



(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 201202181 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：100115920

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 06 日

(51)Int. Cl.：

C07C29/149 (2006.01)

C07C29/80 (2006.01)

C07C31/08 (2006.01)

C07C53/08 (2006.01)

C07C69/14 (2006.01)

(30)優先權：2010/05/07 美國

61/332,696

2011/04/26 美國

13/094,580

(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：傑夫塔克 羅德麥拉 JEV TIC, RAD MILA (RS)；約翰斯頓 維特 J JOHNSTON, VICTOR J. (US)；潘泰舒 PAN, TIAN SHU (CN)；史蓋次 馬克 O SCATES, MARK O. (US)；薛佛 羅納德 大衛 SHAVER, RONALD DAVID (US)；華納 R 杰 WARNER, R. JAY (US)；韋納 海闊 WEINER, HEIKO (DE)；查普曼 喬瑟菲維 T CHAPMAN, JOSEFINA T. (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：32 項 圖式數：4 共 52 頁

(54)名稱

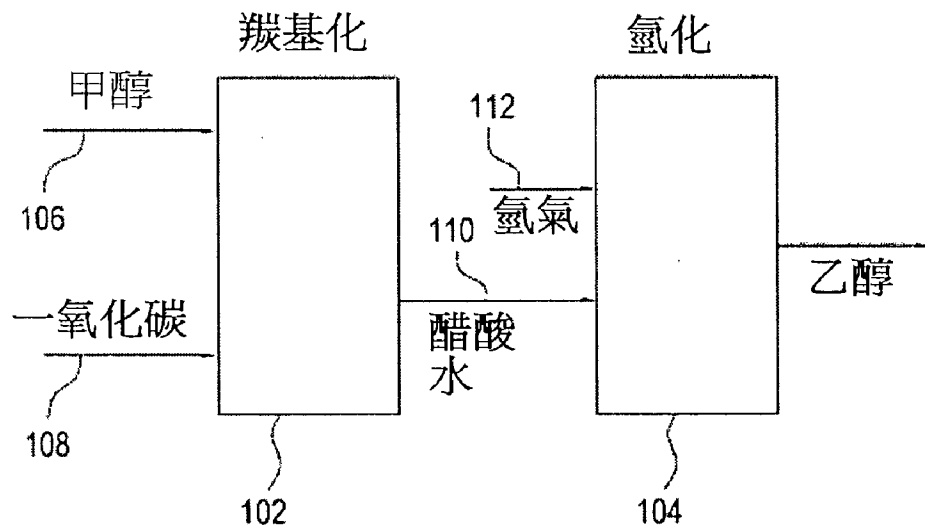
整合羰基化所獲得含水的醋酸進料流之酒精生產製程

ALCOHOL PRODUCTION PROCESS INTEGRATING ACETIC ACID FEED STREAM COMPRISING WATER FROM CARBONYLATION PROCESS

(57)摘要

在一實施方式中，本發明提供一種生產乙醇製程，包括在羰基化製程蒸餾塔中提供含高達 25 重量%水的純化醋酸流的步驟。本製程進一步包括在觸媒的存在及能有效形成包括乙醇和水的乙醇粗產物的條件下氫化醋酸的步驟。乙醇則是從乙醇粗產物回收。

100



100：整合製程

102：羰基化系統/羰基化區

104：氫化系統

106：甲醇進料

108：一氧化碳進料

110：醋酸產物流

112：氫氣進料

114：乙醇產物流

200：羰基化和氫化之整合製程

202：羰基化系統

204：氫化區

206：氫化分離區

208：反應區

209：羰基化分離區

210：羰基化反應器

212：閃蒸塔

214：輕餾份蒸餾塔或乾燥蒸餾塔

216：傾析器

218：蒸發器

220：氫化反應器

222：閃蒸塔

224：蒸餾塔

226：甲醇進料流

228：一氧化碳

230：攪拌器

232：物流

234：塔頂餾出物流

236：不易揮發流

238：塔頂餾出蒸氣流

240：側流/側餾出物/粗醋酸流

242：高沸點殘留物流

244：物流

246：輕相/輕液相

248：重相/重液相

250：氫氣饋入管路
252：管路/蒸氣進料
流
254：物流
256：管路
258：管路
260：壓縮機
262：管路
264：管路/物流
266：管路/物流
268：第二蒸餾塔
270：管路
272：管路
274：乙醛去除蒸餾塔
276：第三蒸餾塔
278：管路
280：管路
282：管路
284：管路



(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 201202181 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：100115920

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 06 日

(51)Int. Cl.：

C07C29/149 (2006.01)

C07C29/80 (2006.01)

C07C31/08 (2006.01)

C07C53/08 (2006.01)

C07C69/14 (2006.01)

(30)優先權：2010/05/07 美國

61/332,696

2011/04/26 美國

13/094,580

(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：傑夫塔克 羅德麥拉 JEV TIC, RAD MILA (RS)；約翰斯頓 維特 J JOHNSTON, VICTOR J. (US)；潘泰舒 PAN, TIAN SHU (CN)；史蓋次 馬克 O SCATES, MARK O. (US)；薛佛 羅納德 大衛 SHAVER, RONALD DAVID (US)；華納 R 杰 WARNER, R. JAY (US)；韋納 海闊 WEINER, HEIKO (DE)；查普曼 喬瑟菲維 T CHAPMAN, JOSEFINA T. (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：32 項 圖式數：4 共 52 頁

(54)名稱

整合羰基化所獲得含水的醋酸進料流之酒精生產製程

ALCOHOL PRODUCTION PROCESS INTEGRATING ACETIC ACID FEED STREAM COMPRISING WATER FROM CARBONYLATION PROCESS

(57)摘要

在一實施方式中，本發明提供一種生產乙醇製程，包括在羰基化製程蒸餾塔中提供含高達 25 重量%水的純化醋酸流的步驟。本製程進一步包括在觸媒的存在及能有效形成包括乙醇和水的乙醇粗產物的條件下氫化醋酸的步驟。乙醇則是從乙醇粗產物回收。

代號	說明
270	管路
272	管路
274	乙醛去除蒸餾塔
276	第三蒸餾塔
278	管路
280	管路
282	管路
284	管路

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無。

六、發明說明：

優先權主張

本發明申請案主張優先權在基 2011 年 4 月 26 日提出之美國專利申請案第 13/094,580 號，和 2010 年 5 月 7 日提出之美國專利暫時申請案第 61/332,696 號，其整個內容物和揭露在此納入參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明係廣泛地涉及到乙醇生產製程，特別是，整合來自羰基化製程的醋酸進料流之乙醇生產製程。這些醋酸進料流可包括水。

【先前技術】

供工業用之乙醇，其傳統生產方式是來自於石化原料，像是石油、天然氣和煤炭、來自於從進料中間體，像是合成氣、或者是來自於澱粉質原

料或纖維素原料，像是玉米或甘蔗。傳統方法生產乙醇的原料來自石化原料，以及纖維素原料，其生產方法包括乙烯之酸催化水合，甲醇同系化反應，直接醇合成和“費托合成”(Fischer-Tropsch synthesis)。不穩定性石化原料材料價格會引起傳統方式生產乙醇的成本波動，當原料材料價格的上漲時，使得以替代來源來生產乙醇的需求更有所增加。澱粉原料以及纖維素原料，可經由發酵轉化成為乙醇。但是，通常發酵是用於消費性乙醇生產，該乙醇適合作為燃料或一般消費者之用。此外，因為澱粉或纖維素原料的發酵會和作為食物來源競爭，因而限制乙醇可用於工業生產的量。

經由烷酸和/或其他含羰基化合物之還原生產乙醇已被廣泛地研究，以及各種組合的觸媒，支撐體和操作條件也在文獻中被提及。烷酸，例如：醋酸，之還原時會形成乙醇與其他化合物，或者在其副反應也會形成其他化合物。例如，在氫化反應中，酯連同乙醇和/或水會一起產出，而形成共沸物(azeotrope)，然而這卻是很難分離的。這些雜質可能會限制乙醇之生產，並且可能需要昂貴和複雜的純化系列，才能分離乙醇的雜質。此外，醋酸氫化通常會產生乙醇和水，以及伴隨者少量的副反應所產生的雜質和/或副產物。在最大之理論上的轉化率和選擇率，乙醇粗產物包括大約 72 重量%乙醇和 28 重量%水。為了形成純化乙醇，大部分那些一起形成的水必須從乙醇粗組成物中移除。此外，當轉換不完整時，未反應的酸可能留在乙醇粗產物中。它通常需要從乙醇粗產物移除這種殘留的醋酸產量，以便獲得純化的乙醇。

在文獻已提出一些整合醋酸生產和氫化的製程。一般來說，該醋酸製程生產係包含低於 1500 重量 ppm 水的冰醋酸。

舉例來說，美國專利第 7,884,253 號揭露從合成氣選擇性生產乙醇的方法和設備。合成氣是從纖維素生物料（或其他來源）衍生，可催化轉化為甲醇，這又可以催化轉化而形成醋酸或醋酸酯。醋酸產物可藉由移出液相反應組成物而從反應器移除之，以及可藉由醋酸產物由一座或多座閃蒸塔和/或分餾階段從液體反應組成物之其他成分分離而從反應器移除

之，該液相反應組成物之其他成分包含鉍觸媒、和/或鈣鐵和/或鈮的促進劑、甲基碘、水和未消耗的反應物，其可回收至反應器中，以保持其在液相反應組成物中的濃度。

歐洲專利號 EP2060553 揭露一種碳質進料生產乙醇的製程，其中碳質進料先轉化為醋酸，然後該醋酸加以氫化，轉化成乙醇。

美國專利第 4,497,967 號揭露一種從甲醇、一氧化碳和氫氣的原料製備乙醇的整合製程。這個製程酯化醋酸酐中間體，形成醋酸乙酯和/或乙醇。

美國專利第 7,351,559 號揭露一種生產乙醇的製程，其包括生化和合成轉化的結合，該製程可取得生產乙醇之高產率，同時可生產高價值的副產物。醋酸中間體來自碳水化合物，例如：玉米，用酶磨加工和發酵的步驟，隨後再使用酯化和氫化反應以轉化醋酸成乙醇。

因此，醋酸生產製程和乙醇生產製程整合之改進仍然有所需求。

【發明內容】

在第一實施方式中，本發明是針對生產乙醇的製程，包括在羰基化製程中從蒸餾塔提供包括高達 25 重量%水的純化醋酸流之步驟。該製程進一步包括在觸媒的存在下及能有效形成包括乙醇和水之乙醇粗產物的條件下氫化該純化醋酸流中的醋酸之步驟。然後該乙醇可從乙醇粗產物回收。在第二實施方式中，純化醋酸側餾出物會從羰基化製程中輕餾份蒸餾塔移出，以提供純化的醋酸流。在另一實施方式中，側餾出物被移出之位置的選擇係以想定之側餾出物的水含量而定。

【發明說明】

詳而言之，本發明涉及在觸媒的存在下氫化醋酸流中醋酸所生產的乙醇之回收製程。醋酸進料流可包括醋酸和水。醋酸氫化形成的乙醇粗產物，包括乙醇和水，一般是在相等的摩爾比。把水包括進醋酸進料流預計將會不利於生產乙醇，因為水是一種反應的副產物，在氫化中不會轉化。但是，現在竟然意外地發現，將醋酸和水一起饋入氫化反應器不會大幅

地影響醋酸轉換為乙醇，而且有利地提高從乙醇粗產物中回收乙醇的效率。在一實施方式中，將醋酸和水一起饋入氫化反應器可允許在較少能量下即能更有效地分離乙醇。

在一實施方式中，醋酸進料流包括高達 25 重量%水，例如，高達 20 重量%水，或高達 10 重量%水。就範圍而言，醋酸進料流可包括從 0.15 重量%至 25 重量%水，例如：從 0.2 重量%至 20 重量%水，從 0.5 重量%至 15 重量%水，或從 4 重量%至 10 重量%水。在一實施方式中，提供給乙醇生產製程的醋酸進料流包括水，其含量至少 1,500 重量 ppm，例如：至少有 2,500 重量 ppm，至少有 5,000 重量 ppm，或至少 1 重量%。其餘部分的醋酸進料流較佳為包括醋酸和氫氣，較佳者為氫氣對醋酸之摩爾比約 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。尤佳者為氫氣對醋酸之摩爾比大於 2:1，例如，大於 4:1 或大於 8:1。在一些實施方式中，醋酸進料流可能還包括其他羧酸和酸酐，以及可選擇性的乙醛和/或丙酮。特別的是，醋酸進料流可包括醋酸甲酯和/或丙酸。這些其他的化合物也可在本發明的製程中氫化。令人驚訝和意外的是，水的存在量即便高達 25 重量%也不會顯著地減少醋酸變成乙醇之轉化率或選擇率。對於本發明的目的而言，所用的術語“轉化率”是指在進料中醋酸量轉換為醋酸以外的化合物之比率。轉化率係以佔進料中醋酸摩爾數之百分率來表示。“選擇率”係以轉化的醋酸之摩爾百分率來表示。在此應該認識到，每一種由醋酸轉變之化合物具有獨立的選擇率，且選擇率也和轉化率無關。儘管乙醇的轉化率和選擇率的變化可能取決於反應條件和觸媒，但是水的存在不會造成醋酸轉化為乙醇的轉化率或選擇率有重大的變化。

在回收乙醇時，預計乙醇粗產物將會包括比氫化冰醋酸所產生的水更多的水量。乙醇粗產物較佳者為包括 5 至 70 重量%乙醇，例如，從 30 至 70 重量%乙醇，或從 45 至 70 重量%乙醇，及從 5 至 60 重量%水，例如：從 15 至 60 重量%水或從 20 到 60 重量%水。有利的是，最初在乙醇粗產物有更多的水時，則在回收乙醇時可減少初步蒸餾塔中煮沸水的需

求。一般來說，在最初的蒸餾塔餾出物中的水量可接近構成乙醇/水共沸物的共沸水量，而較佳者為低於 20 重量%，或低於 12 重量%。因為水量的減少，故也可改善進一步從餾出物分離乙醇。在一實施方式中，殘留物中的水對餾出物中的水之重量比大於 2:1，例如：大於 4:1 或大於 6:1。在一些實施方式中，特別是在較高的轉化率下，從第一蒸餾塔殘留物流可能有少量的醋酸，如低於 10 重量%，或低於 5 重量%，它允許殘留流在弱酸回收系統處理，或發送到反應性蒸餾塔將酸轉換成酯。

羰基化

在一實施方式中，醋酸可由羰基化製程生產。傳統的羰基化製程產生冰醋酸產物，其包括低於 1500 重量 ppm 水，如低於 500 重量 ppm 水，或低於 100 重量 ppm 水。該產物通常需要能源密集型的脫水步驟來實現這些低水含量。本發明實施方式可有益地免除脫水步驟，和/或允許羰基化製程在降低操作條件下運行，例如較低的能源需求。本發明藉由允許更多的水可以存在於醋酸之中，更為有利地實現整合的改進。

第 1 圖是一種按照本發明的整合製程 100 之示意圖。製程 100 包括羰基化系統 102 和氫化系統 104。羰基化系統 102 接收甲醇進料 106 和一氧化碳進料 108。甲醇和一氧化碳在羰基化區 102 反應，形成含醋酸和水之粗產物。閃蒸塔器可用於從粗產物清除殘留的觸媒。在一些實施方式中羰基化系統 102 還進一步包括純化系列，其具一座或多座蒸餾塔（未顯示在第 1 圖），以分離粗產物成醋酸產物流 110，其包括 0.15 重量%至 25 重量%的水。

醋酸產物流 110 饋入氫化系統 104，尤佳者為直接饋入。水已經存在於醋酸產物流 110，故一般是沒有必要進一步供給水，例如：供給水至共饋水 (co-feed water)。因此，輸送到氫化系統 104 之水較佳者為由醋酸產物流 110 來提供。氫化系統 104 也接收氫氣進料 112。在氫化系統 104 中，醋酸產物流中醋酸加以氫化，形成乙醇粗產物，其包括乙醇和其他化合物，例如：水、醋酸乙酯和未反應的醋酸。氫化系統 104 進一步包括一種或多種分離單元，如蒸餾塔，以便從乙醇粗產物回收乙醇。可從氫化系統

104 回收乙醇產物流 114。

本發明的製程可用於生產乙醇之任何氫化製程。以下進一步說明可用於醋酸氫化的物料、觸媒、反應條件和分離製程。

用於本發製程的原料，醋酸和氫氣，可衍生自任何合適的來源，包括天然氣、石油、煤炭、生物料等。適合於生產醋酸之甲醇羰基化製程介紹於美國專利號 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，可將乙醇之生產與這些甲醇羰基化製程整合在一起。

由於石油和天然氣價格會忽起忽落，從備用碳源來生產醋酸和中間體，例如甲醇和一氧化碳，的方法已經引起越來越大的興趣。尤其是，當石油的價格相對較高時，由其它較為合適的碳源所衍生的合成氣("syn gas")來生產醋酸可能會成為有利。例如：美國專利第 6,232,352 號所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，可以顯著地減少或大部分地消除新建醋酸廠的大型資本成本，以及其所伴隨產生的一氧化碳。由甲醇合成循環衍生轉出全部或部分合成氣，並將其提供至回收一氧化碳之分離單元，然後再用該一氧化碳於生產醋酸。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。舉例而言，醋酸可由甲醇和一氧化碳來形成，而它們可都來自於合成氣。可以藉由部分氧化重整或蒸氣重整以形成合成氣，而一氧化碳則可從合成氣分離。同樣地，用於氫化醋酸形成乙醇粗產物的氫氣，也可自合成氣分離。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。合成氣或氫氣也可源自生物衍生之甲烷氣體，像是由垃圾填埋場或農業廢棄物所產生的生物衍生之甲烷氣體。

在另一實施方式中，用於氫化步驟之醋酸可能是從生物料發酵形成。發酵製程中較佳者為採用醋化(acetogenic)製程或藉由同質醋化微生物來使

糖發酵產生醋酸，以及產生如果存在的話，也會是很少量其作為副產物之二氧化碳。發酵製程的碳效率較佳者為高於 70%，高於 80% 或高於 90%，而傳統的酵母製程通常其碳效率約 67%。或者可選擇地，用於發酵製程的微生物可為一菌屬，其係選自包含梭狀芽孢桿菌、乳酸桿菌、摩雷拉梭狀芽孢桿菌(Moorella)、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，以及特別是，菌種其係選自包含蘋果酸梭菌、酪酸梭菌、摩雷拉嗜熱性梭菌(Moorella thermoacetica)、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)，其可氣化形成氫氣，而可使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。

生物料例如包括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、葡萄桿、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。例如，參見美國專利第 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，該紙漿可被烘乾以形成紙張。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 35377 號，在此也納入參考，其提供藉由炭素材料，例如石油、煤炭、天然氣和生物料轉化生產甲醇之方法。這個製程包括固體和/或液體炭素材料之氫化氣化獲取製程氣，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，而該甲醇可經羰基化以得醋

酸。該方法也同樣可產生氫氣，其如上所述可用於本發明。美國專利第 5,821,111 號，其中揭露廢棄之生物料可通過氣化轉化成合成氣的製程，和美國專利第 6,685,754 號揭露含氫氣體態組成物，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。

饋入氣化反應器的醋酸進料也可包括其他羧酸及酐，以及乙醛和丙酮。較佳為合適的醋酸進料流包括由一種或更多的化合物選自醋酸、醋酸酐、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氣化。在一些實施方式中，羧酸，例如：丙酸或其酸酐，的存在也許有利於生產丙醇。水也可存在於醋酸進料中。

另外，可直接採取來自甲醇羰基化單元中之閃蒸塔而以蒸氣形式的醋酸以做為粗產物，例如於美國專利第 6,657,078 號所描述，其全部內容在此納入參考。例如，粗蒸氣產物可直接饋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，進而節約整體處理成本。

雖然羰基化可能是優選的醋酸生產方法，但是其他合適的方法也可以採用。在一採用羰基化的優選實施方式中，如第 1 圖所示，較佳者為羰基化系統 102 包括反應區，其包括反應器、閃蒸塔和可選擇性包括的回收裝置。在一實施方式中，在合適的反應器中，例如：在連續攪拌槽反應器 ("CSTR") 或鼓泡塔反應器中，使一氧化碳與甲醇進行反應。較佳者為羰基化製程是一種低水含量的，被催化的，像是以銨來催化的，甲醇羰基化成為醋酸之製程，如美國專利第 5,001,259 號所舉例，其內容在此納入參考。

羰基化反應可在均相催化反應系統進行反應，該系統中包括反應溶劑、甲醇和/或其反應性衍生物，元素週期表 VIII 族觸媒，至少確定濃度的水，和可選擇性的碘鹽。

合適的觸媒包括週期表 VIII 族觸媒，例如，銨和/或銨觸媒。當利用銨觸媒，銨觸媒可以依照任何合適的形式添加，使得活性銨觸媒係羰基碘絡合物。典型銨觸媒記載於 Michael Gauß 等氏，Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in

Two Volume,., 第 2.1 章, 27-200 頁, (第 1 版, 1996 年)。可選擇性地保持在此處所描述製程的反應混合物中之碘鹽可以可溶性鹼金屬或鹼土金屬鹽或季銨鹽或鎘鹽之形式來呈現。在某些實施方式中, 可採用觸媒的輔促進劑(catalyst co-promoter), 其包括碘化鋰、醋酸鋰或它們的混合物。鹽輔促進劑可以其將產生碘鹽之非碘鹽之形式來加入。碘化物觸媒穩定劑可直接引入到反應系統。另外, 碘鹽可在現場(in-situ)產生, 因為在反應系統的操作條件下, 於反應介質中廣泛的非碘鹽前體將與甲基碘或氫碘酸反應, 而生成相應的輔促進劑碘鹽穩定劑。如需關於銨催化和碘化鹽生成的細節, 參閱美國專利號 5,001,259、5,026,908 和 5,144,068, 其在此納入參考。

當利用銨觸媒時, 銨銨觸媒可包括任何含銨化合物, 其可溶於液相反應組成物中。銨觸媒可用任何合適的形式加入反應液組成物供羰基化反應, 該銨觸媒溶解在液體反應組成物中或可轉換為一種可溶性的形式。可添加到反應液組成物的合適含銨化合物, 其例包括: 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、 $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ 和六氯銨酸 $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$ 。銨的無氯絡合物, 如醋酸鹽、草酸鹽和乙醯醋酸鹽通常被用為起始原料。在液相反應組成物中銨觸媒的濃度可能會在 100 至 6,000ppm 的範圍內。利用銨觸媒的甲醇羰基化是眾所周知的, 一般是描述於美國專利號 5,942,460、5,932,764、5,883,295、5,877,348、5,877,347 和 5,696,284, 其在此納入參考。

鹵素輔觸媒/促進劑一般配用 VIII 族金屬觸媒成分。甲基碘是首選的鹵素促進劑。較佳者為, 在反應介質中鹵素促進劑濃度範圍從 1 重量%至 50 重量%, 較者佳為從 2 重量%至 30 重量%。

鹵素促進劑可以配用鹽穩定劑/輔促進劑化合物。尤佳者為碘化物或醋酸鹽, 例如碘化鋰或醋酸鋰。

可作為本發明催化系統的一部分之其他促進劑和輔促進劑, 如美國專利

第 5,877,348 號所述，在此納入參考。合適的促進劑係選自鈦、鐵、鎢、銻、鋅、鎘、銻、鎳、汞、鎳、鉑、鈳、鈦、銅、鋁、錫及銻，而且尤佳為選自鈦及鐵。具體之輔促進劑記載於美國專利第 6,627,770 號，在此納入參考。

促進劑可存在於有效含量高達其在液體反應組成物和/或從醋酸回收階段回收到羰基化反應器的任何液體製程流中的溶解度限制。在使用促進劑時，存在於液相反應組成物的促進劑適當量係為，使促進劑對金屬觸媒摩爾比為 0.5 : 1 至 15 : 1，較佳者為 2 : 1 至 10 : 1，更優選者為 2 : 1 至 7.5 : 1。一種合適的促進劑濃度係為 400 至 5,000ppm。

在一實施方式中，在反應器中羰基化的反應溫度較佳者為從 150°C 至 250°C，例如，從 150°C 至 225°C，或從 150°C 至 200°C。羰基化反應的壓力較佳者為從 1 至 20 百萬帕(MPa)，尤佳為 1 至 10 百萬帕，最好是 1.5 至 5 百萬帕。通常是在溫度從約 150°C 至約 200°C，總壓力約 2 至約 5 百萬帕的液相反應中製造醋酸。

在一實施方式中，反應混合物包含反應溶劑或溶劑混合物。溶劑較佳為和觸媒系統相容，並且可以包括純醇類、醇原料的混合物，和/或所欲得的羧酸和/或此二種化合物之酯。在一實施方式中，溶劑和（低水）羰基化製程之液體反應介質較佳者係均為醋酸。

例如，通過甲醇反應物和醋酸產物之間的酯化反應，水可在反應介質中現場形成。在一些實施方式中，水與反應介質之其他成分一起或分別被引入反應器。水可與從反應器移出的反應產物中其他成分分離，並可控制含量地回收，以維持水在反應介質所欲的濃度。較佳者為，水在反應介質所欲得之濃度範圍保持在從 0.1 重量%至 16 重量%，例如，從 1 重量%至 14 重量%，或從 1 重量%至 3 重量%，該百分率係對反應產物總重量而言。

在反應介質中維持有所欲羧酸和醇所形成之酯，該醇較佳者為用於羰基化之醇，以及維持有比存在於碘化氫的碘離子更多的額外碘離子，那麼即使在低水濃度亦能獲得所期望的反應速率。優選酯的例子是醋酸甲

酯。額外的碘離子較佳者為來自碘鹽，其中碘化鋰 (LiI) 是首選。目前已經發現到，如美國專利第 5,001,259 號所描述的，在低水濃度下，醋酸甲酯和碘化鋰可作為反應速率促進劑，而只有當每一種這些成分都以相對高濃度地存在，而且這些成分都同時存在時，促進效果才會較高。碘離子的絕對濃度並不會限制本發明的實用性。

在低水羰基化中，有機碘化物促進劑以外的碘化物存在於觸媒溶液，其含量從 2 重量%至 20 重量%，例如，從 2 重量%至 15 重量%，或從 3 重量%至 10 重量%；醋酸甲酯可能存在的含量從 0.5 重量%至 30 重量%，例如，從 1 重量%至 25 重量%，或從 2 重量%至 20 重量%；而碘化鋰可能存在的含量從 5 重量%至 20 重量%，例如，從 5 重量%至 15 重量%，或從 5 重量%至 10 重量%。該觸媒可存在於觸媒溶液中，其含量從 200 重量 ppm 至 2,000 重量 ppm，例如，從 200 重量 ppm 至 1,500 重量 ppm，或從 500 重量 ppm 至 1,500 重量 ppm。

醋酸的氫化

羰基化系統可與醋酸氫化製程整合生產乙醇，其中氫化反應條件和觸媒如下所述。

醋酸以及水，可在反應溫度下蒸發，隨後該蒸發的醋酸可以未稀釋狀態，或者以例如：氮氣、氫氣、氫氣、二氧化碳之類的相對惰性載氣稀釋後，再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，然後可將蒸發的醋酸進一步加熱到反應器入口溫度。在另一實施方式中，醋酸於蒸發之前與其他氣體態混合，然後加熱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/或回收氣體態通過醋酸，將醋酸轉移成蒸氣狀態，其次加熱合併之氣體流到反應器入口溫度。

根據本發明的實施方式之醋酸氫化形成乙醇製程的實施方式可使用多種配置，包括固定床反應器或流化床反應器。在許多本發明的實施方式中，則可以使用“絕熱”反應器。在這些實施方式中，幾乎沒有或根本沒有必

要在反應區通入內部管道作熱量之添加或移除。在其他實施方式中，不論其是否具或不具熱交換、淬火，或更多的進料之引進，可以使用徑向流動反應器或反應器組，或一系列蒸餾塔的反應器。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的容器，其中熱交換器介入之。

在優選的實施方式中，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，來傳遞或通過觸媒。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，或從 250°C 至 300°C。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 1,000/小時，大於 2,500/小時，甚至大於 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。

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可選擇性地進行，雖然並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。

接觸或滯留時間也有很大的不同，取決於醋酸量、觸媒、反應器、溫度和壓力等變數。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為在至少為 0.1 秒至 100 秒，例如，從 0.3 至 80 秒或 0.4 至 30 秒。

醋酸氫化形成乙醇較佳者為在氫化觸媒的存在下進行。合適的氫化觸媒包括金屬觸媒，其包含第一金屬和任意的一種或一種以上的第二金屬，

第三金屬或任意的幾種其他金屬，隨意地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係選自包含元素週期表 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/銻、鈮/鈦、鈮/銻、鈷/鈮、鈷/鉑、鈷/鉻、鈷/鈦、鈷/錫、銀/鈮、銅/鈮、銅/鋅、鎳/鈮、金/鈮、鈦/銻及鈦/鐵。典型觸媒進一步記載於美國專利號第 7,608,744 號和第 7,863,489 號，與美國專利申請公開案號 2010/0029995，其全部內容在此納入參考。在另一實施方式中，觸媒包括在美國專利申請公開案號 2009/0069609 描述的鈷/鉑/硫類型的觸媒，其全部內容在此納入參考。

在一實施方式中，觸媒包括第一金屬，選自包含銅、鐵、鈷、鎳、鈦、銻、鈮、鐵、鉍、鉍、鉑、鈦、鋅、鉻、銻、鉑和鎢之群組。較佳為第一金屬選自鉑、鈮、鈷、鎳和鈦。更優選為第一金屬選自鉑和鈮。在本發明一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%，例如低於 3 重量%或低於 1 重量%，由於鉑昂貴的價格。

如上所述，在一些實施方式中，該觸媒可選擇性地還包括第二金屬，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、鉑、錫、鉻、鐵、鈷、鈦、鎢、鈮、鉑、鑼、鈾、錳、鈦、銻、金及鎳之群組。尤佳者為，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 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能互為合金之金屬，或可以是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。觸媒亦可包括第三金屬，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。在較佳的實施方式中，第三金屬是選自包含鈷，鈮，鈦，銅，鋅，鉑，錫及銻之群組。尤佳者為第三金屬選自鈷，鈮及鈦。如果存在的話，第三金屬總重量是在 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，觸媒還進一步包括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”，指支撐體包括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%，從 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（似雞蛋殼）或塗佈在支撐體的表面。

對此領域之熟悉技藝者即知選擇支撐體材料，使得該觸媒體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，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、活性炭及其混合物。

觸媒支撐體可能會被支撐體改性劑所改質。在一些實施方式中，支撐體改性劑可以是酸性改性劑，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括那些選自包含二氧化鈦(TiO_2)、氧化鋯(ZrO_2)、氧化鈮(Nb_2O_5)、氧化鉭(Ta_2O_5)、氧化鋁(Al_2O_3)、氧化硼(B_2O_3)、氧化磷(P_2O_5)和三氧化二銻(Sb_2O_3)之群組。首選酸性支撐體改性劑包括那些選自包含二氧化鈦(TiO_2)、氧化鋯(ZrO_2)、氧化鈮(Nb_2O_5)、氧化鉭(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(Cr_2O_3)、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，支撐體改性劑可以是一個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括硝酸鹽、亞硝酸鹽、醋酸鹽和乳酸鹽亦可使用。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。較佳者為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括偏矽酸鈣，較佳者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)。

另一較佳的氧化矽/氧化鋁支撐體材料是 KA-160 二氧化矽 (Sud Chemie 公司)，其具有標稱直徑(nominal diameter)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。這樣的浸漬技術描述在美國專利號 7,608,744 和 7,863,489，與美國專利申請公開案號 2010/0197485，其全部內容在此納入參考。

特別的是，醋酸氫化可達到良好的轉化率和良好的乙醇選擇率和產率。轉化率可在 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，例如在至少有 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，但要彌補低選擇率則會更困難。

“選擇率”係以轉化的醋酸之摩爾百分率表示。在此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，而選擇率也與轉化率無關。例如：如果 60 摩爾%的醋酸轉化為乙醇，則我們即指乙醇的選擇率為 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”，具體係指乙醇、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之選擇率是低於 4%，例如低於 2% 或低於 1%。較佳者為在氫化過程中，檢測不到這些不被期待的產物。在一些本發明實施方式中，烷烴形成率是低的，通常是在 2% 以下，往往是低於 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”是指氫化過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為 100 至 3,000 克乙醇，例如：400 至 2,500

克以醇或 600 至 2,000 克乙醇。

在本發明的條件下操作，可以導致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，一般應為每小時至少有 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。若藉由發酵生產乙醇，由於經濟規模之考量，一般並不適合採用本發明實施方式中所能實現的單一乙醇生產設施。

在不同的實施方式中，由氫化製程所得的乙醇粗產物，在任何後續加工之前，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“乙醇粗產物”是指任何包括 5 重量%至 70 重量%乙醇和 5 重量%至 60 重量%水的組成物。在一些典型實施方式中，乙醇粗產物包括乙醇，其含量佔乙醇粗產物總重量之 5 重量%至 70 重量%，例如，30 重量%至 70 重量%，或從 45 重量%至 70 重量%，該百分率係對乙醇粗產物總重量而言。較佳者為乙醇粗產物含有至少 10 重量%乙醇，至少 15 重量%乙醇或至少 20 重量%乙醇。如上所述，水一般會以大於從氫化冰醋酸所預期的量之份量出現。乙醇粗產物可包含，例如，從 5 至 60 重量%水，如從 15 到 60 重量%水或從 20 到 60 重量%水。

乙醇粗產物亦可進一步包括未反應醋酸，根據其轉化率而定，例如，其量低於 90 重量%，例如低於 80 重量%或低於 70 重量%。就範圍而言，存在於乙醇粗產物中未反應的醋酸可選擇性的含量從 0 至 90 重量%，例如從 1 至 80 重量%，從 2 至 70 重量%，或 5 至 70 重量%。在醋酸氫化或者通過副反應也可以產生醋酸乙酯，且其可能存在的量，例如是從 0 至 20 重量%，例如：從 0 至 15 重量%，從 1 至 12 重量%或從 3 至 10 重量%。此外，通過副反應可以產生乙醛，其含量，例如：從 0 至 10 重量%，如：從 0 至 3 重量%，從 0.1 至 3 重量%，或 0.2 至 2 重量%。其他成分，例如：酯類、醚類、醛類、酮類、烷烴類、二氧化碳，如果檢

測得到的話，其總量低於 10 重量%，例如，低於 6 重量%，或低於 4 重量%。就範圍而言，這些其他成分總含量可從 0.1 至 10 重量%，例如，從 0.1 至 6 重量%，或從 0.1 至 4 重量%。乙醇粗產物典型成分組成範圍提供於表 1。

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	30 至 70	45 至 70	25 至 50
醋酸	0 至 90	1 至 80	2 至 70	5 至 70
水	5 至 60	15 至 60	20 至 60	20 至 40
醋酸乙酯	0 至 35	0 至 15	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，乙醇粗產物包括醋酸，其含量低於 20 重量%，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，醋酸的轉化率較佳者為高於 75%，如高於 85%或高於 90%。此外，較佳者為乙醇的選擇率也可以較高，其較佳者為是高於 75%，如高於 85%或高於 90%。

羰基化和氫化之整合

第 2 圖顯示典型羰基化和氫化之整合製程 200，其中包括羰基化系統 202、氫化區 204 和氫化分離區 206。羰基化系統 202 包括 (1) 反應區 208，其中包括羰基化反應器 210 和 212 閃蒸塔，(2) 羰基化分離區 209，其中包括至少一蒸餾塔，例如，輕餾份蒸餾塔或乾燥蒸餾塔，214，和相分離器，例如：傾析器，216。氫化區 204 包括蒸發器 218 和氫化反應器 220。氫化分離區 206 包括閃蒸塔 222 和蒸餾塔 224，也稱為“酸分離蒸餾塔”。第 3 圖顯示典型氫化區 204，其包括具有多座蒸餾塔之氫化分離區 206。

在羰基化系統 202 中，將包括甲醇和/或其反應性衍生物和一氧化碳 228 之甲醇進料流 226 送入羰基化反應器 210 的較低下部份。合適的甲醇反應衍生物包括醋酸甲酯、二甲醚、甲酸甲酯及其混合物。至少有一些甲醇和/或其反應性的衍生物會與醋酸產物或溶劑反應而轉換為，且因此存在為，在液相反應組成物中的醋酸甲酯。醋酸甲酯在液體反應組成物中的範圍濃度是從 0.5 重量%至 70 重量%，例如：從 0.5 重量%至 50 重量%，從 1 重量%至 35 重量%，或從 1 重量%至 20 重量%。

反應器 210 較佳者為攪拌容器，例如，CSTR，或者為氣泡蒸餾塔類型的容器，其具攪拌器 230 或無攪拌器，而其中的反應介質，較佳為自動地，維持在預定的水平。在正常運行期間，實質上可保持這種預定的水平不變。根據需要，甲醇、一氧化碳和足夠的水可以不斷地進入反應器 210，以至少保持水在反應介質中具限定的濃度。在一實施方式中，一氧化碳，例如：在氣態，不斷地被引入反應器 210，其引入點刻意在攪拌器 230 的下面，該攪拌器是用來攪拌內容物。如上所述，可控制反應器 210 的溫度。一氧化碳進料 228 引入的速度足以維持所欲的總反應器壓力。

氣態一氧化碳進料較佳者為藉由攪拌器 230 徹底分散通過反應介質。清除氣刻意通過尾氣管路（未顯示）從反應器 210 排出，以防止氣態副產物，如甲烷、二氧化碳和氫氣的積聚，並在一給定的總反應器壓力下保持一氧化碳的分壓。

粗醋酸產物是從反應器 210 取出，其速度足以維持恆定的液位，並通過物流 232 提供閃蒸塔 212。

在閃蒸塔 212 中，於閃蒸分離步驟分離粗醋酸產物，以獲得揮發性（“蒸氣”）塔頂餾出物流 234，其包括醋酸和不易揮發流 236，其包括含觸媒的溶液。含觸媒的溶液包括醋酸溶液，其包含銻和碘鹽以及少量的醋酸甲酯、甲基碘和水。不易揮發流 236 較佳者為加以回收至反應器 210。蒸氣塔頂餾出物流 234 還包括甲基碘、醋酸甲酯、水和“錳酸鹽還原化合物”（“PRC”）。

將自閃蒸塔 212 之塔頂流 234 導向至分離區 209。分離區 209 包括輕餾份

蒸餾塔 214 和傾析器 216。分離區 209 還可包括其他單元，例如：乾燥蒸餾塔、一座或多座移除 PRC 之蒸餾塔、重餾份蒸餾塔、萃取器等。

在輕餾份蒸餾塔 214 中，物流 234 產生一塔頂餾出蒸氣流 238，一種純化醋酸流，其較佳者為通過側流 240 移出，以及高沸點殘留物流 242。通過側流 240 移出的純化醋酸較佳者為，實質上並沒有由此消除任何水分，被傳送到，例如被直接傳送到氫化系統 204。因此，本發明藉由使用具有比冰醋酸較高水含量的醋酸流，可有益地減少或省略下游從羰基化系統 202 中輕餾份蒸餾塔 214 移除水的需要，以提高生產效率。

在一實施方式中，蒸餾塔 214 包括具有不同水濃度的塔盤。在這種情況下，在整座蒸餾塔中移出之側餾出物組成可能有所不同。因此，移出側餾出物之塔盤的選擇可基於所欲的水濃度，例如：高於 0.5 重量%。在另一實施方式中，蒸餾塔的配置可以是多樣的，以達到在側餾出物獲得所欲的水量或濃度。因此，醋酸進料，例如：基於所欲的水含量，自蒸餾塔取出而得。因此，在一實施方式中，本發明提供生產乙醇的製程，包括在羰基化製程中從輕餾份蒸餾塔移出純化醋酸側餾出物之步驟，其中引出側餾出物的位置是基於側餾出物之水含量而定。側餾出物的水含量可從 0.15 重量%至 25 重量%。本製程進一步包括在觸媒的存在而於形成乙醇粗產物有效的條件下，氫化該純化醋酸流中醋酸之步驟，該乙醇粗產物包括乙醇和水；並且從乙醇粗產物回收乙醇。

在另一實施方式中，分離區 209 包括第二蒸餾塔，如乾燥蒸餾塔（未顯示）。一部份粗醋酸流 240 可導向第二蒸餾塔，以便從側餾出物 240 以及其他成分，如酯和鹵素，分離一些水。在這種情況下，乾燥蒸餾塔可產生醋酸殘留物，其包括醋酸，和 0.15 重量%至 25 重量%的水。按照本發明，從第二蒸餾塔移出的醋酸殘留物可以饋入氫化系統 204。

純化醋酸流，在一些實施方式中，其包括醋酸甲酯，例如：含量從 0.01 重量%至 10 重量%，或 0.1 重量%至 5 重量%。這醋酸甲酯，在優選實施方式中，可能會減少，而形成甲醇和/或乙醇。除有醋酸、水和醋酸甲酯外，純化醋酸流可能包括有鹵素，例如：甲基碘，其可從純化醋酸流

中移除。

返回到蒸餾塔 214，低沸點的塔頂餾出蒸氣流 238 較佳者為被加以冷凝和導向至塔頂餾出物相分離裝置，如圖所示的塔頂餾出物接收傾析器 216。在製程中刻意保持這樣的條件，使得曾經在傾析器 216 的低沸點的塔頂餾出蒸氣流 238 分離成輕相和重相。一般來說，冷卻低沸點塔頂餾出蒸氣流 238 到溫度足以冷凝和分離可冷凝性的甲基碘、醋酸甲酯、乙醛等羰基化成分和水成為兩相。氣態部分的低沸點塔頂餾出蒸氣流 238 可包括一氧化碳，和其他非可冷凝性氣體，如甲基碘、二氧化碳、氫氣等，其通過物流 244 從傾析器 216 逸出。

來自傾析器 216 冷凝的輕相 246 較佳為包括水、醋酸和高錳酸鹽還原化合物（"PRC"），以及大量的甲基碘和醋酸甲酯。來自傾析器 216 冷凝的重相 248 一般包括甲基碘、醋酸甲酯和 PRC 高錳酸鹽還原化合物。冷凝重液相 248，在一些實施方式中，則進行再循環，直接或間接地返回反應器 210。例如，部分冷凝重液相 248 可以伴隨其一般係少量，例如佔重液相從 5 至 40 體積%或 5 至 20 體積%之導向 PRC 移除系統之滑流（未顯示），而被回收到反應器 210。按照本發明之實施方式，此重液相 248 的滑流可被單獨處理，或者可結合冷凝輕液相 246 作進一步蒸餾和萃取，以移除羰基雜質。

來自羰基化製程 202 中蒸餾塔 214 之醋酸側餾出物 240 較佳為導向至氫化系統 204。在一實施方式中，純化醋酸流可為來自輕餾份蒸餾塔 214 之側流 240。

在氫化系統 204 中，氫氣饋入管路 250 和包括醋酸和水的側餾出物 240 輸送到蒸發器 218。移出蒸氣進料流 252 並送到氫化反應器 220。在一實施方式中，管路 250 和 240 可合併，共同輸送到蒸發器 218。蒸氣進料流 252 的溫度較佳者為從 100°C 至 350°C，例如，從 120°C 至 310°C，或 150°C 至 300°C。蒸氣進料流 252 包括 0.15 重量%至 25 重量%的水。任何未蒸發的進料是由蒸發器 218 通過物流 254 除去，如第 2 圖所示，可再回收或丟棄。另外，雖然第 2 圖顯示管路 252 導向反應器 220 的頂部，

但是管路 252 可直接導向反應器 220 的側邊，上部或底部。反應區 204 之進一步修改和附加元件介紹如下。

反應器 220 包含用於氫化羧酸，其較佳者為醋酸，的觸媒。在氫化製程中，較佳者為不斷從反應器 220 通過管路 256 移出乙醇粗產物，並導向至分離區 206。

分離區 206 包括閃蒸塔 222 和第一蒸餾塔 224。如第 3 圖所示，可包括其他蒸餾塔用以在必要時進一步分離及純化乙醇粗產物。乙醇粗產物可加以冷凝並輸送到閃蒸塔 222，這又提供蒸氣流和液體流。閃蒸塔器 222 之操作溫度從 20°C 至 250°C，例如，從 30°C 至 250°C，或 60°C 至 200°C。閃蒸塔 222 的壓力可從 50 千帕至 2,000 千帕，例如，從 75 千帕至 1,500 千帕，或從 100 千帕至 1,000 千帕。

逸出閃蒸塔 222 之蒸氣流可包括氫氣和碳氫化合物，其可加以清除和/或通過管路 258 返回反應區 204。如第 2 圖所示，返回的部分蒸氣流通過壓縮機 260，並結合氫進料一起送入蒸發器 218。

移出閃蒸塔 222 的液體，作為進料組成物通過管路 262 泵送到蒸餾塔 224 側邊，如第 3 圖所示使用多座蒸餾塔時，蒸餾塔 224 其可被稱為第一蒸餾塔。蒸餾塔 224 也可稱為“酸分離蒸餾塔”。通常管路 262 的內容物實質上類似於直接從反應器 220 所獲得之產物，其實也可以定性為乙醇粗產物。然而，管路 262 的進料組成物線較佳者為實質上沒有氫氣、二氧化碳、甲烷和乙烷，其藉由閃蒸塔 222 去除。管路 262 典型組成物列於表 2。應該了解的是，液體管路 262 可含有 262 未列出之其他成分，如在進料中之額外成分。

表 2：進料組成			
	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
乙醇	5 至 70	30 至 70	25 至 50
醋酸	< 90	1 至 80	2 至 70
水	5 至 60	15 至 60	20 至 60
醋酸乙酯	< 20	0.001 至 15	1 至 12
乙醛	< 10	0.001 至 3	0.1 至 3
縮醛	< 5	0.001 至 2	0.005 至 1
丙酮	< 5	0.0005 至 0.05	0.001 至 0.03
其他醇類	< 8	< 0.1	< 0.05
其他酯類	< 5	< 0.005	< 0.001
其他醚類	< 5	< 0.005	< 0.001

在本份申請中低於 (<) 顯示的量較佳者為不存在，如果存在的話，可能僅存在微量，或重量大於 0.0001%。

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、甲基乙醚、異丁基乙醚或其混合物。表 2 中“其他醇類”可以包括但不限於甲醇、異丙醇、正丙醇、正丁醇或其混合物。在一實施方式中，進料組成物，例如：管路 215，可以包括丙醇，如異丙醇和/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，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。

可選擇性地，乙醇粗產物可通過一片或多片隔離膜分離氫氣和/或其他非可冷凝性氣體非可冷凝性氣體。在其他可選的實施方式中，乙醇粗產物可直接饋入酸分離蒸餾塔作為蒸氣進料，而非可冷凝性氣體可以是從蒸餾塔之塔頂餾出物回收之。

當管路 262 中醋酸含量低於 5 重量%時，酸分離蒸餾塔 224 可以被跳過，而管路 262 可直接引入第二蒸餾塔，該第二蒸餾塔也統稱為“輕餾份蒸餾

塔”。此外，可運作蒸餾塔 224，使其初步除去大部分的水作為殘留物。在第 2 圖所示的實施方式中，管路 262 是引入第一蒸餾塔 224 的較低下部份，例如在下方一半或更低的三分之一處。根據醋酸轉化率和第一蒸餾塔 224 的操作，未反應的醋酸、水和其他重餾份，如果存在的話，將於管路 262 自組成物中移除，較佳者為不斷取出以當作殘留物。在優選實施方式中，在管路 262 中有較大量的水存在，可以分離在管路 262 大部份的水與幾乎所有在殘留物流 264 中的醋酸。必要時全部或部分殘留物流 264 可回收至反應區 204，以保持供醋酸進料流之用的水之濃度量。此外，殘留物流 264 可分離為水流和醋酸流，此兩物流均可送回反應區 204。在其他實施方式中，殘留物流 264 可為稀釋的酸流，其可在弱酸處理回收系統處理，或發送到反應性蒸餾塔將酸轉換成酯。

在第一蒸餾塔 224 也形成塔頂餾出物，其以物流 266 移出，並可冷凝和回流，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。如上所述，大部分的水通過管路 264 由殘留物移出，相對於而餾出物則通過管路 266 移出，其中管路 264 對管路 266 之水重量比大於 2:1。

如圖所示之蒸餾塔可為任何能夠完成所欲分離和/或純化之蒸餾塔。每一蒸餾塔較佳為包括塔盤式蒸餾塔，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、固定閘塔盤、移動閘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，並於第 2 及 3 圖中被簡化。如第 2 及 3 圖所示，熱量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(reboiler)。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 2 及 3 圖所示只具一反應器和一閃蒸塔，但是在某些本發明實施方式中則可以用附加的反應器、閃蒸塔、冷凝器、加熱元件和其他元件。對所屬技術領域具通常知識者即知通常係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，也可進行合併運用，並使用於本發明的製程中。

使用於這些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(subatmospheric pressures)及超大氣壓力均可使用，但在這些區域中一般會用的壓力是從 10 千帕至 3,000 千帕。不同區域內的溫度一般是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。對所屬技術領域具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，可以籠統地以進料重量比率表示。

當蒸餾塔 224 在約 170 千帕下操作時，由蒸餾塔 224 經由管路 264 排出的殘留物溫度較佳者為從 90°C 至 130°C，例如，從 95°C 至 120°C，或 100°C 至 115°C。由蒸餾塔 224 經由管路 266 排出的餾出物溫度較佳者為從 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 224 壓力範圍從 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。在一典型實施方式中，第一蒸餾塔 224 餾出物和殘留物之組成列於下面表 3。此外，為方便起見，第一蒸餾塔的餾出物和殘留物可能也被稱為“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 90	30 至 85	50 至 85
水	4 至 38	7 至 32	7 至 25
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
<u>殘留物</u>			
醋酸	< 90	1 至 50	2.5 至 40
水	30 至 100	45 至 90	60 至 90
乙醇	< 1	< 0.9	< 0.5

如表 3 所示，本發明的實施方式中允許大多數的水經由殘留物管路 264 移出。此外，增加的水量可減少經由餾出物管路 266 攜帶之醋酸量。較佳者為在餾出物線管路 266 中實質上沒有或只有非常低量的醋酸。減少餾出物管路 266 中醋酸可有利地減少在最後乙醇產物中醋酸的量。

一些物種，如縮醛類，可在蒸餾塔 224 分解，使得在餾出物或殘留物只含非常低量之縮醛類，甚至檢測不到縮醛類。此外，液體進料 256 中之乙醇粗產物從反應器 220 排出後，可能還會有平衡反應。根據醋酸在乙醇粗產物中之不同的濃度，平衡可趨向形成醋酸乙酯。藉由停留時間和/或液體進料 256 的溫度可調節該反應。

餾出物，如蒸餾塔 224 的塔頂餾出物流，可選擇性地加以冷凝和回流第 2 圖所示，較佳者為，其回流比為 1：5 至 10：1。在管路 266 的餾出物較佳者為包括乙醇、醋酸乙酯和少量的水。在某些情況下，由於形成二元共沸物和三元共沸物，使得這些物種之分離可能是困難的。

在某些實施方式中，端賴於醋酸轉化率和從蒸餾塔 244 移出之水量，在管路 266 之餾出物可包括無需進一步處理的合適乙醇產物。

在一實施方式中，如第 3 圖所示，進一步處理在管路 266 之第一餾出物，以去除副產物。首先在管路 266 之第一餾出物導向第二蒸餾塔 268，其也稱為“輕餾份蒸餾塔”，較佳者為導向第二蒸餾塔 268 上部，例如：上半部分或頂部的三分之一處。第二蒸餾塔 268 是一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 268 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。舉例而言，若採用一沒有利用水萃取之 30 塔盤的塔盤式蒸餾塔，則管路 266 係被引入塔盤 2。

在另一實施方式中，第二蒸餾塔 268 可為萃取蒸餾塔。在這樣的一實施方式中，萃取劑，諸如水，可能添加到第二蒸餾塔 268。如果萃取劑包括水，則該水可來自外部來源或從內部由一座或多座其他蒸餾塔之回收/循環管路。其他適用的萃取劑包括二甲基亞砷、甘油、二甘醇、1-萘酚、對苯二酚、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、己二胺和 1,3-二胺戊烷、係一種烷基化噻吩(alkylated thiopene)、十二烷、十三烷、十四烷、氯化石蠟或其組合物。

在某些實施方式中，於第一餾出物 266 中一部份水在轉入第二蒸餾塔 268 之前，可使用一片或多片隔離膜，和/或吸附單元先行移除。

雖然第二蒸餾塔 268 溫度和壓力可能會有所不同，但當第二蒸餾塔 268 在約 20 千帕至 70 千帕下操作，由第二蒸餾塔 268 經由管路 270 排出的第二殘留物溫度較佳為從 30°C 至 75°C，例如，從 35°C 至 70°C，或 40°C 至 65°C。由第二蒸餾塔 268 經由管路 272 排出的第二餾出物溫度較佳為 20°C 至 55°C，例如，從 25°C 至 50°C，或 30°C 至 45°C。第二蒸餾塔 268 可在低壓，接近或在真空條件下操作，有利於進一步分離醋酸乙酯和乙醇。在其他實施方式中，第二蒸餾塔 268 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。第二蒸餾塔

268 之典型餾出物和殘留物組成提供於表 4。應該理解的是，餾出物和殘留物還可能包含未列出之其他成分，例如在進料中的其他成分。

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	5 至 90	10 至 80	15 至 75
乙醛	< 60	1 至 40	1 至 35
水	< 45	0.001 至 40	0.01 至 35
乙醇	< 20	0.01 至 10	0.1 至 5
<u>殘留物</u>			
水	5 至 70	30 至 60	30 至 50
乙醇	20 至 95	30 至 70	40 至 70
醋酸乙酯	< 3	0.001 至 2	0.001 至 0.5
醋酸	< 0.5	0.001 至 0.3	0.001 至 0.2

在第二殘留物中乙醇對第二餾出物中乙醇的重量比較者佳為至少有 3：1，例如，至少有 6：1，至少有 8：1，至少有 10：1 或至少有 15：1。在第二殘留物中醋酸乙酯對第二餾出物中醋酸乙酯之重量比較者佳為低於 0.4：1，如：低於 0.2：1 或低於 0.1：1。在如同第二蒸餾塔 268 使用水作為萃取劑的萃取塔之實施方式中，在第二殘留物中醋酸乙酯對第二餾出物中醋酸乙酯之重量比低於 0.1：1。

返回到第二餾出物，其包括醋酸乙酯和/或乙醛，第二餾出物較佳為如第 3 圖所示回流，例如，其回流比從 1：30 至 30：1，如，從 1：5 至 5：1，或 1：3 至 3：1。在一些實施方式中，在管路 272 中第二餾出物或其一部分可返回反應器 220。例如，可能有利的是返回部分第二餾出物 272 至反應器 220。在某些實施方式中以及如第 3 圖所示，第二餾出物可饋入”乙醛去除蒸餾塔”274，以回收醛，其可回收到反應器 220。乙醛去除蒸餾塔

274 也可分離第二餾出物 272，以產生殘留物，其中包括醋酸乙酯。在其他實施方式中，第二餾出物可水解或送入氫解反應器（未顯示）而從醋酸乙酯生產乙醇。在其他一些實施方式中，第二餾出物可從系統中清除。可選擇性地，當第二餾出物 272 包括水，則水可藉由一片或多片隔離膜和/或吸附單元移除。移除的水可加以清除或添加醋酸進料流而保留在系統中。

取決於水的濃度，來自第二蒸餾塔 268 底部的包括乙醇和水之第二殘留物可進一步分離。如第 1 圖所示，將第二殘留物 270 導向第三蒸餾塔 276，以去除水，從而產生乙醇產物。在一些實施方式中，在第二殘留物 270 之水量可足以供乙醇產物的特定用途，如用於工業用途。對於要求較低水量之應用，特別是燃料，可藉由蒸餾塔、隔離膜、吸附單元或其組合而移除水。

如第 3 圖所示，第二殘留物通過管路 270 饋入第三蒸餾塔 276，其也稱為“產物蒸餾塔”。更佳為在管路 270 中第二殘留物引入第三蒸餾塔 276 之下方，例如，下半部或更低的三分之一處。由第三蒸餾塔 276 回收乙醇，作為管路 278 中餾出物，其較佳者為實質純淨、不含共沸水。第三蒸餾塔 276 餾出物較佳者為如第 3 圖所示回流，例如：在回流比從 1：10 至 10：1，如，從 1：3 至 3：1，或從 1：2 至 2：1 進行回流。在管路 280 之第三殘留物，其較佳者為主要含水，可以返回系統 204。在一些實施方式中，第三殘留物可使用為萃取劑或用於醋酸乙酯流之水解。第三蒸餾塔 276 較佳者為如上所述之塔盤式蒸餾塔，並較佳者為在大氣壓力下操作。從第三蒸餾塔 276 經由管路 280 排出的第三餾出物的溫度較佳者為 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時，從第三蒸餾塔 276 排出的第三殘留物溫度較佳者為從 70°C 至 115°C，例如：從 80°C 至 110°C，或 85°C 至 105°C。第三蒸餾塔 276 的典型餾出物組成和殘留物組成提供於下面表 5。應該理解的是，餾出物和殘留物還可能包含其他未列出之成分，像是例如在進料中的成分。

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

任何從進料或粗反應產物通過蒸餾製程的化合物一般保持在第三餾出物中，其含量低於 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，一支或更支的側流可從系統中任何蒸餾塔 224,268,274,和/或 276 中除去雜質。較佳為至少一支側流用於從第三蒸餾塔 276 去除雜質。這些雜質可清除和/或保留在系統內。

乙醇產物是從第三餾出物 278 取出。第三餾出物 278 可使用一種或多種額外的分離系統，例如：蒸餾塔（例如：精餾塔），或分子篩，進一步純化，以形成無水乙醇產物流，即“無水乙醇成品”。無水乙醇適合作為燃料之應用。

返回到第二蒸餾塔 268，在另一實施方式中，如第 3 圖所示，第二餾出物通過管路 272 被饋入至第四蒸餾塔 274，其也稱為“乙醛去除蒸餾塔”。在第四蒸餾塔 274 中分離第二餾出物成為第四餾出物，其包括在管路 282 之乙醛。第四餾出物較佳者為在回流比從 1：20 至 20：1，例如：從 1：

15 至 15:1 或從 1:10 至 10:1 進行回流，而部分的第四餾出物返回到反應區 204。例如：第四餾出物，可結合醋酸進料，添加到蒸發器 218，或直接加入反應器 220。在一實施方式中，第四餾出物和醋酸一起饋入蒸發器 218（未顯示於圖中）。如果沒有被理論所約束，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，並降低副產物和廢棄物的產生。在另一個實施方式中（未顯示於第 3 圖中），可收集和利用乙醛，有或沒有進一步的純化，以製造有用的產物，包括但不限於正丁醇、1,3-丁二醇和/或巴豆醛及其衍生物。

在第四蒸餾塔 274 管路 284 之第四殘留物主要包括醋酸乙酯和水，非常適合用作酯進料流。在一優選的實施方式中，乙醛是從第四蒸餾塔 274 之第二餾出物移出，使得在第四蒸餾塔 274 之殘留物沒有可檢出量的乙醛。第四蒸餾塔 274 較佳者為如上所述之塔盤式蒸餾塔，較佳者為在高於大氣壓力下運作。在一實施方式中，壓力是從 120 千帕的 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。在優選的實施方式中，第四蒸餾塔 274 可在壓力高於其他蒸餾塔的壓力下操作。

從第四蒸餾塔 274 經由管路 284 排出之第四餾出物溫度較佳者為 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 274 排出之殘留物溫度較佳者為從 70°C 至 115°C，例如，從 80°C 至 110°C，或 85°C 至 110°C。第四蒸餾塔 274 的餾出物和殘留物組成物的典型成分列在下面表 6。應該理解的是，餾出物和殘留物還可能包含未列出之其他成分，像是例如在進料中的成分。

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

可從第三餾出物取出本發明製程所製得之最後乙醇產物。乙醇產物可為工業級乙醇，包含從 75 至 96 重量%乙醇，例如，從 80 至 96 重量%或從 85 至 96 重量%的乙醇，該百分率係對乙醇產物總重量而言。典型乙醇成品組成範圍如下表 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 96	80 至 96	85 至 96
水	< 12	1 至 9	3 至 8
醋酸	< 1	< 0.1	< 0.01
醋酸乙酯	< 2	< 0.5	< 0.05
縮醛	< 0.05	< 0.01	< 0.005
丙酮	< 0.05	< 0.01	< 0.005
異丙醇	< 0.5	< 0.1	< 0.05
正丙醇	< 0.5	< 0.1	< 0.05

本發明完成的乙醇組成物較佳為含有非常低量，例如，低於 0.5 重量%，的其他醇類，如甲醇、丁醇、異丁醇、異戊醇等的 C₄-C₂₀ 醇類。在一實施方式中，於完成的乙醇組成物中異丙醇含量從 80 至 1,000 重量 ppm，例如，從 95 至 1,000 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，完成的乙醇組成物實質上不含乙醛，可選擇性地包括低於 8 重量 ppm，如低於 5 重量 ppm，或低於 1 重量 ppm 之乙醛。

在某些實施方式中，當使用進一步水分離，可取出乙醇產物作為如上所述來自例如吸附單元，隔離膜，分子篩，或萃取蒸餾塔的水分離單元之物流。在這樣的實施方式中，乙醇產物中乙醇濃度可能會高於表 7 所列，較佳者為有大於 97 重量%，如大於 98 重量%或大於 99.5 重量%的乙醇。在這方面乙醇產物較佳為包括低於 3 重量%，如低於 2 重量%或低於 0.5 重量%的水。

本發明實施方式的完成的乙醇組成物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，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，乙醇完成品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。較佳為，沸石具有孔隙直徑至少有 0.6 奈米，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 型，例如：描述於美國專利第 2,882,244 號和沸石 Y 型描述於美國專利第 3,130,007 號，其全部內容在此納入參考。

【實施方式】

為了使本發明揭露更有效地理解，下面提供一實施例。下面的實施例描述本發明的各種蒸餾製程。

實施例

製備三醋酸進料流，包括 0 重量%的水，5 重量%的水和 15 重量%的水。每支進料流和氫氣一起蒸發，並送入反應器。保持反應器的溫度在 250°C 及恆壓約 1,820 千帕。該觸媒包含 1.6 重量%鉑及 1 重量%錫，承載於 1/8 英寸矽酸鈣改性的二氧化矽擠出體(extrudates)。乙醇和醋酸乙酯的轉化率和選擇率如第 4 圖所示。第 4 圖所示轉化率和選擇率輕微變化太小而無統計學意義。如第 4 圖所示，誤差棒代表一個標準差。因此，在反應器中水的存在並不影響轉化率和選擇率。

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

【圖式簡單說明】

以下參考各種圖式詳細解說本發明，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醋酸和乙醇整合生產製程的流程圖。第 2 圖顯示按照本發明一實施方式的典型羰基化和氫化整合製程的流程圖。第 3 圖顯示按照本發明一實施方式的氫化區的流程圖。

第 4 圖顯示按照本發明一典型製程所獲得之轉化率和選擇率的結果。

【主要元件成分符號說明】

代號	說明
100	整合製程
102	羰基化系統/羰基化區
104	氫化系統
106	甲醇進料
108	一氧化碳進料
110	醋酸產物流
112	氫氣進料
114	乙醇產物流
200	羰基化和氫化之整合製程
202	羰基化系統
204	氫化區
206	氫化分離區
208	反應區
209	羰基化分離區
210	羰基化反應器
212	閃蒸塔
214	輕餾份蒸餾塔或乾燥蒸餾塔
216	傾析器
218	蒸發器
220	氫化反應器

代號	說明
222	閃蒸塔
224	蒸餾塔
226	甲醇進料流
228	一氧化碳
230	攪拌器
232	物流
234	塔頂餾出物流
236	不易揮發流
238	塔頂餾出蒸氣流
240	側流/側餾出物/粗醋酸流
242	高沸點殘留物流
244	物流
246	輕相/輕液相
248	重相/重液相
250	氫氣饋入管路
252	管路/蒸氣進料流
254	物流
256	管路
258	管路
260	壓縮機
262	管路
264	管路/物流
266	管路/物流
268	第二蒸餾塔

代號	說明
270	管路
272	管路
274	乙醛去除蒸餾塔
276	第三蒸餾塔
278	管路
280	管路
282	管路
284	管路

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： 100115920

※申請日： 100.5.6

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

整合羰基化所獲得含水的醋酸進料流之酒精生產製程

ALCOHOL PRODUCTION PROCESS INTEGRATING ACETIC ACID
FEED STREAM COMPRISING WATER FROM CARBONYLATION
PROCESS

二、中文發明摘要：

在一實施方式中，本發明提供一種生產乙醇製程，包括在羰基化製程蒸餾塔中提供含高達 25 重量%水的純化醋酸流的步驟。本製程進一步包括在觸媒的存在及能有效形成包括乙醇和水的乙醇粗產物的條件下氫化醋酸的步驟。乙醇則是從乙醇粗產物回收。

三、英文發明摘要：

In one embodiment, the invention is to a process for producing ethanol, comprising the step of providing from a distillation column in a carbonylation process a purified acetic acid stream comprising up to 25 wt.% water. The process further comprises the step of hydrogenating acetic acid of the purified acetic acid stream in the presence of a catalyst and under conditions effective to form a crude ethanol product comprising ethanol and water. Ethanol is recovered from the crude ethanol product.

七、申請專利範圍：

1. 一種生產乙醇的製程，其步驟包括：
 - (a) 在羰基化製程中從蒸餾塔提供純化醋酸流，其包括高達25重量%水；
 - (b) 在觸媒的存在及能有效形成包括乙醇和水的乙醇粗產物之條件下，使純化醋酸流中醋酸進行氫化；及
 - (c) 從乙醇粗產物回收乙醇。
2. 如申請專利範圍第1項所述之製程，其中純化醋酸流包括0.5重量%至25重量%的水。
3. 如申請專利範圍第1項所述之製程，其中純化醋酸流包括1重量%至15重量%的水。
4. 如申請專利範圍第1項所述之製程，其中乙醇粗產物包括從5重量%至70重量%的乙醇，和從5重量%至60重量%的水。
5. 如申請專利範圍第1項所述之製程，其中步驟(b)是在反應區進行和其中使純化醋酸流直接送入反應區，而實質上不必從純化醋酸流移除任何的水。
6. 如申請專利範圍第1項所述之製程，其中純化醋酸流還包括鹵素。
7. 如申請專利範圍第1項所述之製程，還包括從純化醋酸流中消除鹵素。
8. 如申請專利範圍第1項所述之製程，其中純化醋酸流包括從0.01至10重量%的醋酸甲酯。
9. 如申請專利範圍第8項所述之製程，還包括還原醋酸甲酯而形成甲醇和乙醇。
10. 如申請專利範圍第1項所述之製程，其中蒸餾塔包括羰基化製程中的輕餾份蒸餾塔。
11. 如申請專利範圍第10項所述之製程，其中提供輕餾份蒸餾塔的側流作為純化醋酸流。
12. 如申請專利範圍第1項所述之製程，還包括：
 - (d) 分離至少部分乙醇粗產物產生一餾出物，其包括乙醇、水和醋酸乙

酯，以及一殘留物，其包括醋酸和水。

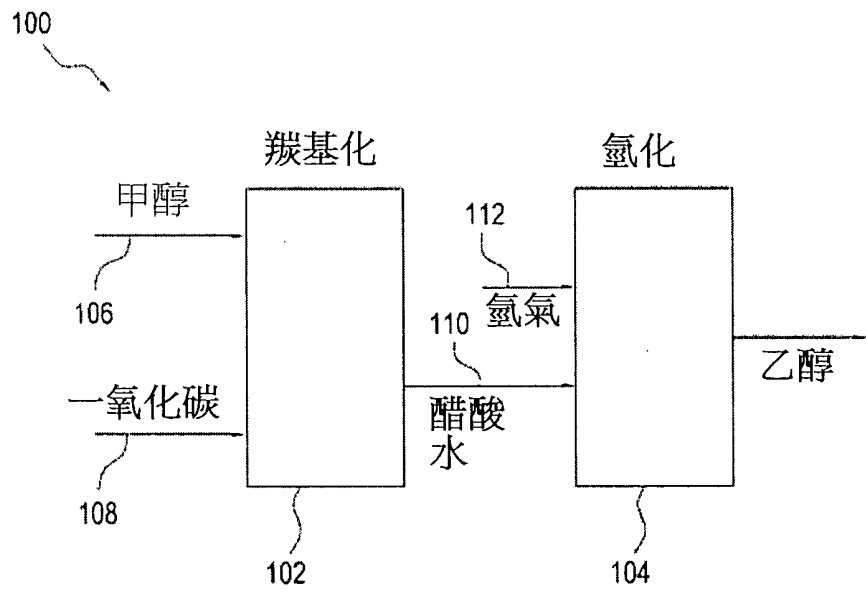
- 13.如申請專利範圍第 12 項所述之製程，其中殘留物包括低於 90 重量％的醋酸和 30 至 100 重量％的水。
- 14.如申請專利範圍第 12 項所述之製程，其中餾出物實質上不含醋酸。
- 15.如申請專利範圍第 12 項所述之製程，其中殘留物中的水對餾出物中的水之重量比大於 2：1。
- 16.如申請專利範圍第 12 項所述之製程，其中步驟 (b) 是在反應區進行，且其中至少有部分殘留物回收到反應區。
- 17.如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中純化醋酸流中的醋酸係由甲醇和一氧化碳形成，其中用於氫化步驟每個甲醇，一氧化碳和氫氣均來自合成氣，且其中合成氣之碳源選自包含天然氣、原油、石油、煤炭、生物料及其組合之群組。
- 18.一種生產乙醇的製程，其步驟包括：
 - (a) 從羧基化製程中輕餾份蒸餾塔移出純化醋酸側餾出物；
 - (b) 在觸媒的存在及能有效形成包括乙醇和水的乙醇粗產物之條件下，使純化醋酸流中醋酸氫化；及
 - (c) 從乙醇粗產物回收乙醇。
- 19.如申請專利範圍第 18 項所述之製程，其中步驟 (b) 是在反應區進行，且其中使純化醋酸側餾出物直接送入反應區，而實質上不必從純化醋酸側餾出物移除任何的水。
- 20.如申請專利範圍第 18 項所述之製程，其中純化醋酸流包括 0.5 重量％至 25 重量％的水。
- 21.如申請專利範圍第 18 項所述之製程，其中純化醋酸流包括 1 重量％至 15 重量％的水。
- 22.如申請專利範圍第 18 項所述之製程，其中乙醇粗產物包含從 5 重量％至 70 重量％的乙醇，和從 5 重量％至 60 重量％的水。
- 23.如申請專利範圍第 18 項所述之製程，其中純化醋酸側餾出物進一步包括鹵素。

- 24.如申請專利範圍第 23 項所述之製程，還包括從純化醋酸流移除鹵素。
- 25.如申請專利範圍第 18 項所述之製程，其中純化醋酸流包括從 0.01 到 10 重量%的醋酸甲酯。
- 26.如申請專利範圍第 25 項所述之製程，還包括還原醋酸甲酯而形成甲醇和乙醇。
- 27.如申請專利範圍第 18 項所述之製程，還包括：(d) 分離至少部分乙醇粗產物而產生一餾出物，其包括乙醇、水和醋酸乙酯，以及一殘留物，其包括醋酸和水。
- 28.如申請專利範圍第 27 項所述之製程，其中殘留物進一步包括低於 90 重量%的醋酸，和 30 至 100 重量%的水。
- 29.如申請專利範圍第 27 項所述之製程，其中餾出物實質上不含醋酸。
- 30.如申請專利範圍第 27 項所述之製程，其中殘留物的水對餾出物的水之重量比大於 2：1。
- 31.一種生產乙醇的製程，其步驟包括：
- (a) 從羧基化製程中輕餾份蒸餾塔移出純化醋酸側餾出物；其中該側餾出物移出的位置，取決於側餾出物的含水量；
 - (b) 在觸媒的存在及能有效形成包括乙醇和水的乙醇粗產物之條件下，使純化醋酸流中醋酸進行氫化；及
 - (c) 從乙醇粗產物回收乙醇。
- 32.如申請專利範圍第 31 項所述之製程，其中側餾出物含水量的範圍從 0.5 重量%至 25 重量%。

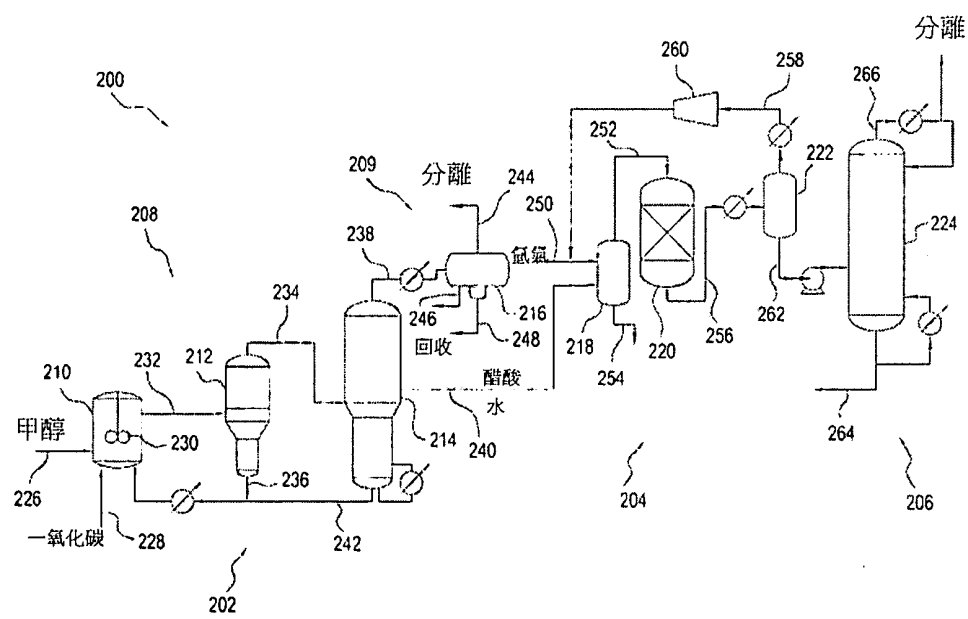


八、圖式：

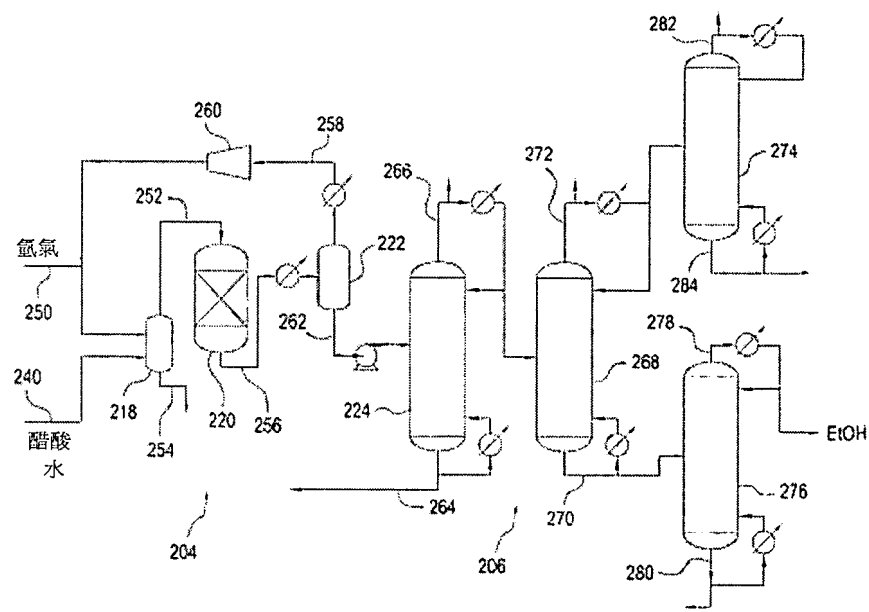
第1圖



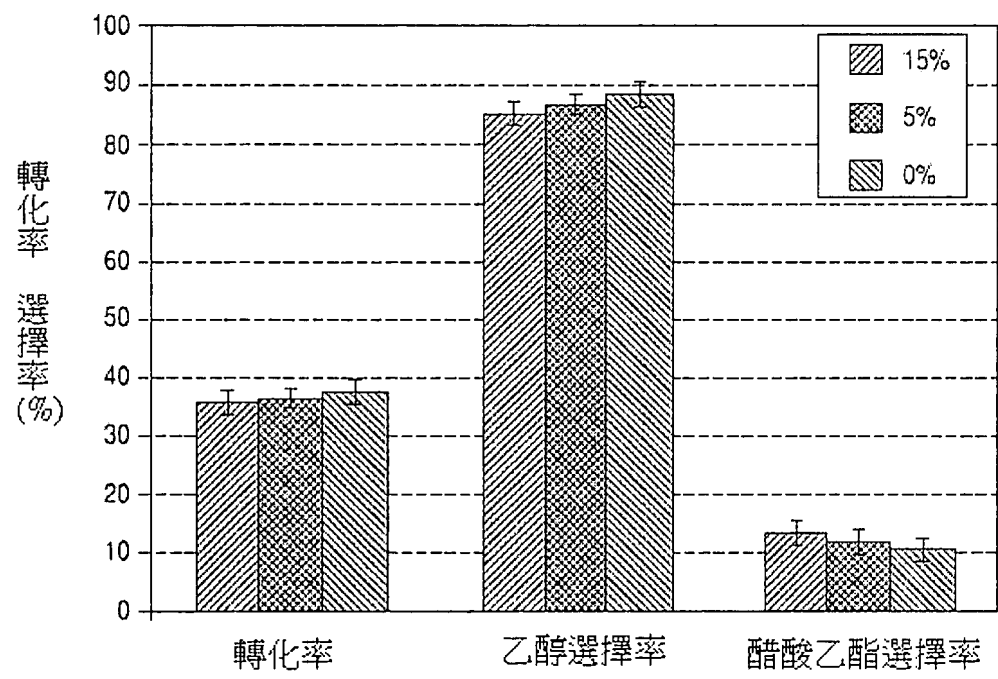
第2圖



第3圖



第 4 圖



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件成分符號簡單說明：

代號	說明
100	整合製程
102	羰基化系統/羰基化區
104	氫化系統
106	甲醇進料
108	一氧化碳進料
110	醋酸產物流
112	氫氣進料
114	乙醇產物流
200	羰基化和氫化之整合製程
202	羰基化系統
204	氫化區
206	氫化分離區
208	反應區
209	羰基化分離區
210	羰基化反應器
212	閃蒸塔
214	輕餾份蒸餾塔或乾燥蒸餾塔
216	傾析器
218	蒸發器
220	氫化反應器

代號	說明
222	閃蒸塔
224	蒸餾塔
226	甲醇進料流
228	一氧化碳
230	攪拌器
232	物流
234	塔頂餾出物流
236	不易揮發流
238	塔頂餾出蒸氣流
240	側流/側餾出物/粗醋酸流
242	高沸點殘留物流
244	物流
246	輕相/輕液相
248	重相/重液相
250	氫氣饋入管路
252	管路/蒸氣進料流
254	物流
256	管路
258	管路
260	壓縮機
262	管路
264	管路/物流
266	管路/物流
268	第二蒸餾塔

代號	說明
270	管路
272	管路
274	乙醛去除蒸餾塔
276	第三蒸餾塔
278	管路
280	管路
282	管路
284	管路

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無。

六、發明說明：

優先權主張

本發明申請案主張優先權在基 2011 年 4 月 26 日提出之美國專利申請案第 13/094,580 號，和 2010 年 5 月 7 日提出之美國專利暫時申請案第 61/332,696 號，其整個內容物和揭露在此納入參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明係廣泛地涉及到乙醇生產製程，特別是，整合來自羰基化製程的醋酸進料流之乙醇生產製程。這些醋酸進料流可包括水。

【先前技術】

供工業用之乙醇，其傳統生產方式是來自於石化原料，像是石油、天然氣和煤炭、來自於從進料中間體，像是合成氣、或者是來自於澱粉質原