	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0046507 (43) 공개일자 2011년05월04일
<p>(51) Int. Cl. <i>C07C 29/149</i> (2006.01) <i>C07C 31/08</i> (2006.01) <i>B01J 23/89</i> (2006.01) <i>B01J 23/86</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-7004463</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년07월20일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2011년02월25일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2009/004197</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2010/014153 국제공개일자 2010년02월04일</p> <p>(30) 우선권주장 12/221,239 2008년07월31일 미국(US)</p>		<p>(71) 출원인 셀라니즈 인터내셔널 코퍼레이션 미국 텍사스주 75234 달라스 웨스트 엘비제이 프리웨이 1601</p> <p>(72) 발명자 존스톤 빅터 제이 미국 텍사스주 77059-3234 휴스턴 플레전트 코브 코트 3234 채프맨 조세피나 티 미국 텍사스주 77059 휴스턴 록키 오크 코트 15427 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 제일광장특허법인</p>

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 코발트 촉매를 이용하여 아세트산으로부터 에탄올을 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은, 수소화 촉매 조성물 상에서 아세트산을 증기상 반응시켜 에탄올을 형성함으로써, 에탄올을 선택적으로 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 하나의 실시양태에서, 흑연 상에 지지된 코발트 및 팔라듐 또는 실리카 상에 지지된 코발트 및 백금 상에서의 아세트산 및 수소의 반응은, 약 250℃의 온도에서 증기상으로 에탄올을 선택적으로 생성한다.

(72) 발명자

첸 라이유안

미국 텍사스주 77059 휴스턴 파인 블라섬 트레일
4223

키미치 바바라 에프

미국 뉴저지주 07924 버나즈빌 앤더슨 힐 로드 82
비

진크 제임스 에이치

미국 텍사스주 77575 리그 시티 아이보리 포인트
드라이브 3219

반 데르 발 잔 코넬리스

네델란드 엔엘-2611 더블유이 델프트 슈테르스펠트
29

주자니우크 버지니에

네델란드 엔엘-1561 아케 크로메니에 주이테르후프
드스트랄 137베

특허청구의 범위

청구항 1

아세트산으로부터 에탄올을 선택적 및 직접적으로 형성하는 방법으로서,

아세트산 및 수소를 함유하는 공급물 스트림을 승온에서 적합한 수소화 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하되, 이때 상기 수소화 촉매는, 적합한 촉매 지지체 상의 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량%의 코발트 및 임의적으로 상기 지지체 상에 지지된 제 2 금속 또는 제 3 금속을 함유하고, 상기 제 2 금속 또는 상기 제 3 금속은, 팔라듐, 백금, 로듐, 루테튬, 레늄, 이리듐, 크롬, 구리, 주석, 몰리브덴, 텅스텐, 바나듐 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가, 실리카, 알루미늄, 칼슘 실리케이트, 탄소, 지르코니아 및 티타니아로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가 실리카인, 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가 고순도 실리카인, 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가 칼슘 실리케이트인, 방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가 탄소인, 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가 흑연인, 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가 고 표면적의 흑연화된 탄소인, 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 금속이 팔라듐인, 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

코발트의 담지량이 약 10 중량%이고, 팔라듐의 담지량이 약 1 중량%이고, 상기 촉매 지지체가 흑연인, 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 금속이 백금인, 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

코발트의 담지량이 약 10 중량%이고, 백금의 담지량이 약 1 중량%이고, 상기 촉매 지지체가 고순도 실리카인, 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

소비된 아세트산을 기준으로 한 에탄올 선택도가 40% 이상인, 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

소비된 아세트산을 기준으로 한 에탄올 선택도가 60% 이상인, 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

소비된 아세트산을 기준으로 한 에탄올 선택도가 80% 이상인, 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

소비된 아세트산을 기준으로 한 에탄올 선택도가 95% 이상인, 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

에탄올로의 수소화를 약 200℃ 내지 300℃ 범위의 온도에서 증기상으로 수행하는, 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

에탄올로의 수소화를 약 225℃ 내지 275℃ 범위의 온도에서 증기상으로 수행하는, 방법.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

상기 공급물 스트림이 비활성 캐리어 기체를 함유하는, 방법.

청구항 20

제 17 항에 있어서,

반응물이 약 100:1 내지 1:100 범위의 몰 비의 아세트산 및 수소로 이루어지고, 반응 대역의 온도가 약 200℃ 내지 300℃ 범위이고, 반응 대역의 압력이 약 1 내지 30 절대 기압 범위인, 방법.

청구항 21

제 17 항에 있어서,

반응물이 약 1:20 내지 1:2 범위의 몰 비의 아세트산 및 수소로 이루어지고, 반응 대역의 온도가 약 225℃ 내지 275℃ 범위이고, 반응 대역의 압력이 약 10 내지 25 절대 기압 범위인, 방법.

청구항 22

아세트산으로부터 에탄올을 선택적 및 직접적으로 형성하는 방법으로서,

아세트산 및 수소를 함유하는 공급물 스트림을 승온에서 적합한 수소화 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하되, 이때 상기 수소화 촉매는, 적합한 촉매 지지체 상의 약 1 중량% 내지 약 15 중량%의 코발트 및 임의적으로 상기 지지체 상에 지지된 제 2 금속을 함유하고, 상기 제 2 금속은, 팔라듐, 백금, 구리, 주석, 몰리브덴 및 텅스텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 제 2 금속이 약 1 중량%의 담지량 수준의 팔라듐 또는 백금인, 방법.

청구항 24

제 22 항에 있어서,

상기 촉매 지지체가 실리카 또는 흑연인, 방법.

청구항 25

제 22 항에 있어서,

반응물이 약 1:20 내지 1:2 범위의 몰 비의 아세트산 및 수소로 이루어지고, 반응 대역의 온도가 약 225℃ 내지 275℃ 범위이고, 반응 대역의 압력이 약 10 내지 25 절대 기압 범위인, 방법.

명세서

기술분야

[0001] 우선권 주장

[0002] 본 발명은, 2008년 7월 31일자로 출원된 동일한 발명의 명칭의 미국 특허 출원 제12/221,239호에 기초하며, 이를 우선권으로 주장하며, 상기 특허의 개시내용을 본원에 참고로 인용한다.

[0003] 발명의 분야

[0004] 본 발명은 일반적으로, 아세트산으로부터 에탄올을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 더욱 구체적으로, 적합한 촉매 지지체 상에 지지된 코발트로 이루어지고 임의적으로 하나 이상의 금속을 함유하는 촉매를 이용하여 아세트산을 수소화시켜, 높은 선택도로 에탄올을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0005] 아세트산을 에탄올로 전환시키기 위한 경제적으로 실행가능한 방법이 오랫동안 요구되고 있다. 에탄올은 다양한 산업 제품을 위한 중요한 원자재 공급원료이며, 또한 가솔과 함께 연료 첨가제로서 사용된다. 에탄올은 에틸렌으로 용이하게 탈수소화될 수 있으며, 이는 이어서, 다양한 중합체 생성물 및 소분자계 생성물로 전환될 수 있다. 에탄올은 통상적으로, 가격 변동이 점점 더 중요해지고 있는 공급원료로부터 제조된다. 즉, 천연 가스 및 원유 값의 변동은, 통상적으로 제조되고 석유, 천연 가스, 또는 옥수수 또는 다른 농산물로부터 유래되는 에탄올의 가격 변동의 원인이 되고, 오일 가격 및/또는 농산물 가격이 오를 경우에 에탄올의 대안적 공급원을 더욱 필요하게 만든다.

- [0006] 아세트산의 수소화로부터 에탄올을 제조할 수 있다는 것은 보고되어 있지만, 대부분의 이런 방법은 상업적으로 실시할 경우 몇몇 결점을 특징으로 한다. 예를 들어, 미국 특허 제2,607,807호는, 약 88%의 수율을 달성하기 위해서 700 내지 950 bar의 극고압에서 루테튬 촉매 상에서 아세트산으로부터 에탄올을 형성할 수 있고, 반면에 약 200 bar의 압력에서는 단지 약 40%의 낮은 수율이 수득됨을 개시하고 있다. 그러나, 이러한 조건들은 둘 다 상업적으로 실시하기에는 허용가능하지 않으며 비경제적이다.
- [0007] 더 최근에는, 역시 초대기압(예컨대, 약 40 내지 120 bar)에서 코발트 촉매를 사용하여 아세트산을 수소화함으로써 에탄올을 제조할 수 있음이 보고되었다. 예를 들어, 슈스터(Shuster) 등의 미국 특허 제4,517,391호를 참조한다. 그러나 상기 특허에 개시된 유일한 실시예에서는 약 300 bar 범위의 반응 압력을 사용하며, 이로써 상기 방법은 상업적으로 실시하기에 여전히 바람직하지 않다. 또한, 상기 방법은, 50 중량% 이상의 코발트에 더 하여, 구리, 망간, 몰리브덴, 크롬, 및 인산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 일원을 함유하는 촉매를 필요로 하며, 이로써 상기 방법은 경제적으로 실행가능하지 않다. 상기 촉매 물질을 지지하기 위해 단순한 비활성 촉매 담체를 사용하는 것이 개시되어 있지만, 지지된 금속 촉매의 구체적인 실시예는 개시되어 있지 않다.
- [0008] 키트슨(Kitson) 등의 미국 특허 제5,149,680호는, 백금 족 금속 합금 촉매를 이용하여 카복실산 및 이의 무수물을 알코올 및/또는 에스테르로 접촉(catalytic) 수소화시키는 방법을 기술하고 있다. 상기 촉매는, 레늄, 텅스텐 또는 몰리브덴 금속 중 하나 이상을 포함하는 성분과 혼합된, 원소 주기율표의 VIII족의 귀금속 하나 이상 및 VIII족 귀금속과 합금화 가능한 금속 하나 이상의 합금으로 구성된다. 상기 특허에서는 선행 기술 문헌에 비해 개선된 알코올 선택도가 달성되는 것으로 주장하고 있지만, 상기 특허에서는 이의 최적 촉매 조건 하에 아세트산에서 에탄올로의 수소화 동안 3 내지 9%의 알칸(예컨대, 메탄 및 에탄)이 부산물로서 여전히 형성됨을 보고하고 있다.
- [0009] 키트슨 등의 미국 특허 제4,777,303호는, 카복실산의 수소화에 의해 알코올을 제조하는 방법을 기술하고 있다. 이 경우에 사용된 촉매는, 임의적으로 지지체(예컨대, 고 표면적의 흑연화된 탄소) 상에, 몰리브덴 또는 텅스텐 인 제 1 성분; 및 원소 주기율표의 VIII족 귀금속인 제 2 성분을 포함하는 비균질 촉매이다. 상기 특허에서는, 알코올 및 에스테르가 합쳐진 혼합물에 대한 선택도가 단지 약 73 내지 87% 범위이고, 약 16 내지 58%의 낮은 카복실산 전환율을 보고하고 있다. 또한, 아세트산을 에탄올로 전환시키는 특정 실시예가 제공되지 않았다.
- [0010] 키트슨 등의 미국 특허 제4,804,791호는, 카복실산을 수소화하여 알코올을 제조하는 또다른 방법을 기술하고 있다. 이 방법에서는, 승온에서 1 내지 150 bar 범위의 압력에서, 임의적으로 지지체(예컨대, 고 표면적의 흑연화된 탄소) 상에, 필수 성분으로서 (i) 원소 주기율표의 VIII족 귀금속 및 (ii) 레늄을 포함하는 촉매의 존재 하에, 아세트산 또는 프로피온산을 증기상으로 수소와 접촉시킴으로써, 아세트산으로부터 에탄올을 제조하거나 프로피온산으로부터 프로판올을 제조한다. 상기 특허에서는, 아세트산에서 에탄올로의 전환율이 0.6 % 내지 69% 범위이고, 에탄올 선택도가 약 6% 내지 97% 범위였다.
- [0011] 전술된 내용으로부터, 기존 방법들은 에탄올 선택도 요건을 충족하지 못하고, 또는 기존 기술은, 고가이고/이거나 에탄올의 형성에 비-선택적인 촉매를 사용하며, 바람직하지 않은 부산물을 생성함이 명백하다.

발명의 내용

- [0012] 본 발명에서는 놀랍게도, 예상치 못하게, 에탄올이 산업적 규모로 매우 높은 선택도 및 수율로 아세트산으로부터 직접 제조될 수 있음이 밝혀졌다. 더욱 구체적으로, 본 발명은, 수소의 존재 하에 적합한 수소화 촉매 상에서 아세트산을 수소화시켜, 아세트산으로부터 에탄올을 선택적으로 형성하는 방법을 제공한다. 본 발명의 방법에 적합한 촉매는, 하나 이상의 금속 촉매와 조합된, 적합한 촉매 지지체 상에 지지된 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량%의 코발트로 이루어지며, 상기 하나 이상의 금속 촉매는 팔라듐, 백금, 로듐, 루테튬, 레늄, 이리듐, 크롬, 구리, 주석, 몰리브덴, 텅스텐, 바나듐 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 적합한 촉매 지지체는 비제한적으로, 실리카, 알루미늄, 칼슘 실리케이트, 실리카-알루미늄, 탄소, 지르코니아 및 티타니아를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명은, 단지 예시를 목적으로 하는 다양한 실시양태를 참고로 하여 하기 기술된다. 첨부된 특허청구범위에 개시된 본 발명의 진의 및 범주 내의 특정 실시양태에 대한 변형은 당업자에게 용이하게 명백할 것이다.

[0014] 하기에서 더 구체적으로 정의되지 않는 한, 본원에 사용된 용어는 이의 통상적인 의미로 제시된다. mol% 및 이와 유사한 용어는, 달리 언급되지 않는 한 mol%를 지칭한다. 중량% 및 이와 유사한 용어는, 달리 언급되지 않는 한 중량%를 의미한다.

[0015] "전환율"은, 공급물 중의 아세트산을 기준으로 하는 mol%로서 표현된다. 아세트산(AcOH)의 전환율은, 하기 수학적식을 이용하여 기체 크로마토그래피(GC)로부터 계산된다.

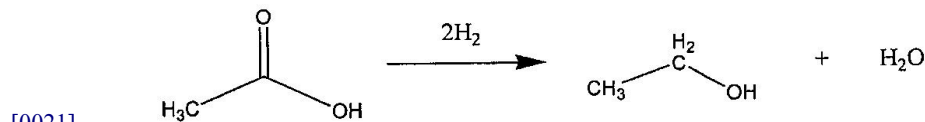
[0016]
$$\text{AcOH 전환율(\%)} = 100 * \frac{(\text{공급물 스트림 중의 AcOH mmol}) - (\text{배출된 AcOH mmol(GC)})}{\text{공급물 스트림 중의 AcOH mmol}}$$

[0017] "선택도"는, 전환된 아세트산을 기준으로 하는 mol%로서 표현된다. 예를 들어, 전환율이 50 mol%이고, 50 mol%의 전환된 아세트산이 에탄올(EtOH)로 전환된다면, 이는 에탄올 선택도가 50%인 것으로 지칭된다. 에탄올(EtOH) 선택도는, 하기 수학적식을 이용하여 기체 크로마토그래피(GC) 데이터로부터 계산된다.

[0018]
$$\text{EtOH 선택도(\%)} = 100 * \frac{\text{배출되는 EtOH mmol(GC)}}{\frac{\text{배출되는 총 C mmol(GC)}}{2} - \text{배출되는 AcOH mmol(GC)}}$$

[0019] 촉매 금속의 중량%는, 금속 중량과 금속 및 지지체의 총 건조 중량을 기준으로 한다.

[0020] 이러한 반응은 하기 반응식에 따라 진행된다.



[0022] 본 발명에 따르면, 아세트산에서 에탄올로의 전환은, 다양한 형태로, 예를 들어 필요한 경우, 적층된 고정층일 수 있는 단일 반응 대역에서 수행될 수 있다. 단일 반응기가 사용되거나, 열 전달 매체를 장착한 셸-앤-튜브(shell and tube) 반응기가 사용될 수 있다. 상기 고정층은, 다양한 촉매 입자의 혼합물, 또는 본원에서 추가로 기술되는 바와 같은 다중 촉매를 포함하는 촉매 입자를 포함할 수 있다. 상기 고정층은 또한, 반응물을 위한 혼합 대역을 구성하는 미립자 물질의 층을 포함할 수 있다. 아세트산, 수소 및 임의적으로 비활성 캐리어 기체를 포함하는 반응 혼합물은, 압력 하에 상기 혼합 대역으로의 스트림으로서 상기 층에 공급된다. 상기 스트림은 후속적으로, 상기 반응 대역 또는 층에 (압력 강하에 의해) 공급된다. 반응 대역은, 적합한 수소화 촉매를 포함하는 촉매 조성물을 포함하며, 여기서 아세트산이 수소화되어 에탄올을 형성한다. 반응기 유형, 생산량 요건 등에 따라, 임의의 적합한 입자 크기가 사용될 수 있다.

[0023] 당업자에게 공지된 다양한 수소화 촉매가 아세트산을 수소화시켜 에탄올을 형성하는 데 사용될 수 있지만, 본 발명의 방법에서는, 사용되는 수소화 촉매가, 적합한 촉매 지지체 상에 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량%의 코발트를 함유하는 것이 바람직하다. 전술된 바와 같이, 본 발명의 방법에 적합한 촉매가 임의적으로, 상기 촉매 지지체 상에 지지된 제 2 금속 및/또는 제 3 금속을 함유하는 것도 바람직하다. 비제한적으로, 팔라듐, 백금, 로듐, 루테튬, 레늄, 이리듐, 크롬, 구리, 주석, 몰리브덴, 텅스텐, 바나듐, 아연 및 이들의 조합물이 상기 제 2 금속 및/또는 제 3 금속으로서 적합한 금속이다. 전형적으로, 적합한 지지체 상의 하나 이상의 다른 금속과 조합된 코발트가 수소화 촉매로서 사용될 수 있는 것이 바람직하다. 따라서, 팔라듐 또는 백금과 조합된 코발트가 특히 바람직하다. 유사하게, 루테튬, 크롬 또는 바나듐과 조합된 코발트도 바람직하다. 제 3 금속으로서 코발트와 함께 사용될 수 있는 금속의 예는 비제한적으로, 상기 열거된 다른 금속을 포함하며, 예를 들어 로듐, 이리듐, 구리, 주석, 몰리브덴 및 아연이다.

[0024] 당분야에 공지된 다양한 촉매 지지체가 본 발명의 상기 촉매를 지지하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 지지체의 예는 비제한적으로, 제올라이트, 산화 철, 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 실리카-알루미늄, 마그네슘 옥사이드, 칼슘 실리케이트, 탄소, 흑연 및 이들의 조합물을 포함한다. 바람직한 지지체는 실리카, 알루미늄, 칼슘 실리케이트, 탄소, 지르코니아 및 티타니아이다. 더욱 바람직하게는, 본 발명의 방법에서 실리카가 촉매 지지체로 사용된다. 또한, 실리카의 순도가 높을 수록, 지지체로서 더 좋을 수 있음에 주목하는 것이 중

요하다. 또다른 바람직한 촉매 지지체는 칼슘 실리케이트이다.

- [0025] 본 발명의 또다른 실시양태에서, 바람직한 촉매 지지체는 탄소이다. 촉매 지지체로서 적합한 것으로 당분야에 공지된 다양한 형태의 탄소가 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다. 특히 바람직한 탄소 지지체는 흑연화된 탄소, 특히 영국 특허 제2,136,704호에 기술된 바와 같은 고 표면적의 흑연화된 탄소이다. 이러한 탄소는 바람직하게는 미립자 형태, 예를 들어 펠릿이다. 탄소 입자의 크기는, 임의의 주어진 반응기 내에서의 허용가능한 압력 강하(이는, 최소 펠릿 크기를 제공함) 및 펠릿 내에서의 반응물 확산 제한(diffusion constraint)(이는, 최대 펠릿 크기를 제공함)에 의존할 것이다.
- [0026] 본 발명의 방법에 적합한 탄소 촉매 지지체는 바람직하게는 다공성 탄소 촉매 지지체이다. 바람직한 입자 크기와 함께, 상기 탄소는, 바람직한 표면적 특성을 만족시키기 위해 다공성이 될 필요가 있다.
- [0027] 상기 촉매 지지체(탄소 촉매 지지체 포함)는 이의 BET, 기저면(basal plane), 및 모서리 표면적을 특징으로 할 수 있다. BET 표면적은, 브루нау어 에메트(Brunauer Emmett)의 방법 및 문헌[Teller J. Am. Chem. Soc. 60,309 (1938)]을 사용하는 질소 흡착으로 결정된 표면적이다. 기저면 표면적은, 문헌[Proc. Roy. Soc. A314 pages 473-498](특히, 489 페이지 참조)에 기술된 방법에 의해 n-헵탄으로부터의 n-도트리아콘탄의 탄소 상의 흡착열로부터 결정된 표면적이다. 모서리 표면적은, 문헌[Proc. Roy. Soc. A314 pages 473-498](특히, 495 페이지 참조)에 개시된 방법에 의해 n-헵탄으로부터의 n-부탄올의 탄소 상의 흡착열로부터 결정된 표면적이다.
- [0028] 본 발명에 사용하기에 바람직한 탄소 촉매 지지체는 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 가장 바람직하게는 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 BET 표면적을 갖는다. 이의 BET 표면적은 바람직하게는 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $750 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하이다.
- [0029] 바람직한 탄소 지지체는, 탄소-함유 출발 물질을 열처리함으로써 제조될 수 있다. 상기 출발 물질은, 예를 들어 영국 특허 제1,168,785호에 개시된 바와 같이 제조된 친유성 흑연이거나, 카본 블랙일 수 있다.
- [0030] 그러나, 친유성 흑연은, 박편 형태의 매우 미세한 입자 형태의 탄소를 함유하며, 따라서 촉매 지지체로서 사용하기에 그다지 적합한 물질은 아니다. 이것은 사용하지 않는 편이 낫다. 매우 미세한 입자 크기를 갖는 카본 블랙에도 유사한 고려사항을 적용한다.
- [0031] 바람직한 물질은, 식물성 물질, 예컨대 코코넛 차콜로부터 유도되거나, 토탄 또는 석탄으로부터 유도되거나, 탄소화가능한 중합체로부터 유도되는 활성탄이다. 열처리된 물질은 바람직하게는, 상기 탄소 지지체에 대해 바람직한 것으로 언급된 것 이상의 입자 크기를 갖는다.
- [0032] 바람직한 출발 물질은, $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 BET 표면적의 특징을 갖는다.
- [0033] 상기 정의된 특징을 갖는 탄소 지지체를 제조하기 위한 바람직한 열처리 절차는, 순차적으로 (1) 비활성 대기 중에서 900°C 내지 3300°C 의 온도로 탄소를 가열하고, (2) 상기 탄소를 300°C 내지 1200°C 의 온도에서 산화시키고, (3) 이를 비활성 대기 중에서 900°C 내지 3000°C 의 온도로 가열하는 것을 포함한다.
- [0034] 산소(예컨대, 공기로서)가 산화제로서 사용되는 경우, 상기 산화 단계는 바람직하게는 300°C 내지 600°C 의 온도에서 수행된다.
- [0035] 비활성 기체 중에서의 가열 시간은 중요하지 않다. 요구되는 최대 온도로 상기 탄소를 가열하는 데 필요한 시간은, 상기 탄소의 목적하는 변화를 생성하기에 충분한 것이다.
- [0036] 상기 산화 단계는 명백히, 탄소가 완전히 연소되는 조건 하에 수행되어서는 안된다. 이는 바람직하게는, 과도한 산화를 막기 위해 제어된 속도로 공급되는 기체 산화제를 사용하여 수행된다. 기체 산화제의 예는, 스팀, 이산화탄소, 및 산소 분자를 함유하는 기체(예컨대, 공기)이다. 상기 산화는 바람직하게는, 상기 산화 단계로 처리되는 탄소의 중량을 기준으로 10 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 15 중량% 이상의 탄소 중량 손실을 제공하도록 수행된다.
- [0037] 상기 중량 손실은 바람직하게는, 상기 산화 단계로 처리되는 탄소의 40 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 상기 탄소의 25 중량% 이하이다.
- [0038] 산화제의 공급 속도는 바람직하게는, 목적하는 중량 손실이 2시간 이상, 더욱 바람직하게는 4시간 이상에 걸쳐 일어나도록 하는 속도이다.

- [0039] 비활성 대기가 필요한 경우, 이는 질소 또는 비활성 기체로 공급될 수 있다.
- [0040] 전술된 바와 같이, 상기 촉매 지지체 상의 코발트의 담지량 수준은 일반적으로 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량% 범위이다. 상기 지지체 상의 상기 제 2 금속 또는 제 3 금속의 양은 그다지 중요하지 않으며, 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량% 범위로 변할 수 있다. 상기 지지체의 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 6 중량%의 금속 담지량이 특히 바람직하다. 따라서, 예를 들어 흑연(약 4 내지 12 중량%의 코발트 함유) 상에 지지된 0.5 내지 2 중량%의 팔라듐이 특히 바람직한 촉매이다. 유사하게, 고순도 실리카(약 4 내지 12 중량%의 코발트 함유) 상에 지지된 약 0.5 내지 2 중량%의 백금을 함유하는 촉매도 바람직한 촉매이다.
- [0041] 이미 전술된 바와 같이, 코발트와 함께 바람직하게 제 2 금속으로서 사용될 수 있는 다른 금속은 루테튬, 크롬 및 바나듐을 포함한다. 각각의 경우, 4 내지 12 중량%의 코발트 담지량 및 약 0.5 내지 2 중량%의 제 2 금속(즉, 루테튬, 크롬 또는 바나듐) 담지량이 바람직하다. 제 3 금속이 사용되는 경우, 이의 담지량도 약 0.5 중량% 내지 약 2 중량%일 수 있지만, 사용되는 금속의 유형 및 촉매 지지체에 따라, 더 높은 금속 담지량이 사용될 수도 있다.
- [0042] 금속 함침은, 당분야에 임의의 공지된 방법을 사용하여 수행될 수 있다. 전형적으로, 상기 지지체는 함침 전에 120°C로 건조되고, 약 0.2 내지 0.4 mm 범위의 크기 분포를 갖는 입자로 성형된다. 임의적으로, 상기 지지체는 가압되고, 분쇄되고, 목적하는 크기 분포로 체질될 수 있다. 목적하는 크기 분포로 지지체 물질을 성형하기 위한 임의의 공지된 방법이 사용될 수 있다.
- [0043] 저 표면적을 갖는 지지체, 예를 들어 알파-알루미늄의 경우, 바람직한 금속 담지량을 획득하기 위해서는 완전한 습윤 또는 과량의 액체 함침 때까지 금속 용액을 가한다.
- [0044] 전술된 바와 같이, 본 발명의 방법에서 사용되는 수소화 촉매는 적어도, 주요 금속으로서 코발트를 갖는 이원금속이다. 일반적으로, 임의의 이론에 구속되고자 하지 않으면서, 하나의 금속은 프로모터 금속으로서 작용하고, 또다른 금속은 주요 금속인 것으로 믿어진다. 예를 들어, 본 발명의 방법에서, 코발트는, 본 발명의 수소화 촉매를 제조하기 위한 주요 금속으로 간주된다. 이러한 주요 금속은 프로모터 금속, 예컨대 텅스텐, 바나듐, 몰리브덴, 크롬 또는 아연과 조합될 수 있다. 그러나, 종종 주요 금속이 프로모터 금속으로도 작용할 수 있고, 그 역도 성립하는 것에 주목해야 한다. 예를 들어, 철이 주요 금속으로 사용되는 경우, 니켈이 프로모터 금속으로서 사용될 수 있다. 유사하게, 구리와 조합되어, 크롬이 주요 금속으로 사용될 수 있으며(즉, 주요 이원금속으로서 Cu-Cr), 이는 추가로 프로모터 금속, 예컨대 세륨, 마그네슘 또는 아연과 조합될 수 있다.
- [0045] 상기 이원금속 촉매는 일반적으로 2단계로 함침된다. 먼저, "프로모터" 금속이 첨가되고, 이어서 "주요" 금속이 첨가된다. 각각의 함침 단계는, 건조 및 하소가 뒤따른다. 상기 이원금속 촉매는 또한 공-함침에 의해 제조될 수 있다. 전술된 바와 같은 Cu/Cr-함유 삼원금속 촉매의 경우, "프로모터" 금속의 첨가로 시작되는 순차적인 함침이 사용될 수 있다. 제 2 함침 단계는 2개의 주요 금속(즉, Cu 및 Cr)의 공-함침을 포함할 수 있다. 예를 들어, SiO₂ 상의 Cu-Cr-Co는, 먼저 크롬 나이트레이트의 함침 및 이어서 구리 및 코발트 나이트레이트의 공-함침에 의해 제조될 수 있다. 다시, 각각의 함침에는 건조 및 하소가 뒤따른다. 대부분의 경우, 상기 함침은 금속 나이트레이트 용액을 사용하여 수행될 수 있다. 그러나, 하소 시 금속 이온을 방출하는 다양한 다른 가용성 염도 사용될 수 있다. 함침에 적합한 다른 금속 염의 예는 금속 하이드록사이드, 금속 옥사이드, 금속 아세테이트, 암모늄 금속 옥사이드, 예컨대 암모늄 헵타몰리브데이트 6수화물, 금속 산, 예컨대 퍼레늄산(perrhenic acid) 용액, 금속 옥살레이트 등을 포함한다.
- [0046] 따라서, 본 발명의 하나의 실시양태에서, 촉매 지지체가 흑연이고, 코발트 및 팔라듐이 이원금속 담지된 수소화 촉매가 제공된다. 본 발명의 이러한 양태에서, 코발트의 담지량은 약 10 중량%이고, 팔라듐의 담지량은 약 1 중량%이다. 또한, 필요한 경우, 5 중량%의 코발트의 담지량 수준 및 약 0.5 중량%의 팔라듐의 담지량 수준이 사용될 수 있다.
- [0047] 본 발명의 또다른 실시양태에서, 촉매 지지체가 고순도의 저 표면적 실리카이고, 코발트 및 백금이 이원금속 담지된 수소화 촉매가 추가로 제공된다. 본 발명의 이러한 양태에서, 코발트의 담지량은 약 10 중량%이고, 백금의 담지량은 약 1 중량%이다. 다시, 본 발명의 이러한 실시양태에서, 5 중량%의 코발트 담지량 수준 및 0.5 중량%의 팔라듐 담지량 수준이 또한 사용될 수 있다.
- [0048] 일반적으로, 본 발명의 실시에서, 아세트산은 매우 빠른 속도로 선택적으로 에탄올로 전환될 수 있다. 에탄올 선택도는 일반적으로 매우 높으며, 40% 이상일 수 있다. 바람직한 반응 조건 하에서, 아세트산은 약 60% 이상의 선택도로, 더욱 바람직하게는 80% 이상의 선택도로 에탄올로 선택적으로 전환된다. 가장 바람직하게는, 에

탄을 선택도가 95% 이상이다.

- [0049] 본 발명의 방법의 또다른 양태에서, 상기 수소화는, 촉매 층을 가로지르는 압력 강하를 극복하기에 충분한 압력에서 수행된다.
- [0050] 상기 반응은, 각종 다양한 조건 하에 증기 또는 액체 상태로 수행될 수 있다. 바람직하게, 상기 반응은 증기상으로 수행된다. 예를 들어, 약 200℃ 내지 약 300℃, 바람직하게는 약 225℃ 내지 약 275℃ 범위의 반응 온도가 사용될 수 있다. 압력은 일반적으로 반응에 중요하지 않으며, 대기압 이하, 대기압 또는 초대기압이 사용될 수 있다. 그러나, 대부분의 경우, 반응 대역의 압력은 약 1 내지 30 절대 기압 범위일 수 있고, 가장 바람직하게는, 반응 대역의 압력은 약 10 내지 25 절대 기압 범위이다.
- [0051] 상기 반응은 1 mol의 아세트산 당 2 mol의 수소를 소비하여 1 mol의 에탄올을 생성하지만, 공급물 스트림 중의 아세트산 대 수소의 실제적인 몰 비는 넓은 한계 사이에서 변할 수 있으며, 예를 들어 약 100:1 내지 1:100이다. 그러나, 약 1:20 내지 1:2의 범위의 비가 바람직하다. 더욱 바람직하게, 아세트산 대 수소의 몰 비는 약 1:5이다.
- [0052] 본 발명의 방법과 관련하여 사용되는 원료는, 임의의 적합한 공급원, 예컨대 천연 가스, 석유, 석탄, 바이오매스 등으로부터 유도될 수 있다. 메탄을 카보닐화, 아세트알데하이드 산화, 에틸렌 산화, 산화성 발효, 및 혐기성 발효 등을 통해 아세트산을 제조하는 것은 널리 공지되어 있다. 석유 및 천연 가스가 점점 더 비싸지고 있기 때문에, 다른 탄소 공급원으로부터 아세트산 및 중간체, 예컨대 메탄올 및 일산화탄소를 제조하는 방법이 더욱 인기를 끌고 있다. 특히 인기있는 것은, 임의의 적합한 탄소 공급원으로부터 유도될 수 있는 합성 가스(syngas)로부터 아세트산을 제조하는 것이다. 비달린(Vidalin)의 미국 특허 제6,232,352호는, 예를 들어 아세트산을 제조하기 위해 메탄올 공장을 개조하는 방법을 교시하고 있으며, 상기 특허를 본원에 참고로 인용한다. 메탄올 공장을 개조함으로써, 새로운 아세트산 공장의 경우, CO 생성과 관련된 큰 자본 비용이 상당히 감소되거나 대부분 제거된다. 합성 가스의 전부 또는 일부는 메탄올 합성 루프로부터 전환되며, 분리기로 공급되어 CO 및 수소가 회수되고, 이어서 이들은 아세트산을 제조하는 데 사용된다. 상기 방법은 또한, 아세트산 이외에, 본 발명과 함께 사용되는 수소를 제조하는 데 사용될 수 있다.
- [0053] 스타인베르그(Steinberg) 등의 미국 특허 제RE 35,377호는, 탄소질 물질, 예컨대 오일, 석탄, 천연 가스 및 바이오매스 물질의 전환에 의해 메탄올을 제조하는 방법을 제공하며, 상기 특허를 본원에 참고로 인용한다. 상기 방법은, 추가적인 천연 가스와 함께 스팀 열분해되어 합성 가스를 형성하는 공정 기체를 수득하기 위한, 고체 및/또는 액체 탄소질 물질의 수소첨가 가스화법(hydrogasification)을 포함한다. 합성 가스는 메탄올로 전환되며, 이는 아세트산으로 카보닐화될 수 있다. 마찬가지로, 상기 방법은, 전술된 바와 같이 본 발명과 함께 사용될 수 있는 수소를 제조한다. 또한, 기체화를 통해 폐 바이오매스를 합성 가스로 전환시키는 방법을 개시하고 있는 그래디(Grady) 등의 미국 특허 제5,821,111호, 및 킨디그(Kindig) 등의 미국 특허 제6,685,754호를 참고하며, 상기 특허들의 개시내용을 본원에 참고로 인용한다.
- [0054] 아세트산은 상기 반응 온도에서 기화되고, 이어서 상대적으로 비활성 캐리어 기체(예컨대, 질소, 아르곤, 헬륨, 이산화탄소 등)로 희석되거나 비희석된 수소와 함께 공급될 수 있다.
- [0055] 다르게는, 증기 형태의 아세트산은, 스케이스(Scates) 등의 미국 특허 제6,657,078호에 기술된 부류의 메탄올 카보닐화 유닛의 플래시 용기로부터의 조질 생성물로서 직접 수득될 수 있으며, 상기 특허의 개시내용을 본원에 참고로 인용한다. 이러한 조질 증기 생성물은, 아세트산 및 경질 생성물의 응축 또는 물의 제거가 필요 없이, 본 발명의 반응 대역에 직접 공급될 수 있어서, 전체 공정 비용이 절약된다.
- [0056] 또한, 접촉 또는 체류 시간은, 아세트산의 양, 촉매, 반응기, 온도 및 압력과 같은 변수에 따라 폭넓게 변할 수 있다. 고정층 이외에 다른 촉매 시스템이 사용되는 경우, 전형적인 접촉 시간은 몇분의 1초 내지 수 시간 초과 범위이며, 적어도 증기상 반응의 경우, 바람직한 접촉 시간은 약 0.5 내지 100 초이다.
- [0057] 전형적으로, 상기 촉매는, 예를 들어 긴 파이프 또는 튜브 형태의 고정층 반응기에서 사용되며, 여기서 전형적으로 증기 형태의 반응물은 상기 촉매 위로 지나가거나 상기 촉매를 통과한다. 필요한 경우, 다른 반응기, 예컨대 유동층 또는 비등층(ebullient bed) 반응기가 사용될 수 있다. 몇몇 경우, 상기 촉매층 내에서 압력 강하, 흐름, 열 밸런스 또는 다른 공정 변수(예컨대, 반응 화합물과 상기 촉매 입자의 접촉 시간)를 조절하기 위해서, 비활성 물질과 함께 수소화 촉매를 사용하는 것이 유리하다.
- [0058] 하나의 바람직한 실시양태에서, 아세트산으로부터 에탄올을 선택적 및 직접적으로 형성하는 방법이 또한 제공되며, 상기 방법은, 아세트산 및 수소를 함유하는 공급물 스트림을 승온에서 적합한 수소화 촉매와 접촉시키는 단

계를 포함하되, 이때 상기 수소화 촉매는, 적합한 촉매 지지체 상에 약 1 중량% 내지 약 15 중량%의 코발트 및 상기 지지체 상에 지지된 제 2 금속을 함유하고, 상기 제 2 금속은 팔라듐, 백금, 구리, 주석, 몰리브덴 및 텅스텐으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0059] 본 발명의 방법의 이러한 실시양태에서, 바람직한 수소화 촉매는 약 1 중량%의 팔라듐 또는 백금 및 약 10 중량%의 코발트를 함유한다. 본 발명의 방법의 이러한 실시양태에서, 상기 수소화 촉매는 고정층 내에 적층되고, 상기 반응은 약 1:20 내지 1:5의 물 범위의 아세트산 및 수소의 공급물 스트림을 사용하여, 약 225℃ 내지 275℃ 범위의 온도 및 약 10 내지 25 절대 기압 범위의 반응 대역 압력에서 증기상으로 수행되고, 반응물의 접촉 시간은 약 0.5 및 100 초 범위인 것이 바람직하다.

[0060] [실시예]

[0061] 하기 예는, 이후 실시예에서 사용할 다양한 촉매의 제조에 사용되는 절차를 기술하는 것이다.

[0062] **실시예 A**

[0063] 흑연 상의 10 중량% 코발트 및 1 중량% 팔라듐의 제조

[0064] 약 0.2 mm의 균일한 입자 크기 분포를 갖고 분말화되고 메쉬화된(meshed) 흑연(100 g)을 오븐에서 질소 대기 하에 120℃로 밤새도록 건조하고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 여기에, 증류수(22 mL) 중의 팔라듐 나이트레이트(헤라에우스(Heraeus))(2.2 g)의 용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110℃로 점진적으로 가열하여(2 시간 초과, 10℃/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500℃에서 하소시켰다(6 시간, 1℃/분). 이 하소되고 냉각된 물질에, 증류수(50 mL) 중의 코발트 나이트레이트 6수화물(49.4 g)의 용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110℃로 점진적으로 가열하여(2 시간 초과, 10℃/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500℃에서 하소시켰다(6 시간, 1℃/분).

[0065] **실시예 B**

[0066] 흑연 상의 5 중량% 코발트 및 0.5 중량% 팔라듐의 제조

[0067] 약 0.2 mm의 균일한 입자 크기 분포를 갖고 분말화되고 메쉬화된 흑연(100 g)을 오븐에서 질소 대기 하에 120℃로 밤새도록 건조하고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 여기에, 증류수(11 mL) 중의 팔라듐 나이트레이트(헤라에우스)(1.1 g)의 용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110℃로 점진적으로 가열하여(2 시간 초과, 10℃/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500℃에서 하소시켰다(6 시간, 1℃/분). 이 하소되고 냉각된 물질에, 증류수(25 mL) 중의 코발트 나이트레이트 6수화물(24.7 g)의 용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110℃로 점진적으로 가열하여(2 시간 초과, 10℃/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500℃에서 하소시켰다(6 시간, 1℃/분).

[0068] **실시예 C**

[0069] 고순도 실리카 상의 10 중량% 코발트 및 1 중량% 백금의 제조

[0070] 약 0.2 mm의 균일한 입자 크기 분포를 갖고 분말화되고 메쉬화된 고순도 실리카(100 g)를 오븐에서 질소 대기 하에 120℃로 밤새도록 건조하고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 여기에, 증류수(16 mL) 중의 백금 나이트레이트(켄푸르(Chempur))(1.64 g)의 용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110℃로 점진적으로 가열하여(2 시간 초과, 10℃/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500℃에서 하소시켰다(6 시간, 1℃/분). 이 하소되고 냉각된 물질에, 증류수(50 mL) 중의 코발트 나이트레이트 6수화물(49.4 g)의 용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110℃로 점진적으로 가열하여(2 시간 초과, 10℃/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500℃에서 하소시켰다(6 시간, 1℃/분).

[0071] **실시예 D**

[0072] 칼슘 실리케이트 상의 10 중량% 코발트 및 1 중량% 백금의 제조

[0073] 약 0.2 mm의 균일한 입자 크기 분포를 갖고 분말화되고 메쉬화된 칼슘 실리케이트(100 g)를 오븐에서 질소 대기 하에 120℃로 밤새도록 건조하고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 여기에, 증류수(16 mL) 중의 백금 나이트레이트(캠푸르) (1.64 g)의 용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110℃로 점진적으로 가열하여(2 시간 초과, 10℃/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500℃에서 하소시켰다(6 시간, 1℃/분). 이 하소되고 냉각된 물질에, 증류수(50 mL) 중의 코발트 나이트레이트 6수화물(49.4 g)의 용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110℃로 점진적으로 가열하여(2 시간 초과, 10℃/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500℃에서 하소시켰다(6 시간, 1℃/분).

[0074] **실시예 E**

[0075] 흑연 상의 10 중량% 코발트 및 1 중량% 크롬의 제조

[0076] 약 0.2 mm의 균일한 입자 크기 분포를 갖고 분말화되고 메쉬화된 흑연(100 g)을 오븐에서 질소 대기 하에 120℃로 밤새도록 건조하고, 이어서 실온으로 냉각시켰다. 여기에, 증류수(13 mL) 중의 크롬 나이트레이트 9수화물(알파 애사르(Alfa Aesar))(6.5 g)의 용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110℃로 점진적으로 가열하여(2 시간 초과, 10℃/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500℃에서 하소시켰다(6 시간, 1℃/분). 이 하소되고 냉각된 물질에, 증류수(50 mL) 중의 코발트 나이트레이트 6수화물(49.4 g)의 용액을 가했다. 생성 슬러리를 오븐에서 110℃로 점진적으로 가열하여(2 시간 초과, 10℃/분) 건조하였다. 이어서, 함침된 촉매 혼합물을 500℃에서 하소시켰다(6 시간, 1℃/분).

[0077] **생성물의 기체 크로마토그래피(GC) 분석**

[0078] 생성물의 분석을 온라인 GC에 의해 수행하였다. 1개의 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector; FID) 및 2개의 열 전도성 검출기(TCD)를 장착한 3채널 콤팩트 GC를 사용하여 반응물 및 생성물을 분석하였다. 전면 채널은 FID 및 CP-Sil 5 (20 m) + WaxFFap (5 m) 칼럼을 장착하였으며, 이는 하기 성분들을 정량화하는 데 사용되었다:

[0079] 아세트알데하이드,

[0080] 에탄올,

[0081] 아세톤,

[0082] 메틸 아세테이트,

[0083] 비닐 아세테이트,

[0084] 에틸 아세테이트,

[0085] 아세트산,

[0086] 에틸렌 글라이콜 다이아세테이트,

[0087] 에틸렌 글라이콜,

[0088] 에틸리텐 다이아세테이트,

[0089] 파라알데하이드.

[0090] 중간 채널은 TCD 및 포라본드(Porabond) Q 칼럼을 장착하였으며, 이는 하기 성분들을 정량화하는 데 사용되었다:

[0091] CO₂,

[0092] 에틸렌,

[0093] 에탄.

[0094] 후면 채널은 TCD 및 몰시브(Molsieve) 5A 칼럼을 장착하였으며, 이는 하기 성분들을 정량화하는 데 사용되었다:

- [0095] 헬륨,
- [0096] 수소,
- [0097] 질소,
- [0098] 메탄,
- [0099] 일산화탄소.
- [0100] 반응 전에, 각각의 화합물로 스팅킹(spiking)함으로써 상이한 성분들의 체류 시간을 결정하고, 공지된 조성의 보정 기체 또는 공지된 조성의 액체 용액을 사용하여 GC를 보정하였다. 이로써, 다양한 성분들에 대한 응답 인자를 결정할 수 있다.
- [0101] **실시예 1**
- [0102] 사용된 촉매는, 실시예 A의 절차에 따라 제조된, 흑연 상의 10 중량% 코발트 및 1 중량% 팔라듐이었다.
- [0103] 30 mm의 내부 직경을 갖고 제어된 온도까지 올릴 수 있는 스테인레스 강으로 제조된 관형 반응기 내에, 흑연 상의 10 중량%의 코발트 및 1 중량%의 팔라듐 50 mL를 배열하였다. 충전 후 상기 촉매층의 길이는 약 70 mm였다.
- [0104] 공급물 액체는 본질적으로 아세트산으로 이루어졌다. 반응 공급물 액체를 증발시키고, 약 250℃의 온도 및 22 bar의 압력에서, 캐리어 기체로서의 수소 및 헬륨과 함께, 약 2500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)로 반응기에 충전시켰다. 생성 공급물 스트림은 약 4.4 mol% 내지 약 13.8 mol%의 아세트산 및 약 14 mol% 내지 약 77 mol%의 수소를 함유하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 에탄올 선택도는 97.5%이고, 아세트산의 전환율은 18.5%였다.
- [0105] **실시예 2**
- [0106] 사용된 촉매는, 실시예 B의 절차에 따라 제조된, 흑연 상의 5 중량% 코발트 및 0.5 중량% 백금이었다.
- [0107] 225℃의 온도 및 22 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산 전환율은 20%이고, 에탄올 선택도는 95%였다.
- [0108] **실시예 3**
- [0109] 사용된 촉매는, 실시예 C의 절차에 따라 제조된, 고순도 실리카 상의 10 중량% 코발트 및 1 중량% 백금이었다.
- [0110] 250℃의 온도 및 22 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산 전환율은 71%이고, 에탄올 선택도는 96%였다.
- [0111] **실시예 4**
- [0112] 사용된 촉매는, 실시예 D의 절차에 따라 제조된, 칼슘 실리케이트 상의 10 중량% 코발트 및 1 중량% 백금이었다.
- [0113] 250℃의 온도 및 22 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소의 공급물 스트림의 2,500 hr⁻¹의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산 전환율은 50%이고, 에탄올

선택도는 94%였다.

[0114] 실시예 5

[0115] 사용된 촉매는, 실시예 E의 절차에 따라 제조된, 흑연 상의 10 중량% 코발트 및 1 중량% 크롬이었다.

[0116] 250℃의 온도 및 22 bar의 압력에서, 증기화된 아세트산 및 수소의 공급물 스트림의 $2,500 \text{ hr}^{-1}$ 의 평균 혼합 기체 시간당 공간 속도(GHSV)를 사용하여, 실시예 1에 개시된 절차를 실질적으로 반복하였다. 유출물의 함량을 분석하기 위해, 증기 유출물의 일부를 기체 크로마토그래피에 통과시켰다. 아세트산 전환율은 38%이고, 에탄올 선택도는 96%였다.

[0117] 본 발명이, 특정 실시예와 관련하여 예시되었지만, 본 발명의 진의 및 범주 이내에서 이들 실시예에 대한 변형은 당업자에게 용이하게 명백할 것이다. 전술된 논의의 관점에서, 상기 배경기술 및 발명의 상세한 내용과 관련된 당분야의 관련 지식 및 상기 논의된 참고문헌의 개시내용을 본원에 모두 참고로 인용하며, 추가의 설명은 불필요한 것으로 생각된다.