



(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 201213283 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100127815

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 04 日

(51)Int. Cl.：

C07C29/149 (2006.01)

C07C29/80 (2006.01)

C07C29/14 (2006.01)

C07C31/08 (2006.01)

(30)優先權：2011/08/03 世界智慧財產權組織 PCT/US11/46504

2011/08/03 美國 13/197,754

2010/08/06 美國 12/852,269

(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：塞拉格 林肯 SARAGER, LINCOLN (US)；華納 R 杰 WARNER, R. JAY
(US)；韋納 海闊 WEINER, HEIKO (DE)；查普曼 喬斯費娜 T CHAPMAN,
JOSEFINA T. (US)；庫寧漢 羅勃特 CUNNINGHAM, ROBERT (DE)；古森朵夫
吉羅德 GRUSENDORF, GERALD (US)；霍敦 崔納緹 HORTON, TRINITY
(US)；傑夫塔克 羅德麥拉 JEVTIC, RADMILA (RS)；約翰斯頓 維特 J
JOHNSTON, VICTOR J. (US)；潘天舒 PAN, TIANSHU (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：18 項 圖式數：2 共 44 頁

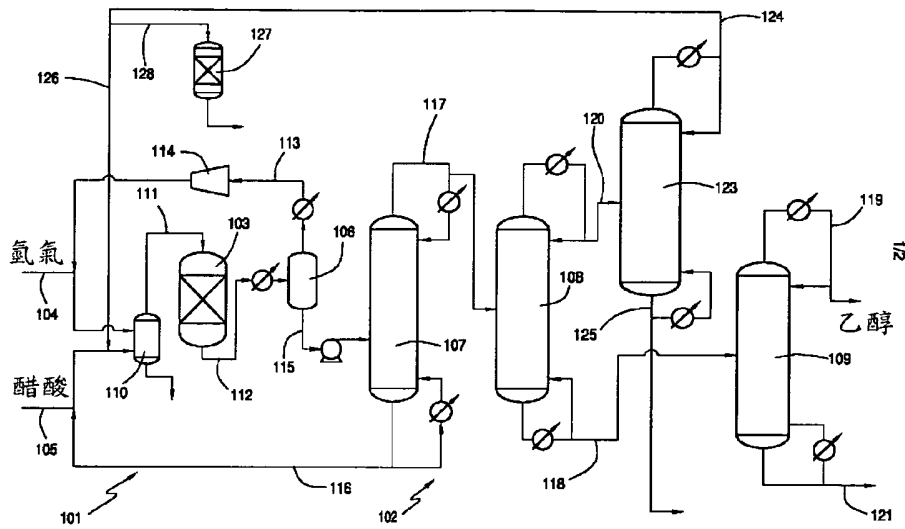
(54)名稱

純化乙醇之製程

PROCESS FOR PURIFYING ETHANOL

(57)摘要

在一實施方式中，本發明提供一種生產乙醇製程。這個製程包含在第一反應器氫化醋酸進料流，而形成乙醇粗產物之步驟。乙醇粗產物可包含乙醇、乙醛、和殘留醋酸等。本製程進一步包含從粗乙醇產物回收乙醛的步驟。本製程進一步包含將第一部分回收的乙醛饋入第一反應器，和在第一反應器使第一部分回收的乙醛反應，形成更多的乙醇之步驟。此外，本發明製程可包含將第二部分回收的乙醛饋入第二反應器，和使第二部分回收的乙醛在第二反應器反應，而形成額外產物之步驟。



- 100：氫化系統
- 100'：第二氫化系統
- 101：反應區
- 102：蒸餾區
- 103：第一反應器
- 103'：第二反應器
- 104：氫氣饋入管路
- 105：醋酸饋入管路
- 106：第一閃蒸塔
- 106'：第二閃蒸塔
- 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/氣化流
- 112：管路
- 113：管路
- 114：壓縮機
- 115：管路
- 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
- 130：熱交換器
- 131：預熱器
- 132：管路
- 133：管路
- 134：管路
- 135：蒸氣流



(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 201213283 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100127815

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 04 日

(51)Int. Cl.：

C07C29/149 (2006.01)

C07C29/80 (2006.01)

C07C29/14 (2006.01)

C07C31/08 (2006.01)

(30)優先權：2011/08/03 世界智慧財產權組織 PCT/US11/46504

2011/08/03 美國 13/197,754

2010/08/06 美國 12/852,269

(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：塞拉格 林肯 SARAGER, LINCOLN (US)；華納 R 杰 WARNER, R. JAY
(US)；韋納 海闊 WEINER, HEIKO (DE)；查普曼 喬斯費娜 T CHAPMAN,
JOSEFINA T. (US)；庫寧漢 羅勃特 CUNNINGHAM, ROBERT (DE)；古森朵夫
吉羅德 GRUSENDORF, GERALD (US)；霍敦 崔納緹 HORTON, TRINITY
(US)；傑夫塔克 羅德麥拉 JEVTIC, RADMILA (RS)；約翰斯頓 維特 J
JOHNSTON, VICTOR J. (US)；潘天舒 PAN, TIANSHU (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：18 項 圖式數：2 共 44 頁

(54)名稱

純化乙醇之製程

PROCESS FOR PURIFYING ETHANOL

(57)摘要

在一實施方式中，本發明提供一種生產乙醇製程。這個製程包含在第一反應器氫化醋酸進料流，而形成乙醇粗產物之步驟。乙醇粗產物可包含乙醇、乙醛、和殘留醋酸等。本製程進一步包含從粗乙醇產物回收乙醛的步驟。本製程進一步包含將第一部分回收的乙醛饋入第一反應器，和在第一反應器使第一部分回收的乙醛反應，形成更多的乙醇之步驟。此外，本發明製程可包含將第二部分回收的乙醛饋入第二反應器，和使第二部分回收的乙醛在第二反應器反應，而形成額外產物之步驟。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示本發明特徵的化學式：

無。

六、本發明說明：

相關申請案之參照(優先權主張)

本發明申請案主張優先權基於 2010 年 8 月 6 日提出之美國實用專利申請案號第 12/852,269 號，其優先權基於 2010 年 2 月 2 日提出之美國專利暫時申請案第 61/300,815 號，及 2010 年 5 月 7 日提出之美國專利暫時申請案第 61/332,699 號，其整個內容和揭露在此納入參考。

【本發明所屬之技術領域】

本發明一般涉及到生產和/或純化乙醇的製程，特別是從醋酸氫化生產乙醇和/或純化乙醇的製程。

【先前技術】

工業使用的乙醇傳統生產方式是來自石化原料、例如石油、天然氣和煤炭，或者是從進料中間體，例如合成為氣，或者是澱粉質原料或纖維素原料，例如玉米或甘蔗，而得之。傳統上利用來自石化原料以及纖維素原料來生產乙醇的方法包含乙烯之酸催化水合、甲醇同系化反應、直接醇合成以及”費托合成”(Fischer-Tropsch synthesis)。不穩定性石化原料價格會引起傳統方式生產乙醇的成本波動，當原料價格的上漲時，會使得以替代來源來生產乙醇的需求更為增加。除了石化原料合成方法之外，澱粉原料以及纖維素原料可發酵轉化為乙醇。發酵方法通常用於消費性乙醇生產，雖然由此產生的乙醇也可以是合適的燃料。澱粉或纖維素原料的發酵會和作為食物來源相競爭，因而限制乙醇可用於工業生產的量。

藉由烷酸類和/或其他羰基化合物的還原以生產乙醇已被廣泛研究，而已在文獻中提到各種觸媒及支撐體的組合和操作條件。在還原烷酸(如

醋酸)時，其他化合物會和乙醇一起形成或藉由副反應形成。這些雜質會(1)、限制乙醇生產；和(2)、阻礙在粗反應產物中乙醇的純化。鑑於這些缺點，目前仍需要改善分離製程以便更有效地分離和/或利用乙醇雜質。

【發明內容】

在一實施方式中，本發明是針對生產乙醇的製程。這個製程包含在第一反應器中氫化醋酸進料流，而形成乙醇粗產物的步驟。乙醇粗產物可包含乙醇、乙醛和殘留醋酸等。本製程進一步包含從乙醇粗產物回收乙醛的步驟。本製程還包含在第一反應器饋入第一部分回收的乙醛，並使第一部分回收的乙醛在第一反應器反應，而形成更多的乙醇之步驟。此外，本發明製程可包含在第二反應器饋入第二部分回收的乙醛，並使第二部分回收的乙醛在第二反應器反應，而形成額外產物的步驟。較佳者為，額外產物包含至少一種正丁醇、1,3-丁二醇、巴豆醛及其衍生物。

【發明說明】

詳而言之，本發明涉及從製程回收乙醇的方法，該製程係在第一反應器中觸媒的存在下氫化醋酸以生產乙醇。特別是，本發明涉及從粗乙醇回收乙醛和利用回收的乙醛生產乙醇以及其他有價值的商業產物，例如：正丁醇、1,3-丁二醇、巴豆醛及其衍生物。這個製程包含從乙醇粗產物分離乙醛和饋回第一部分分離的乙醛到第一反應區，較佳為饋回到醋酸進料、蒸發器或第一氫化反應器。除了通過初步醋酸氫化反應形成乙醇外，第一部分返回的乙醛可在氫化反應器中於反應條件下形成額外的乙醇。這個製程還包含在第二反應器饋入第二部分分離的乙醛之步驟。第二反應器和第一反應器是不同的。例如，第二反應器可以採用和第一反應器不同的觸媒。這個製程也包含在第二反應器中使第二部分回收的乙醛反應，形成額外產物的步驟。因為第二反應器是不同於第一反應器，第二反應器所形成的額外產物可能完全不同

於第一反應器所形成的乙醇粗產物。因此，本發明製程有利地提供（1）、更有效地利用現有的原料，以及（2）、從相同的原料生產不同產物。有益的是，乙醛，這是傳統通常當作廢料的雜質，其可用來生產更多的乙醇和其他商業產物，例如：正丁醇、1,3-丁二醇和巴豆醛。在較佳的實施方式中，乙醛從包含乙醛和醋酸乙酯的乙醇粗產物衍生物流分離。這有益地允許在衍生物流移除大部分的醋酸乙酯，而不讓醋酸乙酯累積在整個分離製程中。本發明實施方式中方式可有益地用於工業規模的乙醇回收和/或純化。

氫化製程

本發明的製程可用於任何氫化方法以生產乙醇。可用於醋酸氫化之原料、觸媒、反應條件及分離製程，進一步說明如下。

用於本發明製程的原料，醋酸和氫氣可以衍生自任何合適的來源，包含天然氣、石油、煤炭、生物料等。舉例而言，通過甲醇羰化、乙醛氧化、乙烯氧化、氧化發酵、厭氧發酵等，可生產醋酸。適合於生產醋酸之甲醇羰化製程引入於美國專利號 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 和 4,994,608，其全部揭露在此納入參考。或者可選擇地，乙醇生產可和這些甲醇羰化製程整合。

由於石油和天然氣價格忽起忽落，利用備用碳源來生產醋酸和例如甲醇和一氧化碳之中間體的方法，已引起越來越大的興趣。特別是，當石油價格比天然氣較高時，由任何合適的碳源所衍生的合成氣（"syngas"）生產醋酸可能成為有利。例如美國專利第 6,232,352 號揭露改裝甲醇廠以生產醋酸的方法，在此可納入做為參考。通過改裝甲醇廠，可顯著地減少或大部分消除新建醋酸廠大量的資本成本以及其所伴隨產生一氧化碳。由甲醇合成循環衍生產出全部或部分合成氣，其並被提供至回收一氧化碳之分離單元，然後再用於生產醋酸。以類似的方式，用於氫化步驟的氫氣可由合成氣來提供。

在一些實施方式中，上面描述的醋酸氫化製程中部分或所有的原料可部分或全部衍生自合成氣。例如：醋酸可由甲醇和一氧化碳形成，它

們都可來自合成氣。可能藉由部分氧化重整或蒸氣重整形成合成氣，以及一氧化碳可從合成氣分離。同樣地，用於氫化醋酸形成乙醇粗產物的氫氣可由合成氣分離。相應地，合成氣可來自不同的碳源。碳源，例如可以選自包含天然氣、原油、石油、煤炭、生物料及其組合之群組。合成氣或氫氣，也可得自生物衍生甲烷氣體，如垃圾填埋場或農業廢棄物生物產生之生物衍生的甲烷氣體。

在另一實施方式中，用於氫化步驟之醋酸可從生物料發酵形成。發酵製程中較佳為採用醋化 (acetogenic) 製程或藉由同質醋化 (homoacetogenic) 微生物使糖發酵產生醋酸，以及如果存有的話，也會是很少的作為副產物之二氧化碳。發酵製程的碳效率較佳為高於 70%，高於 80% 或高於 90%，而傳統的酵母製程通常碳效率約 67%。或者，用於發酵製程的微生物為一個物種選自包含梭狀芽孢桿菌、乳酸桿菌、摩雷拉梭狀芽孢桿菌、嗜熱性嫌氣性細菌、丙酸菌、丙酸梭狀芽孢桿菌、革蘭氏陰性厭氧菌和絲桿菌之群組，及特別是選自於包含蘋果酸梭菌、酪酸梭菌、摩雷拉嗜熱性梭菌、奇韋嗜熱性嫌氣性細菌、德布魯基乳酸菌、丙酸細菌、丙酸螺旋菌、蘇辛尼克厭氧菌、乳酸菌類桿菌和內切葡聚糖酶桿菌之群組。在這個製程中可選擇性地全部或部分來自生物料未發酵的殘留物，例如：木脂素(lignans)，可氫化形成氫氣，其可用於本發明之氫化步驟。形成醋酸之典型發酵製程揭露於美國專利號 6,509,180、6,927,048、7,074,603、7,507,562、7,351,559、7,601,865、7,682,812 和 7,888,082，其全部內容在此納入參考。另見美國專利申請公開案號 2008/0193989 和 2009/0281354，其全部內容在此納入參考。

例如，生物料可包含但不限於農業廢棄物、森林產物、草及其他纖維素材料、木材採伐殘留物、軟木片、硬木片、樹枝、樹樁、樹葉、樹皮、鋸木屑、不合格紙漿、玉米、玉米秸稈、小麥秸稈、稻草、甘蔗殘留物、柳枝稈、芒草、動物糞便、城市垃圾、城市生活污水、商業廢物、葡萄渣、杏仁殼、核桃殼、椰子殼、咖啡殘留物、草顆粒、草球、木球、紙板、紙張、塑料和布料。參見，例如：美國專利第

7,884,253 號，其全部內容在此納入參考。另一生物料源是黑液，一種深色濃稠的液體，為木材轉化成為紙漿的"卡夫製程"(Kraft process)之副產物，該紙漿烘乾形成紙張。黑液是木質素殘留物、半纖維素和無機化學品的水溶液。

美國再發證專利 RE35,377 號，在此也納入參考，其提供藉由炭素材料，例如像是石油、煤炭、天然氣和生物料轉化來生產甲醇之方法。這個製程包含固體和/或液體炭素材料之氫化氣化以獲取製程氣，其藉由額外天然氣進行蒸氣熱解而形成合成氣。合成氣轉化為甲醇，該甲醇經羰化則可得醋酸。該方法也同樣地可產生氫氣，其如上所述可用於本發明。美國專利第 5,821,111 號，其中公開廢棄生物料通過氣化轉化成合成氣的製程，和美國專利第 6,685,754 號公開含氫氣體態組成物，例如包含氫氣和一氧化碳之合成氣之製法，其全部內容在此納入參考。

饋入氫化反應的醋酸也可包含其他羧酸類及酸酐類，以及乙醛和丙酮。較佳者為合適的醋酸進料流包含由一種或更多的化合物，其選自醋酸、醋酐、乙醛、醋酸乙酯及其混合物之群組。這些其他的化合物也可在本發明製程中氫化。在一些實施方式中，例如丙酸或其酸酐之羧酸類的存在，也可有利於生產丙醇。水也可存在於醋酸進料中。

另外，可直接採用來自美國專利第 6,657,078 號所介紹的甲醇羰化單元閃蒸槽之蒸氣形式的醋酸來作為粗產物，其全部內容在此納入參考。例如，粗蒸氣產物可直接送入本發明乙醇合成反應區而不需要冷凝醋酸和輕餾份或移除水，進而可節約總處理成本。

醋酸可在反應溫度蒸發，隨後蒸發的醋酸可用以未稀釋狀態或以例如氮氣、氫氣、氬氣、二氧化碳之類的相對惰性載氣稀釋後，隨著氫氣饋入反應器。為使反應在氣相中操作，應控制系統中溫度使得溫度不低於醋酸之露點。在一實施方式中，醋酸可在特定壓力下的醋酸沸點蒸發，然後蒸發的醋酸可進一步加熱到反應器入口溫度。在另一實施方式中，於蒸發前醋酸與其他氣體混合，然後經加熱該混合蒸氣到反應器入口溫度。較佳者為，在溫度等於或低於 125°C，使氫氣和/或回

收氣體通過醋酸，將醋酸轉移至蒸氣狀態，其次加熱合併後氣體流到反應器入口溫度。

一些醋酸氫化形成乙醇製程的實施方式中可使用多種配置，包含固定床反應器或流化床反應器。在本發明許多的實施方式中，可以使用”絕熱”反應器。在此些實施方式中，幾乎沒有或根本沒有必要在反應區通入內部管道作熱之添加或移除。在其他實施方式中，可以使用徑向流動反應器或反應器組，或者可以使用一系列其具或不具熱交換、淬火或引進更多的進料之反應器，。另外，可以使用具有傳熱介質之管殼式反應器。在許多情況下，反應區可安置在一個容器或一系列其中介入熱交換器之容器(組)。

在較佳的實施方式中，觸媒用於固定床反應器中，反應器，例如其呈管道或管形狀，其中反應物通常以蒸氣的形式來傳送或通過觸媒。可以採用其他反應器，例如流化或奔放床反應器。在某些情況下，氫化觸媒可同時配用惰性物料，以調節反應物流通過觸媒床之壓降和反應物與觸媒顆粒的接觸時間。

氫化反應可以在液相或氣相中進行。較佳者為在下列蒸餾塔情況下以進行氣相反應。反應溫度可介於 125°C 至 350°C，例如：從 200°C 至 325°C，從 225°C 至 300°C 左右，或從 250°C 至 300°C。壓力範圍從 10 千帕(kPa)至 3,000 千帕（約 0.1 至 30 大氣壓），例如：從 50 千帕至 2,300 千帕，或從 100 千帕至 1,500 千帕。反應物饋入反應器的”蒸氣每小時空間速度”(GHSV)可為高於至少 500/小時，例如：高於至少 1,000/小時，高於至少 2,500/小時，甚至高於至少 5,000/小時。就範圍而言，GHSV 可以從 50/小時 至 50,000/小時，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。

可選擇性地氫化係在足以克服在所選蒸氣每小時空間速度(GHSV)通過催化床的壓降之壓力下進行，雖然沒有禁用較高的壓力，但不言而喻，在高空間速度，例如：5,000/小時或 6,500/小時通過反應器床可能會遇到相當大的壓降。

如上所述，在一些實施方式中，該觸媒可選擇性地還包含第二金屬，其通常會作為一種促進劑。如果存在，第二金屬較佳者為選自包含銅、鉬、錫、鉻、鐵、鈷、鈇、鎢、鈀、鉑、釧、鈾、錳、鈦、銻、金及鎳之群組。尤佳為，第二金屬選自包含銅、錫、鈷、銻及鎳之群組。更佳者為，第二金屬選自錫及銻。

如果觸媒包含兩種或更多種的金屬，例如第一金屬和第二金屬，則第一金屬用量可從 0.1 至 10 重量%，例如從 0.1 至 5 重量%，或從 0.1 至 3 重量%。第二金屬較佳的用量從 0.1 至 20 重量%，例如從 0.1 至 10 重量%，或者從 0.1 至 5 重量%。對於含兩種或兩種以上金屬的觸媒而言，兩種或更多種的金屬可以是可互為合金或可包含非合金之金屬溶液或混合物。

較佳的金屬比例可能略有不同，取決於使用在觸媒中的金屬種類。在一些實施方式中，第一金屬對第二金屬的摩爾比較佳為 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，第三金屬可以選自上面列出的任何第一或第二金屬，只要第三金屬不同於第一和第二金屬即可。在較佳方面，第三金屬是選自包含鈷、鈀、鈦、銅、鋅、鉑、錫及銻之群組。尤佳者為第三金屬選自鈷，鈀及鈦。如果存在，第三金屬總重量在 0.05 至 4 重量%，例如：0.1 至 3 重量%，或 0.1 至 2 重量%。

除了一種或更多種的金屬外，在本發明一些實施方式中觸媒進一步包含支撐體或改質後的支撐體。本文中所使用的術語“改質後的支撐體”指支撐體包含支撐體材料和支撐體改性劑，該改性劑調節支撐體材料的酸度。

支撐體或改質支撐體的總重量較佳者為觸媒總重量的 75 重量%至 99.9 重量%，例如：從 78 重量%至 97 重量%，或從 80 重量%至 95 重量%。在使用改質支撐體的較佳為的實施方式中例方式中，支撐體改性劑含量為觸媒總重量的 0.1 重量%至 50 重量%，例如：從 0.2 重量%至 25 重量%，由 0.5 重量%至 15 重量%，或從 1%重量至 8 重量%。

觸媒的金屬可分散在整個支撐體，塗層於整個支撐體，包覆在支撐體的外層（似蛋殼）或塗佈在支撐體的表面上。

對此領域之熟悉技藝者即知選擇支撐體材料，使得該觸介質系在形成乙醇的製程條件下具有適當活性、選擇性和穩定強勁性。

適當的支撐體材料可包含，例如：穩定的金屬氧化物為基礎的支撐體或陶瓷系支撐體。較佳的支撐體包含含矽支撐體，例如二氧化矽、氧化矽/氧化鋁、IIA 族矽酸鹽，例如偏矽酸鈣、熱解二氧化矽、高純度二氧化矽及其混合物。其他的支撐體，包含但不限於，氧化鐵、氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、碳、石墨、高表面積石墨化炭、活性炭及其混合物。

如所述，觸媒支撐體可能會被支撐體改性劑改質。在一些實施方式中，支撐體改性劑可能是酸性改性劑，其可增加觸媒的酸度。適用於酸性支撐體改性劑可以選自包含 IVB 族金屬氧化物、VB 族金屬氧化物、VIB 族金屬氧化物、VIIB 族金屬氧化物、VIIIB 族金屬氧化物、氧化鋁和其混合物之群組。酸性支撐體改性劑包含那些選自包含二氧化鈦、氧化鋯、氧化鋇、氧化釷、氧化鋁、氧化硼、氧化磷和三氧化二銻之群組。酸性支撐體改性劑包含那些選自包含二氧化鈦(TiO_2)、氧化鋯(TiO_2)、氧化鋇(Nb_2O_5)、氧化釷(Ta_2O_5)、氧化鋁(Al_2O_3)、氧化硼(B_2O_3)、五氧化二磷(P_2O_5)和三氧化二銻(Sb_2O_3)之群組。較佳為的酸性支撐體改性劑包含那些選自包含二氧化鈦(TiO_2)、氧化鋯(ZrO_2)、氧化鋇(Nb_2O_5)、氧化釷(Ta_2O_5)和氧化鋁(Al_2O_3)之群組。酸性改性劑可能還包括氧化鎢(WO_3)、氧化鉬(MoO_3)、三氧化二鐵(Fe_2O_3)、三氧化二鉻(Cr_2O_3)、氧化釩(V_2O_5)、二氧化錳(MnO_2)、氧化銅(CuO)、氧化鈷(Co_2O_3)或氧化鉍(Bi_2O_3)。

在另一實施方式中，支撐體改性劑可能是一種具有低揮發性或無揮發性的鹼性改性劑。此種的鹼性改性劑，例如，可以選自包含：(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) 週期表 IIB 族金屬氧化物，(vi) 週期表 IIB 族金屬偏矽酸鹽，(vii) 週期表 IIIB 族金屬氧化物，(viii) 週

期表 IIIB 族金屬偏矽酸鹽，及其混合物之群組。除氧化物和偏矽酸鹽外，其他類型的改性劑包含硝酸鹽、亞硝酸鹽、醋酸鹽和乳酸鹽亦可用。鹼性支撐體改性劑選自包含鈉、鉀、鎂、鈣、銦、釷及鋅的氧化物和偏矽酸鹽，以及任何上述的混合物之群組。較佳的支撐體改性劑是矽酸鈣，尤佳者為偏矽酸鈣(CaSiO_3)。如果支撐體改性劑包含偏矽酸鈣，較佳為至少一部分的偏矽酸鈣呈結晶的形式。

較佳的二氧化矽支撐體材料是 SS61138 高表面 (HSA) 的二氧化矽觸媒載體(Saint-Gobain NorPro 公司)。此 SS61138 二氧化矽包含約 95 重量%的高表面積二氧化矽；表面積約 250 平方米/克；以汞擠入式孔隙分析儀測定得中位孔徑約 12 奈米，平均孔隙體積約 1.0 立方厘米/克；而反應器的反應器積密度約 0.352 公克/立方厘米 (22 磅/立方呎)。

較佳的氧化矽/氧化鋁支撐體材料是 KA-160 二氧化矽 (Sud Chemie 公司)，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。

適合使用本發明的觸媒較佳為改性支撐體浸漬金屬而得，但其他製程，例如化學氣相沉積也可使用。此浸漬技術描述在美國專利號 7,608,744 和 7,863,489，在此與美國專利申請公開案號 2010/0197485，其全部內容在此納入參考。

特別是，醋酸氫化可實現良好的醋酸轉化率和良好的對乙醇選擇率和產率。就本發明目的而言，“轉化率”是指在進料中的醋酸轉換成醋酸以外之化合物量。轉化率以在進料中醋酸之摩爾比例表示。轉化率至少可在 10% 以上，例如，至少有 20%，至少有 40%，至少有 50%，至少有 60%，至少有 70%，或至少有 80%。雖然觸媒具有較高的轉化率是可取的，例如轉化率至少有 80% 或至少有 90%，但在一些實施方式中，若對乙醇有高選擇率，則較低的轉化率可以接受。這當然是很好理解的，在許多情況下，可以通過適當的循環流或使用更大的反應器，以彌補轉化率，但選擇率差則難以彌補。

“選擇率”係以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變之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 60 摩爾%的醋酸轉化為乙醇，我們指乙醇的選擇率為 60%。較佳者為，觸媒對乙氧基化合物之選擇率至少有 60%，例如：至少有 70%，或至少有 80%。本文中所使用的術語“乙氧基化合物”，具體指乙醇、乙醛和醋酸乙酯。較佳者為乙醇的選擇率在 80%以上，例如：至少有 85%或至少有 88%。在本發明實施方式中亦較佳者為，對不被期待的產物，例如甲烷、乙烷和二氧化碳有較低之選擇率。這些不被期待的產物的選擇率是低於 4%，例如低於 2%或低於 1%。較佳者為在氫化製程中，未檢測到這些不被期待的產物。在一些本發明實施方式中，烷烴之形成率低，通常低於 2%，往往低於 1%，而且在許多情況下低於 0.5%的醋酸通過觸媒轉化為烷烴，而烷烴除了作為燃料外並沒有多大價值。

“產率”是指氫化製程中每仟克觸媒每小時所形成特定的產物，例如乙醇，的克數。產率每仟克觸媒每小時至少有 100 克乙醇，例如：每仟克觸媒每小時至少有 400 克乙醇或較佳為至少有 600 克乙醇。以範圍而言，產率較佳為是每仟克觸媒每小時 100 至 3,000 克的乙醇，例如：400 至 2,500 克或 600 至 2,000 克的乙醇。

在本發明的條件下操作，可以使得乙醇生產的水平每小時至少 0.1 噸乙醇，例如：每小時至少有 1 噸乙醇，每小時至少有 5 噸乙醇，或每小時至少有 10 噸乙醇。較大規模的工業化生產乙醇，這取決於規模，一般應每小時至少有 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，為大規模工業化生產乙醇，本發明製程每小時可產生從 0.1 至 160 噸的乙醇，例如：每小時從 15 至 160 噸乙醇或每小時從 30 至 80 噸乙醇。若藉由發酵來生產乙醇，由於經濟規模之考量，一般不適合採用本發明實施方式中方式所能實現的單一乙醇生產設施。

在各種本發明實施方式中，在任何後續處理，如純化和分離之前，氫化製程所生產的乙醇粗產物通常包含未反應的醋酸，乙醇和水。本文

中所使用的術語“乙醇粗產物”是指任何包含從 5 至 70 重量％的乙醇和 5 至 40 重量％的水之組成物。乙醇粗產物的典型組成範圍提供於表 1。表 1 中定義的“其他”可以包含，例如：酯類、醚類、醛類、酮類、烴類和二氧化碳。

表1：乙醇粗產物組成

成分	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)
乙醇	5 至 70	15 至 70	15 至 50	25 至 50
醋酸	0 至 90	0 至 50	15 至 70	20 至 70
水	5 至 40	5 至 30	10 至 30	10 至 26
醋酸乙酯	0 至 30	0 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	--

在一實施方式中，乙醇粗產物包含醋酸，其量低於 20 重量％，例如：低於 15 重量％，低於 10 重量％或低於 5 重量％。在具有較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，乙醇之選擇率可也較佳者為高，其較佳者為高於 75％，如高於 85％或高於 90％。

乙醇回收

第 1 圖顯示根據本發明一些實施方式適合氫化醋酸和從乙醇粗反應混合物分離乙醇的氫化系統 100。系統 100 包含反應區 101 和蒸餾區 102。反應區 101 包含第一反應器 103、氫氣饋入管路 104 和醋酸饋入管路 105。蒸餾區 102 包含閃蒸塔 106、第一蒸餾塔 107、第二蒸餾塔 108、第三蒸餾塔 109 和第四蒸餾塔 123。氫氣和醋酸分別通過氫氣饋入管路 104 和醋酸饋入管路 105 送入蒸發器 110，在管路 111 建立蒸氣流，並導向第一反應器 103。在一實施方式中，氫氣饋入管路 104 和醋酸饋入管路 105 可合併，例如：使一同時含有氫和醋酸的物流共同送入蒸發器 110。在管路 111 中蒸氣流的溫度較佳者為從 100℃ 至

350°C，例如：從 120°C 至 310°C 或 150°C 至 300°C。任何不蒸發的進料由蒸發器 110 除去，如第 1 圖所示，並可回收（未顯示）。另外，雖然第 1 圖顯示管路 111 導向反應器 103 的頂部，但是管路 111 可導向反應器 103 的側邊、上部或底部。反應區 101 的進一步修改和額外元件如第 2 圖所示。

反應器 103 裝載觸媒使用於羧酸的氫化，較佳者為醋酸的氫化。在一實施方式中，可用一張或多張保護床（未顯示）防止觸媒接觸含於進料或返回/循環流中的毒物或不良雜質。這樣的保護床可用於蒸氣流或液體流。適合保護床材料可包含，例如：碳、矽、氧化鋁、陶瓷或樹脂。在一方面，保護床介質加以功能化，以捕獲特定的物種，如硫或鹵素。在氫化製程中，較佳為不斷地從反應器 103 通過管路 112 取出乙醇粗產物。乙醇粗產物流可加以冷凝和輸送到閃蒸塔 106，其反過來又提供蒸氣流和液體流。閃蒸塔 106 較佳為在從 50°C 至 500°C，例如：從 70°C 至 400°C 或 100°C 至 350°C 的溫度操作。在一實施方式中，較佳為閃蒸塔 106 的壓力從 50 千帕至 2,000 千帕，例如：從 75 千帕至 1,500 千帕或從 100 到 1,000 千帕。在一較佳的實施方式中，閃蒸塔的溫度和壓力類似反應器 103 的溫度和壓力。

排出閃蒸塔 106 的蒸氣流可包含氫氣和碳氫化合物，其可加以清除和/或通過管路 113 返回反應區 101。如第 1 圖所示，使返回的部分蒸氣流通過壓縮機 114，並結合氫氣進料和一起饋入蒸發器 110。

從閃蒸塔 106 排出液體作為進料組成物，通過管路 115 泵送到，也稱為酸分離蒸餾塔之第一蒸餾塔 107 的側邊。管路 115 的內容物通常會實質上類似直接得自反應器的產物，其實也可以定性為乙醇粗產物。然而，管路 115 中進料的成分較佳者為實質上沒有氫氣、二氧化碳、甲烷和乙烷，因它們已被閃蒸塔 106 去除。管路 115 中液體的典型成分列於表 2。應該了解的是，管路 115 中液體可能含有其他未列出的成分，例如進料中的成分或來源於進料的成分。

表2：進料組成

	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)
乙醇	5 至 70	10 至 70	15 至 50
醋酸	< 90	50 至 80	15 至 70
水	5 至 40	5 至 30	10 至 30
醋酸乙酯	< 30	< 20	1 至 12
乙醛	< 10	< 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

在整份申請書表中低於 (<) 顯示的量較佳為不存在，如果存在的話，僅僅可能存在微量，或重量高於 0.0001%。

表 2 中“其他酯類”可以包含但不限於，丙酸乙酯、醋酸甲酯、醋酸異丙酯、醋酸正丙酯、醋酸丁酯或其混合物。表 2 中“其他醚類”可以包含但不限於，乙醚、甲基乙基醚、異丁基乙基醚或其混合物。表 2 中“其他醇類”可以包含但不限於，甲醇、異丙醇、正丙醇、正丁醇或其混合物。在一實施方式中，進料組成物，例如管路 115，可包含丙醇、如異丙醇和/或正丙醇，其含量從 0.001 到 0.1 重量%，從 0.001 到 0.05 重量%或 0.001 到 0.03 重量%。應該了解，這些其他成分可以藉由這裡所述任何餾出物或殘留物流攜帶之，除非特別註明，本文不會進一步描述。

當在 115 管路醋酸含量低於 5 重量%，可跳過酸分離蒸餾塔 107，故管路 115 可直接引入第二蒸餾塔 108，這裡亦稱為輕餾份蒸餾塔。

在如第 1 圖所示的實施方式中，管路 115 引入第一蒸餾塔 107 下部，例如，下半部或更低的三分之一處。在第一蒸餾塔 107，未反應的醋酸、一部分的水和其他重餾份成分，如果存在的話，就會從在 115 管

路的組成物中被移出，較佳者為被連續移出以作為殘留物。部分或全部殘留物可以通過管路 116 返回和/或循環回到反應區 101。第一蒸餾塔 107 也形成塔頂餾出物，其以管路 117 移出，並可加以冷凝和回流，例如，回流比從 10:1 至 1:10，如：從 3:1 至 1:3 或從 1:2 至 2:1。

任何蒸餾塔 107、108、109 或 123 可以包含能夠執行所欲的分離和/或純化之任何蒸餾塔。每一蒸餾塔較佳者為包含塔盤式蒸餾塔，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、移動閥塔盤或具有文獻上已知的任何其他合適的設計。在其他實施方式中，可以使用填充式蒸餾塔。就填充式蒸餾塔而言，規整填料和零散填料均可使用。這些塔盤或填料可安排在一連續的蒸餾塔，也可能安排在兩座或更多座的蒸餾塔，使得蒸氣從第一座進入第二座，而液體從第二座進入第一座等。配用於每一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，並簡化於第 1 圖中。如第 1 圖所示，熱可以提供給每蒸餾塔底部，或使底部流循環通過熱交換器或再沸器(reboiler)。也可用其他類型的再沸器，如內部再沸器。提供再沸器的熱量可來自任何製程中生成的熱量，該製程可和再沸器整合或配用外部熱源，如其他發熱化學製程或鍋爐。雖然如第 1 圖所示只具一反應器和一閃蒸塔，但是在本發明各種實施方式中可以用附加的反應器、閃蒸塔、冷凝器、加熱元件和其他元件。對此領域之熟悉技藝者即知通常採用化學製程之各種冷凝器、泵、壓縮機、再沸器、轉筒、閥門、連接器、分離容器等，也可進行合併並整合使用於本發明的製程中。

用於諸蒸餾塔的溫度和壓力可能會有所不同。就實際問題而言，雖然在一些實施方式中次大氣壓力及超大氣壓力均可使用，但在這些區域中一般會用的壓力從 10 千帕至 3,000 千帕。不同區域內的溫度一般介於移出之餾出物組成物的沸點和移出之殘留物組成物的沸點之間。對所屬技術領域中具有通常知識者即知在操作蒸餾塔某一點的溫度是端賴於在該位置的物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不同，如果加以描述的話，可籠統地以進料重量比率表示。

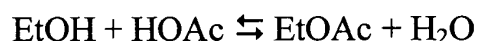
若蒸餾塔 107 在標準大氣壓下操作，則由管路 116 排出的殘留物溫度較佳為從 95°C 至 120°C，例如：從 105°C 至 117°C，或 110°C 至 115°C。由蒸餾塔 107 經由管路 117 排出的餾出物溫度較佳為從 70°C 至 110°C，例如：從 75°C 至 95°C，或 80°C 至 90°C。在其他實施方式中，第一蒸餾塔 107 的壓力範圍從 0.1 千帕至 510 千帕，例如：從 1 千帕至 475 千帕，或 1 千帕至 375 千帕。本發明一典型實施方式中第一蒸餾塔 107 的餾出物和殘留物組成提供於下列表 3。還應該了解，餾出物和殘留物還可能包含其他未列出之成分，如在進料中的成分。此外，為方便起見，第一蒸餾塔的餾出物和殘留物也可被稱為“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

	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)
<u>餾出物</u>			
乙醇	20 至 95	30 至 95	40 至 95
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	1 至 55	5 至 55
乙醛	< 10	0.001 至 5	0.01 至 4
縮醛	< 0.1	< 0.05	< 0.01
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	< 0.5

如表 3 所示，未被理論(推理)所約束地，在此驚人地和意外地發現當引入酸分離蒸餾塔（第一蒸餾塔 107）的進料檢測到任何量之縮醛時，該縮醛似乎在蒸餾塔中分解，使得在餾出物和/或殘留物中縮醛較少或根本沒有檢出量。

根據不同的反應條件，由反應器 103 排出在管路 112 乙醇粗產物可包含乙醇、醋酸（未轉換）、醋酸乙酯和水。離開反應器 103 後，包含在乙醇粗產物中的成分之間可能出現一種非催化平衡反應，直到乙醇粗產物被添加到閃蒸塔 106 和/或第一蒸餾塔 107。這平衡反應趨於帶動乙醇粗產物到乙醇/醋酸和醋酸乙酯/水之間的平衡，如下所示。



在乙醇粗產物在引導到蒸餾區 102 之前，乙醇粗產物暫時存放的場合下，例如，存放在儲槽，可能會遇到延長之停留時間。一般來說，反應區 101 和蒸餾區 102 之間較長的停留時間，形成的醋酸乙酯越多。例如，當反應區 101 和蒸餾區 102 之間停留時間多於 5 天，明顯更多的醋酸乙酯可能形成，而損耗乙醇產量。因此，一般較佳者為縮短反應區 101 和蒸餾區 102 之間停留時間，以最大限度地提升乙醇產量。在一實施方式中，儲槽（未顯示）包括於反應區 101 和蒸餾區 102 之間，供暫時存放來自管路 115 之液體成分長達 5 天，例如長達 1 天，或長達 1 小時。在優選的實施方式中沒有包含儲槽，於是冷凝液體直接送入第一蒸餾塔 107。此外，當例如，在管路 115 的乙醇粗產物溫度上升時，則非催化反應速率可能增加。在溫度超過 30°C，如超過 40°C 或超過 50°C 時，則這些反應速率可能特別有問題。因此，在一實施方式中，在管路 115 或任意儲槽的液體成分溫度是維持在低於 40°C，如低於 30°C 或低於 20°C。一或更多的冷卻裝置可用於降低在管路 115 中的液體溫度。

如上所述，儲槽（未顯示）可於反應區 101 和蒸餾區 102 之間暫時存放來自管路 115 之液體成分，例如：從 1 至 24 小時，可以選擇在溫度約為 21°C，相應的醋酸乙酯形成量分別為從 0.01 重量%至 1.0 重量

%。此外，當乙醇粗產物的溫度上升，則非催化反應速率可能增加。例如，隨著在管路 115 的乙醇粗產物溫度從 4°C 升至 21°C，則醋酸乙酯的形成速率可能從每小時約 0.01 重量%增加至每小時約 0.05 重量%。因此，在一實施方式中，在管路 115 或任意的儲槽的液體成分溫度是維持在低於 21°C，如低於 4°C 或低於 -10°C。

此外，現在已經發現上述的平衡反應也有利於在第一蒸餾塔 107 頂部區域乙醇的形成。

蒸餾塔 107 的餾出物，如塔頂餾出物流，如第 1 圖所示，可選擇性地加以冷凝和回流，較佳為回流比為 1:5 至 10:1。管路 117 之餾出物較佳為包含乙醇、醋酸乙酯和水，以及其他雜質，其可能由於形成二元共沸物和三元共沸物等而難以分離。

使管路 117 之餾出物引入第二蒸餾塔 108，其也稱為“輕餾份蒸餾塔”，較佳為引入蒸餾塔 108 中間部分，例如：中間一半或中間的三分之一處。舉例言之，當採用沒有水草取之 25(個)塔盤蒸餾塔，則管路 117 引入塔盤 17。在一實施方式中，第二蒸餾塔 108 可能是一種萃取蒸餾塔。在這樣的實施方式中，萃取劑，例如水，可以添加到第二蒸餾塔 108。如果萃取劑包含水，其可能從外部來源取得或從內部一座或多座其他蒸餾塔回收/循環管路取得。

第二蒸餾塔 108 可能是一種塔盤式蒸餾塔或填充式蒸餾塔。在一實施方式中，第二蒸餾塔 108 具有 5 至 70 個塔盤，例如：從 15 至 50 個塔盤或從 20 至 45 個塔盤。

雖然第二蒸餾塔之 108 溫度和壓力可能會有所不同，當在大氣壓力下，從第二蒸餾塔 108 管路 118 排出之第二殘留物溫度較佳為從 60°C 至 90°C，例如，從 70°C 至 90°C，或 80°C 至 90°C。從第二蒸餾塔 108 管路 120 排出之第二餾出物溫度較佳為從 50°C 至 90°C，例如，從 60°C 至 80°C，或 60°C 至 70°C。蒸餾塔 108 可在大氣壓力下操作。在其它實施方式中，第二蒸餾塔 108 壓力範圍可從 0.1 千帕到 510 千帕，例如：從 1 千帕至 475 千帕，或 1 千帕至 375 千帕。第二蒸餾塔

108 的餾出物和殘留物之典型成分組成提供於下面表 4。應該了解，餾出物和殘留物可能還包含其他未出成分，如在進料中的成分。

表 4：第二蒸餾塔

	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)
<u>餾出物</u>			
醋酸乙酯	10 至 99	25 至 95	50 至 93
乙醛	<25	0.5 至 15	1 至 8
水	<25	0.5 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 90	30 至 85	30 至 85
乙醇	10 至 75	15 至 70	20 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

在第二殘留物中乙醇對在第二餾出物中乙醇的重量比較佳者為至少 3：1，例如：至少 6：1，至少 8：1，至少 10：1 或至少 15：1。在第二殘留物中醋酸乙酯對在第二餾出物的重量比較佳者為低於 0.4：1，如低於 0.2：1 或低於 0.1：1。在使用以水為萃取劑的蒸餾塔作為第二蒸餾塔 108 的實施方式中，在第二殘留物中醋酸乙酯對在第二餾出物中醋酸乙酯的重量比趨近於零。

如圖所示，將來自第二蒸餾塔 108 底部包含乙醇和水之第二殘留物通過管路 118 饋入第三蒸餾塔 109，其也稱為“產物蒸餾塔”。尤佳者為，管路 118 中之第二殘留物引入第三蒸餾塔 109 低部，如下半部或更低的三分之一處。由第三蒸餾塔 109 回收乙醇，其較佳者為實質上純淨，無共沸水含量，如在管路 119 之餾出物。第三蒸餾塔 109 之餾出物較佳為如第 1 圖所示地回流，其回流比從 1：10 至 10：1，例

如：從 1：3 至 3：1，或 1：2 至 2：1。管路 121 中主要包含水的第三殘留物較佳為從系統 100 移除或可部分返回到該系統 100 的任何部分。第三蒸餾塔 109 較佳為如上面所描述的塔盤式蒸餾塔，並較佳者為在大氣壓力下操作。從第三蒸餾塔 109 經由管路 119 排出的第三餾出物溫度較佳為從 60°C 至 110°C，例如，從 70°C 至 100°C，或 75°C 至 95°C。當蒸餾塔在大氣壓力下操作，從第三蒸餾塔 109 排出的第三殘留物溫度較佳為從 70°C 至 115°C，例如：從 80°C 至 110°C，或 85°C 至 105°C。因為大多數，如果不是全部，包含在管路 117 的乙醛分離為第二餾出物，很少乙醛運送到第三蒸餾塔 109。因此第三蒸餾塔 109 的第三餾出物幾乎不含任何乙醛。例如：在管路 119 之第三餾出物可包含低於 8 重量 ppm，例如低於 5 重量 ppm 的乙醛。在較佳的實施方式中，在管路 119 之第三餾出物實質上不含乙醛。第三蒸餾塔 109 典型的餾出物和殘留物組成物之成分列在下面表 5。應該了解的是，餾出物和殘留物還可能包含其他沒有列出的成分，如在進料中的成分。

表 5：第三蒸餾塔

	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)
<u>餾出物</u>			
乙醇	75 至 99	80 至 99	85 至 99
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

來自進料或粗反應產物之任何化合物可通過蒸餾製程，一般少量地保持在第三餾出物中。例如，其他化合物可能存在量低於 0.1 重量%，

例如：低於 0.05 重量%或低於 0.02 重量%，該百分率係對第三餾出物總重量而言。在一實施方式中，一支或多支側流可除去系統 100 中任何蒸餾塔 107，108 和/或 109 的雜質。較佳者為至少有一側流是用於從第三蒸餾塔 109 去除雜質。雜質可加以清除和/或保留在系統內 100 中。在管路 119 中第三餾出物可進一步純化，使用一種或多種附加分離系統，例如：蒸餾塔（例如，精餾塔）或分子篩，以形成無水乙醇產物流，例如：“無水乙醇成品”。

回到第二蒸餾塔 108，第二餾出物較佳者為如第 1 圖所示加以回流，例如：其回流比從 1：10 至 10：1，例如：從 1：5 至 5：1 或從 1：3 至 3：1。第二餾出物可通過管路 120 饋入第四蒸餾塔 123，其也稱為“乙醛去除蒸餾塔”。在第四蒸餾塔 123 分離第二餾出物成為管路 124 中第四餾出物，其包含乙醛，和管路 125 中第四殘留物，其包含醋酸乙酯。第四餾出物較佳者為將其加以回流之，其回流比從 1：20 至 20：1，例如：從 1：15 至 15：1 或 1：10 至 10：1，而部分第四餾出物如所示經由管路 124 返回至反應區 101。例如：第一部分的第四餾出物可通過管路 126 返回到第一反應器 103。第四餾出物可結合醋酸進料，添加到蒸發器 110，或直接添加到反應器 103。在這種情況下，進料管路 105 中第四餾出物和醋酸共同饋入蒸發器 110。如果沒有被理論約束所限制的話，因為乙醛可氫化形成乙醇，回收含乙醛流到反應區，可增加乙醇產量，並減少副產物和廢棄物的產生。

如第 1 圖所示，第二部分的第四餾出物可通過管路 128 導向第二反應器 127。在這種情況下管路 124 提供乙醛流於管路 126 和 128。較佳為，在管路 128 的第二部分乙醛直接傳送到第二反應器 127，而無進一步純化。這樣做可實現生產更多的產物，而不需要昂貴的分離製程。第二反應器 127 可包含第二觸媒，它適用於催化形成額外產物。合適觸媒的選擇為對所屬技術領域中具有通常知識者所熟知。典型觸媒包含但不限於上述第一反應器討論的那些。在較佳的實施方式中，可選擇第二觸媒，使得它不同於第一觸媒。

第四蒸餾塔 123 的第四殘留物可通過管路 125 加以清除。第四殘留物主要包含醋酸乙酯和乙醇，其可適合用作混合溶劑或用於生產酯類。在一優選的實施方式中，乙醛是從第四蒸餾塔 123 的第二餾出物移除，使得在第四蒸餾塔 123 殘留物中沒有可檢出量之乙醛存在。

第四蒸餾塔 123 較佳者為塔盤式蒸餾塔，和較佳者為在高於大氣壓力下操作。在一實施方式中，操作壓力從 120 千帕至 5,000 千帕，例如：從 200 千帕至 4,500 千帕，或從 400 千帕至 3,000 千帕。在優選實施方式中，第四蒸餾塔 123 可在高於其他蒸餾塔壓力之壓力下操作。

從第四蒸餾塔 123 經由管路 124 排出之第四餾出物溫度較佳為從 60°C 至 110°C，例如：從 70°C 至 100°C 或 75°C 至 95°C。從第四蒸餾塔 123 出殘留物之溫度較佳為從 70°C 至 115°C，例如：從 80°C 至 110°C，或 85°C 至 110°C。第四蒸餾塔 123 的餾出物和殘留物典型成分組成列在下面表 6。應該了解的是，餾出物和殘留物還可能包含其他未列出之成分，如在進料中的成分。

表 6：第四蒸餾塔

	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

雖然如第 1 圖所示只具一反應器和一閃蒸塔，但是在本發明各種實施方式中可以用附加的反應器和/或組件。第 2 圖所示之氫化系統 100' 包

含雙反應器 103, 103', 雙閃蒸塔燈 106, 106', 熱交換器 130, 和預熱器 131。在此實施方式中, 於熱交換器 130 加熱在管路 105 的醋酸、管路 116 的回收醋酸和管路 124 的回收乙醛, 並通過管路 132 送到蒸發器 110。管路 132 內容物的溫度較佳為從 30°C 至 150°C, 例如: 從 50°C 至 130°C, 或 75°C 至 120°C。氫氣通過管路 104 饋入蒸發器 110, 而形成氣化流 111。氣化流 111 經過預熱器 131, 其進一步加熱氣化流 111 到較佳者為在 200°C 至 300°C, 例如: 從 210°C 至 275°C 或 220°C 至 260°C 之溫度。然後將加熱後的物流送入第一反應器 103。為了控制反應放熱, 通過管路 133 移除第一反應器 103 之粗反應混合物在送入第二反應器 103' 之前加以冷卻, 使得接觸觸媒的反應物和產物之溫度保持在或低於 310°C, 以盡量減少形成不被期待的副產物, 其包含甲烷、乙烷、二氧化碳和/或一氧化碳。此外, 約 320°C 以上會造成嚴重腐蝕, 因此需要使用外國進口的昂貴合金原料。冷卻後, 管路 133 內容物溫度較佳者為從 200°C 至 300°C, 例如, 從 210°C 至 275°C, 或 220°C 至 260°C。反應器 103 和 103' 可能是相同的尺寸和配置, 也可能是不同大小和配置。每個反應器較佳者為包含相同類型的觸媒, 但額外和/或不同的觸媒可用於每個反應器。作為一個例子而言, 可利用上面所提到的觸媒。另外, 可利用觸媒和惰性材料的混合物, 和/或具不同活性金屬濃度之觸媒的混合物。例如: 觸媒可包含在不同金屬比例的相同類型金屬。較佳者為不斷地通過管路 112 從反應器 103' 排出粗乙醇產物, 並在冷凝和饋入閃蒸塔 106 之前, 粗乙醇產物先作為加熱介質傳遞通過熱交換器 130。因此, 來自乙醇粗產物的熱量有利地用來預熱醋酸進料, 然後才引入蒸發器 110。相反地, 在乙醇粗產物引入第一閃蒸塔 106 之前, 先用醋酸進料作為冷卻介質, 冷卻乙醇粗產物。由第一閃蒸塔排出之蒸氣流包含氫氣和碳氫化合物, 其可加以清除和/或通過管路 113 返回反應區 101。如第 2 圖所示, 至少有一部分的回收蒸氣流通過壓縮機 114, 並與氫氣共同饋入 (或先結合氫氣, 然後共同饋入) 蒸發器 110。

在閃蒸塔殘留的液體經由管路 134 排出，並饋入第二閃蒸塔 106'，以除去溶解在液體中任何殘留的蒸氣。第二閃蒸塔 106' 可比第一次閃蒸塔 106 在較低溫度和/或壓力操作。在一實施方式中，第二閃蒸塔 106' 的溫度較佳為從 20°C 至 100°C，例如：從 30°C 至 85°C，或從 40°C 至 70°C。在一實施方式中，第二閃蒸塔 106' 的溫度較佳為至少 50°C，例如：至少 75°C 或至少 100°C 低於第一閃蒸塔 106 的溫度。第二閃蒸塔 106' 的壓力較佳為從 0.1 千帕至 1,000 千帕，例如：從 0.1 千帕到 500 千帕，或 0.1 千帕至 100 千帕。在一實施方式中，第二閃蒸塔 106' 的壓力較佳為至少 50 千帕，例如：至少 100 千帕，或者至少 200 千帕低於第一閃蒸塔 106 的壓力。由第二閃蒸塔排出的蒸氣流 135 可包含氫氣和碳氫化合物，其可用類似第一閃蒸塔 106 的方式，加以清除和/或退回反應區。取出閃蒸塔 106' 剩下的液體，並通過管路 115 輸送到第一蒸餾塔（在第 2 圖未顯示），進一步純化，形成乙醇產物流，即所述的“成品乙醇”，例如：參閱第 1 圖。

成品乙醇組成物

本發明製程所獲得的成品乙醇組成物較佳為包含從 75 到 96 重量%的乙醇，如從 80 至 96 重量%或從 85 至 96 重量%的乙醇，該百分率係對成品乙醇組成物總重量而言。典型成品乙醇組成範圍如下表 7 所列。

表 7：乙醇成品組成

成分	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)
乙醇	75 至 99	80 至 99	85 至 99
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

本發明的成品乙醇組成物較佳為含有非常低含量，如低於 0.5 重量 %，的其他醇類，如甲醇、丁醇、異丁醇、異戊醇等 C₄-C₂₀ 醇類。在一實施方式中，在成品乙醇組成物中異丙醇含量是從 80 至 1000 重量 ppm，例如：從 95 至 1000 重量 ppm，從 100 至 700 重量 ppm，或從 150 至 500 重量 ppm。在一實施方式中，成品乙醇組成物較佳者為實質上不含乙醛，並可能包含不到 8 重量 ppm 乙醛，如低於 5 重量 ppm 或低於 1 重量 ppm。

本發明實施方式完成的乙醇組成物適合使用在多種應用，包含燃料、溶劑、化工原料、藥品、清潔劑、消毒劑、氫化傳送或消費品。在燃料應用，變性乙醇組成物可與汽油混合用於機動運載工具，如汽車、船隻和小型活塞式發動機飛機。在非燃料應用上，完成的乙醇組成物可用作化妝品和美容製劑之溶劑、洗滌劑、消毒劑、塗料、油墨、和藥品。完成的乙醇組成物還可以用作製程溶劑，其可供醫藥產品、食品製劑、染料、光化學和乳膠加工之用。

完成的乙醇組成物還可以用作化學原料，製造其他化學材料，如醋、丙烯酸乙酯、醋酸乙酯、乙烯、乙二醇醚類、乙胺類、醛類、高級醇類，尤其是丁醇。在生產醋酸乙酯中，完成的乙醇組成物可藉由醋酸進行酯化。在另一個應用中，完成的乙醇組成物可脫水生產乙烯。任何已知的脫水觸媒可以用來使乙醇脫水，如描述於美國專利申請公開案號 2010/0030002 和 2010/0030001，其全部內容及揭露在此納入參考。沸石觸媒，例如，可用為脫水觸媒。較佳者為沸石具有孔隙直徑至少有 0.6 奈米，較佳之沸石包含脫水觸媒，其選自包含絲光沸石、ZSM - 5、沸石 X 和沸石 Y 之群組。X 型沸石，例如：描述於美國專利第 2,882,244 號和 Y 型沸石描述於美國專利第 3,130,007 號，其全部內容在此納入參考。

【實施方式】

為了使本發明的揭露可更有效地理解，提供下面實施例。應該了解，這些實施例僅作說明之用，不應被解釋為以任何形式限制本發明。

實施例**實施例 1**

在觸媒存在下使包含 95.2 重量%醋酸和 4.6 重量%水的蒸氣進料與氫氣反應，所獲得乙醇粗產物包含乙醇，醋酸，水和醋酸乙酯，該觸媒包含 1.6 重量%鉑，1 重量%錫承載於 1 / 8 英寸矽酸鈣改性的二氧化矽於平均溫度 291°C，出口壓力 2,063 千帕的擠出體(extrudates)。未反應的氫氣回收到反應器入口，使得在氣體每小時空間速度(GHSV)為 3,893/小時下，總氫氣/醋酸的摩爾比為 5.8。在這種情況下，42.8%的醋酸轉換，對乙醇的選擇率為 87.1%，對醋酸乙酯選擇率為 8.4%，而對乙醛選擇率為 3.5%。使用如第 1 圖所示的具有蒸餾塔的分離流程純化乙醇粗產物。

在 20 克/分鐘的進給速度使乙醇粗產物饋入第一蒸餾塔。表 8 列出液體進料的組成。第一蒸餾塔是具 50 個塔盤之 2 英寸直徑歐德蕭式蒸餾塔(Oldershaw)。蒸餾塔是在大氣壓力下於溫度 115°C 操作。除非另有說明，蒸餾塔的操作溫度是液體在再沸器的溫度，而蒸餾塔頂部壓力是其周遭的壓力（約一個大氣壓力）。在第一蒸餾塔塔盤之間的壓差是 7.4 千帕。以 12.4 克/分鐘流速排出第一殘留物，並回到氫化反應器。第一餾出物加以冷凝和在第一蒸餾塔頂部以 1：1 的比例回流，及以 7.6 克/分鐘進料速度將部分的餾出物引入第二蒸餾塔。第二蒸餾塔是配備 25 個塔盤的 2 英寸直徑歐德蕭式設計蒸餾塔。第二蒸餾塔在大氣壓力於溫度 82°C 操作。在第二蒸餾塔塔盤之間的壓差是 2.6 千帕。第二殘留物以 5.8 克/分鐘流速排出，並導向第三蒸餾塔。第二餾出物回流比為 4.5：0.5，並收集其餘餾出物進行分析。

第四蒸餾塔是配備 25 個塔盤的 1 英寸直徑歐德蕭式蒸餾塔，並設計在較高的壓力下操作。第四蒸餾塔在 25 磅/平方英寸(計示)壓力下操作，而第四蒸餾塔塔盤之間的壓差是 2.2 千帕。第四餾出物回流比例為 28：1，並送回氫化反應器。第四蒸餾塔的殘留物以 1.6 克/分鐘流速排出。進料、餾出物和殘留物的組成提供於表 8。

表 8

成分	第一蒸餾塔			第二蒸餾塔		第二蒸餾塔	
	進料	餾出物	殘留物	餾出物	殘留物	餾出物	殘留物
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
水	13.8	24.7	5.6	5.1	30.8	2.1	4.7
乙醛	nd	1.8	nd	8.3	nd	61.5	nd
醋酸	55	0.08	93.8	0.03	0.1	0.02	0.03
乙醇	23.4	57.6	0.06	12.4	67.6	5.4	14.3
醋酸乙酯	6.5	15.1	nd	76	nd	39.8	80.5
縮醛	0.7	0.1	nd	0.006	0.03	0.001	0.017
丙酮	nd	0.01	nd	0.03	nd	0.08	0.01

nd：未檢出

收集幾次第二蒸餾塔運行的殘留物，並以 10 克/分鐘速度饋入第三蒸餾塔的塔盤 25 之上方，該蒸餾塔係包括 60 個塔盤之 2 英寸直徑歐德蕭式蒸餾塔。第三蒸餾塔是在標準壓力及溫度 103°C 下操作。第三蒸餾塔塔盤之間的壓差是 6.2 千帕。第三殘留物排出流速為 2.7 克/分鐘。第三餾出物加以冷凝，並以 3：1 的比例在第三蒸餾塔頂部回流，而回收乙醇組成如表 9 所列。乙醇組成物還含有 10 ppm 的醋酸正丁酯。

表 9：第三蒸餾塔

成分	進料 (重量%)	餾出物 (重量%)	殘留物 (重量%)
醋酸	0.098	0.001	0.4
乙醇	65.7	93.8	0.004
水	35.5	6.84	98
醋酸乙酯	1.37	1.8	--
縮醛	0.02	0.03	--
異丙醇	0.004	0.005	--
正丙醇	0.01	0	--

實施例 2

一種包含乙醇，醋酸，水和醋酸乙酯的乙醇粗產物係在觸媒存在下由包含 96.3 重量%醋酸和 4.3 重量%水的蒸發進料與氫氣反應而得，該觸媒係由 1.6 重量%鉑和 1 重量%錫承載於 1/8 英寸矽酸鈣改性的二氧化矽於平均溫度 290°C，出口壓力 2,049 千帕的擠出體。未反應的氫氣回收到反應器的入口，使得在氣體每小時空間速度(GHSV)為 1997/小時下，總氫氣/醋酸的摩爾比為 10.2。在這種情況下，74.5%醋酸被轉換，而對乙醇選擇率 87.9%，對醋酸乙酯選擇率為 9.5%，和對乙醛選擇率為 1.8%。使用如第 1 圖所示的具有蒸餾塔的分離流程純化乙醇粗產物。

乙醇粗產物以 20 克/分鐘的進給速度饋入第一蒸餾塔。該液體進料組列在表 10。第一蒸餾塔係包含 50 個塔盤之 2 英寸直徑歐德蕭式蒸餾塔。蒸餾塔是在大氣壓力下於溫度 116°C 操作。蒸餾塔塔盤之間的壓差是 8.1 千帕。以 10.7 克/分鐘流速排出第一殘留物，並送回氫化反應器。

第一餾出物加以冷凝和在第一蒸餾塔的頂部以 1：1 的比例回流，及以 9.2 克/分鐘進給速度將部分的餾出物引入第二蒸餾塔。第二蒸餾塔係包含 25 個塔盤之 2 英寸直徑歐德蕭式設計的蒸餾塔。蒸餾塔是在大氣壓力下於溫度 82°C 操作。第二蒸餾塔塔盤之間的壓差是 2.4 千帕。以 7.1 克/分鐘流速排出第二殘留物，並導向第三蒸餾塔。第二餾出物以 4.5：0.5 的比例回流，收集其餘餾出物進行分析。

第四蒸餾塔係包含 25 個塔盤之 1 英寸直徑歐德蕭式蒸餾塔，並設計在較高的壓力下操作。第四蒸餾塔是在 25 磅/平方英寸(計示)壓力下操作，而第四蒸餾塔塔盤之間的壓差為 1.2 千帕。第四餾出物加以回流，並回到氫化反應器。第四蒸餾塔的殘留物以 1.4 克/分鐘流速排出。該進料、餾出物和殘留物的組成列在表 10。

表 10

成分	進料 重量%	第一蒸餾塔		第二蒸餾塔		第四蒸餾塔	
		餾出物 重量%	殘留物 重量%	餾出物 重量%	殘留物 重量%	餾出物 重量%	殘留物 重量%
水	14.6	27.2	3.7	3	36.2	0.5	7.4
乙醛	nd	1.5	nd	10.3	nd	>40.00	nd
醋酸	49.1	0.2	98.2	0.04	0.3	0.05	0.04
乙醇	27.6	54.5	0.04	13.3	64.4	1.9	16.4
醋酸乙酯	7.9	15.2	nd	75.7	1.8	8.3	79.9
縮醛	0.7	0.1	nd	0.01	0.02	0.01	0.03
丙酮	nd	0.01	nd	0.03	nd	0.02	0.03

nd：未檢出

收集幾次第二蒸餾塔運行的殘留物，並以 10 克/分鐘速度饋入第三蒸餾塔的塔盤 25 之上方，該蒸餾塔係包含 60 個塔盤之 2 英寸直徑歐德蕭式蒸餾塔。第三蒸餾塔係在標準壓力下於溫度 103°C 操作。第三蒸餾塔塔盤之間的壓差為 6.5 千帕。以 2.8 克/分鐘的流速排出第三殘留物。第三餾出物加以冷凝，並在第三蒸餾塔頂部以 3：1 的比例回流，而回收如表 11 所示之乙醇組成物。乙醇組成物也含有 86ppm 的異丙醇和 2.3ppm 的醋酸正丙酯。

表 11：第三蒸餾塔

Component	進料(重量%)	餾出物(重量%)	殘留物(重量%)
醋酸	0.16	0.0028	0.77
乙醇	64.4	92.3	0.8
水	35.8	6.3	98.0
醋酸乙酯	0.9	0.45	0.0007

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所屬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，對所屬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】

以下參考各種圖式詳細解說本發明，其中相同之數字係指相同的元件。

第 1 圖顯示按照本發明一實施方式的氫化系統流程圖。

第 2 圖顯示按照本發明一實施方式的反應區流程圖。

【主要元件符號說明】

代號	說明
100	氫化系統
100'	第二氫化系統
101	反應區
102	蒸餾區
103	第一反應器
103'	第二反應器
104	氫氣饋入管路
105	醋酸饋入管路
106	第一閃蒸塔
106'	第二閃蒸塔
107	第一蒸餾塔
108	第二蒸餾塔
109	第三蒸餾塔
110	蒸發器

代號	說明
111	管路/氣化流
112	管路
113	管路
114	壓縮機
115	管路
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
130	熱交換器
131	預熱器
132	管路

代號	說明
133	管路
134	管路
135	蒸氣流

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：100127815

C07C 29/149 (2006.01)

※ 申請日：100.8.4 ※IPC 分類：

C07C 29/80 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07C 29/14 (2006.01)

純化乙醇之製程

C07C 31/08 (2006.01)

PROCESS FOR PURIFYING ETHANOL

二、中文本發明摘要：

在一實施方式中，本發明提供一種生產乙醇製程。這個製程包含在第一反應器氫化醋酸進料流，而形成乙醇粗產物之步驟。乙醇粗產物可包含乙醇、乙醛、和殘留醋酸等。本製程進一步包含從粗乙醇產物回收乙醛的步驟。本製程進一步包含將第一部分回收的乙醛饋入第一反應器，和在第一反應器使第一部分回收的乙醛反應，形成更多的乙醇之步驟。此外，本發明製程可包含將第二部分回收的乙醛饋入第二反應器，和使第二部分回收的乙醛在第二反應器反應，而形成額外產物之步驟。

三、英文本發明摘要：

In one embodiment, the invention is to a process for producing ethanol. The process comprises the step of hydrogenating an acetic acid feed stream in a first reactor to form a crude ethanol product. The crude ethanol product may comprise, among other components, ethanol, acetaldehyde, and residual acetic acid. The process further comprises the step of recovering acetaldehyde from the crude ethanol product. The process further comprises the steps of feeding a first portion of the recovered acetaldehyde to the first reactor and reacting the first portion of the recovered acetaldehyde in the first reactor to form additional ethanol. In addition, the

inventive process may comprise the steps of feeding a second portion of the recovered acetaldehyde to a second reactor and reacting the second portion of the recovered acetaldehyde in the second reactor to form an additional product.

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	氫化系統
100'	第二氫化系統
101	反應區
102	蒸餾區
103	第一反應器
103'	第二反應器
104	氫氣饋入管路
105	醋酸饋入管路
106	第一閃蒸塔
106'	第二閃蒸塔
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/氣化流

七、申請專利範圍：

1. 一種生產乙醇的製程，其包含下列步驟：
 - (a) 在第一反應器中氫化醋酸進料流，以形成乙醇粗產物；
 - (b) 從乙醇粗產物分離乙醛；
 - (c) 在第一反應器饋入第一部分分離之乙醛；
 - (d) 在第一反應器使第一部分分離的乙醛反應，形成額外的乙醇；
 - (e) 將第二部分分離的乙醛饋入第二反應器；及
 - (f) 在第二反應器使第二部分分離的乙醛反應，形成額外產物。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中第一反應器包含第一觸媒，且其中第二反應器包含不同於第一觸媒的第二觸媒。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中額外產物係不同於乙醇粗產物。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中額外產物包含至少一正丁醇、1,3-丁二醇、巴豆醛及其衍生物。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中第二部分分離的乙醛直接送達第二反應器。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中步驟 (b) 包含：

在第一蒸餾塔分離至少部分乙醇粗產物成為包含乙醇，水和醋酸乙酯的第一餾出物，和包含醋酸的第一殘留物；

在第二蒸餾塔分離至少部分第一餾出物成為包含醋酸乙酯的第二餾出物，和包含乙醇及水的第二殘留物；

在第三蒸餾塔選擇性地分離至少部分第二殘留物成為包含乙醇的第三餾出物，和包含水的第三殘留物；以及

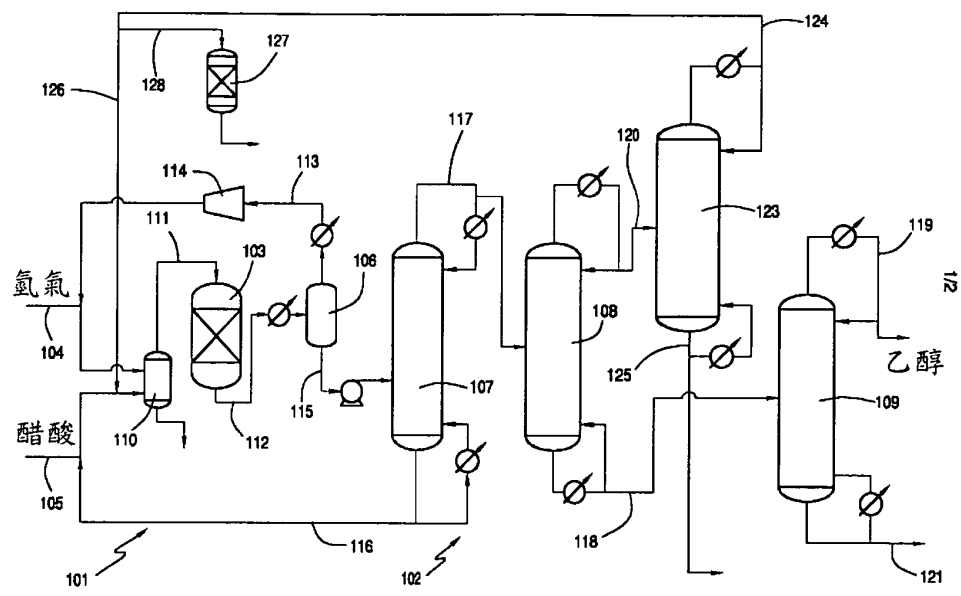
在第四蒸餾塔分離至少部分的第二餾出物成為包含乙醛的第四餾出物，和包含醋酸乙酯的第四殘留物。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之製程，其中第一部分分離的乙醛包含第一部分的第四餾出物，而其中第二部分分離的乙醛包含第二部分的第四餾出物。
8. 如申請專利範圍第 6 項所述之製程，其中第三餾出物實質上不含乙醛。
9. 如申請專利範圍第 6 項所述之製程，其中第三餾出物包含低於 8 重量 ppm 的乙醛。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中回收乙醛流包含從 2 至 80 重量%的乙醛。
11. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中醋酸是從甲醇和一氧化碳形成，而用於氫化步驟的每種甲醇、一氧化碳和氫氣是來自合成氣，該合成氣來自碳源選自包含天然氣、原油、石油、煤炭、生物料和其混合物之群組。
12. 一種生產乙醇的製程，其包含下列步驟：
 - (a) 提供包含乙醇、乙醛和醋酸的乙醇粗產物；
 - (b) 從乙醇粗產物分離乙醛；
 - (c) 饋入第一部分之分離的乙醛到第一反應器；
 - (d) 在第一反應器使第一部分之分離的乙醛反應，形成額外的乙醇；
 - (e) 饋入第二部分之分離的乙醛到第二反應器；以及
 - (f) 在第二反應器使第二部分之分離的乙醛反應，形成一種額外產物。
13. 一種生產乙醇的製程，其包含下列步驟：
 - (a) 提供包含乙醇、乙醛和醋酸的乙醇粗產物；
 - (b) 從乙醇粗產物分離乙醛；
 - (c) 饋入至少一部分之分離的乙醛到第一反應器；以及
 - (d) 在第一反應器使至少一部分之分離的乙醛反應，形成乙醇。

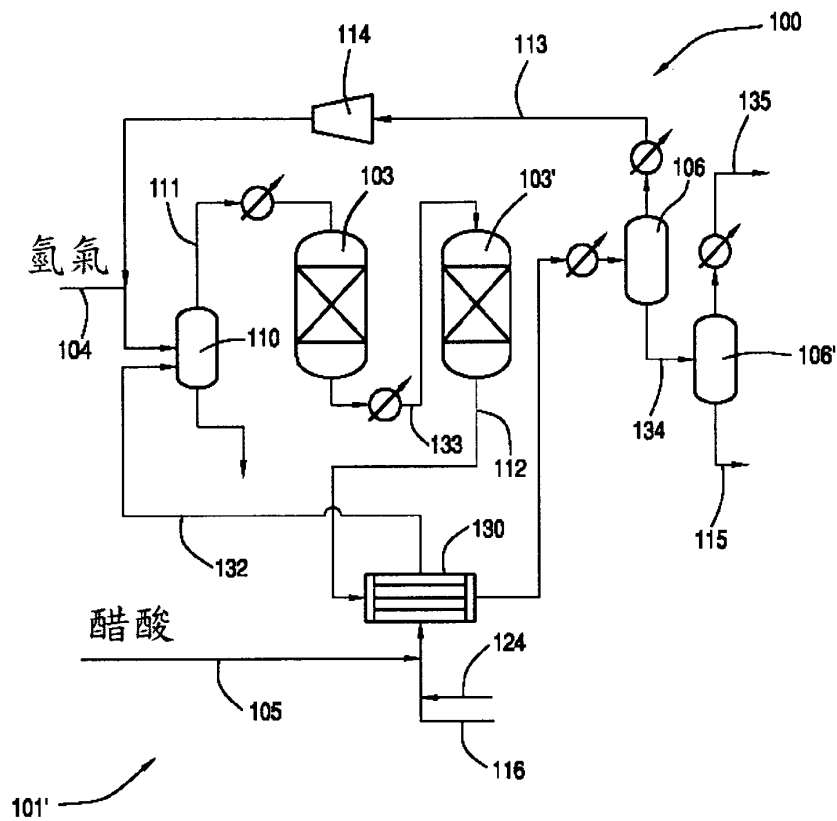
14. 一種生產乙醇的製程，其包含下列步驟：
 - (a) 在第一反應器中氫化醋酸進料流，以形成乙醇粗產物；
 - (b) 從乙醇粗產物分離乙醛；
 - (c) 饋入至少部分分離的乙醛到第二反應器；以及
 - (d) 在第二反應器使至少部分之分離的乙醛反應。
15. 如申請專利範圍第 14 項所述之製程，其中步驟 (d) 包含在第二反應器使至少部分之分離的乙醛反應，形成額外的乙醇。
16. 如申請專利範圍第 14 項所述之製程，其中步驟 (d) 包含在第二反應器使至少部分之分離的乙醛反應，形成額外產物。
17. 如申請專利範圍第 14 項所述之製程，其中使額外部分之分離的乙醛在第一反應器反應，形成乙醇產物。
18. 如申請專利範圍第 14 項所述之製程，其中使額外部分之分離的乙醛在第一反應器反應，形成額外產物。

八、圖式：

第 1 圖



第 2 圖



inventive process may comprise the steps of feeding a second portion of the recovered acetaldehyde to a second reactor and reacting the second portion of the recovered acetaldehyde in the second reactor to form an additional product.

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	氫化系統
100'	第二氫化系統
101	反應區
102	蒸餾區
103	第一反應器
103'	第二反應器
104	氫氣饋入管路
105	醋酸饋入管路
106	第一閃蒸塔
106'	第二閃蒸塔
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/氣化流

代號	說明
112	管路
113	管路
114	壓縮機
115	管路
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
130	熱交換器
131	預熱器
132	管路
133	管路
134	管路
135	蒸氣流

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示本發明特徵的化學式：

無。

六、本發明說明：

相關申請案之參照(優先權主張)

本發明申請案主張優先權基於 2010 年 8 月 6 日提出之美國實用專利申請案號第 12/852,269 號，其優先權基於 2010 年 2 月 2 日提出之美國專利暫時申請案第 61/300,815 號，及 2010 年 5 月 7 日提出之美國專利暫時申請案第 61/332,699 號，其整個內容和揭露在此納入參考。

【本發明所屬之技術領域】

本發明一般涉及到生產和/或純化乙醇的製程，特別是從醋酸氫化生產乙醇和/或純化乙醇的製程。

【先前技術】

工業使用的乙醇傳統生產方式是來自石化原料、例如石油、天然氣和煤炭，或者是從進料中間體，例如合成為氣，或者是澱粉質原料或纖維素原料，例如玉米或甘蔗，而得之。傳統上利用來自石化原料以及纖維素原料來生產乙醇的方法包含乙烯之酸催化水合、甲醇同系化反應、直接醇合成以及”費托合成”(Fischer-Tropsch synthesis)。不穩定性石化原料價格會引起傳統方式生產乙醇的成本波動，當原料價格的上漲時，會使得以替代來源來生產乙醇的需求更為增加。除了石化原料合成方法之外，澱粉原料以及纖維素原料可發酵轉化為乙醇。發酵方法通常用於消費性乙醇生產，雖然由此產生的乙醇也可以是合適的燃料。澱粉或纖維素原料的發酵會和作為食物來源相競爭，因而限制乙醇可用於工業生產的量。

藉由烷酸類和/或其他羰基化合物的還原以生產乙醇已被廣泛研究，而已在文獻中提到各種觸媒及支撐體的組合和操作條件。在還原烷酸(如