



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102414150 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 11

(21) 申请号 201180001830. 0

(22) 申请日 2011. 02. 01

(30) 优先权数据

61/300, 815 2010. 02. 02 US

61/332, 696 2010. 05. 07 US

61/332, 699 2010. 05. 07 US

61/332, 728 2010. 05. 07 US

61/346, 344 2010. 05. 19 US

12/852, 290 2010. 08. 06 US

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 汪宇伟

(51) Int. Cl.

C07C 29/149 (2006. 01)

C07C 31/08 (2006. 01)

C07C 31/10 (2006. 01)

B01J 23/62 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 10. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/023278 2011. 02. 01

(87) PCT申请的公布数据

W02011/097194 EN 2011. 08. 11

(71) 申请人 国际人造丝公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 T·霍顿 R·杰维逊可

V·J·约翰斯通 L·萨拉格

R·J·沃纳 H·魏纳

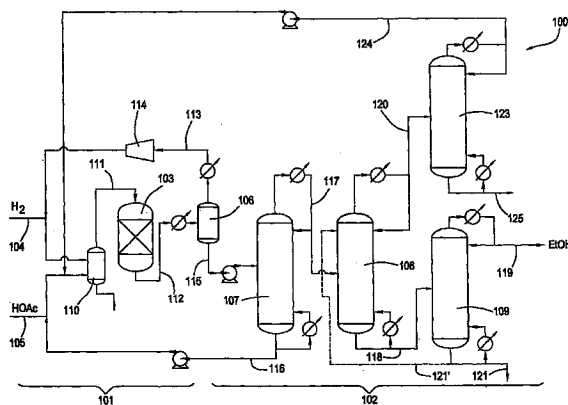
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 3 页

(54) 发明名称

乙醇组合物

(57) 摘要

乙醇组合物, 其包含至少 92wt. % 乙醇和
95wppm-1, 000wppm 异丙醇。



1. 乙醇组合物,其包含:
至少 92wt. %乙醇 ;和
95wppm-1,000wppm 异丙醇。
2. 权利要求 1 的组合物,其还包含小于 8wt. %水。
3. 权利要求 2 的组合物,其中该乙醇组合物中异丙醇与水的重量比为 1 : 80-1 : 1000。
4. 如权利要求 1-3 中任一项的组合物,其还包含一种或多种选自乙醛、乙酸、乙缩醛、乙酸乙酯、正丙醇、丁醇、2- 丁醇、异丁醇和它们的混合物的有机杂质。
5. 权利要求 4 的组合物,其中该乙醇组合物包含小于 1wt. %的一种或多种有机杂质。
6. 如权利要求 1-5 中任一项的组合物,其还包含小于 10wppm 乙醛。
7. 如权利要求 1-6 中任一项的组合物,其还包含小于 10wppm 乙缩醛。
8. 如权利要求 1-7 中任一项的组合物,其还包含小于 300wppmC₄-C₅ 醇。
9. 如权利要求 1-8 中任一项的组合物,其还包含正丙醇,其中异丙醇与正丙醇的重量比为至少 0.5 : 1。
10. 如权利要求 1-9 中任一项的组合物,其还包含 95wppm-270wppm 正丙醇。
11. 如权利要求 1-10 中任一项的组合物,其中该组合物基本上不含苯。
12. 如权利要求 1-11 中任一项的组合物,其中该组合物基本上不含甲醇。
13. 如权利要求 1-12 中任一项的组合物,其中该组合物基本上不含 C₅ 醇。
14. 乙醇组合物,其包含:
至少 95wt. %乙醇 ;
至少 95wppm 异丙醇 ;和
乙醛,其中乙醛的量小于异丙醇的量。
15. 权利要求 14 的组合物,其中异丙醇的量小于 1000wppm。
16. 如权利要求 14 和 15 中任一项的组合物,其中乙醛的量小于 10wppm。
17. 如权利要求 14-16 中任一项的组合物,其还包含小于 5wt. %水。
18. 乙醇组合物,其包含:
至少 92wt. %乙醇 ;和
选自正丙醇、异丙醇、丁醇、2- 丁醇和异丁醇的至少两种其它醇,条件是所述至少两种其它醇中的一种是异丙醇并且具有至少 95wppm 异丙醇,
其中所述乙醇组合物基本上不含甲醇。
19. 权利要求 18 的组合物,其中所述至少两种其它醇以小于 1wt. %的量存在。
20. 如权利要求 18 和 19 中任一项的组合物,其中异丙醇的量小于 1000wppm。
21. 如权利要求 18-20 中任一项的组合物,其还包含 8wt. %水。
22. 乙醇组合物,其包含:
至少 95wt. %乙醇 ;
至少 95wppm 异丙醇 ;和
正丙醇,其中异丙醇与正丙醇的重量比为至少 0.5 : 1。
23. 权利要求 22 的组合物,其中异丙醇与正丙醇的重量比为至少 1 : 1。
24. 如权利要求 22 和 23 中任一项的组合物,其中异丙醇的量小于 1000wppm。

-
25. 如权利要求 22-24 中任一项的组合物,其中正丙醇的量小于 270wppm。
 26. 如权利要求 22-25 中任一项的组合物,其还包含小于 5wt. %水。

乙醇组合物

[0001] 优先权要求

[0002] 本申请要求以下申请的优先权:2010年2月2日提交的美国临时申请 No. 61/300,815;2010年5月7日分别提交的美国临时申请 No. 61/332,696、美国临时申请 No. 61/332,699 和美国临时申请 No. 61/332,728;2010年5月19日提交的美国临时申请 No. 61/346,344;和2010年8月6日提交的美国申请 No. 12/852,290,通过引用将它们的全部内容和披露并入本文。

发明领域

[0003] 本发明总体上涉及生产和/或纯化乙醇的方法,特别涉及由这些方法获得的乙醇组合物。

[0004] 发明背景

[0005] 用于工业用途的乙醇按照常规由石油化工原料例如油、天然气或煤生产,由原料中间体例如合成气生产,或者由淀粉质材料或纤维素材料例如玉米(corn)或甘蔗生产。由石油化工原料以及由纤维素材料生产乙醇的常规方法包括乙烯的酸催化水合、甲醇同系化、直接醇合成和费-托合成。石油化工原料价格的不稳定性促使按照常规生产的乙醇成本波动,在原料价格升高时使对乙醇生产的替代来源的需要比以往更大。淀粉质材料以及纤维素材料通过发酵转化为乙醇。然而,发酵通常用于燃料用或消费用乙醇的消费性生产。此外,淀粉质或纤维素材料的发酵与食品来源构成竞争并且对于工业用途所可生产的乙醇的量施加了限制。

[0006] 常规乙醇组合物由上述方法形成,其含有必须去除的杂质。

[0007] 例如,美国专利 No. 5,488,185 利用石化原料并且涉及含有作为杂质的乙烷的乙烯料流或含有作为杂质的丙烷的丙烯料流,在水合催化剂存在下将所述乙烯料流或丙烯料流用水蒸气水合分别产生乙醇或异丙醇。在移出乙醇后对气态产物流进行吸附,从而产生富乙烯料流或富丙烯料流。将富乙烯料流或富丙烯料流再循环到水合反应器。

[0008] 美国专利 No. 5,185,481 和 5,284,983 涉及用于生产乙醇的常规发酵方法。所生产的乙醇组合物包含杂质例如甲醇、乙醛、正丙醇、正丁醇、乙酸乙酯、3-甲基丁醇、二乙醚、丙酮、仲丁醇和巴豆醛。这些参考文献还公开了用包含液态二氧化碳或超临界态二氧化碳的提取溶剂处理粗乙醇水溶液的分离方法。

[0009] 美国专利 No. 5,445,716、5,800,681 和 5,415,741 涉及乙醇和异丙醇的混合物的分离方法。通过常规蒸馏或精馏难以将乙醇与异丙醇分离,这是因为它们的沸点接近。乙醇可易于通过提取蒸馏与异丙醇分离。有效的提取剂是二戊烯、苯甲醚和乙苯。这些参考文献中的混合物包含显著量的异丙醇,例如至少 21.5wt. % 异丙醇。

[0010] 此外,美国专利 No. 5,858,031 涉及提高水性醇基燃料组合物在空气中自由燃烧期间所产生的火焰的可见度的方法。所述燃料包括约 10% -30% 体积的水,以及约 70% -90% 体积的醇混合物(包括乙醇和异丙醇),其中乙醇占该燃料组合物的约 24% -83% 体积。该方法包括提供异丙醇量为约 7% -60% 体积的燃料组合物,其中燃料中

异丙醇与乙醇的体积比不超过 2 : 1。

[0011] 虽然常规方法可以生产和 / 或纯化乙醇组合物,但是这些方法依赖于石化原料或发酵技术来产生乙醇组合物。另外,在必然包含异丙醇的所得乙醇组合物中,异丙醇大量存在。

[0012] 因此,需要不依赖于石化原料并且不使用发酵技术的乙醇生产方法。

[0013] 发明概述

[0014] 在一个实施方案中,本发明涉及乙醇组合物。乙醇组合物包含乙醇和异丙醇。优选地,乙醇组合物包含至少 92wt. % 乙醇,和 95wppm-1,000wppm 异丙醇。乙醇组合物具有高的纯度并且还可以包含小于 1wt. % 的一种或多种有机杂质。这些有机杂质可以包括例如乙醛、乙酸、乙缩醛、乙酸乙酯、正丙醇、丁醇、2-丁醇、异丁醇和它们的混合物。例如,乙醇组合物可以包含小于 10wppm 乙醛,小于 10wppm 乙缩醛 (diethyl acetal),和 / 或小于 300wppm C₄-C₅ 醇。在其它实施方案中,乙醇组合物基本上不含苯、甲醇和 / 或 C₅ 醇。

[0015] 在另一个实施方案中,本发明涉及包含至少 95wt. % 乙醇和至少 95wppm 异丙醇的乙醇组合物。在另一个实施方案中,异丙醇以小于 1000wppm 的量存在。优选地,乙醇组合物还包含乙醛,乙醇组合物中乙醛的量小于异丙醇的量。作为一个实例,乙醛可以按小于 10wppm 的量存在。在另一个实施方案中,乙醇组合物还包含正丙醇。优选地,异丙醇与正丙醇的重量比为 1 : 1-1 : 2。异丙醇可以按小于 1000wppm 的量存在和 / 或正丙醇可以按小于 270wppm 的量存在。

[0016] 在另一个实施方案中,本发明涉及包含至少 92wt. % 乙醇和至少两种任选以小于 1wt. % 的量存在的其它醇的乙醇组合物。所述至少两种其它醇可以选自正丙醇、异丙醇、丁醇、2-丁醇和异丁醇。在另一个实施方案中,所述至少两种其它醇中的一种是异丙醇并且乙醇组合物包含至少 95wppm 异丙醇。乙醇组合物可以包含小于 1000wppm 的量的异丙醇。优选地,乙醇组合物基本上不含甲醇。

[0017] 附图简要描述

[0018] 下面参考附图详细地描述本发明,其中相同的数字指示类似的部分。

[0019] 图 1 是根据本发明一个实施方案的加氢系统的示意图。

[0020] 图 2 是根据本发明一个实施方案的反应区的示意图。

[0021] 图 3 是显示若干常规乙醇组合物的异丙醇含量的坐标图。

[0022] 发明详述

[0023] 本发明涉及回收加氢过程产生的成品乙醇组合物的方法。加氢过程包括在催化剂存在下将乙酸进行加氢。该加氢过程产生不同于其它乙醇生产过程产生的粗乙醇组合物的粗乙醇产物。例如,发酵过程产生的粗乙醇组合物具有低的乙醇含量。由石化原料产生的粗乙醇组合物产生包含其它醇,特别是甲醇、正丙醇和高级醇的粗乙醇组合物。优选将乙酸加氢产生的粗乙醇产物进行分离以除去杂质和回收成品乙醇组合物。

[0024] 本发明的乙醇组合物,在一个实施方案中,包含主要部分的乙醇和次要部分的异丙醇。乙醇组合物主要是乙醇并且含有 92wt. % -96wt. %,例如 93wt. % -96wt. % 或 95wt. % -96wt. % 乙醇。优选地,乙醇组合物包含至少 92wt. %,例如至少 93wt. % 或至少 95wt. % 乙醇。通过进一步除去乙醇组合物的水可获得较高量的乙醇,例如无水乙醇。异丙醇可以按 95wppm-1,000wppm,例如 110wppm-800wppm 或 110wppm-400wppm 的量存在。

就下限而言,在一个实施方案中,乙醇组合物包含至少 95wppm,例如至少 110wppm 或至少 150wppm 异丙醇。就上限而言,在一个实施方案中,乙醇组合物包含小于 1,000wppm,例如小于 800wppm 或小于 400wppm 异丙醇。相反,图 3 显示了 176 个常规乙醇组合物的异丙醇水平。这些乙醇组合物得自各种常规来源和技术例如甘蔗发酵、糖蜜发酵和费-托合成。如图 3 中所示,这些常规乙醇组合物中的每一个具有非常低的异丙醇浓度,并且没有一个包含大于 94 wppm 的量的异丙醇。

[0025] 在一个实施方案中,乙醇组合物还包含水,例如小于 8wt. %、小于 5wt. % 或小于 2wt. % 的量的水。在另一个实施方案中,乙醇组合物中异丙醇与水的重量比为 1 : 80-1 : 800,例如 1 : 100-1 : 500。在一个实施方案中,乙醇组合物基本上不包含其它可检测出的化合物,例如甲醇、苯和 / 或高级醇如 C_{4+} 醇。在一些实施方案中,乙醇组合物可以包含次要量的其它杂质,例如下表 7 中所述的那些。

[0026] 在另一个实施方案中,本发明涉及包含乙醇和至少两种其它醇的乙醇组合物。所述至少两种其它醇可以选自正丙醇、异丙醇、丁醇、2- 丁醇和异丁醇。优选地,所述至少两种其它醇中的一种是异丙醇。在这些实施方案中,异丙醇以至少 95wppm,例如至少 110wppm 或至少 150wppm 异丙醇的量存在。在优选实施方案中,当所述至少两种其它醇的重量百分数相加时,该至少两种其它醇总共以小于 1wt. % 的量存在。

[0027] 虽然不受理论束缚,但是认为异丙醇是在乙酸加氢期间形成。例如,异丙醇可以通过丙酮加氢形成。丙酮可以通过乙酸酮化反应产生。正丙醇,如果存在于乙醇组合物中,则被认为是由乙酸进料中的杂质形成。本发明的乙醇组合物优选包含小于 0.5wt. %,例如小于 0.1wt. % 或小于 0.05wt. % 正丙醇的量的正丙醇。任选地,本发明的乙醇组合物可优选具有比异丙醇少的正丙醇。通过本发明方法形成的乙醇组合物与常规乙醇组合物相比包含较高量的原位形成的异丙醇。优选地,在本发明的乙醇组合物中,正丙醇的量小于异丙醇的量,例如小于异丙醇量的 10% 或小于异丙醇量的 50%。另外,在一个实施方案中,本发明乙醇组合物中异丙醇与正丙醇的重量比可以为 0.1 : 1-10 : 1,例如 0.5 : 1-10 : 1、1 : 1-5 : 1 或 1 : 1-2 : 1。就极限而言,异丙醇与正丙醇的重量比可以为至少 0.5 : 1,例如至少 1 : 1、至少 1.5 : 1、至少 2 : 1、至少 5 : 1 或至少 10 : 1。在常规乙醇生产方法中,异丙醇通常不以上述量存在。因此,异丙醇或正丙醇的重量比有利于更多正丙醇,例如大于 10 : 1。

[0028] 在本发明的一个实施方案中,在乙醇分离和回收后优选不将异丙醇加入到成品乙醇组合物中。乙酸加氢期间形成的异丙醇可以通过分离过程随乙醇被载带。

[0029] 此外,常规加氢反应常形成与异丙醇相比较高的量的乙醛。本发明的乙醇组合物包含低量的乙醛,以及其它缩醛化合物。优选地,在本发明的乙醇组合物中,乙醛的量小于异丙醇的量。例如,乙醛的量可以小于异丙醇量的 50%,例如小于异丙醇量的 10% 或小于异丙醇量的 5%。本发明乙醇组合物中异丙醇与乙醛的进一步重量比可以为 1 : 100-1 : 1000,例如 1 : 100-1 : 500。

[0030] 在一个实施方案中,本发明的乙醇组合物包含次要量的有机杂质。这些有机杂质可以包括乙醛、乙酸、乙缩醛、乙酸乙酯、正丙醇、甲醇、丁醇、2- 丁醇、异丁醇、异戊醇、戊醇、苯和 / 或它们的混合物。有利地,在一个实施方案中,乙醇组合物包含小于 1wt. %,例如小于 0.75wt. % 或小于 0.5wt. % 有机杂质。取决于这些有机杂质的量,杂质可能对乙醇组合

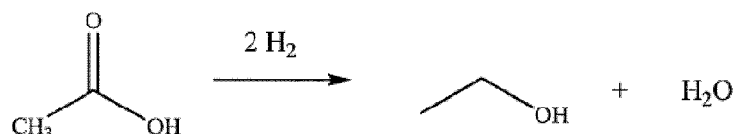
物具有有害作用。例如,粗乙醇组合物中的其它醇可以与乙酸发生酯化形成其它酯。此外,发现异丁醇、异戊醇和 2- 甲基 -1- 丁醇 (“旋性戊醇”) 促使产生乙醇和乙酸乙酯组合物中的残留气味。

[0031] 在优选实施方案中,乙醇组合物基本上不含甲醇并且可以包含小于 10wppm,例如小于 1wppm 甲醇。此外,在优选实施方案中,乙醇组合物基本上不含 C₅ 醇并且可以包含小于 10wppm,例如小于 1wppm 的 C₅ 醇。

[0032] 已知苯、二噁烷和氰化物在乙醇组合物表现出毒性问题。典型地, 氰化物产生自使用木薯作为原料的发酵方法。本发明的乙醇组合物包含低量的这些组分。优选地, 该乙醇组合物不含有可检测量的苯、二噁烷和氰化物。

[0033] 现转向粗乙醇组合物的生产,通常,如下面反应所示乙酸加氢形成乙醇和水:

[0034]



[0035] 如下表 1 中所述及,除水和乙醇外,乙酸加氢期间还可以形成其它化合物。

[0036] 合适的加氢催化剂包括任选在催化剂载体上包含第一金属并任选包含第二金属、第三金属或另外金属中的一种或多种的催化剂。第一与可选的第二和第三金属可以选自：IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII 族过渡金属，镧系金属，锕系金属或者选自 IIIA、IVA、VA 和 VIA 族中任意族的金属。就一些示例性催化剂组合物而言的优选金属组合包括铂 / 锡、铂 / 钨、铂 / 铈、钨 / 钨、钨 / 铈、钨 / 铂、钨 / 铬、钨 / 钨、银 / 钨、铜 / 钨、镍 / 钨、金 / 钨、钨 / 铈和钨 / 铁。示例性的催化剂还描述于美国专利 No. 7, 608, 744 和 7, 863, 489 以及美国公布 No. 2010/0197485 中，通过引用将它们全文并入本文。

[0037] 在一个示例性实施方案中，该催化剂包含选自铜、铁、钴、镍、钨、铈、钼、钒、铂、钽、锌、铬、镱、钌和钨的第一金属。优选地，第一金属选自铂、钼、钴、镍和钨。更优选地，第一金属选自铂和钼。当第一金属包含铂时，由于对铂的高需求，催化剂优选包含小于 5wt.%、例如小于 3wt.% 或小于 1wt.% 的量的铂。

[0038] 如上文所示,该催化剂任选还包含第二金属,该第二金属通常可起促进剂的作用。如果存在,第二金属优选选自铜、钼、锡、铬、铁、钴、钒、钨、钼、铂、钯、铈、锰、钒、铈、金和镍。更优选地,第二金属选自铜、锡、钴、铈和镍。更优选地,第二金属选自锡和铈。

[0039] 如果该催化剂包括两种或更多种金属,例如第一金属和第二金属,则第一金属任选在催化剂中以 0.1-10wt. %例如 0.1-5wt. %或 0.1-3wt. %的量存在。第二金属优选以 0.1-20wt. %例如 0.1-10wt. %或 0.1-5wt. %的量存在。对于包含两种或更多种金属的催化剂,所述两种或更多种金属可以彼此合金化或者可以包含非合金化的金属固溶体或混合物。

[0040] 优选的金属比率可以取决于催化剂中所用的金属而变动。在一些示例性实施方案中,第一金属与第二金属的摩尔比为 10 : 1-1 : 10,例如 4 : 1-1 : 4,2 : 1-1 : 2,1.5 : 1-1 : 1.5 或 1.1 : 1-1 : 1.1。

[0041] 该催化剂还可以包含第三金属,该第三金属选自上文关于第一或第二金属所列出的任意金属,只要该第三金属不同于第一和第二金属。在优选方面,第三金属选自钴、钨、

钨、铜、锌、铂、锡和铼。更优选地,第三金属选自钴、钨和钨。当存在时,第三金属的总重量优选为 0.05-4wt.%,例如 0.1-3wt.%或 0.1-2wt.%。

[0042] 除了一种或多种金属外,示例性催化剂还包含载体或改性载体,改性载体是指包括载体材料和载体改性剂的载体,所述载体改性剂调节载体材料的酸度。载体或改性载体的总重量基于该催化剂总重量计优选为 75wt.%-99.9wt.%,例如 78wt.%-97wt.%或 80wt.%-95wt.。在使用改性载体的优选实施方案中,载体改性剂以基于催化剂总重量计 0.1wt.%-50wt.%,例如 0.2wt.%-25wt.%,0.5wt.%-15wt.%或 1wt.%-8wt.%的量存在。

[0043] 合适的载体材料可以包括例如稳定的金属氧化物基载体或陶瓷基载体。优选的载体包括含硅载体,例如二氧化硅、二氧化硅/氧化铝、IIA 族硅酸盐如偏硅酸钙、热解二氧化硅、高纯度二氧化硅和它们的混合物。其它载体可以包括但不限于铁氧化物、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、碳、石墨、高表面积石墨化碳、活性炭和它们的混合物。

[0044] 在乙醇的生产中,催化剂载体可以用载体改性剂进行改性。优选地,载体改性剂是具有低挥发性或无挥发性的碱性改性剂。这类碱性改性剂例如可以选自:(i) 碱土金属氧化物、(ii) 碱金属氧化物、(iii) 碱土金属偏硅酸盐、(iv) 碱金属偏硅酸盐、(v) IIB 族金属氧化物、(vi) IIB 族金属偏硅酸盐、(vii) IIIB 族金属氧化物、(viii) IIIB 族金属偏硅酸盐和它们的混合物。除氧化物和偏硅酸盐之外,可以使用包括硝酸盐、亚硝酸盐、乙酸盐和乳酸盐在内的其它类型的改性剂。优选地,载体改性剂选自钠、钾、镁、钙、钪、钇和铈中任意元素的氧化物和偏硅酸盐,以及前述的任意混合物。优选地,载体改性剂是硅酸钙,更优选偏硅酸钙 (CaSiO_3)。如果载体改性剂包含偏硅酸钙,则偏硅酸钙的至少一部分优选为结晶形式。

[0045] 优选的二氧化硅载体材料是来自 Saint-Gobain NorPro 的 SS61138 高表面积(HSA) 二氧化硅催化剂载体。Saint-Gobain NorProSS61138 二氧化硅含有约 95wt.%的高表面积二氧化硅;约 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积;约 12nm 的中值孔径;通过压汞孔隙测量法测量的约 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的平均孔体积和约 $0.352\text{g}/\text{cm}^3$ ($22\text{lb}/\text{ft}^3$) 的堆积密度。

[0046] 优选的氧化硅/氧化铝载体材料是 KA-160 (Sud Chemie) 二氧化硅球,其具有约 5mm 的标称直径,约 0.562g/ml 的密度,约 0.583g $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ 载体的吸收率,约 $160\text{-}175\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积和约 0.68ml/g 的孔体积。

[0047] 本领域技术人员可意识到,对载体材料进行选择使得催化剂体系在用于生成乙醇的工艺条件下具有合适的活性、选择性和稳健性(robust)。

[0048] 催化剂的金属可以分散遍及整个载体,涂覆在载体的外表面上(蛋壳)或修饰(decorate)在载体表面上。

[0049] 适用于本发明的催化剂组合物优选通过改性载体的金属浸渍形成,尽管还可以使用其它方法例如化学气相沉积。这样的浸渍技术描述于美国专利 No. 7,608,744 和 7,863,489 以及美国公布 No. 2010/0197485 中,通过引用将它们全文并入本文。

[0050] 如本领域技术人员将容易地意识到的,根据本发明的一个实施方案将乙酸加氢形成乙醇的方法的一些实施方案可以包括使用固定床反应器或流化床反应器的各种构造。在本发明的许多实施方案中,可以使用“绝热”反应器;即,具有很少或不需要穿过反应区的内部管道装置(plumbing)来加入或除去热。在其它实施方案中,可以使用径向流动的一个反

反应器或多个反应器,或者可以使用具有或不具有热交换、冷却或引入另外进料的系列反应器。或者,可以使用配设有热传递介质的壳管式反应器。在许多情形中,反应区可以容纳在单个容器中或之间具有换热器的系列容器中。

[0051] 在优选实施方案中,催化剂在例如管道或导管形状的固定床反应器中使用,其中典型地为蒸气形式的反应物穿过或通过所述催化剂。可使用其它反应器,例如流化床或沸腾床反应器。在一些情形中,加氢催化剂可以与惰性材料结合使用以调节反应物料流通过催化剂床的压降和反应物化合物与催化剂颗粒的接触时间。

[0052] 可以在液相或气相中进行加氢反应。优选地,在气相中于如下条件下进行该反应。反应温度可以为 125°C – 350°C ,例如 200°C – 325°C 、 225°C – 300°C 或 250°C – 300°C 。压力可以为 10KPa – 3000KPa (约 1.5 – 435psi),例如 50KPa – 2300KPa 或 100KPa – 1500KPa 。可以将反应物以大于 500hr^{-1} ,例如大于 1000hr^{-1} 、大于 2500hr^{-1} 或甚至大于 5000hr^{-1} 的气时空速 (GHSV) 给进到反应器。就范围而言, GHSV 可以为 50hr^{-1} – $50,000\text{hr}^{-1}$,例如 500hr^{-1} – $30,000\text{hr}^{-1}$ 、 1000hr^{-1} – $10,000\text{hr}^{-1}$ 或 1000hr^{-1} – 6500hr^{-1} 。

[0053] 任选在刚刚足以克服穿过催化床的压降的压力下以所选择的 GHSV 进行加氢,尽管不限制使用较高的压力,但应理解,在高的空速例如 5000hr^{-1} 或 $6,500\text{hr}^{-1}$ 下可能经历通过反应器床的相当大的压降。

[0054] 虽然该反应每摩尔乙酸消耗 2 摩尔氢气从而产生 1 摩尔乙醇,但进料流中氢气与乙酸的实际摩尔比可以为约 $100 : 1$ – $1 : 100$,例如 $50 : 1$ – $1 : 50$ 、 $20 : 1$ – $1 : 2$ 或 $12 : 1$ – $1 : 1$ 。最优选地,氢气与乙酸的摩尔比大于 $2 : 1$,例如大于 $4 : 1$ 或大于 $8 : 1$ 。

[0055] 接触或停留时间也可以宽泛地变化,这些取决于如乙酸的量、催化剂、反应器、温度和压力的变量。当使用除固定床外的催化剂系统时,典型的接触时间为几分之一秒到大于若干小时,至少对于气相反应,优选的接触时间为 0.1 – 100 秒,例如 0.3 – 80 秒或 0.4 – 30 秒。

[0056] 有关本发明方法所使用的原料、乙酸和氢气可以衍生自任何合适的来源,包括天然气、石油、煤、生物质等。作为实例,可以通过甲醇羰基化、乙醛氧化、乙烯氧化、氧化发酵和厌氧发酵生产乙酸。由于石油和天然气价格波动,或多或少变得昂贵,所以由替代碳源生产乙酸和中间体例如甲醇和一氧化碳的方法已逐渐引起关注。特别地,当石油与天然气相比相对昂贵时,由衍生自任何可用碳源的合成气体 (“合成气”) 生产乙酸可能变得有利。例如,美国专利 No. 6, 232, 352 (通过引用将其公开内容并入本文) 教导了改造甲醇装置用以制造乙酸的方法。通过改造甲醇装置,对于新的乙酸装置,与 CO 产生有关的大量资金费用得到显著降低或在很大程度上消除。使所有或部分合成气从甲醇合成环路发生转向并供给到分离器单元以回收 CO 和氢气,然后将它们用于生产乙酸。除乙酸外,这种方法还可以用于制备有关本发明所可利用的氢气。

[0057] 适合于乙酸生产的甲醇羰基化方法描述于美国专利 No. 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 中,通过引用将它们的公开内容并入本文。任选地,可以将乙醇生产与这种甲醇羰基化方法进行整合。

[0058] 美国专利 No. RE 35, 377 (也通过引用将其并入本文) 提供了一种通过使含碳材料例如油、煤、天然气和生物质材料转化生产甲醇的方法。该方法包括使固体和 / 或液体含碳

材料加氢气化以获得工艺气体,用另外的天然气将该工艺气体蒸汽热解以形成合成气。将该合成气转化为可以羰基化为乙酸的甲醇。该方法同样产生如上述有关本发明所使用的氢气。美国专利 No. 5,821,111 以及美国专利 No. 6,685,754 公开了一种将废生物质通过气化转化为合成气的方法,通过引用将它们的公开内容并入本文。

[0059] 在一个任选的实施方案中,给进到加氢反应的乙酸还可以包含其它羧酸和酸酐,以及乙醛和丙酮。优选地,合适的乙酸进料流包含一种或多种选自乙酸、乙酸酐、乙醛和它们的混合物的化合物。在本发明的方法中还可以将这些其它化合物加氢。在一些实施方案中,在丙醇生产中羧酸例如丙酸或其酸酐的存在会是有益的。

[0060] 或者,可以直接从美国专利 No. 6,657,078(通过引用将其全文并入本文)中所描述的一类甲醇羰基化单元的闪蒸器取出蒸气形式的乙酸作为粗产物。例如,可以将粗蒸气产物直接给进到本发明的乙醇合成反应区而不需要冷凝乙酸和轻馏分或者除去水,从而节省总体工艺费用。

[0061] 可以使乙酸在反应温度下气化,然后可将气化的乙酸随同未稀释状态或用相对惰性的载气例如氮气、氩气、氦气、二氧化碳等稀释的氢气一起给进。为使反应在气相中运行,应控制系统中的温度使得其不下降到低于乙酸的露点。在一个实施方案中,可以在特定压力下使乙酸在乙酸沸点气化,然后可以将气化的乙酸进一步加热到反应器入口温度。在另一个实施方案中,通过使氢气、循环气、另一种合适的气体或它们的混合物穿过在低于乙酸沸点的温度下的乙酸而使乙酸转变为蒸气状态,从而用乙酸蒸气润湿载气,接着将混合的蒸气一直加热到反应器入口温度。优选地,通过使氢气和/或循环气穿过处于或低于 125°C 的温度下的乙酸而使乙酸转变为蒸气,接着将合并的气态料流加热到反应器入口温度。

[0062] 特别地,乙酸的加氢可以获得乙酸的有利转化率和对乙醇的有利选择性和产率。就本发明而言,术语“转化率”是指进料中转化为除乙酸外的化合物的乙酸的量。转化率按基于进料中乙酸的摩尔百分数表示。所述转化率可以为至少 10%,例如至少 20%、至少 40%、至少 50%、至少 60%、至少 70%或至少 80%。虽然期望具有高转化率例如至少 80%或至少 90%的催化剂,但是在一些实施方案中在乙醇的选择性高时低的转化率也可以接受。当然,应充分理解,在许多情形中,可通过适当的再循环料流或者使用较大的反应器来弥补转化率,但却较难于弥补差的选择性。

[0063] 选择性按基于转化的乙酸的摩尔百分数表示。应理解由乙酸转化的每种化合物具有独立的选择性并且该选择性不依赖于转化率。例如,如果所转化的乙酸的 50 摩尔%转化为乙醇,则乙醇选择性为 50%。优选地,催化剂对乙氧基化物的选择性为至少 60%,例如至少 70%或至少 80%。如本文所使用的,术语“乙氧基化物”具体是指化合物乙醇、乙醛和乙酸乙酯。优选地,乙醇的选择性为至少 80%,例如至少 85%或至少 88%。该加氢过程的优选实施方案还具有对不期望的产物例如甲烷、乙烷和二氧化碳的低选择性。对这些不期望的产物的选择性优选小于 4%,例如小于 2%或小于 1%。更优选地,这些不期望的产物检测不到。烷烃的形成可以是低的,理想地,穿过催化剂的乙酸小于 2%、小于 1%或小于 0.5% 转化为烷烃,该烷烃除作为燃料外具有很小价值。

[0064] 如本文中所使用的术语“产率”是指加氢期间基于所用催化剂的千克数计每小时所形成的乙醇的克数。优选每千克催化剂每小时的乙醇产率为至少 200 克,例如至少 400 克或至少 600 克。就范围而言,所述产率优选为每千克催化剂每小时 200-3,000 克乙醇,例

如 400-2,500 或 600-2,000。

[0065] 在各种实施方案中,由加氢方法产生的粗乙醇产物,在任何随后处理例如纯化和分离之前,将典型地包含未反应的乙酸、乙醇和水。如本文所使用的,术语“粗乙醇产物”是指包含 5-70wt. %乙醇和 5-35wt. %水的任何组合物。在一些示例性实施方案中,粗乙醇产物包含基于该粗乙醇产物总重量计 5wt. % -70wt. %,例如 10wt. % -60wt. %或 15wt. % -50wt. %的量的乙醇。优选地,粗乙醇产物含有至少 10wt. %乙醇、至少 15wt. %乙醇或至少 20wt. %乙醇。取决于转化率,粗乙醇产物通常还将包含未反应的乙酸,未反应的乙酸的量例如小于 90wt. %,如小于 80wt. %或小于 70wt. %。就范围而言,未反应的乙酸优选为 0-90wt. %,例如 5-80wt. %、15-70wt. %、20-70wt. %或 25-65wt. %。因为在反应过程中形成水,水将通常例如以 5-35wt. %,如 10-30wt. %或 10-26wt. %的量存在于粗乙醇产物中。乙酸乙酯也可以在乙酸加氢期间或通过副反应产生,并且可以例如以 0-20wt. %,如 0-15wt. %、1-12wt. %或 3-10wt. %的量存在。乙醛也可以通过副反应产生并且可以例如以 0-10wt. %,如 0-3wt. %、0.1-3wt. %或 0.2-2wt. %的量存在。其它组分例如酯、醚、醛、酮、烷烃和二氧化碳,如果可检测到,则可以总共以小于 10wt. %,例如小于 6wt. %或小于 4wt. %的量存在。就范围而言,其它组分可以按 0.1-10wt. %,例如 0.1-6wt. %或 0.1-4wt. %的量存在。表 1 中提供了粗乙醇组成范围的示例性实施方案。

表 1 粗乙醇产物组成				
组分	浓度(wt.%)	浓度(wt.%)	浓度(wt.%)	浓度(wt.%)
乙醇	5-70	10-60	15-50	25-50
乙酸	0-90	5-80	15-70	20-70
水	5-35	5-30	10-30	10-26
乙酸乙酯	0-20	0-15	1-12	3-10
乙醛	0-10	0-3	0.1-3	0.2-2
其它	0.1-10	0.1-6	0.1-4	--

[0067] 图 1 显示了根据本发明的一个实施方案适合于乙酸加氢和从粗反应混合物分离乙醇的加氢系统 100。系统 100 包含反应区 101 和蒸馏区 102。反应区 101 包含反应器 103、氢气进料管线 104 和乙酸进料管线 105。蒸馏区 102 包含闪蒸器 106、第一塔 107、第二塔 108、第三塔 109 和第四塔 123。分别通过管线 104 和 105 将氢气和乙酸给进到蒸发器 110 以在导向到反应器 103 的管线 111 中产生蒸气进料流。在一个实施方案中,管线 104 和 105 可以合并并且例如以一种含有氢气和乙酸的料流共同给进到蒸发器 110。管线 111 中蒸气进料流的温度优选为 100℃ -350℃,例如 120℃ -310℃或 150℃ -300℃。如图 1 中所示,将没有气化的任何进料从蒸发器 110 移出,并可以将其再循环到其中。此外,虽然图 1 显示了管线 111 导向反应器 103 的顶部,但是管线 111 可以导向反应器 103 的侧部、上部或底部。在下面图 2 中描述了反应区 101 的其它修改和另外组成部分。

[0068] 反应器 103 含有用于使羧酸,优选乙酸加氢的催化剂。在一个实施方案中,可以使用一个或多个保护床(未示出)保护催化剂免于遭受进料或返回/再循环料流中所含的有毒物质或不期望的杂质。这类保护床可以在蒸气料流或液体料流中使用。合适的保护床材料在本领域是已知的并且包括例如碳、二氧化硅、氧化铝、陶瓷或树脂。在一方面,使保护床介质官能化以捕集特殊物质例如硫或卤素。在加氢过程期间,通过管线 112 将粗乙醇产品优选连续地从反应器 103 取出。可以将粗乙醇产品冷凝并且给进到闪蒸器 106,这

进而提供了蒸汽流和液体料流。在一个实施方案中,闪蒸器 106 优选在 50℃ -500℃,例如 70℃ -400℃或 100℃ -350℃的温度下操作。在一个实施方案中,闪蒸器 106 的压力优选为 50KPa-2000KPa,例如 75KPa-1500KPa 或 100-1000KPa。在一个优选的实施方案中,闪蒸器的温度和压力类似于反应器 103 的温度和压力。

[0069] 离开闪蒸器 106 的蒸气料流可以包含氢气和烃,可以将其进行清洗和 / 或通过管线 113 返回到反应区 101。如图 1 中所示,蒸气料流的返回部分穿过压缩机 114 并且与氢气进料合并,共同给进到蒸发器 110。

[0070] 将来自闪蒸器 106 的液体取出并且作为进料组合物通过管线 115 泵送到第一塔 107 (也称作酸分离塔) 的侧部。管线 115 的内容物典型地将基本上类似于直接从反应器获得的产物,并且实际上还可以称作粗乙醇产物。然而,管线 115 中的进料组合物优选基本上不含氢气、二氧化碳、甲烷或乙烷,它们通过闪蒸器 106 被移出。表 2 中提供了管线 115 中液体的示例性组分。应理解的是,液体管线 115 可以含有其它组分 (未列出) 例如进料中的组分。

[0071]

表 2 进料组成			
	浓度(wt.%)	浓度(wt.%)	浓度(wt.%)
乙醇	5-70	10-60	15-50
乙酸	<90	5-80	15-70
水	5-35	5-30	10-30
乙酸乙酯	<20	0.001-15	1-12
乙醛	<10	0.001-3	0.1-3
缩醛(acetal)	<5	0.001-2	0.005-1
丙酮	<5	0.0005-0.05	0.001-0.03
其它酯	<5	<0.005	<0.001
其它醚	<5	<0.005	<0.001
其它醇	<5	<0.005	<0.001

[0072] 在整个本申请的表中小于 (<) 所示的量是优选不存在并且如果存在则可以按痕量或以大于 0.0001wt. % 的量存在。

[0073] 表 2 中的“其它酯”可以包括但不限于丙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸异丙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯或它们的混合物。表 2 中的“其它醚”可以包括但不限于二乙基醚、甲基乙基醚、异丁基乙基醚或它们的混合物。表 2 中的“其它醇”可以包括但不限于甲醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇或它们的混合物。在一个实施方案中,进料组合物例如管线 115 可以包含以 0.001-0.1wt. %、0.001-0.05wt. % 或 0.001-0.03wt. % 的量的丙醇如异丙醇和 / 或正丙醇。应理解,这些其它组分可以载带在本文所描述的任何馏出物流或残余物流中,并且除非另外说明,本文将不作进一步描述。

[0074] 当管线 115 中乙酸的含量小于 5wt. % 时,可以略过酸分离塔 107 并且可以将管线 115 直接引入到第二塔 108 (本文还称作轻馏分塔)。

[0075] 在图 1 中所示的实施方案中,将管线 115 引入第一塔 107 的下部,例如下半部或下三分之一。在第一塔 107 中,将未反应的乙酸、部分水和其它重质组分 (如果存在) 从管线 115 中的组合物移出并优选连续地作为残余物取出。可以使一些或全部残余物通过管线 116 返回和 / 或再循环回到反应区 101。第一塔 107 还形成了塔顶馏出物,将其在管线 117

中取出,并且可以将其例如以 10 : 1-1 : 10,如 3 : 1-1 : 3 或 1 : 2-2 : 1 的比率冷凝和回流。

[0076] 塔 107、108、109 或 123 中的任何一个可以包含能够进行分离和 / 或纯化的任何蒸馏塔。所述塔优选包含具有 1-150 个塔板,例如 10-100 个塔板、20-95 个塔板或 30-75 个塔板的板式塔。塔板可以是筛板、固定浮阀塔板、移动浮阀塔板或本领域已知的任何其它合适的设计。在其它实施方案中,可以使用填料塔。对于填料塔,可以使用规整填料或无规填料。可以将所述塔或填料按一种连续塔进行排列或者可以将它们按两个或更多个塔进行排列使得来自第一段的蒸气进入第二段并同时使来自第二段的液体进入第一段,等等。

[0077] 可以与各个蒸馏塔一起使用的有关冷凝器和液体分离容器可以具有任何常规设计并且在图 1 中加以简化。如图 1 中所示,可以将热供给到各个塔的底部或者通过换热器或再沸器供给到循环塔底料流。在一些实施方案中,还可以使用其它类型的再沸器,例如内部再沸器。提供给再沸器的热可以得自于与所述再沸器整合的过程期间所产生的任何热或者得自于外部来源例如另一种产生热的化学方法或锅炉。虽然在图 1 中显示了一个反应器和一个闪蒸器,但是在本发明的实施方案中可以使用附加的反应器、闪蒸器、冷凝器、加热元件和其它部件。如本领域技术人员所可认识到的,还可以将通常用于进行化学方法的各种冷凝器、泵、压缩机、再沸器、转鼓、阀、连接器、分离容器等进行组合并且用于本发明的方法中。

[0078] 任何塔中所用的温度和压力可以变动。作为实际情况,在这些区域中可通常使用 10KPa-3000KPa 的压力,尽管在一些实施方案中可以使用低于大气压的压力以及超过大气压的压力。各个区域内的温度将通常在作为馏出物被除去的组合物的沸点和作为残余物被除去的组合物的沸点之间的范围内。本领域技术人员将认识到,运行的蒸馏塔中给定位置的温度取决于在该位置处的物料组成和塔的压力。此外,进料速率可以取决于生产工艺规模而变化,如果进行描述,则可以一般是指按照进料重量比。

[0079] 当塔 107 在标准大气压下操作时,在管线 116 中从塔 107 离开的残余物的温度优选为 95℃ -120℃,例如 105℃ -117℃或 110℃ -115℃。在管线 117 中从塔 107 离开的馏出物的温度优选为 70℃ -110℃,例如 75℃ -95℃或 80℃ -90℃。在其它实施方案中,第一塔 107 的压力可以为 0.1KPa-510KPa,例如 1KPa-475KPa 或 1KPa-375KPa。下表 3 中提供了第一塔 107 的馏出物和残余物组合物的示例性组分。还应该理解的是,所述馏出物和残余物还可以含有未列出的其它组分,例如进料中的组分。为了方便,第一塔的馏出物和残余物也可以称作“第一馏出物”或“第一残余物”。其它塔的馏出物或残余物也可以用类似的数字修饰语(第二、第三等)被提及以便将它们彼此区分开,但是这类修饰语不应该解释为要求任何特殊的分离顺序。

[0080]

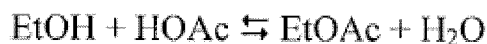
表 3
第一塔

	浓度(wt.%)	浓度(wt.%)	浓度(wt.%)
馏出物			
乙醇	20-75	30-70	40-65
水	10-40	15-35	20-35
乙酸	<2	0.001-0.5	0.01-0.2
乙酸乙酯	<60	5.0-40	10-30
乙醛	<10	0.001-5	0.01-4
缩醛	<0.1	<0.1	<0.05
丙酮	<0.05	0.001-0.03	0.01-0.025
残余物			
乙酸	60-100	70-95	85-92
水	<30	1-20	1-15
乙醇	<1	<0.9	<0.07

[0081] 如表 3 中所示,虽然不受理论束缚,但出人意料和意想不到地发现,当在引入到酸分离塔(第一塔 107)的进料中检测出任意量的缩醛时,缩醛似乎在该塔中分解使得在馏出物和 / 或残余物中存在较少或甚至没有可检测的量。

[0082] 取决于反应条件,在管线 112 中离开反应器 103 的粗乙醇产物可以包含乙醇、乙酸(未转化)、乙酸乙酯和水。在离开反应器 103 之后,粗乙醇产物在加入到闪蒸器 106 和 / 或第一塔 107 之前其中所包含的组分之间可以发生非催化的平衡反应。正如以下所示,该平衡反应趋向于驱动粗乙醇产物达到乙醇 / 乙酸和乙酸乙酯 / 水之间的平衡。

[0083]



[0084] 在该情形中,粗乙醇产物在导向蒸馏区 102 之前暂时贮存在例如储罐中,所以可以遭遇延长的停留时间。通常,反应区 101 和蒸馏区 102 之间的停留时间越长,乙酸乙酯形成得越多。例如,当反应区 101 和蒸馏区 102 之间的停留时间大于 5 天时,会以乙醇的损失形成显著较多的乙酸乙酯。因此,通常优选反应区 101 和蒸馏区 102 之间较短的停留时间以使形成的乙醇的量最大化。在一个实施方案中,储罐(未示出)包括在反应区 101 和蒸馏区 102 之间用于临时贮存来自管线 115 的液体组分持续至多 5 天,例如至多 1 天或至多 1 小时。在优选实施方案中,不包括罐并且将冷凝的液体直接给进到第一蒸馏塔 107。此外,非催化反应进行的速率可以随着例如在管线 115 中的粗乙醇产物的温度提高而提高。在超过 30°C,例如超过 40°C 或超过 50°C 的温度下这些反应速率可特别产生问题。因此,在一个实施方案中,使管线 115 中或可选储罐中的液体组分温度维持处于温度小于 40°C,例如小于 30°C 或小于 20°C。可以使用一种或多种冷却装置来降低管线 115 中液体的温度。

[0085] 如上所讨论的,储罐(未示出)可以包括在反应区 101 和蒸馏区 102 之间用于任选在约 21°C 的温度下临时贮存来自管线 115 的液体组分例如 1-24 小时,并且分别对应于 0.01wt. % -1.0wt. % 的乙酸乙酯形成。此外,非催化反应进行的速率可以随着粗乙醇产物的温度提高而提高。例如,随着管线 115 中粗乙醇产物的温度从 4°C 提高到 21°C,形成乙酸乙酯的速率可以从约 0.01wt. % / 小时提高到约 0.005wt. % / 小时。因此,在一个实施方案中,使管线 115 中或可选储罐中的液体组分温度维持处于温度小于 21°C,例如小于 4°C 或小于 -10°C。

[0086] 此外,现已发现,上述平衡反应还可以促进在第一塔 107 的顶部区域中形成乙醇。

[0087] 如图 1 中所示,任选将塔 107 的馏出物例如塔顶料流进行冷凝并优选以 1 : 5-10 : 1 的回流比进行回流。管线 117 中的馏出物优选包含乙醇、乙酸乙酯和水以及其它杂质,其由于二元和三元共沸物的形成而可能难于分离。

[0088] 将管线 117 中的第一馏出物引入到第二塔 108 (也称作“轻馏分塔”),优选在塔 108 的中间部分例如中间二分之一或中间三分之一引入。作为一个实例,当以没有水抽提的塔中使用 25 个塔板的塔时,将管线 117 在塔板 17 处引入。在一个实施方案中,第二塔 108 可以是提取蒸馏塔。在这种实施方案中,可以将提取剂例如水加入到第二塔 108。如果提取剂包含水,则其可以从外部来源获得或者从来自一个或多个其它塔的内部返回 / 再循环管线获得。

[0089] 第二塔 108 可以是板式塔或填料塔。在一个实施方案中,第二塔 108 是具有 5-70 个塔板,例如 15-50 个塔板或 20-45 个塔板的板式塔。

[0090] 虽然第二塔 108 的温度和压力可以变动,但当在大气压下在管线 118 中从第二塔 108 离开的第二残余物的温度优选为 60℃ -90℃,例如 70℃ -90℃或 80℃ -90℃。在管线 120 中从第二塔 108 离开的第二馏出物的温度优选为 50℃ -90℃,例如 60℃ -80℃或 60℃ -70℃。塔 108 可以在大气压下操作。在其它实施方案中,第二塔 108 的压力可以为 0.1KPa-510KPa,例如 1KPa-475KPa 或 1KPa-375KPa。下表 4 中提供了第二塔 108 的馏出物和残余物组合物的示例性组分。应理解的是,所述馏出物和残余物还可以含有未列出的其它组分,例如进料中的组分。

[0091]

表 4 第二塔			
	浓度(wt.%)	浓度(wt.%)	浓度(wt.%)
馏出物			
乙酸乙酯	10-90	25-90	50-90
乙醛	1-25	1-15	1-8
水	1-25	1-20	4-16
乙醇	<30	0.001-15	0.01-5
缩醛	<5	0.001-2	0.01-1
残余物			
水	30-70	30-60	30-50
乙醇	20-75	30-70	40-70
乙酸乙酯	<3	0.001-2	0.001-0.5
乙酸	<0.5	0.001-0.3	0.001-0.2

[0092] 第二残余物中的乙醇与第二馏出物中的乙醇的重量比优选为至少 3 : 1,例如至少 6 : 1、至少 8 : 1、至少 10 : 1 或至少 15 : 1。第二残余物中的乙酸乙酯与第二馏出物中的乙酸乙酯的重量比优选为小于 0.4 : 1,例如小于 0.2 : 1 或小于 0.1 : 1。在使用水作为提取剂的提取塔作为第二塔 108 的实施方案中,第二残余物中的乙酸乙酯与第二馏出物中的乙酸乙酯的重量比接近零。

[0093] 如所示,将来自第二塔 108 底部的第二残余物 (其包含乙醇和水) 通过管线 118 给进到第三塔 109 (也称作“产品塔”)。更优选地,将管线 118 中的第二残余物引入第三塔 109

的下部,例如下半部或下三分之一。第三塔 109 以管线 119 中的馏出物回收乙醇(优选除共沸水含量外基本上是纯的)。第三塔 109 的馏出物优选按图 1 中所示,例如以 1 : 10-10 : 1 如 1 : 3-3 : 1 或 1 : 2-2 : 1 的回流比进行回流。管线 121 中的第三残余物(优选主要包含水)优选从系统 100 移出或者可以部分返回到系统 100 的任何部分。第三塔 109 优选为如上所述的板式塔并且优选在大气压下操作。在管线 119 中从第三塔 109 离开的第三馏出物的温度优选为 60℃ -110℃,例如 70℃ -100℃或 75℃ -95℃。当该塔在大气压下操作时,离开第三塔 109 的第三残余物的温度优选为 70℃ -115℃,例如 80℃ -110℃或 85℃ -105℃。下表 5 中提供了第三塔 109 的馏出物和残余物组合物的示例性组分。应理解的是,所述馏出物和残余物还可以含有未列出的其它组分,例如进料中的组分。

[0094]

表 5 第三塔			
	浓度(wt.%)	浓度(wt.%)	浓度(wt.%)
馏出物			
乙醇	75-96	80-96	85-96
水	<12	1-9	3-8
乙酸	<1	0.001-0.1	0.005-0.01
乙酸乙酯	<5	0.001-4	0.01-3
残余物			
水	75-100	80-100	90-100
乙醇	<0.8	0.001-0.5	0.005-0.05
乙酸乙酯	<1	0.001-0.5	0.005-0.2
乙酸	<2	0.001-0.5	0.005-0.2

[0095] 乙醇组合物可以包含上文所述的杂质。在一些实施方案中,乙醇组合物还可以包含产生自反应过程或分离过程的其它化合物。蒸馏过程中可从进料或粗反应产物载带的这些化合物通常可以按少量保留在第三馏出物中。例如,所述其它化合物可以按基于第三蒸馏物组合物的总重量计小于 0.1wt. %,例如小于 0.05wt. %或小于 0.02wt. %的量存在于。在一个实施方案中,一种或多种侧线料流可以从系统 100 的塔 107、108 和 / 或 109 中的任一个中除去杂质。优选使用至少一个侧线料流从第三塔 109 除去杂质。可以将杂质进行清洗和 / 或保留在系统 100 内。

[0096] 可以使用一个或多个附加分离系统,例如蒸馏塔(如后处理塔)或分子筛进一步纯化管线 119 中的第三馏出物以形成无水乙醇产品流,即“成品无水乙醇”。

[0097] 现返回到第二塔 108,第二馏出物优选按图 1 中所示以例如 1 : 10-10 : 1,如 1 : 5-5 : 1 或 1 : 3-3 : 1 的回流比进行回流。可以通过管线 120 将第二馏出物给进到也称作“脱乙醛塔”的第四塔 123。在第四塔 123 中,将第二馏出物分离成在管线 124 中包含乙醛的第四馏出物和包含乙酸乙酯的第四残余物。第四馏出物优选以 1 : 20-20 : 1,例如 1 : 15-15 : 1 或 1 : 10-10 : 1 的回流比进行回流,部分第四馏出物如所示通过管线 124 返回到反应区 101。例如,可以将第四馏出物与乙酸进料合并、加入到蒸发器 110 中或直接加入到反应器 103 中。如所示,将第四馏出物与管线 105 中的乙酸共进料到蒸发器 110。不受理论束缚,因为可以将乙醛加氢形成乙醇,将含有乙醛的料流再循环到反应区提高了乙醇的收率并减少了副产物和废物的产生。在另一个实施方案(图中

未示出)中,可以在进行或不进行进一步纯化的情况下将乙醛加以收集和利用,以制备包括但不限于正丁醇、1,3-丁二醇和/或巴豆醛以及衍生物的有效产品。

[0098] 可以通过管线 125 将第四塔 123 的第四残余物进行清洗。第四残余物主要包含乙酸乙酯和乙醇,其可适合用作溶剂混合物或用在酯生产中。在一个优选实施方案中,将乙醛从第四塔 123 中的第二馏出物中移出,使得塔 123 的残余物中不存在可检测量的乙醛。

[0099] 第四塔 123 优选为如上所述的板式塔并且优选在高于大气压下操作。在一个实施方案中,压力为 120KPa-5000KPa,例如 200KPa-4,500KPa 或 400-3000KPa。在优选实施方案中,第四塔 123 可以在比其它塔的压力高的压力下操作。

[0100] 在管线 124 中从第四塔 123 离开的第四馏出物的温度优选为 60℃-110℃,例如 70℃-100℃或 75℃-95℃。从第四塔 125 离开的残余物的温度优选为 70℃-115℃,例如 80℃-110℃或 85℃-110℃。下表 6 中提供了第四塔 123 的馏出物和残余物组合物的示例性组分。应理解的是,所述馏出物和残余物还可以含有未列出的其它组分,例如进料中的组分。

[0101]

表 6 第四塔			
	浓度(wt.%)	浓度(wt.%)	浓度(wt.%)
馏出物			
乙醛	2-80	2-50	5-40
乙酸乙酯	<90	30-80	40-75
乙醇	<30	0.001-25	0.01-20
水	<25	0.001-20	0.01-15
残余物			
乙酸乙酯	40-100	50-100	60-100
乙醇	<40	0.001-30	0-15
水	<25	0.001-20	2-15
乙醛	<1	0.001-0.5	未检测出
缩醛	<3	0.001-2	0.01-1

[0102] 虽然在图 1 中显示了一个反应器和一个闪蒸器,但是在本发明的各个可选实施方案中可以包括附加的反应器和/或部件。图 2 表示包含双反应器 103、103',双闪蒸器 106、106',换热器 130 和预热器 131 的加氢系统 100'。在该实施方案中,在换热器 130 中将管线 105 中的乙酸与管线 116 中的再循环乙酸和来自管线 124 的再循环乙醛一起加热并通过管线 132 送至蒸发器 110。管线 132 的内容物的温度优选为 30℃-150℃,例如 50℃-130℃或 75℃-120℃。通过管线 104 将氢气给进到蒸发器 110,其形成气化料流 111。气化料流 111 穿过预热器 131,该预热器 131 将料流 111 进一步加热到优选 200℃-300℃,例如 210℃-275℃或 220℃-260℃的温度。然后将加热的料流给进到第一反应器 103。为了控制反应放热,通过管线 133 将粗反应混合物从第一反应器 103 移出并且在给进到第二反应器 103'之前进行冷却,使得与催化剂接触的反应物和产物的温度维持处在或低于 310℃以使包括甲烷、乙烷、二氧化碳和/或一氧化碳在内的不期望副产物的形成最少。另外,在高于约 320℃下,腐蚀可变得严重从而使得必须使用特殊且昂贵的合金材料。管线 133 中的内容物在冷却后的温度优选为 200℃-300℃,例如 210℃-275℃或 220℃-260℃。反应器 103 和 103'可以

具有相同的尺寸和构造或者它们可以具有不同的尺寸和构造。每个反应器优选含有相同类型的催化剂,尽管对于每个反应器可以使用另外和/或不同的催化剂。作为实例,可以利用上述催化剂。此外,可以利用催化混合物、催化剂与惰性材料的混合物、和/或具有不同活性金属浓度的催化剂。例如,催化剂可以包括金属比率变动的相同类型金属。通过管线 112 将粗乙醇产物从反应器 103' 优选连续地取出,并且在冷凝和给进到第一闪蒸器 106 之前作为加热介质传输通过换热器 130。因此,可有利地利用来自粗乙醇产物的热将乙酸进料在其引入蒸发器 110 之前进行预加热。反过来,可以使用乙酸进料作为冷却介质将粗乙醇产物流在其引入第一闪蒸器 106 之前进行冷却。离开第一闪蒸器 106 的蒸气料流包含氢气和烃,可以将其进行清洗和/或通过管线 113 返回到反应区 101。如图 2 中所示,至少部分再循环蒸气料流穿过压缩机 114 并且与氢气共进料(或者与氢气合并,然后共进料)到蒸发器 110。

[0103] 通过管线 134 将闪蒸器 106 中的剩余液体取出并给进到第二闪蒸器 106' 以除去溶解于该液体中的任何残留蒸气。第二闪蒸器 106' 可以在与第一闪蒸器 106 相比较低的温度和/或压力下操作。在一个实施方案中,第二闪蒸器 106' 的温度优选为 20°C -100°C,例如 30°C -85°C 或 40°C -70°C。在一个实施方案中,第二闪蒸器 106' 的温度优选比第一闪蒸器 106 低至少 50°C,例如低至少 75°C 或低至少 100°C。第二闪蒸器 106' 的压力优选为 0.1KPa-1000KPa,例如 0.1KPa-500KPa 或 0.1KPa-100KPa。在一个实施方案中,第二闪蒸器 106' 的压力优选比第一闪蒸器 106 低至少 50KPa,例如低至少 100KPa 或低至少 200KPa。离开第二闪蒸器的蒸气料流 135 可以包含氢气和烃,可以将其按照与第一闪蒸器 106 类似的方式进行清洗和/或返回到反应区。将闪蒸器 106' 中的剩余液体取出并通过管线 115 泵送至第一塔的侧线(图 2 中未示出),进一步纯化形成乙醇产品流,即例如关于图 1 所描述的“成品乙醇”。

[0104] 通过本发明方法获得的成品乙醇组合物优选包含乙醇、水和次要量的异丙醇。如上所示,优选地,乙醇组合物主要是乙醇并且含有 92wt. % -96wt. %,例如 93wt. % -96wt. % 或 95wt. % -96wt. % 乙醇。此外,乙醇组合物中异丙醇的量为 95wppm-1,000wppm,例如 110wppm-800wppm 或 110wppm-400wppm。

[0105] 在另一个实施方案中,乙醇组合物包含小于 270wppm,例如小于 200wppm 正丙醇。就范围而言,乙醇组合物包含 95wppm-270wppm,例如 100wppm-250wppm 或 120wppm-200wppm 正丙醇。在优选实施方案中,乙醇组合物中异丙醇和正丙醇的总量小于 1,000wppm,通常例如小于 400wppm 或小于 200wppm。

[0106] 此外,乙醇组合物可以包含少量的多种有机杂质。这些杂质的实例包括乙醛、乙酸、乙缩醛、乙酸乙酯、正丙醇、甲醇、丁醇、2-丁醇、异丁醇、异戊醇、戊醇、苯和它们的混合物。在优选实施方案中,本发明的乙醇组合物包含低量的有机杂质,例如小于 1wt. %、小于 0.75wt. % 或小于 0.5wt. % 有机杂质。在另一个实施方案中,本发明的乙醇组合物包含低量(如果有的话)的 C5 醇。例如,乙醇组合物可以包含小于 0.005wt. %,例如小于 0.001wt. % 或小于 0.0005wt. % C5 醇。在表 7 中给出了各组分的示例性重量百分数。

[0107]

表 7
成品乙醇组合物

组分	浓度(wt.%)	浓度(wt.%)	浓度(wt.%)
乙醇	92-96	93-96	95-96
水	<8	<5	<2
乙酸	<1	<0.1	<0.01
乙酸乙酯	<2	<0.5	<0.05
丙酮	<0.05	<0.01	<0.005
异丙醇	0.0095-0.1	0.01-0.08	0.011-0.04
正丙醇	<0.5	<0.1	<0.05
C ₄ 醇	<0.01	<0.005	<0.003
C ₅ 醇	<0.003	<0.0015	<0.0005
C ₂₊ 醇	<0.75	<0.5	<0.1
乙醛	<0.001	<0.0005	<0.0002
乙缩醛	<0.001	<0.0005	<0.0002
甲醇	<0.005	<0.004	0
丁醇	<0.002	<0.0001	0
2-丁醇	<0.008	<0.0008	0
异丁醇	<0.02	<0.003	0
异戊醇	<0.02	<0.0009	0
戊醇	<0.02	<0.0004	0

[0108] 由本发明实施方案生产的成品乙醇组合物可以用于各种应用,包括燃料、溶剂、化学原料、药物产品、清洁剂、消毒杀菌剂、加氢转化或消费。在燃料应用中,可以使该成品乙醇组合物与汽油调合用于机动车辆例如汽车、船只和小型活塞发动机飞机。在非燃料应用中,该成品乙醇组合物可以用作化妆品和化妆品制剂、清净剂、消毒剂、涂料、油墨和药品的溶剂。该成品乙醇组合物还可以在药用产品、食品制备、染料、光化学和乳胶处理的制造过程中用作处理溶剂。

[0109] 该成品乙醇组合物还可以用作化学原料以制备其它化学品例如醋、丙烯酸乙酯、乙酸乙酯、乙烯、二醇醚、乙胺、醛和高级醇,特别是丁醇。在乙酸乙酯的制备中,可以将该成品乙醇组合物用乙酸酯化或者使其与聚乙酸乙烯酯反应。可以使该成品乙醇组合物脱水以生产乙烯。可使用任何已知的脱水催化剂使乙醇脱水,所述脱水催化剂例如在美国公开 No. 2010/0030001 和 2010/0030002 中所描述的那些,在此通过引用将它们的全部内容和公开内容并入本文。例如,沸石催化剂可以用作脱水催化剂。优选地,所述沸石具有至少约 0.6nm 的孔径,优选的沸石包括选自丝光沸石、ZSM-5、沸石 X 和沸石 Y 的脱水催化剂。例如沸石 X 描述于美国专利 No. 2,882,244 中,沸石 Y 描述于美国专利 No. 3,130,007 中,在此通过引用将它们全文并入本文。

[0110] 为了可以更有效地理解本文公开的发明,下面提供非限制性实施例。下面实施例描述了本发明乙醇组合物的各个实施方案。

实施例

[0111] 实施例 1

[0112] 使用上述加氢方法,以及分离方法,制备若干乙醇组合物。在 291℃ 的平均温度、2,063KPa 的出口压力下,通过在催化剂存在下使包含 95.2wt. % 乙酸和 4.6wt. % 水的气化进料与氢气反应产生包含乙醇、乙酸、水和乙酸乙酯的粗乙醇产物,所述催化剂包含负载在

1/8 英寸的硅酸钙改性二氧化硅挤出物上的 1.6wt. % 铂和 1wt. % 锡。将未反应的氢气再循环回到反应器的入口使得在 $3,893\text{hr}^{-1}$ 的 GHSV 下总 H_2 / 乙酸摩尔比为 5.8。使用如图 1 中所示具有蒸馏塔的分离方案纯化粗乙醇产物。

[0113] 表 8 显示这些乙醇组合物的组成数据。如本文中使用的术语“ C_{2+} 醇”涉及具有多于 2 个碳原子的醇。

表 8 成品乙醇组成范围	
组分	平均
乙醇	92.7 wt. %
水	7.4 wt. %
乙酸	14 wppm
乙酸乙酯	70 wppm
异丙醇	110 wppm
正丙醇	160 wppm
C_4 醇	21 wppm
C_5 醇	0
C_{2+} 醇	291 wppm
乙醛	5 wppm
乙缩醛	1 wppm
甲醇	未检测出

[0114] 对比例 A

[0115] 表 9 显示了通过甘蔗发酵制备的对比乙醇组合物的数据。

表 9 成品乙醇组成范围	
组分	平均
乙醇	93.4 wt. %
水	6.6 wt. %
乙酸	11 wppm
乙酸乙酯	51 wppm
异丙醇	2 wppm
正丙醇	238 wppm
C_4 醇	35 wppm
C_5 醇	12 wppm
C_{2+} 醇	288 wppm
乙醛	29 wppm
乙缩醛	59 wppm
甲醇	51 wppm

[0116] 对比例 B

[0117] 表 10 显示了通过糖蜜发酵制备的对比乙醇组合物的数据。

表 10
对比乙醇组成范围

组分	平均
乙醇	93.4 wt. %
水	6.5 wt. %
乙酸	10 wppm
乙酸乙酯	--
异丙醇	17 wppm
正丙醇	109 wppm
C ₄ 醇	20 wppm
C ₅ 醇	11 wppm
C ₂₊ 醇	156 wppm
乙醛	18 wppm
乙缩醛	55 wppm
甲醇	42 wppm

[0120]

[0121] 对比例 C

[0122] 表 11 显示了通过费-托合成制备的对比乙醇组合物的数据。

表 11
对比乙醇组成范围

组分	平均
乙醇	93.1 wt. %
水	6.9 wt. %
乙酸	8 wppm
乙酸乙酯	--
C ₄ 醇	17 wppm
C ₅ 醇	5 wppm
C ₂₊ 醇	261 wppm
异丙醇	10 wppm
正丙醇	121 wppm
高级醇	131 wppm
乙醛	4 wppm
乙缩醛	10 wppm
甲醇	46 wppm

[0123]

[0124] 出人意料和意想不到地, 实施例 1 中异丙醇的量比对比例 A-C 中的高。而且, 实施例 1 中甲醇的量有利地检测不到。相反, 对比例 A-C 中甲醇的量显著较高, 例如为 42wppm-51wppm。

[0125] 虽然详细描述了本发明, 但在本发明的精神和范围内的各种修改对于本领域技术人员而言将是显而易见的。鉴于上述讨论, 上文关于背景技术和详细描述所讨论的本领域相关知识和参考文献, 通过引用将它们的公开内容全部并入本文。此外, 应理解在下文和 / 或在所附权利要求书中引述的本发明的各个方面以及多个实施方案和多个特征的各个部分可以部分或全部地进行组合或者互换。在前述各个实施方案的描述中, 如本领域技术人员所可认识到的, 引用另一个实施方案的实施方案可以与其它实施方案适当地组合。此外, 本领域技术人员将认识到前述描述仅仅是举例方式, 并且不意欲限制本发明。

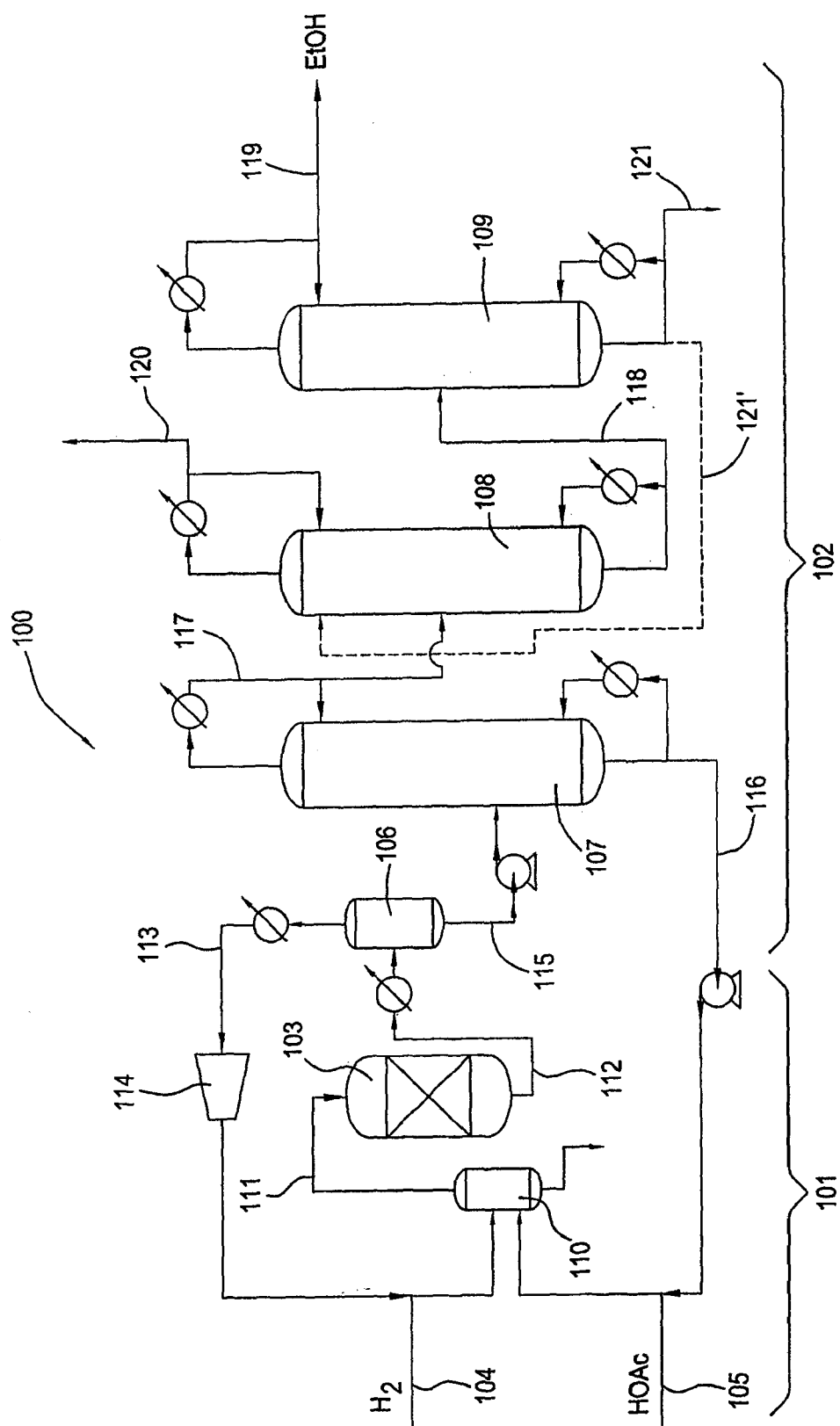


图 1

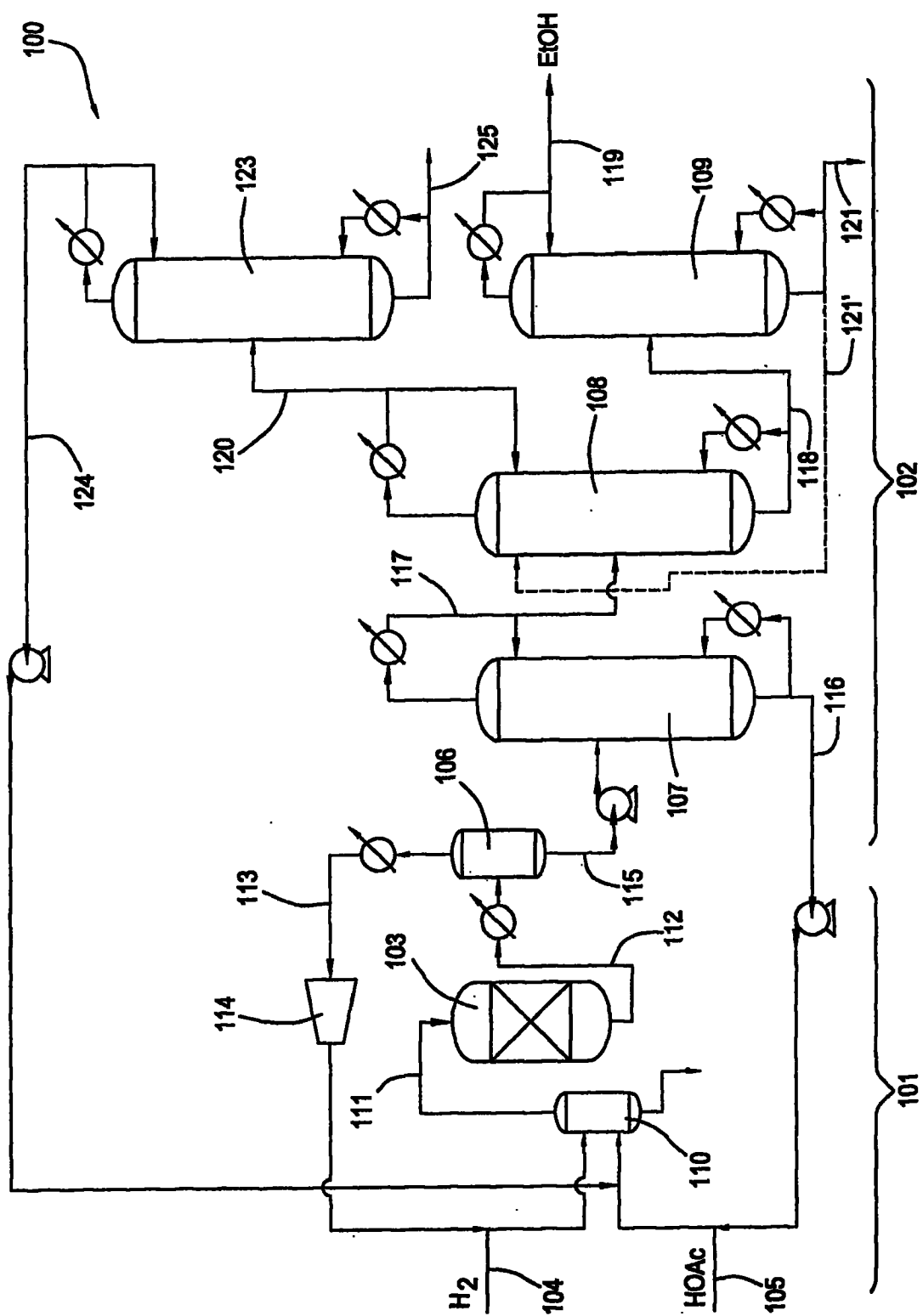


图 2

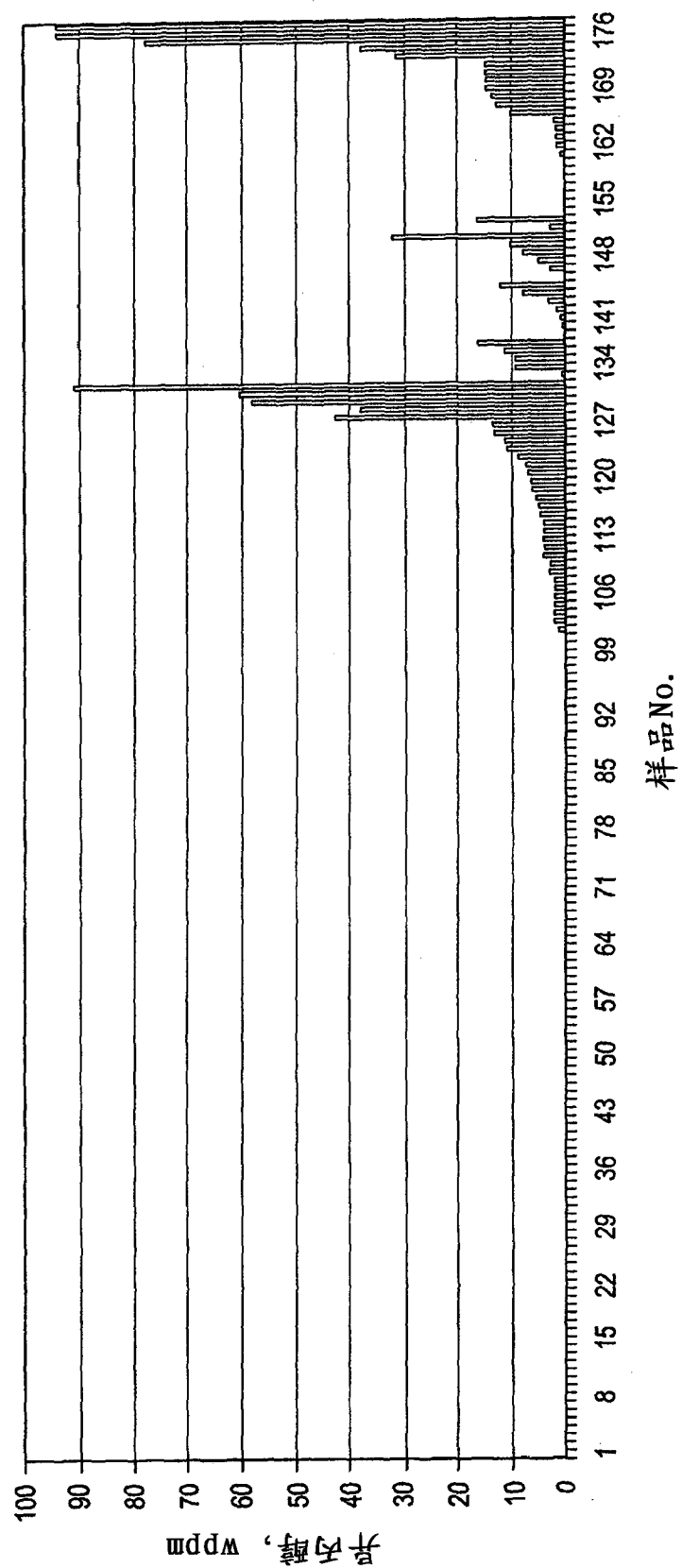


图 3