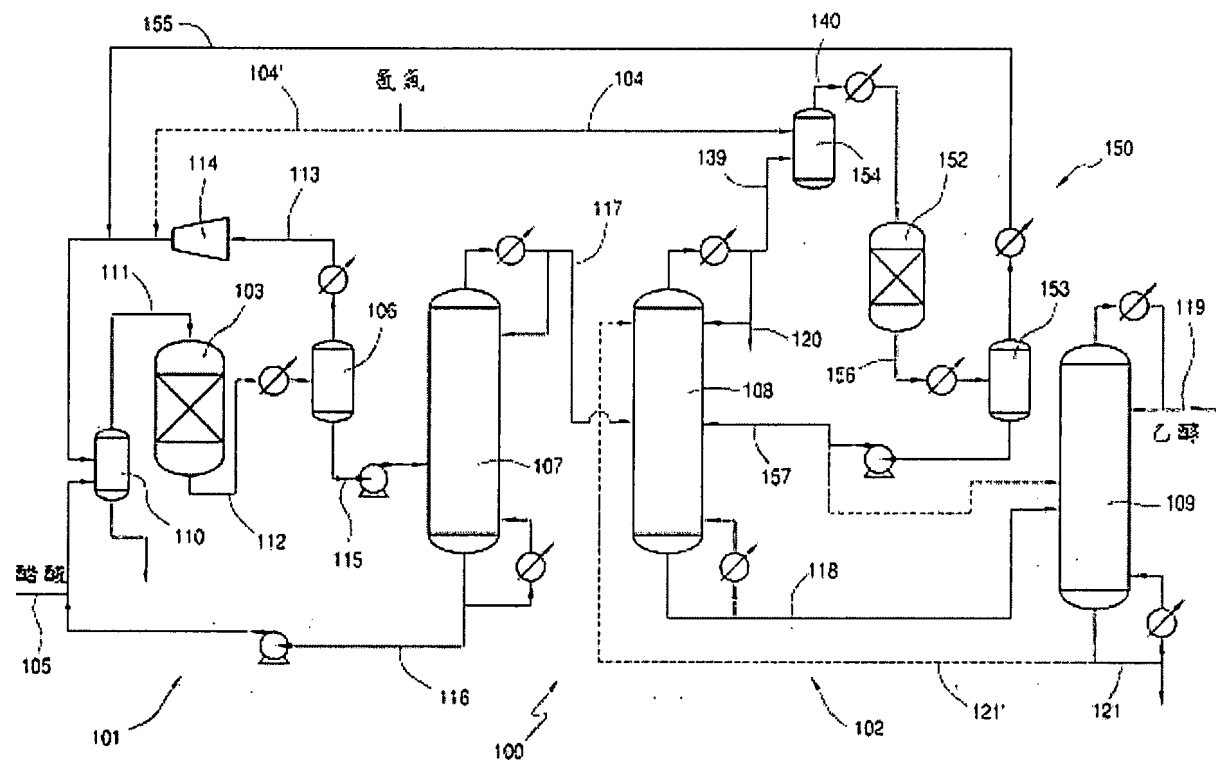
50. 如申請專利範圍第 49 項所述之製程，更包含在第二蒸餾塔中，將該第一殘留物的一部分予以分離成為一包含乙醇的第一餾出物，以及一包含水和醋酸的第一殘留物。
51. 如申請專利範圍第 49 項所述之製程，其中該第二乙醇粗製品相較於該第一餾出物的至少一部分至少包含比 5% 更多的乙醇。
52. 如申請專利範圍第 49 項所述之製程，其中該第一餾出物的至少一部分包含至少 5 重量% 的醋酸乙酯。
53. 如申請專利範圍第 49 項所述之製程，其中該第二乙醇粗製品相較於該第一餾出物的至少一部分包含更少的醋酸乙酯。
54. 如申請專利範圍第 49 項所述之製程，其中該第一餾出物的至少一部分是從該第一蒸餾塔被抽取出而呈一蒸氣。
55. 如申請專利範圍第 49 項所述之製程，其中該第一餾出物的至少一部分是經冷凝並從該第一蒸餾塔被抽取出而呈一液體。
56. 如申請專利範圍第 49 項所述之製程，更包含下列步驟：
閃蒸該第二乙醇粗製品的至少一部分，並予以分離成為一蒸氣流和一液體流；以及
將該液體流的一部分導入該第一蒸餾塔中。
57. 如申請專利範圍第 49 項所述之製程，更包含下列步驟：
將氫饋入該第二反應器；
閃蒸該第二乙醇粗製品的至少一部分，以產生一包含氫的蒸氣流；
以及
將該蒸氣流導入該第一反應器中。
58. 如申請專利範圍第 49 項所述之製程，更包含下列步驟：
將氫饋入該第一反應器；
閃蒸該第一乙醇粗製品的至少一部分，以產生一包含氫的蒸氣流；
以及
將該蒸氣流的一部分導入該第二反應器中。



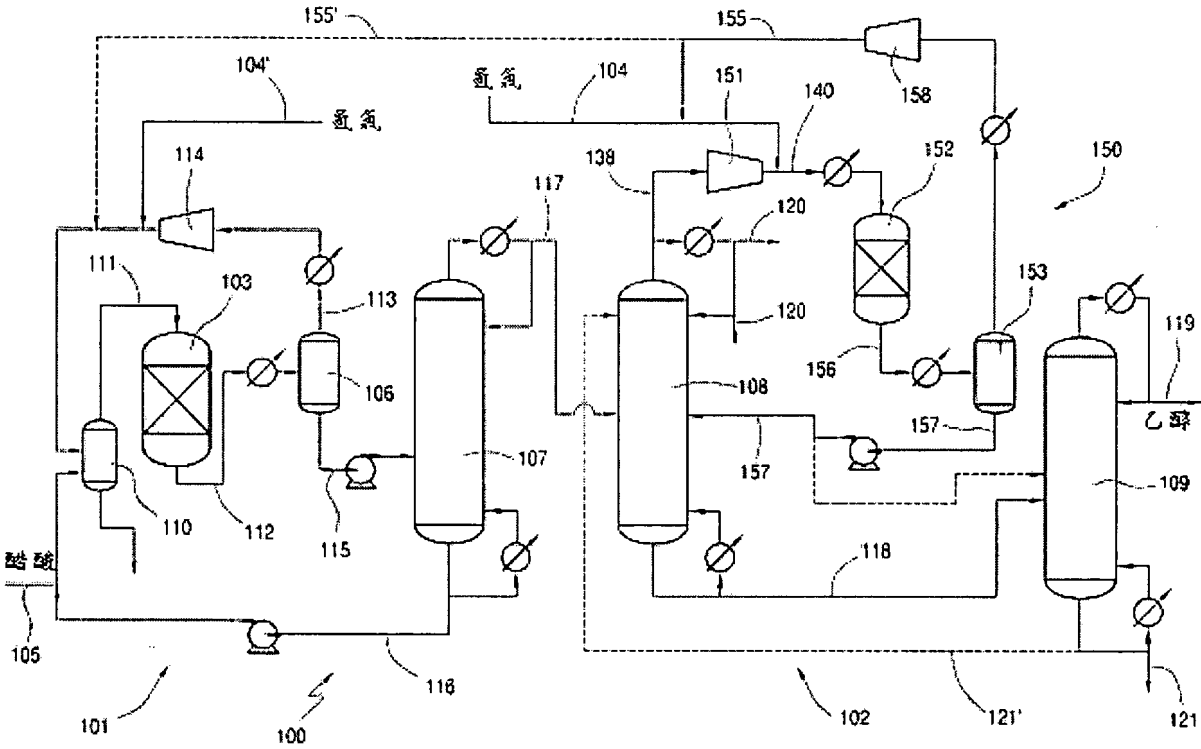
八、圖式：



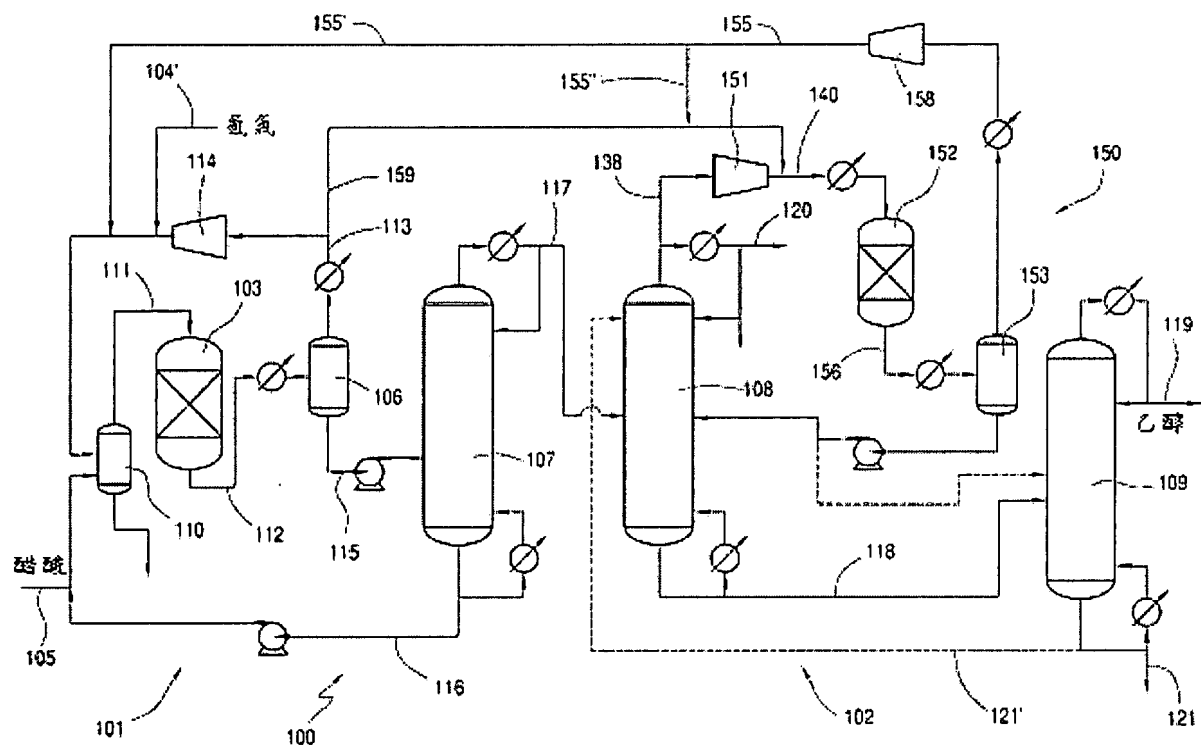
第 1A 圖



第 1B 圖

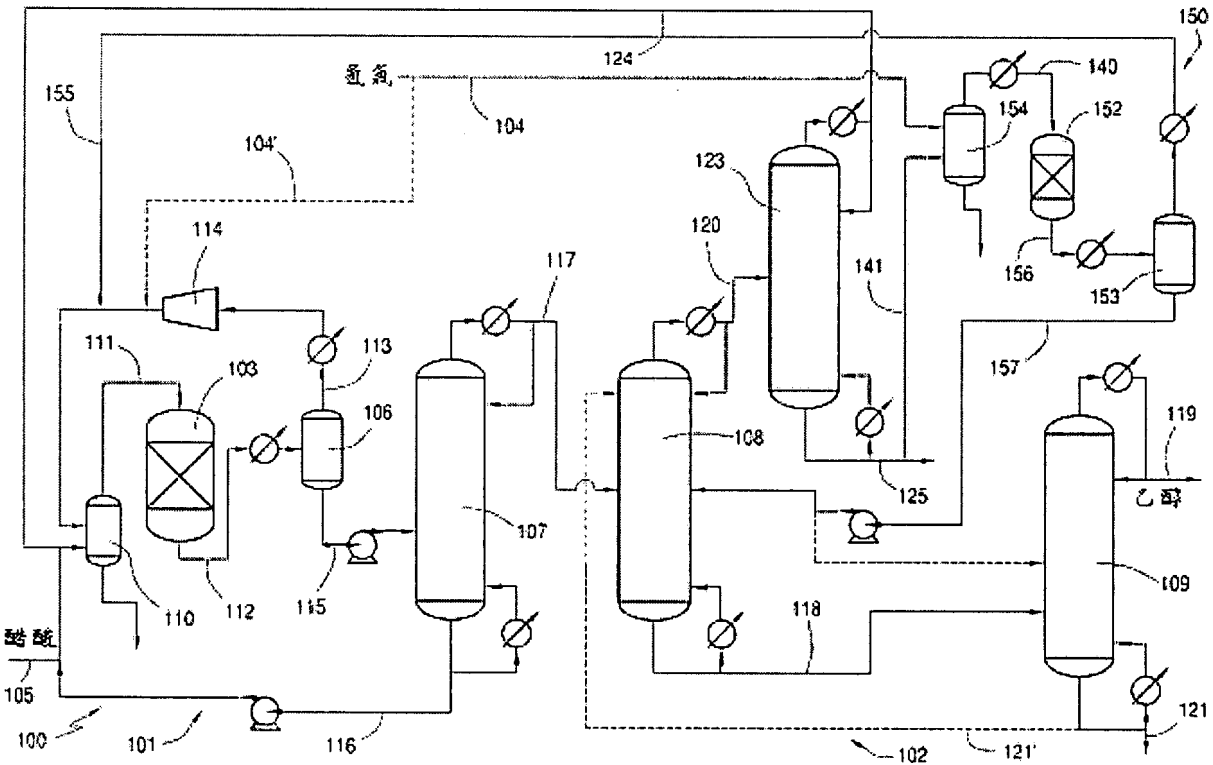


第 1C 圖

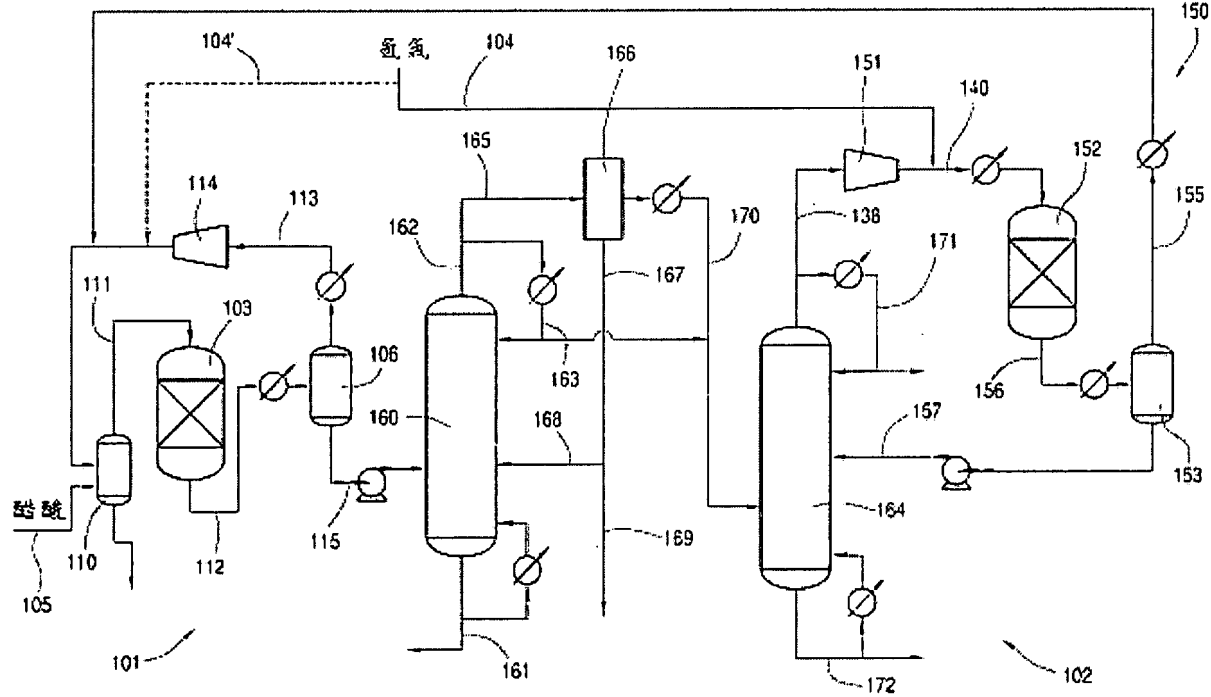


第 1D 圖



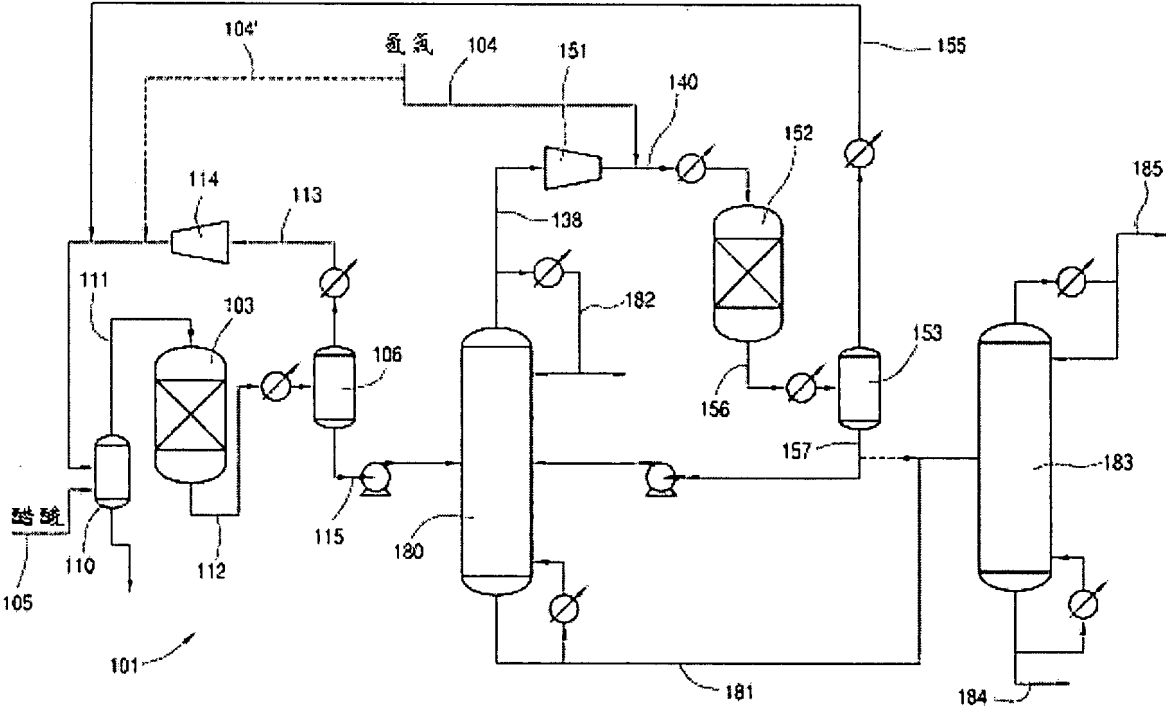


第 2A 圖

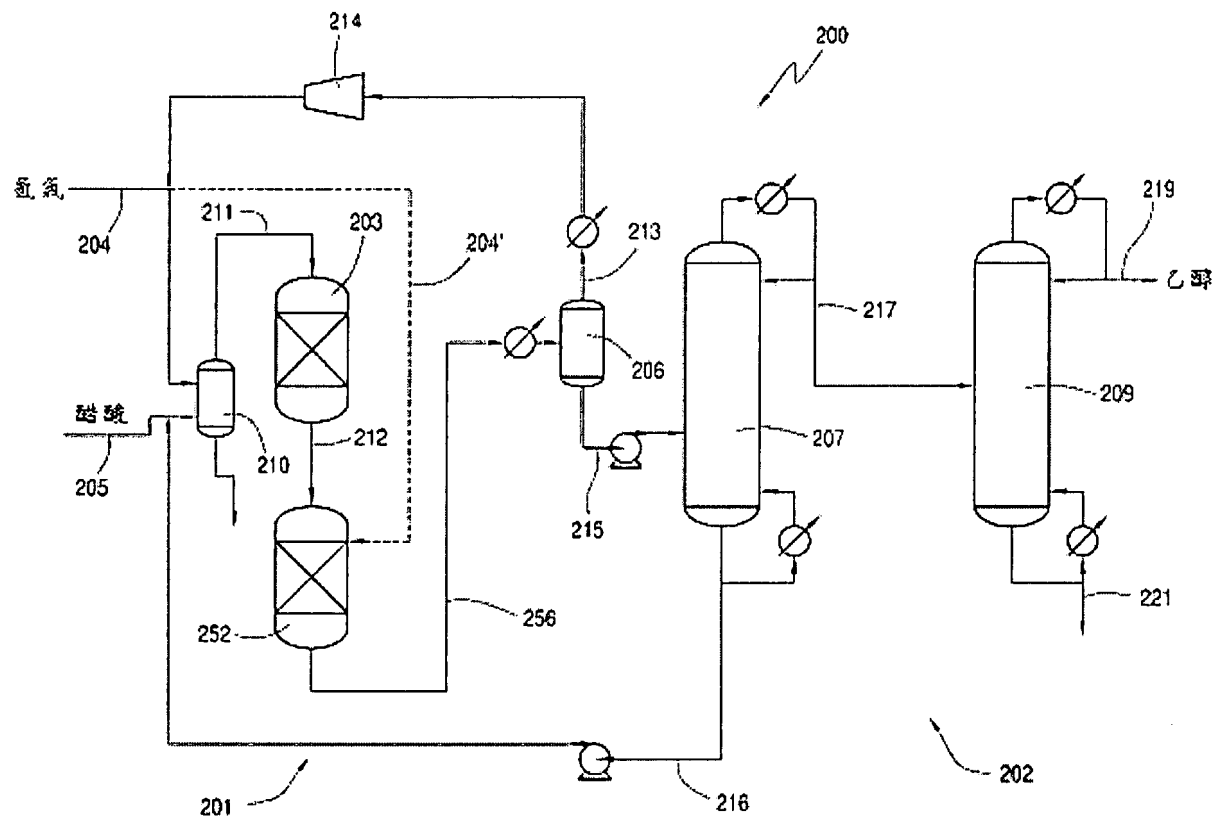


第 2B 圖



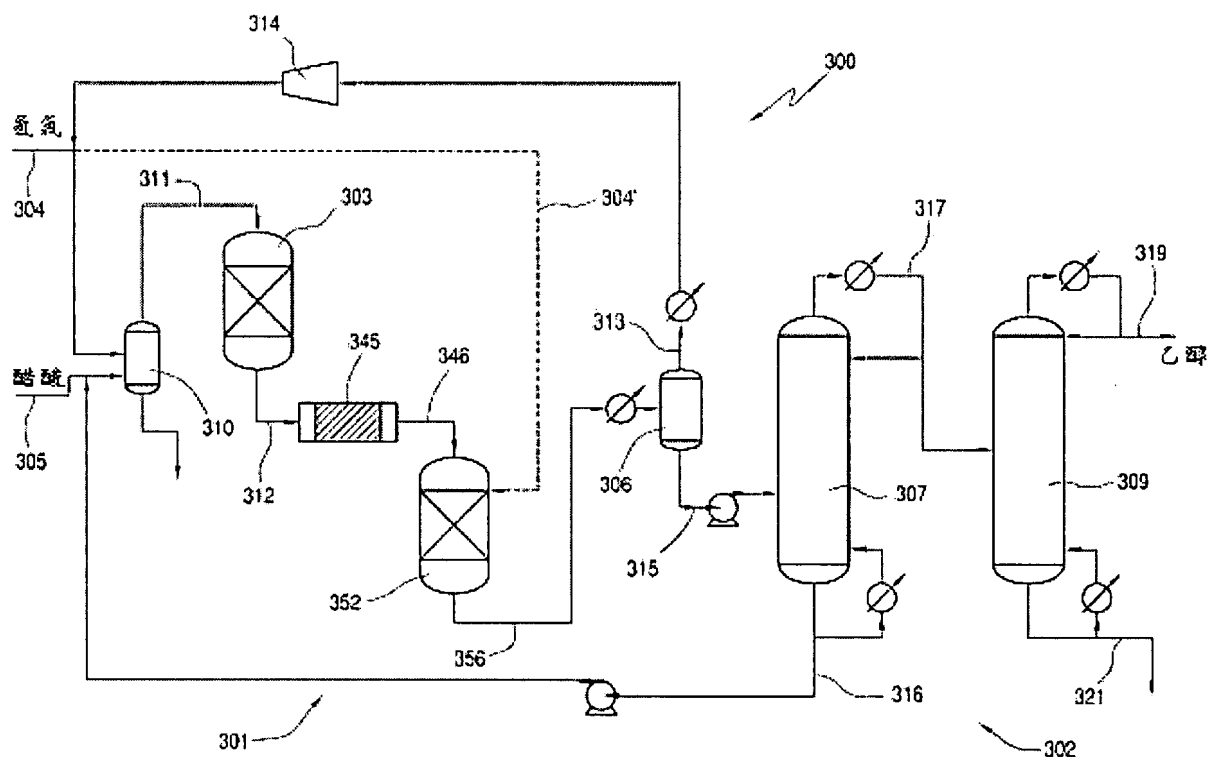


第 2C 圖

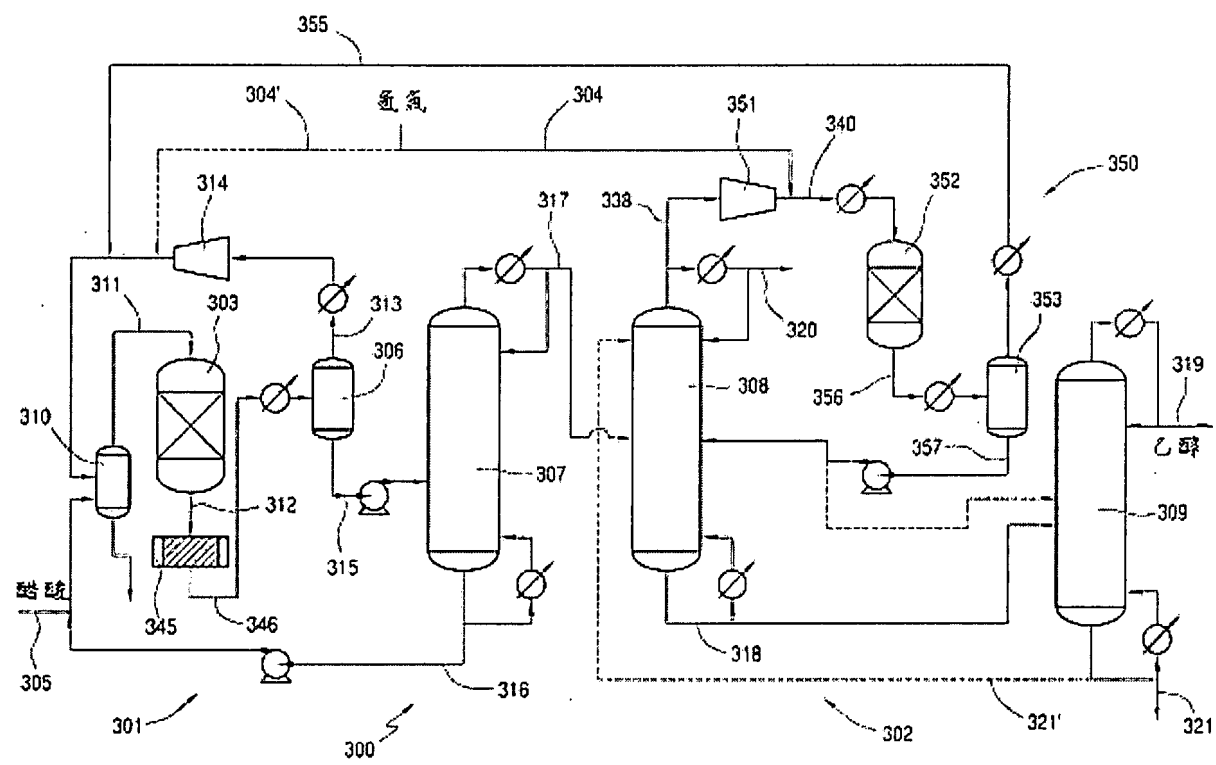


第 3 圖



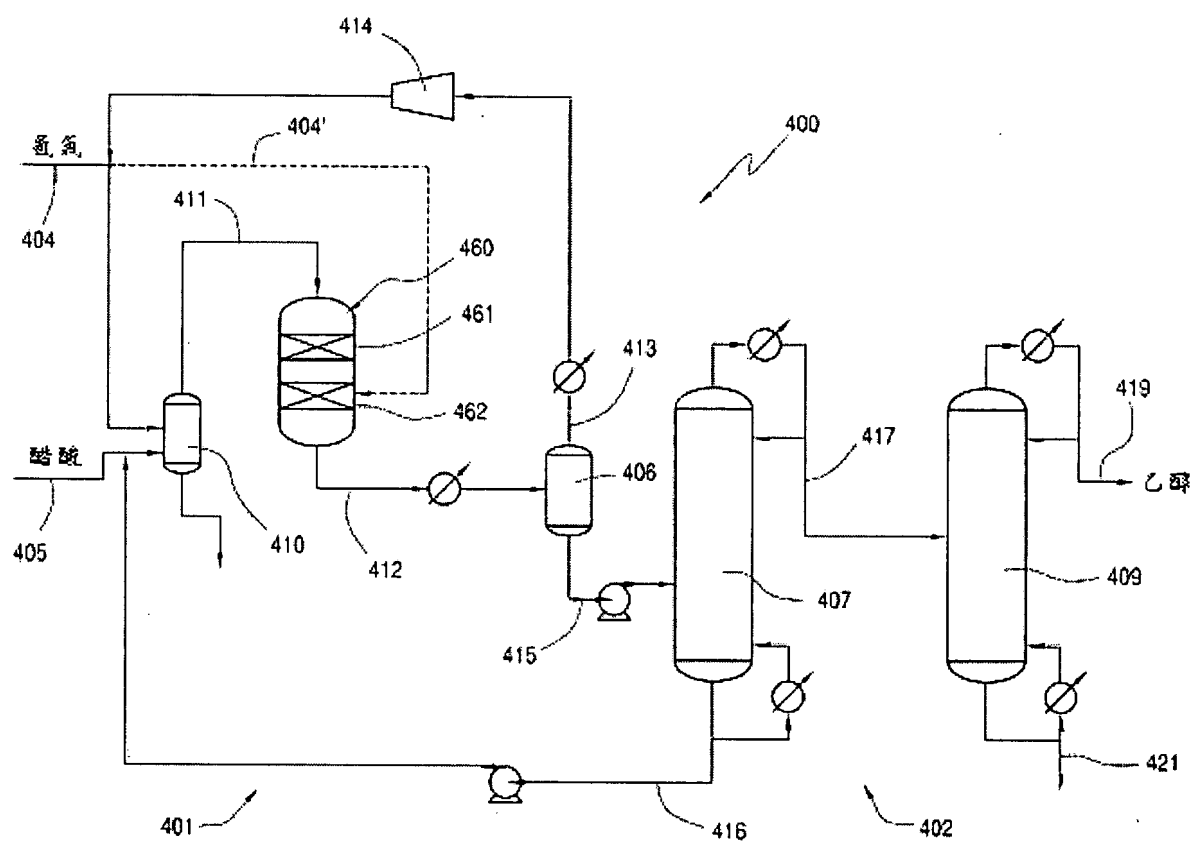


第 4A 圖



第 4B 圖





第 5 圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1A ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

代號	說明
100	氫化系統
101	反應區
102	分離區
103	反應器
104	管路
104'	管路
105	管路
106	分離器
107	第一蒸餾塔
108	第二蒸餾塔
109	第三蒸餾塔
110	蒸發器
111	管路
112	管路
113	蒸氣流
114	壓縮機
115	液體流
116	管路
117	管路
118	管路
119	管路
120	管路

代號	說明
121	管路
123	第四蒸餾塔
124	管路
125	管路
140	管路
141	管路
150	氫解區
151	壓縮機
152	氫解反應器
153	分離器
154	蒸發器
155	管路
155'	管路
156	管路
157	管路

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。