



(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 201245121 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：101111003

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 29 日

(51)Int. Cl.：

C07C29/149 (2006.01)

C07C29/80 (2006.01)

C07C31/08 (2006.01)

C07C51/09 (2006.01)

C07C53/08 (2006.01)

C07C67/08 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/26 美國

13/094,661

2011/11/09 世界智慧財產權組織

PCT/US11/59917

(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)；薩拉多 曼埃爾 SALADO, MANUEL
(MX)；史蓋次 馬克 O SCATES, MARK O. (MX)

(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：20 項 圖式數：2 共 41 頁

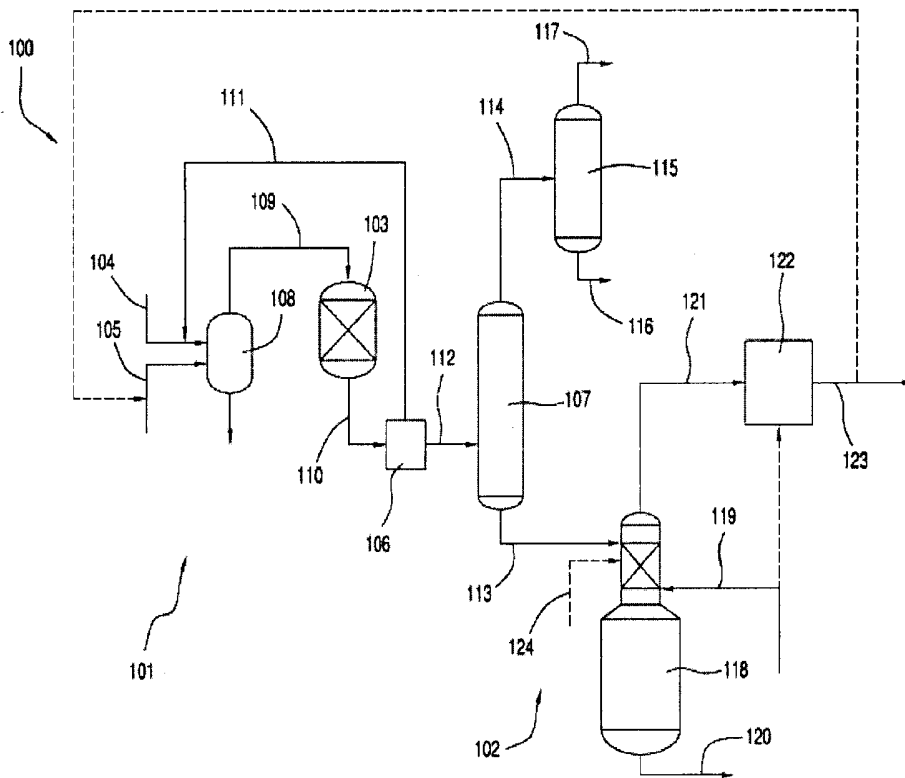
(54)名稱

用於生產醋酸及醇類之整合性製程

INTEGRATED PROCESS FOR PRODUCING ACETIC ACID AND ALCOHOL

(57)摘要

本發明廣泛地涉及用於生產乙醇及醋酸類之製程以及，特別是用於整合乙醇生產製程及醋酸生產製程之製程。



- 100：氫化系統/系統
- 101：反應區
- 102：分離區
- 103：反應器
- 104：氫氣饋入管路/
管路/氫氣進料
- 105：醋酸饋入管路/
醋酸進料/管路
- 106：分離器
- 107：第一蒸餾塔
- 108：蒸發器
- 109：管路
- 110：管路
- 111：蒸氣流
- 112：液體流/乙醇粗
製品流/第二蒸餾塔
- 113：管路/第一殘留
物/第一殘留物流/稀釋
酸流
- 114：管路/第一餾出
物
- 115：輕餾份蒸餾塔/
第三蒸餾塔
- 116：管路/第三殘留
物
- 117：管路/第三餾出
物
- 118：第二蒸餾塔
- 119：甲醇流/甲醇進
料流
- 120：殘留物流/第二
殘留物流/第二殘留物
- 121：第二餾出物流/
第二餾出物
- 122：甲醇羰基化系
統/羰基化系統
- 123：醋酸流
- 124：管路/酸性觸媒
進料



(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 201245121 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：101111003

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 29 日

(51)Int. Cl.：

C07C29/149 (2006.01)

C07C29/80 (2006.01)

C07C31/08 (2006.01)

C07C51/09 (2006.01)

C07C53/08 (2006.01)

C07C67/08 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/26 美國

13/094,661

2011/11/09 世界智慧財產權組織

PCT/US11/59917

(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)；薩拉多 曼埃爾 SALADO, MANUEL
(MX)；史蓋次 馬克 O SCATES, MARK O. (MX)

(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：20 項 圖式數：2 共 41 頁

(54)名稱

用於生產醋酸及醇類之整合性製程

INTEGRATED PROCESS FOR PRODUCING ACETIC ACID AND ALCOHOL

(57)摘要

本發明廣泛地涉及用於生產乙醇及醋酸類之製程以及，特別是用於整合乙醇生產製程及醋酸生產製程之製程。

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 日提出之美國專利申請案第 13/094,661 號，此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生產酸類及醇類之整合性製程以及，特別是用於整合乙醇生產製程及醋酸生產製程之製程。

【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、天然氣或煤炭，由進料中間體，如合成氣，或由澱粉質材料或纖維素材料，如玉米或甘蔗，生產之。來自石化原料以及來自纖維素材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)。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，使得需要替代來源的乙醇生產更有所需求。澱粉材料以及纖維素材料，可經由發酵轉化為乙醇。但是，通常發酵是用於消費性乙醇生產，其係適合用於燃料或人類消費。此外，澱粉或纖維素材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。

經由烷酸類和/或其他羰基的化合物之還原來生產乙醇已被廣泛研究，以及各種組合的觸媒，支撐體(supports)和操作條件已在文獻中被提及。於烷酸類，如醋酸，的還原期間，其他化合物會與乙醇一起形成或在副反應中形成。此等雜質限制了乙醇從此反應混合物之生產與回收。例如，在氫化反應中，酯會連同乙醇和/或水一起產出，而形成共沸物(azeotrope)，這是很難被分開的。

EP02060553 說明一種烴類化合物轉化成乙醇的製程，其涉及烴類化合物轉化成乙酸以及乙酸氫化成乙醇。來自氫化反應器的物流係分

離以獲得乙醇流以及醋酸和醋酸乙酯之液流，其係再循環至氫化反應器。

此外，當轉化不完全時，未反應的酸會殘留在乙醇粗製品中，它必須移除以回收乙醇。其他的製程，例如美國專利案第 5,599,976 號中說明的該等，涉及一種製程，其係於一催化蒸餾單元中處理包含高至 50 重量%醋酸之含水流而使該醋酸與甲醇反應來形成可再循環的醋酸甲酯和水。

仍需要改善由粗製品回收乙醇之製程，該粗製品係通過還原烷酸類，如還原醋酸和/或其他含羰基化合物而得之。

【發明內容】

依據第一實施方式，本發明是針對一種生產乙醇之製程，其包括以下步驟：在第一反應器內氫化醋酸以形成乙醇粗製品，該乙醇粗製品含乙醇、醋酸及水，由該乙醇粗製品分離含醋酸和水的稀釋酸流，使來自該稀釋酸流的醋酸與甲醇於酯化單元中反應以生產含醋酸甲酯的醋酸甲酯流，以及在第二反應器內由醋酸甲酯生產醋酸。

依據第二實施方式，本發明是針對一種生產乙醇之製程，其包括以下步驟：在反應器內氫化醋酸以形成乙醇粗製品，該乙醇粗製品含乙醇、醋酸及水，使至少一部份的該乙醇粗製品在第一蒸餾塔內分離成為含乙醇的第一餾出物及含醋酸和水的第二殘留物，使來自該第二殘留物的醋酸與甲醇於第二蒸餾塔中反應以生產含醋酸甲酯的第二餾出物和含水的第二殘留物，以及將來自該第二餾出物之至少一部份的該醋酸甲酯引導至羰基化反應器用於生產醋酸。

【發明說明】

介紹

本發明涉及在觸媒存在下經由氫化醋酸所產生的乙醇之回收製程。氫化反應產生乙醇粗製品，該乙醇粗製品含有乙醇、水、醋酸乙酯、未反應的醋酸以及其他雜質。為了改善運作效率，本發明的製程

涉及使該乙醇粗製品分離成含水及未反應的醋酸之稀釋酸流以及乙醇產品流。雖然分離醋酸與稀釋酸流是可能的，而藉由使醋酸與甲醇反應而形成醋酸甲酯而回收醋酸可能是更有利的。所產生的醋酸甲酯有利地於稀釋酸流內可能為比醋酸更容易與水分離的，導致全面改善的分離製程。此外，醋酸甲酯可以選擇性地饋入至反應器，例如，羰基化反應器，用於生產醋酸，醋酸又可使用來以作為乙醇合成反應的原料。

當稀釋酸流包含由大約 2 至大約 60 重量%的醋酸時，依據本發明製程由稀釋酸流經由醋酸甲酯中間物來回收醋酸可能會有所需要，然而本發明不限於此等稀釋酸流。於較低的濃度時，於廢水處理系統內將稀釋酸流予以中和並廢棄處理可能會是較佳的。於較高的濃度時，從移除一些或全部的水之後，再選擇性地把醋酸再循環至該反應製程可能是會較佳的。

在一實施方式中，實質上所有的未反應醋酸被回收於該稀釋酸流內。藉由由乙醇粗製品移除實質上所有的未反應醋酸，在一些態樣中，該製程可有利地不需要從乙醇產品流進一步分離醋酸。在此態樣中，乙醇產品流可含有一些醋酸，較佳者為低於 0.2 重量%，低於 0.1 重量%或是低於 0.05 重量%的量，以及較佳者為只有微量的醋酸，例如低於 100 重量 ppm，低於 75 重量 ppm 或是低於 50 重量 ppm 的量。

在一些實施方式中，稀釋酸流為實質上不含乙醇或醋酸乙酯。在此態樣中，舉例而言，稀釋酸流可以總共含有低於 1 重量%的乙醇或醋酸乙酯，例如，低於 0.005 重量%。

依據本發明的實施方式，稀釋酸流中存在的醋酸與甲醇於酯化單元內反應來生產醋酸甲酯。在一些實施方式中，酯化單元包含反應器耦合至一種或多種蒸餾塔。在其他實施方式中，酯化單元包含一種含有反應段和蒸餾段之反應蒸餾塔(本文中也可稱為第二蒸餾塔)，來生產含醋酸甲酯的餾出物流和含水的殘留物流。供使用於本發明之反應蒸餾塔較佳包含離子交換樹脂床、酸性觸媒，或其等之組合。適用於本發明的離子交換樹脂之非限制實例包括大網狀強酸的陽離子交換樹

脂，例如 Rohm and Haas 分佈的 Amberlyst® 系列的該等(如，Amberlyst 15®、Amberlyst 35®，和 Amberlyst 36®)。適用於本發明之額外的離子交換樹脂揭示於美國專利第 4,615,806 號、第 5,139,981 號，和第 7,588,690 號中，其等係以其等之全體藉此納入作為參考。在另一實施方式中，添加酸至第二蒸餾塔來催化酯化反應。在此態樣中，酸可選自由硫酸、磷酸、磺酸、異聚酸(heteropoly acids)，以及其等之組合所組成之群組。在其他實施方式中，酸性觸媒包括沸石以及磺酸和異聚酸處理過的支撐體。

如上所述，來自稀釋酸流的醋酸與甲醇反應以形成醋酸甲酯。甲醇較佳為以逆向流動的方式饋入至反應蒸餾塔以促進醋酸甲酯的生產。

酯化步驟之製程參數可能會有很大不同，舉例而言，其取決於，所採用的觸媒與所形成的酯類。在一實施方式中，反應蒸餾塔在由 100°C 至 150°C，例如由 100°C 至 130°C，或由 100°C 至 120 °C 的基本溫度下操作。就壓力而言，反應蒸餾塔可以在大氣壓力、次大氣壓力(subatmospheric pressures)或超大氣壓力下操作。舉例而言，在一些實施方式中，反應蒸餾塔在 50 千帕(kPa)至 500 kPa，例如由 50 kPa 至 400 kPa，或由 50 kPa 至 200 kPa 的壓力下操作。

往第二蒸餾塔之稀釋酸流的進料速率可以依據饋入至第二蒸餾塔之醋酸對甲醇的莫耳比來調整。舉例而言，在一些實施方式中，饋入至反應蒸餾塔之醋酸對甲醇的莫耳比係由 1:1 至 1:15，例如由 1:1 至 1:5，或由 1:1 至 1:2。較佳者為，可以提供相對於稀釋酸流醋酸係過量的甲醇而使在稀釋酸流中的醋酸實質上因反應而耗盡，使得單獨的分離步驟變成不需要。

依據較佳實施方式，包含醋酸甲酯之至少一部份的餾出物流係饋入至第二反應器用於生產醋酸，醋酸又可使用作為乙醇合成反應的原料。在一些實施方式中，餾出物流在饋至第二反應器之前可冷凝、處理或用其他方式來精製。

在一些實施方式中，第二反應器為一種羰基化單元，其係用以進

行與一氧化碳之經催化的甲醇羰基化反應之羰基化單元。關於甲醇的羰基化之慣用的商業製程包括美國專利第 3,769,329 號、第 5,001,259 號、第 5,026,908 號，與第 5,144,068 號中所說明的該等，其等之全部內容與揭示係在此納入做為參考。另一種慣用的甲醇羰基化製程包括 Cativa™ 的製程，其係討論於 Jones, J. H. (2002), "The Cativa™ Process for the Manufacture of Acetic Acid," Platinum Metals Review, 44 (3): 94-105 中，其之全部內容係在此納入做為參考。

在一些實施方式中，包含醋酸甲酯之至少一部份的餾出物可以饋入至氫解反應器來生產一種或多種醇類。至少一部份之產生的醇類可接而再循環至反應蒸餾塔、乙醇粗製品流、乙醇產品流、第二反應器，或其等之組合。在此態樣中，包含醋酸甲酯之第一部份的餾出物係選擇性地引到第二反應器用於生產醋酸以及第二部份的餾出物還原來形成醇產物流，至少一部份的醇產物流可以循環至反應蒸餾塔、乙醇粗製品流、乙醇產品流、第二反應器，或其等之組合。

典型地第二蒸餾塔的殘留物流含有水，且較佳者為實質上不含醋酸，在一些列舉的實施方式，殘留物流含有至少 90 重量%水，至少 98 重量%水，或至少 99 重量%水。殘留物流含有低於 5 重量%醋酸，低於 1 重量%醋酸，或低於 0.1 重量%醋酸。當殘留物流含有酸時，該酸可被中和，且所形成的液流可送至廢水處理廠予以排出。

在一實施方式中，該製程藉由從乙醇粗製品移除相當大部份的水及實質上全部的醋酸而有利地降低額外的醋酸移除步驟所需要的能量，因第一蒸餾塔之含乙醇的餾出物內會含有較少的醋酸，以及第一蒸餾塔內塔頂蒸餾出較少的水。

醋酸之氫化

本發明的製程與用於生產乙醇之任何氫化的製程可以一起使用。可以使用於氫化醋酸之材料、觸媒、反應條件，以及分離製程係如以下進一步說明的。

用於本發明製程的原料，醋酸和氫氣，可以來自任何合適的來源，

包括天然氣、石油、煤炭、生物料等。舉例而言，通過甲醇羰基化、乙醛氧化、乙烯氧化、氧化發酵、及厭氣發酵等，可生產醋酸。合適用於生產醋酸之甲醇羰基化製程為美國專利第 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；以及第 4,994,608 號中所描述的，其等之全體揭示在此納入作為參考。可隨意視情況地，乙醇之生產可以與此甲醇羰基化製程整合。

由於石油和天然氣變得波動而價格會忽起忽落，因此從備用碳源來生產醋酸和中間體，如甲醇和一氧化碳之方法，已引起越來越大的興趣。特別是，當石油價格相對較高時，由更多便利可得的碳源所衍生的合成氣（“syngas”）來生產醋酸可能會成為有利的。美國專利第 6,232,352 號揭露改裝甲醇廠以生產醋酸的方法，其之整體係在此納入做為參考。通過改裝甲醇廠，可顯著減少或大部分消除新建醋酸廠所需的大型資本成本，以及伴隨產生的一氧化碳。由甲醇合成循環(methanol synthesis loop)移轉出全部或部分合成氣，並提供至回收一氧化碳之分離單元，然後再用於生產醋酸。同樣的方式，用於氫化步驟之氫氣也可以由合成氣提供。

在一些實施方式中，以上所說明的醋酸氫化製程之一些或全部的原料可以部份或全體從合成氣所衍生。舉例而言，醋酸可以從甲醇和一氧化碳所形成，二者均可從合成氣所衍生。合成氣可以藉由部份氧化重組(oxidation reforming)或蒸氣重組(steam reforming)，且一氧化碳可以從合成氣分離之。同樣地，用於氫化醋酸來形成乙醇粗製品之步驟的氫氣可以由合成氣來分離之。合成氣又可以從多種碳源衍生之。碳源，舉例而言，可以選自由天然氣、油、石油、煤炭、生物料，及其等之組合所組成之群組。合成氣或氫氣也可以從生物衍生的甲烷氣所獲得，如經由掩埋場或農業廢棄物所產生的生物衍生的甲烷氣。

在另一實施方式中，使用於氫化步驟中的醋酸可以從生物料的發酵形成。發酵製程較佳者為利用產乙酸(acetogenic)製程或同型產乙酸

(homoacetogenic)微生物以發酵糖成為醋酸，其會產出很少量的，如果有的話，二氧化碳為副產品。與典型具有約 67%的碳效率之傳統酵母加工相較，發酵製程的碳效率較佳者為大於 70%，大於 80%或大於 90%。可視情況隨意地，使用於發酵製程中的微生物為一菌屬(genus)選自由梭菌屬(*Clostridium*)，乳酸桿菌屬，穆爾氏菌屬(*Moorella*)，熱厭氧桿菌屬(*Thermoanaerobacter*)，丙酸桿菌屬(*Propionibacterium*)，*Propionispora*，厭氧螺菌(*Anaerobiospirillum*)，及擬桿菌屬(*Bacteriodes*)所組成之群組，以及特別是菌種(species)。選自由甲醯乙酸梭菌(*Clostridium formicoaceticum*)，酪酸梭菌(*Clostridium butyricum*)，熱醋穆爾氏菌(*Moorella thermoacetica*)，凱伍熱厭氧桿菌(*Thermoanaerobacter kivui*)，戴白氏乳酸桿菌(*Lactobacillus delbrukii*)，產丙酸丙酸桿菌(*Propionibacterium acidipropionici*)，(*Propionispora arboris*)，產琥珀酸厭氧螺菌(*Anaerobiospirillum succinicproduens*)，嗜澱粉擬桿菌(*Bacteriodes amylophilus*)及栖瘤胃擬桿菌(*Bacteriodes ruminicola*)所組成之群組。隨意地於本製程中，從生物料，例如：木酚素(lignans)，而來的未發酵殘留物之全部或部分可以氣化來形成可使用於本發明的氫化步驟中的氫氣。用於形成醋酸之典型的發酵製程揭示於美國專利第 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；及第 7,888,082 號之中，其全文在此納入作為參考。亦參見美國專利申請公開案號 2008/0193989 與 2009/0281354，其全文在此納入作為參考。

生物料(biomass)之實例包括，但不限於農業廢棄物，林產品、草、和其他的纖維素材料、伐木殘留物、軟木材碎片、硬木碎片、樹分枝、樹殘幹、葉子、樹皮、鋸木屑、不合規格紙漿、玉米、玉米蒿桿、小麥稈、稻稈、甘蔗渣、柳枝稈、芒、動物廐肥、城市垃圾、城市污水、商業廢棄物、葡萄渣(*grape pumice*)、杏仁殼、胡桃殼、椰子殼、咖啡渣、草粒、乾草粒、木頭粒、紙板、紙、塑膠以及布。參見，例如：美國專利第 7,884,253 號，其全文在此納入作為參考。另一種生物料來源為黑液，一種濃的、深色的液體，其為用於使木頭轉換成紙漿之 Kraft

製程的副產品，紙漿接而乾燥來製造紙。黑液為木質素殘餘物，半纖維素，和無機化學品的水溶液。

美國再發證專利號 RE35,377，此處也納入做為參考，提供一種由炭素物料，如石油、煤炭、天然氣和生物料轉化成甲醇之生產方法。這個製程包括將固體和/或液體炭素物料氫化氣化以獲取製程氣體的方法，該製程氣體進一步另加入天然氣，進行蒸氣熱解以形成合成氣。該合成氣轉化為甲醇，再使甲醇羰基化而可得醋酸。該方法也同樣可產生氫氣，而氫氣可如上所述用於本發明中。美國專利第 5,821,111 號，其中公開一種廢棄生物料轉化製程，通過氣化形成合成氣，以及美國專利第 6,685,754 號，其中公開一種含氫氣體組成物之生產製程，例如含氫氣與一氧化碳之合成氣，均以其等之整體在此納入做為參考。

輸送到氫化反應之醋酸也可包括其他羧酸類和酸酐類，以及乙醛和丙酮。較佳合適的醋酸進料流包括一種或多種化合物選自由醋酸、醋酸酐、乙醛、醋酸乙酯，及其混合物所組成之群組。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，羧酸類，如丙酸或其酸酐，的存在也許有利於丙醇之生產。水亦可以存在於醋酸進料內。

另外，蒸氣形式的醋酸可從甲醇羰基化單元之閃蒸塔取出，直接以粗製品形式採用，參閱美國專利第 6,657,078 號中所描述的，其全文在此納入作為參考。蒸氣粗製品，舉例而言，可直接饋入本發明之乙醇合成反應區，而不需要冷凝醋酸和輕餾份，或是移除水，可節約整體的處理成本。

醋酸可在反應溫度蒸發(vaporized)，然後蒸發之醋酸可以隨著未稀釋之氫氣或以相對惰性載氣，如氮、氫氣、氬氣、二氧化碳等所稀釋之氫氣來饋入。為在氣相中進行反應，應控制系統中的溫度不低於醋酸的露點(dew point)。在一實施方式中，醋酸可在氫化反應器操作壓力下於醋酸沸點蒸發，然後蒸發之醋酸可進一步加熱到反應器入口溫度。在另一實施方式中，醋酸在蒸發前與其他氣體混合，其次加熱

混合蒸氣直到反應器入口溫度。優選地，在溫度等於或低於 125°C，使氫氣和/或再循環氣通過醋酸可使醋酸轉移到蒸氣態，其次是加熱合併後蒸氣流達反應器入口溫度。

醋酸氫化成乙醇製程的一些實施方式，可包括使用固定床反應器或流化床反應器之多種配置。在許多本發明之實施方式中，可以使用"絕熱"反應器，也就是說，很少有或根本沒有必要在反應區通入內部管道加熱或除熱。在其它實施方式中，徑向流動反應器或反應器組可以使用，或一系列的反應器可以使用，無論其具有或不具有熱交換，淬火，或引進更多的進料。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，反應區可安置在單一容器內或一系列熱交換器介入其中的容器組內。

在首選的實施方式中，觸媒用於固定床反應器中，反應器例如呈管道或管形狀，其中反應物通常以蒸氣的形式，傳遞或通過觸媒。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進行。較佳者為在下列情況下進行氣相反應。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。氫化反應器的操作溫度通常比酯化反應器為高。壓力範圍從 10 千帕(kPa)至 3,000 千帕，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) 可為大於 500/小時，例如：大於 1000/小時，大於 2500/小時，甚至大於 5000/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 1000/小時至 10,000/小時，或從 1000/小時至 6500/小時。

氫化係選擇性地在剛好足以克服在所選蒸氣每小時空間速度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：5000/小時，或 6,500/小時通過反應器床可能會遇到相當大的壓降。

雖然每莫耳醋酸反應消耗兩莫耳氫氣，生產一莫耳的乙醇，但是實際在進料流中氫氣對醋酸之莫耳比可能會有所不同：從約 100：1 至 1：100，例如：從 50：1 至 1：50，從 20：1 至 1：2，或從 12：1 至 1：1。最佳為氫氣對醋酸之莫耳比大於 2：1，例如：大於 4：1 或大於 8：1。

接觸或滯留時間 (residence time) 也有很大的不同，取決於醋酸量，觸媒，反應器，溫度和壓力等此等變數。典型的接觸時間範圍從不到 1 秒，到幾個小時以上，若使用固定床以外的觸媒系統，氣相反應首選接觸時間至少為在從 0.1 秒和 100 秒之間，例如：從 0.3 至 80 秒或 0.4 至 30 秒。

醋酸之氫化來形成乙醇首選於氫化觸媒存在下實施。合適的氫化觸媒包括一種觸媒，其包含第一金屬和任意的一種或更多種的第二金屬，第三金屬或任何數量的其他金屬，隨意承載於觸媒支撐體上。第一金屬和隨意的第二金屬和第三金屬可以選自包含元素週期表 IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, 或 VIII 族過渡金屬，鑼系金屬，鈷系金屬之群組或選自元素週期表 IIIA, IVA, VA, 或 VIA 族之群組的任何金屬。一些典型觸媒組成物中首選的金屬組合包括鉑/錫、鉑/鈦、鉑/鎳、鈦/鈦、鈦/鎳、鈦/鉑、鈦/鉻、鈦/鈦、鈦/錫、銀/鈦、銅/鈦、銅/鋅、鎳/鈦、金/鈦、鈦/鎳及鈦/鐵。典型觸媒進一步記載於美國專利號第 7,608,744 號與美國專利申請公開案號 2010/0029995，其全部內容在此納入作為參考。在另一實施方式中，觸媒包括 Co/Mo/S 類型的觸媒記載於美國專利申請公開案號 2009/0069609，其全部內容在此納入作為參考。

在一實施方式中，觸媒包括第一金屬，選自由銅、鐵、鈦、鎳、鈦、鎳、鈦、鐵、鈦、鈦、鈦、鈦、鈦、鈦、和鎢所組成之群組。較佳為第一金屬選自由鉑、鈦、鈦、鎳和鈦所組成之群組。更優選為第一金屬選自鉑和鈦。在本發明之實施方式中，當第一金屬係鉑，較佳為觸媒中鉑含量不超過 5 重量%，如低於 3 重量%或低於 1 重量%，由於鉑高度的商業需求。

如上所述，在一些實施方式中，該觸媒還包括第二金屬，其通常會作為一種促進劑。如果存在的話，第二金屬較佳者為選自由銅、鉬、錫、鉻、鐵、鈷、鈦、鎢、鈮、鉑、釷、錳、鈦、鋅、金及鎳所組成之群組。更佳者為，第二金屬選自由銅、錫、鈷、鋅及鎳所組成之群組。更佳者為，第二金屬選自錫及鋅。

在某些實施方式中，當觸媒包括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 重量%至 10 重量%，例如從 0.1 重量%至 5 重量%，或從 0.1 重量%至 3 重量%。第二金屬較佳的用量從 0.1 重量%至 20 重量%，例如從 0.1 重量%至 10 重量%，或者從 0.1 重量%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能是互為合金，或是可包括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。在一些典型實施方式中，第一金屬對第二金屬的莫耳比較佳為從 10:1 至 1:10，例如：從 4:1 至 1:4，從 2:1 至 1:2，從 1.5:1 至 1:1.5，或從 1.1:1 至 1:1.1。

觸媒亦可包括第三金屬，第三金屬可以選自上面列出的任何第一金屬或第二金屬，只要第三金屬不同於第一金屬和第二金屬二者即可。在較佳態樣中，第三金屬是選自由鈷、鈮、鈦、銅、鋅、鉑、錫及鋅所組成之群組。尤佳為第三金屬選自鈷、鈮及鈦。如果存在時，第三金屬總重量較佳從 0.05 重量%至 4 重量%，例如：從 0.1 重量%至 3 重量%，或從 0.1 重量%至 2 重量%。

除了一種或更多種的金屬外，在本發明之一些實施方式中，觸媒進一步包括支撐體或改質支撐體。本文中所使用的術語“改質支撐體”一詞係指支撐體包括一個支撐體材料和支撐體改性劑，而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優選實施例方式中，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的支撐體，層積在整個的支撐體，包覆在支撐體的外層（即，蛋殼狀外殼），或塗佈在支撐體的表面上。

對此領域之熟悉普通技藝者即知選擇支撐體材料，使得該觸媒體系在用來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 (robust)。

適當的支撐體材料可包括，例如：穩定的金屬氧化物為基礎的支撐體或陶瓷系支撐體。較佳的支撐體包括含矽支撐體，如二氧化矽、氧化矽 / 氧化鋁、IIA 族矽酸鹽，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、高表面積石墨化炭、活性炭及其之混合物。

如上所述，觸媒的支撐體可用支撐體改性劑予以改質。在一些實施方式中，支撐體改性劑可以為酸性改性劑，其增加觸媒的酸性。合適的酸性支撐體改性劑可以選自由元素週期表 IVB 族金屬氧化物，週期表 VB 族金屬氧化物，週期表 VIB 族金屬氧化物，週期表 VIIB 族金屬氧化物，週期表 VIIIB 族金屬氧化物，氧化鋁，及其之混合物所組成之群組。酸性支撐體改性劑包括選自由 TiO_2 ， ZrO_2 ， Nb_2O_5 ， Ta_2O_5 ， Al_2O_3 ， B_2O_3 ， P_2O_5 ，以及 Sb_2O_3 所組成之群組。較佳的酸性支撐體改性劑包括這些選自由 TiO_2 ， ZrO_2 ， Nb_2O_5 ， Ta_2O_5 ，以及 Al_2O_3 所組成之群組。酸性改性劑也可以包括 WO_3 ， MoO_3 ， Fe_2O_3 ， Cr_2O_3 ， V_2O_5 ， MnO_2 ， CuO ， Co_2O_3 ，以及 Bi_2O_3 。

在另一實施方式中，支撐體改性劑可以為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) 元素週期表 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，及其混合物所組成之群組。除氧化物和偏矽酸鹽外，亦

可使用包括硝酸鹽、亞硝酸鹽、醋酸鹽和乳酸鹽之其他類型的改性劑。支撐體改性劑較佳選自由鈉、鉀、鎂、鈣、銦、釷及鋅之任一者的氧化物和偏矽酸鹽，以及任何上述的混合物所組成之群組。更佳者為鹼性支撐體改性劑是矽酸鈣，且甚至更佳者為偏矽酸鈣 (CaSiO_3)。如果鹼性支撐體改性劑係包括偏矽酸鈣，較佳者為至少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來自 Saint-Gobain NorPro 之 SS61138 高表面 (HSA) 的二氧化矽觸媒載體。此 Saint-Gobain NorPro SS61138 二氧化矽展現下列性質：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；及堆積密度 (packing density) 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來自 Sud Chemie 之 KA - 160 二氧化矽，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。

本發明觸媒組成物較佳者為改質支撐體浸漬金屬 (metal impregnation) 而得，但其他製程，如化學氣相沉積 (chemical vapor deposition) 也可使用。這樣的浸漬技術描述在美國專利號 7,608,744 和 7,863,489 以及美國專利申請公開案號 2010/0197485，其全部內容在此納入作為參考。

特別是，醋酸氫化可達到良好的醋酸轉化率和良好的乙醇選擇率和產率。為本發明的目的，“轉化率”一詞是指在進料中醋酸轉化為醋酸以外的化合物之比率。轉化率係以佔進料中醋酸莫耳數之百分率表示。轉化率可為至少 10%，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，如至少有 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。在許多情況下這當然容易理解，通過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。

選擇率係以轉化的醋酸之莫耳百分率表示。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，而選擇率和轉化率分別為獨立的。舉例而言，如果轉化的醋酸之 60 莫耳%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%，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”，具體指化合物乙醇，乙醛和醋酸乙酯。較佳為乙醇的選擇率在 80%以上，例如：至少有 85%或至少有 88%。氫化製程之較佳實施方式亦為對不被期待的產品，如甲烷，乙烷和二氧化碳有較低之選擇率。這些不被期待的產品之選擇率較佳為低於 4%，如低於 2%或低於 1%。更佳者為沒有檢測到這些不被期待的產品。烷烴的形成率可能是低的，且理想上通過觸媒之低於 2%，低於 1%，或低於 0.5%的醋酸轉化為烷烴類，而烷烴類除了作為燃料外沒有多大價值。

本文中所使用的術語“產率”是指氫化過程中每公斤觸媒每小時所形成特定的產物，如乙醇，的克數。產率每公斤觸媒每小時產出至少有 100 克乙醇，例如：每公斤觸媒每小時至少有 400 克乙醇，每公斤觸媒每小時至少有 600 克乙醇，為較佳的。以範圍而言，產率較佳為是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 400 至 2,500 克的乙醇或是每公斤觸媒每小時 600 至 2,000 克的乙醇。

於本發明的條件下操作可導致以每小時至少 0.1 噸規模等級的乙醇生產，例如：每小時至少 1 噸的乙醇，每小時至少 5 噸的乙醇，或每小時至少 10 噸的乙醇。更大規模的乙醇工業生產，則取決於規模等級，一般應為每小時至少 1 噸的乙醇，例如：每小時至少 15 噸的乙醇或每小時至少 30 噸的乙醇。就範圍而言，大規模的乙醇工業生產，本發明的製程可以生產每小時從 0.1 至 160 噸的乙醇，例如：每小時從 15 至 160 噸的乙醇或每小時從 30 至 80 噸的乙醇。從發酵來生產乙醇，由於經濟規模的考量，通常典型地不允許以單一設施來生產乙醇，但可以藉由使用本發明的實施方式而達到單一設施的乙醇生產。

在本發明不同的實施例方式中，由氫化製程所得的乙醇粗製品，在任何後續加工，例如純化和分離之前，通常包括未反應的醋酸，乙醇和水。本文中所使用的術語“乙醇粗製品”是指任何包括 5 重量%至 70 重量%的乙醇和 5 重量%至 40 重量%的水的組成物。乙醇粗製品典型的組成範圍例載於表 1。表 1 中識別出之“其他”可以包括，例如：酯類、醚類、醛類、酮類、烷烴類，及二氧化碳。

表1：乙醇粗製品之組成				
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	0.1 至 90	10 至 70	15 至 60	20 至 50
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，乙醇粗製品之醋酸含量為低於 20 重量%，例如：低於 15 重量%，低於 10 重量%或低於 5 重量%。就範圍而言，表 1 中之醋酸濃度範圍可由 0.1 重量%至 20 重量%，例如：0.2 重量%至 15 重量%，由 0.5 重量%至 10 重量%或由 1 重量%至 5 重量%。在具有較低量的醋酸的實施方式中，醋酸的轉化率較佳為大於 75%，例如：大於 85%或大於 90%。此外，對乙醇的選擇率較佳也可以為高的，以及較佳者為大於 75%，例如：大於 85%或大於 90%。

【實施方式】

乙醇的回收

根據本發明的實施方式之典型的具有酯化單元之乙醇回收系統係顯示於第 1-2 圖中。根據第 1 圖，氫化系統 100 提供適合的氫化反應器，以及用於從乙醇粗製品流分離醋酸之製程。系統 100 包括反應區 101 和分離區 102。反應區 101 包括反應器 103，氫氣饋入管路 104 和

醋酸饋入管路 105。分離區 102 包括第一蒸餾塔 107 和第二蒸餾塔 118。

氫氣和醋酸分別通過管路 104 和管路 105 供給到蒸發器 108，在管路 109 中建立蒸氣進料流並引到反應器 103。在一實施方式中，管路 104 和 105 可以結合且共同送入蒸發器 108。在管路 109 內蒸汽進料流的溫度較佳為從 100°C 至 350°C，例如：從 120°C 至 310°C，或 150°C 至 300°C。任何未蒸發的進料將從蒸發器 108 上移出，以及可向該處再循環或丟棄。此外，雖然顯示管路 109 係引入反應器 103 的頂部，但管路 109 可引入反應器 103 的側邊、上部或底部。反應區 101 和分離區 102 之進一步修改和附加元件如下所述。

反應器 103 包含觸媒，其用於羧酸，較佳為醋酸，的氫化來製造乙醇。在一實施方式中，一張或多張保護床（未顯示）可以使用於反應器的上游，選擇性地蒸發器 108 的上游，來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不良雜質。這樣的保護床可用在蒸氣或液體流。合適的保護床材料可以包括，例如：碳、二氧化矽、氧化鋁、陶瓷或樹脂。在一態樣中，保護床介質系予以官能化 (functionalized)，例如經銀官能化的，用來捕獲特定的物種，如硫或鹵素。在氫化製程中，較佳為不斷地從反應器 103 經由管路 110 取出乙醇粗製品流。

管路 110 中之乙醇粗製品流可冷凝並送到分離器 106，於是又形成蒸氣流 111 和液體流 112。分離器 106 可包括閃蒸塔或氣液分離罐 (knockout pot)。分離器 106 可以於從 20°C 至 250°C，例如：從 30°C 至 225°C 或 60°C 至 200°C 的溫度運作。分離器 106 的壓力可以從 50 千帕至 2000 千帕，例如：從 75 千帕至 1500 千帕或從 100 千帕至 1000 千帕。在另一實施方式中，分離器 106 的溫度及/或壓力可以相似於反應器 103 的溫度及/或壓力。隨意地，管路 110 中之乙醇粗製品可在進入分離器 106 之前通經一種或更多種的膜來分離氫氣及/或其他非可冷凝性氣體。

由分離器 106 逸出的蒸氣流 111 可包括氫氣及烴化合物，以及可加以清除及/或送回到反應區 101。如所顯示的，蒸氣流 111 組合以氫

氣進料 104 且一起送入蒸發器 108。在一些實施方式中，返回的蒸氣流 111 可以在組合以氫氣進料 104 之前予以壓縮。

從分離器 106 移出液體流 112 且泵送到第一蒸餾塔 107 的側邊，第一蒸餾塔也被稱為“酸分離蒸餾塔”。在一實施方式中，除了組成物已經移除了氫氣、二氧化碳、甲烷及/或乙烷之外，較佳者為這些都已被分離器 106 所移除，液體流 112 之成分與從反應器得到的乙醇粗製品為實質上相似的。於是，液體流 112 也可稱為乙醇粗製品。液體流 112 之典型組成列於表 2 中。應該理解到該液體流 112 可能包含表 2 未列出的其他組分。

表2：蒸餾塔進料組成 (液體流112)			
	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 40	5 至 30	10 至 30
醋酸乙酯	< 30	0.001 至 20	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

在整份說明書之表中低於 (<) 顯示的量較佳為不存在，以及如果存在的話，僅可能存在微量，或大於 0.0001 重量%。

表 2 中“其他酯類”可以包括但不限於丙酸乙酯、醋酸甲酯、醋酸異丙酯、醋酸正丙酯、醋酸丁酯或其混合物。表 2 中“其他醚類”可以包括但不限於乙醚、甲基乙基醚、異丁基乙基醚或其混合物。表 2 中“其他醇類”可能包括但不限於甲醇、異丙醇、正丙醇、正丁醇

或其混合物。在一實施方式中，液體流 112 可包括丙醇，如異丙醇及/或正丙醇，其含量從 0.001 至 0.1 重量%，從 0.001 至 0.05 重量%或 0.001 至 0.03 重量%。應該了解的是，除非特別註明，否則在此不會進一步陳述，這些其他成分可以繼續存在於這裡所述任何餾出物或殘留物流內。

液體流 112 引入第一蒸餾塔 107 的中間部分。在第一蒸餾塔 107 中，水和未反應的醋酸，和其他重餾份一起，如果存在的話，將由液體流 112 移除，且較佳者為於管路 113 內不斷地取出以當作第一殘留物。第一蒸餾塔 107 也形成第一餾出物，由管路 114 取回之，以及可以冷凝和回流之，舉例而言，以從 10:1 至 1:10，例如：從 3:1 至 1:3 或從 1:2 至 2:1 之回流比來回流之。

在約 170 千帕運作蒸餾塔 107 時，由管路 113 排出之殘留物的溫度較佳者為從 90°C 至 130°C，例如：從 95°C 至 120°C 或從 100°C 至 115°C。第一蒸餾塔 107 的底部可以維持在相對低的溫度下來取回含有水和醋酸二者的第一殘留物流 113，可藉此來提供能量效率的優點。由管路 114 排出之第一餾出物 114 的溫度較佳者為從 60°C 至 90°C，例如：從 65°C 至 85°C 或 70°C 至 80°C。在一些實施方式中，第一蒸餾塔 107 壓力範圍可以從 0.1 千帕至 510 千帕，例如：從 1 千帕至 475 千帕或從 1 千帕至 375 千帕。第一蒸餾塔 107 之第一餾出物 114 和第一殘留物 113 物流組成物之典型成分係提供於下面表 3 中。應該理解的是，第一餾出物和第一殘留物還可能包含表 3 未列出的其他成分。為方便起見，第一蒸餾塔的餾出物和殘留物也可稱為“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%)
第一餾出物			
乙醇	20 至 90	30 至 85	50 至 85
水	4 至 25	5 至 20	6 至 17
醋酸	< 1	0.001 至 1	0.01 至 0.5
醋酸乙酯	< 60	5 至 40	8 至 45
乙醛	< 10	0.001 至 5	0.01 至 4
縮醛	< 4.0	< 3.0	< 2.0
丙酮	< 0.05	0.001 至 0.03	0.01 至 0.025
第一殘留物			
醋酸	< 90	1 至 50	2.5 至 40
水	10 至 100	45 至 98	60 至 97
乙醇	< 1	< 0.9	< 0.5

於一實施方式中，於大於 95%之高的轉化率，殘留物內之醋酸濃度可能低於 20 重量%，例如：從 0.5 至 15 重量%或從 1 至 5 重量%。

一些物種，如縮醛類，可能在蒸餾塔 107 中分解以至於餾出物或殘留物內於留下非常低量之縮醛類，或甚至檢測不到的量之縮醛類。此外，在乙醇粗製品離開反應器 103 之後，乙醇粗製品內可能出現醋酸與乙醇之間以及醋酸乙酯與水之間的平衡反應。取決於乙醇粗製品內之醋酸的濃度，此平衡可以推動朝向形成醋酸乙酯。此平衡可以使用乙醇粗製品的滯留時間及/或溫度來調節。

在本發明的一些實施方式中管路 114 的第一餾出物還可以包含醋酸乙酯與乙醛。如第 1 圖所示，輕餾份蒸餾塔 115(本文中也稱為第三蒸餾塔)，可以將管路 114 的第一餾出物分離成管路 117 的第三餾出物與管路 116 的第三殘留物。在此實施方式中，管路 117 的第三餾出物較佳包含醋酸乙酯與乙醛，以及管路 116 的第三殘留物較佳者為包含乙醇和水。

於第 1 圖中，管路 114 的第一餾出物引到第三蒸餾塔 115，較佳

者為引到蒸餾塔的頂部分，如頂部二分之一或頂部三分之一處。第三蒸餾塔 115 可為塔盤蒸餾塔或填充蒸餾塔。在一實施方式中，第三蒸餾塔 115 是一塔盤蒸餾塔，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。舉一個例子，當蒸餾塔採用一沒有利用水萃取之 30 塔盤蒸餾塔，則管路 114 較佳者為引入至塔盤 2。

選擇性地，第三蒸餾塔可能是一種萃取蒸餾塔。合適的萃取劑可以包括二甲亞砷、甘油、二伸乙甘醇、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-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、二伸乙三胺、己二胺與 1,3-二胺基戊烷、一種烷基化噻吩、十二烷、十三烷、十四烷、氯化石蠟，或其等之組合。在另一態樣中，萃取劑可以是包括水的含水流。如果萃取劑包括水，則水可從外部來源或由一座或多座其他蒸餾塔從內部回收/循環管路得之。一般而言，萃取劑可以送入第一餾出物的入口點上方於管路 114 內。當使用萃取劑時，可以使用合適的回收系統，例如另外的蒸餾塔，來移除萃取劑以及循環萃取劑。

雖然第三蒸餾塔 115 的溫度和壓力可能會有所變化，當在大約 20 千帕至 70 千帕下，管路 116 排出的第三殘留物之溫度較佳者為 40°C 至 100°C，例如：從 60°C 至 85°C 或從 75°C 至 100°C。管路 117 排出的第三餾出物之溫度較佳為 30°C 至 55°C，例如：從 35°C 至 60°C 或從 45°C 至 55°C。第三蒸餾塔 115 可在降低的壓力下操作，接近真空條件或於真空條件，以進一步有利於醋酸乙酯與乙醇之分離。在其它實施方式中，第三蒸餾塔 115 之壓力範圍可從 20 千帕至 510 千帕，例如：從 70 千帕至 475 千帕或從 100 千帕至 375 千帕。第三蒸餾塔 115 之餾出物和殘留物組成物之典型組份列於下面表 4 中。應該理解的是，餾出物和殘留物還可能包含表 4 未列出的其他成分。

表 4：第三蒸餾塔 115

	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
第三餾出物			
醋酸乙酯	5 至 90	10 至 80	15 至 75
乙醛	5 至 60	10 至 50	15 至 45
乙醇	5 至 60	10 至 50	15 至 45
水	< 20	0.01 至 10	0.1 至 5
第三殘留物			
乙醇	40 至 98	50 至 95	60 至 90
水	< 60	0.5 至 50	0.1 至 30
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

在第三殘留物中乙醇對第三餾出物中乙醇的重量比較佳為至少有 2:1，例如：至少有 5:1，至少有 8:1，至少有 10:1 或至少有 15:1。在第三殘留物中醋酸乙酯對第三餾出物中醋酸乙酯之重量比較佳為低於 0.4:1，如：低於 0.2:1 或低於 0.1:1。應該理解的是當使用萃取劑時，第三殘留物組成物也會包括萃取劑。

如第 1-2 圖中所示之蒸餾塔可包含任何具有能夠執行所欲的分離及/或純化作用之蒸餾塔。較佳者為各個蒸餾塔包括塔盤蒸餾塔，其具有 1 至 150 個塔盤，例如：由 10 至 100 個塔盤，由 20 至 95 個塔盤或由 30 至 75 個塔盤。塔盤可為篩盤、固定閥塔盤、移動閥塔盤，或具有本技藝已知的任何其他合適的設計。在其它實施方式中，可以使用填充蒸餾塔。就填充蒸餾塔而言，規整填料或零散填料均可使用。這些塔盤或填料可安排在一連續的蒸餾塔，或者其等可能安排在兩座或更多座的蒸餾塔，使得蒸氣從第一段進入第二段，而液體從第二段進入第一座等等。

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，並簡化於圖式中。熱可以提供給每個蒸餾塔底部或使底部流循環通過熱交換器或再沸器。也可使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所生成的熱量，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。雖然如圖式中所示只具一反應器和一閃蒸塔，但是在一些本發明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用來進行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，並用於本發明的製程中。

用於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可以使用次大氣壓力或超大氣壓力，但在這些區域中一般會用的壓力從 10 千帕至 3000 千帕。不同區域內的溫度一般介於移除之餾出物組成物和移除之殘留物組成物的沸點之間。對此領域之熟悉技藝者即知在運作蒸餾塔內某一點的溫度是依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以及，如果加以描述，可能籠統以進料重量比率表示。

如以上討論的，依據本發明，第一殘留物流 113(也可稱為稀釋酸流)內之未反應的醋酸係引到第二蒸餾塔 118 用於酯化。在一些實施方式中，稀釋酸流 113 可以包括乙醇粗製品流 112 之至少 85%的醋酸，例如，至少 90%且更佳為至少約 99%的醋酸。以範圍而言，稀釋酸流選擇性地包括乙醇粗製品流之 85%至 99.5%或由 90%至 99.99%之未反應的醋酸。在一些實施方式中，稀釋酸流包括由 2 至 60 重量%的醋酸及 40 至 98 重量%的水。在一個實施方式中，實質全部之未反應的醋酸係於稀釋酸流 113 之外反應。在一個實施方式中，實質上全部之未反應的醋酸回收於第三殘留物流 113 中。藉由從乙醇粗製品流 112 移除實質上全部之未反應的醋酸，在一些態樣中，該製程有利地不需要從乙醇進一步分離醋酸。

在一些實施方式中，稀釋酸流 113 實質上不含乙醇或醋酸乙酯。未反應的醋酸在此態樣中，舉例而言，稀釋酸流 113 含有低於 1 重量%的乙醇或醋酸乙酯，例如，低於 0.005 重量%。

依據本發明的實施方式，存在於稀釋酸流 113 中之醋酸與甲醇流

119 於酯化單元內反應以生產醋酸甲酯。在一些實施方式中，酯化單元包含反應器耦合至一種或多種蒸餾塔。在其他實施方式中，酯化單元包含反應蒸餾塔(本文中也可稱為第二蒸餾塔)，其含有反應段和蒸餾段，來生產含醋酸甲酯的餾出物流和含水的殘留物流。供使用於本發明之反應蒸餾塔較佳包含離子交換樹脂床、酸性觸媒，或其等之組合。

參照第 1 圖，酯化單元顯示為一反應蒸餾塔，本文中稱為第二蒸餾塔 118。稀釋酸流 113 與甲醇流 119 共同饋入至第二蒸餾塔 118，以生產含醋酸甲酯的第二餾出物流 121 和含水的第二殘留物流 120。在未顯示的另一實施方式中，甲醇流 119 可以在引導至第二蒸餾塔 118 之前直接添加至第一殘留物流 113。第 1 圖顯示甲醇進料流 119 係在稀釋酸流 113 饋入至蒸餾塔的位置下方之處饋入至第二蒸餾塔 118。在其他實施方式中，甲醇進料流可以在相同的水平面饋入至第二蒸餾塔 118，或在稀釋酸流 113 饋入至蒸餾塔的位置上方之處饋入至第二蒸餾塔 118。

當第二蒸餾塔 118 為反應蒸餾塔時，如第 1 圖所示，第二蒸餾塔 118 包含離子交換樹脂床、酸性觸媒，或其等之組合。適用於本發明的離子交換樹脂之非限制實例包括大網狀強酸的陽離子交換樹脂，例如 Rohm and Haas 批發銷售的 Amberlyst® 系列的該等(如，Amberlyst 15®、Amberlyst 35®，和 Amberlyst 36®)。適用於本發明之額外的離子交換樹脂揭示於美國專利第 4,615,806 號、第 5,139,981 號和第 7,588,690 號中，其等係以其等之全體藉此納入作為參考。在另一實施方式中，添加酸至第二蒸餾塔來催化酯化反應。在此態樣中，酸可選自由硫酸、磷酸、磺酸、異聚酸、其他的磺酸和其等之組合所組成之群組。在其他實施方式中，酸性觸媒包括沸石以及磺酸和異聚酸處理過的支撐體。

當使用酸性觸媒，例如使用硫酸時，酸性觸媒係經由管路 124 而饋至蒸餾塔 118。第 1 圖和第 2 圖顯示酸性觸媒進料 124 在第一殘留物流 113 以下的水平面之處進入第二蒸餾塔 118。然而，在一些實施

方式中，酸性觸媒進料 124 可以在第一殘留物流 113 進入第二蒸餾塔 118 以上的水平面處，或在相同的水平面處進入第二蒸餾塔 118。

在一些實施方式中，當第二蒸餾塔 118 內存在離子交換樹脂時，稀釋酸流 113 可以在饋至第二蒸餾塔 118 之前饋入至保護床(未顯示)。在一實施方式中，保護床包含離子交換樹脂，例如以上揭示的該等。雖然不被特定理論所約束，但保護床移除稀釋酸流 113 內存在的一種或多種腐蝕性金屬，藉此使第二蒸餾塔 118 中存在的離子交換樹脂內之離子交換樹脂觸媒部位之去活化作用減到最小。

第二蒸餾塔 118 的操作參數可變化以達成第二餾出物 121 及/或殘留物流 120 內所欲的組成。舉例而言，在一些實施方式中，可以變化溫度、壓力、進料速率，和滯留時間來增加醋酸成為酯類之轉化率、減少雜質的形成、達成更有效的分離、減少能量消耗，或其等之組合。

在一實施方式中，第二蒸餾塔 118 在由 100°C 至 150°C，例如由 100°C 至 130°C，或由 100°C 至 120°C 的基本溫度下操作。就壓力而言，反應蒸餾塔可以在大氣壓力、次大氣壓力或超大氣壓力下操作。舉例而言，在一些實施方式中，反應蒸餾塔在 50 kPa 至 500 kPa，例如由 50 kPa 至 400 kPa，或由 50 kPa 至 200 kPa 的壓力下操作。

在一些實施方式中，往第二蒸餾塔 118 之醋酸和醇類的進料速率可以調整以控制饋入至第二蒸餾塔 118 之醋酸對醇類的莫耳比。舉例而言，在一些實施方式中，饋入至反應蒸餾塔之醋酸對甲醇的莫耳比係由 1:1 至 1:15，例如由 1:1 至 1:5，或由 1:1 至 1:2。

第二蒸餾塔的滯留時間可影響醋酸的轉化率。舉例而言，在一些實施方式中，第二蒸餾塔之滯留時間為 1 至 5 小時，例如，由 1 至 3 小時，或是低於 1 小時。

本發明製程較佳提供醋酸成為酯類之高的轉化率。在一些實施方式中，舉例而言，第二殘留物 113 內之至少 80%、至少 90%或至少 98% 的醋酸轉化成為酯類。

離開第二蒸餾塔 118 之第二餾出物 121 較佳包含至少 15 重量%的醋酸甲酯，較佳為至少 35 重量%之醋酸甲酯，或更佳為至少 65 重量

%之醋酸甲酯。就範圍而言，來自第二蒸餾塔 118 之第二餾出物 121 可以包含由 15 至 99 重量%的量之醋酸甲酯，例如由 35 至 90 重量%或由 50 至 90 重量%。

當過量的甲醇與來自稀釋酸流之醋酸反應時，第二餾出物 121 中也可能存在一些甲醇。因而，第二餾出物 121 可包含由 0.1 至 80 重量%的量的甲醇，例如由至 1 至 60 重量%，或由至 10 至 30 重量%。

第二蒸餾塔 118 之第二餾出物 121 和第二殘留物流 120 之典型成分係提供於下面表 5 中。應該理解的是餾出物和殘留物還可能包含表 5 未列出的其他成分。

表 5：第二蒸餾塔 118			
	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
第二餾出物			
醋酸甲酯	> 15	> 35	> 65
水	< 10	< 10	< 10
醋酸	< 1	< 0.5	< 0.5
甲醇	< 80	< 60	< 30
醚	< 1000 重量 ppm	< 750 重量 ppm	< 500 重量 ppm
第二殘留物			
醋酸	< 5	< 3	< 1
水	> 90	> 95	> 99
甲醇	< 1	< 0.5	< 0.1

一些雜質，例如甲醚(dimethyl ether)，可能在第二蒸餾塔 118 內於反應過程中形成。此等雜質可能於第二餾出物流 121 內留下非常低量或甚至檢測不到的量。在一些實施方式中，第二餾出物 121 含有低於 1000 重量 ppm 的甲醚，例如低於 750 重量 ppm，或是低於 500 重量 ppm。

如上所說明，第二餾出物流 121 係饋入至第二反應器用於生產醋酸，醋酸又可使用作為乙醇合成反應的原料。在一些實施方式中，第

二餾出物流 121 在饋至第二反應器之前可以選擇性地冷凝、處理或是精製。於第 1 圖中，第二餾出物 121 被顯示為饋入至第二反應器，其為甲醇羰基化系統 122，以生產醋酸流 123。至少一部份的醋酸流 123 可以饋入至醋酸進料 105。然而在不會被特定理論所約束的話，將來自第二餾出物 121 的醋酸甲酯饋入至甲醇羰基化反應器可有利地增加反應器內醋酸的生產、控制反應介質的水含量，或其等之組合。

本發明可應用到任何甲醇羰基化製程。可以與本發明的實施方式一起使用之示範性的羰基化系統包括美國專利案第 7,223,886 號；第 7,005,541 號；第 6,657,078 號；第 6,339,171 號；第 5,731,252 號；第 5,144,068 號；第 5,026,908 號；第 5,001,259 號；與第 4,994,608 號，以及美國專利申請公開案號 2008/0287706；2008/0293966；2009/0107833；與 2009/0270651 中說明的該等，其等之全部內容及揭露在此納入參考。

羰基化系統 122 較佳包含分離區，其包括反應器、閃蒸塔以及選擇性地反應器回收單元。在一實施方式中，一氧化碳與甲醇於合適的反應器，例如，連續攪拌槽反應器("CSTR")或氣泡塔式反應器，中反應。羰基化製程較佳者為低水含量、經催化的甲醇羰基化作用，例如經銨催化的甲醇羰基化作用以成為醋酸，如同美國專利案第 5,001,259 號中例示的，其在此納入作為參考。

羰基化反應可以於均質的催化反應系統內反應，該均質的催化反應系統包含反應溶劑、甲醇及/或其之反應性衍生物、第 VIII 族觸媒、至少有限濃度的水以及可視情況選擇性地一碘鹽。

適合的觸媒包括第 VIII 族觸媒，例如，銨觸媒及/或銨觸媒。當使用銨觸媒時，可以添加任何適合的形式之銨觸媒以使得活化的銨觸媒為羰基碘化物錯合物。典型的銨觸媒係說明於 Michael Gauß 等人, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Two Volume*, Chapter 2.1, p. 27-200, (1st ed., 1996)之內。於本文所說明的製程之反應混合物中所選擇性地維持的碘鹽可以成為鹼金屬或鹼土金屬或四級銨或磷鹽之可溶解的鹽的形式。

於某些實施方式中，可以使用含有碘化鋰、醋酸鋰，或其等之混合物之觸媒共促進劑。鹽共促進劑可以添加為非碘鹽(non-iodide salt)，其會產生一碘鹽(iodide salt)。碘化物觸媒穩定劑可以直接地引導至反應系統之內。任擇地，碘鹽可以於原位產生，因為於反應系統的操作條件下，廣大範圍的非碘鹽前驅物會與反應介質內的碘甲烷或氫碘酸反應來產生對應的共促進劑碘鹽穩定劑。有關於銨催化作用和碘鹽產生之額外的細節，見美國專利第 5,001,259 號、第 5,026,908 號與第 5,144,068 號，其等係在此納入做為參考。

當使用一種銨觸媒時，銨觸媒可以包含可溶解於液態反應組成物內的任何含銨化合物。銨觸媒可以以任何適合的形式添加至液態反應組成物用於羰基化反應，該形式為溶解於液態反應組成物內或為可轉換成可溶的形式。可以添加至液態反應組成物之適合的含銨化合物之實例包括： IrCl_3 、 IrI_3 、 IrBr_3 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^+\text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^+\text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^+\text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO}_2)]^+\text{H}^+$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、銨金屬、 Ir_2O_3 、 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 、醋酸銨、 $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ 以及六氯銨酸 $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$ 。通常使用銨之無氯化物錯合物，例如醋酸鹽、草酸鹽和乙醯乙酸鹽作為起始材料。液態反應組成物內之銨觸媒濃度可以於 100 至 6000 ppm 的範圍內。使用銨觸媒之甲醇的羰基化為熟知的以及通常說明於美國專利第 5,942,460 號、第 5,932,764 號、第 5,883,295 號、第 5,877,348 號、第 5,877,347 號與第 5,696,284 號中，其等係在此納入做為參考。

一種鹵素輔觸媒/促進劑通常與第 VIII 族金屬觸媒的組份來組合使用。碘甲烷為一種較佳的鹵素促進劑。較佳者為，反應介質內之鹵素促進劑的濃度係於 1 重量%至 50 重量%的範圍內，且較佳者為 2 重量%至 30 重量%的範圍內。

鹵化物促進劑可以組合以鹽穩定劑/共促進劑化合物。特別佳的為碘鹽或是醋酸鹽，例如碘化鋰或醋酸鋰。

其他的促進劑和共促進劑可以使用作為本發明之催化系統的部

分，如同美國專利第 5,877,348 號中所說明的，其之係在此納入做為參考。適合的促進劑係選自於 鈦、鐵、鎢、銻、鋅、鎳、銻、汞、鎳、鉑、鈳、鈦、銅、鋁、錫、銻，以及更佳者為選自於鈦與鐵。特定的共促進劑係說明於美國專利第 6,627,770 號中，其係在此納入做為參考。

一種促進劑可以以有效量存在，有效量係高至促進劑在由醋酸回收階段再循環至羧基化反應器之液態反應組成物及/或任何液態製程物流內的溶解度之限制。當使用時，促進劑係以促進劑對金屬觸媒 0.5:1 至 15:1，較佳為 2:1 至 10:1，更佳為 2:1 至 7.5:1 之莫耳比率適當地存在於液態反應組成物內。適合的促進劑濃度為 400 至 5000ppm。

在一實施方式中，反應器中羧基化反應的溫度較佳為由 150°C 至 250 °C，例如由 150°C 至 225 °C，或由至 150°C 至 200°C。羧基化反應的壓力較佳為由 1 至 20 Mpa，較佳者為 1 至 10 MPa，最佳為 1.5 至 5 MPa 醋酸通常在從約 150°C 至大約 200°C 的溫度與從約 2 至大約 5 MPa 的總壓力於液相反應中製造。

在一實施方式中，反應混合物包含反應溶劑或溶劑混合物。溶劑較佳者為相容於觸媒系統，且可包括純的醇類、醇原料的混合物，及/或此等 2 種化合物之所欲產生的羧酸及/或酯類。在一實施方式中，(低水含量)羧基化製程的溶劑及液體反應介質較佳者為醋酸。

於一些實施方式中，水係與反應介質的其他組份一起或分別地引入至反應器。水可以與反應器所抽回的反應產物之其他組份分離以及可以以控制的量再循環來維持要求的水濃度於反應介質內。較佳者為，反應介質內所維持的水濃度係於 0.1 重量%至 16 重量%，例如，由 1 重量%至 14 重量%，或是由 1 重量%至 3 重量%的反應產物的總重量之範圍內。

藉由維持於反應介質內有酯和額外的碘化物離子存在，甚至在低的水含量下都可獲得希望的反應速率，該酯係由所希望的羧酸與醇所形成，而醇是欲用於羧基化反應，該額外的碘化物離子，其已超過存在且在其之上是如同碘化氫而存在。較佳的酯之實例為醋酸甲酯。額

外的碘化物離子係有意地希望其為碘鹽，且碘化鋰(LiI)為較佳的。已經發現，如同說明於美國專利第 5,001,259 號中的，於低的水濃度下，醋酸甲酯和碘化鋰僅在相對高濃度的此等組份的各者存在時作用為速率促進劑以及在此等組份的二者同時存在時促進作用為較高的。碘化物離子含量之絕對的濃度不是本發明的效用之限制。

於低水含量羰基化中，超過且多過有機碘化物促進劑之額外的碘化物可以以範圍由 2 重量%至 20 重量%的量存在於觸媒溶液內，例如由 2 重量%至 15 重量%，或由 3 重量%至 10 重量%；醋酸甲酯可以以範圍由 0.5 重量%至 30 重量%的量存在，例如由 1 重量%至 25 重量%，或由 2 重量%至 20 重量%；以及碘化鋰可以以範圍由 5 重量%至 20 重量%的量存在，例如由 5 重量%至 15 重量%，或由 5 重量%至 10 重量%。觸媒可以以範圍由 200 重量 ppm 至 2000 重量 ppm，例如由 200 重量 ppm 至 1500 重量 ppm，或由 500 重量 ppm 至 1500 重量 ppm 的量存在於觸媒溶液內。

於第 2 圖描述的實施方式中，至少一部份的第二餾出物流 121 於氫解反應器 125 內還原，以生產醇產物流 126。在一實施方式中，乙醇由醇產物流 126 予以回收以及一部份的乙醇循環至乙醇生產製程。在一些實施方式中，一部份的乙醇係饋入至乙醇粗製品流 112、第一蒸餾塔 107、第二蒸餾塔 118、輕餾份蒸餾塔 115，或其等之組合。在其他實施方式中，甲醇由醇產物流 126 予以回收以及一部份的甲醇係饋入一種生產醋酸的羰基化單元、第二蒸餾塔 118，或其等之組合。

第二蒸餾塔 118 的第二殘留物流 120 包含水且較佳為實質上不含醋酸。在一些實施方式中，第二殘留物流 120 包含至少 95 重量%的水，例如，較佳為至少 98 重量%的水，或更佳為至少 99 重量%的水。在其他實施方式中，第二殘留物流 120 含有低於 5 重量%的醋酸，例如，較佳低於 1 重量%的醋酸，或更較為低於 0.1 重量%的醋酸。第二殘留物流 120 可予以處理來中和酸性組份或是送至廢水處理設施來處理。

在一些實施方式中，該製程進一步包含從本發明的一種或多種物

流移除及/或傳輸能量。舉例而言，在一實施方式中，能量可從稀釋酸流 113 移除並經由熱交換器傳輸至甲醇進料流 119。在另一實施方式中，能量係從第二殘留物 120 經由熱交換器而傳輸至甲醇進料流 119。在其他實施方式中，能量係從稀釋酸流 113 移除並傳輸至羰基化系統 122 的一種或多種蒸餾塔及/或 製程物流。

本發明實施方式所生產之完成的乙醇組成物，例如在第三殘留物 116(或其之衍生物流)內，可適合使用在多種應用，包括燃料、溶劑、化工原料、藥品、清潔劑、消毒劑、氫氣傳輸或氫氣消費。在燃料應用，完成的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，供醫藥產品，食品製劑，染料，光化學和乳膠加工之製造製程用。

完成的乙醇組成物還可以用作化學原料來製造其他化學材料，如醋、丙烯酸乙酯、醋酸乙酯、乙烯、乙二醇醚、乙胺、醛，及高級醇，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。於另一應用，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，如描述於共審查美國專利申請公開案號 2010/0030002 和 2010/0030001 中，其等之全部內容及揭露在此納入作為參考。沸石觸媒，舉例而言，可使用作為脫水觸媒。較佳為，沸石具有孔隙直徑至少約 0.6 奈米，且較佳沸石包括脫水觸媒，選自包含絲光沸石，ZSM-5，沸石 X 和沸石 Y 之群組。沸石 X，舉例而言，描述於美國專利第 2,882,244 號以及沸石 Y 描述於美國專利第 3,130,007 號，其等之全部內容在此納入作為參考。

【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 圖顯示一種按照本發明一實施方式的乙醇生產製程之醋酸降

低系統流程圖。

第 2 圖顯示一種按照本發明一實施方式的乙醇生產製程之醋酸降低系統流程圖。

【主要元件符號說明】

代號	說明
100	氫化系統/系統
101	反應區
102	分離區
103	反應器
104	氫氣饋入管路/管路/氫氣進料
105	醋酸饋入管路/醋酸進料/管路
106	分離器
107	第一蒸餾塔
108	蒸發器
109	管路
110	管路
111	蒸氣流
112	液體流/乙醇粗製品流
113	管路/第一殘留物/第一殘留物流/稀釋酸流
114	管路/第一餾出物
115	輕餾份蒸餾塔/第三蒸餾塔
116	管路/第三殘留物
117	管路/第三餾出物
118	第二蒸餾塔
119	甲醇流/甲醇進料流
120	殘留物流/第二殘留物流/第二殘留物
121	第二餾出物流/第二餾出物

代號	說明
122	甲醇羰基化系統/羰基化系統
123	醋酸流
124	管路/酸性觸媒進料
125	氫解反應器
126	醇產物流

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：101111003

※ 申請日：101.3.29 ※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

用於生產醋酸及醇類之整合性製程

INTEGRATED PROCESS FOR PRODUCING ACETIC ACID AND ALCOHOL

二、中文發明摘要：

本發明廣泛地涉及用於生產乙醇及醋酸類之製程以及，特別是用於整合乙醇生產製程及醋酸生產製程之製程。

三、英文發明摘要：

The present invention relates generally to processes for producing ethanol and acetic acid and, in particular, to a process for integrating an ethanol production process with an acetic acid production process.

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：

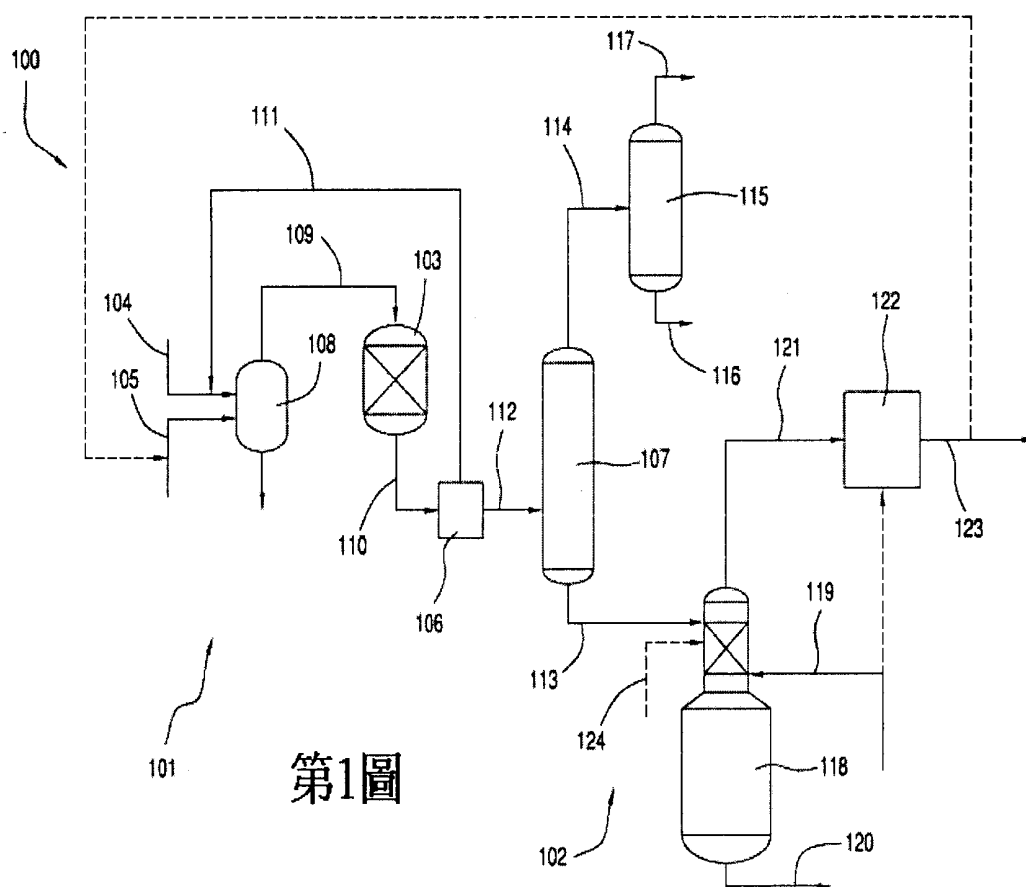
代號	說明
100	氫化系統/系統
101	反應區
102	分離區
103	反應器
104	氫氣饋入管路/管路/氫氣進料

七、申請專利範圍：

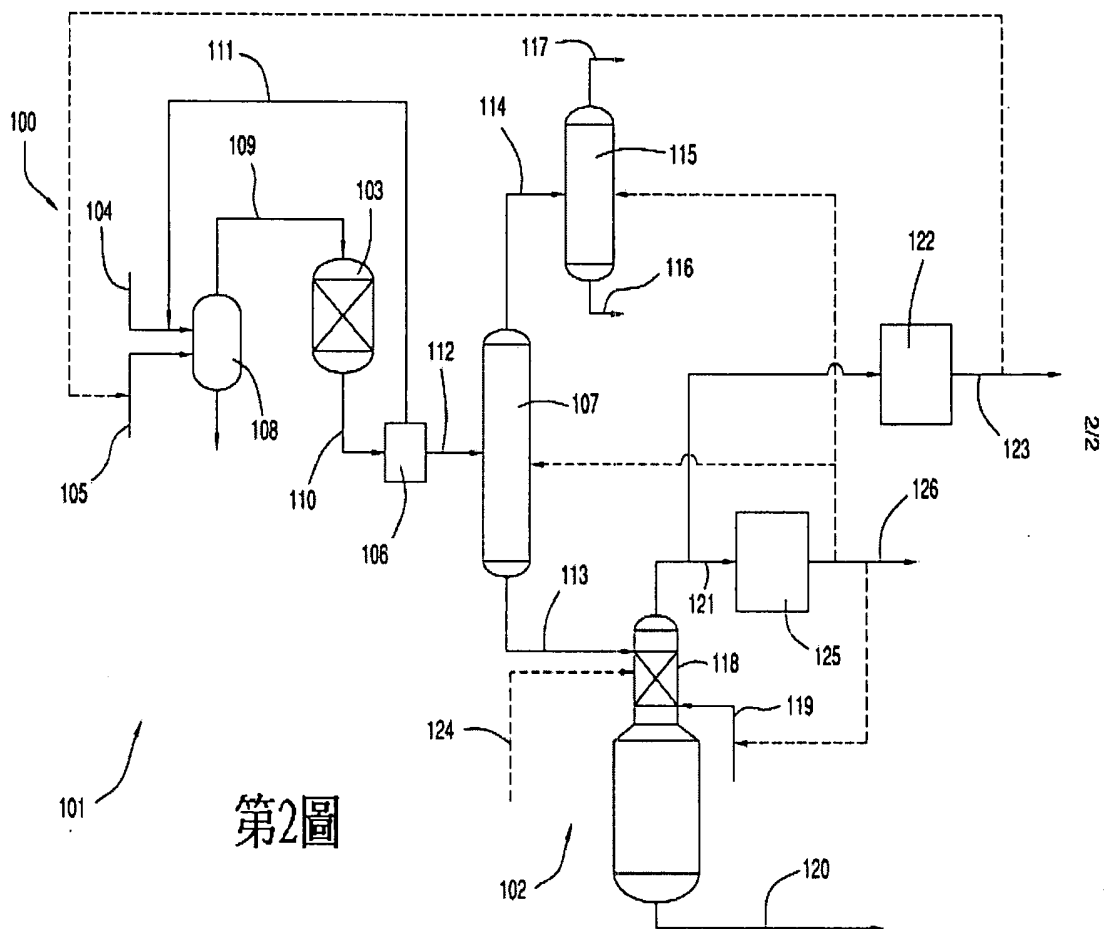
1. 一種生產乙醇之製程，其包括以下步驟：
在第一反應器內氫化醋酸以形成乙醇粗製品，該乙醇粗製品含乙醇、醋酸及水；
由該乙醇粗製品分離含醋酸和水的稀釋酸流；
使來自該稀釋酸流的該醋酸與甲醇於酯化單元中反應以生產含醋酸甲酯的醋酸甲酯流；以及
在第二反應器內由醋酸甲酯生產醋酸。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其進一步包含將經由該第二反應器所生產的至少一部份的該醋酸引導至該第一反應器內。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該稀釋酸流包含由 2 至 60 重量％的醋酸以及由 40 至 98 重量％的水。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該酯化單元包含反應蒸餾塔。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之製程，其中該稀釋酸流和該甲醇係以 1:1 至 1:15 之醋酸對甲醇的莫耳比饋入至該反應蒸餾塔。
6. 如申請專利範圍第 4 項所述之製程，其中該反應蒸餾塔包含離子交換樹脂床。
7. 如申請專利範圍第 4 項所述之製程，其中該反應蒸餾塔包含酸性觸媒。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之製程，其中該酸性觸媒包含硫酸。
9. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該醋酸甲酯流包含至少 15 重量％的醋酸甲酯。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該醋酸甲酯流含有低於 80 重量％的甲醇。
11. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該醋酸甲酯流含有低於 1000 重量 ppm 的甲醚(dimethyl ether)。
12. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其進一步包含冷凝該醋酸甲酯流。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該第二反應器為羰基化單元。
14. 如申請專利範圍第 13 項所述之製程，其中該甲醇係饋入至該羰基化單元。
15. 如申請專利範圍第 13 項所述之製程，其中該羰基化單元內所生產的至少一部份的該醋酸係饋入至該第一反應器。
16. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其進一步包含還原來自該醋酸甲酯流之至少一部份的該醋酸甲酯以生產醇產物流。
17. 如申請專利範圍第 16 項所述之製程，其進一步包含由該醇產物流回收乙醇以及將至少一部份的該乙醇饋入至該乙醇粗製品。
18. 如申請專利範圍第 16 項所述之製程，其進一步包含由該醇產物流回收甲醇以及使該甲醇和該醋酸於該稀釋酸流內反應。
19. 如申請專利範圍第 16 項所述之製程，其進一步包含由該醇產物流回收甲醇以及將至少一部份的該甲醇饋入至該第二反應器。
20. 一種生產乙醇之製程，其包括以下步驟：
在一反應器內氫化醋酸以形成乙醇粗製品，該乙醇粗製品含乙醇、醋酸及水；
使至少一部份的該乙醇粗製品在第一蒸餾塔內分離成為含乙醇的第一餾出物及含醋酸和水的第二殘留物；
使來自該第二殘留物的醋酸與甲醇於第二蒸餾塔中反應以生產含醋酸甲酯的第二餾出物和含水的第二殘留物；以及
將來自該第二餾出物之至少一部份的該醋酸甲酯引導至羰基化反應器用於生產醋酸。

八、圖式：



1/2



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：101111003

※ 申請日：101.3.29 ※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

用於生產醋酸及醇類之整合性製程

INTEGRATED PROCESS FOR PRODUCING ACETIC ACID AND ALCOHOL

二、中文發明摘要：

本發明廣泛地涉及用於生產乙醇及醋酸類之製程以及，特別是用於整合乙醇生產製程及醋酸生產製程之製程。

三、英文發明摘要：

The present invention relates generally to processes for producing ethanol and acetic acid and, in particular, to a process for integrating an ethanol production process with an acetic acid production process.

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/系統
101	反應區
102	分離區
103	反應器
104	氫氣饋入管路/管路/氫氣進料

代號	說明
105	醋酸饋入管路/醋酸進料/管路
106	分離器
107	第一蒸餾塔
108	蒸發器
109	管路
110	管路
111	蒸氣流
112	液體流/乙醇粗製品流/第二蒸餾塔
113	管路/第一殘留物/第一殘留物流/稀釋酸流
114	管路/第一餾出物
115	輕餾份蒸餾塔/第三蒸餾塔
116	管路/第三殘留物
117	管路/第三餾出物
118	第二蒸餾塔
119	甲醇流/甲醇進料流
120	殘留物流/第二殘留物流/第二殘留物
121	第二餾出物流/第二餾出物
122	甲醇羰基化系統/羰基化系統
123	醋酸流
124	管路/酸性觸媒進料

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。