



(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 201206873 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：100115932

(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)

C07C31/08 (2006.01)

(30)優先權：2010/05/07 美國

61/332,696

2011/04/01 美國

13/078,727

(71)申請人：瑟蘭斯國際股份有限公司 (美國) CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION
(US)

美國

(72)發明人：傑夫塔克 羅德麥拉 JEVTIC, RADMILA (RS)；約翰斯頓 維特 J JOHNSTON,
VICTOR J. (US)；華納 R 杰 WARNER, R. JAY (US)；波斯 約翰 POTTS,
JOHN (US)；克羅里剛 史提芬 KERLEGON, STEPHEN (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：9 共 49 頁

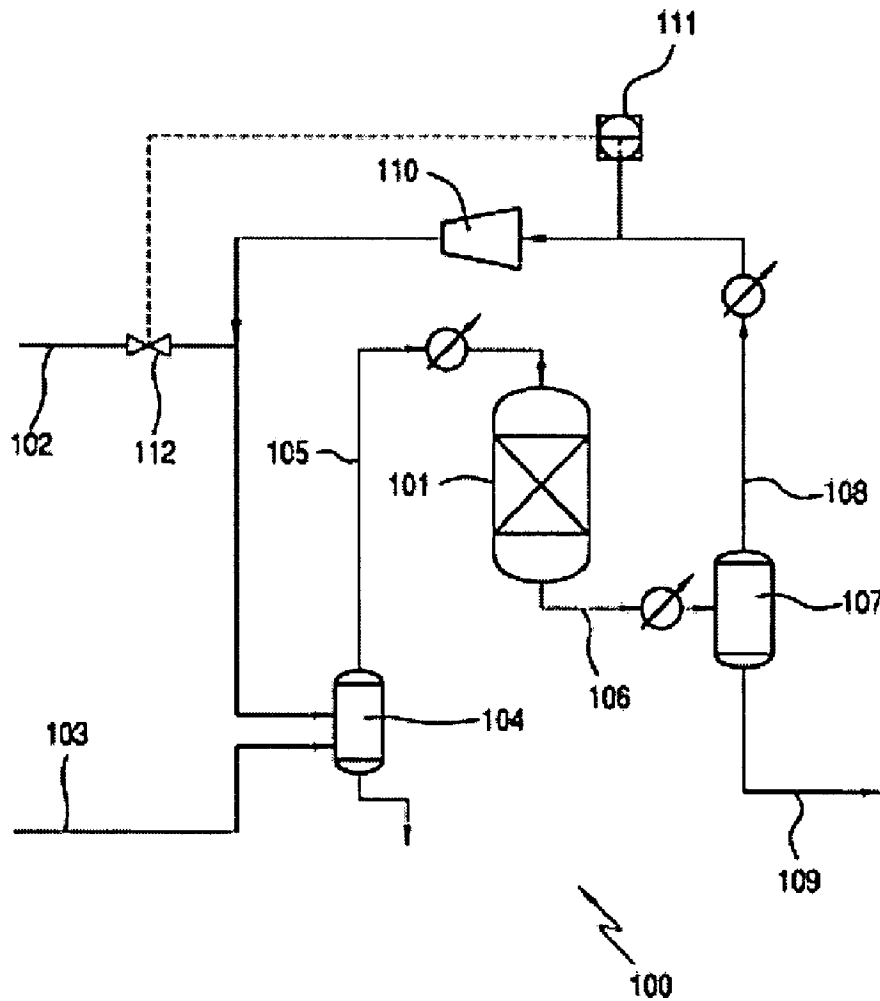
(54)名稱

自氫化醋酸製程中回收氣體之方法

PROCESS FOR RECYCLING GAS FROM ACETIC ACID HYDROGENATION

(57)摘要

從醋酸氫化反應監測和回收氣體，以維持氫化反應系統的壓力恆定。包括氫氣的蒸氣流之清除可能有所限制或減少。從溶解的副產物氣體進一步清除副產物。



- 100：反應區
- 101：反應器
- 102：氫氣饋入管路/
新鮮的氫氣
- 103：醋酸饋入管路
- 104：蒸發器
- 105：管路
- 106：管路
- 107：第一閃蒸塔
- 108：蒸氣流/管路
- 109：液體流
- 110：壓縮機
- 111：壓力分析儀
- 112：閥
- 113：第二閃蒸塔
- 114：蒸餾塔
- 115：第二蒸氣流
- 116：第二液體流
- 117：管路/殘留物流
- 118：管路
- 119：接收器
- 120：排洩流
- 121：液體流
- 150：分析儀
- 151：分析儀
- 152：滑流
- 153：閥
- 154：清除流
- 155：壓力分析儀
- 200：氫化系統
- 201：反應區
- 202：蒸餾區
- 203：反應器
- 204：管路
- 205：管路
- 206：閃蒸塔
- 207：蒸餾塔

208：第二蒸餾塔
209：第三蒸餾塔/蒸
氣流
210：蒸發器
211：管路
212：乙醇粗產物
213：蒸氣流
214：壓縮機
215：管路/液體流
216：殘留物流
217：管路
218：管路
219：管路/第三餾出
物
220：管路/第二餾出
物
221：管路
250：分析儀
251：分析儀
252：滑流
253：閥
254：清除流
255：壓力分析儀
256：閥
260：排洩流



(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 201206873 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：100115932

(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)

C07C31/08 (2006.01)

(30)優先權：2010/05/07 美國

61/332,696

2011/04/01 美國

13/078,727

(71)申請人：瑟蘭斯國際股份有限公司 (美國) CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION
(US)

美國

(72)發明人：傑夫塔克 羅德麥拉 JEVTIC, RADMILA (RS)；約翰斯頓 維特 J JOHNSTON,
VICTOR J. (US)；華納 R 杰 WARNER, R. JAY (US)；波斯 約翰 POTTS,
JOHN (US)；克羅里剛 史提芬 KERLEGON, STEPHEN (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：9 共 49 頁

(54)名稱

自氫化醋酸製程中回收氣體之方法

PROCESS FOR RECYCLING GAS FROM ACETIC ACID HYDROGENATION

(57)摘要

從醋酸氫化反應監測和回收氣體，以維持氫化反應系統的壓力恆定。包括氫氣的蒸氣流之清除可能有所限制或減少。從溶解的副產物氣體進一步清除副產物。

代號	說明
251	分析儀
252	滑流
253	閥
254	清除流
255	壓力分析儀
256	閥
260	排洩流

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。

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 13/078,727 號，和 2010 年 5 月 7 日提出之美國專利暫時申請案第 61/332,696 號，其整個內容物和揭露在此納入參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明一般涉及到生產和純化乙醇之製程，特別是從醋酸氫化控制非可冷凝性(non-condensable)氣體之製程。

【先前技術】

工業使用的乙醇之生產方式傳統上是利用來自例如石油、天然氣和煤之石化原料，來自，例如合成氣之從進料中間體，或來自例如玉米或甘蔗之澱粉質原料或纖維素原料。傳統方法生產乙醇的原料來自石化原料，以及來自包括乙烯之酸催化水合、甲醇同系化反應、直接醇合成為和費托合成(Fischer-Tropsch synthesis)之纖維素原料。石化原料材料價格的不穩定性會引起傳統方式生產乙醇的成本波動，尤其當原料

材料價格的上漲時，會使得以替代來源來生產乙醇的需求變大。澱粉原料以及纖維素原料，可經由發酵轉化成為乙醇。但是，通常消費性乙醇生產是利用發酵。此外，澱粉或纖維素原料的發酵會和食物來源競爭，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以生產乙醇之製程已被廣泛地研究，以及各種組合的觸媒、支撐體和操作條件在文獻中也被提及。烷酸，像是醋酸，在還原時，其他化合物會和乙醇一起形成，或其他化合物在其副反應中也會形成。這些雜質限制乙醇從這種反應混合物中生產和回收。例如，在氫化反應中，酯類連同乙醇和/或水一起產出，而形成共沸物(azeotrope)，而這是很難分離的。此外，當轉化不完整時，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。

在含碳原料轉化成低分子量醇類製程中，過量的氫氣用來提高乙醇的產量。由於是使用過量的氫氣，因此將未反應的氫氣回收至反應器是有利益的。然而，在反應製程中也會形成更多的氣體，如甲烷、乙烷、氫氣、一氧化碳和二氧化碳，在氫氣回收時，這些額外的氣體將會聚積於反應器。歐洲專利號 EP2060555 介紹以清除氣體回收流，來控制氣體在氫化反應器的累積。但氣體回收流被清除之結果會造成供反應的反應物損耗，並降低操作效率。

然而，控制來自醋酸氫化之非可冷凝性氣體，以增加乙醇產量的製程改進仍然是需要的。

【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，包括在觸媒存在下氫化醋酸進料流，形成含乙醇之乙醇粗產物；並分離至少部分乙醇粗產物成為中間流，以產生蒸氣流和液體流，其中蒸氣流包括未反應的氫氣和至少一副產物氣體，且其中液體流包括乙醇；在第一清除流中清除低於 15% 的蒸氣流；返回至少一部分的蒸氣流直接或間接到反應器；和由液體流回收乙醇。

在第二實施方式中，本發明是針對生產乙醇的製程，包括在反應器中於觸媒的存在下，氫化從醋酸進料流中的醋酸，以形成含乙醇之乙醇

粗產物；至少分離一部分粗乙醇產物，以產生蒸氣流和液體流，其中蒸氣流包括未反應的氫氣和一氧化碳，其含量低於 2 摩爾%，且其中液體流包括乙醇；直接或間接送回至少一部分蒸氣流到反應器；和從液體流回收乙醇。

在第三實施方式中，本發明是針對生產乙醇的製程，包括在反應器系統中觸媒的存在下，自醋酸進料流和氫氣進料流中氫化醋酸，形成包括乙醇的粗乙醇產物；分離至少一部分粗乙醇產物，以產生蒸氣流和液體流，其中蒸氣流包括未反應的氫氣，且其中液體流包括乙醇；直接或間接返回至少部分的蒸氣流到反應器；測量蒸氣流的壓力或測量至少一部分蒸氣流的壓力；因應所測量到的壓力，調節饋入反應器的新鮮氫氣量，以控制在反應器系統之壓力；以及由液體流回收乙醇。

在第四實施方式中，本發明是針對生產乙醇的製程，包括在反應器中觸媒存在下，使醋酸進料流中的醋酸氫化，形成含乙醇之粗乙醇產物；分離粗乙醇產物，以產生蒸氣流和液體流，其中蒸氣流包括未反應的氫氣和至少一副產物氣體，其中液體流包括乙醇；從蒸氣流提取滑流 (slip stream)；當至少一副產物氣體濃度大於 5 摩爾%時，清除一部分的滑流；及從液體流回收乙醇。

在第五實施方式中，本發明是針對生產乙醇的製程，包括在反應器中觸媒的存在下，氫化醋酸進料流中醋酸，形成含乙醇之粗乙醇產物；分離至少一部分粗乙醇產物，而產生蒸氣流和液體流，其中蒸氣流包括未反應的氫氣和至少一副產物氣體，其中液體流包括乙醇和至少一溶解的副產物氣體；清除液體流中至少有一溶解的副產物氣體；和從液體流回收乙醇。

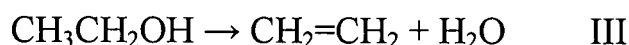
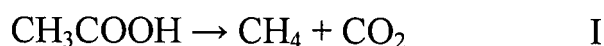
【發明說明】

詳而言之，本發明涉及在觸媒的存在下氫化醋酸的氫化製程中，回收乙醇的方法。特別是，本發明涉及從粗乙醇產物，較佳為從氫化製程所得粗乙醇產物，回收和/或純化乙醇之方法。這個製程包括從粗反應混合物回收循環蒸氣流中未反應的氫氣，返回到反應製程中，較佳為返回到反應器。返回的氫氣可在氫化反應條件下反應，製造更多的乙

醇。在一實施方式中，從乙醇粗產物中清除部分未反應的氫氣和非可冷凝性氣體，而失去之量可用新鮮的氫氣取代。這將可稀釋氫化製程回收之蒸氣流中的有害氣體副產物。在另一實施方式中，系統壓力可能會維持在穩定的水平，通過控制新鮮氫氣的量，使得增加新鮮的氫氣補充在氫化製程消耗的氫氣或取代被清除的氣體量。有利的是本發明實施方式可用在以產業規模來回收和/或純化乙醇。

醋酸氫化形成等摩爾比之乙醇和水。雖然每摩爾醋酸反應消耗兩摩爾氫氣，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：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。

當使用過量氫氣，醋酸熱分解、水氣轉移反應以及乙醇脫水會發生，而形成不良的副產物，如甲烷、乙烷、一氧化碳和二氧化碳（反應式 I 至 IV）：



副產物氣體可能有害於某些類型的氫化觸媒，並可能導致在乙醇中形成其他雜質。傳統上，清除(purge)氣體回收管路以移除副產物氣體是為人們所了解。但令人驚訝和出乎意料的是，發明人發現當氣體循環管路沒有清除(purge)而回收時，則在反應器副產物氣體量會達到穩定狀態。如果沒有受到理論所約束，副產物氣體會溶解於液相中，且在一座或多座蒸餾塔分離後可排出。因此，氫可以有效地回收，同時副產物氣體能從製程中移除。此外，較小的清除可用於從氣體回收管路去除副產物氣體。

本發明的製程可用於任何乙醇生產，較佳為用於醋酸氫化生產乙醇。下文進一步說明原料、觸媒、反應條件及分離。

用於本發製程的原料、醋酸和氫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，通過甲醇羰基化、乙醛氧化，

乙烯氧化、氧化發酵、厭氧發酵等，可生產醋酸。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。或者，生產乙醇之製程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，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，當石油價格比天然氣較高時，利用由較合適的碳源所衍生的合成氣(“syn gas”)來生產醋酸可能會成為比較有利。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，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(partial oxidation reforming)或蒸氣重整來形成合成氣，而一氧化碳則可從合成氣中分離。同樣地，用於氫化醋酸以形成粗乙醇產物的氫氣，可自合成氣中分離。相應地，合成氣可來自不同的碳源。碳源，舉例而言，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所衍生之甲烷氣體，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以是從生物料發酵形成。發酵製程中較佳為採用產醋性(acetogenic)製程或藉由同質產醋性(homoacetogenic)微生物來使糖發酵產生醋酸，以及，如果有的話，也是很少量而作為副產物之二氧化碳。發酵製程的碳效率(carbon efficiency)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(carbon efficiency)約 67%。或者可選擇性地，用於發酵製程的微生物為一菌屬(genus)，其選自包含梭狀芽孢桿菌、乳酸桿菌、

摩雷拉梭狀芽孢桿菌、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，及其中特別是，選自包含蘋果酸梭菌、酪酸梭菌、摩雷拉嗜熱性梭菌、奇韋嗜熱性嫌氣性細菌(*Thermoanaerobacter kivui*)、德布魯基乳酸菌(*Lactobacillus delbrukii*)、丙酸細菌、丙酸螺旋菌、蘇辛尼克厭氧菌、乳酸菌類桿菌和內切葡聚糖酶桿菌之群組。在這個製程中可選擇性地全部或部分來自生物料未發酵的殘留物，例如：木脂素(lignans)，其可氣化形成氫氣，該氫氣則可用於本發明之氫化步驟。形成醋酸之典型發酵製程揭露於美國專利號 6,509,180、6,927,048、7,074,603、7,507,562、7,351,559、7,601,865、7,682,812 和 7,888,082，其全部內容在此納入參考。另見美國專利申請公開案號 2008/0193989 和 2009/0281354，其全部內容在此納入參考。生物料之例子可包括但不限於，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、甘蔗渣、柳枝稈、芒草、動物糞便、城市垃圾、城市生活污水、商業廢物、葡萄渣、杏仁殼、核桃殼、椰子殼、咖啡渣、草顆粒、草球、木球、紙板、紙張、塑料和布料。例如，可參見美國專利第 7,884,253 號，其全部內容在此納入參考。另一生物料源則是黑液(black liquor)，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，該紙漿係可烘乾以形成紙張。黑液是木質素殘留物、半纖維素和無機化學品的水溶液。

美國再發證專利 35377 號，在此也納入參考，其提供藉由炭素材料，例如：石油、煤炭、天然氣和生物料，以轉化生產甲醇之方法。這個製程包括固體和/或液體炭素材料之加氫氣化(hydrogasification)獲取製程氣，其系藉由額外天然氣進行蒸汽熱解而形成合成氣。合成氣轉化為甲醇，而該甲醇經羰化則可得醋酸。該方法也同樣地產生氫氣，例如以上所述可用於本發明。美國專利第 5,821,111 號，其中揭露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 號揭露含氫氣體組成物之製法，例如：包含氫氣和一氧化碳之合成氣，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，其選自醋酸、醋酐、乙醛、醋酸乙酯及其混合物。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：在美國專利第 6,657,078 號所描述的單元，其揭示之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、或者移除水，進而可節約整體處理成本。

醋酸可在反應溫度蒸發，而蒸發後醋酸可隨著氫氣在未稀釋狀態，或者是以相對惰性載體氣體，例如：氮氣、氫氣、氬氣、二氧化碳等來稀釋之後，一起饋入。對於在氣相中操作之反應而言，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的醋酸沸點下蒸發，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，醋酸可藉由通過氫氣、循環氣、另一種合適的氣體或其混合物，使在低於醋酸沸點之溫度下的醋酸轉移成蒸氣狀態，從而使醋酸蒸氣加濕載體氣體，其後再加熱混合氣體至反應器入口溫度。較佳為，在溫度等於或低於 125°C，使氫氣和/或回收氣體通過醋酸，將醋酸轉移成蒸氣狀態，其後再加熱合併後氣體流至反應器入口溫度。

某些醋酸氫化形成乙醇製程的實施方式，則可使用多種包括固定床反應器或流化床反應器之配置。在本發明的許多實施方式當中，可以使用“絕熱”(adiabatic)反應器，即在這些“絕熱”(adiabatic)反應器中，幾乎沒有或根本沒有必要在反應區通入內部管道以作為熱量之添加或移除。在其它實施方式中，可以使用徑向流動反應器或反應器組，或一系列的反應器，其具有或不具有熱交換、淬火或能引進更多的進料之功能。另外，也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，其中容器熱交換器會介入。

在較佳的實施方式中，觸媒是使用於固定床反應器中，例如呈管道或管形狀的反應器中，而其中反應物通常是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：流化或奔放床(ebullient bed)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，或從 250°C 至 300°C。壓力範圍從 10 千帕(kPa)至 3,000 千帕，例如：從 50 千帕至 2,300 千帕，或從 100 千帕至 1,500 千帕。反應物饋入反應器的"蒸氣每小時空間速度" (GHSV) 可為大於 500/小時，例如：大於 1,000/小時，大於 2,500/小時，甚至大於 5,000/小時。就範圍而言，GHSV 可以從 50/小時至 50,000/小時，例如，從 500/小時至 30,000/小時，從 1,000/小時至 10,000/小時，或 1,000/小時至 6,500/小時。

氫化係在足以克服在所選定的蒸氣每小時空間速度(GHSV)下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/小時通過反應器床時可能會遇到相當大的壓降。

雖然在每摩爾醋酸反應是以消耗兩摩爾氫氣，來生產一摩爾的乙醇，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：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。最佳者為，氫氣對醋酸之摩爾比大於 2:1，例如，大於 4:1 或大於 8:1。

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。若使用固定床以外的觸媒系統，典型的接觸時間範圍會從不到 1 秒至幾個小時以上，至少就氣相反應而言，首選的接觸時間為在至少 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，隨意地承載於觸媒支撐體上。第一金屬和隨意的第二金屬和第三金屬係選自包含元素週期表 IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII 族過渡金屬，鑼系金屬，鈳系金屬之群組或選自元素週期表 IIIA, IVA, VA, 或 VIA 族之群組的任何金屬。一些典型觸媒組成物中，其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，觸媒則包括在美國專利申請公開案號 2009/0069609 所描述的鈷/鉬/硫類型的觸媒，其全部內容在此亦納入參考。

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、鉍、鈷、鈦、鋅、鉻、銻、鉬和鎢之群組。較佳者為第一金屬選自鉑、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%，這是由於鉑的昂貴價格所致。

如上所述，在一些實施方式中，該觸媒可選擇性地還包括第二金屬，其通常會作為一種促進劑。如果存在的話，則第二金屬較佳為選自包含銅、鉬、錫、鉻、鐵、鈷、鈦、鎢、鈮、鉑、鑼、鉍、錳、鈦、銻、金及鎳之群組。尤佳者為，第二金屬選自包含銅、錫、鈷、銻及鎳之群組。最佳為，第二金屬選自錫及銻。

在某些實施方式中，如果觸媒包括兩種或更多種的金屬，例如：第一金屬和第二金屬，則第一金屬用量可從 0.1 至 10 重量%，例如：從 0.1 至 5 重量%，或從 0.1 至 3 重量%。第二金屬較佳的用量是從 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相的合金，或者是可包括非合金金屬溶液(non-alloyed metal solution)或混合物。較佳金屬比例可能略有不同，取決於使用在觸媒中的金屬種類。在一些實施方式中，第一金屬對第二金屬的摩爾比較佳為 10:1 至 1:10，例

如：4：1 至 1：4，2：1 至 1：2，1.5：1 至 1：1.5，或 1.1：1 至 1：1.1。觸媒亦可包括第三金屬，第三金屬可以選自上面列出的任何第一金屬或第二金屬，只要第三金屬不同於第一金屬和第二金屬即可。在較佳方面，第三金屬是選自包含鈷、鈮、鈳、銅、鋅、鉑、錫及銻之群組。尤佳為第三金屬選自鈷、鈮及鈳。如果存在的話，第三金屬總重量較佳在自 0.05 至 4 重量%，例如：自 0.1 至 3 重量%，或自 0.1 至 2 重量%。

除了一種或更多種的金屬外，在本發明一些實施方式中觸媒進一步包括支撐體或改質支撐體。本文中所使用的術語“改質支撐體”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，而包覆在支撐體的外層（似雞蛋殼）或塗佈在支撐體的表面上。

對此所屬技術領域中具有通常知識者即知選擇支撐體材料，使得該觸媒系統是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為基礎的支撐體。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。

例如上所述，觸媒支撐體可能會被支撐體改性劑改質。在一些實施方式中，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(TiO_2)，氧化鋯(ZrO_2)，氧化鈮(Nb_2O_5)，氧化鉭(Ta_2O_5)，氧化鋁(Al_2O_3)，氧化硼(B_2O_3)，五氧化二磷(P_2O_5)，和三氧化二銻(Sb_2O_3)之群組。首選酸性支撐體改性劑包括那些選自包含二氧化鈦(TiO_2)，氧化鋯(ZrO_2)，氧化鈮(Nb_2O_5)，氧化鉭(Ta_2O_5)，和氧化鋁(Al_2O_3)之群組。酸性改性劑可能還包括氧化鎢(WO_3)，氧化鉬(MoO_3)，三氧化二鐵(Fe_2O_3)，三氧化二鉻(Cr_2O_3)，氧化釩(V_2O_5)，二氧化錳(MnO_2)，氧化銅(CuO)，氧化鈷(Co_2O_3)或氧化鉍(Bi_2O_3)。

在另一實施方式中，支撐體改性劑可能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(CaSiO_3)。如果支撐體改性劑包括偏矽酸鈣，較佳者為至少一部分的偏矽酸鈣呈結晶的形式。

較佳的二氧化矽支撐體材料是 SS61138 高表面 (HSA) 的二氧化矽觸媒載體(Saint-Gobain NorPro 公司)。此 SS61138 二氧化矽包含約 95 重量%的高表面積二氧化矽；表面積約 250 平方米/克；以汞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者為利用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以使用。這樣的浸漬技術係描述在美

國專利號 7,608,744 和 7,863,489，在此與前述之美國專利申請公開案號 2010/0197485，其全部內容在此納入參考。

特別是，醋酸氫化可達到良好的轉化率和良好的乙醇選擇率和產率。為符合本發明之目的，“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。轉化率至少有 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，若對乙醇可有高選擇率，則較低的轉化率也可以接受。在許多情況下這當然是容易理解的，藉由適當的循環流或使用較大的反應器即可補償轉化率，但是要彌補低的選擇率則會變得更困難。

“選擇率”係以轉化的醋酸之摩爾百分率表示。在此應該認識到，每一種由醋酸轉變之化合物均具有獨立的選擇率，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，那麼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”，具體指乙醇、乙醛和醋酸乙酯。較佳為乙醇的選擇率至少有 80%，例如：至少有 85%或至少有 88%。在本發明中也為較佳實施方式中，對不期待的產物，例如：甲烷，乙烷和二氧化碳有較低之選擇率。這些不期待的產物的選擇率是低於 4%，例如低於 2%或低於 1%。較佳為在氫化過程中，這些不期待的產物檢測不到。在一些本發明實施方式中，烷烴形成率也是低的，理想上是低於 2%，低於 1%，或低於 0.5 %的醋酸通過觸媒轉化為烷烴，而烷烴除了作為燃料之外沒有多大的價值。

在此所用的“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。產率在每仟克觸媒每小時至少有 100 克乙醇，例如：在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 200 至 3,000 克的乙醇，例如：400 至 2,500 克或 600 至 2,000 克的乙醇。

在本發明的條件下操作，可導致乙醇生產的水平每小時至少 0.1 噸乙

醇，例如：每小時至少有 1 噸乙醇，每小時至少有 5 噸乙醇，或每小時至少有 10 噸乙醇。較大規模的工業化生產乙醇，這取決於規模，一般應每小時至少有 1 噸乙醇，例如：每小時至少 15 噸乙醇或每小時至少 30 噸乙醇。就範圍而言，為大規模工業化生產乙醇，本發明製程每小時可產生從 0.1 至 160 噸的乙醇，例如：每小時從 15 至 160 噸乙醇或每小時從 30 至 80 噸乙醇。由於經濟規模的緣故，若藉由發酵來生產乙醇，一般不適合採用本發明實施方式中，其係利用單一乙醇生產設施來實現本發明的實施方式。

在本發明之不同實施方式中，由氫化製程所得的乙醇粗產物，在任何後續加工，例如進行純化和分離之前，該乙醇粗產物通常會包括未反應的醋酸、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，以及 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。較佳者為乙醇粗產物含有至少 10 重量%乙醇、至少 15 重量%乙醇或至少 20 重量%的乙醇。乙醇粗產物通常會進一步還包括未反應醋酸，未反應醋酸視轉化率而定，其重量例如會是低於 90 重量%，像是重量低於 80 重量%或低於 70 重量%。就範圍而言，在乙醇粗產物中未反應醋酸含量從 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，乙醇粗產物一般包括水，例如：含量從 5 重量%至 35 重量%，像是從 10 重量%至 30 重量%，或者是從 10 重量%至 26 重量%。

氫化醋酸，或者是通過副反應來產生，可能也會產生醋酸乙酯，其含量會是，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，通過副反應也可能會產生乙醛，其含量會是，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：醇類、酯類、醚類、醛類、酮類、烷烴類及二氧化碳，如果檢測到的話，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 到 6 重量%，或從 0.1 至 4 重量%。粗乙醇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 (重量%)	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)	濃度 (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	--

第 1-3 圖顯示根據本發明一實施方式適合醋酸氫化形成乙醇之氫化系統反應區 100。反應區 100 包括反應器 101，氫氣饋入管路 102 和醋酸饋入管路 103。氫氣和醋酸分別經由氫氣饋入管路 102 和醋酸饋入管路 103 供給到蒸發器 104，在管路 105 建立氣體進料流導向反應器 101。微量氫氣也可能存在於一支或兩支的進料流。在一實施方式中，氫氣饋入管路 102 和醋酸饋入 103 可以結合，共同饋入蒸發器 104。在管路 105 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。任何不蒸發進料從蒸發器 104 移出，如第 1 圖所示，。此外，雖然第 1 圖顯示管路 105 導向反應器 101 的頂部，但是管路 105 可導向反應器 101 的側邊、上方或底部。

反應器 101 含有用以氫化羧酸，較佳為醋酸，的觸媒。在氫化製程中從反應器 101 通過管路 106 取出，較佳為不斷地取出，粗乙醇產物。乙醇粗產物可加以冷凝和饋入閃蒸塔 107，而這反過來又可提供蒸氣流 108 和液體流 109。在一實施方式中，閃蒸塔 107 較佳為在 20°C 至 250°C，例如：從 30°C 至 225°C，或 60°C 至 200°C 之溫度下操作。在一實施方式中，閃蒸塔 107 的壓力較佳為 50 千帕(kPa)至 2,000 千帕，例如：從 75 千帕至 1,500 千帕或從 100 到 1,000 千帕。在一優選的實施方式中，閃蒸塔 107 的溫度和壓力是類似於反應器 101 的溫度和壓力。由閃蒸塔 107 逸出的蒸氣流 108 可包括氫氣以及副產物氣體，像是甲

烷、乙烷、氮氣、一氧化碳和二氧化碳。蒸氣流包含未反應的氮氣，其含量為 90 至 100 摩爾%之間，例如：92 至 98 摩爾%之間，或 93 至 97 摩爾%之間，並含有副產物氣體，其含量係低於 10 摩爾%，例如低於 5 摩爾%、低於 3 摩爾%或低於 1 摩爾%。在一實施方式中，副產物氣體係選自包含甲烷、乙烷、二氧化碳、一氧化碳、氮氣和其混合物之群組。甲烷濃度可低於 3 摩爾%，例如：低於 1.5 摩爾%，或低於 1.2 摩爾%。乙烷濃度可低於 3 摩爾%，例如：低於 1 摩爾%，或低於 0.8 摩爾%。二氧化碳濃度可低於 3 摩爾%，如低於 0.8 摩爾%，或低於 0.5 摩爾%。一氧化碳濃度可低於 2 摩爾%，例如：低於 0.3 摩爾%，或低於 0.2 摩爾%。氮氣濃度可低於 2 摩爾%，例如：低於 0.4 摩爾%或低於 0.3 摩爾%。

在本發明實施方式中，未反應的氮氣伴隨著產物氣體加以回收並經由循環管路 108，較佳者為係未經清除，返回到反應器 101。此外，在新鮮的氮氣 102 輸送到蒸發器 104 之前，循環管路 108 可結合該新鮮的氮氣 102。循環管路 108 的壓力一般低於反應器 101 的壓力，且循環管路 108 係通過壓縮機 110。為了保持反應器 103 恆定的壓力，壓力分析儀 111 可以測量循環管路 108 的壓力，和控制通過閥新鮮的氮氣 102 的量。壓力分析儀 111 可連續操作。一般來說，新鮮的氮氣 102 之管道的壓力足以提供反應器 101 壓力。如上所述，反應器 101 壓力可從 10 千帕至 3,000 千帕，而恆定的壓力是指壓力變化率保持低於 5%，像是低於 3%或低於 1%。舉例而言，如果反應器壓力為 100 千帕，則恆定的壓力是指在 95 千帕到 105 千帕之間。雖然在第 1 圖中顯示壓力分析儀 111 位於壓縮機 110 之前，在某些實施方式中，壓力分析儀則可在壓縮機 110 之後。

如上所述，副產物氣體，如甲烷、乙烷、一氧化碳、二氧化碳、和/或氮氣，可溶解在排出閃蒸塔 107 之液體流 109。根據副產物氣體或氣體混合物的溶解度限制，溶解的副產物氣體濃度可能會有所不同。氣體在液體中的溶解度依賴於溫度、氣體在液體中的分壓、液體的性質與氣體之性質。本文中所使用的術語“溶解的副產物氣體”或”溶解的各種副產物氣體”是指在一大氣壓力和室溫下，溶解的物料是一種氣體。

在一實施方式中，溶解的副產物氣體，如甲烷、乙烷、一氧化碳、二氧化碳和/或氮氣，其濃度為 0.00001 至 0.1 重量%，例如，0.0001 至 0.01 重量%，或 0.001 至 0.005 重量%。液體流 109 可進一步分離以回收乙醇。溶解的副產物氣體可能從液體流 109 逸出。在第 2 圖中，溶解的副產物氣體在第二閃蒸塔 113 排放。在第 3 圖中，溶解的副產物氣體從蒸餾塔 114 的塔頂排放。在一些實施方式中，如第 2 圖所示，在第二閃蒸塔 113 及蒸餾塔 114 塔頂均有可能清除副產物氣體。本文中所使用的術語“清除”可能意味著一種液體或蒸氣形式物質的清洗而清除之。

在本發明如第 2 圖所示之實施方式中，液體流 109 饋入第二閃蒸塔 113，這反過來又提供第二蒸氣流 115 和第二液體流 116。因此，輕量副產物氣體，也就是說，甲烷，一氧化碳和二氧化碳，可從系統中清除。第二閃蒸塔 113 可比第一閃蒸塔 107 較低溫度和/或的壓力下操作。在一實施方式中，第二閃蒸塔 113 的溫度較佳為的是 20°C 至 100°C，例如，從 30°C 至 85°C，或 40°C 至 70°C。在一實施方式中，第二閃蒸塔 113 的溫度較佳為低於第一閃蒸塔 107 的溫度至少 50°C，例如：低於至少 75 °C，低於至少 100°C。第二閃蒸塔 107 的壓力較佳為的是從 0.1 千帕到 1,000 千帕，例如：從 0.1 千帕到 500 千帕，或 0.1 千帕到 100 千帕。在一實施方式中，第二閃蒸塔 113 的壓力較佳為低於第一閃蒸塔 107 至少 50 千帕，例如：低至少 100 千帕，或低至少 200 千帕。

第二蒸氣流 115 可包括至少 1 摩爾%，例如：至少 5 摩爾%或至少 10 摩爾%的副產物氣體。較佳者為這些副產物氣體由系統排放。第二液體流 116 可進一步分離以回收乙醇。較佳者為，第二液體流 116 比液體流 109 含有較少的溶解副產物氣體。

在本發明如第 3 圖所示的另一實施方式中，液體流 109 饋入蒸餾塔 114。在蒸餾塔 114 中，分離液體流以回收乙醇。根據醋酸轉化率和蒸餾塔 114 之操作，未反應的醋酸，水和其他重成分，如果存在，則較佳為的不斷地經由管路 117 自組成物移出作為殘留物。在一些實施方式中，特別是具有較高醋酸轉化率-至少有 80%，或至少有 90%之場合，可能有利於去除管路 117 中大部分的水和殘留物流 117 中幾乎所有醋酸。殘留物流 117 可回收到反應區 100。此外，在殘留物流 117 中部分

的水可分離，和利用富含酸部分清除後送回反應區 100。在其它實施方式中，殘留物流 117 可能是稀酸流，其可在弱酸處理回收系統處理，或發送到反應性蒸餾塔將酸轉換成酯。

蒸餾塔 114 也會形成塔頂餾出物，其經由管路 118 移出，可冷凝並收集在塔頂餾出物接收器 119 中。排洩流 120 可從接收器 119 取出，以移除副產物氣體，如甲烷、乙烷、一氧化碳、二氧化碳、氮氣和其混合物。排洩流 120 可包括至少有 1 摩爾%，例如：至少有 5 摩爾%或至少有 10 摩爾%的副產物氣體。來自接收器 119 的液體流 121 可回流，例如：在回流比從 10:1 到 1:10，例如：從 3:1 到 1:3，或從 1:2 到 2:1。較佳為乙醇可從液體流 121 回收。

在第 1-3 圖中，蒸氣流 108 較佳為未經清洗就回收到 101 反應器。較佳為，副產物氣體由溶解在液體流 109 中的氣體清除。在一些實施方式中，有可能是從蒸氣流 108 做較小的清除，如：低於 5%，例如：低於 1%或低於 0.5%的蒸氣流 108 會被清除。一般而言，當採取較小的清除時，它仍然是較佳為清除大部分的第 2 圖中通過第二閃蒸塔副產物，或第 3 圖中的塔頂餾出物。然而，在一些實施方式中可採取，低於 15%，例如低於 10%，或低於 8%的蒸氣流來做更大的清除。因此，至少有 85%，較佳為至少有 90%，例如，至少有 92%或至少有 99%從粗乙醇產物分離的氣體通過蒸氣流 108 返回到反應器。

在第 4 圖中，提供具有分析儀 150 和/或 151 的反應區 100，可測量排出閃蒸塔 109 之蒸氣流 108 的組成。分析儀 150 直接測量蒸氣流 108 的組成。分析儀 151 測量蒸氣流 108 之滑流 152 的內容。在一些實施方式中，反應區可包括分析儀 150 或分析儀 151。當任何副產物氣體超過臨界點，分析儀 150 或 151 傳達訊號到控制系統，操作閥 153 釋放清除流 154。壓力分析儀 155 可監視清除流 154，以控制通過閥 112 新鮮氮氣 102 之量，從而反應區 100 的壓力可保持恆定。

廣泛用於線上監測蒸氣流之分析儀有氣相層析儀、氣相層析 / 質譜儀 (GC/MS)、線上紅外管路光譜儀、近紅外管路光譜儀，傅里葉變換近紅外管路光譜儀 (FTNIR)、紫外管路光譜儀、可見光光譜儀、發光二極體光譜儀、雷射儀或質譜儀。線上氣相層析法或紅外光譜法可用於分析

蒸氣流 108 中之副產物氣體，如甲烷、乙烷、一氧化碳或二氧化碳。線上技術(on-line techniques)可以通過日常備份樣品來交叉查核線上即時分析。質譜分析儀可能需要從蒸氣流 108 的樣本，和可用於滑流 152 以檢測副產物氣體的濃度。在一實施方式中，分析儀 150 可為線上分析儀，而分析儀 151 可為線上分析儀或質譜分析儀。在優選的實施方式中，線上技術用於監測副產物氣體的濃度。

一旦有一種或更多種的副產物氣體濃度超過界限值時，分析儀會傳輸信號給控制器，以便打開閥 153 釋放清除流 154。如第 4 圖所示，清除流 154 是從滑流 152 取出。在其它實施方式中，清除流可能直接從蒸氣流 108 取出。界限值係一種預設值或可控值，其可監測從蒸氣流 108 釋放副產物。每個的副產物氣體界限值可能不同。此外，所有副產物氣體可能會有一個總界限值。例如，所有副產物氣體的界限值可能至少有 5 摩爾%，例如，至少有 8 摩爾%，或至少有 10 摩爾%。此外，任何副產物氣體界限值可能至少有 5 摩爾%，例如：至少有 8 摩爾%，或至少有 10 摩爾%。在一些實施方式中，個別氣體量可能會較低。當分析儀 150 或 151 檢測副產物氣體的濃度高於至少 1 摩爾%時，就得打開閥釋放清除流 154。被清除之蒸氣流 106 的量可能取決於副產物氣體在蒸氣流中的濃度。因此，在某些實施方式中，高於 1%，例如，高於 3%或高於 5%的蒸氣流會被清除。較佳者為，當副產物氣體高過界限值時，只有低於 15%，例如低於 10%，或低於 8%的蒸氣流被清除。每種副產物氣體之合適界限值的如下。據了解，這取決於反應系統 100 操作，也可選用其他界限值。就甲烷而言，合適的界限值包括大於 1.2 摩爾%，例如，大於 1.5 摩爾%或大於 3 摩爾%。就乙烷而言，合適的界限值包括大於 0.8 摩爾%，例如，大於 1 摩爾%或大於 3 摩爾%。就一氧化碳而言，合適的界限值包括大於 0.5 摩爾%，例如，大於 0.8 摩爾%或大於 3 摩爾%。就二氧化碳而言，合適的界限值包括大於 0.2 摩爾%，例如，大於 0.3 摩爾%或大於 2 摩爾%。一氧化碳是一種已知的觸媒毒(catalyst poison)，而監測一氧化碳濃度有利於防止循環使用大量且會造成反應器低效率之一氧化碳。

使用分析儀 150 或 151 的優點是當副產物氣體的濃度較大時蒸氣流會

被清除。這使得在沒大幅損失反應物的情況下可回收大部分的氫氣。在本發明的一實施方式中，較佳者為低於 15 摩爾%的副產物氣體是從系統中清除。更優選地是，在系統中幾乎沒有清除。

根據本發明一實施方式適合氫化醋酸和自粗反應混合物中分離乙醇的氫化系統 200，如第 5 圖所示。系統 200 包括反應區 201 和蒸餾區 202。在第 5 圖的典型系統具第 4 圖之反應區，但應該明白任何第 1~3 圖之反應器區均可使用於氫化系統。

經由管路 204 和 205 分別將氫氣和醋酸供給到蒸發器 210，而在管路 211 建立氣體進料流導向反應器 203。在一實施方式中，管路 204 和 205 可以結合，例如：在同時含有氫氣和醋酸一物流中，再共同饋入蒸發器 210。在管路 211 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。任何未蒸發的進料將從蒸發器 210 移出，如第 2 圖所示，其並可以回收。此外，雖然第 2 圖顯示管路 211 導向至反應器 203 的頂部，管路 211 也可導向至反應器 203 的側邊、上部或底部。反應區 201 進一步之修改和附加元件則介紹如下。

反應器 203 包含用於氫化羧酸，羧酸其較佳者為醋酸，之觸媒。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。合適的保護床材料為文獻上已知，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，保護床介質用來捕獲特定的物種，如硫或鹵素。在氫化製程中，較佳者為不斷地從反應器 203 經由管路 212 來取出乙醇粗產物。

粗產物流可冷凝並送到閃蒸塔 206，於是又提供蒸氣流和液體流。閃蒸塔 206 的操作溫度較佳為從 30°C 至 500°C，例如，從 70°C 至 400°C 或 100°C 至 350°C。閃蒸塔 206 的壓力較佳為從 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 213 可包括氫氣及副產物氣體。反應區 200 具有可測量排出閃蒸塔 206 的蒸氣流 213 組成之分析儀 250 和/或 251。分析儀 250 直接測量蒸氣流 213 之組成。分析儀 251 測量蒸氣流 209

的滑流 252 之內容。在一些實施方式中，反應區可包括分析儀 250 或分析儀 251。當任何副產物氣體超過一個界限值，分析儀 250 或 251 會提供訊號給控制系統，而操作閥 253 會釋放清除流 254。壓力分析儀 255 可監視清除流 254 以控制通過閥 256 的新鮮氫氣量，從而保持反應區 200 的壓力恆定。在一實施方式中，蒸氣流 213 較佳為包括濃度低於界限值的副產物，故沒有必要清除蒸氣流 213。不經過壓縮機 214 清除的其餘蒸氣流 213 會返回到反應器 203。

液體由閃蒸塔 206 取出和經由管路 215 作為進料組成物泵送到第一蒸餾塔 207 的側邊，該蒸餾塔也被稱為酸分離蒸餾塔。在一實施方式中，液體流 215 可含有溶解的副產物氣體和氫氣。在一實施方式中，溶解的副產物氣體，如甲烷、乙烷、一氧化碳、二氧化碳和/或氮氣，其濃度為 0.00001 至 0.1 重量%，例如，0.0001 至 0.01 重量%，或 0.001 至 0.005 重量%。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，並可以在實際上也定性為一種粗乙醇產物。一般來說，大量的氫氣可被閃蒸塔 206 來移除。管路 215 的液體之典型成分列於表 2。在此應該了解到，液體管路 215 可能包含其他未列出之成分，像是那些在進料中的成分。

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(<)顯示的量較佳者為不存在，如果存在的話，可能存在微量，或者大於 0.0001 重量%而已。

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 到 0.1 重量%，從 0.001 到 0.05 重量%或 0.001 到 0.03 重量%。在此應該了解到，這些其他成分可以藉由這裡所述任何餾出物或殘留物流來攜帶流動之，除非在其它地方有特別註明，否則這些其他成分不會再被進一步描述之。

可選擇性地，粗乙醇產物可作為蒸氣進料直接饋入酸分離蒸餾塔，而副產物氣體可用蒸餾塔 207 塔排出的頂餾出物來清除之。

當管路 215 中醋酸含量低於 5 重量%，酸分離蒸餾塔 207 可以被跳過，而管路 215 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，將於管路 215 自組成物中移除，較佳為不斷取出當作殘留物。在一些實施方式中，特別是具有較高醋酸轉化率-至少有 80%，或至少有 90% 之場合，可能有利於去除管路 215 中大部分的水和殘留物流 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 中部分的水可分離，和用富含酸部分清除後送回反應區 201。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，或發送到反應性蒸餾塔將酸轉換成酯。

第一蒸餾塔 207 也形成塔頂餾出物，其由管路 217 移出，並可能冷凝及收集在塔頂餾出物接收器（未顯示）。排洩流 260 可自接收器排出，以消除副產物氣體，如甲烷、乙烷、一氧化碳、二氧化碳、氮氣和其混合物。排洩流 120 可包括至少有 1 摩爾%例如：至少有 5 摩爾%或至少有 10 摩爾%的副產物氣體。較佳為在第一蒸餾塔 207 後必須移除溶解於液體流 215 的副產物氣體。收到的液體流可回流，例如：回流比從 10:1 到 1:10，如，從 3:1 到 1:3 或從 1:2 到 2:1。

第 1~5 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，則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，也可安排在兩座或更多座的蒸餾塔，使得蒸氣是從第一座進入第二座，而液體是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上的設計，並簡化於第 5 圖。如第 5 圖所示，熱量可以提供給每個蒸餾塔底部或使底部流循環通過熱交換器或再沸器。也可用其他類型的再沸器 (reboiler)，如內部再沸器。提供再沸器的熱量可來自任何製程中生成的熱量，該製程可和再沸器整合或配用外部熱源，如其他發熱化學製程或鍋爐。雖然如第 5 圖所示只有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從 10 千帕至 3,000 千帕。不同區域內的溫度一般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來表示。

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 排出管路 217 中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。第一蒸餾塔 207 餾出物和殘留物組成物之典型成分列於下面表 3，但不包括副產物氣體。必須注意的是，這些組成之改變是取決於醋酸轉化率、蒸餾塔之操作以及在殘留物中是否除去大部分的水。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，如在進料中的成分。此外，為方便起見，第一蒸餾塔的餾出物和殘留物也可被稱為“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 0 75	30 至 0 70	40 至 0 65
水	10 至 0 40	15 至 0 35	20 至 0 35
醋酸	< 2	0.001 至 0 0.5	0.01 至 0 0.2
醋酸乙酯	< 60	5.0 至 0 40	10 至 0 30
乙醛	< 10	0.001 至 0 5	0.01 至 0 4
縮醛	< 0.1	< 0.1	< 0.05
丙酮	< 0.05	0.001 至 0 0.03	0.01 至 0 0.025
<u>殘留物</u>			
醋酸	60 至 0 100	70 至 0 95	85 至 0 92
水	< 30	1 至 0 20	1 至 0 15
乙醇	< 1	< 0.9	< 0.07

蒸餾塔 207 中一些物種，例如：縮醛，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 還有可能有非催化平衡反應。根據醋酸濃度，平衡可趨向形成醋酸乙酯。可藉由液體進料 215 的停留時間和/或溫度，以調節平衡趨勢。管路 217 餾出物較佳為包括在乙醇、醋酸乙酯和水，以及其他雜質，其係由於形成二元共沸物和三元共沸物而可能難以加以分離。管路 217 中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”，較佳者為引到第二蒸餾塔 208 的中間 1/2 部分，或中間 1/3 部分。第二蒸餾塔 208 可為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 是一塔盤式蒸餾塔，具有 5 至 70 塔盤，例如：從 15 至 50 塔盤或從 20 至 45 塔盤。舉例言之，若採用一未利用水萃取之 25 塔盤的塔盤式蒸餾塔，則管路 217 可引入塔盤 17。此外，若採用一未利用水萃取之 30 塔盤的塔盤式蒸餾塔，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。在這些實施方式中，萃取劑，像是水，可以添加到第二蒸餾塔 208。如果萃取劑包括水的話，那它可來自外部來源或來自從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/或吸附單元先移除之。

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 排出的第二殘留物其溫度較佳者為從 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 可在接近或在真空條件的降低壓下操作，以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如下表 4。在此應該理解的是，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為低

於 0.4 : 1，如：低於 0.2 : 1 或低於 0.1 : 1。在如同第二蒸餾塔 208 中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會趨近於零。

返回到第二餾出物 220，其包括醋酸乙酯和/或乙醛，較佳為如第 2 圖所示加以回流，其回流比為 1 : 30 到 30 : 1，例如：從 1 : 5 到 5 : 1，或從 1 : 3 至 3 : 1。在管路 220 的第二餾出物或其中的一部分可返回反應器 203。在某些實施方式中，例如：一部分第二餾出物 220 返回反應器 203 則是有利的。在一實施方式中，第二餾出物可饋入乙醛去除蒸餾塔（未顯示），以回收乙醛到反應器 203。第二餾出物 220 可水解或饋入到氫解反應器，藉由醋酸乙酯來生產乙醇。除此之外，第二餾出物 220 也可從系統中清除。

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，係經由管路 218 饋入第三蒸餾塔 209，其也可被稱為“產物蒸餾塔”。較佳者為在管路 218 中第二殘留物引入第三蒸餾塔 209 之下方，例如：下半部或較低之三分之一處。由第三蒸餾塔 209 回收乙醇，作為管路 219 餾出物，其較佳者為實質純粹的而非含有共沸水者。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至系統 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，並且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。在此應該理解的是，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 to 96	80 to 96	85 to 96
水	< 12	1 to 9	3 to 8
醋酸	< 1	0.001 to 0.1	0.005 to 0.01
醋酸乙酯	< 5	0.001 to 4	0.01 to 3
<u>殘留物</u>			
水	75 to 100	80 to 100	90 to 100
乙醇	< 0.8	0.001 to 0.5	0.005 to 0.05
醋酸乙酯	< 1	0.001 to 0.5	0.005 to 0.2
醋酸	< 2	0.001 to 0.5	0.005 to 0.2

任何從進料或粗反應產物通過蒸餾製程的化合物一般保持在第三餾出物中，其含量低於 0.1 重量%，例如：低於 0.05 重量%或低於 0.02 重量%，該百分率係對第三餾出物總重量而言。在一實施方式中，一支或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。這些雜質可清除和/或保留在系統 200 內。

從第三餾出物 219 取出乙醇產物。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（像是，精餾塔）、隔離膜、吸附單位或分子篩，進一步純化，以形成無水乙醇產物流，即“無水乙醇成品”。無水乙醇可適合作為燃料之應用。

本發明最後乙醇產物可從第三餾出物 219 取出。乙醇產物可能是工業級乙醇，含 75 到重量 96%乙醇，例如，80 至 96 重量%，或 85 至 96 重量%之乙醇，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列於下表 6。

表 6：乙醇成品組成			
成分	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)	濃度 (重量%)
乙醇	75 至 96	80 至 96	85 至 96
水	< 12	1 至 9	3 至 8
醋酸	< 1	< 0.1	< 0.01
醋酸乙酯	< 2	< 0.5	< 0.05
縮醛	< 0.05	< 0.01	< 0.005
丙酮	< 0.05	< 0.01	< 0.005
異丙醇	< 0.5	< 0.1	< 0.05
正丙醇	< 0.5	< 0.1	< 0.05

本發明完成的乙醇組成物較佳為含有非常低量，例如：低於 0.5 重量%，的其他醇類，如甲醇、丁醇、異丁醇、異戊醇等的 C₄-C₂₀ 醇類。在一實施方式中，於完成的乙醇組成物中異丙醇含量從 80 到 1,000 重量 ppm，例如：從 95 至 1,000 重量 ppm，從 100 到 700 重量 ppm，或從 150 到 500 重量 ppm。在一實施方式中，完成的乙醇組成物係實質上不含乙醛，其可選擇性地包括低於 8 重量 ppm，如低於 5 重量 ppm，或低於 1 重量 ppm 之乙醛。

在某些實施方式中，當使用進一步水分離，可取出乙醇產物以作為如上所述來自水分離單元之物流。在這些實施方式中，乙醇產物中乙醇濃度可能會高於表 7 所列，較佳者為的大於 97 重量%，如大於 98 重量%或大於 99.5 重量%的乙醇。在這對應方面，乙醇產物較佳者為包括低於 3 重量%，如低於 2 重量%或低於 0.5 重量%的水。

本發明實施方式的完成的乙醇組成物適合使用在多種應用，包括燃料、溶劑、化工原料、藥品、清潔劑、消毒劑、氫化傳送或消費品。在燃料應用方面，變性乙醇組成物可與汽油混合用於機動運載工具，如汽車、船隻和小型活塞式發動機飛機。在非燃料應用方面上，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、供醫藥產品、食品製劑、染料、光化學和乳膠加工之用。

完成的乙醇組成物還可以用作化學原料，製造其他化學材料，如醋、

丙烯酸乙酯、醋酸乙酯、乙烯、乙二醇醚、乙胺、醛、高級醇，尤其是丁醇。在生產醋酸乙酯中，完成的乙醇組成物可藉由醋酸進行酯化。在另一個應用中，乙醇完成品組成物可脫水生產乙烯。任何已知的脫水觸媒可以用來使乙醇脫水，如描述於美國專利申請公開案號 2010/0030002 和 2010/0030001，其全部內容及揭露在此納入參考。例如，沸石觸媒可用為脫水觸媒。較佳者為，沸石具有孔隙直徑至少有 0.6 奈米，且較佳的沸石包括脫水觸媒，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】

為了使本發明的揭露更有效地被理解，下面提供一實施例。以下的實施例描述本發明之各種蒸餾製程。

實例

設立系統以量測在循環氣中氣體副產物的積累速率。最初反應的壓力是設定於約 2,170 千帕。該系統的溫度設定在 300°C。醋酸流速設定為 3.56 毫升/分鐘，而回收流速設定為 10 升/分鐘。起初，酸流速設定為零，排洩管路開至 100% 以便從循環管路清除氫氣以外的所有氣體。藉由線上氣相層析 (GC) 監測氫氣的存在下。一旦確定只有氫氣存在於該系統，就關閉排洩閥，開通醋酸流管路。測量在循環管路累積的氣體副產物 24 小時，並顯示在第 6 圖。

如第 6 圖所示，在循環管路中主要產物是甲烷、乙烷、一氧化碳和二氧化碳。關閉閥之後，則副產物成分會迅速累積，但後來會達到穩定狀態之組成。例如：約五個小時後一氧化碳似乎已達到穩定狀態，並在未來 19 小時的實驗中維持在 0.20 摩爾% 的濃度。同樣地，約 5-11 個小時後氮氣、二氧化碳、乙烷和甲烷全部達到穩定之高水平。

重複上述實驗，並監測反應 3 天，如第 7 圖所示。在三個不同的時間間隔（如垂直線所顯示）測量循環管路中累積的氣體副產物，以確定隨著時間的推移循環管路中氣體副產物的影響。轉化率和選擇率見表 7。

表 7					
	轉化率 (%)	選擇率 (%)			
		乙醇	醋酸乙酯	醋酸	二乙縮醛
樣品 1	38.19	88.88	8.95	1.74	0.43
樣品 2	36.60	88.92	8.88	1.67	0.52
樣品 3	36.44	89.33	8.49	1.74	0.44

如表 7 所示，反應器產物選擇率似乎並未受到氣體副產物累積的影響。當回收氣體循環成分含量低時，轉化率似乎略高於實驗開始的水平。在實驗中溫度分佈是穩定的，因此在反應器產物的選擇率上溫度沒有發揮作用。

在 250°C 和 275°C 下將實驗重複。這些實驗的結果分別顯示在第 8 圖和第 9 圖。如這兩個圖所示，大約 12 小時後所有成分預期氮氣達到穩定狀態。一般認為氮氣係通過液體進料管路進入系統。

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

【圖式簡單說明】

以下參考各種圖式詳細解說本發明，其中相同之數字係指相同的元件。

第 1 圖顯示一種按照本發明一實施方式的反應區之流程圖。

第 2 圖顯示一種按照本發明一實施方式的反應區之流程圖。

第 3 圖顯示一種按照本發明一實施方式的反應區之流程圖。

第 4 圖顯示一種按照本發明一實施方式的反應區和氣體回收之流程圖。

第 5 圖顯示一種按照本發明一實施方式的氫化系統之流程圖。

第 6 圖顯示在氫化製程中回收循環 24 小時的氣體副產物累積之示意圖。

第 7 圖顯示在氫化製程中於 300°C 回收循環 3 天時間的氣體副產物累積之示意圖。。

第 8 圖顯示在氫化製程中於 250°C 回收循環 3 天時間的氣體副產物累積之示意圖。

第 9 圖顯示在氫化製程中於 275°C 回收循環 3 天時間的氣體副產物累積之示意圖。

【主要元件符號說明】

代號	說明
100	反應區
101	反應器
102	氫氣饋入管路/新鮮的氫氣
103	醋酸饋入管路
104	蒸發器
105	管路
106	管路
107	第一閃蒸塔
108	蒸氣流/管路
109	液體流
110	壓縮機
111	壓力分析儀
112	閥
113	第二閃蒸塔
114	蒸餾塔
115	第二蒸氣流
116	第二液體流

代號	說明
117	管路/殘留物流
118	管路
119	接收器
120	排洩流
121	液體流
150	分析儀
151	分析儀
152	滑流
153	閥
154	清除流
155	壓力分析儀
200	氫化系統
201	反應區
202	蒸餾區
203	反應器
204	管路
205	管路
206	閃蒸塔
207	蒸餾塔
208	第二蒸餾塔
209	第三蒸餾塔/蒸氣流
210	蒸發器
211	管路
212	乙醇粗產物
213	蒸氣流
214	壓縮機
215	管路/液體流

代號	說明
216	殘留物流
217	管路
218	管路
219	管路/第三餾出物
220	管路/第二餾出物
221	管路
250	分析儀
251	分析儀
252	滑流
253	閥
254	清除流
255	壓力分析儀
256	閥
260	排洩流

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：100115932

C07C29/80 (2006.01)

※申請日：100.5.6

※IPC 分類：C07C29/49 (2006.01)

C07C31/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

自氫化醋酸製程中回收氣體之方法

PROCESS FOR RECYCLING GAS FROM ACETIC ACID

HYDROGENATION

二、中文發明摘要：

從醋酸氫化反應監測和回收氣體，以維持氫化反應系統的壓力恆定。

包括氫氣的蒸氣流之清除可能有所限制或減少。從溶解的副產物氣體進一步清除副產物。

三、英文發明摘要：

Monitoring and recycling gases from acetic acid hydrogenation reaction to maintain a constant pressure in the hydrogenation reaction system. Purging of the vapor stream comprising hydrogen may be limited or reduced. Further purging of the by-product may be from the dissolved by-product gases.

七、申請專利範圍：

1. 一種生產乙醇的製程，其步驟包括：
在反應器中觸媒的存在下，使來自醋酸進料流之醋酸氫化，形成包括乙醇之乙醇粗產物；
分離至少一部分粗乙醇產物，以產生蒸氣流和液體流，其中蒸氣流包括未反應的氫氣和至少一種副產物氣體，而其中液體流包括乙醇；
在第一清除流清除低於 15% 的蒸氣流；和
直接或間接返回至少一部分的蒸氣流到反應器；及
由液體流回收乙醇。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，還包括在第一清除流清除低於 1 % 的蒸氣流。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，還包括在第一清除流清除低於 0.01% 的蒸氣流。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中至少有一種副產物氣體選自包含甲烷，乙烷，一氧化碳，二氧化碳，氮氣和其混合物之群組。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中至少有一種副產物氣體包括甲烷，且其中蒸氣包括 0.01 至 3 摩爾% 的甲烷。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中至少一種副產物氣體包括一氧化碳，且其中蒸氣流包括 0.01 至 2 摩爾% 的一氧化碳。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中液體流還包括至少一種溶解的副產物氣體。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之製程，其中液體流包括至少一種溶解的副產物氣體，其含量從 0.001 到 0.1 重量%。
9. 如申請專利範圍第 7 項所述之製程，還包括清除至少一部分來自液體流之溶解的副產物氣體，而形成第二清除流。
10. 如申請專利範圍第 9 項所述之製程，其中第二清除流包括大於 60 摩爾% 之該至少一種副產物氣體。
11. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中蒸氣流包括該未反應的氫氣，其含量為 90 至 100 摩爾%。

12. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中至少一種副產物氣體的濃度呈實質地恆定。
13. 一種生產乙醇的製程，步驟包括：

在反應器中觸媒的存在下，使來自醋酸進料流之醋酸氫化，形成包括乙醇之乙醇粗產物；

分離至少一部分粗乙醇產物，以產生蒸氣流和液體流，其中蒸氣流包括未反應的氫氣和一氧化碳，其含量從 0.01 至 2 摩爾%，而其中液體流包括乙醇；

直接或間接返回至少一部分的蒸氣流到反應器；及

由液體流回收乙醇。
14. 如申請專利範圍第 13 項所述之製程，其中蒸氣流還包括甲烷，其含量從 0.01 至 3 摩爾%。
15. 如申請專利範圍第 13 項所述之製程，其中蒸氣流還包括乙烷，其含量從 0.01 至 3 摩爾%。
16. 如申請專利範圍第 13 項所述之製程，其中蒸氣流還包括二氧化碳量，其含量從 0.01 至 3 摩爾%。
17. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中醋酸是從甲醇和一氧化碳形成，其中氫化步驟所用之甲醇，一氧化碳和氫氣是來自合成氣，而合成氣衍生自碳源，該碳源選自包含天然氣，石油，石油，煤炭，生物料，及其組合之群組。
18. 一種生產乙醇的製程，步驟包括：

在反應器中觸媒的存在下，使來自醋酸進料流之醋酸氫化，形成包括乙醇之乙醇粗產物；

分離至少一部分粗乙醇產物，以產生蒸氣流和液體流，其中蒸氣流包括未反應的氫氣，而其中液體流包括乙醇；

直接或間接返回至少一部分的蒸氣流到反應器；

測量蒸氣流的壓力或至少一部分的蒸氣流的壓力；

對應所測量之壓力而調節新鮮氫氣進料，以控制反應器系統中的壓力；及

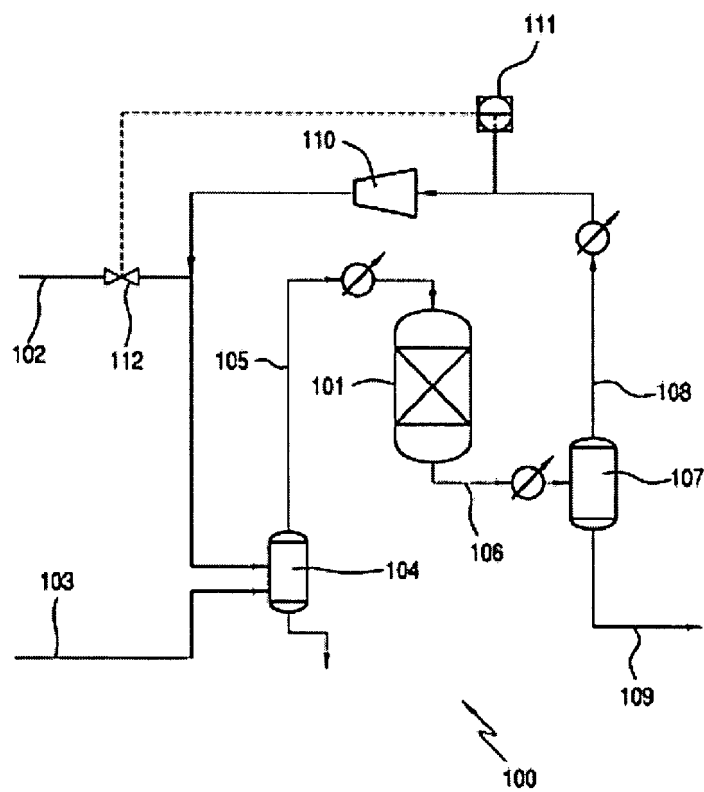
由液體流回收乙醇。

19. 如申請專利範圍第 18 項所述之製程，反應器系統內保持壓力實質地恆定。
20. 如申請專利範圍第 18 項所述之製程，其中從粗乙醇產物分離的至少 85% 氣體藉由蒸氣流返回反應器。
21. 如申請專利範圍第 18 項所述之製程，其中控制新鮮氫氣饋入，以維持在反應器中總氫氣比對醋酸的摩爾至少是 2:1。
22. 一種生產乙醇的製程，步驟包括：
在反應器中觸媒的存在下，使來自醋酸進料流之醋酸氫化，形成包括乙醇之乙醇粗產物；
分離至少一部分粗乙醇產物，以產生蒸氣流和液體流，其中蒸氣流包括未反應的氫氣和至少一種副產物氣體，而其中液體流包括乙醇；
從蒸氣流移出滑流；
當至少有一副產物氣體的濃度大於 5 摩爾%時，清除一部分滑流；及
由液體流回收乙醇。
23. 如申請專利範圍第 22 項所述之製程，還包括監測至少一種副產物氣體的濃度。
24. 如申請專利範圍第 22 項所述之製程，還包括藉由對應清除流而調節新鮮氫氣進入反應器之量，以維持反應器中恆定的壓力。
25. 如申請專利範圍第 22 項所述之製程，其中至少有一種副產物氣體是選自包含甲烷、乙烷、一氧化碳、二氧化碳、氮氣和其混合物之群組。
26. 如申請專利範圍第 22 項所述之製程，其中至少有一種副產物氣體是一氧化碳，和其中當一氧化碳濃度大於 0.5 摩爾%時，就清除滑流。
27. 一種生產乙醇的製程，步驟包括：
在反應器中觸媒的存在下，使來自醋酸進料流之醋酸氫化，形成包括乙醇之乙醇粗產物；
分離至少一部分粗乙醇產物，以產生蒸氣流和液體流，其中蒸氣流包括未反應的氫氣和至少一種副產物氣體，而其中液體流包括乙醇；
從液體流清除至少一種溶解的副產物氣體；及
由液體流回收乙醇。

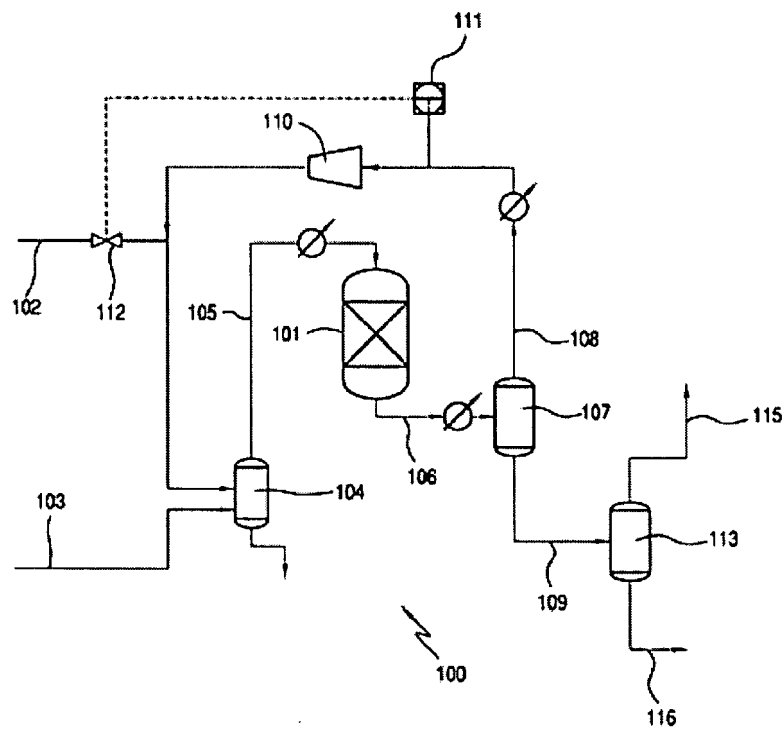
28. 如申請專利範圍第 27 項所述之製程，還包括直接或間接返回蒸氣流到反應器。
29. 如申請專利範圍第 27 項所述之製程，其中蒸氣流不予清除。

八、圖式：

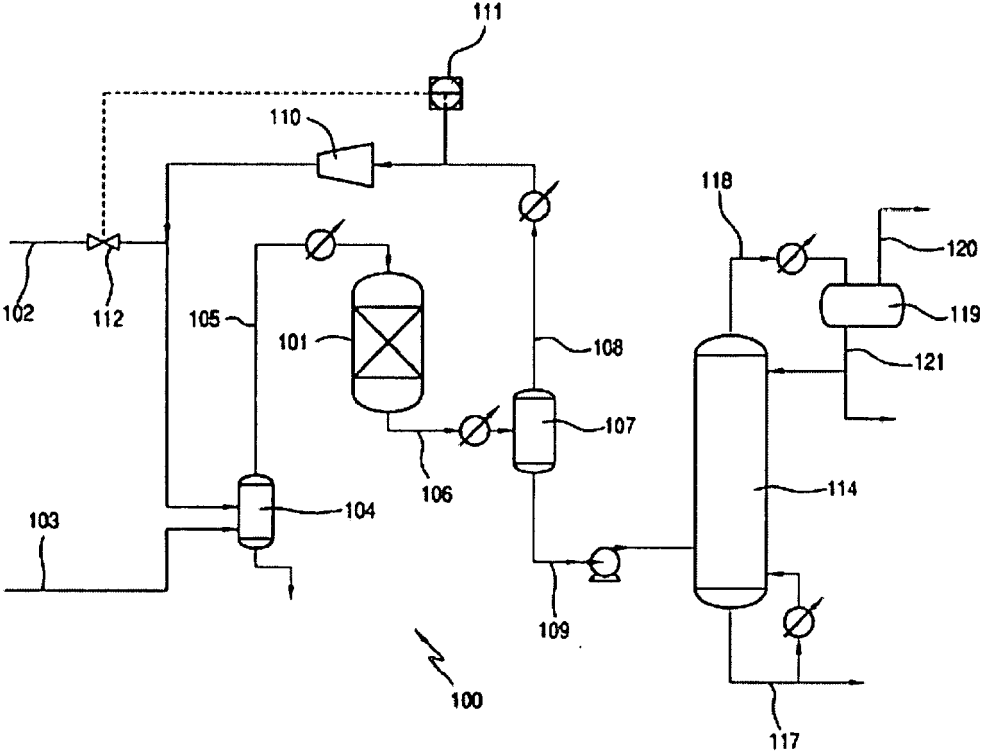
第 1 圖



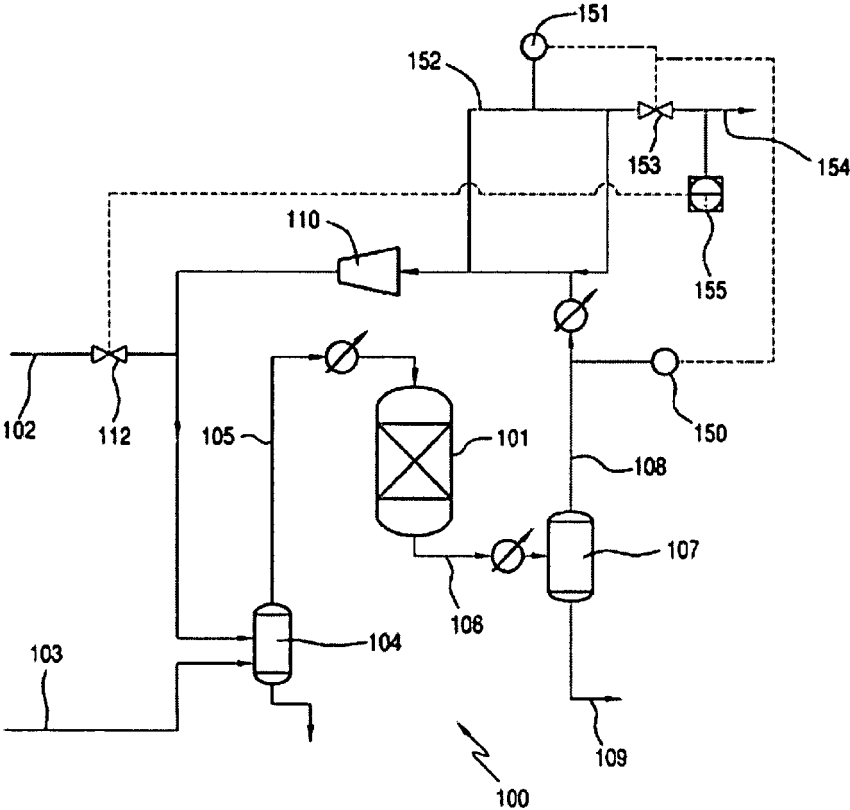
第 2 圖



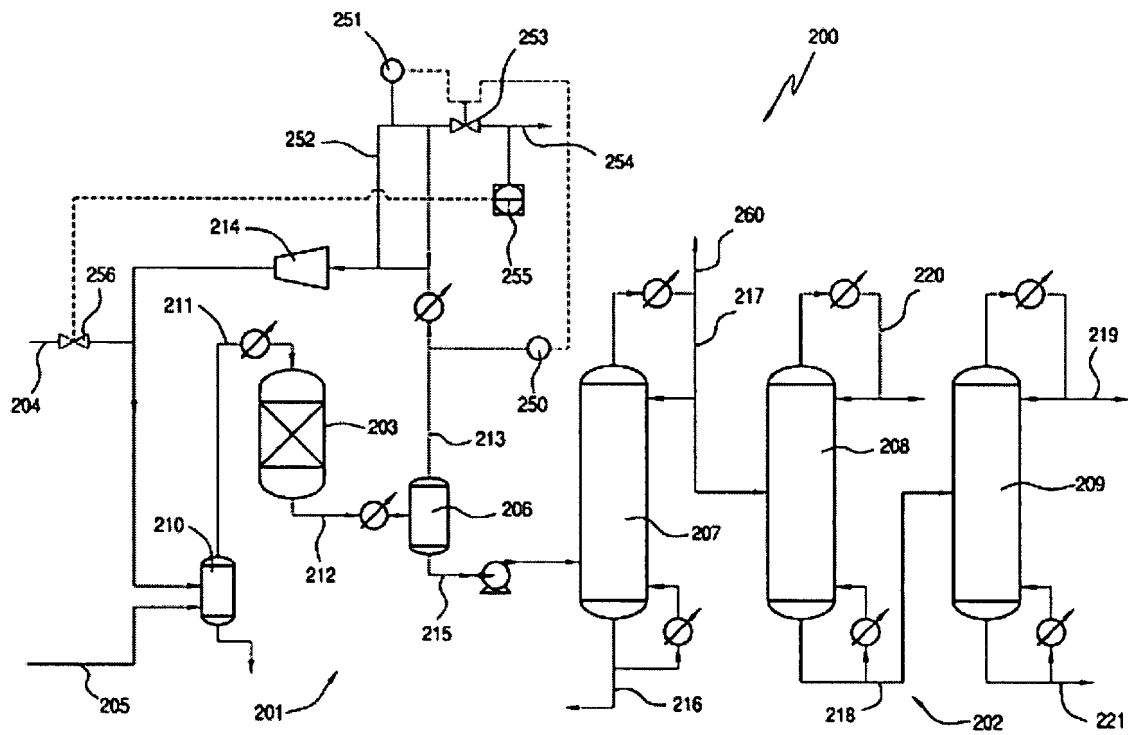
第 3 圖



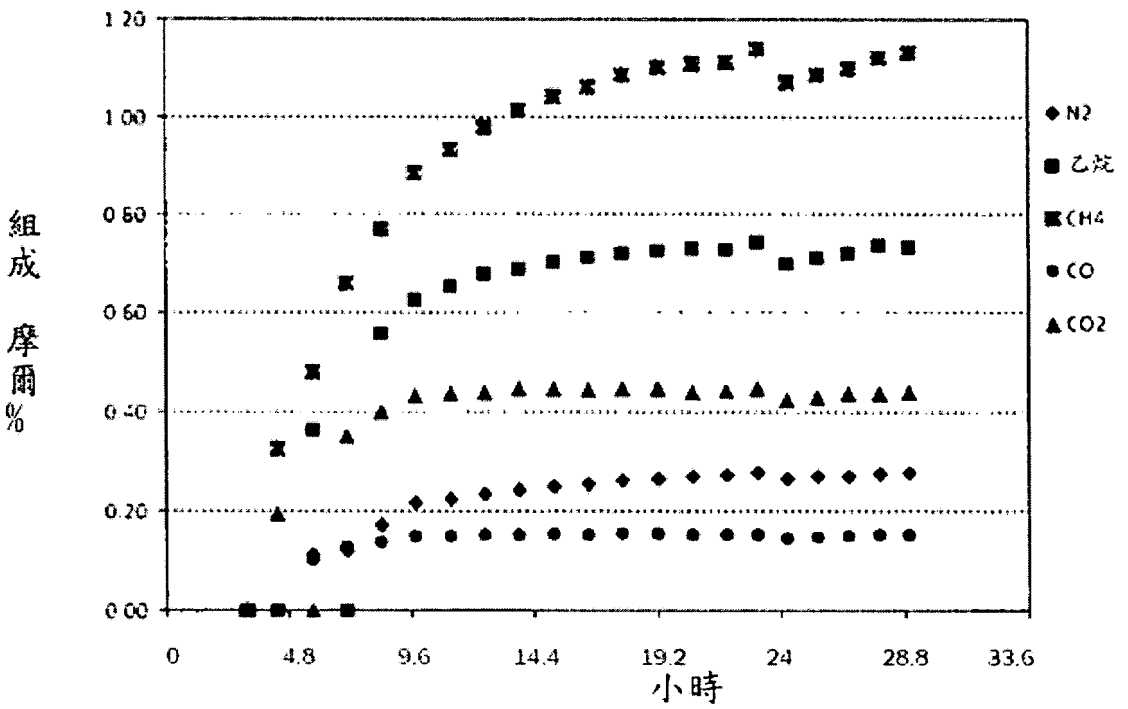
第 4 圖



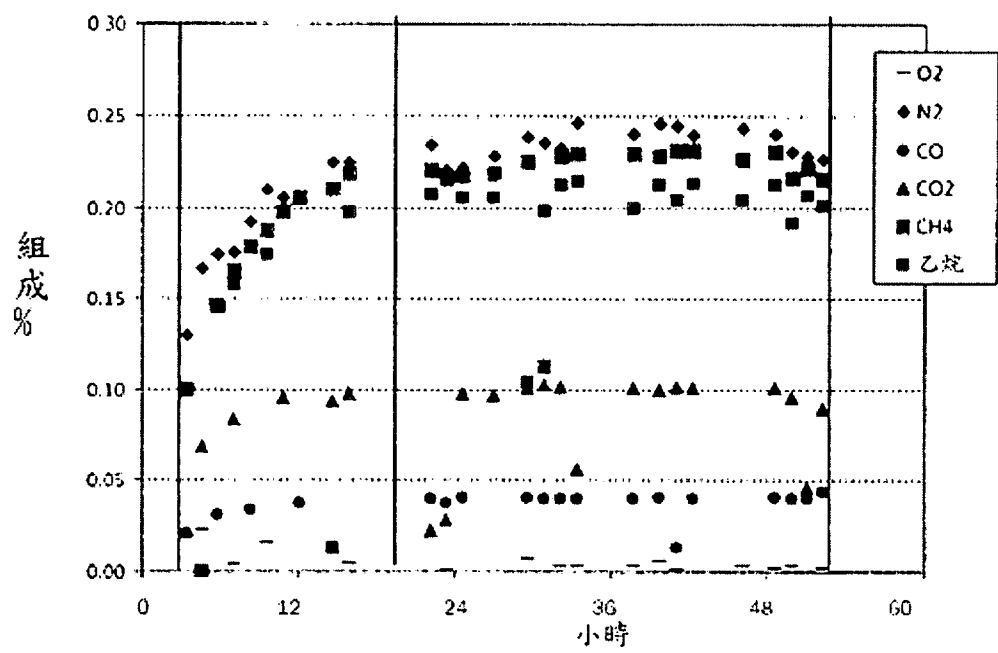
第 5 圖



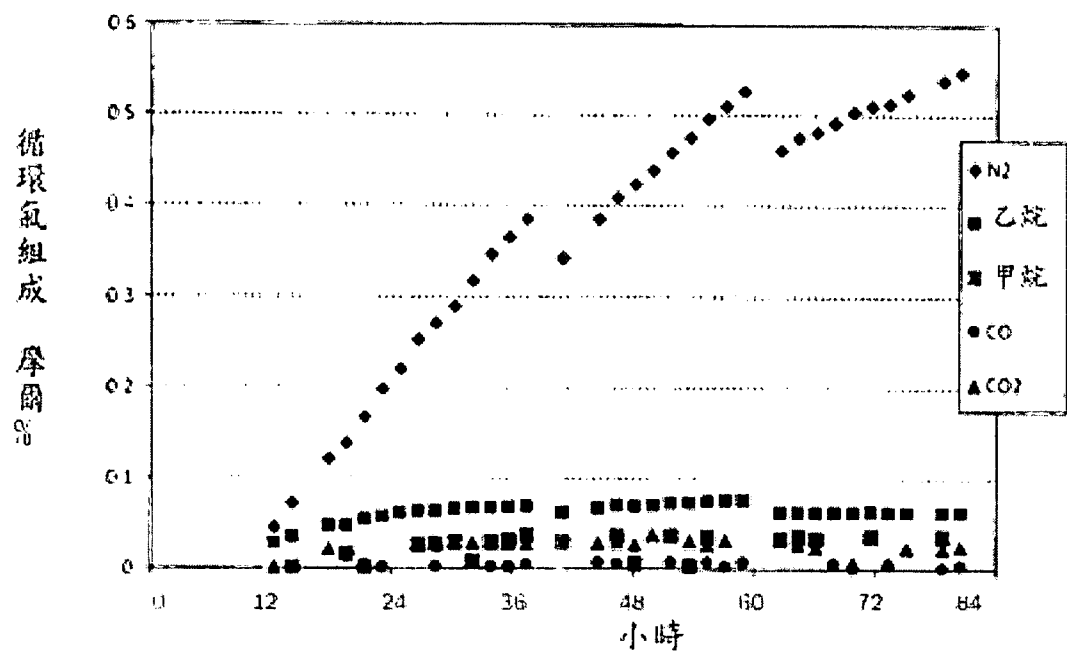
第 6 圖



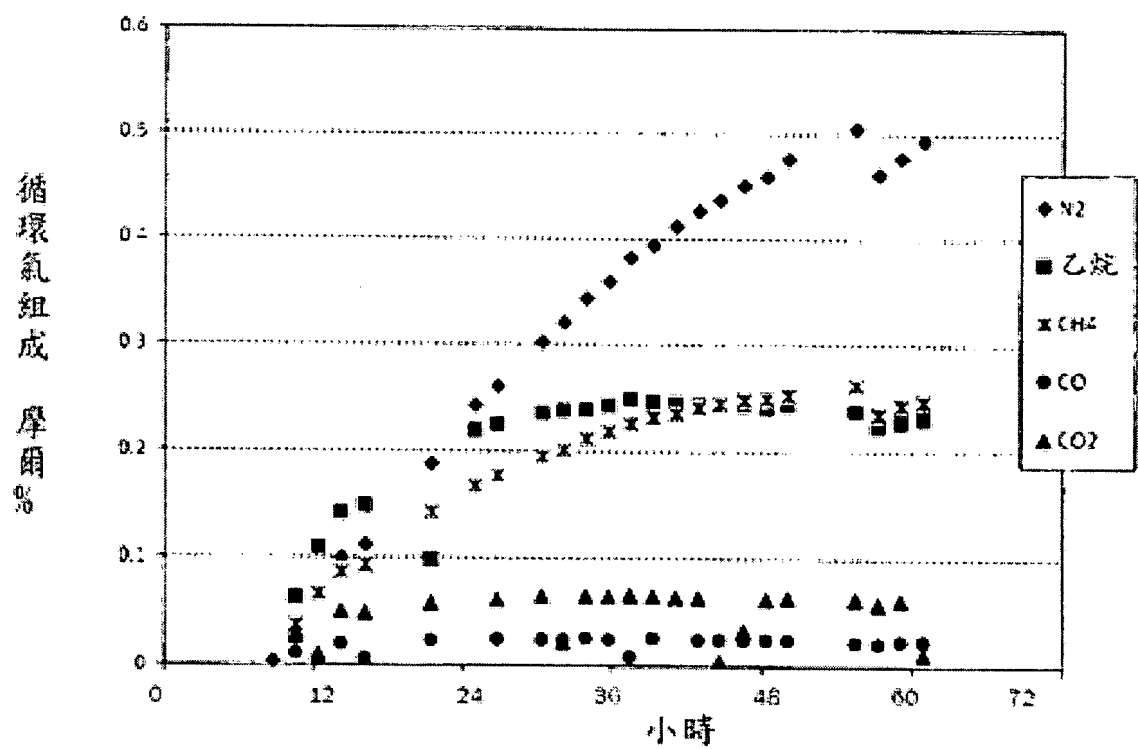
第 7 圖



第 8 圖



第 9 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	反應區
101	反應器
102	氫氣饋入管路/新鮮的氫氣
103	醋酸饋入管路
104	蒸發器
105	管路
106	管路
107	第一閃蒸塔
108	蒸氣流/管路
109	液體流
110	壓縮機
111	壓力分析儀
112	閥
113	第二閃蒸塔
114	蒸餾塔
115	第二蒸氣流
116	第二液體流
117	管路/殘留物流
118	管路
119	接收器
120	排洩流
121	液體流
150	分析儀
151	分析儀

代號	說明
152	滑流
153	閥
154	清除流
155	壓力分析儀
200	氫化系統
201	反應區
202	蒸餾區
203	反應器
204	管路
205	管路
206	閃蒸塔
207	蒸餾塔
208	第二蒸餾塔
209	第三蒸餾塔/蒸氣流
210	蒸發器
211	管路
212	乙醇粗產物
213	蒸氣流
214	壓縮機
215	管路/液體流
216	殘留物流
217	管路
218	管路
219	管路/第三餾出物
220	管路/第二餾出物
221	管路
250	分析儀

代號	說明
251	分析儀
252	滑流
253	閥
254	清除流
255	壓力分析儀
256	閥
260	排洩流

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。

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 13/078,727 號，和 2010 年 5 月 7 日提出之美國專利暫時申請案第 61/332,696 號，其整個內容物和揭露在此納入參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明一般涉及到生產和純化乙醇之製程，特別是從醋酸氫化控制非可冷凝性(non-condensable)氣體之製程。

【先前技術】

工業使用的乙醇之生產方式傳統上是利用來自例如石油、天然氣和煤之石化原料，來自，例如合成氣之從進料中間體，或來自例如玉米或甘蔗之澱粉質原料或纖維素原料。傳統方法生產乙醇的原料來自石化原料，以及來自包括乙烯之酸催化水合、甲醇同系化反應、直接醇合成為和費托合成(Fischer-Tropsch synthesis)之纖維素原料。石化原料材料價格的不穩定性會引起傳統方式生產乙醇的成本波動，尤其當原料