



(21)申請案號：101111013

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 29 日

(51)Int. Cl. : C07C29/149 (2006.01)
C07C31/08 (2006.01)

C07C29/80 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/26 美國 13/094,588
2011/11/09 世界智慧財產權組織 PCT/US11/59889

(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)；歐爾森 弗雷德 羅奈爾得 OLSSON, FRED RONALD (US)；歐羅斯可 亞當 OROSCO, ADAM (US)；鮑威爾 南森 POWELL, NATHAN (US)；薩拉多 曼埃爾 SALADO, MANUEL (MX)；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：29 項 圖式數：3 共 41 頁

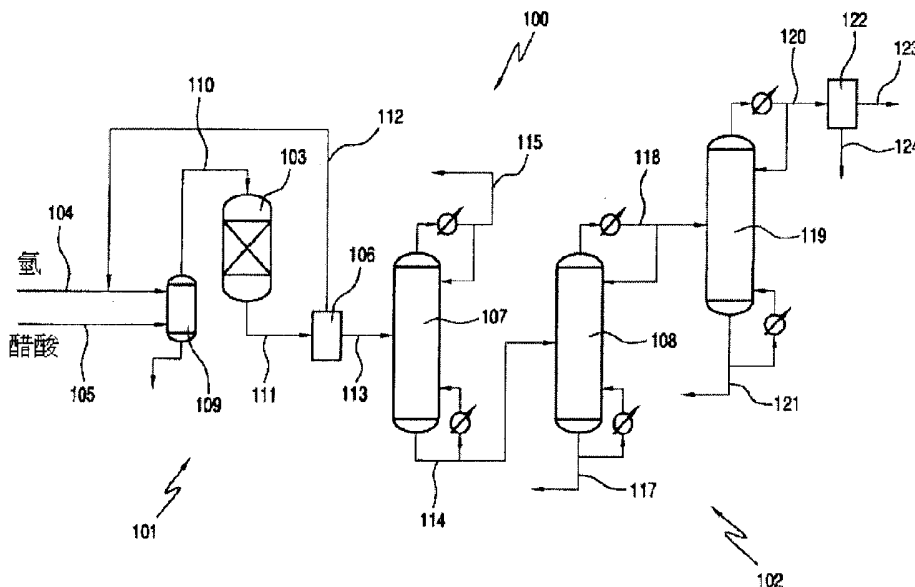
(54)名稱

由酸性殘餘物流回收醇類之製程

PROCESS TO RECOVER ALCOHOL FROM AN ACIDIC RESIDUE STREAM

(57)摘要

使用低能量的製程從氫化醋酸所獲得的乙醇粗製品回收乙醇之製程。乙醇粗製品係在一蒸餾塔內分離來生產包含醋酸乙酯的餾出物流以及包含乙醇、醋酸，和水的殘留物流。乙醇產物係從殘留物流予以回收。



- 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/管路
- 106：分離器
- 107：輕餾份蒸餾塔/第一蒸餾塔/蒸餾塔
- 108：第二蒸餾塔/酸分離蒸餾塔

- 109：蒸發器
- 110：管路
- 111：管路
- 112：蒸氣流
- 113：液體流/乙醇粗
製品
- 114：管路
- 115：管路
- 117：管路/第二殘留
物
- 118：管路/第二餾出
物
- 119：第三蒸餾塔/蒸
餾塔/乙醇產品蒸餾塔
- 120：管路/第三餾出
物
- 121：管路
- 122：吸附單元
- 123：水流
- 124：無水乙醇流



(21)申請案號：101111013

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 29 日

(51)Int. Cl. : C07C29/149 (2006.01)
C07C31/08 (2006.01)

C07C29/80 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/26 美國 13/094,588
2011/11/09 世界智慧財產權組織 PCT/US11/59889

(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)；歐爾森 弗雷德 羅奈爾得 OLSSON, FRED RONALD (US)；歐羅斯可 亞當 OROSCO, ADAM (US)；鮑威爾 南森 POWELL, NATHAN (US)；薩拉多 曼埃爾 SALADO, MANUEL (MX)；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：29 項 圖式數：3 共 41 頁

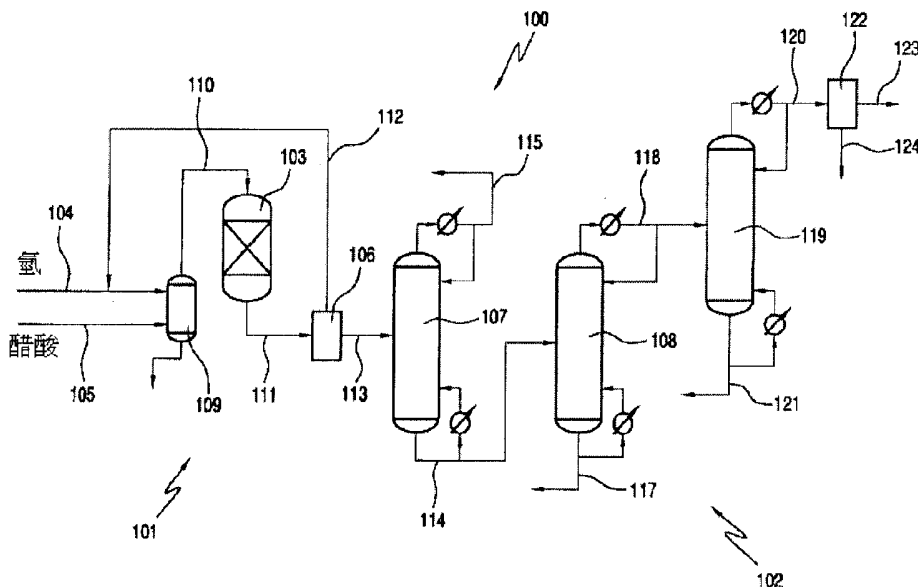
(54)名稱

由酸性殘餘物流回收醇類之製程

PROCESS TO RECOVER ALCOHOL FROM AN ACIDIC RESIDUE STREAM

(57)摘要

使用低能量的製程從氫化醋酸所獲得的乙醇粗製品回收乙醇之製程。乙醇粗製品係在一蒸餾塔內分離來生產包含醋酸乙酯的餾出物流以及包含乙醇、醋酸，和水的殘留物流。乙醇產物係從殘留物流予以回收。



- 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/管路
- 106：分離器
- 107：輕餾份蒸餾塔/第一蒸餾塔/蒸餾塔
- 108：第二蒸餾塔/酸分離蒸餾塔

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 13/0945,588 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醇類的製程以及，特別是由酸性殘餘物流回收醇類之製程。

【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，或由澱粉質原料材料或纖維素原料材料，如玉米或甘蔗，來生產之。來自石油化工原料以及來自纖維素原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)。不穩定性石化原料材料價格會引起傳統方式來生產乙醇的成本波動，當原料材料價格的上漲時，會使得以替代來源的來生產乙醇的需求有所增加。澱粉原料以及纖維素原料，可經由發酵轉化成乙醇。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，澱粉或纖維素原料的發酵會和作為食物而互相競爭原料來源，而會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，支撐體和操作條件已在文獻中被提及。於烷酸類的還原反應，如醋酸，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，酯連同乙醇和/或水一起產出，形成為共沸物 (azeotrope)，這是很難分開的。此外，當轉化不完全，未反應的酸會殘留在乙醇粗製品中，而其必須被移除以回收乙醇。

EP02060553 說明一種轉化烴類化合物成乙醇的製程，其涉及轉化烴化合物成乙酸，以及氫化乙酸成乙醇。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流，其係循環至氫化反應器。

由粗製品回收乙醇之改良製程仍有所需要，該粗製品係通過還原如醋酸之烷酸類和/或其他含羰基化合物而得之。

【發明內容】

在第一實施方式中，本發明是針對一種生產乙醇的製程，其包括於觸媒存在下在反應器內氫化醋酸以形成乙醇粗製品，使一部份的該乙醇粗製品在第一蒸餾塔內分離以產出含醋酸乙酯的第一餾出物及含乙醇、醋酸及水的第一殘留物，其中饋入至該蒸餾塔的該乙醇粗製品內之該乙醇的大部份係移除於該第一殘留物內，以及由該第一殘留物回收乙醇。

在第二實施方式中，本發明是針對一種生產乙醇的製程，其包括於觸媒存在下在反應器內氫化醋酸以形成乙醇粗製品，使一部份的該乙醇粗製品在第一蒸餾塔內分離以產出含乙醇的第一殘留物及含乙醇與醋酸乙酯的第一餾出物，其中於該第一殘留物內之乙醇對該第一餾出物內之乙醇的重量比為至少 1:1，以及由該第一殘留物回收乙醇。

在第三實施方式中，本發明是針對一種生產乙醇的製程，其包括提供含乙醇、醋酸乙酯、水和醋酸之乙醇粗製品，使一部份的該乙醇粗製品在第一蒸餾塔內分離以產出含醋酸乙酯的第一餾出物及含乙醇、醋酸和水的第二殘留物，其中饋入至該蒸餾塔的該乙醇粗製品內之該乙醇的大部份係移除於該第一殘留物內，以及由該第一殘留物回收乙醇。

【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、醋酸以及其他雜質。本發明的製程涉及使該乙醇粗製品於第一蒸餾塔內分離成含乙醇、水，及醋酸之殘留物流以及含醋酸乙酯之餾出物流。隨後，從該殘留物流移出乙醇以產出乙醇產物。有利地，此分離方法導致從乙醇粗製品回收乙醇之能量需求降低。

於回收乙醇方面，本發明的製程使用一個或多個蒸餾塔。在較佳實施方式中，殘留物流含有來自乙醇粗製品之很大部份(substantial portion)的乙醇、水以及醋酸。舉例而言，該殘留物流可包含來自該乙醇粗製品之至少 50% 的乙醇，以及更佳為至少 70%。就範圍而言，該殘留物流可包含來自該乙醇粗製品之由 50% 至 97.5% 的乙醇，以及更佳為由 70% 至 97.5%。當該乙醇粗製品內的醋酸乙酯濃度為低於 2 重量% 時，該殘留物中所回收的來自該乙醇粗製品之乙醇的量可以為大於 97.5%，例如高至 99.9%。在一些實施方式中，取決於醋酸乙酯濃度，該殘留物中取走太多乙醇可能造成該殘留物中不希望的醋酸乙酯漏損。醋酸乙酯不提取於該殘留物中以及可以存在非常低的量，例如，低於 100 重量 ppm 或是低於 50 重量 ppm 為較佳的。

在較佳實施方式中，殘留物流含有來自乙醇粗製品之很大部份的水以及醋酸。殘留物流可含由乙醇粗製品之至少 80% 的水，以及更佳為至少 90% 的水。就範圍而言，殘留物流較佳含有由乙醇粗製品之 80% 至 99.4% 的水，以及更佳為由乙醇粗製品之 90% 至 99.4% 的水。殘留物流可含由乙醇粗製品之至少 85% 的醋酸，例如，至少 90% 且更佳為約 100% 的醋酸。就範圍而言，殘留物流較佳包含由乙醇粗製品之 85% 至 100% 的醋酸，以及更佳為由 90% 至 100% 之醋酸。在一個實施方式中，實質全部的醋酸回收於殘留物流中。

包含乙醇、水，及醋酸之該殘留物流可以進一步分離以回收乙醇。在一較佳實施方式中，水及醋酸可以於單獨的蒸餾塔內予以移出成為另一殘留物流。

在一典型的實施方式中，在本發明的製程之最初的蒸餾塔之能量需求可以低於 5.5 百萬英制熱量單位(MMBtu)/每噸精製的乙醇，例如：低於 4.5 百萬英制熱量單位/每噸精製的乙醇或低於 3.5 百萬英制

熱量單位/每噸精製的乙醇。

來自最初的蒸餾塔之餾出物包含輕有機物，例如醋酸乙酯與乙醛。移除來自最初的蒸餾塔內之乙醇粗製品的此等組份提供有效率的手段來移除輕有機物。此外，當使用數個蒸餾塔時輕有機物不會繼續伴隨乙醇存在，因而降低由輕有機物形成之副產品。在一實施方式中，輕有機物返回到反應器，乙醛與醋酸乙酯於反應器轉化為額外的乙醇。在一些實施方式中，可以分離輕有機物以便主要包含乙醛或醋酸乙酯的一物流返回到反應器。在另一實施方式中，輕有機物可以從系統被清除。

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。可以使用於醋酸的氫化之材料、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，可能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。隨意地，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，價格忽起忽落，用於從備用碳源生產醋酸和中間體如甲醇和一氧化碳的方法，已引起越來越大的興趣。特別是，當石油價格相對較高時，由更多可得的碳源所衍生的合成氣（“syngas”）生產醋酸可能成為有利。例如美國專利第 6,232,352 號揭露改裝甲醇廠以生產醋酸的方法，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醋酸廠產生一氧化碳的所需的大型資本成本。通過改裝甲醇廠，可顯著減少或大部分消除新

醋酸廠產生一氧化碳的所需的大型資本成本。由甲醇合成循環轉出全部或部分合成氣，並提供給回收一氧化碳分離單元，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完全從合成氣所衍生。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或蒸氣重組，以及一氧化碳可以從合成氣分離。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分離。合成氣又可以從多種碳源衍生。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，其生產很少的，如果有的話，二氧化碳為副產品。發酵製程的碳效率較佳大於 70%，大於 80% 或大於 90%，當與傳統的酵母加工比較，其典型具有約 67%的碳效率。隨意地，使用於發酵製程中的微生物為一菌屬(genus)係選自由梭菌屬(*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，以及特別是菌種係(species)選自由甲醃乙酸梭菌(*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 succinicproducing*)，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。

生物料之實例包括但不限於農業廢棄物，林業產品、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、動物廢肥、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。這個製程包括固體和/或液體炭素物料氫化氣化獲取製程氣的方法，該製程氣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，再使甲醇羰基化可得醋酸。該方法也同樣產生氫氣，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，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(condensing)醋酸和輕餾份(light ends)或是移除水，以節約整體的處理成本。

醋酸可在反應溫度蒸發，然後蒸發之醋酸可以隨著未稀釋或以相對惰性載氣，如氮、氫氣、氬氣、二氧化碳等稀釋之氫氣饋入。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，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，反應區可安置在一個容器或一系列的容器，其中介入熱交換器。

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。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，雖然沒有禁止使用較高的壓力，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，其包含第一金屬和隨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元素週期表 IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, 或 VIII 族過渡金屬，鑰系金屬，鈷系金屬或選自元素週期表 IIIA, IVA, VA, 或 VIA 族的任何金屬。一些典型觸媒組成物中首選的金屬組合選自鉑/錫、鉑/鈦、鉑/鎳、鈦/鈦、鈦/鎳、

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、鈷、鎳、鈦、銻、鈮、鐵、鉍、鉑、鈦、鋅、鉻、銻、鉬、及鎢所組成之群組。較佳為第一金屬選自由鉑、鈮、鈷、鎳及鈦所組成之群組。更優選為第一金屬選自鉑和鈮。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，第二金屬較佳為選自由銅、鉬、錫、鉻、鐵、鈷、鈦、鎢、鈮、鉑、鉬、鉍、鈦、銻、金及鎳所組成之群組。更佳為，第二金屬選自由銅、錫、鈷、銻及鎳所組成之群組。更佳為，第二金屬選自錫及銻。

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、鈳、銅、鋅、鉑、錫及銻所組成之群組。尤佳為第三金屬選自鈷、鈮及鈳。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(modified support)。本文中所使用的術語“改質支撐體”意味著支撐體包括一個支撐體材料和支撐體改性劑(support modifier)，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首選實施例方式中，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，成層在整個的支撐體，包覆在支撐體的外層（即，雞蛋殼），或裝飾在支撐體的表面上。

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、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，及其之混合物所組成之群組。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 ， 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。更佳為鹼性支撐體改性劑是矽酸鈣，以及甚至更佳為偏矽酸鈣 (CaSiO_3)。如果鹼性支撐體改性劑包括偏矽酸鈣，較佳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為改質支撐體浸漬金屬而得，但其他製程，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 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。這些不期待的產品的選擇率較佳為低於 4%，如低於 2%或低於 1%。更佳為沒有檢測到這些不期待的產品。烷烴類的形成可能是低的，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 噸的乙醇，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，等級的乙醇生產。更大規模的乙醇工業生產，取決於規模，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。從發酵生產乙醇，由於經濟上的規模，典型地不允許單一設施的乙醇生產，單一設施的乙醇生產可以藉由使用本發明的實施方式而達到。

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。

成分	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
乙醇	5 至 70	15 至 70	15 至 50	25 至 50
醋酸	0 至 90	1 至 80	15 至 75	20 至 70
水	5 至 40	5 至 30	10 至 30	10 至 26
醋酸乙酯	0 至 30	0 至 20	1 至 12	3 至 10
乙醛	0 至 10	0 至 3	0.1 至 3	0.2 至 2
其他	0.1 至 10	0.1 至 6	0.1 至 4	--

在一實施方式中，乙醇粗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，以及較佳為大於 75%，例如：大於 85%或大於 90%。

乙醇的回收

根據本發明的實施方式之典型的乙醇回收系統係顯示於第 1、2 及 3 圖中。根據本發明的實施方式之各個氫化系統 100 提供適合的氫化反應器以及用於從粗反應混合物分離乙醇之製程。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 包括分離器 106 和一個或更多個蒸餾塔。

氫氣和醋酸分別通過管路 104 和 105 供給到蒸發器 109，在管路 110 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 109。在管路 110 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。任何不蒸發的進料將從蒸發器 109 上移出，以及可再循環或丟棄。此外，雖然顯示管路 110 係引入反應器 103 的頂部，但管路 110 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。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 109 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 111 取出乙醇粗製品流。

乙醇粗製品流可冷凝並送到分離器 106，於是又形成蒸氣流 112 和液體流 113。在一些實施方式中，分離器 106 可包括閃蒸塔或分液釜(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。隨意地，管路 111 中之乙醇粗製品可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 112 可包括氫氣及烴類化合物，以及可加以清除及/或送回到反應區 101。如所顯示的，蒸氣流 112 組合以氫氣進料 104 且一起送入蒸發器 109。在一些實施方式中，返回的蒸氣流 112 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 113 且引至蒸餾塔 107 的側邊作為進料組成物，蒸餾塔 107 也被稱為“輕餾份蒸餾塔”。在一實施方式中，液體流 113 之含量與從反應器得到的乙醇粗製品為實質相似的，除了組成已經耗乏氫氣、二氧化碳、甲烷或乙烷之外，這些已被分離器 106 所移除。於是，液體流 113 也可稱為乙醇粗製品。液體流 113 之典型組成列於表 2 中。應該理解到該液體流 113 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113)

	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 45	5 至 30	10 至 30
醋酸乙酯	< 35	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，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 113 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，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，在此不會進一步陳述，除非特別註明。

隨意地，管路 111 中之乙醇粗製品或液體流 113 可以進一步送入酯化反應器、氫解反應器，或其等之組合。酯化反應器可以用於消耗掉存在於乙醇粗製品內之醋酸以進一步減少待移除的醋酸的量。氫解可以用於轉化乙醇粗製品內之醋酸乙酯成乙醇。

在第 1 圖所示的實施方式中，液體流 113 引入第一蒸餾塔 107 之上部，例如：上半部或更高的三分之一處。於一實施方式中，第一蒸餾塔 107 沒有添加進料器。在第一蒸餾塔 107 中，主要重量的乙醇、水、醋酸，和其他重餾份，如果存在，由液體流 113 移除以及，較佳為不斷取出當作殘留物於管路 114 內。第一蒸餾塔 107 也形成塔頂餾出物，由管路 115 取回，以及可以冷凝和回流，舉例而言，以從 30:1 至 1:30，例如：從 10:1 至 1:10 或從 1:5 至 5:1 之回流比。物流 115 內之塔頂餾出物較佳含有來自液體流 113 之主要重量的醋酸乙酯。

蒸餾塔 107 在約 170 千帕運作時，由管路 116 排出之殘留物的溫度較佳為從 70°C 至 155°C，例如：從 90°C 至 130°C 或從 100°C 至 110°C。蒸餾塔 107 的底部可以維持在相對低的溫度下來取回含有乙醇、水和醋酸的殘留物流，藉此提供能量效率的優點。從較佳於 170 千帕之蒸餾塔 107 由管路 115 排出之餾出物的溫度為從 75°C 至 100°C，例如：從 75°C 至 83°C 或 81°C 至 84°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 之餾出物和殘留物組成物之典型成分係提供於下面表 3 中。應該理解的是，餾出物和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)，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%)
餾出物			
醋酸乙酯	10 至 85	15 至 80	20 至 75
乙醛	0.1 至 70	0.2 至 65	0.5 至 65
縮醛	< 0.1	< 0.1	< 0.05
丙酮	< 0.05	0.001 至 0.03	0.01 至 0.025
乙醇	3 至 55	4 至 50	5 至 45
水	0.01 至 20	0.5 至 15	1 至 10
醋酸	< 2	< 0.1	< 0.05
殘留物			
醋酸	0.01 至 35	0.1 至 30	0.2 至 25
水	5 至 40	10 至 35	15 至 30
乙醇	10 至 75	15 至 70	20 至 65
醋酸乙酯	< 0.005	< 0.0001	nd

在本發明一實施方式中，蒸餾塔 107 可以於從殘留物流移除大多數的水、乙醇，及醋酸的溫度下運作以及只有收集小量的由於形成二元共沸物和三元共沸物之乙醇和水於該餾出物流內。管路 114 中之殘留物的水對管路 115 中餾出物內的水之重量比可以為大於 1:1，例如，大於 2:1。當水和醋酸一起共同饋入至氫化反應器時，殘留物可包含額

外的水，例如，高至 70 重量%。在較佳實施方式中，水濃度係低於 25 重量%，例如由至 5 至 25 重量%。殘留物內的乙醇對於餾出物內的乙醇之重量比可以為大於 1:1，例如，大於 2:1

第一殘留物內醋酸的量主要取決於反應器 103 的轉化率而可能會有所不同。在一實施方式中，當轉化率高時，例如，大於 90%，第一殘留物內醋酸的量可以低於 10 重量%，例如，低於 5 重量%或是低於 2 重量%。在其他實施方式中，當轉化率較低時，例如，低於 90%，第一殘留物內醋酸的量可以為大於 10 重量%。

在一些實施方式中，第一蒸餾塔 107 中的分離可以在不需添加共沸物或萃取劑的情況下實施。

餾出物較佳為實質上不含醋酸，例如，包含低於 1000 ppm，低於 500 ppm 或是低於 100 ppm 的醋酸。餾出物可以從系統被清除或全部或部分循環至反應器 103。在一些實施方式中，餾出物可以例如，在蒸餾塔內(未顯示)進一步分離成乙醛流與醋酸乙酯流。此等物流的任一者均可返回到反應器 103 或是從系統 100 分離為單獨的產物。

一些物種，如縮醛類，可能在第一蒸餾塔 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/乙醇以及醋酸乙酯之間的平衡反應。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。此反應可以經由乙醇粗製品的滯留時間及/或溫度來調節。

如第 1-3 圖中所示之蒸餾塔可包含任何能夠執行所欲的分離及/或純化之蒸餾塔。較佳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，固定閘塔盤，移動閘塔盤，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座連續的蒸餾塔，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。雖然如圖示中所示只具一個反應器和一個閃蒸塔，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 (subatmospheric pressures) 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。

為了回收乙醇，管路 114 中之殘留物可以取決於醋酸及/或醋酸乙酯的濃度而進一步分離。在本發明最多實施方式中，管路 114 中之殘留物係於第二蒸餾塔 108 之內進一步分離。於第 1 圖和第 2 圖中，第二蒸餾塔係稱為“酸分離蒸餾塔”，因為第二殘留物 117 包含醋酸和水。當第一殘留物內之醋酸的濃度大於 1 重量% 時，例如，大於 5 重量%，可以使用酸分離蒸餾塔。於第 3 圖中，第二蒸餾塔係稱為“輕餾份蒸餾塔”，因為第二殘留物包含乙醇。當從第一殘留物之醋酸乙酯濃度係大於 5 重量% 時，可以使用輕餾份蒸餾塔。醋酸乙酯可以由於醋酸和乙醇的平衡反應而形成第一殘留物內，或是可以使用如第 3 圖所示之酯化反應器而形成，或是使用反應蒸餾塔而形成。

於第 1 圖與第 2 圖中，管路 114 的第一殘留物引到第二蒸餾塔 108，例如酸分離蒸餾塔，較佳為引到蒸餾塔 108 的頂部分，如頂部二分之一或頂部三分之一處。第二蒸餾塔 108 生產含醋酸與水的第二殘留物於管路 117，以及含乙醇的第二餾出物於管路 118。第二蒸餾塔 108 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 108 是塔盤蒸餾塔，具有 5 至 150 個塔盤，例如：從 15 至 50 個塔盤或從 20 至 45 個塔盤。雖然第二蒸餾塔 108 的溫度和壓力可能會有所變化，當在大氣壓力下，管路 117 排出的第二殘留物之溫度較佳為 95°C 至 130°C，例如：從 100°C 至 125°C 或從 110°C 至 120°C。由第二蒸餾塔 108 之管路 118 排出的第二餾出物之溫度較佳為 60°C 至 105°C，例如：從 75°C 至 100°C 或從 80°C 至 100°C。第二蒸餾塔 108 之壓力範圍可從 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。第二蒸餾塔 108 之餾出物和殘留物組成物的典型成分列於下面表 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。

	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
第二餾出物			
乙醇	70 至 99.9	75 至 98	80 至 95
醋酸乙酯	< 10	0.001 至 5	0.01 至 3
乙醛	< 5	0.001 至 1	0.005 至 0.5
水	0.1 至 30	1 至 25	5 至 20
第二殘留物			
醋酸	0.1 至 45	0.2 至 40	0.5 至 35
水	45 至 100	55 至 99.8	65 至 99.5
醋酸乙酯	< 2	< 1	< 0.5
乙醇	< 5	0.001 至 5	< 2

在管路 118 內第二餾出物之乙醇對管路 117 內第二殘留物之乙醇

的重量比較佳為至少有 35:1。在一實施方式中，第二殘留物 117 中水對第二餾出物 118 中水之重量比為大於 2:1，例如：大於 4:1 或大於 6:1。此外，第二殘留物 117 中醋酸對第二餾出物 118 中醋酸之重量比為大於 10:1，例如：大於 15:1 或大於 20:1。較佳地，管路 118 內第二餾出物實質沒有醋酸且僅可含有，如果有，微量的醋酸。管路 118 中降低濃度的醋酸有利地提供了同樣不具有(no amount)醋酸或是具有微量醋酸的乙醇產物。管路 118 內的第二餾出物較佳實質不含有醋酸乙酯。

從管路 118 內該第二餾出物剩餘的水在本發明另外實施方式中可移除。取決於水濃度，乙醇產物可以衍生自管路 118 內的第二餾出物。一些應用，例如工業乙醇應用，可以容許乙醇產物內的水，而其他應用，例如燃料應用，可能要求無水乙醇。管路 118 的餾出物內之水量可能更接近水的共沸物量，例如，至少 4 重量%，較佳低於 20 重量%，例如，低於 12 重量%或是低於 7.5 重量%。水可以使用數種不同的分離技術從管路 118 之第二餾出物移除。特別優選的技術包括使用蒸餾塔、膜，吸附單元及其等之組合。

如所顯示的，管路 118 中之第二餾出物饋入第三蒸餾塔 119，例如，乙醇產品蒸餾塔，用於使餾出物分離成管路 120 中之第三餾出物(乙醇餾出物)以及管路 121 中之第三殘留物(水殘留物)。管路 118 中之第二殘留物可以引入至蒸餾塔 119 的下部，例如底部一半或更低的三分之一處。由第三蒸餾塔 119 之第三餾出物 120 較佳加以回流，例如：其回流比從 1:10 至 10:1，例如：從 1:3 至成為 3:1 或從 1:2 至成為 2:1。管路 121 中之第三殘留物較佳從系統移除。第三蒸餾塔 119 較佳為如上所述之塔盤蒸餾塔，並且較佳為在大氣壓力下運行。在第三蒸餾塔 119 排出的第三餾出物之溫度較佳為 60°C 至 110°C，例如：從 70°C 至 100°C 或從 75°C 至 95°C。當蒸餾塔在大氣壓力下運作時，自第三蒸餾塔 119 排出的第三殘留物的溫度較佳為 70°C 至 115°C，例如：從 80°C 至 110°C 或從 85°C 至 105°C。

於一實施方式中，管路 120 中之第三餾出物可以包括從 75 至 96

重量%之乙醇及低於 12 重量%之水。管路 118 中之第二餾出物的有機物，如果有的話，通常繼續存在且濃縮於第三餾出物(管路 120)內。管路 121 中之水殘留物可以依需要從系統 100 清除。取決於所欲的乙醇應用及第三餾出物內之有機物的濃度，管路 120 中所產生的第三餾出物可以從系統抽出作為完成的乙醇產品。就一些乙醇應用而言，從管路 120 中的第三餾出物移除殘留物水可以是可取的。殘留水的移除可以使用，例如：一個或更多個吸附單元、膜、分子篩、萃取蒸餾塔單元，或其等之組合來完成。適合的吸附單元包括壓變吸附系統與溫變吸附單元。

如第 1 圖所示，可以提供一吸附單元 122 以從管路中之第三餾出物 120 移除水流 123 內的水，因而生產一種包含 97 wt.%或更多乙醇，例如，至少 98 wt.%乙醇或至少 99.5 wt.%乙醇的無水乙醇流 124。吸附單元 122 可以使用適合的吸附劑，例如沸石。於一較佳實施方式中，吸附單元 122 為一種壓變吸附(PSA)單元，其係運作於 30°C 至 160°C，例如：從 80°C 至 140°C 之溫度，以及 0.01 千帕至 550 千帕，例如：從 1 千帕至 150 千帕的壓力下。PSA 單元可以包含 2 個床至 5 個床。吸附單元 122 可以從管路 120 之第三餾出物移除至少 95%的水，以及更佳為從管路 120 之第三餾出物移除 95%至 99.99%。水流 123 可以組合以來自系統 100 之任何其他的水流以及較佳為從系統移除。水流亦可以包含乙醇，於此情況下會希望使全部或部份的水流返回蒸餾塔 119 或其他分離裝置用於進一步乙醇回收。

於一態樣中，一種或更多種吸附單元、膜、分子篩、萃取蒸餾塔，或其等之組合可以取代乙醇產品蒸餾塔 119。於此態樣中，舉例而言，管路 118 的第二餾出物可以直接送入吸附單元 122。舉例而言，當管路 118 之第二餾出物包含低於約 7 重量%的水，例如，低於 5 重量%的水時，蒸餾塔 119 可以由此等其他分離單元之一座或多座所代替。

取決於第二蒸餾塔 108 的第二殘留物內所含的水與醋酸之量，管路 117 可以於一種或多種下列的製程來處理。當殘留物含有大部份的醋酸時，例如，大於 70 重量%，殘留物可以循環至該反應器而不需任

何水之分離。在一個實施方式中，當殘留物含有大部份的醋酸時，例如，大於 50 重量%，殘留物可以分離成醋酸流及水流。醋酸在一些實施方式中也可以從具有較低的醋酸濃度之第一殘留物來回收。殘留物也可以藉由蒸餾塔或一種或多種膜而分離成醋酸及水流。設若使用一種膜或一陣列的膜來分離醋酸和水，膜或一陣列的膜可以選自於能夠移除滲透水流之任何適合的耐酸膜。所產生的醋酸流選擇性地返回至反應器 103。所產生的水流可以使用作為萃取劑或於一水解單元來水解一種含酯流。

在其他實施方式中，舉例而言，在管路 117 的第二殘留物含有低於 50 重量%的醋酸處，可能的選擇包括以下的一者或多者：(i) 使一部份的殘留物返回至反應器 103，(ii) 中和醋酸，(iii) 使醋酸與醇反應，或(iv) 到廢水處理設施來處理殘留物。使用弱酸回收蒸餾塔來分離含有低於 50 重量%的醋酸之殘留物也是可能的，可添加一溶劑(選擇性地作用為一種共沸劑)至該弱酸回收蒸餾塔。可能適合本目的之典型的溶劑包括醋酸乙酯、醋酸丙酯、醋酸異丙酯、醋酸丁酯、醋酸乙烯酯、二異丙醚、二硫化碳、四氫呋喃、異丙醇、乙醇及 C₃-C₁₂ 烷烴類。當中和醋酸時，較佳者為管路 113 的殘留物含有低於 10 重量%的醋酸。醋酸可以用任何適合的鹼金屬氧化物鹽基或鹼土金屬氧化物鹽基，例如：氫氧化鈉或氫氧化鉀。當使醋酸與醇反應時，較佳者為殘留物含有低於 50 重量%的醋酸。醇可以為任何適合的醇，例如：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇，或其等之混合物。該反應會形成酯，其可和其他系統整合，例如：羰基化生產或酯生產製程。較佳地，醇含有乙醇以及所產生的酯含有醋酸乙酯。選擇性地，所產生的酯可送至氫化反應器。

於一些實施方式中，當第二殘留物含非常少量的醋酸時，例如：低於 5 重量%，殘留物可以不需進一步加工而到廢水處理設施來處理。殘留物之有機的內含物，例如：醋酸內含物，可以有益地適合用來餵養廢水處理設施所使用之微生物。

一些實施方式中，在第二餾出物包含一些醋酸乙酯主要由於與醋酸的平衡反應，可以如第 2 圖所示使用另外的蒸餾塔來分離醋酸乙酯

和乙醇。第 2 圖顯示第三蒸餾塔 125，稱為次級輕餾份蒸餾塔，用於從管路 118 內第二餾出物移除醋酸乙酯至管路 126 之第三餾出物內。第三餾出物可以從系統被清除或是和管路 115 中之第一餾出物一道全部或部分循環至反應器 103。來自第三蒸餾塔 125 之管路中之第三殘留物 127 可包含乙醇以及選擇性地含水。第三殘留物可以如上第 1 圖中所說明之舉例而言，使用乙醇產品蒸餾塔用希望的水量來進一步加工以回收乙醇。可以依需要使用乙醇產品蒸餾塔、吸附單元、膜或其等之組合以從管路中之第三殘留物 127 進一步移除水。

於第 3 圖中，分離區 102 進一步包含稱為“輕餾份蒸餾塔”之第二蒸餾塔 128。在一些實施方式中，管路 114 中之第一殘留物由於反應器 103 內較高的轉化率可能包含較低量的醋酸。如以上討論的，可發生消耗第一殘留物內之醋酸的酯化反應，其導致增加的醋酸乙酯濃度。雖然可能不會從第一蒸餾塔 107 取回醋酸乙酯於第一殘留物內，但是至第二蒸餾塔 128 的進料可能含有醋酸乙酯。此外，因為較低的醋酸濃度，可能不需要使用單獨的蒸餾塔來移除醋酸。

雖然非催化性的酯化可生產一些醋酸乙酯，但是如第 3 圖所示，在饋入至第二蒸餾塔 128 之前使管路 114 中第一殘留物內之醋酸於一酯化反應器 131 內反應可能為較佳的。第二蒸餾塔 128 選擇性地可以為一反應蒸餾塔，其可取代酯化反應器。

酯化反應可以於範圍從 10°C 至 150°C，例如：從 20°C 至 100°C，或從 30°C 至 80°C 的反應溫度在液相或汽相中進行。酯化的壓力可能會有所不同，且一般範圍從 10 kPa 至 2000 kPa，例如：從 50 kPa 至 1000 kPa，或從 100 kPa 至 500 kPa。

酸催化的酯化觸媒與本發明的一些實施方式可以一起使用。觸媒應該為在反應溫度下熱穩定的。合適的觸媒可以為固體的酸性觸媒，其包括離子交換樹脂，沸石，路易士酸(Lewis acid)，金屬氧化物，無機鹽和其之水合物，以及異種多重酸(heteropoly acid)和其鹽類。矽凝膠，氧化鋁，以及磷酸鋁也為合適的觸媒。酸性觸媒包括但不限於硫酸，及對甲苯磺酸(tosic acid)。此外，路易士酸也可以使用作為酯化觸

媒，如三氟甲磺酸鈦(III)或三氟甲磺酸鏷(III) (lanthanide(III) triflates)，鈰(IV)或鈳(IV)鹽類，以及二芳基銨芳基磺酸酯(diarylammonium arenesulfonates)。觸媒也可以包括磺酸化(磺酸)離子交換樹脂(例如：凝膠型與大孔磺酸化苯乙烯-二乙烯苯 IERs)，磺酸化聚矽氧烷樹脂，磺酸化全氟(例如：磺酸化聚全氟乙烯)，或磺酸化氧化鋯。

於酯化反應器 131 內，醋酸較佳與乙醇反應來形成醋酸乙酯，因此出產酯濃化流(ester enriched stream)132。酯濃化流 132 包括比管路 114 內之第一殘留物更多的醋酸乙酯，例如：至少 5 重量%以上的醋酸乙酯，至少 15 重量%以上的醋酸乙酯，或至少 30 重量%以上的醋酸乙酯。此外，酯濃化流 132 較佳包括比管路 114 內之第一殘留物更少的醋酸。在一實施方式中，酯濃化流 132 可以包括低於 10 重量%的醋酸，例如：低於 5 重量%或低於 1 重量%的醋酸。就範圍而言，酯濃化流 132 可包括從 0.01 至 10 重量%的醋酸，例如：從 0.05 至 5 重量%，或從 0.05 至 1 重量%的醋酸。

於第 3 圖中，將酯濃化流 132 引導至輕餾份蒸餾塔 128。第二蒸餾塔 128 產出包含乙醇和水之第二殘留物於管路 129 中，以及包含醋酸乙酯之第二餾出物於管路 130 中。129 內之第二殘留物可以於一種或多種吸附單元 133 或膜內進一步分離，以生產水流 134 和乙醇產物流 135。選擇性地，管路 136 中一部份的乙醇產品，較佳為含有低於 50%的乙醇產物流 135，可饋入至酯化反應器 131。當使用反應蒸餾塔時，管路 136 中之部份的乙醇可饋入至反應蒸餾塔。

藉由本發明的製程所生產的乙醇產品可以為工業級乙醇，其包括從 75 至 96 重量%之乙醇，例如：從 80 至 96 重量%，或 85 至 96 重量%之乙醇，該百分率係以乙醇產品總重量為基準。典型完成的乙醇成分範圍如下表 5 所列。

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

本發明之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%，之其他醇類，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，在完成的乙醇組成物中之異丙醇含量從 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，完成的乙醇組成物較佳為實質上不含乙醛，並選擇性包括低於 8 重量 ppm，如低於 5 重量 ppm，或低於 1 重量 ppm 之乙醛。

在一些實施方式中，當使用進一步的水分離時，乙醇產品可以由以上討論的水分離單元取出為一物流。在此等實施方式中，乙醇產品的乙醇濃度可能比表 7 中表示的更高，以及較佳為大於 97 重量%的乙醇，例如：大於 98 重量%或大於 99.5 重量%的乙醇。此態樣中之乙醇產品較佳包括低於 3 重量%的水，例如：低於 2 重量%或低於 0.5 重量% 的水。

本發明實施方式所生產之完成的乙醇組成物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、氫化傳送或消費品。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、乙二醇醚類、乙胺類、醛類，及高級醇類，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。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，如描述於正在共同審查之美國專利申請公開案號 2010/0030002 和 2010/0030001 中，其等之全部內容在此納入作為參考。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。

為了使本文所揭露之本發明更有效地理解，下面提供實施例。應該了解此實施例只是舉例說明，而且無論如何不解釋為限制本發明。

【實施方式】

實施例

下面的實施例係用 ASPEN Plus 7.1 模擬軟體來製備以測試各種進料組成物及分離系統。

一乙醇粗製品含有 56 重量%乙醇，38 重量%水，2 重量%乙醛，2 重量%醋酸乙酯，1 重量%醋酸，1 重量%其他有機物饋入第一蒸餾塔。該第一蒸餾塔含有 75 個塔盤，饋入位置係自塔頂起算第 8 個塔盤。回流率是蒸餾率的 30 倍。餾出物和殘留物之組成顯示於表 6 中。

成分 (重量%)	餾出物	殘留物
乙醇	17.3	58
水	6.2	39.7
醋酸乙酯	39.9	0.01
醋酸	< 0.01	1.1
乙醛	30	< 0.01
其他有機物	6.6	1.2

殘留物流係由第二蒸餾塔進一步處理。其含有 75 個塔盤且進料位置於頂部與底部之間的中間。餾出物和殘留物之組成顯示於表 7 中。

成分 (重量%)	餾出物	殘留物
乙醇	91.8	< 0.01
水	6.2	98.9
醋酸乙酯	0.01	< 0.01
醋酸	< 0.01	1.1
乙醛	< 0.01	< 0.01
其他有機物	2	< 0.01

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此領域之熟悉技藝者而言係顯而易見。此外，還應該認識到本發明層面和各實施方式的部分和在此描述之各種特色和/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一個或更多個其他實施方式，對此領域之熟悉技藝者將能理解。再者，對此領域之熟悉技藝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】

考慮到以下本發明之各種實施方式的詳細解說結合附圖可更徹底了解本發明，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系統流程圖，該乙醇生產系統具有數個蒸餾塔來回收乙醇，包括酸分離蒸餾塔。

第 2 圖顯示一種按照本發明一實施方式的乙醇生產系統流程圖，該乙醇生產系統具有數個蒸餾塔來回收乙醇，包括次級輕餾份蒸餾塔。

第 3 圖顯示一種按照本發明一實施方式的乙醇生產系統流程圖，該乙醇生產系統具有酯化反應器。

【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/管路
106	分離器
107	輕餾份蒸餾塔/第一蒸餾塔/蒸餾塔
108	第二蒸餾塔/酸分離蒸餾塔
109	蒸發器
110	管路
111	管路
112	蒸氣流
113	液體流/乙醇粗製品
114	管路

代號	說明
115	管路
117	管路/第二殘留物
118	管路/第二餾出物
119	第三蒸餾塔/蒸餾塔/乙醇產品蒸餾塔
120	管路/第三餾出物
121	管路
122	吸附單元
123	水流
124	無水乙醇流
125	第三蒸餾塔/次級輕餾份蒸餾塔
126	管路
127	第三殘留物
128	第二蒸餾塔/輕餾份蒸餾塔
129	管路
130	管路
131	酯化反應器
132	酯濃化流
133	吸附單元
134	水流
135	乙醇產物流
136	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：101111013 C07C 29/148 (2006.01)
 ※ 申請日：101.3.29 29/80 (2006.01)
 ※ IPC 分類： 31/68 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

由酸性殘餘物流回收醇類之製程

PROCESS TO RECOVER ALCOHOL FROM AN ACIDIC RESIDUE
STREAM

二、中文發明摘要：

使用低能量的製程從氫化醋酸所獲得的乙醇粗製品回收乙醇之製程。乙醇粗製品係在一蒸餾塔內分離來生產包含醋酸乙酯的餾出物流以及包含乙醇、醋酸，和水的殘留物流。乙醇產物係從殘留物流予以回收。

三、英文發明摘要：

Recovery of ethanol from a crude ethanol product obtained from the hydrogenation of acetic acid using a low energy process. The crude ethanol product is separated in a column to produce a distillate stream comprising ethyl acetate and a residue stream comprising ethanol, acetic acid, and water. The ethanol product is recovered from the residue stream.

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

七、申請專利範圍：

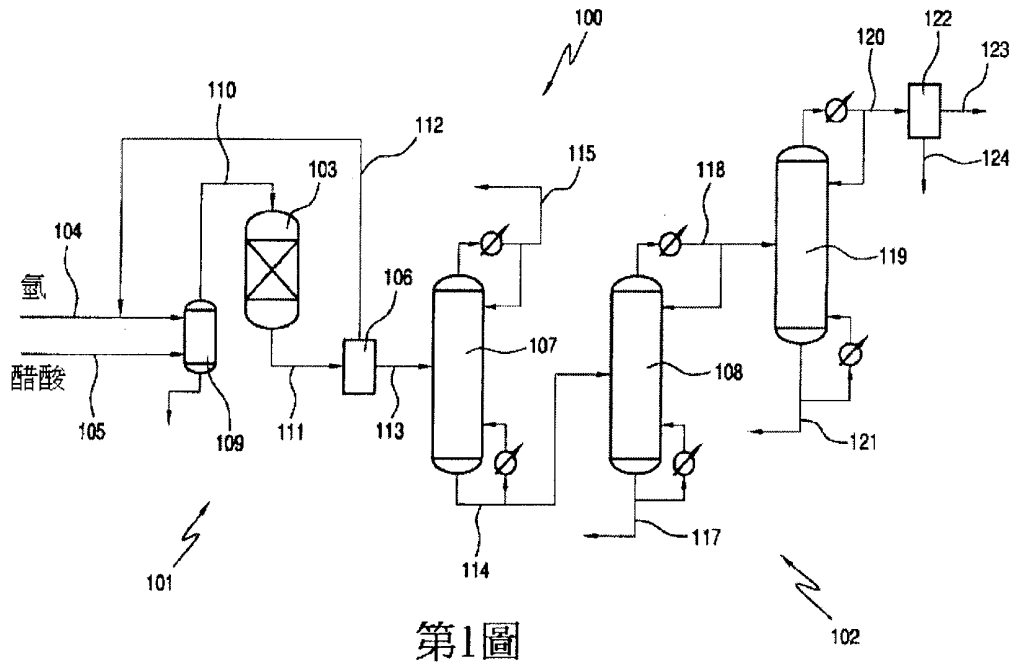
1. 一種生產乙醇之製程，其包含：
於觸媒存在下在一反應器內氫化醋酸以形成乙醇粗製品；
使一部份的該乙醇粗製品在第一蒸餾塔內分離以產出含醋酸乙酯的第一餾出物及含乙醇、醋酸及水的第一殘留物，其中饋入至該蒸餾塔的該乙醇粗製品內之該乙醇的大部份係移除於該第一殘留物內；以及
由該第一殘留物回收乙醇。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中於該乙醇粗製品內之至少 70% 的該乙醇係移除於該第一殘留物流內。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該第一殘留物於從 70 至 155°C 的溫度排出該第一蒸餾塔。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該第一殘留物含有 10 至 75 重量%的乙醇、0.01 至 35 重量%的醋酸，以及 5 至 40 重量%的水。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該第一餾出物含有 10 至 85 重量%的醋酸乙酯、0.1 至 70 重量%的乙醛，低於 55 重量%的乙醇，以及低於 20 重量%的水。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其進一步包含使至少一部份的該第一餾出物返回該反應器。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中於該第一殘留物內之乙醇對該第一餾出物內之乙醇的重量比為至少 1:1。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其進一步包含使一部份的該第一殘留物在第二蒸餾塔內分離以產出包含醋酸和水的第二殘留物及包含乙醇的第二餾出物。
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之製程，其進一步包含從該第二殘留物回收醋酸以及使至少一部份該回收的醋酸返回該反應器。

10. 如申請專利範圍第 8 項所述之製程，其中該第二殘留物包含 0.1 至 10 重量%的醋酸，該製程進一步包含與來自該第二殘留物的該醋酸中和或反應之步驟。
11. 如申請專利範圍第 8 項所述之製程，其進一步使至少一部份的該第二餾出物在第三蒸餾塔內分離成為含乙醇的第三餾出物及含水的第三殘留物。
12. 如申請專利範圍第 9 項所述之製程，其中該第三餾出物包含 75 至 96 重量%的乙醇，低於 12 重量%的水，低於 1 重量%的醋酸，以及低於 5 重量%的醋酸乙酯。
13. 如申請專利範圍第 8 項所述之製程，其進一步包含降低該第二餾出物的該水含量以產出具有降低的水含量之乙醇產物流。
14. 如申請專利範圍第 13 項所述之製程，其中該乙醇產物流含有低於 3 重量%的水。
15. 如申請專利範圍第 8 項所述之製程，其進一步包含以下的步驟：
在第三蒸餾塔內分離至少一部份的該第二餾出物成為含乙醇的第三餾出物及含水的第三殘留物；以及
使用一吸附單元以從該第三餾出物移除殘留水以形成該乙醇產物流。
16. 如申請專利範圍第 8 項所述之製程，其進一步包含於一吸附單元內由至少一部份的該第二餾出物移除水以產出具有比該至少一部份的該第二餾出物為更低的水含量之乙醇產物流。
17. 如申請專利範圍第 8 項所述之製程，其進一步包含以下的步驟：
使至少一部份的該第二餾出物在第三蒸餾塔內分離成為含乙醇的第三餾出物及含水的第三殘留物；以及
用一膜使該第三餾出物分離成為含水的滲透物流及含有乙醇和比該第三餾出物為更少的水之滯留物流。
18. 如申請專利範圍第 8 項所述之製程，其進一步包含用一膜使至少一部份的該第二餾出物分離成為含水的滲透物流及含有乙醇和比該至少一部份的該第二餾出物為更少的水之滯留物流。

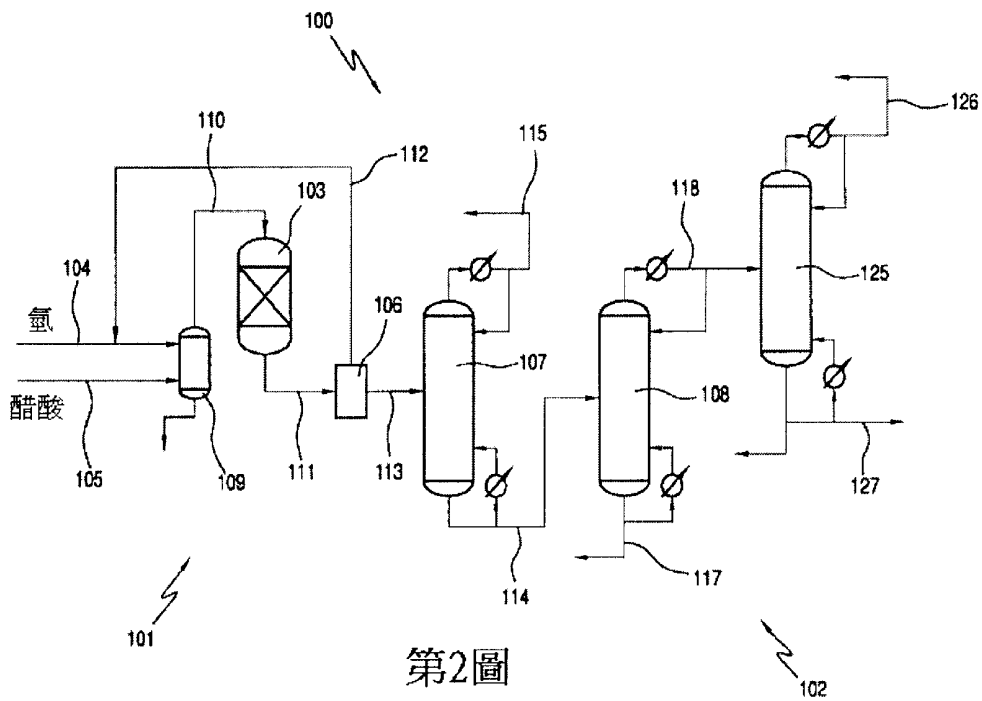
19. 如申請專利範圍第 8 項所述之製程，其進一步包含用一或多種萃取劑萃取至少一部份的該第二餾出物以產出具有降低的水含量之乙醇產物流。
20. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該第一殘留物內之該醋酸的至少一些係與乙醇反應以形成酯濃化流。
21. 如申請專利範圍第 20 項所述之製程，其中該第一殘留物係饋入至包含酸性觸媒的酯化反應器。
22. 如申請專利範圍第 20 項所述之製程，其進一步包含使一部份的該酯濃化流在第二蒸餾塔內分離以產出包含乙醇和水的第二殘留物以及包含醋酸乙酯的第二餾出物。
23. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其進一步包含饋入至少一部份的該第一殘留物至反應蒸餾塔以生產包含醋酸乙酯的餾出物以及包含乙醇和水的殘留物。
24. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該醋酸由甲醇和一氧化碳所形成，其中該甲醇，該一氧化碳，和用於氫化步驟之氫之各者係由合成氣衍生，以及其中該合成氣係由碳源衍生，該碳源係選自於由天然氣、油、石油、煤炭、生物料，及其等之組合所組成之群組。
25. 一種生產乙醇的製程，其包含：
於觸媒存在下在反應器內氫化醋酸以形成乙醇粗製品；
使一部份的該乙醇粗製品在第一蒸餾塔內分離以產出含乙醇的第一殘留物及含乙醇與醋酸乙酯的第一餾出物，其中於該第一殘留物內之乙醇對該第一餾出物內之乙醇的重量比為至少 1:1；以及
由該第一殘留物回收乙醇。
26. 如申請專利範圍第 25 項所述之製程，其中該第一殘留物含有 10 至 75 重量%的乙醇、0.01 至 35 重量%的醋酸，以及 5 至 40 重量%的水。
27. 如申請專利範圍第 25 項所述之製程，其中該第一餾出物含有 10 至 85 重量%的醋酸乙酯、0.1 至 70 重量%的乙醛，低於 55 重量%的乙醇，以及低於 20 重量%的水。

28. 如申請專利範圍第 25 項所述之製程，其進一步包含使至少一部份的該第一餾出物返回該反應器。
29. 一種生產乙醇的製程，其包含：
提供含有乙醇、醋酸乙酯、水和醋酸之乙醇粗製品；
使一部份的該乙醇粗製品在第一蒸餾塔內分離以產出含醋酸乙酯的第一餾出物及含乙醇、醋酸和水的第二殘留物，其中饋入至該蒸餾塔之該乙醇粗製品內之該乙醇的大部份係移除於該第二殘留物內；以及
由該第二殘留物回收乙醇。

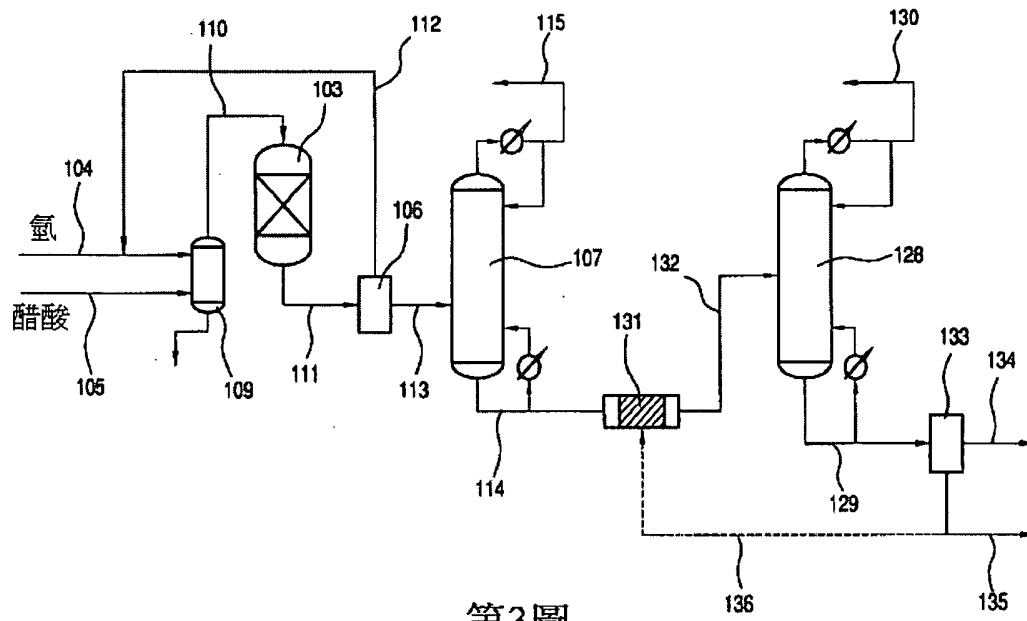
八、圖式：



1/3



2/3



第3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：101111013 C07C 29/148 (2006.01)
 ※ 申請日：101.3.29 29/80 (2006.01)
 ※ IPC 分類： 31/68 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

由酸性殘餘物流回收醇類之製程

PROCESS TO RECOVER ALCOHOL FROM AN ACIDIC RESIDUE
STREAM

二、中文發明摘要：

使用低能量的製程從氫化醋酸所獲得的乙醇粗製品回收乙醇之製程。乙醇粗製品係在一蒸餾塔內分離來生產包含醋酸乙酯的餾出物流以及包含乙醇、醋酸，和水的殘留物流。乙醇產物係從殘留物流予以回收。

三、英文發明摘要：

Recovery of ethanol from a crude ethanol product obtained from the hydrogenation of acetic acid using a low energy process. The crude ethanol product is separated in a column to produce a distillate stream comprising ethyl acetate and a residue stream comprising ethanol, acetic acid, and water. The ethanol product is recovered from the residue stream.

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

代號	說明
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/管路
106	分離器
107	輕餾份蒸餾塔/第一蒸餾塔/蒸餾塔
108	第二蒸餾塔/酸分離蒸餾塔
109	蒸發器
110	管路
111	管路
112	蒸氣流
113	液體流/乙醇粗製品
114	管路
115	管路
117	管路/第二殘留物
118	管路/第二餾出物
119	第三蒸餾塔/蒸餾塔/乙醇產品蒸餾塔
120	管路/第三餾出物
121	管路
122	吸附單元
123	水流
124	無水乙醇流

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。