



(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 201247605 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：101111009

(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)

(30)優先權：2011/04/26

美國

13/094,675

2011/11/09

世界智慧財產權組織

PCT/US11/59909

(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：李 大衛 LEE, DAVID (GB)；歐羅斯可 亞當 OROSCO, ADAM (US)；塞拉格林肯 SARAGER, LINCOLN (US)；華納 R 杰 WARNER, R. JAY (US)；霍敦崔納緹 HORTON, TRINITY (US)；傑提克 羅德麥拉 JEV TIC, RADMILA (RS)；約翰斯頓 韋特 J JOHNSTON, VICTOR J. (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：20 項 圖式數：1 共 39 頁

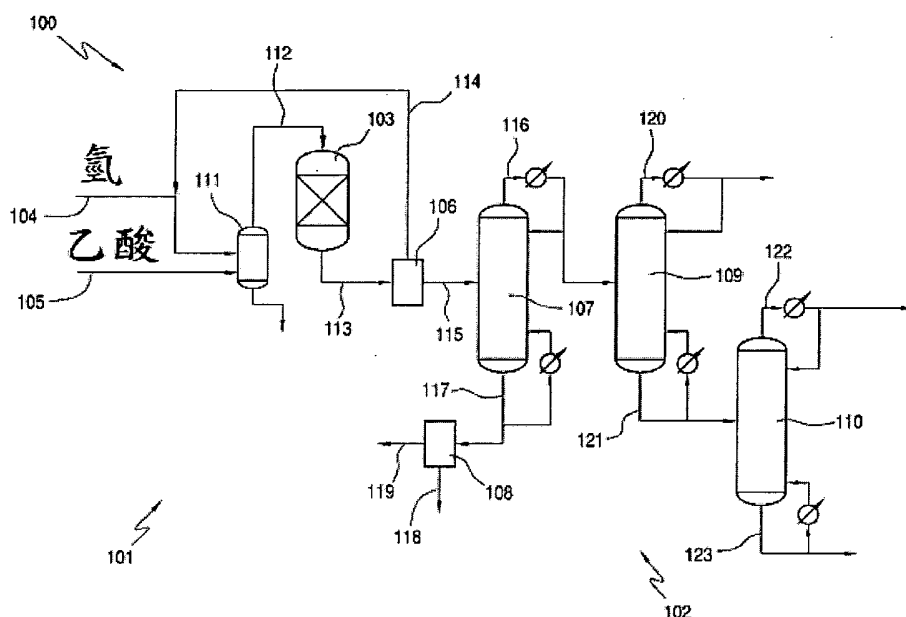
(54)名稱

於醇類生產中由乙酸流移除水之方法

REMOVING WATER FROM AN ACETIC ACID STREAM IN THE PRODUCTION OF ALCOHOLS

(57)摘要

本發明關於一種在醇類生產過程中從乙酸流移除水的製程，該醇類是例如藉由氫化乙酸所製成的乙醇。水是運用吸附單元、薄膜、分子篩或是彼等之組合而從乙酸流中移除，以形成回返物流。回返物流可被再循環至氫化反應器。



100：系統

101：反應區

102：分離區

103：反應器

104：氫進料管路/管
路/氫進料

105：乙酸進料管路/
管路

106：分離器/第一分
離器

107：第一蒸餾塔/蒸
餾塔

108：水分離器

109：第二蒸餾塔/蒸
餾塔

110：第三蒸餾塔/蒸
餾塔

111：蒸發器

112：管路

113：管路

114：蒸氣流

115：液體流

116：管路/第一殘留
物

117：管路

118：水流

119：回返物流

120：乙醇混合物/管
路

121：管路

122：管路/乙醇餾出
物

123：管路/第三殘留
物



(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 201247605 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：101111009

(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)

(30)優先權：2011/04/26

美國

13/094,675

2011/11/09

世界智慧財產權組織

PCT/US11/59909

(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：李 大衛 LEE, DAVID (GB)；歐羅斯可 亞當 OROSCO, ADAM (US)；塞拉格林肯 SARAGER, LINCOLN (US)；華納 R 杰 WARNER, R. JAY (US)；霍敦崔納緹 HORTON, TRINITY (US)；傑提克 羅德麥拉 JEV TIC, RADMILA (RS)；約翰斯頓 韋特 J JOHNSTON, VICTOR J. (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：20 項 圖式數：1 共 39 頁

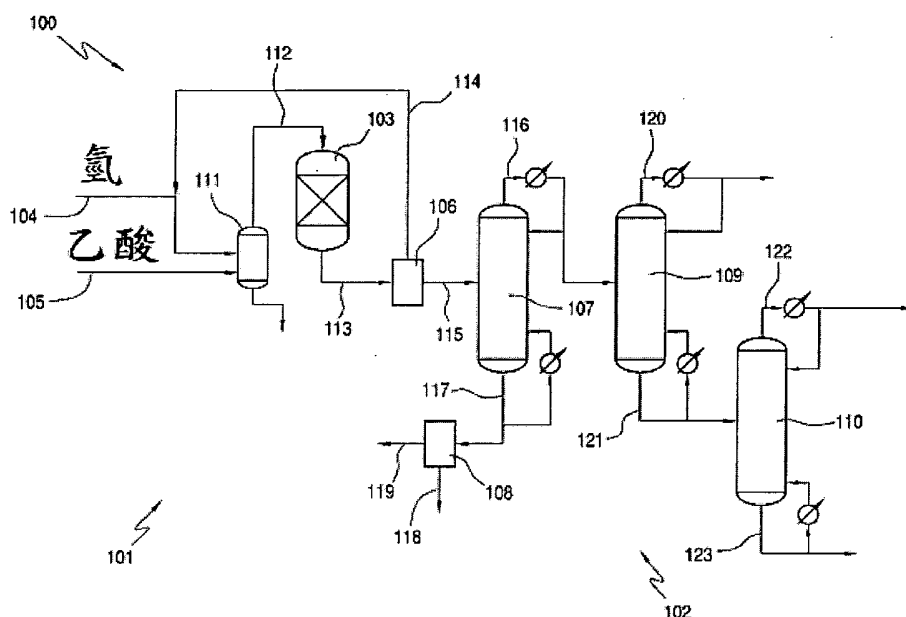
(54)名稱

於醇類生產中由乙酸流移除水之方法

REMOVING WATER FROM AN ACETIC ACID STREAM IN THE PRODUCTION OF ALCOHOLS

(57)摘要

本發明關於一種在醇類生產過程中從乙酸流移除水的製程，該醇類是例如藉由氫化乙酸所製成的乙醇。水是運用吸附單元、薄膜、分子篩或是彼等之組合而從乙酸流中移除，以形成回返物流。回返物流可被再循環至氫化反應器。



100：系統

101：反應區

102：分離區

103：反應器

104：氫進料管路/管
路/氫進料

105：乙酸進料管路/
管路

106：分離器/第一分
離器

107：第一蒸餾塔/蒸
餾塔

108：水分離器

109：第二蒸餾塔/蒸
餾塔

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無。

六、發明說明：

優先權主張

本申請案基於 2011 年 04 月 26 日所提出申請之美國專利申請案第 13/094,675 號主張優先權，這件專利申請案之全部內容和揭露在此納入參考。

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明廣泛地關於生產經由氫化乙酸所獲得之乙醇的製程，特別是關於由乙酸流移除水以形成回返物流的製程，該回返物流可被再循環至反應器。

【先前技術】

發明背景

工業上使用的乙醇係以傳統方式由如石油、天然氣或煤炭等石化原料、如合成氣等原料的中間產物，或是如玉米或甘蔗等澱粉原料或纖維素原料所生產而成。由石油化工原料及纖維素原料來生產乙醇的傳統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)。石化原料價格的不穩定性會造成以傳統方式生產乙醇的成本波動，因此，當原料價格上漲時，用以生產乙醇的替代來源的需求性會大增。澱粉原料以及纖維素原料，是經由發酵作用而轉化成為乙醇。但是，通常發酵是用於消費性乙醇的生產，該乙醇係適用於供作燃料之用或人類所使用。此外，以澱粉或纖維素原料為來源的發酵會和作為食物而互相競爭原料來源，因而會限制可用於工業生產的乙醇量。

經由烷酸類和/或其他含羰基化合物之還原來生產乙醇已被廣泛

研究，且觸媒、支撐體(supports)和操作條件的各種組合在文獻中被提及。在如乙酸等烷酸類的還原過程中，其他化合物會和乙醇同時形成，或是在副反應中形成。這些雜質對於從反應混合物中生產和回收乙醇會造成限制。舉例而言，在氫化反應期間，酯類會連同乙醇及/或水一起會產出而形成共沸物(azeotropes)，而其係很難分離的。此外，當轉化不完全時，未反應的乙酸會仍殘留在乙醇粗製品中，而它必須被移除以回收乙醇。

歐洲專利 EP02060553 敘述將烴類轉化為乙醇的製程，其涉及將該烴類轉化為乙酸，並將該乙酸氫化成為乙醇。將來自於氫化反應器的流予以分離而得到乙醇流以及由乙酸和乙酸乙酯所構成的物流，而使該由乙酸和乙酸乙酯所構成的物流再循環至氫化反應器。

因此，業界仍需要從經由還原如乙酸等烷酸及/或其他含羰基化合物所獲得之粗製產品中回收乙醇的改良製程。

【發明內容】

在第一實施方式中，本發明是針對一種用於生產乙醇的製程，其包含在反應器中將乙酸予以氫化以形成包含乙醇、乙酸、水和乙酸乙酯的乙醇粗製品；將該乙醇粗製品的一部分予以分離，以生成包含乙醇、乙酸乙酯和水的第二物流，以及包含乙酸和水的第二物流；從該第二物流中移除水，以形成包含乙酸和低於 15 重量%水的回返物流；以及從第一物流中回收乙醇。將回返物流回返物流的一部分饋入反應器中，以產生出額外的乙醇。在其他態樣中，回返物流回返物流之一部分是運用來生產乙酸乙酯、乙酸酐或乙酸乙酯。

在第二實施方式中，本發明是針對一種用於生產乙醇的製程，其包含將乙酸予以氫化以形成乙醇粗製品；在第一蒸餾塔中將該乙醇粗製品之一部分予以分離，以生成包含乙醇、乙酸乙酯和水的第二餾出物，以及包含乙酸的第二殘留物；從該第二殘留物中移除水，以形成包含乙酸的回返物流；以及在第二蒸餾塔中將該第二餾出物之一部分予以分離，以生成包含乙醇的第二殘留物以及包含乙酸乙酯的第二餾

出物。

在第三實施方式中，本發明是針對一種用於生產乙醇的製程，其包含提供一包含乙醇、乙酸、乙酸乙酯和水的乙醇粗製品；將該乙醇粗製品之一部分予以分離，以生成包含乙醇、乙酸乙酯和水的第一物流以及包含乙酸和水的第二物流；從該第二物流中移除水，以生成包含乙酸和低於 15 重量%水的回返物流；以及從該第一物流中回收乙醇。

在第四實施方式中，本發明是針對一種用於生產乙醇的製程，其包含在反應器中將乙酸予以氫化以形成包含乙醇、乙酸、水和乙酸乙酯的乙醇粗製品；在第一蒸餾塔中將該乙醇粗製品之一部分予以分離，以生成包含乙醇、乙酸乙酯和水的第一餾出物，以及包含乙酸和水的第二殘留物；從該第二殘留物中移除水，以生成包含乙酸和低於 15 重量%水的回返物流；以及從該第一餾出物中回收乙醇。

【實施方式】

導言

本發明關於回收經由在觸媒的存在下氫化乙酸所製得之乙醇的製程。該氫化反應製成包含乙醇、水、乙酸乙酯、未反應乙酸和其他雜質的乙醇粗製品。未反應乙酸在乙醇粗製品中的濃度可取決於氫化作用的觸媒組成和製程條件。在一實施方式中，從乙醇粗製品中回收包含乙酸和水的乙酸流是有利的。較佳者為乙酸流是以殘留物之形式從第一分離蒸餾塔中回收。從乙酸流中移除水。可以使所得到的回返物流再循環至氫化反應器，以製造額外的乙醇。在其他實施方式中，可以將所得到的回返物流饋入其他生產設備中，包括用以生產乙酸乙烯酯(vinyl acetate)、乙酸酐和乙酸乙酯的生產設備中。回返物流內的乙酸亦可做為另一產品，而供用於其他用途。

在本發明一實施方式中，該製程涉及將乙醇粗製品導入一個初始蒸餾塔（第一蒸餾塔）中，該初始蒸餾塔將乙醇粗製品分離成為一包含乙醇、乙酸乙酯，且任擇地包含水的餾出物（第一餾出物），以及一

殘留物(第一殘留物),例如包含未反應乙酸和水的乙酸流。乙醇產品可從餾出物回收而得。較佳者為將大部分的水移入殘留物中,使得不需要再將水從餾出物中分離出來。這個分離流程可以運用較其他分離流程更少的能量而有利地獲致增進的乙醇生產效率。本發明較佳者為進一步包含下列步驟:使乙酸與水分離,以及將乙酸再循環至氫化製程。

乙酸流中的乙酸濃度可以有所變化,其係取決於如氫化反應器內之乙酸轉化率和初始蒸餾塔內所維持之分離條件等因素。在一實施方式中,乙酸流包含至少2重量%之乙酸,例如至少3重量%或至少26重量%之乙酸。就範圍而言,乙酸流可包含2.5重量%至90重量%之乙酸,例如2.5重量%至28重量%或是80重量%至90重量%之乙酸。此外,乙酸流中之水含量可以有所變化,但乙酸流通常包含低於98重量%之水、低於97重量%之水或是低於74重量%之水。就範圍而言,乙酸流可包含10重量%至97.5重量%之水,例如72重量%至97.5重量%或是10重量%至20重量%之水。

本發明之製程可運用任何適合的技術從乙酸流中移除水。可以在液相或氣相中移除水。適合的水分離器必須具有能夠耐受酸性條件。可以應用薄膜或薄膜陣列組將殘留物和水予以分離。該薄膜或薄膜陣列組可選自於任何合適的耐酸薄膜。薄膜能夠通透水或乙酸。

在較佳的實施方式中,依據乙酸流中之水總含量為準,乙酸流中至少50%之水被移除,例如至少60%之水或至少75重量%之水被移除。依據水分離器的分離效率而定,可以移除超過99%之水。在更佳的實施方式中,可以從乙酸流中移除90至99%之水。該水流可以從系統中清除之。所得到的乙酸,如回返物流,可僅僅包含有少量的水,例如低於15重量%、低於10重量%或低於5重量%的水。就範圍而言,回返物流可包含0.01重量%至15重量%的水,例如0.01重量%至10重量%或是0.1重量%至5重量%的水。可以使所得到的乙酸回返物流返回到氫化反應器以生產出額外的乙醇,或是供其他生產乙酸乙烯酯、乙酸酐或乙酸乙酯的設備之用。

乙酸的氫化

本發明之製程可供與任何用以生產乙醇的氫化製程一起運用。可供用於氫化乙酸的材料、觸媒、反應條件和分離製程進一步敘述如下。

用於本發明製程的原料、乙酸和氫，可以來自任何合適的來源，包括天然氣、石油、煤炭、生質物料等等。舉例而言，乙酸可經由甲醇羰基化、乙醛氧化、乙烯氧化、氧化發酵和厭氣發酵來製造。適合於生產乙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，這些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予以整合。

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乙酸以及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，從更為便利利用的碳源所衍生而得的合成氣（“syngas”）來製造乙酸可能會變得有利。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乙酸的方法，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，可顯著地減少或大幅地消除新建乙酸廠所需的大型資本支出以及伴隨其所產生一氧化碳。所有或部分的合成氣由甲醇合成迴圈（methanol synthesis loop）移轉出來，並供給至一分離器單元以回收一氧化碳，然後再用於生產乙酸。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，用於前述乙酸氫化製程之部份或全部的原料可以部分地或完全地來自於合成氣。例如，乙酸可由甲醇和一氧化碳形成而來，而此二者皆可來自於合成氣。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，供用於氫化乙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，該碳源可選自由天然氣、石油、汽油、煤炭、生質物料以及彼等之組合所組成的群組。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，氫化步驟中所使用的乙酸可由生質物料的發酵作用所生成。發酵製程較佳為運用產乙酸製程或是同型產乙酸微生物(homoacetogenic microorganism)將糖發酵成為乙酸，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為一菌屬(genus)選自由梭孢桿菌屬(*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*)所組成的群組，特別是菌種(species)選自由甲醢乙酸梭孢桿菌(*Clostridium formicoaceticum*)、酪酸梭孢桿菌(*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*)所組成的群組。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。用於形成乙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，這些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，這些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侷限於農業廢棄物、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、樹木殘椿、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。這個製程包括將固體和/或液體碳素物料加以氫氣化(hydrogasification)以獲取製程氣體的方法，該製程氣體另以天然氣進行蒸氣熱解以形成合成氣。該合成氣轉化成為甲醇，再使甲醇羰化成為乙酸。該方法也同樣可產生氫，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如含有氫和一氧化碳之合成氣體等含氫之氣體組成物的方法，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乙酸也可能包含其他羧酸類和酸酐，以及乙醛和丙酮。較佳者為合適的乙酸進料流包含一種或多種化合物選自由乙酸、乙酸酐、乙醛、乙酸乙酯及此等之混合物所組成之群組。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類的存在可能有利於丙醇之生產。水亦可存在於乙酸進料中。

可替代地，呈蒸氣形式的乙酸可以以粗製品之形式從甲醇羰化單元之閃蒸塔直接取出，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，而不需要將乙酸和輕餾份加以冷凝或是移除水，以節約整體處理成本。

乙酸可在反應溫度下被蒸發，然後將蒸發之乙酸連同未被稀釋之氫氣，或者被如氮、氫、氮、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乙酸的露點(dew point)。在一實施方式中，可使乙酸在特定壓力下於該乙酸之沸點蒸發之，然後可將被蒸發之乙酸進一步加熱到反應器入口溫度。在另一實施方式中，先將乙酸與其他氣體混合後再蒸發，隨後再將混合氣體加熱到反應器入口溫度。較佳者為在等於或低於 125°C 的溫度下，藉由使氫和/或再循環氣體通過乙酸而使乙酸轉移到蒸氣態，接著將合併後的氣體流予以加熱至反應器入口溫度。

將乙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，其無論具有或不具有進行熱交換、退火或導入額外進料的一系列反應器。替代性地，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組內。

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。較佳者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 200°C 至 325°C、225°C 至 300°C，或是 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 千帕的範圍內。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 500/小時至 30,000/小時、1,000/小時至 10,000/小時，或 1,000/小時至 6,500/小時的範圍內。

氫化步驟可任擇地在恰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乙酸消耗兩摩爾氫，以生產出一摩爾的乙醇，但是在進料流中氫相對於乙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。最佳為氫相對於乙酸之摩爾比大於 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，取決於乙酸量、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。

使乙酸形成乙醇的氫化反應較佳為在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，且任擇地包含一種或多種第二金屬、第三金屬或任何數量的其他金屬，任擇地置於一種觸媒支撐體上。第一金屬和任擇的第二金屬和第三金屬可選自於元素週期表 IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII 族過渡金屬、鑼系金屬、鈳系金屬或是選自於 IIIA、IVA、VA 或 VIA 族中任一者的金屬。一些例示性觸媒組成物中的較佳金屬組合包括鉑/錫、鉑/鈦、鉑/銻、鈮/鈦、鈮/銻、鈷/鈮、鈷/鉑、鈷/鉻、鈷/鈦、鈷/錫、銀/鈮、銅/鈮、銅/銻、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，該觸媒包含第一金屬為選自由銅、鐵、鈷、鎳、鈦、銻、鈮、鐵、鉍、鉍、鉍、鉍、鉍、鉍及鎢所組成之群組。較佳者為第一金屬是選自由鉍、鈮、鈷、鎳和鈦所組成之群組。更佳者為第一金屬是選自鉍和鈮。在第一金屬包含鉍的本發明實施方式中，較佳者為觸媒包含低於 5 重量%之含量的鉍，例如低於 3 重量%或低於 1 重量%的鉍，此因為鉍的價格高昂所致。

如上所述，在一些實施方式中，該觸媒可另包含有第二金屬，其通常作用為一種促進劑。如果存在的話，則第二金屬較佳者為選自由銅、鉍、錫、鉍、鐵、鈷、鈦、鎢、鈮、鉍、鉍、鉍、鉍、鉍、鉍及鎢所組成之群組。更佳者為第二金屬選自由銅、錫、鈷、鉍及鎢所組成之群組。最佳者為第二金屬選自錫及鉍。

在觸媒包括有諸如第一金屬和第二金屬等二種或更多種金屬的某些實施方式中，第一金屬在觸媒中是以 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%。第二金屬較佳者為呈 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%。對於含二種或更多種金屬的觸媒而言，該二種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，取決於觸媒中所使用的金屬而定。在一些例示性實施方式中，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，其係選自於前述針對第一或第二金屬所列示出的任何金屬，只要該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，第三金屬是選自由鈷、鈮、鈦、銅、鋅、鉍、錫及鉍所組成之群組。更佳為第三金屬選自鈷、鈮及鈦。當存在時，第三金屬的總重量較者佳為 0.05 至 4 重量%，例如 0.1 至 3 重量%或 0.1 至 2 重量%。

除了一種或更多種金屬以外，在本發明的一些實施方式中，觸媒另包含支撐體或是改質支撐體。本說明書中所使用的「改質支撐體」

此用語是指包括支撐體材料和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者為 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(即蛋狀外殼)或點綴塗佈於支撐體的表面。

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成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、高純度二氧化矽及彼等之混合物。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、活性炭及彼等之混合物。

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、氧化鋁以及彼等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 及 Sb_2O_3 所組成之群組。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 所組成之群組。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，這種鹼性改性劑可以選自由 (i) 鹼土族氧化物、(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，以及彼等之混合物所組成之群組。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、乙酸鹽和乳酸鹽。較佳者為支撐體改性劑是選自由鈉、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組成之群組。更佳者為鹼性支撐體改性劑是矽酸鈣，尤以偏矽酸鈣(CaSiO_3)為佳。如果鹼性支撐體改性劑包括偏矽酸鈣，則較佳者為至少一部分的偏矽酸鈣呈結晶形式。

一種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(median pore diameter)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)。

一種較佳的二氧化矽/氧化鋁支撐體材料是得自於 Sud-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(metal impregnation)而形成，但也可使用如化學氣相沉積(chemical vapor deposition)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，彼等之全部內容在此納入參考。

特別是，乙酸的氫化可達成所希望的乙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乙酸轉化為乙酸以外的化合物之數量。轉化率係以進料中乙酸的摩爾

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%之高轉化率的觸媒是所希望的，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再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」係以被轉化的乙酸之摩爾百分率表示。應該認識到每一種由乙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，如果被轉化的乙酸中有 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、乙醛和乙酸乙酯等化合物。較佳者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被期待的產物具有較低之選擇率。對於這些不被期待的產品的選擇率較佳者為低於 4%，例如低於 2%或低於 1%。更佳為這些不被期待的產品係呈無法檢測到的含量。烷烴形成率可低，理想上是低於 2%、低於 1%或低於 0.5%的乙酸通過觸媒被轉化為烷烴類，而烷烴類除了作為燃料外沒有多大價值。

本說明書中所使用的「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來生產乙醇，惟此可藉由運用本發明的實施方式而達成。

在本發明的各種實施方式中，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乙酸、乙醇和水。本說明書所使用的「乙醇粗製品」此用語是指包含有 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

成份	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
乙酸	0.1 至 90	1 至 50	15 至 70	20 至 70
水	5 至 40	5 至 30	10 至 30	10 至 26
乙酸乙酯	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，乙醇粗製品包含低於 20 重量%之含量的乙酸，例如低於 15 重量%、低於 10 重量%或低於 5 重量%的乙酸。就範圍而言，表 1 的乙酸濃度可以在 0.1 重量%至 20 重量%的範圍內，例如 0.2 重量%至 15 重量%、0.5 重量%至 10 重量%或是 1 重量%至 5 重量%的範圍內。在具有低量乙酸的實施方式中，乙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，且較佳者為高於 75%，例如高於 85%或是高於 90%。

在一實施方式中，乙醇粗製品可以包含低於 20 重量%之含量的乙

酸，例如低於 15 重量%、低於 10 重量%或低於 5 重量%的乙酸。當然，依據本發明的實施方式，為了回收乙酸以再循環至氫化反應器，乙醇粗製品中應該存在有一些可察覺含量的乙酸。在具有低量乙酸的實施方式中，乙酸的轉化率較佳為高於 50%，例如高於 75%或高於 90%。此外，對於乙醇的選擇率亦可較佳為高，且較佳者為高於 50%，例如高於 75%或是高於 90%。

乙醇的回收

第 1 圖顯示依據本發明實施方式的例示性乙醇回收系統。系統 100 包含反應區 101 和分離區 102。反應區 101 包含反應器 103、氫進料管路 104 和乙酸進料管路 105。分離區 102 包含分離器 106、第一蒸餾塔 107、水分離器 108 和第二蒸餾塔 109。

氫和乙酸是分別經由管路 104 和 105 饋入於蒸發器 111 中，以產生在管路 112 中的蒸氣進料流，並將該蒸氣進料流引導至反應器 103。在一實施方式中，可將管路 104 和 105 予以併合並共同饋入蒸發器 111，例如呈一含有氫和乙酸此二者的物流饋入蒸發器 111 中。管路 112 中蒸氣進料流的溫度較佳為 100°C 至 350°C，例如 120°C 至 310°C 或是 150°C 至 300°C。如第 1 圖所示，任何未被蒸發的進料會從蒸發器 111 移去，且可再循環或拋棄。此外，雖然第 1 圖顯示管路 112 連通至反應器 103 的頂部，但管路 112 可以被連通至反應器 103 的側面、上部或底部。反應區 101 和分離區 102 的進一步變化和其他構件敘述於後。

反應器 103 含有用於將羧酸氫化成為乙醇的觸媒，較佳為用於將乙酸氫化成為乙醇的觸媒。在一實施方式中，一個或多個保護床（未顯示）可以用於反應器的上游，任擇地用於蒸發器 111 的上游，以保護觸媒免於接觸到在進料或回返/再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，保護床介質被功能化（functionalized），例如被銀所功能化，以捕集如硫或鹵素等特

定物種。在氫化製程中，經由管路 113 從反應器 103 抽取出乙醇粗製品流，較佳者為持續地從反應器 103 抽取出。

在管路 113 中的乙醇粗製品流可被冷凝並饋入第一分離器 106 中，其轉而提供蒸氣流 114 和液體流 115。適用的分離器 106 包括一個或多個閃蒸塔或分液釜 (knockout pots)。分離器 106 可以在 20°C 至 250°C 的溫度下運作，例如在 30°C 至 225°C 或 60°C 至 200°C 的溫度下運作。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。在另一實施方式中，分離器 106 的溫度和/或壓力可以相近於反應器 103 的溫度和/或壓力。任擇地，可以使管路 113 內的乙醇粗製品通過一個或多個薄膜，以分離氫及/或其他不可冷凝的氣體。

由分離器 106 排出的蒸氣流 114 可包含氫及烴類化合物，其可予以清除和/或返回反應區 101。如圖所示，蒸氣流 114 與氫進料 104 相併合且一起饋入蒸發器 111 中。在一些實施方式中，返回的蒸氣流 114 可先經壓縮，再與氫進料 104 相併合。

將來自於分離器 106 的液體流 115 取出，並泵送至蒸餾塔 107 的側邊。在一實施方式中，液體流 115 的內容物實質上類似於從反應器所獲得之在管路 113 中的乙醇粗製品，除了該組成物實質上不具有氫、二氧化碳、甲烷和/或乙烷以外，這些成份較佳者為被分離器 106 所移除。據此，液體流 115 也可以被稱為乙醇粗製品。液體流 115 的例示性成份載示於表 2 中。必須明瞭的是，液體流 115 可以含有未被列示的其他成分，例如那些來自於進料的成份。

表 2：液體流 115 的組成

	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
乙醇	5 至 70	10 至 60	15 至 50
乙酸	0.1 至 90	5 至 80	15 至 70
水	5 至 40	5 至 30	10 至 30
乙酸乙酯	< 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

在本案整份說明書各表中標示為低於(<)的含量係較佳者為不存在，如果存在的話，則僅可能以微量，或者以呈高於 0.0001 重量%的含量存在。

表 2 中「其他酯類」可包括但不限於丙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸異丙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯或彼等之混合物。表 2 中「其他醚類」可包括但不限於乙醚、甲乙醚、異丁基乙基醚或彼等之混合物。表 2 中「其他醇類」可包括但不限於甲醇、異丙醇、正丙醇、正丁醇或彼等之混合物。在一實施方式中，液體流 115 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。

任擇地，可將管路 113 或液體流 115 中的乙醇粗製品進一步饋入酯化反應器、氫解反應器或是彼等之組合中。酯化反應器可被提供用於消耗在乙醇粗製品內所存在的乙酸，以進一步降低欲移除的乙酸含量。氫解作用可供用於將乙醇粗製品中之乙酸乙酯轉化成為乙醇。

在第 1 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。取決於管路 115 中乙醇粗製品的組成和

第一蒸餾塔 107 的運作條件而定，第一蒸餾塔 107 將管路 115 中之乙醇粗製品加以分離且較佳為持續地加以分離而成為在管路 116 中的第一餾出物以及在管路 117 中的第一殘留物。管路 116 中的第一餾出物包含乙醇、其他有機物和水。管路 117 中的第一殘留物包含未反應乙酸、水，也可能含有其他重質成份。在一些實施方式中，特別是在乙酸具有至少 80% 或至少 90% 的高轉化率之情況下，較佳者為將液體流 115 中大部分的水，例如至少 50% 的水，與實質上所有的乙酸一起移入第一殘留物中。

當蒸餾塔 107 在約 170 千帕下運作時，在管路 117 所排出之殘留物的溫度較佳者為 90°C 至 130°C，例如 95°C 至 120°C 或是 100°C 至 115°C。管路 116 中所排出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 107 的壓力可在 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。第一蒸餾塔 107 的餾出物和殘留物組成的例示性成份載示於下表 3。應該了解的是，餾出物和殘留物也可以含有表 3 中未列出的其他成分。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%)
第一餾出物			
乙醇	20 至 90	30 至 85	50 至 85
水	4 至 35	5 至 30	6 至 25
乙酸	< 1	0.001 至 1	0.01 至 0.5
乙酸乙酯	< 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			
乙酸	< 98	40 至 95	50 至 90
水	< 99.5	0.5 至 60	2 至 35
乙醇	< 1	< 0.9	< 0.5

如縮醛類等一些物種可在蒸餾塔 107 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。此外，乙醇粗製品離開反應器 103 之後，平衡反應可能會發生在乙醇粗製品中所含乙酸和乙醇之間或是乙酸乙酯和水之間。依乙醇粗製品中之乙酸濃度而定，這個平衡反應可能驅使乙酸乙酯形成。可以利用乙醇粗製品的滯留時間和/或溫度來調控此平衡反應。

如前所討論，管路 117 中之第一殘留物除了乙酸和其他重質成份以外還包含有水。如第 1 圖所示，管路 117 中之第一殘留物的至少一部分被饋入於水分離器 108 中。水分離器 108 可包含一或多個吸附單元、薄膜、分子篩、萃取式蒸餾塔或是彼等之組合。基於第一殘留物中的乙酸濃度，使用如變壓式吸附單元 (pressure swing adsorption units, PSA) 或變溫式吸附單元 (thermal swing adsorption units, TSA) 等吸附單元比較欠佳。對於本發明的實施方式而言，薄膜則是較佳的選項。水分離器 108 可以將管路 117 內之第一殘留物中至少 50% 的水移入水流 118 中，且更佳者為將第一殘留物中 90% 至 99% 的水移入水流 118

中。可以將全部或部分的水流 118 予以清除。第一殘留物 117 的其餘部分離開水分離器 108 而成為回返物流 119。回返物流 119 包含乙酸且較佳為包含低於 15 重量%、低於 10 重量%的水或低於 5 重量%的水。在一實施方式中，可使回返物流 119 中的濃縮乙酸流返回反應器 103。在其他實施方式中，依組成而定，可以將回返物流 119 應用於其他生產設備中，供生產乙酸乙烯酯、乙酸酐或乙酸乙酯之用。

第一蒸餾塔 107 也形成塔頂餾出物，其被抽出於管路 116 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。最終乙醇產品可以來自於管路 116 中的餾出物。在一實施方式中，殘留物中之水相對於餾出物中之水的重量比是大於 1:1，例如大於 2:1 或大於 4:1。此外，殘留物中之乙酸相對於餾出物中之乙酸的重量比是任擇地大於 10:1，例如大於 15:1 或是大於 20:1。較佳者為管路 116 中的餾出物實質上不含有乙酸，即使含有的話也僅含有少量的乙酸。

依管路 116 中的餾出物組成而定，可以運用一或多個其他的蒸餾塔或分離單元從從管路 116 內的餾出物中回收含水量降低的乙醇產品。第 1 圖中所示蒸餾塔可包含任何能夠具有展現出所希望的分離和/或純化作用之蒸餾塔。各蒸餾塔較佳者為包含塔盤蒸餾塔，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。其它實施方式中，可以使用填充蒸餾塔。就填充蒸餾塔而言，規整填料或無規填料均可使用。這些塔盤或填料可被配置在連續式蒸餾塔，或是它們可被排設在二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段等等。

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熱交換器或再沸器而供應給循環底部流。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，或是來自於外部熱源，如其他發熱化學製程或

鍋爐。雖然圖式只顯示出反應器和閃蒸塔，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、加熱元件和其他組件。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。實際而言，雖然在一些實施方式中可以使用次大氣壓力 (subatmospheric pressures) 及超大氣壓力，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，在運作中之蒸餾塔的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，進料速率可以有所變化，如果加以描述的話，可籠統地以進料重量比表示之。

在管路 116 中之第一餾出物被導入第二蒸餾塔 109，第二蒸餾塔 109 亦稱為「輕餾份蒸餾塔」，較佳者為導入第二蒸餾塔 109 的上部，例如上半部或上三分之一處。第二蒸餾塔 109 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 109 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。在此舉例言之，當使用一個設有 30 個塔盤的蒸餾塔而不進行水萃取程序時，乙醇混合物流 120 係被導入於塔盤 2 之處。

任擇地，輕餾份蒸餾塔可以是一個萃取式蒸餾塔。適合的萃取劑可包括例如二甲亞碸、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、氯化石蠟或是彼等之組合。在另一態樣中，萃取劑可包含有水。若萃取劑包含水，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的內部返回/再循

環管路，例如來自於第一殘留物 116 或其衍生流。一般而言，萃取劑被饋入於乙醇混合物流 120 的進入點上方，以任擇之管路 121 表示之。當使用萃取劑時，可以運用合適的回收系統，例如另一個蒸餾塔，來移除萃取劑並在有需要時回收萃取劑。

使第二蒸餾塔 109 運作，以將第一餾出物 116 或其一部分分離成為在管路 120 中之第二餾出物以及在管路 121 中之第二殘留物。管路 121 中之第二餾出物可包含如乙酸乙酯和乙醛，而第二殘留物包含乙醇，其視情況而可為供販售的乙醇成品。雖然第二蒸餾塔 109 的溫度和壓力可以有所變化，但在常壓下，從第二蒸餾塔 109 排入管路 121 的第二殘留物之溫度較佳為 60°C 至 90°C，例如 70°C 至 90°C 或是 80°C 至 90°C。從第二蒸餾塔 109 排入管路 120 的第二餾出物之溫度較佳為 50°C 至 80°C，例如 60°C 至 80°C 或是 60°C 至 70°C。蒸餾塔 109 可以在低壓下或是在接近於或處於真空條件下運作，以進一步促使乙酸乙酯和乙醇的分離。舉例而言，在一些實施方式中，第二蒸餾塔 109 的壓力在 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 109 的餾出物和殘留物組成的例示性成份顯示於下表 4。應該了解的是，第二餾出物和第二殘留物亦可含有表 4 中未列出的其他成分。

表 4：第二蒸餾塔

	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
第二餾出物			
乙醇	5 至 90	0.001 至 15	0.01 至 5
乙酸乙酯	1 至 90	2 至 90	3 至 80
乙醛	0.011 至 30	0.01 至 25	0.1 至 20
水	0.1 至 20	0.5 至 15	1 至 10
縮醛	< 15	0.001 至 15	0.01 至 10
第二殘留物			
水	2 至 40	5 至 35	10 至 30
乙醇	60 至 100	65 至 95	70 至 90
乙酸乙酯	< 3	0.001 至 2	0.001 至 0.5
乙酸	< 0.5	0.001 至 0.3	0.001 至 0.2

以乙醇餾出物組成物的總重量為基準，任何由進料或反應粗製品中被攜帶通過蒸餾製程的化合物，通常是以低於 0.1 重量%的含量留存在乙醇餾出物中，例如低於 0.05 重量%或低於 0.02 重量%。在一實施方式中，雖未圖示，但乙醇產品蒸餾塔也可形成一或多支的側抽取流，以除去雜質。雜質可被清除和/或保留在系統 100 內。

第二殘留物中之乙醇相對於第二餾出物中之乙醇的重量比，其較佳者為至少 2:1，例如至少 5:1、至少 8:1、至少 10:1 或至少 15:1。第二殘留物中之乙酸乙酯相對於第二餾出物中之乙酸乙酯的重量比，其較佳為低於 0.4:1，例如低於 0.2:1 或低於 0.1:1。

管路 120 中的第二餾出物包含乙酸乙酯和/或乙醛，其較佳如第 1 圖所示進行回流，舉例而言，其回流比為 1:30 至 30:1，例如 1:5 至 5:1 或是 1:3 至 3:1。在一些實施方式中，可以使管路 120 中的第二餾出物或其一部分返回反應器 103。在一些實施方式中，使第二餾出物的一部分返回反應器 103 可以是有利的。可以使第二餾出物中的乙酸乙酯和/或乙醛在氫解反應器 103 或是在第二反應器中進一步進行反應。可以將來自於第二反應器的流出物饋入反應器 103 以製造額外的乙醇，

或饋入蒸餾塔中，如蒸餾塔 107、109 或 110 中，以回收額外的乙醇。

管路 121 中的第二殘留物包含乙醇。取決於所欲進行的乙醇用途，若水存在於第二餾出物，則可能希望從第二餾出物中去除水。在一些實施方式中，將實質上所有的水予以移除，以製成適合燃料用途的無水乙醇產品。可以應用數種不同分離技術中任一種，將水從管路 121 內的餾出物中移除。特別好的技術包括運用蒸餾塔、一或多個薄膜、一或多個吸附單元或彼等之組合。

如圖所示，將管路 121 中的第二殘留物饋入第三蒸餾塔 110，第三蒸餾塔 110 也被稱為乙醇產品蒸餾塔，用以將第二殘留物分離成為管路 122 中的乙醇餾出物（第三餾出物）以及管路 123 中的水殘留物（第三殘留物）。可以將管路 121 中的第二殘留物導入第三蒸餾塔 110 的底部，例如下半部或下三分之一處。來自於第三蒸餾塔 110 的乙醇餾出物 122 較佳者為進行回流，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。管路 123 中的水殘留物從系統中移除。

第三蒸餾塔 110 較佳為一個如前所述的塔盤蒸餾塔，且較佳者為在常壓下或低於常壓下進行運作。排入管路 122 中的乙醇餾出物之溫度較佳者為 60°C 至 110°C，例如 70°C 至 100°C 或是 75°C 至 95°C。當該蒸餾塔在常壓下運作時，第三殘留物 123 之溫度較佳者為 70°C 至 115°C，例如 80°C 至 110°C 或是 85°C 至 105°C。

第三餾出物 122 和第三殘留物 123 的例示性組成載示於表 5 如下。應該了解的是，第三餾出物和第三殘留物亦可含有表 5 中未列出的其他成分。

表 5：第三蒸餾塔 110

	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
第三餾出物			
乙醇	75 至 96	80 至 96	85 至 96
水	< 12	1 至 9	3 至 8
乙酸	< 1	0.001 至 0.1	0.005 至 0.01
乙酸乙酯	< 5	0.001 至 4	0.01 至 3
第三殘留物			
水	75 至 100	80 至 100	90 至 100
乙醇	< 0.8	0.001 至 0.5	0.005 至 0.05
乙酸乙酯	< 1	0.001 至 0.5	0.005 至 0.2
乙酸	< 2	0.001 至 0.5	0.005 至 0.2

在第 1 圖所示實施方式中，由本發明製程所生產出的乙醇成品可以從管路 121 內的第二殘留物和/或管路 122 內的第三餾出物中取得。有利地，依據本發明可以運用三個蒸餾塔來回收乙醇成品。該乙醇成品可為工業級乙醇，其依乙醇產品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。例示性的乙醇成品組成範圍載示於表 6 如下。

表 6：乙醇成品組成

成份	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
乙醇	75 至 96	80 至 96	85 至 96
水	< 12	1 至 9	3 至 8
乙酸	< 1	< 0.1	< 0.01
乙酸乙酯	< 2	< 0.5	< 0.05
縮醛	< 0.05	< 0.01	< 0.005
丙酮	< 0.05	< 0.01	< 0.005
異丙醇	< 0.5	< 0.1	< 0.05
正丙醇	< 0.5	< 0.1	< 0.05

本發明的乙醇成品組成物較佳者為含有非常低量的其他醇類，例如低於 0.5 重量%的其他醇類，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，在乙醇成品組成物中的異丙醇含量為 80 至 1,000 重量 ppm，例如 95 至 1,000 重量 ppm、100 至 700 重量 ppm 或是 150 至 500 重量 ppm。在一實施方式中，乙醇成品組成物質上不含乙醛，可任擇地包含低於 8 重量 ppm 之乙醛，如低於 5 重量 ppm 或低於 1 重量 ppm 之乙醛。

在一些實施方式中，可以在第二水分離單元內進一步處理管路 121 中的第二殘留物和/或管路 122 中的第三餾出物，以移除額外的水。例如，可以利用吸附單元、薄膜、分子篩、萃取塔蒸餾法或彼等之組合，將殘餘的水加以移除。

在此實施方式中，歷經第二水移除步驟的乙醇成品之乙醇濃度可高於表 6 中所顯示的數值。在此實施方式中，乙醇產品的乙醇濃度可高於 97 重量%，例如高於 98 重量%或高於 99.5 重量%。在此態樣中的乙醇產品較佳者為包含低於 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成品組成物可供用在多種用途，包括燃料、溶劑、化工原料、藥品、清潔劑、消毒劑、燃氫運輸或氫氣消耗等用途。在燃料用途上，乙醇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。在非燃料用途上，乙醇成品組成物可用作為化妝品和美容製劑、洗滌劑、消毒劑、塗料、油墨和藥品之溶劑。乙醇成品組成物還可以用作為製程溶劑，供醫藥產品、食品製劑、染料、光化學品和乳膠加工之用。

乙醇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、乙酸乙酯、乙烯、二醇醚類、乙胺類、醛類和高級醇類，尤其是丁醇。在生產乙酸乙酯上，乙醇成品組成物可與乙酸進行酯化。在另一用途上，乙醇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同申請公開案第 2010/0030002 號和第 2010/0030001 號中者，它們的全部內容

及揭露在此納入參考。舉例而言，沸石觸媒可供用作為脫水觸媒。較佳者為該沸石具有至少約 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 (mordenites)、ZSM-5、沸石 X 和沸石 Y 所組成之群組中的脫水觸媒。沸石 X 被敘述於如美國專利第 2,882,244 號，而沸石 Y 被載述於美國專利第 3,130,007 號，它們的全部內容在此納入參考。

為使本說明書中所揭露的發明可以更有效率地被理解，以下提供一則實例。應該了解到是，這個實例僅供例示用途，不應以任何方式來被解讀成為構成本發明的限制。

實例

下列實例是利用 ASPEN Plus 7.1 模擬軟體來製備，以測試各種進料組成和分離系統。

將包含 32.5 重量%乙醇、31 重量%水、26 重量%乙酸乙酯、0.3 重量%乙醛、10 重量%乙酸和 0.2 重量%其他有機物的反應器產品饋入蒸餾塔中。該蒸餾塔設有 40 個塔盤且在 1 大氣壓下運作。進料塔盤位在從上算起第 15 個塔盤。行程 A 是以相較於行程 B 更高的能量進行運作，而餾出物和殘留物的組成是運用 ASPEN 模擬法進行觀察而載示於表 7 中。

表 7		
	行程 A	行程 B
餾出物-重量%		
乙醇	36.1	49.2
水	33.4	10.6
乙酸乙酯	28.9	39.4
乙醛	0.3	<0.01
其他有機物	0.3	0.4
殘留物 -重量%		
乙醇	<0.01	<0.01
水	9.2	70.6
乙酸	90.8	29.4
能量(MMBtu/每噸 ETOH)	8.2	2.3

可計算出利用透水膜從行程 B 的殘留物流中所移除的水。水透析物 (water permeate) 包含 98 重量%水和 2 重量%乙酸。水透析物也包含低於 0.01 重量%的乙醇、乙酸乙酯和/或乙醛。從殘留物流中所移除的水則高於 99%。

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於熟悉本領域之技藝者而言係屬明顯。此外，還應該認識到本發明各態樣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，是可以全部地或部分地合併或互換。如習於此藝者所明瞭，在前文就各實施方式的敘述內容中，參照另一實施方式的實施方式可以適當地與一個或數個其他實施方式中相組合。再者，所屬技術領域中具有通常知識者都明白前文的敘述內容只是舉例說明，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類似的元件。

第 1 圖為一種按照本發明一實施方式，其設有水分離器以從乙酸流中移除水的乙醇製造系統之示意圖。

【主要元件符號說明】

代號	說明
100	系統
101	反應區
102	分離區
103	反應器
104	氫進料管路/管路/氫進料
105	乙酸進料管路/管路
106	分離器/第一分離器
107	第一蒸餾塔/蒸餾塔
108	水分離器
109	第二蒸餾塔/蒸餾塔
110	第三蒸餾塔/蒸餾塔
111	蒸發器
112	管路
113	管路
114	蒸氣流
115	液體流
116	管路/第一殘留物

代號	說明
117	管路
118	水流
119	回返物流
120	乙醇混合物/管路
121	管路
122	管路/乙醇餾出物
123	管路/第三殘留物

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：101111009

※申請日：101.3.29

※IPC 分類：

(2006.01)

(2006.02)

(2006.03)

一、發明名稱：(中文/英文)

於醇類生產中由乙酸流移除水之方法

REMOVING WATER FROM AN ACETIC ACID STREAM IN THE PRODUCTION OF ALCOHOLS

二、中文發明摘要：

本發明關於一種在醇類生產過程中從乙酸流移除水的製程，該醇類是例如藉由氫化乙酸所製成的乙醇。水是運用吸附單元、薄膜、分子篩或是彼等之組合而從乙酸流中移除，以形成回返物流。回返物流可被再循環至氫化反應器。

三、英文發明摘要：

A process for removing water from an acetic acid stream in the production of alcohols, such as ethanol produced by hydrogenating acetic acid. Water is removed from the acetic acid stream using an adsorption unit, membrane, molecular sieves, or a combination thereof, to form a return stream. The return stream may be recycled to the hydrogenation reactor.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

代號	說明
100	系統
101	反應區

七、申請專利範圍：

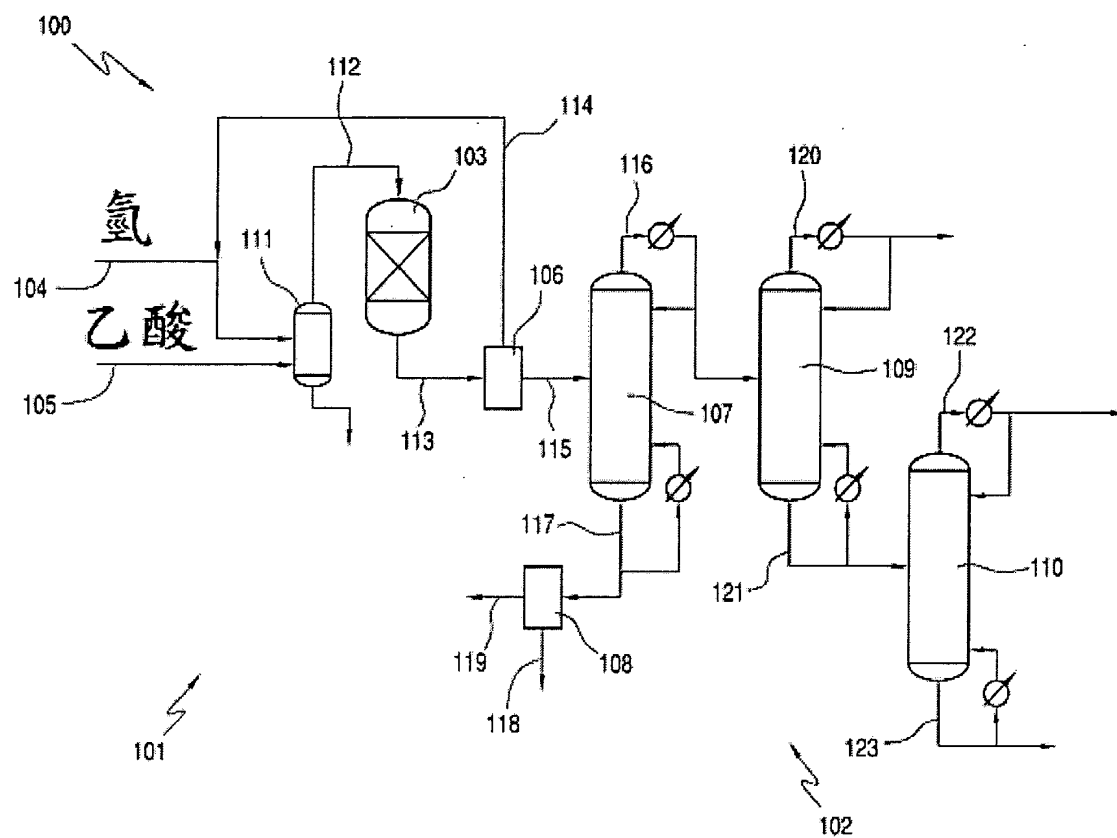
1. 一種用於生產乙醇的製程，其包含：
 在一反應器中將乙酸予以氫化以形成包含乙醇、乙酸、水和乙酸乙酯的乙醇粗製品；
 將該乙醇粗製品的一部分予以分離，以形成包含乙醇、乙酸乙酯和水的第二物流，以及包含乙酸和水的第二物流；
 從該第二物流中移除水，以形成包含乙酸和低於 15 重量%水的回返物流；以及
 從該第一物流中回收乙醇。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該回返物流包含低於 5 重量%的水。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該第二物流中至少 50%的水被移出而成為一水流。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該第二物流中有 90 至 99%的水在移除步驟中被移除。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該第二物流包含 40 重量%至 95 重量%的乙酸和 0.5 重量%至 60 重量%的水。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該回返物流的至少一部分被饋入該反應器中。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該回返物流的至少一部分被應用於生產乙酸乙烯酯、乙酸酐或乙酸乙酯。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中水是運用薄膜而從該第二物流移除。
9. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該第一物流包含含量為 50 至 85 重量%的乙醇、含量為 6 至 25 重量%的水、含量為 8 至 45 重量%的乙酸乙酯，以及含量為 0.01 至 4 重量%的乙醛。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該乙酸是由甲醇和一氧化碳所形成，其中氫化步驟所使用的甲醇、一氧化碳和氫各別由合成氣 (syngas) 衍生而來，且其中該合成氣是衍生自一碳源，其係選

自由天然氣、石油、汽油、煤炭、生質物料以及彼等之組合所組成的群組。

11. 一種用於生產乙醇的製程，其包含：
將乙酸予以氫化以形成乙醇粗製品；
在第一蒸餾塔中將該乙醇粗製品之一部分予以分離，以生成包含乙醇、乙酸乙酯和水的第二餾出物，以及包含乙酸的第一殘留物；
從該第一殘留物中移除水，以形成包含乙酸的回返物流；以及
在第二蒸餾塔中將該第二餾出物之一部分予以分離，以生成包含乙醇的第二殘留物以及包含乙酸乙酯的第三餾出物。
12. 如申請專利範圍第 11 項所述之製程，其中該第一殘留物中至少 50% 的水在移除步驟中被移除。
13. 如申請專利範圍第 11 項所述之製程，其中該第一殘留物包含 40 重量%至 95 重量%的乙酸和 0.5 重量%至 60 重量%的水。
14. 如申請專利範圍第 11 項所述之製程，其中該回返物流被饋入反應器中。
15. 如申請專利範圍第 11 項所述之製程，其中該回返物流之至少一部分被應用於生產乙酸乙烯酯、乙酸酐或乙酸乙酯。
16. 如申請專利範圍第 11 項所述之製程，其中水是運用薄膜而從該第一殘留物移除。
17. 如申請專利範圍第 11 項所述之製程，其另包含將該第二殘留物的水含量予以降低，以形成水含量降低的乙醇產品流。
18. 一種用於回收乙醇的製程，其包含：
提供一包含乙醇、乙酸、乙酸乙酯和水的乙醇粗製品；
將該乙醇粗製品之一部分予以分離，以形成包含乙醇、乙酸乙酯和水的第一物流以及包含乙酸和水的第二物流；
從該第二物流中移除水，以形成包含乙酸和低於 15 重量%水的回返物流；以及
從該第一物流中回收乙醇。

19. 如申請專利範圍第 18 項所述之製程，其中該回返物流包含低於 15 重量%的水。
20. 如申請專利範圍第 18 項所述之製程，其中水是運用薄膜而從該第二物流移除。

八、圖式：



第 1 圖

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：101111009

※申請日：101.3.29

※IPC 分類：

(2006.01)

(2006.02)

(2006.03)

一、發明名稱：(中文/英文)

於醇類生產中由乙酸流移除水之方法

REMOVING WATER FROM AN ACETIC ACID STREAM IN THE
PRODUCTION OF ALCOHOLS

二、中文發明摘要：

本發明關於一種在醇類生產過程中從乙酸流移除水的製程，該醇類是例如藉由氫化乙酸所製成的乙醇。水是運用吸附單元、薄膜、分子篩或是彼等之組合而從乙酸流中移除，以形成回返物流。回返物流可被再循環至氫化反應器。

三、英文發明摘要：

A process for removing water from an acetic acid stream in the production of alcohols, such as ethanol produced by hydrogenating acetic acid. Water is removed from the acetic acid stream using an adsorption unit, membrane, molecular sieves, or a combination thereof, to form a return stream. The return stream may be recycled to the hydrogenation reactor.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

代號	說明
100	系統
101	反應區

代號	說明
102	分離區
103	反應器
104	氫進料管路/管路/氫進料
105	乙酸進料管路/管路
106	分離器/第一分離器
107	第一蒸餾塔/蒸餾塔
108	水分離器
109	第二蒸餾塔/蒸餾塔
110	第三蒸餾塔/蒸餾塔
111	蒸發器
112	管路
113	管路
114	蒸氣流
115	液體流
116	管路/第一殘留物
117	管路
118	水流
119	回返物流
120	乙醇混合物/管路
121	管路
122	管路/乙醇餾出物
123	管路/第三殘留物

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無。

六、發明說明：

優先權主張

本申請案基於 2011 年 04 月 26 日所提出申請之美國專利申請案第 13/094,675 號主張優先權，這件專利申請案之全部內容和揭露在此納入參考。

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明廣泛地關於生產經由氫化乙酸所獲得之乙醇的製程，特別是關於由乙酸流移除水以形成回返物流的製程，該回返物流可被再循環至反應器。

【先前技術】

發明背景

工業上使用的乙醇係以傳統方式由如石油、天然氣或煤炭等石化原料、如合成氣等原料的中間產物，或是如玉米或甘蔗等澱粉原料或纖維素原料所生產而成。由石油化工原料及纖維素原料來生產乙醇的傳統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)。石化原料價格的不穩定性會造成以傳統方式生產乙醇的成本波動，因此，當原料價格上漲時，用以生產乙醇的替代來源的需求性會大增。澱粉原料以及纖維素原料，是經由發酵作用而轉化成為乙醇。但是，通常發酵是用於消費性乙醇的生產，該乙醇係適用於供作燃料之用或人類所使用。此外，以澱粉或纖維素原料為來源的發酵會和作為食物而互相競爭原料來源，因而會限制可用於工業生產的乙醇量。

經由烷酸類和/或其他含羰基化合物之還原來生產乙醇已被廣泛