



(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 201437191 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：103108330

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 11 日

(51)Int. Cl. : C07C29/149 (2006.01)

C07C29/80 (2006.01)

C07C31/08 (2006.01)

(30)優先權：2013/03/15 美國

13/834,120

(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：史蓋次 馬克 O SCATES, MARK O. (US)

(74)代理人：陳哲宏；翁雅欣；翁聖賢

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

使用乙酸及乙酸酐之混合進料製造乙醇及乙酸乙酯之方法

ETHANOL AND ETHYL ACETATE PRODUCTION USING AN ACETIC ACID AND ACETIC
ANHYDRIDE MIXED FEED

(57)摘要

本發明揭示一種製造乙醇之方法，係使用包括自 20 至 95 重量%乙酸、自 5 至 80 重量%乙酸酐及自 0 至 20 重量%之酯類，該酯類係選自由乙酸甲酯、乙酸乙酯或其混合物所組成之群組的混合進料。該方法包括使該混合進料與氫以蒸氣相在反應器中於包括錫、鈷、鉑及其組合之觸媒存在下接觸，而形成具有乙醇對於水之莫耳比大於 1 之粗製乙醇產物，並將該粗製乙醇產物於一或多個蒸餾塔中分離，而產生乙酸乙酯液流及乙醇液流。該方法可與乙酸酐製造方法整合而獲得更大之成本節省效益。



(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 201437191 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：103108330

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 11 日

(51)Int. Cl. : C07C29/149 (2006.01)

C07C29/80 (2006.01)

C07C31/08 (2006.01)

(30)優先權：2013/03/15 美國

13/834,120

(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：史蓋次 馬克 O SCATES, MARK O. (US)

(74)代理人：陳哲宏；翁雅欣；翁聖賢

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

使用乙酸及乙酸酐之混合進料製造乙醇及乙酸乙酯之方法

ETHANOL AND ETHYL ACETATE PRODUCTION USING AN ACETIC ACID AND ACETIC
ANHYDRIDE MIXED FEED

(57)摘要

本發明揭示一種製造乙醇之方法，係使用包括自 20 至 95 重量%乙酸、自 5 至 80 重量%乙酸酐及自 0 至 20 重量%之酯類，該酯類係選自由乙酸甲酯、乙酸乙酯或其混合物所組成之群組的混合進料。該方法包括使該混合進料與氫以蒸氣相在反應器中於包括錫、鈷、鉑及其組合之觸媒存在下接觸，而形成具有乙醇對於水之莫耳比大於 1 之粗製乙醇產物，並將該粗製乙醇產物於一或多個蒸餾塔中分離，而產生乙酸乙酯液流及乙醇液流。該方法可與乙酸酐製造方法整合而獲得更大之成本節省效益。

發明摘要

C07C 29/149 (2006.01)
29/80 (2006.01)
31/08 (2006.01)

※ 申請案號：103108330

※ 申請日：103.3.11

※IPC 分類：

【發明名稱】 使用乙酸及乙酸酐之混合進料製造乙醇及乙酸乙酯之方法

ETHANOL AND ETHYL ACETATE PRODUCTION USING AN
ACETIC ACID AND ACETIC ANHYDRIDE MIXED FEED

【中文】

本發明揭示一種製造乙醇之方法，係使用包括自20至95重量%乙酸、自5至80重量%乙酸酐及自0至20重量%之酯類，該酯類係選自由乙酸甲酯、乙酸乙酯或其混合物所組成之群組的混合進料。該方法包括使該混合進料與氫以蒸氣相在反應器中於包括錫、鈷、鉑及其組合之觸媒存在下接觸，而形成具有乙醇對於水之莫耳比大於1之粗製乙醇產物，並將該粗製乙醇產物於一或多個蒸餾塔中分離，而產生乙酸乙酯液流及乙醇液流。該方法可與乙酸酐製造方法整合而獲得更大之成本節省效益。

【英文】

Ethanol production processes using a mixed feed comprising from 20 to 95 wt.% acetic acid, from 5 to 80 wt.% acetic anhydride, and from 0 to 20 wt.% esters selected from the group consisting of methyl acetate, ethyl acetate, or mixtures thereof are disclosed herein. The process comprises contacting the mixed feed with hydrogen in the vapor phase in a reactor in the presence of a catalyst comprising tin, cobalt, platinum, and combinations thereof to form a crude ethanol product having an ethanol to water molar ratio of greater than 1 and separating the crude ethanol product in one or more distillation columns to yield an ethyl acetate stream and an ethanol stream. The process may be integrated with an acetic anhydride production process to obtain further economic savings.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（無）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 使用乙酸及乙酸酐之混合進料製造乙醇及乙酸乙酯之方法

ETHANOL AND ETHYL ACETATE PRODUCTION USING AN
ACETIC ACID AND ACETIC ANHYDRIDE MIXED FEED

【技術領域】

[0001] 本發明基於2013年3月15日申請之美國專利申請號13/834,120主張優先權，其全部內容及揭示併入本文供參考。

[0002] 本發明大體上係有關自混合進料製造醇之方法，且尤其有關經由使包括乙酸及乙酸酐之混合進料氫化而製造乙醇之方法。

【先前技術】

[0003] 工業用乙醇習知係自化石料源如石油、天然氣或煤炭所製得、或自料源中間物如合成氣所製得，或自澱粉質材料或纖維素材料如玉米或甘蔗所製得。自化石料源以及自纖維素材料製造乙醇之習知方法包含乙烯之酸催化水合、甲醇同系化反應（homologation）、直接醇合成、及費托（Fischer-Tropsch）合成。化石料源價格不穩定會造成習知製得之乙醇之價格浮動，使得在料源價格提高時反而對乙醇製造之替代來源更具需求性。澱粉質材料以及纖維素材料係藉發酵而轉化生成乙醇。然而，發酵一般係使用於民生消費性質乙醇之製造，其係適用於作為燃料或人類消費之用。此外，澱粉質或纖維素材料之發酵會與食物來源相競爭，並使得可被製造於工業用途之乙醇量受到限制。

[0004] 經由乙酸之還原來製造乙醇已述於文獻中。美國專利號5,149,680描述一種觸媒組成物，其包括至少一種週期表VIII族之貴金屬，以及可與該VIII族貴金屬合金化之至少一種金屬，且與包括至少一種金屬銻、鎢或鉬之組分混合之合金，該觸媒組成物係用於藉氫與羧酸或其酸酐反應而製造醇及/或羧酸酯。乙醇亦可藉由使乙酸在超大氣壓力及升溫下氫化而製備，該方法描述於

美國專利號4,517,391，其中使用主要含鈷之觸媒且使乙酸及氫通過210 °C至330 °C之溫度及10至350巴（bar）壓力下之反應器，在此條件下此步驟期間不會形成液相。

[0005] 美國專利號6,495,730揭示一種用於氫化羧酸之觸媒，其包括其上擔載有包括鈦及錫之活性金屬物種之活性碳，其中該活性碳在將該活性金屬物種擔載於其上之前，展現特定之孔特徵。

[0006] 美國專利號5,243,095揭示一種將醛類、酮類、羧酸類及羧酸酯類經氫化生成醇類之方法，其包括使該醛類、酮類、酸類或酯類與氫及觸媒在催化氫化條件下接觸，其改良包括使用包括銅、鐵、鋁及錳之粉末狀觸媒，其中銅對鐵之原子比為至少1:1。

[0007] 美國專利號4,443,639揭示一種使羧酸之蒸氣相氫化產生其對應醇類之方法，其係在蒸氣及觸媒存在下進行，該觸媒包括鈦的金屬氧化物、鈷及鎳之至少一種金屬氧化物，以及視情況之鎘、鋅、銅、鐵、銻、鈮、鉍、鉍及鉑之一種的金屬氧化物。

[0008] 乙酸一般典型上係藉由甲醇之羰化而製造之，如美國專利號5,026,908、5,001,259及4,994,608所述。乙酸亦可由發酵製得之，如美國專利號6,509,180所述。另一製造乙酸酐之路徑一般典型上係在無水條件下，涉及使乙酸甲酯經羰化生成乙酸酐，如美國專利號5,922,911所述。乙酸可與乙酸酐同時產出。前述專利文獻之全部內容與揭示併入本文供參考。

[0009] 乙酸酐可藉氫化還原生成各種產物。歐洲專利EP0164922號描述使羧酸衍生物如羧酸酐或二羧酸亞烷酯（alkylidene dicarboxylates）氫化之方法。用以進行氫化方法之觸媒包括(1)呈金屬態之VIII族金屬如鈦或銻，及(2)強酸促進劑。該方法可用於在超大氣壓下氫化乙酸酐、丙酸酐及二乙酸亞乙酯。氫化乙酸酐時，主要產物為乙酸乙酯、二乙酸亞乙酯及乙酸。美國專利號4,581,473揭示一種製備二乙酸亞乙酯之方法，係在均質銻觸媒、甲基碘及碘化鋰存在下使乙酸酐氫化。美國專利號4,886,905揭示一種製備二乙酸亞乙酯及/或乙酸乙酯

之方法，係在均質鈣觸媒、甲基碘及視情況之碘化鋰存在下使乙酸酐氫化。該方法亦可用以使乙酸酐及二乙酸亞乙酯之混合物氫化而產生乙酸乙酯。

[0010] 為了自乙酸酐製造乙醇，美國專利號4,497,967揭示一種自甲醇、一氧化碳及氫進料製備乙醇之整合方法。該方法特徵為具有下述步驟：使甲醇及乙酸酯化而產生乙酸甲酯，使該乙酸甲酯羰化而形成乙酸酐，以低碳脂族醇在無水區中酯化乙酸酐而形成對應之乙酸脂族酯，使該乙酸脂族酯在第二無水區中氫化而形成乙醇及對應之脂族醇，及將所形成之乙醇液流分離成乙醇產物液流及/或脂族醇再循環液流，其經再循環以與乙酸酐反應。

[0011] 對於以商業可行規模自乙酸酐有效地製造出乙醇之方法仍需要改良。

【發明內容】

[0012] 第一具體例中，本發明有關一種製造乙醇之方法，其包括：提供混合進料，該混合進料包括自20至95重量%乙酸、自5至80重量%乙酸酐、以及自0至20重量%之酯類，較好者為0.1至20重量%之酯類，其酯類係選自由乙酸甲酯、乙酸乙酯或其混合物所組成之群組；使該混合進料與氫以蒸氣相在反應器中，於具有選自由錫、鈷、鉑及其組合所組成之群組中之至少一種金屬之觸媒存在下接觸，而形成具有乙醇對於水之莫耳比大於1之粗製乙醇產物；及將該粗製乙醇產物於一或多個蒸餾塔中分離，而產生包括乙酸乙酯之第一液流及包括乙醇之第二液流。該觸媒可進一步包括選自由鈣、鎂、鎢、鉬及釩所組成之群組之至少一種金屬或其矽酸鹽或氧化物。較好者為，該觸媒實質上不含銻、鈦或銅。該粗製乙醇產物較好者為包括少於25重量%之水。一具體例中，若該粗製乙醇產物含有水，則該組成物可包含自30至90重量%乙醇、1至25重量%水、0至50重量%乙酸、0至10重量%乙酸酐、及0.1至25重量%乙酸乙酯。一具體例中，若該粗製乙醇產物不含水，則該組成物可包含自30至90重量%乙醇、0重量%水、0至50重量%乙酸、0.01至10重量%乙酸酐、及0.1至25重量%乙酸乙酯。

[0013] 另一具體例中，本發明有關一種製造乙醇之方法，其包括：提供混合進料，該混合進料包括自20至50重量%乙酸、自35至80重量%乙酸酐、及自0至20重量%酯類，其酯類係選自由乙酸甲酯、乙酸乙酯或其混合物所組成之群組；使該混合進料與氫以蒸氣相在反應器中，於具有選自由錫、鈷、鉑及其組合所組成之群組中之至少一種金屬之觸媒存在下接觸，而形成粗製乙醇產物，較好該粗製乙醇產物具有乙醇對於水之莫耳比大於1；及將該粗製乙醇產物於一或多個蒸餾塔中分離，而產生包括乙酸乙酯之第一液流及包括乙醇之第二液流。

[0014] 第二具體例中，本發明有關一種製造乙醇之整合方法，包括：使乙酸甲酯羰化而形成包括乙酸及乙酸酐之混合進料；使該混合進料與氫以蒸氣相在反應器中，於具有選自由錫、鈷、鉑及其組合所組成之群組之至少一種金屬之觸媒存在下接觸，而形成具有乙醇對於水之莫耳比大於1之粗製乙醇產物；及將該粗製乙醇產物於一或多個蒸餾塔中分離，而產生包括乙酸乙酯之第一液流及包括乙醇之第二液流。該混合進料可包括自20至95重量%乙酸，例如自20至50重量%乙酸、自5至80重量%乙酸酐，例如自35至80重量%乙酸酐、及自0至20重量%酯類，其酯類係選自由乙酸甲酯、乙酸乙酯或其混合物所組成之群組。

【圖式簡單說明】

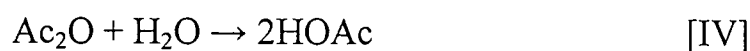
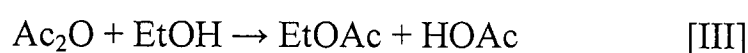
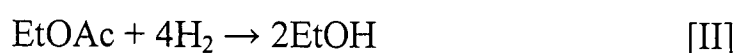
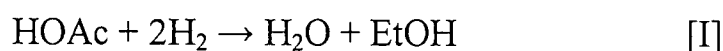
無。

【實施方式】

[0015] 本發明有關一種自包括乙酸及乙酸酐之混合進料製造乙醇之方法。該混合進料與氫接觸而產生粗製乙醇產物。由於存在有乙酸酐，故該粗製乙醇產物具有之乙醇對水之莫耳比係大於1，例如大於1.2或大於1.5。假定完全之對乙醇轉化以及對乙醇之選擇率，粗製乙醇產物中之最大水濃度小於25重量%。此使得能製造具有減少水量之乙醇，而可有利地改良以商業規模來製造乙

醇之經濟成本。此外，該混合進料可獲自乙酸甲酯羰化製程而不需進行乙酸及乙酸酐之分離。當與羰化製程整合時，如此處理會導致更有效率。於另一具體例中，該混合進料可藉由使以乙酸乙烯酯為主之聚合物或共聚物（PVAc或EVAc）與鹼及甲醇之接觸而獲得。如此會產生乙酸甲酯，其可經羰化而形成混合進料。當與乙酸乙烯酯為酯之聚合物製程整合時如此處理會導致更有效率。

[0016] 乙酸酐當使用單一進料源時在氫化條件下通常會產生各種非所需產物。單獨使用乙酸酐時所形成之非所需產物包含乙酸乙酯、乙酸、二乙酸亞乙酯及其混合物。本發明藉由使用乙酸及乙酸酐之混合進料而提供優點。如此可使得乙酸酐經由中間物來產生乙醇。在理論上的條件下，乙酸本身單獨產生等莫耳量之乙醇及水。反應之水必須被分離出來以回收有用的乙醇產物，尤其是將其用於燃料用途時。混合進料中存在乙酸酐時，反應器中之水可被消耗並因而減少該粗製乙醇產物中之水量。本發明可有利地製造乙醇相對於水之過量莫耳量而減少自乙醇產物移除水所需之能源需求。對反應器中饋入該混合進料及氫時發生下列主要反應。



[0017] 不欲受理論限制，最初饋入該反應器之乙酸於反應式[I]中還原成等莫耳量之乙醇及水。由於存在有反應式[I]中形成之水，使該反應器在含水條件下操作。乙酸酐與乙醇於反應式[III]中反應而產生乙酸乙酯及乙酸。反應式[III]不容易可逆。乙酸乙酯及乙酸可由反應式[I]及[II]還原成乙醇。水之存在可抑制反應式[III]。乙酸酐可在反應式[IV]中水解而產生兩莫耳乙酸，該乙酸可在反應式[I]中轉化成乙醇。反應式[IV]之速率快於反應式[III]且有助於完成乙酸酐之轉化。水解為潛在的激烈反應，其反應可在無機酸存在下被加速，如硝酸、

過氯酸及硫酸存在下被加速。因此，為了減少起火（flammability）之潛在性，反應器中並不含無機酸。乙酸亦可經由反應式[V]之平衡反應被酯化。由此酯化反應所產生之任何乙酸乙酯可被還原成乙醇。

[0018] 一具體例中，該混合進料包括自20至95重量%乙酸，例如自35至75重量%乙酸、自5至80重量%乙酸酐，例如自10至50重量%乙酸酐、及視情況存在之自0至20重量%酯類，例如自0至10重量%酯。以乙酸酐之莫耳比來表示，則該混合進料具有之乙酸對乙酸酐之莫耳比係自15:1至1:15，例如自10:1至1:10。

[0019] 另一具體例中，該混合進料包括自20至50重量%乙酸，例如自25至40重量%乙酸、自35至80重量%乙酸酐，例如自50至70重量%乙酸酐、及視情況存在之自0至20重量%酯類，例如自0至10重量%酯類。一具體例中，乙酸酐係為過量莫耳量，且該混合進料具有之乙酸對乙酸酐之莫耳比係自1:7至1:1.5，例如自1:2至1:4。

[0020] 該混合進料可包括自10至1000 wppm之二乙酸亞乙酯。混合進料中可含有少於5重量%之其他組分，例如乙醛及水。該等酯可包含乙酸甲酯、乙酸乙酯或其混合物。任何可存在於該混合進料中之乙酸甲酯可能來自乙酸甲酯羰化製程。然而，乙酸甲酯亦可能帶來超過非所需量之甲基碘。乙酸乙酯可在反應器中一起產生且被再循環至該混合進料中。

[0021] 該反應可在液相或蒸氣相中於相同反應容器中進行。較好者為，該反應係在下列條件下於蒸氣相中進行。反應溫度可自175 °C至325 °C之範圍，例如自225 °C至300 °C、或自250 °C至300 °C。壓力可自100 kPa至3000 kPa之範圍，例如自150 kPa至2300 kPa、或自300 kPa至2000 kPa。反應物可以氣體時空速度（space velocity）自50 hr⁻¹（小時⁻¹）至50,000 hr⁻¹，例如自500 hr⁻¹至30,000 hr⁻¹、或自1000 hr⁻¹至6500 hr⁻¹饋入反應器。

[0022] 理論上乙酸及乙酸乙酯之還原反應分別消耗兩莫耳及四莫耳氫，但較好者為，使乙酸及乙酸乙酯與過量之氫反應。由於乙酸係饋入混合進料之

反應器中，故該混合進料液流中之氫對乙酸之莫耳比可自25:1至1:1變化，如自20:1至1:1或自18:1至2:1變化。最好者為，氫對乙酸之莫耳比大於2:1，例如大於4:1或大於8:1。基於該反應中形成之乙酸乙酯，氫對乙酸乙酯之莫耳比可大於5:1，例如大於10:1或大於15:1。

[0023] 本發明之方法較好者為具有乙酸酐及乙酸之高轉化率。基於本發明目的，名詞“轉化率”表示混合進料中轉化成其他化合物之反應物、乙酸或乙酸酐之量。轉化率係基於混合進料中之乙酸或乙酸酐之百分比表示。一具體例中，乙酸酐轉化率相對於乙酸轉化率可能極高且乙酸酐轉化率可大於90%，例如大於95%或大於99%。乙酸轉化率係為可變動且係至少20%，更好者為至少60%、至少75%、至少80%、至少90%、至少95%或至少99%。典型上乙酸酐達到100%，且乙酸轉化率小於乙酸酐轉化率。由於有些具體例中乙酸乙酯可能在反應器中產生且可存在於混合進料中，故亦較好者為限制該粗製乙醇產物中乙酸乙酯淨增加之乙酸乙酯轉化率，如0%轉化率。於有些具體例中，本發明可在至少0%，例如至少5%、至少10%、至少15%、至少20%或至少35%之乙酸乙酯轉化率下操作。

[0024] 選擇率則表示係為基於所轉化之反應物亦即乙酸及乙酸酐之莫耳百分比。應了解乙酸酐並不直接轉化成乙醇，但係經由中間物而形成乙醇。例如，若經轉化反應物之60莫耳%轉化成乙醇，則稱乙醇選擇率為60%。基於本發明之目的，總選擇率係基於合併之經轉化乙酸及乙酸酐。較好者為，對乙醇之總選擇率至少80%，例如至少85%或至少90%。有些具體例亦具有對非所需產物如甲烷、乙烷及二氧化碳之低選擇率。對該等非所需產物之選擇率較好者為小於4%，例如小於2%或小於1%。更好者為該等非所需產物係以非可偵測量存在。烷類形成可能較少，理想上為通過觸媒上之反應物的小於2%、小於1%或小於0.5%轉化成烷類，該等烷類除作為燃料以外具有極低價值。

[0025] 本發明各種具體例中，在任何隨後加工之前，如純化及分離之前，由反應器產生之該粗製乙醇產物典型上將包括未反應之乙酸、乙醇及水。

該粗製乙醇產物之例舉組成範圍係提供於表1。基於本發明目的，乙醇對水之莫耳比將大於1，且乙醇濃度係選擇為滿足此莫耳比。表1之組成可能包含未被個別地鑑定出來之其他組分如酯類、醚類、醛類、酮類、烷類及二氧化碳。

表 1：粗製乙醇組成			
組分	濃度(wt.%)	濃度(wt.%)	濃度(wt.%)
乙醇	30 至 90	35 至 85	50 至 80
乙酸	0 至 50	0 至 40	0.1 至 35
乙酸酐	0 至 10	0 至 5	0 至 3
水	1 至 25	5 至 25	5 至 20
乙酸乙酯	0.1 至 25	1 至 20	5 至 18
乙醛	0 至 10	0 至 3	0.1 至 3

[0026] 乙酸酐通常不與水共存且如反應式[IV]所示會快速地轉化。一具體例中，當粗製乙醇產物組成物含有任何乙酸酐，則水濃度將是等效地為零。例如當表1中水為0重量%，則乙酸酐可能自0.01至10重量%，例如自0.1至5重量%或自0.1至3重量%。因此，該粗製乙醇產物可包括自30至90重量%乙醇、0重量%水、0至50重量%乙酸、0.01至10重量%乙酸酐、及0.1至25重量%乙酸乙酯。

[0027] 該混合進料可在反應溫度及壓力下蒸發，接著該蒸發之混合進料可與氫以非稀釋狀態，或是以相對惰性載氣如氮、氬、氦、二氧化碳等來稀釋而導入反應器中。為使反應在蒸氣相中運轉之，應控制系統中溫度為不降低至該混合進料中任何組分之露點（dew point），例如降低至乙酸酐或乙酸之露點。於一具體例中，該混合進料可在於特定壓力之乙酸的沸點下蒸發，且接著該蒸發之進料可超加熱至反應器入口溫度。另一具體例中，該混合進料在蒸發前與其他氣體混合，接著加熱該混合蒸氣至該反應器入口溫度。較好者為，該混合進料藉由使氫及/或循環氣體在該混合進料之沸點溫度或低於該沸點溫度下通過該混合進料而在反應溫度及壓力下轉化成蒸氣態，接著將該組合氣態液流超加熱至該反應器入口溫度。



[0028] 有些具體例中，該反應器可包含使用固定床反應器或流體化床反應器之各種組態。本發明許多具體例中，可使用“絕熱（adiabatic）”反應器，亦即極少或不需要將內部管道通入反應區以加入或移除熱量。於其他具體例中，可利用徑流反應器（radial flow reactor）或諸反應器以作為反應器，或可使用一組串聯之反應器，其可含或不含熱交換、淬滅（quenching）或導入額外進料材料。或者，可使用設有熱轉移介質之殼型及管型反應器。在許多例中，該反應區可容置於單一容器中或容置於其間具有熱交換之串聯容器組中。

[0029] 於較佳具體例中，於固定床反應器中，例如於直管型或管型反應器中使用觸媒，於該處一般呈現蒸汽態之反應物通過該觸媒之上或其內。可使用其他反應器如流體或沸騰床反應器（ebullient bed reactors）。於有些例中，該氫化觸媒可與惰性材料聯用，以調節反應物液流通過觸媒床之壓降及反應物化合物與觸媒顆粒之接觸時間。有些具體例中，於相同反應器或不同反應器中可使用多重觸媒床，例如以串聯使用。例如，於一具體例中，第一觸媒在第一觸媒階段係作為使乙酸氫化生成乙醇之觸媒之功能，而第二雙功能觸媒在第二階段係用以將未反應乙酸轉化生成乙醇以及將副產物如乙酸乙酯轉化成乙醇。

[0030] 將乙酸直接轉化成乙醇及將乙酸酐經由中間物轉化成乙醇之反應係在觸媒存在下進行之。一具體例中，該觸媒包括鈷、錫、鉑及其組合。較好者為，該觸媒包括至少兩種前述金屬。該觸媒亦可包括鈣、鎂、鎢、釩及其組合之金屬、其氧化物或矽酸鹽。一具體例中，該觸媒不包括任何銻、鈮或銅且實質上不會含有該等金屬。該觸媒可擔持在適宜的擔體上，如本文所述。

[0031] 該觸媒可包括基於該觸媒總重為自0.05至3重量%，例如自0.1至1.5重量%之量的鉑。該觸媒可包括自0.5至20重量%，例如自4.1至20重量%之量的鈷。該觸媒可包括自0.5至20重量%，例如自0.5至3.5重量%之量的錫。鈷、錫及鉑之總重可為小於25重量%。

[0032] 有些具體例中，該觸媒亦可包含額外的貴金屬，其係選自例如由銻、鈮、鐵、鉍及金所組成之群組。該貴金屬可呈元素態或呈分子態，例如呈

貴金屬之氧化物。該觸媒包括此種貴金屬之量，以觸媒總重為準，係自0.05至10重量%，例如自0.1至5重量%。其他具體例中，該觸媒可包括一或多種次要金屬，其係選自由鐵、鎳、鈦、鋅、鉻、鎳、銻或錳所組成之群組。該觸媒包括此種次要金屬之量，以觸媒總重為準，係自0.1至25重量%，例如自0.5至15重量%。

[0033] 對某些例舉之觸媒組成物，其較佳的金屬組合包含鉑/錫、鉑/鈷、錫/鈷、鉑/錫/鈷、鉑/錫/鈦、鉑/錫/鎳、鉑/錫/鐵、鉑/鈷/鈦、鉑/鈷/鎳、鉑/鈷/鐵、錫/鈷/鈦、錫/鈷/鎳、錫/鈷/鐵、鉑/錫/鈷/鈦、鉑/錫/鈷/鎳、或鉑/錫/鈷/鐵。本發明亦可能使用其他金屬之組合且觸媒上之金屬種類數並未受到限制。

[0034] 本發明之觸媒包括適宜擔體材料，較好者為為改質擔體材料。一具體例中，該擔體材料可為無機氧化物。一具體例中，該擔體材料可選自由氧化矽、氧化鋁、氧化鈦 (titania)、氧化矽/氧化鋁、裂解氧化矽、高純度氧化矽、氧化鋯、碳（如碳黑或活性碳）、沸石及其混合物所組成之群組。較好者為，該擔體材料包括矽質擔體材料如氧化矽、裂解氧化矽或高純度氧化矽。該擔體材料包括該觸媒之剩餘部份，且存在量以觸媒總重為準可為自25重量%至99重量%，例如自30重量%至98重量%。

[0035] 較佳具體例中，該擔體材料包括矽質擔體材料，例如具有表面積至少50 m²/g（平方米/克）之氧化矽，例如至少100 m²/g或至少150 m²/g之氧化矽。以範圍來表示時，該矽質擔體材料較好者為具有自50至600 m²/g，例如自100至500 m²/g或自100至300 m²/g之表面積。整個說明書中使用之高表面積氧化矽代表具有至少250 m²/g表面積之氧化矽。基於本申請案之目的，表面積係表示BET氮表面積，意指藉ASTM D6556-04所測定之表面積，其全文併入本文供參考。

[0036] 較佳之矽質擔體材料，其亦較好者為具有藉壓汞式孔徑分析儀測定之自5至100 nm（奈米），例如自5至30 nm、自5至25 nm或自5至10 nm之平均孔直徑，及藉壓汞式孔徑分析儀測定之自0.5至2.0 cm³/g（立方厘米/克），例如自0.7至1.5 cm³/g或自0.8至1.3 cm³/g之平均孔體積。

[0037] 擔體材料之形態可廣泛變化且因此所得觸媒組成物之形態亦可廣泛變化。有些例舉具體例中，擔體材料及/或觸媒組成物之形態可為顆粒、擠出物、球形、噴霧乾燥微球體、環體、五環體、三葉形、四葉形、多葉形、或片狀，但以圓柱體顆粒較佳。較好者為該矽質擔體材料具有能使填充密度為自0.1至1.0 g/cm³（克/立方厘米），例如自0.2至0.9 g/cm³或自0.3至0.8 g/cm³之形態。以大小表示時，該氧化矽擔體材料較好具有自0.01至1.0 cm（厘米），例如自0.1至0.7 cm或自0.2至0.5 cm之平均粒徑，該平均粒徑意指球形顆粒之平均直徑或非球形顆粒之平均最長尺寸。由於載置於擔體上之貴金屬及一或多種活性金屬通常呈相對於該擔體大小為極小之金屬（或金屬氧化物）顆粒或結晶物，因此該等金屬應實質上不會對總體觸媒顆粒大小造成影響。因此，上述粒徑一般應用於擔體大小以及最終觸媒顆粒大小兩者，儘管觸媒顆粒較好者為經加工而形成遠遠較大之觸媒顆粒，例如經由擠出而形成觸媒顆粒。

[0038] 該擔體材料較好者為包括擔體改質劑。擔體改質劑係可調整擔體材料之酸度。一具體例中，擔體材料包括選自由鈣、鎂、鎢、鉬或釩所組成之群組之至少一種金屬或其矽酸鹽或氧化物。一具體例中，該擔體改質劑存在量係以觸媒總重為準而為1重量%至40重量%，例如自2重量%至30重量%、自5重量%至25重量%之量。

[0039] 如所示，該擔體改質劑可調整擔體之酸度。例如，藉由擔體改質劑調整擔體材料上之酸部位如布忍斯特酸（Brønsted acid）部位或路易士酸（Lewis acid）部位，以促進乙酸及/或其酯類之氫化反應期間之對乙醇之選擇率。該酸部位亦可催化乙酸酐與乙醇或水之反應。擔體材料之酸度可藉由使擔體材料之表面酸度最適化而調整。該擔體材料亦可藉由具有改變擔體材料之pKa之擔體改質劑來調整。除非說明書另有說明，否則表面酸度或其上之酸部位數量可由F. Delannay, Ed., "Characterization of Heterogeneous Catalysts"; Chapter III: Measurement of Acidity of Surfaces, p. 370-404; Marcel Dekker, Inc., N.Y. 1984所描述之技術測定，其全文併入本文供參考。通常，擔體之表面酸度係基於欲送入氫化

製程之進料液流之組成而調整以使醇產生例如乙醇產生最佳化。

[0040] 一具體例中，該擔體改質劑為酸性且亦可包含選自由 WO_3 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 及 Bi_2O_3 所組成之群者。亦可使用還原之鎢氧化物或鉬氧化物，像是例如 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 、 WO_2 、 $\text{W}_{49}\text{O}_{119}$ 、 $\text{W}_{50}\text{O}_{148}$ 、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 、 Mo_9O_{26} 、 Mo_8O_{23} 、 Mo_5O_{14} 、 $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ 、 Mo_4O_{11} 或 MoO_2 之一或多種。一具體例中，鎢氧化物可為立方體鎢氧化物（ $\text{H}_{0.5}\text{WO}_3$ ）。

[0041] 有些具體例中，該酸性改質劑包括含有鈷、錫或兩者及IVB族、VB族、VIB族、VIII族金屬如鎢、鉬、鈳、鈮或鉭之氧化物陰離子之混合金屬氧化物。該氧化物陰離子可為例如呈鎢酸鹽、鉬酸鹽、鈳酸鹽或鈮酸鹽形態。例舉之混合金屬氧化物包含鎢酸鈷、鉬酸鈷、鈳酸鈷、鈮酸鈷及鉭酸鈷。一具體例中，該觸媒不包括且實質上不含鎢酸錫。

[0042] 一具體例中，該觸媒包括自0.25至1.25重量%鉑、自1至10重量%鈷、及自1至10重量%錫擔持在氧化矽或氧化矽-氧化鋁擔體材料上。鈷及錫可配置於擔體材料上且可為該改質擔體之一部分。該擔體材料可包括自5至15重量%酸性擔體改質劑，如 WO_3 、 V_2O_5 及/或 MoO_3 。一具體例中，該酸性改質劑可包括例如自0.1至20重量%或自5至15重量%之量的鎢酸鈷。

[0043] 其他具體例中，該擔體改質劑可為具有低揮發性或無揮發性之鹼性改質劑。此種鹼性改質劑例如可選自由下列所組成之群組：(i)鹼土金屬氧化物，(ii)鹼金屬氧化物，(iii)鹼土金屬偏矽酸鹽，(iv)鹼金屬偏矽酸鹽，(v)IIB族金屬氧化物，(vi)IIB族金屬偏矽酸鹽，(vii)IIIB族金屬氧化物，(viii)IIIB族金屬偏矽酸鹽及其混合物。較好該擔體改質劑係選自由鈉、鉀、鎂、鈣、銦、釷及鋅任一者之氧化物及偏矽酸鹽以及前述任一者之混合物所成之群組。更好者為，該鹼性擔體改質劑為矽酸鈣，且甚至較好者為偏矽酸鈣（ CaSiO_3 ）。若該鹼性擔體改質劑包括偏矽酸鈣，則較好者為至少部份之偏矽酸鈣為結晶型。

[0044] 於一例舉具體例中，該觸媒包括自0.25至1.25重量%鉑及0.25至3重

量%錫。該等較佳活性金屬係擔持在氧化矽擔體上。較好者為，氧化矽擔體亦包括擔體改質劑如 CaSiO_3 。

[0045] 其他具體例中，該氧化矽擔體可具有鈣及鎢與錫、鈷、鉑或其組合之至少一種的組合。

[0046] 於整合方法中，乙酸甲酯可經羰化而產生乙酸酐或乙酸及乙酸酐之混合物。較好者為該整合方法係同時產生乙酸及乙酸酐，因為可略去該等組分之分離。乙酸酐亦可獲自二甲醚或二甲醚與乙酸甲酯之混合物之羰化。例舉之乙酸酐製造方法則述於美國專利號4,374,070，其揭示全文併入本文供參考。乙酸酐通常藉由在均質之VIII族觸媒，如銻或鎳存在下，使乙酸甲酯羰化而製備。亦可使用碘化物促進劑，如碘化鋰。該羰化可在液相中以經配位基如鋰、膦（phosphines）或甲基吡啶（picolines）促進之銻/碘化物觸媒系統進行。乙酸酐羰化典型上係在無水條件下進行。有些具體例中，亦可使用異質觸媒，如於美國專利號4,328,125所述者，其揭示全文併入本文供參考。

[0047] 有些整合方法中，藉由使乙酸甲酯羰化可同時產生乙酸酐及乙酸，如美國專利號6,541,666所述，其揭示全文併入本文供參考。該方法包括將包括乙酸甲酯及/或二甲醚且亦視情況包括甲醇及/或水之可羰化進料導入羰化反應器中，於該反應器中維持有包括乙酸酐、乙酸、銻羰化觸媒、烷基碘輔觸媒及由鹼金屬碘化物及/或鹼土金屬碘化物所組成之碘鹽促進劑之液體反應組成物，使該可羰化進料與一氧化碳在該液體反應組成物中接觸而產生乙酸酐及乙酸，及將液體組分總進料之自0.1至20重量範圍之甲酸甲酯及/或甲酸導入羰化反應器中。

[0048] 一具體例中，乙酸甲酯可藉由使乙酸乙烯酯聚合物及共聚物如聚乙酸乙烯酯（PVAc）及乙烯-乙酸乙烯酯（EVOH）醇解而獲得。用於製造乙酸甲酯液流之適宜醇解述於美國專利號7,906,680，其揭示全文併入本文供參考。該液流可包括以液流總重為準之自5重量%至95重量%的乙酸甲酯，例如70重量%至90重量%之量的乙酸甲酯及自5重量%至95重量%的甲醇，例如5重量%

至40重量%之量的甲醇。乙酸甲酯液流可使用作為羰化方法之進料液流。

[0049] 本發明之方法中，該可羰化進料包括乙酸甲酯及/或二甲醚且視情況亦可包括甲醇及/或水。乙酸酐係藉由使乙酸甲酯及/或二甲醚羰化而製造。乙酸係自甲醇、水、甲酸甲酯及/或甲酸製得。因此，所製得之乙酸酐及乙酸之比例與由進料之該等組分之相對量有關。重要的是甲醇、水、甲酸甲酯及/或甲酸之量應不會太大而使得所產生之乙酸酐量不足以維持液體反應組成物中之乙酸酐濃度。適宜之可羰化進料包含乙酸甲酯/甲醇混合物、二甲醚/甲醇混合物及乙酸甲酯/甲醇/水混合物。

[0050] 一具體例中，導入該羰化反應器之甲酸甲酯及/或甲酸之量可為液體組分之總進料之自0.1至20重量%之範圍，例如自0.1至10重量%，但條件為甲醇、水、甲酸甲酯及/或甲酸之量不會太大而使得在反應器中之液體反應組成物中無法維持乙酸酐。

[0051] 乙酸甲酯之羰化可在自100 °C至310 °C，例如150 °C至210 °C之溫度範圍及自0.1 MPa至10 MPa，例如自1至5 MPa之壓力範圍進行。

[0052] 乙酸甲酯、乙酸及乙酸酐存在於羰化反應器中所維持之液體反應組成物中。液體反應組成物中之乙酸甲酯濃度可為自1至30重量%，例如自5至30重量%之範圍。液體反應組成物中之乙酸濃度可為自0.1至50重量%之範圍且乙酸酐可為自0.1至30重量%之範圍。

[0053] 乙酸及乙酸酐產物可自該羰化反應器中回收，係藉由自羰化反應器連續移除部分液體反應組成物、回收其乙酸及乙酸酐產物即使仍保留之組分再循環至該羰化反應器。所抽出之液體反應組成物可藉由加熱或未加熱而通過分離區，自該分離區使包括乙酸及乙酸酐產物之蒸氣餾分與包括銻羰化觸媒及鹼金屬/鹼土金屬碘化物鹽之液體餾分予以分離。該液體餾分可返回至該羰化反應器。可使用一或多個蒸發器以在使觸媒返回至該羰化反應器之前分離該液體餾分。適宜之蒸發器可選自由單階段閃蒸器、蒸餾塔、短路徑蒸餾、薄膜蒸發器、升膜蒸發器（rising film evaporators）、降膜蒸發器（falling film

evaporators)、短管渦流蒸發器、強制循環蒸發器及其組合所組成之群。該乙酸及乙酸酐在一或多個分離階段中自蒸氣餾分被回收，而其他輕質組分如乙酸甲酯、烷基碘及乙酸則被再回收至該羰化反應器。較好者為，自該混合進料移除乙酸甲酯，因其亦會降低混合進料中之甲基碘濃度。較好者為，並無用以分離乙酸與乙酸酐之蒸餾階段。因此，混合進料可無強烈之能源需求地自乙酸甲酯羰化而有利地製造。

[0054] 乙酸甲酯羰化反應中使用之一氧化碳較好者為至少95%純度，例如至少97%純度。一般雜質包含（但不限於）氫、二氧化碳、氮、稀有氣體及低碳烷類。銻觸媒需要氫以增進速率及維持觸媒穩定性。因此，若一氧化碳源中缺乏氫，則可對反應器中饋入額外的氫。

[0055] 一氧化碳可獲自天然氣來源。該合成氣來源可衍生自認合適當來源，包含天然氣、石油產物、煤炭、生質材料等。某些具體例中，用於上述製程之有些或全部起始物可部分或全部衍生自合成氣。例如，乙酸可自甲醇及一氧化碳形成，該兩者可衍生自合成氣。乙酸甲酯可藉由乙酸及甲醇之酯化而產生。該合成氣可藉由部分氧化再形成或蒸氣再形成而形成，且該一氧化碳可分離自合成氣。類似地，使乙酸氫化形成該粗製乙醇液流之步驟中使用之氫可分離自合成氣。該合成氣接著可衍生自各種碳源。該碳源例如可選自由天然氣、石油、石油產物、煤炭、生質材料及其組合所組成之群組。合成氣或氫亦可獲自生物衍生之甲烷氣體，如藉掩埋廢棄物或農業廢棄物所產生之生物衍生之甲烷氣體。

[0056] 生質材料實例包含（但不限於）農業廢棄物、森林產物、草皮及其他纖維素材料、儲木場木材剩餘物、軟木片、硬木片、樹枝、樹幹、葉子、樹皮、木屑、不合規格紙漿、玉米、玉米穗稈、小麥稈、稻稈、甘蔗渣、柳枝稈、芒草、動物排泄物、城市垃圾肥、城市汙水、商業廢棄物、葡萄浮石、杏核殼、大胡桃殼、椰子殼、咖啡渣、草粒、乾草粒、木粒、紙板、紙、塑膠及布。亦可使用木質素殘留物、半纖維素及無機化學品之水溶液之草漿黑液作為

生質材料。衍生自生質材料之合成氣與化石燃料如煤炭或天然氣相較，具有可偵測之 ^{14}C 同位素含量。

[0057] 於羰化反應器中之乙酸甲酯轉化率較好者為至少60%，如至少75%，且具有對乙酸酐之高選擇率至少為80%，例如至少95%。乙醇產物可使用數種不同技術，例如使用一或多個蒸餾塔自由該反應器產生之該粗製乙醇產物回收。該反應中產生之任何乙酸乙酯可回收至該混合進料中並返回到該反應。

[0058] 另一具體例中，乙酸酐可使用烯酮（ketene）為主之製程製造。此製造路徑係基於在低於800 °C之溫度使乙酸熱脫水成烯酮且隨後使烯酮與額外乙酸反應而形成乙酸酐。該第一脫水反應係在磷酸烷酯，如磷酸三乙酯存在下進行。此外，乙酸酐亦可自乙醛氧化而製得。

[0059] 該乙醇產物可為工業等級乙醇，其包括以該乙醇產物總重為準之自75至96重量%乙醇，例如自80至96重量%或自85至96重量%乙醇。該工業等級乙醇可具有少於12重量%之水，例如少於8重量%或少於3重量%。由於水與乙酸酐之反應，故本發明可以較少分離法獲得脫水的乙醇，例如無水乙醇。一具體例中，乾燥乙醇產物之乙醇產物較好含有大於96重量%之量的乙醇，例如大於98重量%或大於99.5重量%。經進一步分離水之該乙醇產物較好包括少於3重量%之水，例如少於2重量%或少於0.5重量%。

[0060] 藉本發明具體例所製得之完成之乙醇組成物可用於各種用途，包含作為燃料、溶劑、化學原料、醫藥產品、清潔劑、消毒劑、燃氫輸送或氫氣消耗消費等用途。於燃料應用中，完成之乙醇組成物可與汽油摻合用於交通工具如汽車、船及小型活塞式引擎飛機。於非燃料用途中，此完成之乙醇組成物可用作為衛生及化妝製劑、清潔劑、殺菌劑、塗料、油墨及醫藥之溶劑。該完成之乙醇組成物亦可使用作為醫藥產品、食品製劑、染料、光化學品及乳膠加工之製造製程中之加工溶劑。

[0061] 該完成之乙醇組成物亦可使用作為化學原料以製造其他化學品如

醋、丙烯酸乙酯、乙酸乙酯、乙烯、二醇醚類、乙胺類、乙基苯、醛類、丁二烯及高級醇類尤其是丁醇。製造乙酸乙酯中，該完成之乙醇組成物可藉乙酸酯化。其他用途中，該完成之乙醇組成物可經脫水而製造乙烯。可使用任何已知之脫水觸媒，如沸石觸媒或磷鎢酸觸媒以使乙醇脫水，如述於美國專利公開號2010/0030002及2010/0030001及WO2010146332者，其全部內文及揭示併入本文供參考。

[0062] 雖然已就本發明進行詳述，但在本發明精神及範圍內所作之修改對熟知本技藝者而言將為顯而易見。鑑於前述論述，本技藝中之相關知識及上述與先前技術及實施方式中相關之參考文獻，其揭示均併入本文供參考。此外，應了解本文及/或附屬申請專利範圍內所述之本發明目的及部分各種具體例及各種特徵可全部或部分予以組合或交換。在各種具體例之前述描述中，表示其他具體例之該等具體例可適當與一或多個其他具體例組合，其為熟知本技藝者可了解。再者，熟知本技藝者將了解前述描述僅為舉例說明且並不用以限制本發明。

【符號說明】

無。

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無。

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無。

申請專利範圍

1. 一種製造乙醇之方法，其包括：
 - a) 提供混合進料，該混合進料包括自20至95重量%之乙酸、自5至80重量%之乙酸酐、以及自0.1至20重量%之酯類，其係選自由乙酸甲酯、乙酸乙酯或其混合物所組成之群組；
 - b) 使該混合進料與氫以蒸氣相在反應器中於具有選自由錫、鈷、鉑及其組合所組成之群組之至少一種金屬之觸媒存在下接觸，而形成具有乙醇對於水之莫耳比大於1之粗製乙醇產物；及
 - c) 將該粗製乙醇產物於一或多個蒸餾塔中分離，而產生包括乙酸乙酯之第一液流及包括乙醇之第二液流。
2. 如請求項1之方法，其中該反應器係在自175°C至325°C之溫度及自100 kPa至3000 kPa之壓力下操作，且氫對乙酸之莫耳比係自1:1至1:25。
3. 如請求項1或2之方法，其中乙酸之轉化率大於30%且乙酸酐之轉化率大於90%。
4. 如前述請求項中任一項之方法，其中自乙酸及乙酸酐轉化成乙醇之總選擇率大於80%。
5. 如前述請求項中任一項之方法，其中該混合進料還進一步包括自10 wppm（重量ppm）至1000 wppm之二乙酸亞乙酯（ethylidene diacetate）。
6. 如前述請求項中任一項之方法，其中該混合進料具有乙酸對乙酸酐之莫耳比為15:1至1:15。
7. 如前述請求項中任一項之方法，其中該粗製乙醇產物包括自30至90重量%乙醇、自1至25重量%水、0至50重量%乙酸、0至10重量%乙酸酐、及0.1至25重量%乙酸乙酯。
8. 如前述請求項中任一項之方法，其中該粗製乙醇產物包括自30至90重量%乙醇、0重量%水、0至50重量%乙酸、0.01至10重量%乙酸酐、及0.1至25

重量%乙酸乙酯。

9. 如前述請求項中任一項之方法，其中該乙酸及乙酸酐係衍生自合成氣體，且其中該合成氣體係衍生自碳質材料，其係選自由石油、煤炭、天然氣及生質材料所組成之群組。
10. 如前述請求項中任一項之方法，其中該觸媒進一步包括選自由鈣、鎂、鎢、鉬及釩所組成之群組中之至少一種金屬或其矽酸鹽或其氧化物。
11. 如前述請求項中任一項之方法，其中該觸媒實質上不含銻、釷或銅。
12. 如前述請求項中任一項之方法，其進一步包括使包含乙酸甲酯之液流羰化而形成該混合進料。
13. 如請求項12之方法，其進一步包括使甲醇及乙酸酯化而產生乙酸甲酯。
14. 如前述請求項中任一項之方法，其進一步包括自該混合進料移除包括乙酸甲酯之輕餾份（light ends）。
15. 如前述請求項中任一項之整合方法，其中該混合進料並未進行自乙酸酐移除乙酸之分離過程。