



(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 201016634 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：098125976

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 31 日

(51)Int. Cl. : C07C1/22 (2006.01) C07C11/04 (2006.01)

(30)優先權：2008/07/31 美國 12/221,137

(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：陳萊元 CHEN, LAIYUAN (CN)；查普曼 喬瑟費娜 CHAPMAN, JOSEFINA T.
(US)；辛克 詹姆斯 H ZINK, JAMES H. (US)；金米 芭芭拉 F KIMMICH,
BARBARA F. (US)；約翰斯頓 維克多 J JOHNSTON, VICTOR J. (US)；范 德
爾德瓦爾 珍 科內 VAN DER WAAL, JAN CORNELIS (NL)；路納紐克 維吉
ZUZANIUK, VIRGINIE (FR)

(74)代理人：李貴敏

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

用以在一單一反應區中由醋酸直接催化產製乙烯之製程

PROCESS FOR CATALYTICALLY PRODUCING ETHYLENE DIRECTLY FROM ACETIC ACID IN
A SINGLE REACTION ZONE

(57)摘要

本發明係揭露並請求保護一種選擇性產製乙烯之方法，係於單一反應區中經由對氫化觸媒組成物之醋酸之氣相反應以形成乙烯。於本發明之實施例中，係於氣相中以約 250°C 至 350°C 之溫度，於以氧化鐵為擔體之銅、銅-鋁觸媒、以 H-ZSM-5 為擔體之鈷、以氧化矽為擔體之鈦-鈷、或以碳為擔體之鈷之醋酸及氫之反應而選擇性產製乙烯。



(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 201016634 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：098125976

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 31 日

(51)Int. Cl. : C07C1/22 (2006.01) C07C11/04 (2006.01)

(30)優先權：2008/07/31 美國 12/221,137

(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：陳萊元 CHEN, LAIYUAN (CN)；查普曼 喬瑟費娜 CHAPMAN, JOSEFINA T.
(US)；辛克 詹姆斯 H ZINK, JAMES H. (US)；金米 芭芭拉 F KIMMICH,
BARBARA F. (US)；約翰斯頓 維克多 J JOHNSTON, VICTOR J. (US)；范 德
爾德瓦爾 珍 科內 VAN DER WAAL, JAN CORNELIS (NL)；路納紐克 維吉
ZUZANIUK, VIRGINIE (FR)

(74)代理人：李貴敏

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

用以在一單一反應區中由醋酸直接催化產製乙烯之製程

PROCESS FOR CATALYTICALLY PRODUCING ETHYLENE DIRECTLY FROM ACETIC ACID IN
A SINGLE REACTION ZONE

(57)摘要

本發明係揭露並請求保護一種選擇性產製乙烯之方法，係於單一反應區中經由對氫化觸媒組成物之醋酸之氣相反應以形成乙烯。於本發明之實施例中，係於氣相中以約 250°C 至 350°C 之溫度，於以氧化鐵為擔體之銅、銅-鋁觸媒、以 H-ZSM-5 為擔體之鈷、以氧化矽為擔體之鈦-鈷、或以碳為擔體之鈷之醋酸及氫之反應而選擇性產製乙烯。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明一般係關於自醋酸產製乙烯之方法。具體而言，本發明係關於在可包含個別觸媒之組合之單一反應區中，將醋酸直接轉換成乙烯之方法。並未意圖以任何理論限制，據信該觸媒能夠以高選擇率及產率而同時氫化醋酸並將中間產物轉換成乙烯。

【先前技術】

對於具經濟價值之將醋酸轉換成乙烯之製程係有長期需求。對不同的工業產物而言，乙烯為重要的商業原料，例如，乙烯可續轉換成不同的聚合物及單體產物。當油價升高時，天然氣及原油的價格波動係導致習知所產之以石油或天然氣為來源之乙烯之成本波動，造成乙烯之替代來源之需求增加。

已報導可於氣相中以沸石觸媒於 150-300°C 之溫度而由不同的乙基酯類製備乙烯。可使用之乙基酯之類型包含甲酸、醋酸、及丙酸之乙基酯。例如參見 Cognion 等人之美國專利第 4,620,050 號，其報導之選擇率為可接受。

Knifton 之美國專利第 4,270,015 號係描述以二步驟製程獲得乙烯，其中，將一氧化碳及氫之混合物(習知為合成氣)與含有 2 至 4 個碳原子之羧酸反應，以形成所述羧酸之對應乙基酯，接著於石英反應器中以約 200°C 至 600°C 之升溫而將該乙基酯熱裂解(pyrolyzed)而獲得乙烯。所得乙烯包含其他烴類之雜質，特別是乙烷。其報導經由 460°C 熱裂解純丙酸乙酯，乙烷濃度可達近 5% 之高量。更重要的是，其報導該酯類轉換率及乙烯產率為非常低。

Schreck 之美國專利第 4,399,305 號係描述使用全氟磺酸樹脂所組成之裂解觸媒(商標名 NAFION®，購自 E. I. DuPont de Nemours & Co)而由醋酸乙酯獲得高純度乙烯。

另一方面，Malinowski 等人，Bull. Soc. Chim. Belg. (1985)，94(2)，93-5，揭露受質(如醋酸)與於擔體(support)材料(如二氧化矽(SiO_2)或二氧化鈦(TiO_2))上異相生成之低價二氧化鈦之反應，得到包含二乙醚、乙烯及甲烷之產物混合物，其選擇率為差。

WO 2003/040037 揭露結晶型微孔磷金屬鋁酸鹽(ELAPO)，尤其是，具有 0.03-0.17 之 Si/Al 比例之 SAPO 型沸石，如 SAPO-5、SAPO-11、SAPO-20、SAPO-18 及 SAPO-34，係有用於作為吸附劑或作為由含有下列之經氧化之原料生產烯烴之觸媒：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、C4-C20 醇、甲基乙基醚、二甲基醚、二乙基醚、二異丙基醚、甲醛、碳酸二甲酯、二甲基酮及/或醋酸。其相似地揭露使用矽磷酸鋁分子篩，其包括至少一種分子篩之交生(intergrown)相。已報導於此製程中，於反應器之反應區，將包含氧化物之原料與包括該分子篩之觸媒在有效製造低級烯烴之條件下接觸，該低級烯烴特別是乙烯及丙烯。參見 Janssen 等人之美國專利第 6,812,372 號。其提及該經氧化之原料包含醋酸，但該揭露書顯示將其限制為甲醇或二甲基醚之一。亦參見 Vaughn 等人之美國專利第 6,509,290 號，其進一步揭露經氧化之原料轉換為烯烴。

雙金屬鈦-錫/二氧化矽觸媒係經由以二氧化矽支持之四丁基錫與二氧化鈦之反應而製備。已報導基於它們的錫/鈦(Sn/Ru)比例，該等觸媒顯示不同的選擇率。特別是，其報導醋酸乙酯之氫解作用之選擇率係相當不同，此為依賴觸媒中之 Sn/Ru 比例。例如，鈦單獨於 SiO_2 上，則該反應無選擇性，可產製甲烷、乙烷、一氧化碳、二氧化碳及乙醇及醋酸。反之，以低錫含量時，該觸媒對醋酸之形成則為相當之選擇性；當高 Sn/Ru 比例時，乙醇為唯一檢測到的產物。參見 Loessard 等人，*Studies in Surface Science and Catalysis* (1989)，Volume Date 1988，48 (Struct. React. Surf.)，591-600。

醋酸之催化性還原作用亦已被研究。例如，Hindermann 等人，J. Chem. Res., Synopses (1980)，(11)，373，已揭露以鐵及鹼催化之鐵之醋酸之催化性還原作用。於研究中，他們發現以鹼催化之鐵之醋酸之還原作用係依賴溫度之至少兩種途徑。例如，他們發現於 350°C，以皮利亞反應(Piria reaction)為主，並獲得丙酮及二氧化碳，且他們觀察到分解產物甲烷及二氧化碳，反之，該分解產物於較低溫度中還原。另一方面，係於 300°C 中觀察到一般還原反應，致使乙醛及乙醇形成。

自上述，顯然現有製程並不具備必須之乙烯選擇率，或現有技術係具體指明醋酸之外的起始材料，其係昂貴及/或亦產生乙烯之外之產物。

【發明內容】

可以工業規模以高選擇率及產率而直接自醋酸製造乙烯，此係為預料之外的發現。尤其是，本發明提供一種自醋酸選擇性形成乙烯之製程，係包括：在單一反應區中，於氫之存在下以適當氫化觸媒氫化醋酸，以及將中間產物轉換以形成乙烯。作為該等觸媒之實例，可使用下列觸媒金屬：銅、鈷、鈦、鎳、鋁、鉻、鋅、及其混合物。

【實施方式】

係參照下列多個實施例而詳細描述本發明，該等實施例僅作為例示性及用以說明。如後附申請專利範圍所示，於本發明之精神與範疇中，對特定實施例之修改對於本領域熟習技藝之人士係為顯而易知。

除非特別加以定義，否則此處所用術語係指其通常意義。除非另行指明，否則%等用語意指莫耳百分比(mole %)。

“轉化率”係以飼入之醋酸為基礎之莫耳百分比表示。

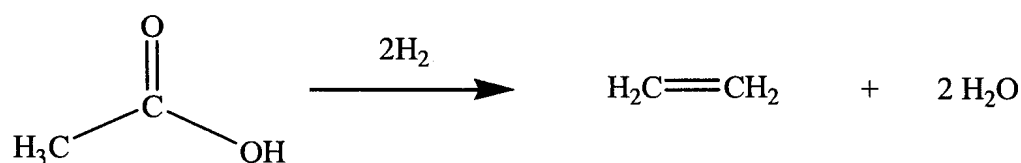
“選擇率”係以經轉換之醋酸為基礎之莫耳百分比表

示。例如，若轉化率為 50 莫耳%，且 50 莫耳%之經轉化之醋酸係轉換為乙烯，則乙烯選擇率即為 50%。乙烯選擇率係以氣相層析(GC)數據經下列計算而得：

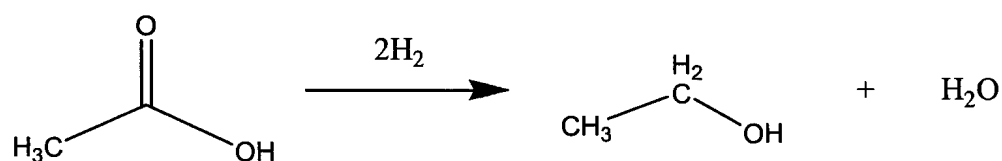
$$\text{乙烯選擇率, \%} = 100 \times \frac{\text{mmol 乙烯產出(GC)}}{\frac{\text{mmol 總碳產出(GC)}}{2} - \text{mmol AcOH 產出(GC)}}$$

並未意圖以理論限制，據信以本發明進行之醋酸至乙烯之轉換係依據下列一個或多個化學方程式：

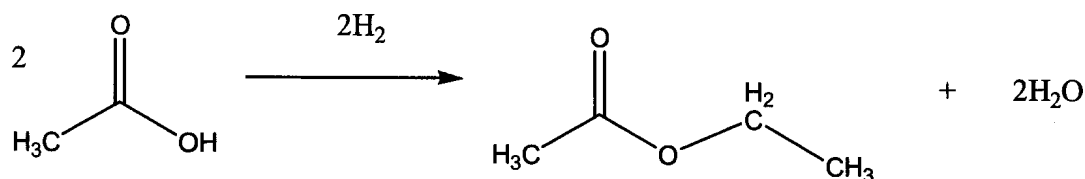
步驟 1a：醋酸之氫化作用而形成乙烯



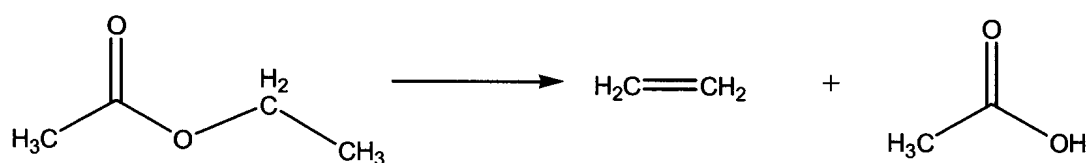
步驟 1b：醋酸之氫化作用而形成乙醇



步驟 1c：醋酸之氫化作用而形成醋酸乙酯



步驟 2a：醋酸乙酯之裂解作用而形成乙烯及醋酸



步驟 2b：乙醇之去氫化作用而形成乙烯



依據本發明，醋酸轉換成乙烯係於單一反應區(其可為例如單一固定床)中進行。該固定床可包括不同觸媒顆粒之混合物或包含複數種觸媒之觸媒顆粒。典型地，於該反應區中包含至少一種氫化觸媒，且視需要並包含去氫化觸媒及/或裂解觸媒。

本領域熟習技藝者已知之不同氫化觸媒可應用於本發明製程之醋酸氫化成乙醇之第一步驟。該氫化觸媒以於適當擔體上之金屬觸媒為宜。該等觸媒之實例，可提及但非限於下列觸媒：銅、鈷、鈉、鎳、鋁、鉻、鋅、鈮及其混合物。典型地，於適當擔體上之單一金屬觸媒、雙金屬(bimetallic)觸媒、或三金屬(trimetallic)觸媒可用作氫化觸媒。因此，銅單獨使

用或與鋁、鉻或鋅組合使用為特別佳。同理，鈷單獨使用或與鈦組合使用為佳。可與鈷一起使用以作為第二或第三金屬之額外金屬之實例，可包含但非限於下列：鉑、鈮、銻、銻、銻、鉻、銅、錫、鉬、鎢、及鈳。

本領域已知之不同觸媒擔體可用於支撐本發明之觸媒。該等擔體之實例包含但不限於，沸石、氧化鐵、氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、氧化鋇、氧化鎂、矽酸鈣、碳、石墨及其混合物。較佳擔體為 H-ZSM-5、氧化鐵、氧化矽、矽酸鈣、碳、或石墨。氧化矽之純度越高，其作為本發明之擔體越佳，此亦為重要。

於本發明之實例中，經支撐之氫化觸媒之特定實例包含沸石(例如 H-ZSM-5)、氧化鐵、氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、氧化鋇、氧化鎂、矽酸鈣、碳、石墨及其混合物。尤其是，如上述留意者，較佳為以氧化鐵為擔體之銅、銅-鋁觸媒、以 H-ZSM-5 為擔體之鈷、以氧化矽為擔體之鈦-鈷雙金屬觸媒、以碳為擔體之鈷。

部分商業可購得之觸媒包含下列：商品名 T-4489(購自 Sud Chemie)之銅-鋁觸媒；商品名 T-2130、T-4427 及 T-4492 之銅-鋅觸媒；商品名 T-4419 及 G-99B 之銅-鉻觸媒；及商品名 NiSAT 310、C47-7-04、G-49 及 G-69 之鎳觸媒；皆購自 Sud Chemie。以商品名 T-4489 之銅-鋁觸媒為特別佳。

於本發明中，金屬裝載(loading)於擔體上之量並未特別限制，且可於約 3 重量%至約 10 重量%之範圍中變化。以擔體重量為基準，金屬裝載量以約 4 重量%至約 6 重量%為特別佳。故，例如以氧化鐵支撐之 4 至 6 重量%之銅為特別佳之觸媒。

可以本領域任何已知方法進行金屬浸漬(impregnation)。典型地，於浸漬前，將該擔體於 120°C 乾燥並塑形為具有約 0.2 至 0.4 mm 之尺寸分佈之顆粒。視需要可

將該擔體加壓、碎裂及過篩以達所欲尺寸分佈。可使用任何已知方法將擔體材料塑形成所欲尺寸分佈。

針對具有低表面積之擔體，如，例如 α -氧化鋁或氧化鐵，係添加過量之金屬溶液至完全濕潤或以過量液體浸漬，藉此可獲得所欲之金屬裝載。

如上所述，部分氫化觸媒為雙金屬。通常，在該等案例中，一金屬係作為促進劑金屬而另一金屬為主要金屬。舉例言之，銅、鎳、鈷及鐵被考慮作為主要金屬以製備本發明氫化觸媒。該主要金屬可與促進劑金屬如鎢、鈳、鉬、鉻或鋅組合。然而，應注意有時主要金屬可作為促進劑金屬，反之亦然。例如，當鐵作為主要金屬時，鎳可作為促進劑金屬。同理，鉻與銅結合可作為主要金屬（即，Cu-Cr 作為雙金屬之主要金屬），其可進一步與促進劑金屬（如鈾、鎂或鋅）組合。

一般以兩步驟浸漬雙金屬。首先，添加該“促進劑”金屬，接著添加“主要”金屬。各浸漬步驟後接著乾燥及鍛燒（calcination）。雙金屬觸媒亦可經由共浸漬而製備。於上述含 Cu/Cr 之三金屬觸媒之例中，可使用系列浸漬，以添加該“促進劑”金屬為起始。該第二浸漬步驟可關於兩種主要金屬（即，Cu 及 Cr）之共浸漬。例如，於 SiO_2 上之 Cu-Cr-Ce 可經由硝酸鈾之第一浸漬，接著硝酸銅及硝酸鉻之共浸漬而製備。各浸漬步驟後接著乾燥及鍛燒。在大部分案例中，可使用金屬硝酸鹽溶液進行浸漬。然而，亦可使用經鍛燒而能釋放金屬離子之其他不同的可溶性鹽類。針對浸漬之其他適當金屬鹽類之實例包含金屬氫氧化物、金屬氧化物、金屬醋酸鹽、氧化金屬銨鹽（如六水合七鉬酸銨）、金屬酸（如過錒酸溶液）、金屬草酸鹽等。

如上所留意，於本發明之方法之另一面向中，可使用任何已知沸石作為擔體觸媒。本領域已知之廣泛不同的沸石觸媒，

包含合成者及天然者，皆可用作本發明之擔體觸媒。特別是，可使用任何具有至少約 0.6 nm 之孔徑之沸石，於此種沸石中，較佳係以選自由絲光沸石(mordenite)、ZSM-5、X 型沸石及 Y 型沸石所成群組之一種或多種觸媒。

大孔絲光沸石之製備係描述於，例如，美國專利第 4,018,514 號及 Mol. Sieves Pap. Conf., 1967, 78, Soc. Chem. Ind. London, by D. DOMINE and J. QUOBEX。

X 型沸石係描述於，例如，美國專利第 2,882,244 號，而 Y 型沸石係描述於美國專利第 3,130,007 號。

不同沸石及沸石型材料對於化學反應之催化作用係為本領域已知。例如，Argauer 之美國專利第 3,702,886 號揭露合成沸石之一種，描述為"沸石 ZSM-5"，其係有效催化不同的烴轉換製程。

適於本發明製程之沸石可為鹼性型式、部分或完全酸化之型式、或部分脫鋁之型式。

於本發明之方法之另一面向中，可使用任何已知去氫化觸媒於本發明製程之反應區中。典型地，沸石觸媒係用作去氫化觸媒，及可支撐去氫化觸媒。當可使用任何具有至少約 0.6 nm 之孔徑之沸石時，於此種沸石中，較佳係以選自由絲光沸石(mordenite)、ZSM-5、X 型沸石及 Y 型沸石所成群組之一種或多種作為去氫化觸媒。

本發明製程之活性去氫化觸媒，描述為"H-ZSM-5"或"H-絲光沸石"之沸石，係由對應之"ZSM-5"沸石或"絲光沸石"，使用本領域已知技術以氫離子取代大部分(通常為至少約 80%)之陽離子而製備。例如，藉由將銨型式之絲光沸石於 500-550°C 鍛燒達 4-8 小時而製備 H-絲光沸石。若以鈉型式之絲光沸石作為前驅物，則於鍛燒前將鈉絲光沸石經離子交換而成為銨型式。

該等沸石觸媒必須為結晶型鋁矽酸鹽或為良好結晶型結構之二氧化矽及氧化鋁之組合之天然型式。對於本發明目的為特別佳之沸石觸媒之種類，於此等沸石中之 SiO_2 對 Al_2O_3 之莫耳比為約 10 至 60 之比例。

如先前所留意，係以去氫化作用而產生乙烯，及以分解或“裂解”醋酸乙酯而成為乙烯及醋酸。此可簡單地於升溫之熱裂解而發生，或如所欲可為經催化之反應(使用裂解觸媒)。適當之裂解觸媒包含磺酸樹脂，如美國專利案第 4,399,305 號所揭露之全氟磺酸樹脂，如上所述，其所揭露之內容以參考文獻方式併入此處。如美國專利案第 4,620,050 號所述，沸石亦適於作為裂解觸媒，其所揭露之內容以參考文獻方式併入此處。因此，於本發明之高效率製程中，沸石觸媒可用以同時將乙醇去氫化而成乙烯，以及將醋酸乙酯分解而成乙烯。

醋酸成為乙烯之選擇率以 10% 以上為宜，如於典型案例中為至少 20%，至少 25% 以上，或達約 40%。依副產物之混合，操作中間產物選擇率係為所欲；且可保持因再循環產物(如乙醛)進一步氫化並脫水所致之非期望產物(如 CO_2)之選擇率為低。

較佳地，針對本發明製程之目的，該適當氫化觸媒為以氧化鐵為擔體之銅、或商品名 T-4489(購自 Sud Chemie)之銅-鋁觸媒，以 H-ZSM-5 為擔體之鈷、雙金屬觸媒、以二氧化矽為擔體之鈦及鈷、及以碳為擔體之鈷。於本發明製程之實施例中，於氧化鐵擔體上裝載之銅或於雙金屬銅-鋁觸媒中之銅典型地為約 3 重量%至約 10 重量%之範圍中，較佳為約 4 重量%至約 6 重量%之範圍中。同理，於 H-ZSM-5 或二氧化矽或碳上裝載之鈷典型地為約 5 重量%。於雙金屬觸媒中之鈦之量亦為約 5 重量%。

於本發明製程之其他面向中，係於恰足以克服穿過該觸媒

床所須壓力落差之壓力下進行醋酸氫化作用及去氫化作用。

該反應可於廣泛不同的條件下以氣態或液態進行。較佳地，該反應係以氣態進行。使用之反應溫度可為，例如約 200°C 至約 375°C 之範圍中，較佳為約 250°C 至約 350°C。對該反應之壓力通常未限制且可為低壓(subatmospheric)、大氣壓或加壓(superatmospheric)之壓力下。然而，在大多數案例中，反應壓力係於約 1 至 30 絕對大氣壓之範圍中。

雖然該反應係每莫耳醋酸消耗兩莫耳氫以產生一莫耳乙烯，但於飼入流中之醋酸對氫之實際莫耳比可於廣泛限制中變化，如，自約 100:1 至 1:100。然而，該等比例以約 1:20 至 1:2 之範圍為較佳。

用於本發明製程之原料可來自任何適當來源，該來源包含天然氣、石油、煤、生質等。經由甲醇羰化作用、乙醛氧化作用、乙烯氧化作用、有氧發酵、無氧發酵等製造醋酸係為已知。因石油及天然氣變得越昂貴，自替代碳源製造醋酸及中間產物(如甲醇及一氧化碳)之方法就越受注目。其中特別受注目者為自人造瓦斯(合成氣)製造醋酸，人造瓦斯可衍生自任何適當之碳源。*Vidalin* 之美國專利案第 6, 232, 352 號，其所揭露之內容以參考文獻方式併入此處，例如教示一種改善甲醇裝置以製造醋酸之方法。經由改善甲醇裝置，新醋酸裝置之 CO 生成相關之大量資金成本可顯著減少或大幅排除。全部或部分之合成氣係衍生自甲醇合成迴路且供應至分離單元以回收 CO 及氫，接著用於製造醋酸。除了醋酸之外，該製程亦可用於製造氫(其係利用於本發明)。

Steinberg 等人之美國專利案第 RE 35, 377 號，亦以參考文獻方式併入此處，係提供一種藉由含碳材料(如油、煤、天然氣及生質材料)之轉換而製造甲醇之方法。該製程包含固態及/或液態含碳材料之加氫氣化以得製程氣體，該製程氣體與

外加之天然氣係經蒸汽熱裂解而形成人造瓦斯。該合成氣係轉換為甲醇，其可經羰化而成醋酸。該方法亦製造氫(如前所述，其可用於本發明)。亦可見 Grady 等人之美國專利案第 5,821,111 號，其揭露一種經氣化將廢生質轉換為人造瓦斯之製程，Kindig 等人之美國專利案第 6,685,754 號亦同，其所揭露之內容以參考文獻方式併入此處。

醋酸可於該反應溫度蒸發，接著其可與氫以未稀釋態或以相對惰性之載體氣體(如氮氣、氫氣、氬氣、二氧化碳等)稀釋而飼入。

另外，如 Scates 等人之美國專利案第 6,657,078 號所述，其所揭露之內容以參考文獻方式併入此處，蒸汽型式之醋酸可自該案所述之甲醇羰化單元之閃蒸器直接收取而作為粗產物。該粗蒸汽產物可直接飼入本發明之反應區而無須考量醋酸及輕餾分或移除水，可全面節省製程成本。

依據如醋酸之量、觸媒、反應器、溫度及壓力之該等變因，接觸時間或停留時間亦可廣泛變化。當使用固定床以外之觸媒系統時，典型的接觸時間為自秒的若干分之一至超過數小時，至少於氣相反應中，較佳接觸時間係介於約 0.5 及 100 秒之間。

典型地，該觸媒係於固定床反應器中使用，如於延長之管或筒之形狀中，該反應物(典型地為蒸汽型式)於此處經過或通過該觸媒。若需要，可使用其他反應器，如流化床或沸騰床(ebullient bed)反應器。於一些例子中，使用結合惰性材料(如玻璃綿)之觸媒床以調節反應物流通過該觸媒床之壓力落差、及反應化合物與觸媒顆粒之接觸時間係為有益。

於一較佳實施例中，亦提供一種自醋酸選擇性形成乙烯之製程，包括：於約 250°C 至 350°C 之溫度中，將醋酸及氫之飼入流與選自以氧化鐵為擔體之銅、銅-鋁觸媒、以 H-ZSM-5 為擔體之鈷、以氧化矽為擔體之鈦-鈷、或以碳為擔體之鈷之氫

化觸媒接觸，以形成乙烯。

於本發明製程之實施例中，較佳觸媒為以氧化鐵為擔體之 5 重量%之銅、以 H-ZSM-5 為擔體之 5 重量%之鈷、以氧化矽為擔體之 5 重量%之鈷及 5 重量%之鈉、或以碳為擔體之 5 重量%之鈷。於本發明製程之實施例中，較佳為該觸媒床設置於其中之管狀反應器中，且於氣相、及約 250°C 至 350°C 之溫度範圍、及約 1 至 30 絕對大氣壓之壓力範圍、及約 0.5 至 100 秒之反應物接觸時間下進行該反應。

下列實施例係描述應用於本發明製程之不同觸媒之製備流程。

實施例 A

製備以氧化鐵為擔體之 5 重量%之銅

將約 0.2 毫米(mm)之均勻顆粒尺寸分佈之經粉末化並過篩之氧化鐵(100 公克(g))於烤箱中以 120°C 於氮氣氛圍下乾燥隔夜，並冷卻至室溫。添加硝酸銅五水合物(17 g)於蒸餾水(100 毫升(ml))之溶液。將所得漿液於烤箱中緩慢加熱(>2 小時，10°C/分鐘(°C/min))至 110°C 而乾燥。接著將經浸漬之觸媒混合物於 500°C(6 小時，1°C/min)鍛燒。

實施例 B

製備以 H-ZSM-5 為擔體之 5 重量%之鈷

除了以適量硝酸鈷六水合物作為金屬鹽類及以 H-ZSM-5 作為擔體觸媒之外，實質上重複實施例 A 而製備以 H-ZSM-5 為擔體之 5 重量%之鈷。

實施例 C

製備以氧化矽為擔體之 5 重量%之鈷及 5 重量%之鈉

除了以適量硝酸鈷六水合物及三硝基亞硝酸鹽鈉作為金屬

鹽類及以氧化矽作為擔體觸媒之外，實質上重複實施例 A 而製備以氧化矽為擔體之 5 重量%之鈷及 5 重量%之鈦。

實施例 D

製備以碳為擔體之 5 重量%之鈷

除了以適量硝酸鈷六水合物作為金屬鹽類及以碳作為擔體觸媒之外，實質上重複實施例 A 而製備以碳為擔體之 5 重量%之鈷。

產物之氣相層析(GC)分析

係以線上 GC 進行產物分析。使用配備有一個火焰離子偵測器(FID)及兩個熱導偵測器(TCDs)之三通道小型 GC 以分析反應物及產物。前通道配備有 FID 及 CP-Sil 5 (20 m) + WaxFFap (5 m)管柱，並用以定量：

乙醛

乙醇

丙酮

醋酸甲酯

醋酸乙烯酯

醋酸乙酯

醋酸

乙二醇二醋酸酯

乙二醇

亞乙基二醋酸酯

三聚乙醛

中間通道配備有 TCD 及 Porabond Q 管柱，用以定量：

CO₂

乙烯

乙烷

後通道配備有 TCD 及 Molsieve 5A 管柱，用以定量：

氮氣

氫氣

氮氣

甲烷

一氧化碳

反應前，不同成分之維持時間係藉由摻混個別化合物而決定，且 GC 係以已知組成物之校準氣體或已知組成物之水溶液校準。藉此可測定不同成分之反應因子。

實施例 1

所用觸媒為依據實施例 A 之方法所製備之以氧化鐵為擔體之 5 重量%之銅觸媒。

於不銹鋼所製之管狀反應器(具有 30 mm 之內徑且可升溫至經控制的溫度)中，設置 50 ml 之以氧化鐵為擔體之 5 重量%之銅。入料後之經組合之觸媒床之長度大約為 70 mm。

飼入液包括必要之醋酸。該反應飼入液係經蒸發，並與氫及作為載體氣體之氮氣以 2500 hr⁻¹ 之平均組合之每小時氣體

空間速度(GHSV)於 350°C 之溫度及 100 磅/平方吋表壓(psig)之壓力下注入反應器。該所得飼入流包含約 4.4%至約 13.8%之莫耳百分比之醋酸，及約 14%至約 77%之莫耳百分比之氫。部分氣態流出物係經由氣相層析而分析該流出物之成分。結果如表 1 所示。醋酸轉換率為 100%且乙烯選擇率為 16%。

實施例 2

所用觸媒為依據實施例 B 之方法所製備之以 H-ZSM-5 為擔體之 5 重量%之鈷。

將經蒸發之醋酸、氫及氮氣之飼入流，以 10,000 hr⁻¹之平均組合之每小時氣體空間速度(GHSV)於 250°C 之溫度及 1 巴(bar)之壓力，實質上重複實施例 1 所述之流程。部分氣態流出物係經由氣相層析而分析該流出物之成分。結果如表 1 所示。醋酸轉換率為 3%且乙烯選擇率為 28%。

實施例 3

所用觸媒為依據實施例 C 之方法所製備之以氧化矽為擔體之包含 5 重量%之鈷及 5 重量%之鈦之雙金屬觸媒。

將經蒸發之醋酸、氫及氮氣之飼入流，以 2500 hr⁻¹之平均組合之每小時氣體空間速度(GHSV)於 350°C 之溫度及 1 bar 之壓力，實質上重複實施例 1 所述之流程。部分氣態流出物係經由氣相層析而分析該流出物之成分。結果如表 1 所示。醋酸轉換率為 4%且乙烯選擇率為 14%。

實施例 4

所用觸媒為依據實施例 D 之方法所製備之以碳為擔體之 5 重量%之鈷。

將經蒸發之醋酸、氫及氮氣之飼入流，以 2500 hr⁻¹之平均組合之每小時氣體空間速度(GHSV)於 350°C 之溫度及 1 bar 之壓力，實質上重複實施例 1 所述之流程。部分氣態流出物係

經由氣相層析而分析該流出物之成分。結果如表 1 所示。醋酸轉換率為 2% 且乙烯選擇率為 12%。

一般而言，乙烯選擇率大於等於 10% 為高度期望；其他副產物如乙醇或醋酸乙酯與未反應之醋酸經回收至反應器係為所欲；又其他副產物可再加工或作為燃料之益處。低於 10% 之 CO_2 選擇率係為所欲，較佳為 5% 以下。

表 1、醋酸轉換率及選擇率

實施例	醋酸選擇率 (%)	醋酸轉換率 (%)	其他產物
1	16	100	乙醛-31%、乙烷-15%、 醋酸乙酯-4%、 CO_2 -5%
2	29	3	乙醛-51%、乙烷-28%
3	14	4	乙醛-78%、乙烷-8%
4	12	2	丙酮-8%、甲烷-47%、 乙烷-5%

比較例 1-5

該等實施例描述醋酸及氫於不同觸媒之反應，其中，無乙烯形成及/或檢測到非常低量之乙烯。

於該等全部實施例中，除了使用表 2 所列之不同觸媒外，與實施例 1 所述之流程實質上相同。反應溫度及乙烯選擇率亦列於表 2。

表 2、

觸媒	反應溫度(°C)	飼入料中之 H ₂ 之莫耳%	飼入料之醋酸之莫耳%	乙烯選擇率
0.5%-1% Pd 於擔體碳	250 - 350°C	54.2%	7.3%	0%
1% Ru 於擔體碳	250 - 350°C	36.8%	7.3%	0%
2% Pt 於擔體 Fe ₂ O ₃	350°C	34.3% - 76.5%	4.4% - 7.3%	0% - 1%
2.58% Pd/ 5.05% Mo 於擔體 SiO ₂	250 - 350°C	36.8%	7.3%	0% - 0.5%
4.79% Cu 於擔體 SiO ₂	400°C	35.2%	7.5%	0% - 2.25%

於該等實施例中，檢測到包含乙醛、乙醇、醋酸乙酯、乙烷、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、異丙醇、丙酮及水之其他不同產物。

雖然本發明以上述之部分實施例描述，但並非用以限制本發明。本發明係涵蓋前所揭露之通常範疇。在不悖離本發明之精神及面向下，可進行不同的修改及不同的實施例。

【圖式簡單說明】 無

【主要元件符號說明】 無

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：98125976

conc $\frac{1}{2}$ (2006.01)

※ 申請日：98.7.31

※IPC 分類：

conc $\frac{1}{4}$ (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用以在一單一反應區中由醋酸直接催化產製乙烯之製程

PROCESS FOR CATALYTICALLY PRODUCING ETHYLENE
DIRECTLY FROM ACETIC ACID IN A SINGLE REACTION
ZONE

二、中文發明摘要：

本發明係揭露並請求保護一種選擇性產製乙烯之方法，係於單一反應區中經由對氫化觸媒組成物之醋酸之氣相反應以形成乙烯。於本發明之實施例中，係於氣相中以約 250°C 至 350°C 之溫度，於以氧化鐵為擔體之銅、銅-鋁觸媒、以 H-ZSM-5 為擔體之鈷、以氧化矽為擔體之鈦-鈷、或以碳為擔體之鈷之醋酸及氫之反應而選擇性產製乙烯。

三、英文發明摘要：

A process for the selective production of ethylene by vapor phase reaction of acetic acid over a hydrogenating catalyst composition to form ethylene in a single reaction zone is disclosed and claimed. In an embodiment of this invention reaction of acetic acid and hydrogen over either a copper supported on iron oxide, copper-aluminum catalyst, cobalt supported on H-ZSM-5, ruthenium-cobalt supported on silica or cobalt supported on carbon selectively produces ethylene in a vapor phase at a temperature in the range of about 250°C to 350°C.

七、申請專利範圍：

1. 一種自醋酸選擇性及直接形成乙烯之方法，係包括：於單一反應區中，將包含醋酸及氫之飼入流與適當氫化觸媒於升溫下接觸以形成乙烯，該反應區視需要包含去氫化觸媒或裂解觸媒。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該氫化作用以於擔體上之氫化觸媒進行，該觸媒係選自由銅、鈷、鈦、鎳、鋁、鉻、鋅、鈮及其混合物所成群組之一種或多種。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，該擔體係選自由氧化鐵、H-ZSM-5、氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、氧化鈷、氧化鎂、矽酸鈣、碳、石墨及其混合物所成群組之一種或多種。
4. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，該氫化觸媒係選自由以氧化鐵為擔體之銅、銅-鋁觸媒、銅-鋅觸媒、銅-鉻觸媒、以 H-ZSM-5 為擔體之鈷、以氧化矽為擔體之鈦-鈷、以碳為擔體之鈷、及鎳觸媒所成群組之一種或多種。
5. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，該氫化觸媒係選自由以氧化鐵為擔體之銅、銅-鋁觸媒、以 H-ZSM-5 為擔體之鈷、以氧化矽為擔體之鈦-鈷、或以碳為擔體之鈷。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該氫化觸媒為以氧化鐵為擔體之銅、以 H-ZSM-5 為擔體之鈷、以氧化矽為擔體之鈦-鈷、或以碳為擔體之鈷。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，該觸媒為以氧化鐵為擔體之銅。
8. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，該觸媒為以 H-ZSM-5 為擔體之鈷。
9. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，該觸媒為以氧化矽為擔體之鈦-鈷或以碳為擔體之鈷。

10. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，該銅於氧化鐵上之裝載量為約 3 重量%至約 10 重量%之範圍。
11. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中，該銅於氧化鐵上之裝載量為約 4 重量%至約 6 重量%之範圍。
12. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，該鈷於 H-ZSM-5、氧化矽、或碳上之裝載量為約 3 重量%至約 10 重量%之範圍。
13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中，該鈷於 H-ZSM-5、氧化矽、或碳上之裝載量為約 4 重量%至約 6 重量%之範圍。
14. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，該鈦於氧化矽上之裝載量為約 3 重量%至約 10 重量%之範圍。
15. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，該鈦於氧化矽上之裝載量為約 4 重量%至約 6 重量%之範圍。
16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該氫化作用係於恰足以克服穿過該觸媒床所須壓力差之壓力下進行。
17. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該氫化作用係於氣相及約 200° 至 375°C 之溫度範圍中進行。
18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中，該氫化作用係於氣相及約 250° 至 350°C 之溫度範圍中進行。
19. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中，該觸媒係固定層合床之型式，且飼入該固定層合床之該飼入流亦包含惰性載體氣體。
20. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中，該反應物由約 100：1 至 1：100 之莫耳比之醋酸及氫所組成，反應溫度為約 250°C 至 350°C，反應壓力為約 1 至 30 絕對大氣壓，及反應物與觸媒之接觸時間為約 0.5 至 100 秒。
21. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中，該反應物由約 1：20 至 1：2 之莫耳比之醋酸及氫所組成，反應溫度為約 300°C 至

350°C，反應壓力為約 1 至 30 絕對大氣壓，及反應物與觸媒之接觸時間為約 0.5 至 100 秒。

22. 一種自醋酸選擇性形成乙烯之方法，係包括：於約 250°C 至 350°C 之溫度，將醋酸及氫之飼入流與選自以氧化鐵為擔體之銅、銅-鋁觸媒、以 H-ZSM-5 為擔體之鈷、以氧化矽為擔體之鈦-鈷、或以碳為擔體之鈷之氫化觸媒接觸，以形成乙烯。
23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中，該氫化觸媒為於氧化鐵上之 5 重量%之銅。
24. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中，該氫化觸媒為以 H-ZSM-5 為擔體之 5 重量%之鈷。
25. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中，該氫化觸媒及去氫化觸媒係於固定床中層合，且該反應係於氣相，約 300°C 至 350°C 之溫度範圍，為約 1 至 30 絕對大氣壓之壓力，及反應物之接觸時間為約 0.5 至 100 秒中進行。

四、指定代表圖：

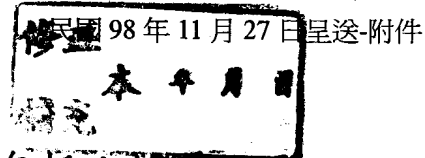
(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無代表圖)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

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



七、申請專利範圍：

1. 一種自醋酸選擇性及直接形成乙烯之方法，係包括：於單一反應區中，將包含醋酸及氫之飼入流與適當氫化觸媒於升溫下接觸以形成乙烯，該反應區視需要包含去氫化觸媒或裂解觸媒。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該氫化作用以於擔體上之氫化觸媒進行，該觸媒係選自由銅、鈷、鈦、鎳、鋁、鉻、鋅、鈮及其混合物所成群組之一種或多種。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，該擔體係選自由氧化鐵、H-ZSM-5、氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、氧化鋇、氧化鎂、矽酸鈣、碳、石墨及其混合物所成群組之一種或多種。
4. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，該氫化觸媒係選自由以氧化鐵為擔體之銅、銅-鋁觸媒、銅-鋅觸媒、銅-鉻觸媒、以 H-ZSM-5 為擔體之鈷、以氧化矽為擔體之鈦-鈷、以碳為擔體之鈷、及鎳觸媒所成群組之一種或多種。
5. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，該氫化觸媒係選自以氧化鐵為擔體之銅、銅-鋁觸媒、以 H-ZSM-5 為擔體之鈷、以氧化矽為擔體之鈦-鈷、或以碳為擔體之鈷。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該氫化觸媒為以氧化鐵為擔體之銅、以 H-ZSM-5 為擔體之鈷、以氧化矽為擔體之鈦-鈷、或以碳為擔體之鈷。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，該觸媒為以氧化鐵為擔體之銅。
8. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，該觸媒為以 H-ZSM-5 為擔體之鈷。
9. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，該觸媒為以氧化矽為擔體之鈦-鈷或以碳為擔體之鈷。

10. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，該銅於氧化鐵上之裝載量為 3 重量%至 10 重量%之範圍。
11. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中，該銅於氧化鐵上之裝載量為 4 重量%至 6 重量%之範圍。
12. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，該鈷於 H-ZSM-5、氧化矽、或碳上之裝載量為 3 重量%至 10 重量%之範圍。
13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中，該鈷於 H-ZSM-5、氧化矽、或碳上之裝載量為 4 重量%至 6 重量%之範圍。
14. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，該鈦於氧化矽上之裝載量為 3 重量%至 10 重量%之範圍。
15. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中，該鈦於氧化矽上之裝載量為 4 重量%至 6 重量%之範圍。
16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該氫化作用係於恰足以克服穿過該觸媒床所須壓力差之壓力下進行。
17. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該氫化作用係於氣相及 200° 至 375°C 之溫度範圍中進行。
18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中，該氫化作用係於氣相及 250° 至 350°C 之溫度範圍中進行。
19. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中，該觸媒係固定層合床之型式，且飼入該固定層合床之該飼入流亦包含惰性載體氣體。
20. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中，該反應物由 100:1 至 1:100 之莫耳比之醋酸及氫所組成，反應溫度為 250°C 至 350°C，反應壓力為 1 至 30 絕對大氣壓，及反應物與觸媒之接觸時間為 0.5 至 100 秒。
21. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中，該反應物由 1:20 至 1:2 之莫耳比之醋酸及氫所組成，反應溫度為 300°C 至 350°C，反

應壓力為 1 至 30 絕對大氣壓，及反應物與觸媒之接觸時間為 0.5 至 100 秒。

22. 一種自醋酸選擇性形成乙烯之方法，係包括：於約 250°C 至 350°C 之溫度，將醋酸及氫之飼入流與選自以氧化鐵為擔體之銅、銅-鋁觸媒、以 H-ZSM-5 為擔體之鈷、以氧化矽為擔體之鈦-鈷、或以碳為擔體之鈷之氫化觸媒接觸，以形成乙烯。
23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中，該氫化觸媒為於氧化鐵上之 5 重量%之銅。
24. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中，該氫化觸媒為以 H-ZSM-5 為擔體之 5 重量%之鈷。
25. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中，該氫化觸媒及去氫化觸媒係於固定床中層合，且該反應係於氣相，300°C 至 350°C 之溫度範圍，為 1 至 30 絕對大氣壓之壓力，及反應物之接觸時間為 0.5 至 100 秒中進行。