

公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96113768

B01D 53/04 (2006.01)

※ 申請日期： 96.4.19

※IPC 分類： B01D 53/54 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B01D 53/62 (2006.01)

用於從合成氣體中移除氫化氰和甲酸的方法

C01B 3/58 (2006.01)

Process for the Removal of Hydrogen Cyanide and Formic Acid
from Synthesis Gas

C10K 3/34 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

哈爾德杜薩公司 / HALDOR TOPSOE A/S

代表人：(中文/英文)

琳恩 芮姆 / RAMM, LENE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

丹麥，寧格拜 DK-2800，尼摩爾伊維傑 55 號
Nymøllevej 55, DK-2800 Lyngby, DENMARK

國 籍：(中文/英文)

丹麥 / DENMARK

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 卡爾斯登 彼得森

PEDERSEN, KARSTEN

2. 以伯 迪比卡爾

DYBKJAER, IB

3. 保羅 艾瑞克 何亞倫得 尼爾森

NIELSEN, POUL ERIK HØJLUND

4. 傑士柏 尼樂夫

NERLOV, JESPER

國 籍：(中文/英文)

1.~4. 丹麥 / DENMARK

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

丹麥、2006.04.28、PA 2006 00606

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種從包含氫化氰、甲酸及甲酸衍生物、一氧化碳與氫的合成氣體中催化性移除氫化氰、甲酸及甲酸衍生物的方法，該方法包含使合成氣體接觸一催化劑，該催化劑包含一或多種選自於由銀、金、銅、鈀、鉑及該等的混合物所構成之群組的金屬且該金屬係支撐在包含鈦、鈮、鎳、鈾、鈦、鋳、鋁、鋅、鉻與鉬的氧化物當中至少一者的載體上。

六、英文發明摘要：

A process for the catalytic removal of hydrogen cyanide, formic acid and formic acid derivatives from synthesis gas comprising these compounds, carbon monoxide and hydrogen, the process comprising contacting the synthesis gas with a catalyst comprising one or more metals selected from the group consisting of silver, gold, copper, palladium, platinum and their mixtures and supported on a carrier comprising at least one of the oxides of scandium, yttrium, lanthanum, cerium, titanium, zirconium, aluminum, zinc, chromium and molybdenum.

七、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：

- 1 合 成 氣 體
- 2 氫 化 氰 分 解 反 應 器
- 3 製 程 氣 體
- 4 冷 卻 裝 置
- 5 分 離 器
- 6 合 成 氣 體 流
- 7 冷 凝 液 流

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及從氣體中移除氫化氫和甲酸，以生產適用於製造其它化合物—例如甲醇、甲醚或碳氫化合物—的氣體。尤其，本發明係有關經由氣體，舉例而言，合成氣體的催化性水解移除該等雜質。

【先前技術】

用於經由，舉例而言，費雪-闕布希合成法 (Fischer-Tropsch synthesis) 製造，舉例而言，甲醇、二甲醚 (DME) 或液態碳氫化合物的合成氣體可由含碳原料（例如天然氣 LPG）、液態碳氫化合物（包括重碳氫化合物）、或固態原料（例如煤）製造。含碳原料係於蒸汽重組、自熱重組、催化部分氧化或該等之組合期間和蒸汽及/或空氣、富空氣、或氧氣於高溫下反應。

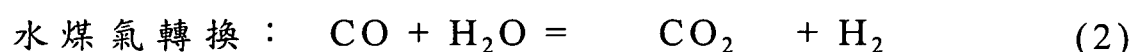
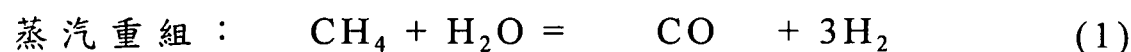
在習用的蒸汽重組法中，天然氣或輕碳氫化合物係於以鎳或貴金屬為主的催化劑的存在下和蒸汽反應。於反應器出口得到高達 950 °C 的溫度。

在自熱性重組 (ATR) 或催化部分氧化 (CPO) 期間，天然氣或其它碳氫化合物係於以鎳或貴金屬為主的催化劑的存在下和蒸汽及氧化劑（空氣、富空氣、或氧氣）反應。於反應器出口經常獲得高達 1100 °C 的溫度。在天然氣的非催化部分氧化 (POX) 期間，輕碳氫化合物、重碳氫化合物或例如煤之固態原料（亦稱作氣化作用）係和氧化劑（空氣、富空氣或氧氣）反應且獲得高達 1400 °C 的反應器出

口溫度。

這些方法係該等熟習此領域技術人士所熟知的。個別方法與相關變化及其組合的綜合說明係提供於，譬如，由 Steynberg, A.P.與 Dry, M. E.編輯、Aasberg-Petersen 等人發表的 Fischer-Tropsch Technology, Stud. Surf. Sci. Catal. 152 (2004) 258-405。

在以蒸汽重組及/或自熱性重組或催化部分氧化為基礎的方法中，合成氣體的組成可為根據下列反應於最後催化反應器的出口溫度與壓力下所建立的氫、一氧化碳、二氧化碳、甲烷及蒸汽的平衡混合物：



在部分氧化中，平衡可能在比反應器出口溫度稍低的溫度下建立。除了 CH_4 以外的碳氫化合物通常僅以小量或微不足道的量存在於由該等方法中任一者製造的合成氣體中。然而，某些其他成分亦可以可能對下游製程有不利影響的微量雜質存在，尤其是假如原料或氧化劑含有氮時。特別引起關注的雜質為氨、氰化氫及甲酸。

該等雜質將以相對應於與下列反應有關之平衡的建立（在與反應(1)與(2)之平衡相同的條件下）之數量而存在：



氮的濃度可高達數百 vol ppm，而氫化氮和甲酸的濃度一般低於 100 vol. ppm。

在離開形成合成氣體的反應器之後，粗製合成氣體於一或多個步驟中冷卻至大部分水汽含量冷凝的溫度。第一個冷卻步驟可用於製造蒸汽，接著在空氣中冷卻及/或以水冷卻。將冷凝液分離，並將合成氣體送至供合成最終產物—譬如甲醇、二甲醚或碳氫化合物—的區域。冷凝液包含經溶解的氣體，包括二氧化碳、大部分的氮、以及幾乎所有的甲酸。冷凝液的 pH 值通常在 7 附近。

氫化氮於此 pH 值不與水分離，且分佈於氣體和冷凝液之間。合成氣體於是一除了主要成分氮、一氧化碳、二氧化碳及甲烷以外—亦包含微量的氮與氫化氮。冷凝液含有經溶解的氣體，其包含氫化氮、大部分的氮及甲酸。此為非所欲的，因為甲酸與甲酸鹽/酯(formates)是會腐蝕下游冷凝單元且造成水純化單元過多負擔或阻止冷凝液再利用的污染物。

於合成氣體與冷凝液二者中的氮、氫化氮和甲酸含量可能會導致下游加工步驟發生問題。在甲醇或 DME 的合成中，氮與氫化氮可能會轉換成甲基胺類，其不欲見於產物中且必須被移除，譬如藉由離子交換。更嚴重的影響出現在藉由費雪-闕布希反應進行的碳氫化合物合成中，尤其是使用以 Co 為主的催化劑的時候，參閱譬如 US 專利第 6107353 號。在該類情況中，氮與氫化氮可經由不利地影響合成催化劑的性能的催化劑毒來作用之。

微量的氨極易以水洗去除。氣體中的氫化氰很難用沖洗去除，因為在普遍情況下水中溶解度極為有限。冷凝液最常以蒸汽沖洗及/或汽提，接著藉由離子交換進行最終純化來純化。對各式各樣用於汽提加工冷凝液的概念的論述可在 J. Madsen: Ammonia Plant Saf. 1(1991) 227-240 中找到。在合成氣體與加工冷凝液中存在氫化氰及存在甲酸於是係非所欲的。

從氣體中移除氫化氰係說明於文獻。於是習知在都市煤氣工廠中， Al_2O_3 能將 HCN 轉換掉，參閱，舉例而言：Hydrolysis of HCN on different oxidic catalysts at 400 °C, J.D.F March, W.B.S Newling, J.Rich, J.Appl.Chem 2, 1952, 681/4。

讓與給 Nitto Chemical Industry K.K.的 JP 專利申請案第 53-5065 號揭示了一種用於處理含氫化氰廢氣的兩步驟方法。廢氣產生自使用氫化氰的製程，例如氨氧化、電鍍、冶金工業及其他工業。第一步驟係包含在水解催化劑的存在下將氫化氰水解成氨與一氧化碳，該水解催化劑含有至少一選自於由鋁、鉬、鈮、鐵、鈷、鎳、銅、鎂、銀與銲所構成之群組的元素。水解催化劑較佳為活性氧化鋁 (alumina)。較佳者亦有攜帶鹼金屬及/或鹼土金屬的氧化鋁、 MgO 或 TiO_2 。第二步驟為氧化步驟，藉其在氧化催化劑的存在下，氨與一氧化碳被轉換成氮與二氧化碳。

提供了水解催化劑為浸漬過硝酸銲、氯鉑酸抑或氯化鈾的氧化鋁的實施例。

US 專利第 6107353 號揭示了在經催化水解步驟中移除氫化氰，接著以洗滌步驟移除所形成的氫。該水解催化劑包含特定份量的氧化鋁、鉬與鈦的氧化物。

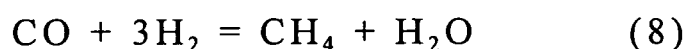
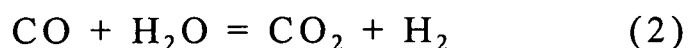
有關於冷凝液中存在甲酸以及有可能藉由反應(5)在催化反應器中形成甲酸的問題在上述揭示內容中皆未討論且對此問題並無提供任何解決方案。

於是本發明的目標係提供一種方法，藉該方法在水汽冷凝之前從濕潤合成氣體中移除氫化氰，俾使乾燥合成氣體與冷凝液二者中的氫化氰含量降至較低含量。

本發明的另一目標係提供一除了從合成氣體中移除氫化氰以外一亦移除合成氣體生成器中藉由反應(5)所形成的甲酸及其衍生物的方法。

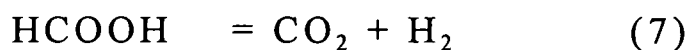
【發明內容】

現在出人意料地已有可能發展出一種能同時地、催化性地根據反應(6)分解氫化氰及根據反應(7)分解甲酸的方法，該方法並無引起例如根據反應(8)的甲烷化反應或根據反應(2)的轉換反應之反應。氫化氰被分解成一氧化碳，而甲酸被分解成二氧化碳與氫。該等轉換反應與甲烷化反應在一些情況中可能是不欲見的，因為該等反應可能以負面方式改變合成氣體的整體組成且導致生產能力的喪失。



氫化氰和甲酸的移除作用可藉由一種一除了根據反應

(6)分解氫化氰以外一亦經由譬如根據反應(7)的去氫作用分解甲酸的方法達成：



本發明的方法係有關從包含氫化氰、甲酸及甲酸衍生物、一氧化碳與氫的合成氣體中催化性移除氫化氰、甲酸及甲酸衍生物，該方法包含使合成氣體接觸一催化劑，該催化劑包含一或多種選自於由銀、金、銅、鈀、鉑及該等的混合物所構成之群組的金屬且該金屬係支撐在包含銦、鈮、釧、鈾、鈦、鋳、鋁、鋅、鉻與鉬的氧化物當中至少一者的載體上。

藉由應用本發明的方法，合成氣體與加工冷凝液中的氫化氰和甲酸以及呈甲酸鹽/酯與甲醯胺形式的甲酸衍生物的含量降低了。

本發明亦包括新穎的催化劑，其包含一或多種選自於由銀、金、銅、鈀、鉑及該等的混合物所構成之群組的金屬，且該金屬係支撐在包含銦、鈮、釧、鈾、鈦、鋳、鋁、鋅、鉻與鉬的氧化物當中至少一者的載體上。

【實施方式】

本發明的方法係關於雜質氫化氰和甲酸的移除。關於甲酸，其亦意謂著呈甲醯胺、甲酸鹽/酯（例如甲酸與鹼的中和作用所形成的鹽、或例如衍生自甲酸的酯）形式的甲酸衍生物。甲酸根離子具有化學式 HCOO^- 。

本發明的方法運用特殊催化劑以供同時分解存在於合成氣體中的氫化氰和甲酸。該催化劑催化氫化氰的水解反應以及甲酸及其衍生物經由去氫作用的分解反應。該催化劑包含金屬銀、金、銅、鈀、鉑及該等的混合物當中至少一者。金屬可呈氧化形式。該金屬或金屬氧化物係支撐在選自於由鈦、鈮、釧、鈾、鈦、鋳、鋁、鋅、鉻、鉬及其混合物的氧化物所構成之群組的載體上。在本發明的方法中應用此催化劑可使一相較於未經處理的合成氣體一經過處理的合成氣體中的氫化氰和甲酸及衍生物的份量減少。

該催化劑包含 0.01 至 40 wt % 濃度的金屬。較佳為 0.05 至 20 wt %。較佳地，該金屬為鈀或銀，且最佳地，該金屬為銀。

該催化劑包含了由鈦、鈮、釧、鈾、鈦、鋳、鋁、鋅、鉻、鉬及該等的混合物的氧化物所製備的載體。較佳的是以鈾、鋳、鋁、鉬、鈦及該等的混合物的氧化物為基底的載體。最佳的是由鈦白(titania)或二氧化鈦 TiO_2 及鋳石(zirconia)或氧化鋳 ZrO_2 或該等的混合物所製成的載體。純化合物或市面上可購得的產品可用於製備所有該等載體。

可使用所有形式的鈦白，舉例來說，呈銳鈦礦形式的鈦白。

本發明的一較佳具體實例係利用包含沈積在氧化鈦及/或氧化鋳上的銀之催化劑的方法。該等催化劑係尤其有效於同時移除氫化氰和甲酸及其衍生物。

水解反應係於 100 - 400 °C 的溫度及 1 - 100 巴的壓力下進行。最佳的是 50 - 350 °C 的溫度及 1 - 80 巴的壓力。此溫度範圍是最理想的，因為可基本上避免水煤氣轉換反應且該等壓力可應用於經由費雪-閼布希法以進一步製備甲醇或 DME 或液態碳氫化合物的合成。於較低溫度時，可能感受到較低的活性，因此可能希望增加催化劑的金屬含量。較低溫度通常由反應物混合物的露點決定，其一般介於 50 - 200 °C 之間。

本發明的方法可在徑向流轉換器型反應器中進行。另一種適宜的反應器類型含有數個並聯的絕熱床。在氫化氫的水解及甲酸的分解反應結束之後，製程工氣體可於一或多個步驟中冷卻並分成適用於進一步處理成，舉例而言，甲醇、DME 及 / 或液態碳氫化合物的合成氣體流以及含有經溶解氣體的冷凝液流。冷凝液流可送至汽提塔以供進一步分離成分。

第 1 圖顯示本發明的一較佳具體實例。具有主要成分一氧化碳、二氧化碳與氫且經雜質氫化氫和甲酸及甲酸衍生物污染的合成氣體 1 被傳送至氫化氫分解反應器 2，以將氫化氫催化性水解成一氧化碳與氫並同時將甲酸分解成二氧化碳與氫。來自氫化氫分解反應器 2 的製程氣體 3 係於一或多個冷卻步驟 4 中冷卻至一低於水汽冷凝所需溫度的溫度。

冷卻步驟期間所產生的熱可用於，舉例而言，製造蒸汽或作為熱交換重組器的熱源，以供加熱鍋爐給水或用於

其他目的。

經冷卻的製程氣體 3 隨後被傳送至分離器 5 以分成兩束流：一適用於進一步轉換的經清潔之合成氣體流 6 以及一冷凝液流 7。冷凝液流 7 可藉由將其傳送至，舉例而言，汽提塔以移除二氧化碳、氨及其他經溶解氣體來進一步純化。氫化氰和甲酸及其衍生物的含量—相較於未根據本發明進行的方法—將有所降低。

該經清潔的合成氣體流係適用於進一步轉換成，舉例而言，甲醇及/或二甲醚。其亦可用作為經由費雪-闕布希法合成碳氫化合物的起始材料。所希望的是使用本發明的方法將合成氣體中的氫化氰數量降低至少 80%、較佳降低 90% 且最佳降低 95%。同樣地，所希望的是使用本發明的方法將合成氣體與冷凝液中的甲酸及衍生物的總數量較佳降低超過 25% 且最佳降低超過 50%。

該催化劑可藉由使適宜金屬源沈積在所欲載體之金屬氧化物上來製備。沈積可藉由浸漬或初濕含浸技術。沈積有金屬的載體隨後被乾燥並於約 250-500 °C 的溫度下煅燒，以製造氧化物形式。350-450°C 的溫度係較佳的。催化劑可於 200-600 °C 的溫度下以氫處理 1-24 小時。較佳的是 230-550 °C 的溫度。

該催化劑亦可藉由將金屬鹽溶液和載體混合以形成可被擠壓的糊膏來製備。所得的催化性材料隨後被乾燥並於 250-500 °C 的溫度下煅燒，以製造如稍早所提及的氧化物形式。

該催化劑可藉由使金屬沈積在呈銳鈦礦載體形式的載體上或沈積在丸粒上來製備。

金屬鹽類，舉例而言，硝酸鹽係適用於本發明的方法。亦可使用其他化合物，例如金屬錯合物，譬如 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ 與 $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_3]$ 。

呈現帶有催化層之結構化元件形式的催化性硬體係適用於本發明的方法。兩類結構化元件係尤其適用於本發明的方法——直通道型元件以及交叉波浪型元件。

其他催化性結構化元件亦可應用於本發明的方法。該等可譬如為催化劑丸粒、連接至管壁的催化劑或連接至反應器管壁上之結構的催化劑。催化劑亦可為鍋爐或鍋爐給水預熱器的管壁上之塗層的形式。

實施例

使用不同催化劑的實驗係利用主要由具有相當於來自自熱性重組單元之合成氣體的組成的氫、一氧化碳、二氧化碳所構成的合成氣體來進行。

雜質係如下列般製備：氫化氰係由氰化鈉的酸蒸餾製造。所使用的甲酸為分析級的 32% 甲酸溶液。所使用的氮為 25% 氮溶液（分析級）。

雜質氫化氰、氮與甲酸隨後添加至測試單元之蒸發器的給水中。合成氣體中的雜質數量係相當於來自自熱性重組單元之合成氣體中所預期的數量。來自蒸發器的所得蒸汽與雜質內容物係和合成氣體混合，以形成在測試單元中受測的測試氣體。

在所有實施例中，氣體組成係以體積％、體積 ppb 或體積 ppm 給定。

測試氣體的組成顯示於表 1：

表 1

測試氣體的成分		濃度	
		實施例 1-6	實施例 7-16
H ₂	[%]	45-60	45-60
H ₂ O	[%]	10-20	15-25
CO	[%]	23-36	25-30
CO ₂	[%]	2-3	0
Ar	[%]	0-3	0
總計	[%]	100	100
雜質：			
HCN	ppb	1700-4500	7000-12000
HCOOH	ppb	300-1900	13000-18000
NH ₃	ppm	164	164

實驗係於 1 - 28 巴、介於 150 - 350 °C 的溫度範圍內進行。

濕潤氣體中的 CO、甲酸與衍生物及氫化氰的濃度係以乾燥氣體與水的進料流速及反應器入口氣體與出口氣體的乾燥氣體分析為基礎計算。

CO、HCN 與 HCOOH 的比例係如下列：

$$\text{CO 比例} = \text{CO}_{\text{出口}} / \text{CO}_{\text{入口}}$$

$$\text{HCN 比例} = \text{HCN}_{\text{出口}} / \text{HCN}_{\text{入口}}$$

$$\text{HCOOH 比例} = \text{HCOOH}_{\text{出口}} / \text{HCOOH}_{\text{入口}}$$

HCOOH 的比例涵蓋甲酸及其衍生物二者。

甲酸及其衍生物係於濕潤氣體冷凝之後的液相中找到。液相中的濃度係以離子層析法測定，偵測極限約為 0.1 mg/l。

氰化氫於濕潤氣體冷凝之後的水相中及氣相中皆有發現到。HCN 的氣相濃度係以於裝有 pH 大於 12 的鹼性液體的塵樣採收瓶 (impinger bottle) 中的吸收來測量。吸收係進行一段特定時間，並以氣量計測量吸收之後的氣體體積。被塵樣採收瓶吸收的數量是以離子選擇性層析法判定，偵測極限約為 0.1 mg/l。

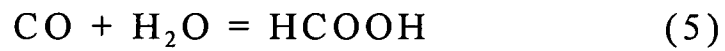
為了防止 HCN 在膨脹後從液體逸出，水相冷凝液係取樣於裝有 1 粒固體 NaOH 的瓶子裡。樣本以同樣方式分析。

受測催化劑係藉由使經煅燒的多孔氧化物載體以金屬浸漬或者藉由混合及捏合該等成分、接著擠壓並煅燒來製造。金屬以水溶液形式使用。水溶液濃度係取決於最終催化劑中的所欲金屬濃度及催化劑的孔洞體積（其介於 230-600 ml/kg 催化劑載體）。表面積係介於 64 - 250 且對結果無顯著影響。

經浸濕的催化劑於 100 °C 乾燥 1 小時，接著於 500 °C 煅燒 2 小時。

實施例 1：比較

使用 3-9 mm 丸粒的 γ 氧化鋁 Al_2O_3 作為催化劑來測試。觀察到氧化鋁能夠分解 HCN 。然而，氧化鋁亦經由下列反應形成甲酸與甲酸鹽/酯：



出現的 HCOOH 量涵蓋了甲酸及其衍生物二者的存在。結果展示於表 2。

表 2

Al_2O_3 催化劑：		
溫度	deg C	318
壓力	巴	25
催化劑體積	ml	15
空間速度	Nl/l/h	11708
入口氣體組成/濕：		
H_2	%	51.7
CO	%	31.1
CO_2	%	2.3
H_2O	%	14.9
濕潤氣體中的 HCN	ppb	1760
HCOOH	ppb	316
出口氣體組成/濕：		
CO	%	30.6
HCN	ppb	39
HCOOH	ppb	10160
CO 比例		0.984
HCN 比例		0.022
HCOOH 比例		32.15

在測試條件下觀察到氧化鋁催化劑轉換大約 1.4 % 的一氧化碳，其為非所欲的。再者，可看到 HCOOH 比例為 32，這指出甲酸及其衍生物的大量形成。

實施例 2：（比較）

在和實施例 1 相同的反應條件下使用 3-9 mm 丸粒、呈銳鈦礦形式的鈦白作為催化劑來測試。結果顯示於表 3：

表 3

TiO ₂ 催化劑		
溫度	deg C	272
壓力	巴	28
催化劑體積	ml	35.10
空間速度	Nl/l/h	24028
入口氣體組成/濕		
H ₂	%	59.4
CO	%	23.6
CO ₂	%	0.0
H ₂ O	%	17.0
濕潤氣體中的 HCN	ppb	3584
HCOOH	ppb	1862
出口氣體組成/濕		
CO	%	23.6
HCN	ppb	244
HCOOH	ppb	20953
CO 比例		1.000
HCN 比例		0.068
HCOOH 比例		11.25

如表 3 所示，TiO₂ 於 HCN 轉換係為較有效的催化劑，但亦形成甲酸及衍生物。可看到 HCOOH 比例為 11，這指

出甲酸及其衍生物的形成。使用 TiO_2 幾乎沒有水煤氣轉換反應。

實施例 3：

7 wt% 銀（置於鈦白上）係藉由將多孔的 3 mm 鈦白丸粒浸漬於每 100 ml 溶液含有 22.1 g 硝酸銀的水溶液中來製造。經浸漬的鈦白於 110 °C 乾燥，接著於 500 °C 使硝酸銀分解 1 小時。該催化劑係於和實施例 1 類似的反應條件下、於低與高空間速度測試。結果顯示於表 4：

表 4

7 wt % Ag/TiO ₂ 催化劑			
溫度	deg C	322	322
壓力	巴	25	25
催化劑體積	ml	5.30	5.30
空間速度	Nl/l/h	35640	3573
入口氣體組成/濕			
H ₂	%	47.1	45.5
CO	%	35.5	34.2
CO ₂	%	2.5	2.5
H ₂ O	%	14.9	17.8
濕潤氣體中的 HCN	Ppb	3450	4126
HCOOH	Ppb	2741	3278
出口氣體組成/濕			
CO	%	34.4	27.6
HCN	Ppb	26	138
HCOOH	Ppb	1225	1186
CO 比例		0.969	0.807
HCN 比例		0.008	0.033
HCOOH 比例		0.447	0.362

將銀添加至 TiO_2 降低了甲酸及衍生物的濃度，如表 4 所示，降低達超過 60%。

催化劑上有發生些許水煤氣轉換反應。

實施例 4：

使用 3-9 mm 丸粒、使用 7 wt% Ag (置於 TiO_2 上) 於較低溫度、於低與高空間速度重複實施例 3。結果顯示於表 5。

表 5

7 wt% Ag/ TiO_2 催化劑			
溫度	deg C	182	181
壓力	巴	25	25
催化劑體積	ml	5	5
空間速度	Nl/l/h	35449	3311
入口氣體組成/濕			
H_2	%	47.1	44.7
CO	%	35.4	33.7
CO_2	%	2.5	2.4
H_2O	%	15.0	19.2
濕潤氣體中的 HCN	ppb	3465	4452
HCOOH	ppb	2753	3537
出口氣體組成/濕			
CO	%	35.3	33.4
HCN	ppb	373	41
HCOOH	ppb	762	1392
CO 比例		0.997	0.991
HCN 比例		0.108	0.009
HCOOH 比例		0.277	0.394

結果指出有效地降低了 HCN 與甲酸及其衍生物的含
量。轉換反應亦較少發生。

實施例 5：

0.2 wt% Ag (置於 TiO_2 單石上) 係藉由將具有液壓直
徑為 1.1 mm 之極小通道的多孔單石浸漬來製造。浸漬係
使用每 100 ml 溶液含 0.6 g 硝酸銀的水溶液完成。單石於
110 °C 下乾燥，接著於 500 °C 煅燒 1 小時，以令硝酸銀分
解。含銀單石係和不含銀的 TiO_2 單石催化劑相比。實驗係
於低與高空間速度且於兩個不同溫度下進行。結果顯示於
表 6。

表 6

催化劑		TiO ₂ 單石 (比較)	0.2% Ag/置於 TiO ₂ 單石上		
溫度	deg C	290	290	195	192
壓力	巴	28	28	28	28
催化劑體積	ml	19	19.34	19	19
空間速度	NI/l/h	43607	43607	43607	4087
入口氣體組成/濕					
H ₂	%	59.4	59.5	59.5	59.5
CO	%	23.6	23.5	23.5	23.5
CO ₂	%	0.0	0.0	0.0	0.0
H ₂ O	%	17.0	17.0	17.0	17.0
濕潤氣體中的 HCN	Ppb	4427	4427	4427	4428
HCOOH	Ppb	1862	1862	1862	1863

出口氣體組成/濕					
CO	%	23.5	23.5	23.5	23.5
HCN	Ppb	320	312	599	14
HCOOH	Ppb	17494	1131	599	1331
CO 比例		0.996	1.000	1.000	1.000
HCN 比例		0.072	0.070	0.135	0.003
HCOOH 比例		9.395	0.607	0.322	0.714

可看出將銀添加在 TiO_2 單石上使甲酸及衍生物的濃度下降至一低於進料內濃度的數值。

實施例 6：

以含有較低濃度的銀的催化劑重複實施例 4。使用 1.8 wt% Ag (置於 TiO_2 上)。該催化劑係藉由將多孔的 3 mm 鈦白丸粒浸漬於每 100 ml 溶液含有 5.4 g 硝酸銀的水溶液中來製造。經浸漬的鈦白於 110 °C 乾燥，接著於 500 °C 使硝酸銀分解 1 小時。結果顯示於表 7。

表 7

1.8 wt % Ag/ TiO_2 催化劑			
溫度	deg C	195	195
壓力	巴	28	28
催化劑體積	ml	27.23	27.23
空間速度	NI/l/h	30975	5608
入口氣體組成/濕			
H ₂	%	55.3	55.3
CO	%	23.6	23.6
CO ₂	%	4.1	4.1
H ₂ O	%	17.0	17.0
濕潤氣體中的 HCN	ppb	3630	3620
HCOOH	ppb	798	796

出口氣體組成/濕			
CO	%	23.6	23.6
HCN	ppb	116	66
HCOOH	ppb	333	199
CO 比例		1.000	1.000
HCN 比例		0.032	0.018
HCOOH 比例		0.417	0.250

從表 7 可看出降低甲酸與衍生物及氫化氰份量的能力係維持不變。轉換反應減少了。

實施例 7：

Ag/Y₂O₃/Al₂O₃ 催化劑係如下文般製備：將 40 g Y₂O₃ 和 25 g 氧化鋁凝膠及溶於 1 ml H₂O 的 1.8 g AgNO₃ 混合。將混合物捏合成糊，該糊被擠出。擠出物於 110 °C 乾燥 16 h，之後於 500 °C 煅燒 2 h。以 ICP 分析的樣本 Ag 含量為 2.2 wt%。載體含有 88 wt% Y₂O₃ 與 12 wt% Al₂O₃。為用於催化性測試，將擠出物被切碎至 150-300 μm 的顆粒大小。結果顯示於表 8。

表 8

2.2 wt% Ag/Y ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ 催化劑：		
溫度	deg C	185
壓力	巴	28
催化劑體積	ml	0.203
空間速度/濕	NI/h/m ³	73500

入口氣體組成/濕：		
H ₂	%	53.1
CO	%	27.4
CO ₂	%	0
H ₂ O	%	19.5
濕潤氣體中的 HCN	ppb	11088
HCOOH	ppb	13422
出口氣體組成/濕：		
CO	%	27.4
HCN	ppb	2180
HCOOH	ppb	1267
CO 比例		1.000
HCN 比例		0.197
HCOOH 比例		0.094

從表 8 可看出氫化氰、甲酸及甲酸衍生物的含量降低了。

實施例 8

Pd/Y₂O₃/Al₂O₃ 催化劑係如下文般製備：將 80 g Y₂O₃ 和 50 g 氧化鋁凝膠及溶於 5 ml 稀硝酸的 2.8 g [Pd(NH₃)₄](HCO₃)₂ 混合。將混合物捏合成糊，該糊被擠出。擠出物於 110 °C 乾燥 16 h，之後於 500 °C 煅燒 2 h。以 ICP 分析的樣本 Pd 含量為 0.91 wt%。載體含有 88 wt% Y₂O₃ 與 12 wt% Al₂O₃。為用於催化性測試，將擠出物壓碎至

150-300 μm 的顆粒大小。結果顯示於表 9。

表 9

0.91 wt% Pd/Y ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ 催化劑：		
溫度	deg C	185
壓力	巴	28
催化劑體積	ml	0.202
空間速度/濕	Nl/h/m ³	73900
入口氣體組成/濕：		
H ₂	%	53.1
CO	%	27.4
CO ₂	%	0
H ₂ O	%	19.5
濕潤氣體中的 HCN	ppb	11088
HCOOH	ppb	13422
出口氣體組成/濕：		
CO	%	27.4
HCN	ppb	1391
HCOOH	ppb	1405
CO 比例		1.000
HCN 比例		0.125
HCOOH 比例		0.105

從表 9 可看出氫化氰、甲酸及甲酸衍生物的含量降低了。

實施例 9：

Ag/CeO₂/ZrO₂ 催化劑係如下文般製備：將 580 g Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶於水至總體積為 400 ml。以 2-丙醇將溶於 1-丙醇(160 g)的 70 wt% Zr(OCH(CH₃)₂)₄ 溶液稀釋成總體積為 600 ml。在急速混合的同時將水溶液快速加至醇溶

液中。將沈澱物過濾取出、清洗、乾燥並於 500 °C 煅燒 5 h。之後將該載體浸漬於 AgNO_3 水溶液內至初步濕潤。催化劑於 120 °C 乾燥並於 450 °C 煅燒 2 h。以 ICP 分析的樣本 Ag 含量為 1.5 wt%。載體含有 85 wt% CeO_2 與 15 wt% ZrO_2 。為用於催化性測試，將擠出物碾至 150-300 μm 的顆粒大小。結果顯示於表 10。

表 10

1.5 wt% Ag/CeO ₂ /ZrO ₂ 催化劑：		
溫度	deg C	185
壓力	巴	28
催化劑體積	ml	0.203
空間速度/濕	Nl/h/m ³	73700
入口氣體組成/濕：		
H ₂	%	53.1
CO	%	27.4
CO ₂	%	0
H ₂ O	%	19.5
濕潤氣體中的 HCN	ppb	11088
HCOOH	ppb	13422
出口氣體組成/濕：		
CO	%	27.4
HCN	ppb	817
HCOOH	ppb	158
CO 比例		1.000
HCN 比例		0.074
HCOOH 比例		0.012

從表 10 可看出氫化氰、甲酸及甲酸衍生物的含量降低了。

實施例 10：

Pt/CeO₂/ZrO₂ 催化劑係如下文般製備：將 580 g Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶於水至總體積為 400 ml。以 2-丙醇將溶於 1-丙醇(160 g)的 70 wt% Zr(OCH(CH₃)₂)₄ 溶液稀釋成總體積為 600 ml。在急速混合的同時將水溶液快速加至醇溶液中。將沈澱物過濾取出、清洗、乾燥並於 500 °C 煅燒 5 h。之後將該載體浸漬於 [Pt(NH₃)₄](HCO₃)₂ 水溶液內至初步濕潤。催化劑於 120 °C 乾燥並於 450 °C 煅燒 2 h。以 ICP 分析的樣本 Pt 含量為 3.4 wt%。載體含有 85 wt% CeO₂ 與 15 wt% ZrO₂。為用於催化性測試，將擠出物碾至 150-300 μm 的顆粒大小。結果顯示於表 11。

表 11

3.4 wt% Pt/CeO₂/ZrO₂ 催化劑：		
溫度	deg C	185
壓力	巴	28
催化劑體積	ml	0.204
空間速度/濕	Nl/h/m ³	73300
入口氣體組成/濕：		
H ₂	%	53.1
CO	%	27.4
CO ₂	%	0
H ₂ O	%	19.5
濕潤氣體中的 HCN	ppb	11088
HCOOH	ppb	13422
出口氣體組成/濕：		
CO	%	27.4
HCN	ppb	455
HCOOH	ppb	6825

CO 比例		1.000
HCN 比例		0.041
HCOOH 比例		0.508

從表 11 可看出氫化氰、甲酸及甲酸衍生物的含量降低了。

實施例 11：

1.5 wt% Ag/TiO₂ 催化劑係如下文般製備：將 180 g TiO₂ 粉末和含有 3.5 wt% Ag 的 75 g AgNO₃ 水溶液混合。將混合物揉捏成糊，該糊被擠出。擠出物於 150 °C 乾燥 3 h，之後於 525 °C 煅燒 2 h。以 ICP 分析的樣本 Ag 含量為 1.5 wt% Ag。為用於催化性測試，將擠出物碾至 150-300 μm 的顆粒大小。結果顯示於表 12。

表 12

1.5 wt% Ag/TiO ₂ 催化劑：		
溫度	deg C	185
壓力	巴	28
催化劑體積	ml	0.260
空間速度/濕	Nl/h/m3	57500
入口氣體組成/濕：		
H ₂	%	53.1
CO	%	27.4
CO ₂	%	0
H ₂ O	%	19.5
濕潤氣體中的 HCN	ppb	11088
HCOOH	ppb	13422

出口氣體組成/濕：		
CO	%	27.4
HCN	ppb	1514
HCOOH	ppb	703
CO 比例		1.000
HCN 比例		0.137
HCOOH 比例		0.052

從表 12 可看出氫化氰、甲酸及甲酸衍生物的含量降低了。

實施例 12：

Ag/Al₂O₃ 催化劑係如下文般製備： 50 g Al₂O₃ 擠出物係以 1.58 g AgNO₃ 溶於 37.5 ml H₂O 的溶液浸漬至初步濕潤。該樣本於 110 °C 下乾燥，之後於 500 °C 煅燒 2 h。以 ICP 分析的樣本 Ag 含量為 1.9 wt%。為用於催化性測試，將擠出物碾至 150-300 μm 的顆粒大小。結果顯示於表 13。

表 13

1.9 wt% Ag/Al₂O₃ 催化劑：		
溫度	deg C	185
壓力	巴	11
催化劑體積	ml	0.315
空間速度/濕	Nl/h/m3	50100
入口氣體組成/濕：		
H ₂	%	50.4
CO	%	26.0
CO ₂	%	0
H ₂ O	%	23.6
濕潤氣體中的 HCN	ppb	9777
HCOOH	ppb	17032

出口氣體組成/濕：		
CO	%	N/A
HCN	ppb	6879
HCOOH	ppb	8260
CO 比例		N/A
HCN 比例		0.704
HCOOH 比例		0.485

從表 13 可看出氫化氰、甲酸及甲酸衍生物的含量降低了。

實施例 13：

Pd-Pt/Al₂O₃ 催化劑係如下文般製備：50 g Al₂O₃ 擠出物係以 0.68 g [Pd(NH₃)₄](HCO₃)₂ 與 0.28 g [Pt(NH₃)₄](HCO₃)₂ 溶於 37.5 ml H₂O 的溶液浸漬至初步濕潤。該樣本於 110 °C 下乾燥，之後於 500 °C 煅燒 2 h。以 ICP 分析的樣本金屬含量為 0.49 wt% Pd 及 0.28 wt% Pt。為用於催化性測試，將擠出物碾至 150-300 μm 的顆粒大小。結果顯示於表 14。

表 14

0.49 wt% Pd-0.28 wt% Pt/Al₂O₃ 催化劑：		
溫度	deg C	185
壓力	巴	28
催化劑體積	ml	0.326
空間速度/濕	Nl/h/m ³	45800
入口氣體組成/濕：		
H ₂	%	53.1
CO	%	27.4
CO ₂	%	0
H ₂ O	%	19.5

濕潤氣體中的 HCN	ppb	7753
HCOOH	ppb	13422
出口氣體組成/濕：		
CO	%	27.4
HCN	ppb	2093
HCOOH	ppb	2535
CO 比例		1.000
HCN 比例		0.270
HCOOH 比例		0.189

從表 14 可看出氫化氰、甲酸及甲酸衍生物的含量降低了。

實施例 14：

Ag/ZnO 催化劑係如下文般製備：100 g ZnO 擠出物係以 3.16 g AgNO₃ 溶於 35.0 ml H₂O 的溶液浸漬至初步濕潤。該樣本於 110 °C 下乾燥，之後於 500 °C 煅燒 2 h。以 ICP 分析的樣本 Ag 含量為 2.0 wt%。為用於催化性測試，將擠出物碾至 150-300 μm 的顆粒大小。結果顯示於表 15。

表 15

2.0 wt% Ag/ZnO 催化劑：		
溫度	deg C	185
壓力	巴	28
催化劑體積	ml	0.173
空間速度/濕	Nl/h/m3	86700

入口氣體組成/濕：		
H ₂	%	53.2
CO	%	27.4
CO ₂	%	0
H ₂ O	%	19.4
濕潤氣體中的 HCN	ppb	7714
HCOOH	ppb	13354
出口氣體組成/濕：		
CO	%	27.4
HCN	ppb	816
HCOOH	ppb	4268
CO 比例		1.000
HCN 比例		0.106
HCOOH 比例		0.320

從表 15 可看出氫化氰、甲酸及甲酸衍生物的含量降低了。

實施例 15：

Pd/MoO₃/Al₂O₃ 催化劑係如下文般製備：將 220 g Al₂O₃ 擠出物加至 108 g MoO₃ 懸浮於 700 ml H₂O 的懸浮液中。將混合物加熱至迴流達 16 h，致使 MoO₃ 吸附在 Al₂O₃ 表面上。擠出物以過濾單離、於 110 °C 乾燥並於 450 °C 煅燒 2 h。之後，100 g MoO₃/Al₂O₃ 擠出物係以 [Pd(NH₃)₄](HCO₃)₂ 溶於稀硝酸的溶液浸漬至初步濕潤。該樣本於 110 °C 下乾燥，之後於 500 °C 煅燒 2 h。以 ICP 分析的樣本 Pd 含量為 0.87 wt%。為用於催化性測試，將擠

出物碾至 150-300 μm 的顆粒大小。結果顯示於表 16。

表 16

0.87 wt% Pd/MoO ₃ /Al ₂ O ₃ 催化劑：		
溫度	deg C	185
壓力	巴	28
催化劑體積	ml	0.237
空間速度/濕	Nl/h/m ³	63400
入口氣體組成/濕：		
H ₂	%	53.2
CO	%	27.4
CO ₂	%	0
H ₂ O	%	19.4
濕潤氣體中的 HCN	ppb	7714
HCOOH	ppb	13354
出口氣體組成/濕：		
CO	%	27.4
HCN	ppb	59
HCOOH	ppb	970
CO 比例		1.000
HCN 比例		0.008
HCOOH 比例		0.073

從表 16 可看出氫化氰、甲酸及甲酸衍生物的含量降低了。

實施例 16：

A high load Ag/TiO₂ 催化劑係如下文般製備：20 g TiO₂ 擠出物係以 7.0 ml 含有 7.85 g AgNO₃ 的水溶液浸漬至初步濕潤。該樣本於 110 °C 下乾燥，之後於 500 °C 煅燒 2 h。以 ICP 分析的樣本 Ag 含量為 18.4 wt%。為用於催化性測試，將擠出物碾至 150-300 μm 的顆粒大小。結果顯示於表 17。

表 17

18.4 wt% Ag/TiO₂ 催化劑：		
溫度	deg C	185
壓力	巴	28
催化劑體積	ml	0.204
空間速度/濕	Nl/h/m ³	73600
入口氣體組成/濕：		
H ₂	%	53.2
CO	%	27.4
CO ₂	%	0
H ₂ O	%	19.4
濕潤氣體中的 HCN	ppb	11088
HCOOH	ppb	13422
出口氣體組成/濕：		
CO	%	27.4
HCN	ppb	665
HCOOH	ppb	1358
CO 比例		1.000
HCN 比例		0.060
HCOOH 比例		0.101

從表 17 可看出氫化氰、甲酸及甲酸衍生物的含量降低了。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係顯示本發明方法的一具體實例。

【主要元件符號說明】

- 1 合成氣體
- 2 氫化氰分解反應器
- 3 製程氣體
- 4 冷卻裝置
- 5 分離器
- 6 合成氣體流
- 7 冷凝液流

十、申請專利範圍：

1.一種從包含氫化氰、甲酸及甲酸衍生物、一氧化碳與氮的合成氣體中催化性移除氫化氰、甲酸及甲酸衍生物的方法，該方法包含使合成氣體接觸一催化劑，該催化劑包含一或多種選自於由銀、金、銅、鈮、鉑及該等的混合物所構成之群組的金屬且該金屬係支撐在包含鈦、鈮、鎳、鈷、鉍、鋁、鋅、鉻與鉬的氧化物當中至少一者的載體上，其中氫化氰被分解成一氧化碳與氮，而甲酸被分解成二氧化碳與氮。

2.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該催化劑係包含 0.01 至 40 wt % 的一或多種金屬。

3.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該催化劑係包含 0.05 至 20 wt % 的一或多種金屬。

4.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該一或多種金屬係選自於由鈮與銀所構成的群組，且該載體係包含鈷、鈦、鉍、鋁與鉬的氧化物的當中至少一者。

5.根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中該催化劑包括支撐在包含氧化鈦及/或氧化鉍的載體上之銀。

6.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該載體係呈單石形式或呈丸粒形式。

7.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該合成氣體係於介於 150 °C 至 400 °C 的溫度及介於 1 - 100 巴的壓力下和催化劑接觸。

8.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該方法係於徑

向流轉換器反應器中進行。

9.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中移除氫化氰、甲酸及甲酸衍生物之後的合成氣體係經冷卻並分成經清潔的合成氣體流及冷凝液流。

十一、圖式：

如次頁。

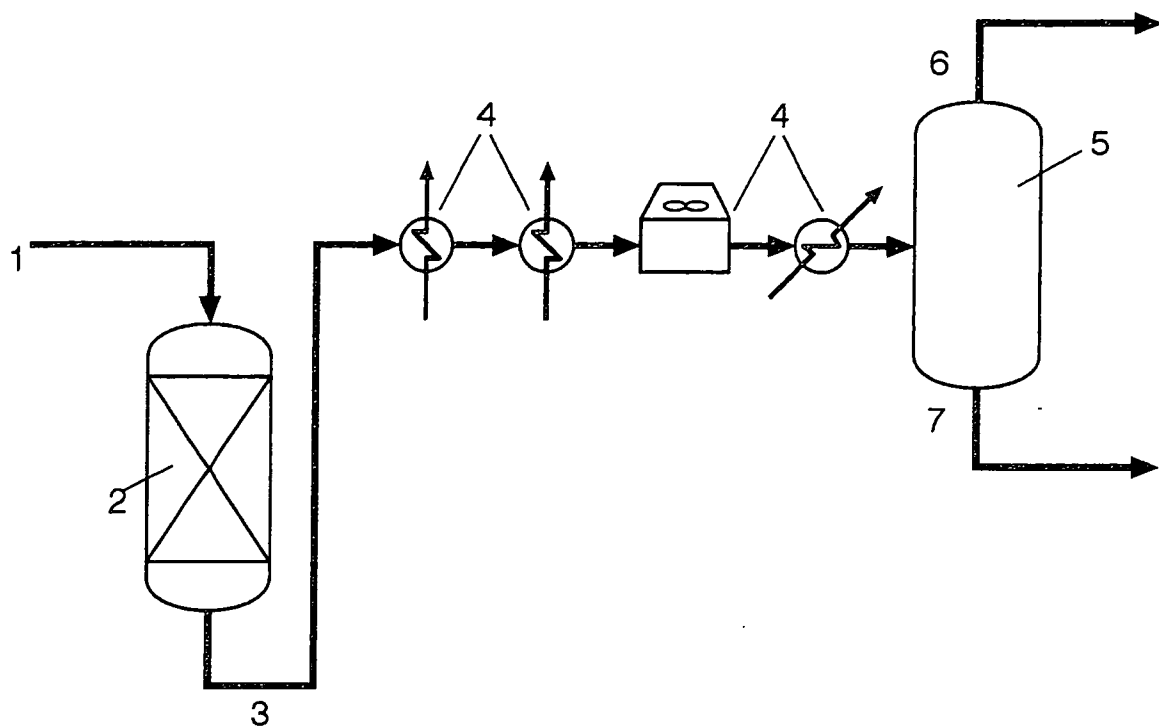


圖 1