



(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 201204695 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：100115921

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 06 日

(51)Int. Cl.：

C07C29/80 (2006.01)

C07C29/149 (2006.01)

C07C29/156 (2006.01)

C07C31/08 (2006.01)

C07C47/06 (2006.01)

C07C69/14 (2006.01)

(30)優先權：2010/05/07 美國

61/332,699

2010/08/06 美國

12/852,269

2011/04/01 美國

13/078,754

(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：華納 R 杰 WARNER, R. JAY (US)；韋納 海闊 WEINER, HEIKO (DE)；鮑爾尼森 BOWER, NATHAN (US)；查普曼 喬瑟菲維 T CHAPMAN, JOSEFINA T. (US)；古森朵夫 吉羅德 GRUSENDORF, GERALD (US)；傑夫塔克 羅德麥拉 JEVTIC, RADMILA (RS)；約翰斯頓 維特 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 46 頁

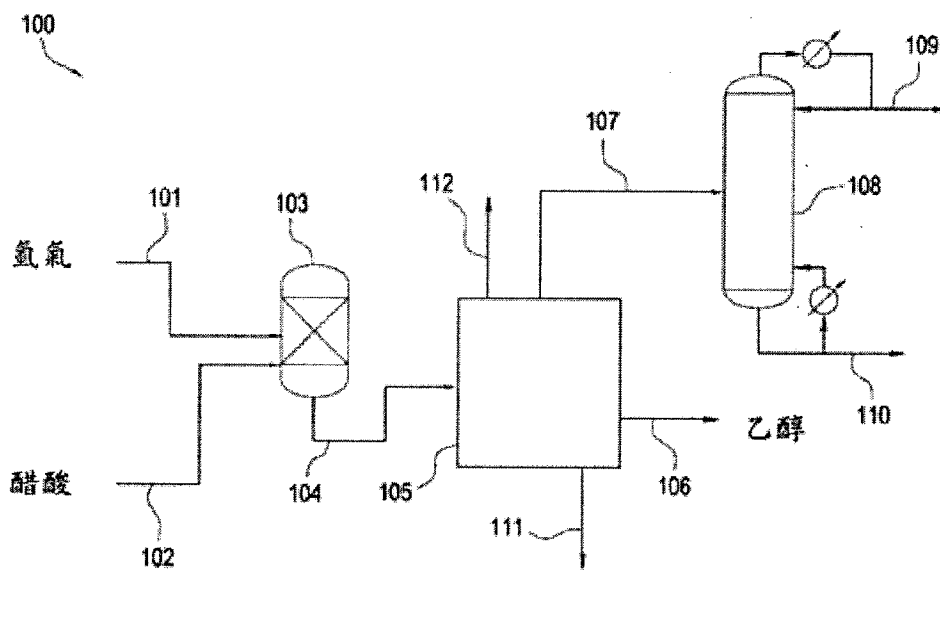
(54)名稱

從含乙醇混合物分離乙醛之方法

PROCESS FOR SEPARATING ACETALDEHYDE FROM ETHANOL-CONTAINING MIXTURES

(57)摘要

從氫化醋酸所獲得乙醇粗產物之純化和/或回收乙醇。粗乙醇混合物之分離及純化製程用來回收乙醇和去除雜質。特別是，在高於大氣壓力的壓力下，操作乙醛移除蒸餾塔，以分離輕餾份回收乙醛，其可返回至反應器，而減少乙醛在醋酸乙酯流中的濃度。



100：系統

101：氫氣

102：醋酸

103：反應器

104：粗產物

105：分離區

106：乙醇產物流

107：輕餾份流

108：蒸餾塔

109：餾出物流

110：殘留物流

111：未反應的醋酸

112：非可冷凝性氣體  
200：氫化系統  
201：反應區  
202：蒸餾區  
203：反應器  
204：氫氣饋入管路  
205：醋酸饋入管路  
206：閃蒸塔  
207：第一蒸餾塔  
208：第二蒸餾塔  
209：第三蒸餾塔  
210：蒸發器  
211：管路  
212：管路  
213：管路  
214：壓縮機  
215：管路  
216：殘留物流  
217：管路  
218：管路  
219：管路  
220：管路  
221：管路  
223：第四蒸餾塔  
224：管路  
225：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 201204695 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：100115921

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 06 日

(51)Int. Cl.：

C07C29/80 (2006.01)

C07C29/149 (2006.01)

C07C29/156 (2006.01)

C07C31/08 (2006.01)

C07C47/06 (2006.01)

C07C69/14 (2006.01)

(30)優先權：2010/05/07 美國

61/332,699

2010/08/06 美國

12/852,269

2011/04/01 美國

13/078,754

(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：華納 R 杰 WARNER, R. JAY (US)；韋納 海闊 WEINER, HEIKO (DE)；鮑爾 尼森 BOWER, NATHAN (US)；查普曼 喬瑟菲維 T CHAPMAN, JOSEFINA T. (US)；古森朵夫 吉羅德 GRUSENDORF, GERALD (US)；傑夫塔克 羅德麥拉 JEVTIC, RADMILA (RS)；約翰斯頓 維特 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 46 頁

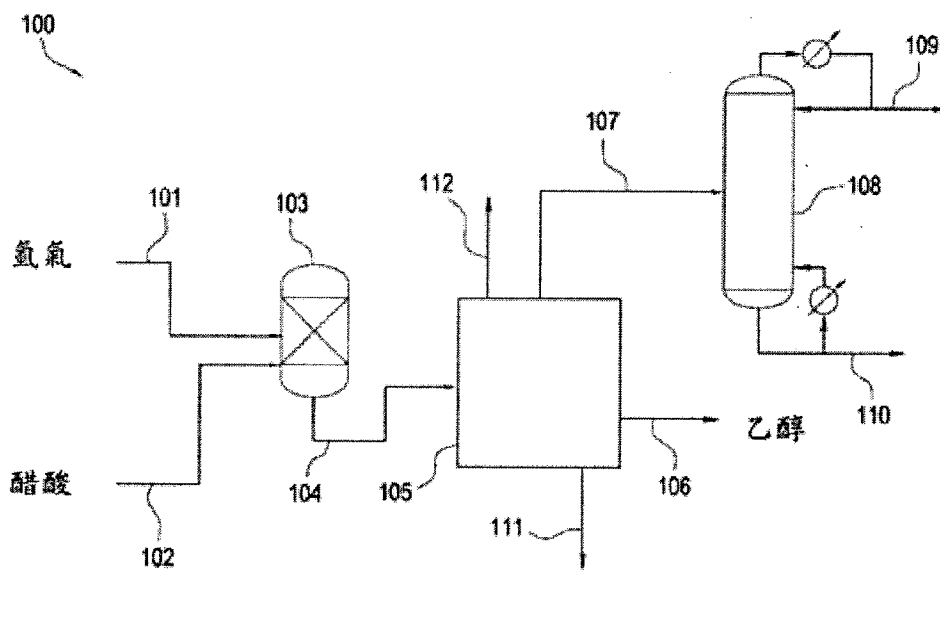
(54)名稱

從含乙醇混合物分離乙醛之方法

PROCESS FOR SEPARATING ACETALDEHYDE FROM ETHANOL-CONTAINING MIXTURES

(57)摘要

從氫化醋酸所獲得乙醇粗產物之純化和/或回收乙醇。粗乙醇混合物之分離及純化製程用來回收乙醇和去除雜質。特別是，在高於大氣壓力的壓力下，操作乙醛移除蒸餾塔，以分離輕餾份回收乙醛，其可返回至反應器，而減少乙醛在醋酸乙酯流中的濃度。



100：系統

101：氫氣

102：醋酸

103：反應器

104：粗產物

105：分離區

106：乙醇產物流

107：輕餾份流

108：蒸餾塔

109：餾出物流

110：殘留物流

111：未反應的醋酸

| 代號  | 說明 |
|-----|----|
| 225 | 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基於 2011 年 4 月 1 日提出之美國專利申請案第 13/078,754 號，2010 年 8 月 6 日提出之美國專利申請案第 12/852,269 號和 2010 年 5 月 7 日提出之美國專利暫時申請案第 61/332,699 號，其整個內容和揭露在此納入參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明一般涉及到生產和/或純化乙醇的製程，特別是從乙醇分離乙醛及其衍生物的製程。

【先前技術】

工業使用的乙醇傳統生產方式是來自石化原料，例如：石油、天然氣和煤炭，從進料中間體，例如：合成氣或澱粉質原料或纖維素原料，例如：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，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以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，會使得需要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，可經由發酵轉化成乙醇。但是，通常發酵是用於消費性乙醇的生

產，該乙醇係作為燃料或消費者之用。此外，澱粉或纖維素原料的發酵會和食物來源競爭，因而限制乙醇可用於工業生產的量。

經由烷酸和/或其他羰基的化合物之還原生產乙醇已被廣泛研究，而各種觸媒、支撐體和操作條件的組合也都在文獻中被提及。在烷酸，例如：醋酸，還原時會形成，或在其副反應也會形成，乙醇與其他化合物。這些雜質會限制乙醇從這種反應混合物中之生產和回收。例如：在氫化反應中，酯連同乙醇和/或水一起產出，形成共沸物(azeotrope)，而這共沸物是很難分離的。此外，當轉化不完全時，未反應的酸會停留在乙醇粗產物中，而它必須被移除以回收乙醇。

歐洲專利號 EP02060553 描述碳氫化合物轉換成乙醇的製程，涉及到碳氫化合物轉換成醋酸和氫化醋酸以成為乙醇。分離來自氫化反應器之物流，以獲取乙醇流及醋酸/醋酸乙酯流，再將後者回收到氫化反應器。

然而，藉由從還原烷酸，如醋酸，和/或其他羰基化合物所獲得粗產物回收乙醇之製程仍需要改進。

### 【發明內容】

在第一實施方式中，本發明是針對一種純化乙醇粗產物的製程，包括在反應器中觸媒的存在下氫化醋酸，形成乙醇粗產物；分離至少一部分的乙醇粗產物成為輕餾份流和乙醇產物流；並在蒸餾塔分離至少一部分輕餾份流，以產生的塔頂餾出物，其包括乙醛和殘留物流，其包括醋酸乙酯，而實質上不含乙醛及其衍生物。

在第二實施方式中，本發明是針對乙醇粗產物的純化製程，包括在反應器中於觸媒的存在下氫化醋酸，形成乙醇粗產物；分離至少一部分的乙醇粗產物成為輕餾份流和乙醇產物流；和在蒸餾塔分離至少一部分的輕餾份流，以產生塔頂餾出物，其包括乙醛，和殘留物流，其包括醋酸乙酯，其中蒸餾塔在高於大氣壓力的壓力下操作。

**【發明說明】**

詳而言之，本發明涉及到在觸媒的存在下氫化醋酸的氫化製程中回收所產生乙醇的方法。特別是，本發明涉及從較佳者為氫化製程中所產生的乙醇粗產物的回收和/或純化乙醇之方法。這個製程包括從粗乙醇混合物分離乙醛的步驟，所分離乙醛回收到反應製程中，較佳為回收到醋酸進料、回收到蒸發器或回收到氫化反應器。返回的乙醛可在氫化反應條件下反應，以製造更多的乙醇。本發明實施方式可有益於在產業規模下回收和/或純化乙醇。

在一實施方式中，從來自乙醇粗產物之含醋酸乙酯流中分離乙醛。這可以使欲從製程中移除的主要部分醋酸乙酯在整個分離製程中不會累積。但是，目前是發現，即使乙醛具有比醋酸乙酯更低的沸點，具可檢出量之乙醛仍會與醋酸乙酯一起分離。如果沒有被理論所約束，乙醛可以形成各種衍生物，而其具有比”自由”乙醛更高的沸點。這些乙醛衍生物可包括，例如：縮醛類、水合物類，和半-縮醛類。有些半-縮醛和乙醛水合物衍生物是不穩定的化合物，因此，並不容易被察覺到，且會迅速與”自由”乙醛及其衍生物形式達到平衡。此外，這些化合物穩定性低，可導致形成共沸物，其抑制這些成分從製程流分離。當乙醛從醋酸乙酯衍生流分離時，沸點較高乙醛衍生物可與醋酸乙酯分離。醋酸乙酯分離後，乙醛衍生物可分解為乙醛。對於大多數醋酸乙酯的應用而言，最為理想的狀況是乙醛很少或沒有，因此需要額外的處理以消除乙醛。此外，從系統中移除醋酸乙酯流中的乙醛衍生物，會降低整體乙醇生產量。

本發明的實施方式較佳為藉由在壓力高於大氣壓力下操作蒸餾塔，以抑制或阻止乙醛衍生物與醋酸乙酯一起分離。如果沒有被理論所約束，相信更高的壓力下操作蒸餾塔會有利於乙醛衍生物轉化為乙醛。一般來說，蒸餾塔可在有利於乙醛衍生物轉化為乙醛之壓力下操作。較佳為，蒸餾塔之壓力是從 120 千帕(kPa)至 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。

第 1 圖是於醋酸氫化製程中乙醇的生產和回收之系統 100 示意圖。氫氣 101 和醋酸 102 饋入反應器 103，以生產粗產物 104。粗產物 104 饋入分離區而 105 產生乙醇產物流 106 和輕餾份流 107，其包括乙醛和醋酸乙酯。輕餾份流 107 饋入蒸餾塔 108，如乙醛移除蒸餾塔，以產生餾出物流 109，其包括乙醛，和殘留物流 110，其包括醋酸乙酯。餾出物流 109 中乙醛可返回到反應器 103。當轉換不完整時，分離區 105 也可分離除去未反應的醋酸 111，和/或非可冷凝性氣體 112。

分離區 105 冷凝來自反應器之乙醛及醋酸乙酯，並送入輕餾份流 107。輕餾份流 107 可包括，例如，從 10 到 90 重量%，如從 25 至 90 重量% 或 50 至 90 重量%的醋酸乙酯，以及從 1 到 25 重量%，如從 1 至 15 重量%或 1 至 8 重量%的乙醛。輕餾份流可能還包括乙醇和水，一般含量低於 30 重量%。

蒸餾塔 108 較佳為在上述壓力，120 千帕至 5000 千帕下操作。餾出物流 109 的溫度較佳為從 60°C 至 110°C，例如，從 70°C 至 100°C 或 75°C 至 95°C。殘留物流 110 的溫度較佳為 70°C 至 115°C，例如，80°C 至 110°C 或 85°C 至 110°C。

乙醛主要是從蒸餾塔 108 移出而存於餾出物流 109 中。在餾出物流中乙醛濃度可能會有所不同，因此只要一大部分或幾乎全部饋入蒸餾塔 108 的乙醛被移出而存於餾出物流 109 即可。殘留物流 110，相比之下，應該含有少量的乙醛和乙醛衍生物。在一實施方式中，於殘留物流 110 中包括乙醛衍生物之乙醛濃度，是低於 1 重量%，例如，低於 0.5 重量%，或低於 0.1 重量%。在殘留物流 110 中的縮醛濃度，如果有的話，可能會低於 3 重量%，例如，低於 2 重量%，或低於 1 重量%。較佳者為，在殘留物流 110 中乙醛和/或縮醛的含量低於可檢出量。因此，本發明的製程中有利地形成包含幾乎所有乙醛的物流，而該乙醛係可回收以增加乙醇生產。這個製程回收乙醛，同時還提供醋酸乙酯清除流，其包含低量的乙醛或沒有乙醛，故使得該清除流也適合於其他用途。

本發明的製程可用於任何使用醋酸氫化之乙醇生產。物料、觸媒、反應條件及分離製程將進一步加以描述如下。

用於本發製程的原料，醋酸和氫氣，可來自任何合適的來源，包括天然氣、石油、煤炭、生物料等等。舉例而言，可通過甲醇羰基化、乙醛氧化、乙烯氧化、氧化發酵、厭氧發酵等來生產醋酸。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。可選擇地，乙醇之生產可和這些甲醇羰基化製程整合。

由於石油和天然氣價格忽起忽落，用於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，已引起越來越大的興趣。特別是，在當石油價格比天然氣較高時，利用由任何合適的碳源所衍生的合成氣（“syn gas”）來生產醋酸就可能會成為有利。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，在此可納入做為參考。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。由甲醇合成循環轉出全部或部分合成氣，並提供回收一氧化碳之分離單元，然後再用於生產醋酸。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，上面描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。例如：醋酸可由甲醇和一氧化碳形成，它們都可來自合成氣。可以藉由部分氧化重整或蒸氣重整來形成合成氣，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，可自合成氣分離。相應地，合成氣也可來自不同的碳源。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，該生物衍生之甲烷氣體可由垃圾填埋場或農業廢棄物產生。

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。發酵製程中較佳為採用產醋性製程或藉由同質醋性微生物使糖發酵產生醋

酸，以及如果有的話，也產生很少量的作為副產物之二氧化碳。發酵製程的碳效率較佳為高於 70%、高於 80%或高於 90%，而傳統的酵母製程通常碳效率約 67%。可選擇地，用於發酵製程的微生物為一菌屬（Genus）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，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（*Thermoanaerobacter kivui*）、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氣化全部或部分來自生物料未發酵的殘留物，例如：木脂素（Lignans），以形成氫氣，其氫氣可用在本發明之氫化步驟。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、草及其它纖維素材料、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。參見，例如美國專利第 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，其為木材轉化成為紙漿的卡夫製程(Kraft process)之副產物，該紙漿可烘乾形成紙張。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（Hydrogasification）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

該甲醇經羰化可得醋酸。該方法也同樣產生氫氣，其如上所述可用於本發明。美國專利第 5,821,111 號，其中揭示廢棄生物料通過氣化轉化成合成氣的製程，和美國專利第 6,685,754 號揭示了含氫氣體組成物，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。饋入氫化反應器的醋酸進料也可包括其他羧酸及酸酐，以及乙醛和丙酮。較佳者為，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氫化。在一些實施方式中，羧酸，例如丙酸或其酸酐，的存在也許會有利於生產丙醇。水也可存在於醋酸進料中。

另外，也可直接採取來自甲醇羰化單元之蒸氣形式的醋酸以做為粗產物，例如：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，因而可節約整體處理成本。

醋酸可在反應溫度中蒸發，而蒸發後醋酸可隨著氫氣在未稀釋，或氫氣可以相對惰性載體氣體，例如：氮氣、氫氣、氫氣、二氧化碳等來稀釋，再一起饋入。為了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（Dew point）。在一實施方式中，醋酸可在特定壓力下醋酸之沸點蒸發，然後蒸發的醋酸可進一步加熱到反應器入口溫度。在另一實施方式中，醋酸藉由通過氫氣、循環氣、另一合適的氣體或其混合物，在低於醋酸沸點之溫度下轉移成蒸氣狀態，從而醋酸蒸氣可加濕（humidifying）載體氣體，之後再加熱混合氣體到反應器入口溫度。較佳者為，在溫度等於或低於 125°C，使氫氣和/或回收氣體通過醋酸，將醋酸轉移到蒸氣狀態，之後再加熱合併後氣體流到反應器入口溫度。

一些醋酸氫化形成乙醇製程的實施方式還可使用多種配置，該配置包括固定床反應器或流化床反應器。在本發明的許多實施方式中，可以使用“絕熱”反應器。在這些使用“絕熱”反應器的實施方式中，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。在其它實施方

式中，可以使用徑向流動反應器或反應器組，或可以使用一系列的反應器，其具或不具熱交換、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，其中再介入熱交換器。

在優選的實施方式中，觸媒用於固定床反應器中，例如呈管道或管形狀之反應器，其中反應物通常以蒸氣的形式來傳遞或通過觸媒。也可以採用其他反應器，例如流化床反應器或奔放床反應器。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 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 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。

氫化可選擇性地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進行，雖然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。

雖然每摩爾醋酸反應消耗兩摩爾氫氣，以生產一摩爾的乙醇，但是實際在進料流中氫氣對醋酸之摩爾比可能會有所不同，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摩爾比大於 2:1，例如，大於 4:1 或大於 8:1。

接觸或滯留時間也會有很大的不同，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，至少對氣相反應而言，其優選接觸時間為在至少約 0.1 秒和 100 秒之間，例如，從 0.3 至 80 秒或 0.4 至 30 秒。

醋酸氫化形成乙醇較佳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選自包含元素週期表 IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII 族過渡金屬，鑰系金屬，鈷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 2010/0197485，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/鉬/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、銻、鉍、鈦、鈦、鋅、鉻、銻、鉬和鎢之群組。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，在某些實施方式中，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。如果存在的話，第二金屬較佳為選自包含銅，鉬、錫、鉻、鐵、鈷、鈦、鎢、鈮、鉑、鑰、鈷、鈦、鈦、鋅、金及鎳之群組。尤佳為，第二金屬選自包含銅、錫、鈷、銻及鎳之群組。最佳為，第二金屬選自錫及銻。

在某些實施方式中，如果其中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互為合金之互相的合金，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，其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者佳為 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。在較佳的實施例中，第三金屬是選自包含鈷、鈀、鈦、銅、鋅、鉑、錫及銻之群組。尤佳為第三金屬選自鈷、鈀及鈦。如果存在的話，第三金屬總重量在 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，在本發明某些實施方式中觸媒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%，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支撐體，塗層於整個支撐體，包覆在支撐體的外層（像似雞蛋殼）或塗佈在支撐體的表面上。

對所屬技術領域中具有通常知識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地活性、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之支撐體。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。

如上所述，觸媒支撐體可能會被支撐體改性劑改質。在某些實施方式中，支撐體改性劑可能是酸性改性劑，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 ( $\text{TiO}_2$ )、氧化鋯 ( $\text{ZrO}_2$ )、氧化鈮 ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、氧化鉭 ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、氧化鋁 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化硼 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )、五氧化二磷 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )、和三氧化二銻 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 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 ( $\text{TiO}_2$ )、氧化鋯 ( $\text{ZrO}_2$ )、氧化鈮 ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、氧化鉭 ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) 和氧化鋁 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 之群組。酸性改性劑可以還包括氧化鎢 ( $\text{WO}_3$ )、氧化鉬 ( $\text{MoO}_3$ )、三氧化二鐵 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、三氧化二鉻 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、氧化釩 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、二氧化錳 ( $\text{MnO}_2$ )、氧化銅 ( $\text{CuO}$ )、氧化鈷 ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) 或氧化鉍 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )。

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，尤佳為偏矽酸鈣( $\text{CaSiO}_3$ )。如果支撐體改性劑包括偏矽酸鈣，較佳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；而反應器的堆積密度約 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 KA-160 二氧化矽 (Sud Chemie 公司)，具有標稱直徑約 5 毫米，密度約 0.562 克/毫升，吸收度約 0.583 克水/克支撐體，表面積約 160 至 175 平方米/克，和孔隙體積約 0.68 毫升/克。

適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。此種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。

特別地，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。為達本發明的目的，"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。轉化率係佔進料中醋酸摩爾數之百分率表示。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有所需求的，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的話，則較低的轉化率也可以接受。這當然是為人們所知，在許多情況下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更難。

"選擇率"係以轉化的醋酸之摩爾百分率表示。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，而選擇率也和轉化率無關。例如，如果 60 摩爾%的醋酸轉化為乙醇，我們指乙醇的選擇率為 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"，具體上是指乙醇、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，其中亦較佳者為，對不被期待的產物，例如甲烷、乙烷和二氧化碳會有較低之選擇率。這些不被期待的產物的選擇率是低於 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，理想上是低於 2%以下，低於 1%，或者在許多情況下是低於 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。產率至少每仟克觸媒每小時 100 克乙醇，例如，每仟克觸媒每小時至少有 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 100 至 3,000 克乙醇，例如，400 至 2,500 克或 600 至 2,000 克乙醇。

在本發明的條件下操作，可能導致乙醇生產的水平是每小時至少 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，這是要取決於其規模，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。以範圍而言，就大規模工業化生產乙醇來講，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。若藉由發酵來生產乙醇，由於經濟規模之考量，一般而言並不適合採用本發明實施方式中，該方式所能實現的單一乙醇生產設施。

在本發明不同的實施方式中，由氫化製程所得的乙醇粗產物，在任何後續加工之前，像是在純化和分離之前，該乙醇粗產物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 35 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，10 重量%至 60 重量%，或從 15 重量%至 50 重量%，該百分率係對乙醇粗產物總重量而言。較者佳為乙醇粗產物

含有至少 10 重量%乙醇，至少 15 重量%乙醇或至少 20 重量%的乙醇。乙醇粗產物通常將進一步包括未反應醋酸，視其轉化率而定，其含量例如低於 90 重量%，例如，低於 80 重量%或低於 70 重量%。就範圍而言，未反應醋酸含量從 0 至 90 重量%，例如，從 5 至 80 重量%，從 15 至 70 重量%，從 20 至 70 重量%或從 25 至 65 重量%。由於水是反應製程中形成的，乙醇粗產物一般會包括水，例如，其含量從 5 重量%至 35 重量%，例如，從 10 重量%至 30 重量%，或 10 重量%至 26 重量%。

醋酸氫化過程中，或者是通過副反應，也會產生醋酸乙酯，其含量，例如，從 0 到 20 重量%，像是從 0 到 15 重量%，從 1 至 12 重量%，或 3 至 10 重量%。此外，通過副反應可以會產生乙醛，其含量，例如，從 0 到 10 重量%，像是從 0 到 3 重量%，從 0.1 到 3 重量%，或 0.2 到 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，其總量會低於 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範圍提供於表 1。

| 表 1：乙醇粗產物組成 |             |             |             |             |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 成分          | 濃度<br>(重量%) | 濃度<br>(重量%) | 濃度<br>(重量%) | 濃度<br>(重量%) |
| 乙醇          | 5 至 70      | 10 至 60     | 15 至 50     | 25 至 50     |
| 醋酸          | 0 至 90      | 5 至 80      | 15 至 70     | 20 至 70     |
| 水           | 5 至 35      | 5 至 30      | 10 至 30     | 10 至 26     |
| 醋酸乙酯        | 0 至 20      | 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     | --          |

乙醇粗產物可如第 2 圖典型氫化系統 200 所示加以處理。第 2 圖顯示根據發明一實施方式適合氫化醋酸和自粗乙醇混合物分離乙醇的氫化系統 200。系統 200 包括反應區 201 和蒸餾區 202。反應區 201 包括反應器 203、氫氣饋入管路 204 和醋酸饋入管路 205。蒸餾區 202 包括閃蒸塔 206、第一蒸餾塔 207、第二蒸餾塔 208、第三蒸餾塔 209 和第四蒸餾塔 223。氫和醋酸分別通過氫氣饋入管路 204 和醋酸饋入管路 205 供給到蒸發器 210，在管路 211 建立氣體進料流，而導向反應器 203。在一實施方式中，氫氣饋入管路 204 和醋酸饋入管路 205 可以結合，例如，在一同時含有氫和醋酸之物流中，共同饋入蒸發器 210。在管路 211 之蒸氣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。任何未蒸發的進料從蒸發器 210 移出，如第 2 圖所示，並可進行回收或丟棄。此外，雖然第 2 圖顯示管路 211 導向反應器 203 的頂部，但是管路 211 可導向反應器 203 的側邊，上方或底部。反應區 201 進一步之修改和附加元件介紹如下。

反應器 203 包含用於氫化羧酸，較者佳為醋酸，的觸媒。在一實施方式中，一張或多張保護床（未顯示）可以用來保護觸媒免於接觸到在進料中或返回/循環流中所含之毒物(poisons)或不被期待的雜質。這樣的保護床可用在蒸氣或液體流。合適的保護床材料已為文獻上揭示，其包括，例如：碳、二氧化矽、氧化鋁、陶瓷或樹脂。在一些實施方式中，保護

床介質是用來捕獲特定的物種，如硫或鹵素。在氫化製程中，較者佳為不斷地從反應器 203 經由管路 212 取出乙醇粗產物。

粗產物流可冷凝並送到閃蒸塔 206，而其又提供蒸氣流和液體流。閃蒸塔 206 的操作溫度較佳者為從 20°C 至 250°C，例如，從 30°C 至 225°C 或 60°C 至 200°C。閃蒸塔 206 的壓力較佳者為從 50 千帕至 2,000 千帕，例如，從 75 千帕至 1,500 千帕或從 100 至 1,000 千帕。在另一實施方式中，閃蒸塔 206 的溫度和壓力類似於反應器 203 的溫度和壓力。

由閃蒸塔 206 逸出的蒸氣流可包括氫氣及碳氫化合物，其可清除和/或通過管路 213 返回反應區。如第 2 圖所示，返回部分的蒸氣流通過壓縮機 214，再和氫氣進料結合而一起饋入蒸發器 210。

液體由閃蒸塔 206 取出和經由管路 215 作為進料組成物再泵送到第一蒸餾塔 207 的側邊，該蒸餾塔也被稱為酸分離蒸餾塔。管路 215 的內容物通常會大致相同於直接從反應器獲得的產物，並且可以在實際上也被定性為一種乙醇粗產物。然而，在管路 215 中進料組成物較佳者為有實質上未含被閃蒸塔 206 所移出之氫氣、二氧化碳、甲烷和乙烷。管路 215 的液體之典型成分列於表 2。應該了解的是，液體管路 215 可能包含其他未列出之成分，如在進料中的成分。

表 2：進料組成

|      | 濃度(重量%) | 濃度(重量%)       | 濃度(重量%)      |
|------|---------|---------------|--------------|
| 乙醇   | 5 至 70  | 10 至 60       | 15 至 50      |
| 醋酸   | < 90    | 5 至 80        | 15 至 70      |
| 水    | 5 至 35  | 5 至 30        | 10 至 30      |
| 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      |

在整份申請書表中低於 (<) 顯示的量較佳為不存在，如果存在，可能存在微量，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，而在此不會再進一步描述這些其他成分，除非有特別註明。

可選擇性地，乙醇粗產物可通過一個或多片隔離膜來分離氫氣和/或其它非可冷凝性氣體。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（Non-condensable gases）可以是從蒸餾塔之塔頂餾出物回收之。

當管路 215 中醋酸含量低於 5 重量%時，酸分離蒸餾塔 207 可以被跳過，而管路 215 則可直接引入第二蒸餾塔 208，該第二蒸餾塔也統稱為“輕餾份蒸餾塔”。

在第 2 圖所示的實施方式中，管路 215 是引入第一蒸餾塔 207 的下部，例如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 207 的操作，未反應的醋酸、部分的水和其他重餾份，如果存在的話，將於管路 215 自組成物中移除，較者佳為不斷取出當作殘留物。在某些實施方式中，特別是具有較高醋酸轉化率-至少有 80%，或至少有 90%之場合時，可能有利於去除在管路 215 中大部分的水，和在殘留物流 216 中幾乎所有醋酸。殘留物流 216 可回收到反應區 201。此外，在殘留物流 216 中部分的水可被送回反應區 201 中富含酸的部分來進行分離和清除。在其它實施方式中，殘留物流 216 可以是稀酸流，其可在弱酸處理回收系統處理，或者發送到反應性蒸餾塔將酸轉換成酯類。

在第一蒸餾塔 207 也形成塔頂餾出物，其以管路 217 移出，並可冷凝和回流，例如，在其回流比從 10:1 到 1:10，像是從 3:1 到 1:3 或從 1:2 到 2:1。

第 1~2 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。蒸餾塔較佳者為包括塔盤式蒸餾塔，其具有 1 至 150 塔盤，例如，具有 10 至 100 塔盤、20 至 95 塔盤或 30 至 75 塔盤。塔盤可為篩盤、固定閥塔盤、移動閥塔盤或具有文獻上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，並簡化於圖中。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）。也可用其他類型的再沸器，像是內部再沸器。提供再沸器的熱量可來自任何製程中和再沸器整合而生成的熱

量，或來自所配用的外部熱源，像是其他發熱化學製程或者是鍋爐。雖然如圖所示只具一反應器和一閃蒸塔，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。對所屬技術領域中具有通常知識者即知通常所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，也可以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次大氣壓力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。對所屬技術領域中具有通常知識者即知在操作蒸餾塔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，如果加以描述的話，可籠統地以進料重量比率表示。

在標準大氣壓操作蒸餾塔 207 時，由蒸餾塔 207 排出管路 216 中殘留物之溫度較佳為從 95°C 至 120°C，例如，從 105°C 至 117°C 或 110°C 至 115°C。由蒸餾塔 207 經由管路 217 排出的餾出物溫度較佳為從 70°C 至 110°C，例如，從 75°C 至 95°C 或 80°C 至 90°C。在其它實施方式中，第一蒸餾塔 207 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。在典型實施方式中，第一蒸餾塔 207 餾出物和殘留物之組成列於下面表 3。請注意，取決於醋酸轉化率、蒸餾塔之操作以及在殘留物中是否除去大部分的水，這些組成則可改變。還應當了解的是，餾出物和殘留物還可能包含其他未列出之成分，像是在進料中的成分。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 75  | 30 至 70      | 40 至 65      |
| 水          | 10 至 40  | 15 至 35      | 20 至 35      |
| 醋酸         | < 2      | 0.001 至 0.5  | 0.01 至 0.2   |
| 醋酸乙酯       | < 60     | 5.0 至 40     | 10 至 30      |
| 乙醛         | < 10     | 0.001 至 5    | 0.01 至 4     |
| 縮醛         | < 0.1    | < 0.1        | < 0.05       |
| 丙酮         | < 0.05   | 0.001 至 0.03 | 0.01 至 0.025 |
|            |          |              |              |
| <u>殘留物</u> |          |              |              |
| 醋酸         | 60 至 100 | 70 至 95      | 85 至 92      |
| 水          | < 30     | 1 至 20       | 1 至 15       |
| 乙醇         | < 1      | < 0.9        | < 0.07       |

蒸餾塔 207 中一些物種，例如縮醛類，可以分解至很低含量，甚至檢測不到。此外，在排出反應器 203 後管路液體進料 215 中乙醇粗產物 212 還有可能會有非催化平衡反應。根據醋酸的濃度，該平衡可被趨向為形成醋酸乙酯。可藉由液體進料 215 的停留時間和/或溫度，以調節平衡的趨勢。

蒸餾塔 207 的餾出物，如塔頂流，可任意地被冷凝和回流，如第 2 圖所示，較佳者為其回流比 1：5 到 10：1。管路 217 的餾出物較佳為包括乙醇、醋酸乙酯和水，以及其他雜質，其由於係形成二元和三元共沸物，可能是難以分離。

管路 217 第一餾出物引到第二蒸餾塔 208，該第二蒸餾塔也稱為“輕餾份蒸餾塔”，較者佳為引到第二蒸餾塔 208 的頂部或中間部分，例如，上半部分。第二蒸餾塔 208 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 208 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，若採用一未利用水草取之 25 塔盤之塔盤式蒸餾塔，則管路 217 可引入塔盤 17。此外，若採用一未利用水草

取之 30 塔盤之塔盤式蒸餾塔，則管路 217 可引入塔盤 2。在另一實施方式中，第二蒸餾塔 208 可為萃取蒸餾塔。在此實施方式中，萃取劑，諸如水，可以添加到第二蒸餾塔 208。如果萃取劑包括水，則它可來自外部來源或來自內部由一座或多座其他蒸餾塔之回收/循環管路。

在某些實施方式中，於第一餾出物 217 中一部份水在轉入第二蒸餾塔 208 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 208 溫度和壓力可能會有所不同，第二蒸餾塔 208 在大氣壓力下操作時，由第二蒸餾塔 208 經由管路 218 排出的第二殘留物溫度較佳者為從 60°C 至 90°C，例如，從 70°C 至 90°C，或 80°C 至 90°C。由第二蒸餾塔 208 經由管路 220 排出的第二餾出物溫度較佳者為 50°C 至 90°C，例如，從 60°C 至 80°C，或 60°C 至 70°C。第二蒸餾塔 208 可在低壓，即接近或在真空條件下操作，其有利於進一步分離醋酸乙酯和乙醇。在其它實施方式中，第二蒸餾塔 208 的壓力範圍是從 0.1 千帕到 510 千帕，例如，從 1 千帕到 475 千帕，或 1 千帕到 375 千帕。第二蒸餾塔 208 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       | 10 至 90 | 25 至 90     | 50 至 90     |
| 乙醛         | 1 至 25  | 1 至 15      | 1 至 8       |
| 水          | 1 至 25  | 1 至 20      | 4 至 16      |
| 乙醇         | < 30    | 0.001 至 15  | 0.01 至 5    |
| 縮醛         | < 5     | 0.001 至 2   | 0.01 至 1    |
| <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佳者為低於 0.4：1，像是：低於 0.2：1 或低於 0.1：1。如同在第二蒸餾塔 208 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趨近於零。

如圖所示，來自第二蒸餾塔 208 底部之第二殘留物，包括乙醇和水，經由管路 218 饋入第三蒸餾塔 209，其也稱為“產物蒸餾塔”。更佳為在管路 218 中第二殘留物引入第三蒸餾塔 209 之下方，例如，下半部或更低的三分之一處。由第三蒸餾塔 209 回收乙醇，作為管路 219 餾出物，其較佳為實質純淨、不含共沸水。第三蒸餾塔 209 餾出物較佳為如第 2 圖所示回流，例如，在回流比從 1：10 至 10：1，如，從 1：3 到 3：1，或從 1：2 到 2：1 進行回流。在管路 221 之第三殘留物，其較佳為主要含水，較佳為從系統 200 中移除或可部分返回系統 200 的任何部分。第三蒸餾塔 209 較佳為如上所述之塔盤式蒸餾塔，並較佳為在大氣壓力下操作。從第三蒸餾塔 209 經由管路 219 排出的第三餾出物的溫度較佳為

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 209 排出的第三殘留物溫度較佳為從 70°C至 115°C，例如，從 80°C至 110°C，或 85°C至 105°C。第三蒸餾塔 209 的典型餾出物組成和殘留物組成提供於下面表 5。這裏應該理解的是，餾出物和殘留物還可能包含其他未列出之成分，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，其含量係低於 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，一支或更多支的側流可從系統 200 中任何蒸餾塔 207，208 和/或 209 中除去雜質。較佳為至少一支側流用於從第三蒸餾塔 209 去除雜質。這些雜質可被清除和/或被保留在系統 200 內。

第三餾出物 219 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），或分者子篩，來進一步純化以形成無水乙醇產物流，即“無水乙醇成品”。

回到第二蒸餾塔 208 之第二餾出物，該第二餾出物較佳者為如第 2 圖所示來進行回流，例如，在回流比為 1：30 到 30：1，例如，從 1：5 到

5:1 或從 1:3 至 3:1。第二餾出物通過管路 220 饋入第四蒸餾塔 223，其也被稱為“乙醛移除蒸餾塔”。在第四蒸餾塔 223 中分離第二餾出物成為第四餾出物，其包括在管路 224 之乙醛，以及第四殘留物，其包括在管路 226 之醋酸乙酯。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 1:10 或 10:1 進行回流，而部分的第四餾出物經由管路 224 返回到反應區 201。例如，第四餾出物可結合醋酸進料，添加到蒸發器 210，或直接加入反應器 203。如圖所示，在進料管路 205 中第四餾出物和醋酸一起饋入蒸發器 210。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，則可增加乙醇產量，並降低副產物和廢棄物的產生。在另一個實施方式中（未顯示於圖中），可收集和利用乙醛，不論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。

可經由管路 225 清洗第四蒸餾塔 223 之第四殘留物。第四殘留物主要包括醋酸乙酯及乙醇，這可適合用作溶劑混合物，或用在生產酯類。在一優選的實施方式中，乙醛是從第四蒸餾塔 223 之第二餾出物移出，使得在第四蒸餾塔 223 之殘留物未具有可檢出量的乙醛。

第四蒸餾塔 223 較佳為如上所述之塔盤式蒸餾塔，較佳為在高於大氣壓力下運作。如上所述，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 223 可在壓力高於其他蒸餾塔的壓力下操作。

在大氣壓力下從第四蒸餾塔 223 經由管路 224 排出之第四餾出物溫度較佳為 60°C 至 110°C，例如，從 70°C 至 100°C 或 75°C 至 95°C。在高於大氣壓力的壓力操作時，從第四蒸餾塔 223 經由管路 224 排出之第四餾出物溫度較佳者為至少 60°C，例如，至少 70°C 或至少 75°C。在大氣壓力下，從第四蒸餾塔 223 經由管路 225 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。在高於大

氣壓力的壓力操作時，從第四蒸餾塔 223 經由管路 225 排出之殘留物溫度較佳者為至少 70°C，例如，至少 80°C 或至少 85°C。第四蒸餾塔 223 的餾出物和殘留物組成物的典型成分列在下面表 6。這裏應該理解的是，餾出物和殘留物還可能包含未列出之其他成分，如在進料中的成分。

| 表 6：第四蒸餾塔  |             |             |             |
|------------|-------------|-------------|-------------|
|            | 濃度<br>(重量%) | 濃度<br>(重量%) | 濃度<br>(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 219 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%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<br>(重量%) | 濃度<br>(重量%) | 濃度<br>(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 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 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時，可取出乙醇產物作為如上所述來自水分離單元之物流。在此實施方式中，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者為包括低於 3 重量%的水，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，變性乙醇組成物並可與汽油混合用於機動運載工具，像是汽車、船隻和小型活塞式發動機飛機。在非燃料應用上，變性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，以供醫藥產品、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，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、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用來脫水生產乙烯。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。較佳者為，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，其選自包含絲光沸石、ZSM-5、沸石 X 和沸石 Y 之群組。沸石 X，例如：描述於美國專利第 2,882,244 號，和沸石 Y 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被理解，下面提供一實施例。其後的實施例則描述本發明的各種蒸餾製程。

#### 實施例

##### 實施例 1

包括乙醇、醋酸、水和醋酸乙酯之乙醇粗產物係在平均溫度為 291°C 和出口壓力為 2,063 千帕下，於觸媒存在下使包括 95.2 重量%醋酸和 4.6 重量%的水與氫氣之蒸發進料反應得之，該觸媒係由 1.6 重量%的鉑和 1 重量%錫承載於 1/8 英寸矽酸鈣改性的二氧化矽之擠出體 (Extrudates)。未反應的氫氣回收到反應器入口，使得在 GHSV(氣體每小時空間速度)3893 小時<sup>-1</sup>下，總氫氣/醋酸的摩爾摩爾比為 5.8。在這些條件下，42.8%的醋酸會被轉化，對乙醇的選擇率則為 87.1%，對醋酸乙酯選擇率則為 8.4%，對乙醛選擇率則為 3.5%。藉由第 2 圖所示具

蒸餾塔之分離流程圖進行乙醇粗產物之純化，以產生乙醇產物流和輕餾份流。

將輕餾份流饋入 1 英寸直徑的奧爾德肖蒸餾塔(Oldershaw column)，其包含 25 個塔盤，而輕餾份流係被設計在較高的壓力下操作，以產生塔頂餾出物流，其包括乙醛，和殘留物流，其包括醋酸乙酯。蒸餾塔在 274 千帕的壓力下操作，其中蒸餾塔中塔盤之間壓差為 2.2 千帕。塔頂餾出物流在回流比 28：1 回流到蒸餾塔。至少有部分的塔頂餾出物流返回至反應器。以 1.6 克/分鐘流速將殘留物流移出。輕餾份進料、塔頂餾出物和殘留物流之組成列於表 8。

| 表 8 乙醛移除蒸餾塔 |                |                |              |
|-------------|----------------|----------------|--------------|
| 成分          | 輕餾份進料<br>(重量%) | 塔頂餾出物<br>(重量%) | 殘留物<br>(重量%) |
| 水           | 5.1            | 2.1            | 4.7          |
| 乙醛          | 8.3            | 61.5           | 未檢出          |
| 醋酸          | 0.03           | 0.02           | 0.03         |
| 乙醇          | 12.4           | 5.41           | 4.3          |
| 醋酸乙酯        | 76.0           | 39.8           | 80.5         |
| 縮醛          | 0.006          | 0.001          | 0.017        |
| 丙酮          | 0.03           | 0.08           | 0.01         |

### 實施例 2

包括乙醇、醋酸、水和醋酸乙酯之乙醇粗產物係在平均溫度為 290°C 和出口壓力為 2,049 千帕下，於觸媒存在下使包括 96.3 重量%醋酸和 4.3 重量%的水與氫氣之蒸發進料反應而得之，該觸媒係由 1.6 重量%的鉑和 1 重量%錫承載於 1/8 英寸矽酸鈣改性的二氧化矽之擠出體。未反應的氫氣回收到反應器入口，使得在 GHSV(氣體每小時空間速度)1,997 小時<sup>-1</sup>下，總氫氣/醋酸的摩爾摩爾比為 10.2。在這些條件下，74.5%的醋酸會轉化，對乙醇的選擇率則為 87.9%，對醋酸乙酯選擇率則為 9.5

%，對乙醛選擇率則為 1.8%。藉由第 2 圖所示具蒸餾塔之分離流程圖進行乙醇粗產物之純化。

將輕餾份流饋入 1 英寸直徑奧爾德肖蒸餾塔，其包含 25 個塔盤，而輕餾份流係被設計在較高的壓力下操作，以產生塔頂餾出物流，其包括乙醛，和殘留物流，其包括醋酸乙酯。蒸餾塔在 274 千帕的壓力下操作，其中蒸餾塔中塔盤之間壓差為 1.2 千帕。塔頂餾出物流回流到蒸餾塔，且至少有部分的塔頂餾出物流返回至反應器。以 1.4 克/分鐘流速將殘留物流移出。輕餾份進料、塔頂餾出物和殘留物流之組成列於表 9。

| 表 9：乙醛移除蒸餾塔 |                |                |              |
|-------------|----------------|----------------|--------------|
| 成分          | 輕餾份進料<br>(重量%) | 塔頂餾出物<br>(重量%) | 殘留物<br>(重量%) |
| 水           | 3.0            | 0.5            | 7.4          |
| 乙醛          | 10.3           | >40.00         | 未檢出          |
| 醋酸          | 0.03           | 0.05           | 0.04         |
| 乙醇          | 13.3           | 1.9            | 16.4         |
| 醋酸乙酯        | 75.7           | 8.3            | 79.9         |
| 縮醛          | 0.01           | 0.01           | 0.03         |
| 丙酮          | 0.03           | 0.02           | 0.03         |

### 實施例 3

為了探討乙醛移除蒸餾塔操作壓力的影響，根據本發明的實施方式來生產乙醇粗產物和分離成為輕餾份流。

下表表明增加乙醛移除蒸餾塔操作壓力的結果，發現殘留物流中來自輕餾份流進料的乙醛含量減少。就本實施例而言，在不同的操作壓力進行三個實驗。結果概述於下表和第 3 圖。

### 實驗 A

將輕餾份流饋入乙醛移除蒸餾塔流產生塔頂餾出物，其包括乙醛和殘留物流，其包括醋酸乙酯。乙醛移除蒸餾塔係為 1 英寸直徑奧爾德肖蒸餾

塔，其包含 25 個塔盤且其係被設計在較高的壓力下操作。蒸餾塔在約 220 千帕的壓力下操作。塔頂餾出物在回流比約為 9 回流到蒸餾塔，其中餾出物-對-進料的比值 (D/F) 為約 0.1 (重量/重量)。蒸餾塔的塔盤-21 溫度為 90°C。分離實驗的結果列於表 10。

| 表 10：乙醛移除蒸餾塔<br>(在 220 千帕的壓力下操作) |                |                |              |
|----------------------------------|----------------|----------------|--------------|
| 成分                               | 輕餾份進料<br>(重量%) | 塔頂餾出物<br>(重量%) | 殘留物<br>(重量%) |
| 水                                | 9.0            | 5.93           | 10.3         |
| 乙醛                               | 3.31           | 26.92          | 0.010*       |
| 醋酸                               | 0.31           | 0.04           | 0.38         |
| 乙醇                               | 22.62          | 9.11           | 24.04        |
| 醋酸乙酯                             | 64.35          | 56.7           | 65.19        |
| 縮醛                               | 0.1033         | 0.0056         | 0.1          |
| 丙酮                               | 0.01           | 0.09           | 0.001        |

\*在殘留物流中所發現，其係饋入蒸餾塔的乙醛%是 <0.5%。

### 實驗 B

將輕餾份流饋入蒸餾塔流而產生塔頂餾出物，其包括乙醛，和殘留物流，其包括醋酸乙酯。乙醛移除蒸餾塔係為 2 英寸直徑奧爾德肖蒸餾塔，其包含 60 個塔盤且其被設計在大氣壓力操作。塔頂餾出物在回流比約為 7 回流到蒸餾塔，其中餾出物-對-進料的比值 (D/F) 為約 0.39 (重量/重量)。蒸餾塔的塔盤-26 溫度為 77.3°C。分離實驗結果列於表 11。

| 表 11：乙醛移除蒸餾塔<br>(在大氣壓力下操作) |                |                |              |
|----------------------------|----------------|----------------|--------------|
| 成分                         | 輕餾份進料<br>(重量%) | 塔頂餾出物<br>(重量%) | 殘留物<br>(重量%) |
| 水                          | 3.44           | 1.44           | 4.73         |
| 乙醛                         | 1.39           | 3.34           | 0.055*       |
| 醋酸                         | 0.00           | 0.00           | 0.01         |
| 乙醇                         | 71.41          | 32.68          | 95.76        |
| 醋酸乙酯                       | 24.48          | 62.96          | 0.19         |
| 縮醛                         | 1.66           | 1.86           | 1.54         |

\*在殘留物流中發現的饋入蒸餾塔的乙醛%為約 4%。

### 實驗 C

將輕餾份流饋入乙醛移除蒸餾塔而產生塔頂餾出物，其包括乙醛，和殘留物流，其包括醋酸乙酯。乙醛移除蒸餾塔為 2 英寸直徑奧爾德肖蒸餾塔，其包含 60 塔盤和設計在低於大氣壓力操作。蒸餾塔在約 34 千帕的壓力操作。塔頂餾出物在回流比約為 0.75 回流到蒸餾塔，其中餾出物-對-進料的比值 (D/F) 為約 0.38 (重量/重量)。

蒸餾塔的塔盤-26 溫度為 53.2°C。分離實驗結果列於表 12。

| 表 12：乙醛移除蒸餾塔<br>(在 34kpa 的壓力下操作) |                |                |              |
|----------------------------------|----------------|----------------|--------------|
| 成分                               | 輕餾份進料<br>(重量%) | 塔頂餾出物<br>(重量%) | 殘留物<br>(重量%) |
| 水                                | 15.9667        | 4.69           | 24.25        |
| 乙醛                               | 1.3062         | 2.95           | 0.096        |
| 醋酸                               | 0.0090         | 0.001          | 0.008        |
| 乙醇                               | 64.4411        | 18.40          | 75.80        |
| 醋酸乙酯                             | 18.3997        | 44.48          | 0.002        |
| 縮醛                               | 1.2303         | 3.09           | 0.13         |

\*在殘留物流中發現的饋入蒸餾塔的乙醛%為約 7.3%。

和輕餾份進料相比，在殘留物中發現的乙醛百分比對乙醛移除蒸餾塔的操作壓力作圖，如第 3 圖所示。根據第 3 圖，增加乙醛移除蒸餾塔的操作壓力，導致乙醛在殘留物流中百分比低於冷輕餾份進料。

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。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，所屬技術領域中具有通常知識者都明白前面之描述只是舉例說明，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 圖顯示一種按照本發明一實施方式的氫化系統流程圖。

第 2 圖顯示一種按照本發明一實施方式的氫化系統流程圖。

第 3 圖顯示乙醛移除蒸餾塔的操作壓力對乙醛移除的影響。

【主要元件符號說明】

| 代號  | 說明      |
|-----|---------|
| 100 | 系統      |
| 101 | 氫氣      |
| 102 | 醋酸      |
| 103 | 反應器     |
| 104 | 粗產物     |
| 105 | 分離區     |
| 106 | 乙醇產物流   |
| 107 | 輕餾份流    |
| 108 | 蒸餾塔     |
| 109 | 餾出物流    |
| 110 | 殘留物流    |
| 111 | 未反應的醋酸  |
| 112 | 非可冷凝性氣體 |
| 200 | 氫化系統    |



| 代號  | 說明     |
|-----|--------|
| 201 | 反應區    |
| 202 | 蒸餾區    |
| 203 | 反應器    |
| 204 | 氫氣饋入管路 |
| 205 | 醋酸饋入管路 |
| 206 | 閃蒸塔    |
| 207 | 第一蒸餾塔  |
| 208 | 第二蒸餾塔  |
| 209 | 第三蒸餾塔  |
| 210 | 蒸發器    |
| 211 | 管路     |
| 212 | 管路     |
| 213 | 管路     |
| 214 | 壓縮機    |
| 215 | 管路     |
| 216 | 殘留物流   |
| 217 | 管路     |
| 218 | 管路     |
| 219 | 管路     |
| 220 | 管路     |

| 代號  | 說明    |
|-----|-------|
| 221 | 管路    |
| 223 | 第四蒸餾塔 |
| 224 | 管路    |
| 225 | 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：100115921 C07C 29/80 (2006.01)  
 ※ 申請日：1000506 ※IPC 分類：C07C 29/149 (2006.01)  
 C07C 29/156 (2006.01)  
 一、發明名稱：(中文/英文) C07C 31/08 (2006.01)  
 C07C 47/06 (2006.01)  
 從含乙醇混合物分離乙醛之方法 C07C 69/14 (2006.01)

PROCESS FOR SEPARATING ACETALDEHYDE  
FROM ETHANOL-CONTAINING MIXTURES

### 二、中文發明摘要：

從氫化醋酸所獲得乙醇粗產物之純化和/或回收乙醇。粗乙醇混合物之分離及純化製程用來回收乙醇和去除雜質。特別是，在高於大氣壓力的壓力下，操作乙醛移除蒸餾塔，以分離輕餾份回收乙醛，其可返回至反應器，而減少乙醛在醋酸乙酯流中的濃度。

### 三、英文發明摘要：

Purifying and/or recovery of ethanol from a crude ethanol product obtained from the hydrogenation of acetic acid. Separation and purification processes of crude ethanol mixture are employed to allow recovery of ethanol and remove impurities. In particular, light ends are separated in an acetaldehyde removal column operating at a pressure greater than atmospheric pressure to recover acetaldehyde that may be returned to the reactor and reduce acetaldehyde concentrations in an ethyl acetate stream.

## 七、申請專利範圍：

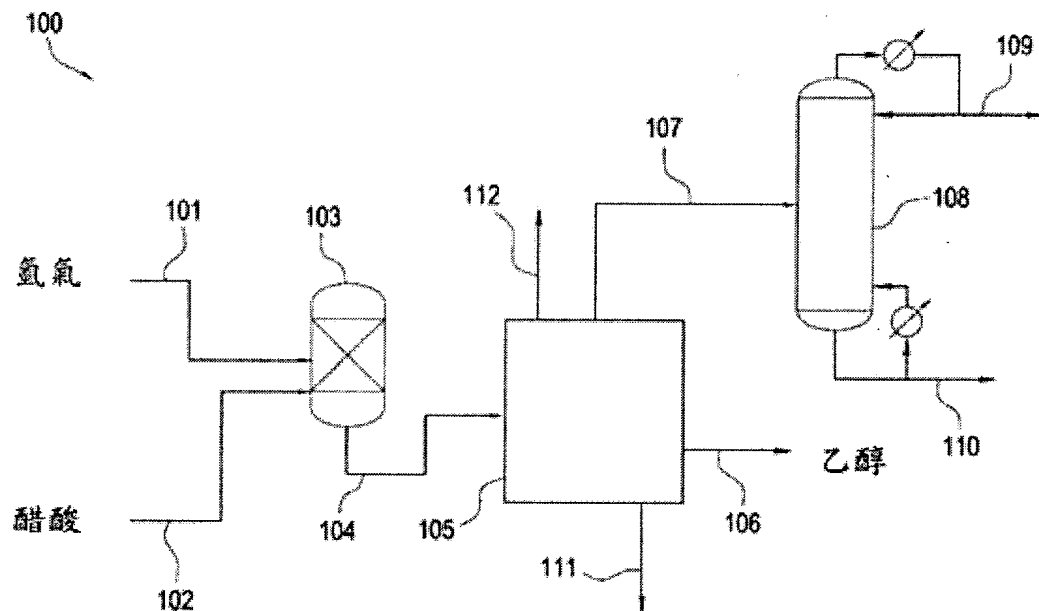
1. 一種純化乙醇粗產物的製程，其包括：  
在反應器中觸媒的存在下，使醋酸氫化形成乙醇粗產物；  
分離至少一部分乙醇粗產物，以產生輕餾份流和乙醇產物流；及  
在蒸餾塔分離至少部分的輕餾份流，以產生塔頂餾出物，其包括乙醛和殘留物流，其包括醋酸乙酯，其中殘留物流實質上不含乙醛及其衍生物。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中醋酸是由甲醇和一氧化碳所形成，而每個用於氫化步驟的甲醇、一氧化碳和氫氣是來自合成氣，其中該合成氣衍生自碳源，其選自包含天然氣、原油、石油、煤炭、生物料及其組合之群組。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中殘留物流包括從 0.001 重量%至 0.5 重量%之乙醛。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中殘留物流包括低於 1 重量%之乙醛及其衍生物。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中殘留物流包括低於 3 重量%之縮醛類及其衍生物。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中殘留物流包括 40 重量%至 100 重量%之醋酸乙酯。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中殘留物流包括低於 40 重量%之乙醇。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中至少一部分塔頂餾出物流直接或間接地返回到反應器。
9. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中塔頂餾出物流包括從 2 重量%至 80 重量%之乙醛。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中蒸餾塔在高於大氣壓力之壓力下操作。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中蒸餾塔在 120 千帕至 5,000 千帕的壓力下操作。
12. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中蒸餾塔在 400 千帕至 3,000 千帕的壓力下操作。
13. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中蒸餾塔逸出塔頂餾出物流的溫度從 60°C 至 110°C。
14. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中由蒸餾塔排出殘留物流的溫度從 70°C 至 115°C。
15. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中蒸餾塔在有利於乙醛衍生物轉化為乙醛的壓力下操作。
16. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中觸媒包括金屬組合，選自包含鉑/錫、鉑/鈦、鉑/銻、鈀/鈦、鈀/銻、鈷/鈀、鈷/鉑、鈷/鉻、鈷/鈦、鈷/錫、銀/鈀、銅/鈀、銅/鋅、鎳/鈀、金/鈀、鈦/銻及鈦/鐵之群組。
17. 一種純化乙醇粗產物的製程，其包括：  
在反應器中觸媒的存在下，使醋酸氫化形成乙醇粗產物；  
分離至少一部分乙醇粗產物，以產生輕餾份流和乙醇產物流；及  
在蒸餾塔分離至少部分的輕餾份流，以產生塔頂餾出物，其包括乙醛，和殘留物流，其包括醋酸乙酯，其中蒸餾塔在高於大氣壓力之壓力下操作。
18. 如申請專利範圍第 17 項所述之製程，其中蒸餾塔在 120 千帕至 5,000 千帕的壓力下操作。
19. 如申請專利範圍第 17 項所述之製程，其中蒸餾塔在 400 千帕至 3,000 千帕的壓力下操作。
20. 如申請專利範圍第 17 項所述之製程，其中由蒸餾塔逸出塔頂餾出物流的溫度從 60°C 至 110°C。
21. 如申請專利範圍第 17 項所述之製程，其中由蒸餾塔排出殘留物流的溫度從 70°C 至 115°C。

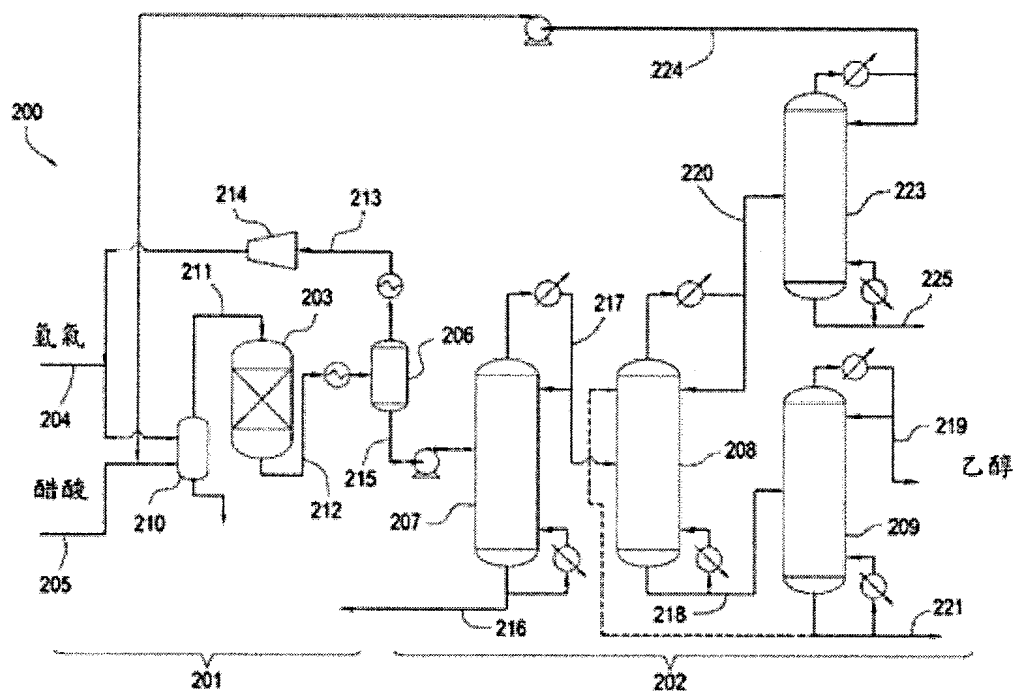
22. 如申請專利範圍第 17 項所述之製程，還包括將至少一部分的塔頂餾出物流導向反應器。
23. 如申請專利範圍第 17 項所述之製程，其中乙醛流包含從 2 重量%到 80 重量%之乙醛。
24. 如申請專利範圍第 17 項所述之製程，其中殘留物流包括 40 重量%至 100 重量%之醋酸乙酯。
25. 如申請專利範圍第 17 項所述之製程，其中殘留物流實質上不含乙醛及其衍生物。
26. 如申請專利範圍第 17 項所述之製程，其中流殘留物包含低於 1 重量%之乙醛及其衍生物。
27. 如申請專利範圍第 17 項所述之製程，其中流殘留物包含低於 3 重量%之縮醛類及其衍生物。
28. 如申請專利範圍第 17 項所述之製程，其中蒸餾塔在有利於乙醛衍生物轉化為乙醛的溫度和壓力下操作。
29. 一種純化乙醇粗產物的製程，其包括：  
分離至少一部分乙醇粗產物，以產生輕餾份流和乙醇產物流；及  
在蒸餾塔分離至少部分的輕餾份流，以產生塔頂餾出物，其包括乙醛，和殘留物流，其包括醋酸乙酯，其中殘留物流實質上不含乙醛及其衍生物。

## 八、圖式：

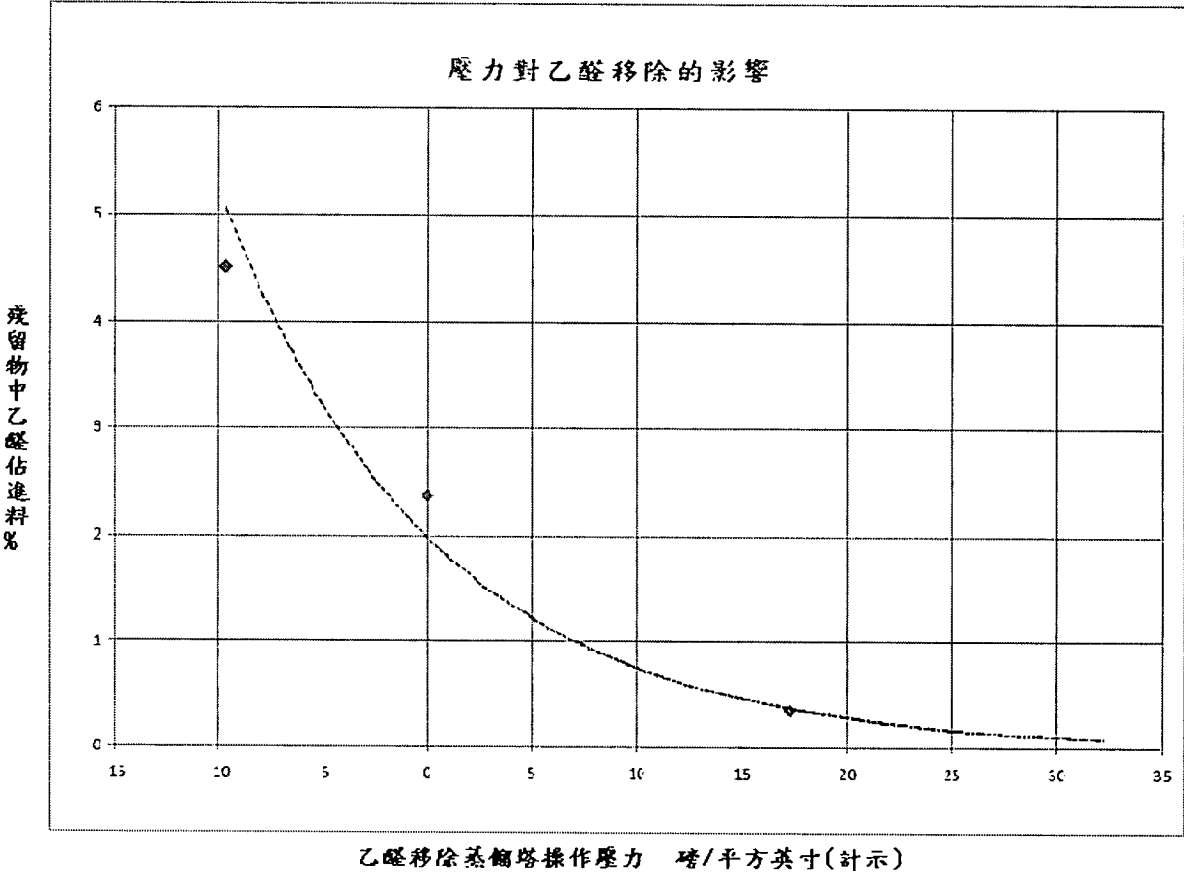
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



#### 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

| 代號  | 說明      |
|-----|---------|
| 100 | 系統      |
| 101 | 氫氣      |
| 102 | 醋酸      |
| 103 | 反應器     |
| 104 | 粗產物     |
| 105 | 分離區     |
| 106 | 乙醇產物流   |
| 107 | 輕餾份流    |
| 108 | 蒸餾塔     |
| 109 | 餾出物流    |
| 110 | 殘留物流    |
| 111 | 未反應的醋酸  |
| 112 | 非可冷凝性氣體 |
| 200 | 氫化系統    |
| 201 | 反應區     |
| 202 | 蒸餾區     |
| 203 | 反應器     |

| 代號  | 說明     |
|-----|--------|
| 204 | 氫氣饋入管路 |
| 205 | 醋酸饋入管路 |
| 206 | 閃蒸塔    |
| 207 | 第一蒸餾塔  |
| 208 | 第二蒸餾塔  |
| 209 | 第三蒸餾塔  |
| 210 | 蒸發器    |
| 211 | 管路     |
| 212 | 管路     |
| 213 | 管路     |
| 214 | 壓縮機    |
| 215 | 管路     |
| 216 | 殘留物流   |
| 217 | 管路     |
| 218 | 管路     |
| 219 | 管路     |
| 220 | 管路     |
| 221 | 管路     |
| 223 | 第四蒸餾塔  |
| 224 | 管路     |

| 代號  | 說明 |
|-----|----|
| 225 | 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基於 2011 年 4 月 1 日提出之美國專利申請案第 13/078,754 號，2010 年 8 月 6 日提出之美國專利申請案第 12/852,269 號和 2010 年 5 月 7 日提出之美國專利暫時申請案第 61/332,699 號，其整個內容和揭露在此納入參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明一般涉及到生產和/或純化乙醇的製程，特別是從乙醇分離乙醛及其衍生物的製程。

【先前技術】

工業使用的乙醇傳統生產方式是來自石化原料，例如：石油、天然氣和煤炭，從進料中間體，例如：合成氣或澱粉質原料或纖維素原料，例如：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，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以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，會使得需要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，可經由發酵轉化成乙醇。但是，通常發酵是用於消費性乙醇的生