



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I748004 B

(45) 公告日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 01 日

---

(21) 申請案號：106140566 (22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 23 日  
(51) Int. Cl. : C07C51/235 (2006.01) C07C51/487 (2006.01)  
C07C59/06 (2006.01) B01J23/42 (2006.01)  
(30) 優先權：2016/11/24 丹麥 PA 2016 00728  
(71) 申請人：丹麥商托普索公司 (丹麥) HALDOR TOPSOE A/S (DK)  
丹麥  
(72) 發明人：歐斯牧德森 克里斯堤恩 慕路普 OSMUNDSEN, CHRISTIAN MARUP (DK) ; 塔  
爾寧 艾斯班 TAARNING, ESBEN (DK)  
(74) 代理人：閻啓泰；林景郁  
(56) 參考文獻：  
CN 101277920A JP 2006-117576A  
US 2013/0281733A1  
審查人員：吳俊逸  
申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 23 頁

---

(54) 名稱

用於生產乙醇酸及/或乙醇酸鹽的方法與系統

(57) 摘要

本發明係關於一種用於自可持續來源生產乙醇酸及/或乙醇酸鹽的方法與系統。

A method and a system for producing glycolic acid and/or glycolate from sustainable resources.

I748004

## 發明摘要

### 【發明名稱】

用於生產乙醇酸及/或乙醇酸鹽的方法與系統

A METHOD AND A SYSTEM FOR PRODUCING GLYCOLIC ACID  
AND/OR GLYCOLATE

### 【中文】

本發明係關於一種用於自可持續來源生產乙醇酸及/或乙醇酸鹽的方法與系統。

### 【英文】

A method and a system for producing glycolic acid and/or glycolate from sustainable resources.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：** 無

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

用於生產乙醇酸及/或乙醇酸鹽的方法與系統

A METHOD AND A SYSTEM FOR PRODUCING GLYCOLIC ACID  
AND/OR GLYCOLATE

## 【技術領域】

【0001】 本文中揭示一種用於生產乙醇酸及/或乙醇酸鹽的方法及可藉由該方法獲得之產品以及系統。

## 【先前技術】

【0002】 可藉由使甲醛、一氧化碳與水反應生產乙醇酸。此方法需要使用強酸催化劑（諸如 HF、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 HCl）、中間溫度（在 50-100°C 之間）與極高壓力（在 100-500 atm 之間）。

【0003】 用於生產乙醇酸之其他已知方法係藉由例如使用 Au 催化劑氧化乙二醇（例如，如 US 7,122,698 中所描述），或藉由於雜多酸上方氧化纖維素（例如，如 US 2013/0281733 中所描述）。然而，此等替代方法亦造成大量問題。為獲得高產率，在甲醇中進行乙二醇之氧化，此產生安全性危害。纖維素之氧化產生有機酸之複雜混合物，使得產品純化極其困難與昂貴。此外，此等兩種方法需要高溫（100-300°C）與高壓（>5 atm），迫使用壓力容器。

【0004】 當談及控制氧化反應之選擇性時，用於藉由氧化直接自乙醇醛生產乙醇酸之傳統方法存在挑戰。具體而言，氧化乙醇醛之醇基而非羰

基之副反應產生乙二醛，該乙二醛經迅速氧化，進一步典型地產生  $\text{CO}_2$  且進而導致有價值產品之損失。類似地，避免乙醇酸最初進一步氧化為乙醛酸但最終進一步氧化為  $\text{CO}_2$  至關重要。

**【0005】** 氧化乙醇醛之先前成果已展示於 Pt 電極上方電化學氧化乙醇醛之主產物係乙二醛 ( $\approx 80\%$  電流效率)，僅產生少量乙醇酸 (參見例如「Selective oxidation of the aldehyde functional group in the glycolaldehyde molecule at Pt electrodes modified by ad-atoms」, M. Shibata 與 N. Furuya, *Electrochimica Acta*, 39 (1994).)。藉由沈積 Bi 之吸附原子層電化學改質電極表面對於改變對乙醇酸之選擇性而言係必要的；其為不易於轉化成催化劑製備之方法。

**【0006】** 因此，需要用於生產乙醇酸及/或乙醇酸鹽之方法，該方法係工業上可適用的且以高產率及低於已知方法之成本提供乙醇酸及/或乙醇酸鹽。亦需要更加節能、較佳在低溫與低壓下進行且對環境友好的方法。

### **【發明內容】**

**【0007】** 本發明人已意外發現，乙醇醛可以高產率及在高選擇性下氧化成乙醇酸，甚至在溫和反應條件下亦如此。

**【0008】** 本文所揭示之第一態樣係關於一種用於催化生產乙醇酸及/或乙醇酸鹽之方法，其包含以下步驟：在包含選自由鈹及鉑或其混合物組成之群之催化活性金屬的金屬基催化劑存在下，使用氧化劑在  $-10^\circ\text{C}$  與  $100^\circ\text{C}$  之間的溫度下，氧化包含在  $0.1-100 \text{ wt/wt } \%$  之間的乙醇醛之起始物質。

**【0009】** 本文所揭示之第二態樣係關於一種用於連續進行如本文所揭示之方法的系統。

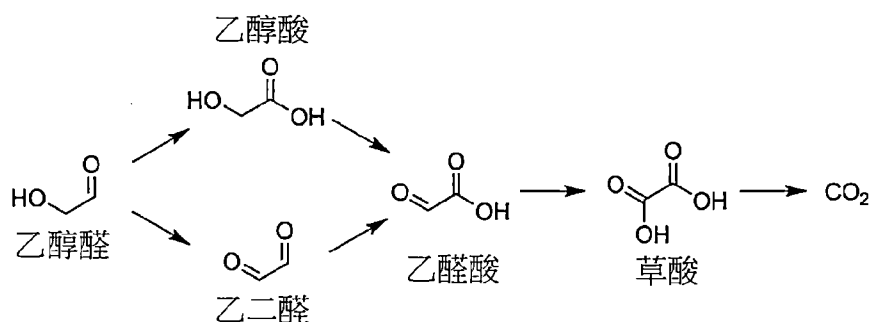
【0010】 本文所揭示之第三態樣係關於一種可藉由或藉由如本文所揭示之方法獲得之乙醇酸及/或乙醇酸鹽產品。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0011】 乙醇酸可藉由氧化直接自乙醇醛生產。然而，控制氧化反應之選擇性存在巨大挑戰。具體而言，氧化乙醇醛之醇基而非羰基產生乙二醛，該乙二醛進一步迅速氧化，典型地產生  $\text{CO}_2$  且進而損失有價值產品。類似地，避免乙醇酸最初進一步氧化為乙醛酸但最終進一步氧化為  $\text{CO}_2$  至關重要。反應流程展示如下：



【0012】 本文中揭示一種用於催化生產乙醇酸及/或乙醇酸鹽之方法，其包含以下步驟：在包含選自由鈹及鉑；或其混合物組成之群之催化活性金屬的金屬基催化劑存在下，使用氧化劑在 $-10^\circ\text{C}$ 與  $100^\circ\text{C}$ 之間的溫度下，氧化包含在 0.1-100 wt/wt %之間的乙醇醛之起始物質。

【0013】 在本文之情形下，當涉及呈單數形式之「催化活性金屬」時，其可包含單一催化活性金屬或若干催化活性金屬。

【0014】 本發明人已發現乙醇酸可藉由在極溫和反應條件下使用催化劑氧化包含乙醇醛之起始物質製備，其提供高產率之所需乙醇酸產品(參

見例如實施例 1)。已發現諸如甲醛、乙二醛、乙醛酸及草酸之副產物可在如本文所揭示之反應條件下迅速氧化為  $\text{CO}_2$ ，且因此在最終產物中幾乎未觀測到副產物。針對本文所揭示之方法之乙醇酸之選擇性係提供經濟及合算方法之重要參數以及降低方法之環境影響。

**【0015】** 術語「催化劑」意欲指代催化活性材料。催化活性材料典型地由以下各者組成：a) 提供與反應物化學相互作用之活性成分，在此情況下為催化活性金屬；及 b) 多孔載體，其主要功能為在其表面大面積呈現活性成分且典型地以許多單獨集群形式呈現。另外，呈結構載體形式之另一組分 c) 可具有以下主要功能呈現：提供對催化活性材料具有機械/物理穩定性之定義結構。此外，其他成分 d)，諸如減少晶體結構及/或活性成分之粒子之燒結或相似失活的穩定劑，與其他活性成分 e) 可存在於催化活性材料中。

**【0016】** 在本文之情形下，當諸如金屬之材料被考慮為「催化活性」時，當與在除了不存在催化活性材料之外相同的反應條件下同一反應之反應速率相比時，其能夠將指定反應之反應速率提高至少 1 個數量級、較佳 2 個數量級及甚至更佳 5 個數量級。催化活性材料之鈮及/或鉑可呈金屬形式及/或呈金屬氧化物形式。

**【0017】** 當起始物質經受本發明之氧化步驟時，獲得包含乙醇酸之氧化反應產物及如以上提及之乙醇醛之可能其他反應產物。

**【0018】** 在另一具體實例中，本文所揭示之方法可包含以下步驟：

- 在氧化步驟中，在包含選自由鈮及鉑或其混合物組成之群之催化活性金屬的金屬基催化劑存在下，在  $-10^\circ\text{C}$  與  $100^\circ\text{C}$  之間的溫度下使包含在 0.1

與 100%之間的乙醇醛之起始物質及氧化劑經受氧化，從而形成氧化反應產物；及

- 回收氧化反應產物。

**【0019】** 在氧化步驟中，起始物質與氧化劑之混合物可稱為反應混合物。

**【0020】** 反應混合物及/或起始物質可在氧化步驟中連續或間歇經受機械攪拌或藉由使氧化劑經由起始物質起泡來攪拌，因此促進氧化反應進行。

**【0021】** 氧化反應意欲指代在氧化步驟中發生之乙醇醛之氧化。

**【0022】** 氧化反應產物意欲指代在氧化步驟中獲得之粗產物。

**【0023】** 術語「回收」意欲指代收集氧化反應產物或指代引導氧化反應產物至後續步驟，諸如至純化單元及/或化學轉化單元。

**【0024】** 進行氧化步驟，持續足以將大部分乙醇醛轉化成乙醇酸及/或乙醇酸鹽之時段。此時段可稱為例如「氧化時段」或「反應時間」且氧化時段可例如在 0.5 至 48 小時諸如 1 至 24 小時範圍內。

**【0025】** 本發明之優勢在於，來自二醇醛之乙醇酸之產率可在 30-90%，諸如 50-90%範圍內。氧化步驟可例如在連續反應器或分批反應器中進行。

**【0026】** 在另一具體實例中，本文所揭示之方法包含以下步驟：使至少一種碳水化合物經受熱裂，以便提供包含在 0.1-80 wt/wt %之間的乙醇醛之 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物，且在氧化步驟中將包含乙醇醛之 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物用作起始物質。

【0027】 已知乙醇醛可藉由碳水化合物之高溫裂解以產生 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧物之混合物來生產，例如 US 7,094,932 及 US 5,397,582 中所描述。此方法產生各種 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧物之複雜混合物，諸如甲醛、甲酸、乙二醛、丙酮醛及丙酮醇。將乙醇醛自混合物分離極其困難，需要多個單元操作且僅提供低總產率（「Laboratory scale conceptual process development for the isolation of renewable glycolaldehyde from pyrolysis oil to produce fermentation feedstock」, C. Vitasari, G. Meindersma, & A. de Haan, *Green Chemistry* **14**, 321 (2012).）。

【0028】 本發明人已發現（參見例如實施例 2），C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧物之起始物質意外地亦可藉由在本文中所揭示之方法氧化以提供高產率乙醇酸。另外，由 C<sub>3</sub> 物種選擇性地形成丙酮酸，而 C<sub>1</sub> 物種完全氧化為氣體。因此，使用 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧物之起始物質亦可獲得極純乙醇酸產物。裂解及氧化之組合允許藉由極簡單及可調式方法生產生物質衍生之乙醇酸。

【0029】 在一具體實例中，用於熱裂以提供 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物之碳水化合物可呈含有至少 20 wt.% 單醣及/或雙醣之水溶液形式供應。在一具體實例中，單醣及/或雙醣選自由以下組成之群：蔗糖、乳糖、木糖、阿拉伯糖、核糖、甘露糖、塔格糖、半乳糖、葡萄糖及果糖；或其混合物。在另一具體實例中，單醣選自由以下組成之群：葡萄糖、半乳糖、塔格糖、甘露糖、果糖、木糖、阿拉伯糖、核糖；或其混合物。

【0030】 在一具體實例中，可能已藉由熱裂製備之用於氧化步驟之起始物質除了乙醇醛以外，亦包含以下各者中之至少一者：呈 0.1-80 wt/wt % 之量的丙酮醛、呈 0.1-80 wt/wt % 之量的丙酮醇、呈 0.1-80 wt/wt % 之量的甲醛及/或呈 0.1-80 wt/wt % 之量的乙二醛。

【0031】 在另一具體實例中，起始物質包含呈 0.1-60 wt/wt % 之量、諸如呈 0.1-40 wt/wt % 之量、諸如呈 0.1-30 wt/wt % 之量的丙酮醛。在另一具體實例中，起始物質包含呈 0.1-40 wt/wt % 之量、諸如呈 0.1-20 wt/wt % 之量、諸如呈 0.1-10 wt/wt % 之量的丙酮醇。在另一具體實例中，起始物質包含呈 0.1-40 wt/wt % 之量、諸如呈 0.1-20 wt/wt % 之量、諸如呈 0.1-10 wt/wt % 之量的乙二醛。在另一具體實例中，起始物質包含呈 0.1-60 wt/wt % 之量、諸如呈 0.1-40 wt/wt % 之量、諸如呈 0.1-20 wt/wt % 之量的甲醛。

【0032】 在另一具體實例中，起始物質包含 0.1-95 wt/wt %、諸如 0.1-80 wt/wt %、10-80 wt/wt % 或 20-60 wt/wt % 乙醇醛。

【0033】 在一具體實例中，C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物包含：

乙二醛： 0.1-20 wt/wt %

丙酮醛： 0.1-20 wt/wt %

乙醇醛： 10-60 wt/wt %

甲醛： 0.1-20 wt/wt %

丙酮醇： 0.1-20 wt/wt %

【0034】 在另一具體實例中，C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物包含：

乙二醛 1-2 wt/wt %

丙酮醛： 4-12 wt/wt %

乙醇醛： 20-38 wt/wt %

甲醛： 3-10 wt/wt %

丙酮醇： 1-3 wt/wt %

【0035】 在另一具體實例中，C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物以乾物質計包含：

乙二醛：	2-3 wt/wt %
丙酮醛：	8-23 wt/wt %
乙醇醛：	40-75 wt/wt %
甲醛：	6-19 wt/wt %
丙酮醇：	2-5 wt/wt %

【0036】 一般而言，糖熱裂為較小含氧物，主要  $C_1-C_3$  可在高溫下進行。為避免副反應，通常需要極高加熱速率，因此用於進行反應之合適部件係流化床反應器。在此類型之反應器中，床材料之快速混合於床上方產生近等溫溫度分佈，此允許進料之快速加熱。若進料進一步呈小液滴形式，例如以通過霧化噴嘴注射之水溶液形式引入，則由於在注射時進料之高表面積而可獲得甚至更高之加熱速率。此具有另一優勢：在反應器中獲得進料之高分散度，從而使分子間反應減至最少，此將以其他方式降低對所需  $C_1-C_3$  含氧物之選擇性。因此，用於進行熱裂反應之合適部件藉助於起泡流化床反應器，該起泡流化床反應器使用諸如氮氣之惰性氣體流化。床材料係維持在所需反應溫度，例如  $400-800^{\circ}\text{C}$  下之惰性材料，諸如沙或玻璃珠。將受質以水溶液形式泵送至反應器且藉由合適噴嘴注入床中以獲得進料之高分散度，該合適噴嘴例如能夠將進料霧化為小於  $50\ \mu\text{m}$  之液滴之二流體噴嘴。以此方式，可獲得所需之極高的進料加熱速率，從而允許對所需  $C_1-C_3$  含氧物之高選擇性。在此等反應條件下，所需含氧物呈氣相且將因此使用流體化氣體在反應器外進行；然而，其在反應條件下不穩定且因此較佳地其在反應器中具有低滯留時間。在氣體產物已離開反應器之後，可將其傳送至諸如縮合步驟之後續處理步驟以收集呈水溶液形式之  $C_1-C_3$  含氧物。熱

裂解 (thermolytic fragmentation) 單元可為流體化床反應器。床材料較佳選自由以下組成之群：沙子、二氧化矽、玻璃、氧化鋁、鋼及碳化矽；或其混合物。熱裂解在 400 與 600°C、較佳 450-600°C 之間的溫度下進行。

**【0037】** 根據本發明之一態樣，揭示一種用於由糖製備乙醇酸之方法，其包含以下步驟：

- i. 提供包含糖之進料；
- ii. 將進料暴露於熱裂解以產生包含一或多種 C1-C3 含氧化合物之裂解產物組成物；及
- iii. 視情況調節該裂解產物組成物；及隨後
- iv. 在氧化步驟中，在包含選自由鈮及鉑或其混合物組成之群之催化活性金屬的金屬基催化劑存在下，在 -10°C 與 100°C 之間的溫度下使包含在 0.1 與 100% 之間的乙醇醛之步驟 ii) 或 iii) 之裂解產物組成物及氧化劑經受氧化，從而形成氧化反應產物；及
- v. 回收氧化反應產物。

**【0038】** 在一具體實例中，用於氧化之起始物質進一步包含選自由水、甲醇及乙醇；或其混合物組成之群的溶劑。優勢在於溶劑可為水，其為比行業內常常使用之有機溶劑更加便宜及安全之溶劑。此將對環境之影響降至最低。作為另一優勢在於，糖可以水溶液在市面上購得。

**【0039】** 在一具體實例中，氧化在 -10°C 與 100°C、諸如 -5°C 與 80°C 之間、諸如 0°C 與 70°C 之間、諸如 5°C 與 70°C 之間、諸如 10°C 與 60°C 之間、諸如 15°C 與 50°C 之間、諸如 20°C 與 40°C 之間的溫度下進行。

**【0040】** 在一具體實例中，氧化劑選自由氧氣及過氧化氫或其混合物

組成之群。在另一具體實例中，氧化劑呈大氣形式供應。在一具體實例中，氧化劑係氧氣且在 0.1-40 巴、諸如 0.15-1 巴之間的 O<sub>2</sub> 分壓下進行氧化。在一具體實例中，氧化步驟中所用之氧化劑之量在 1 比 1 與 10,000 比 1（氧化劑比乙醇醛莫耳比）之間。

**【0041】** 在一具體實例中，金屬基催化劑包含一或多種其他催化活性金屬，且金屬基催化劑之至少 50 wt/wt %、諸如至少 60 wt/wt%、諸如至少 70 wt/wt%、諸如至少 80 wt/wt%、諸如至少 90 wt/wt%、諸如至少 95 wt/wt % 之催化活性金屬選自由鉑及鈀或其混合物組成之群。在一具體實例中，金屬基催化劑之至少 50 wt/wt %、諸如至少 60 wt/wt%、諸如至少 70 wt/wt%、諸如至少 80 wt/wt%、諸如至少 90 wt/wt%、諸如至少 95 wt/wt % 之催化活性金屬係鉑。

**【0042】** 在另一具體實例中，金屬基催化劑進一步包含一或多種其他催化活性金屬，例如一或多種其他第 10 族金屬，諸如鎳。在一具體實例中，金屬基催化劑進一步包含催化活性金。在另一具體實例中，金屬基催化劑不包含催化活性金。

**【0043】** 在一具體實例中，金屬基催化劑包含催化活性金屬分散其上之載體。在一具體實例中，載體選自由以下組成之群：活性碳、諸如  $\alpha$  氧化鋁之氧化鋁、碳化矽、二氧化矽、二氧化鈦及氧化鋅；或其混合物。在一具體實例中，金屬基催化劑包含分散在活性碳載體上之鉑。由於溫和的反應條件，存在昂貴催化活性金屬之低浸濾。

**【0044】** 在一具體實例中，金屬基催化劑係異質催化劑。使用異質催化劑之優勢在於催化劑更易於在反應器內保留且更易於回收以用於再活化

及再次使用。

**【0045】** 在一具體實例中，金屬基催化劑呈在 0.0001 比 1 與 0.1 比 1（催化活性金屬比乙醇醛質量比（w/w））之間的量存在於氧化步驟中。在一具體實例中，方法作為連續方法進行且起始物質以 0.4-400 g(乙醇醛)/(g(催化活性金屬)h)之速率（重量每小時空間速度，WHSV）進料至氧化反應。

**【0046】** 在一具體實例中，氧化步驟之後為乙醇酸/乙醇酸鹽自氧化反應產物之純化。在一具體實例中，使用酸選擇性膜藉由電滲析進行純化。此方法之優勢在於直接移除乙醇酸/乙醇酸鹽且降低過度氧化之風險。合適純化方法之其他實例係沉澱及/或酯化。

**【0047】** 純化可為乙醇酸及/或乙醇酸鹽之分離。分離之乙醇酸及/或乙醇酸鹽可經受進一步純化。

**【0048】** 分離可例如藉由沉澱，隨後過濾進行。沉澱可例如藉由使乙醇酸與鹼反應進行。

**【0049】** 在一具體實例中，為獲得乙醇酸鹽，氧化步驟可在鹼存在下進行或氧化步驟之後可為添加鹼。

**【0050】** 在一具體實例中，鹼選自由以下組成之群：LiOH、NaOH、KOH、Ca(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、Ba(OH)<sub>2</sub> 及 CaCO<sub>3</sub> 或其混合物。

**【0051】** 在一具體實例中，乙醇酸與氧化反應產物之分離可藉由沉澱例如呈鹽形式，諸如呈金屬鹽形式之乙醇酸進行。

**【0052】** 在另一具體實例中，乙醇酸之純化可藉由將乙醇酸產物轉化成羥乙酸甲酯來實現，該乙醇酸經蒸餾以獲得所需純度。高純度乙醇酸可

隨後藉由將羥乙酸甲酯水解返回成甲醇及乙醇酸獲得。

**【0053】** 乙醇酸可藉由沉澱呈金屬鹽形式與氧化反應產物分離。舉例來說，乙醇酸鈣可藉由將  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  添加至乙醇酸之溶液沉澱。該鹽可隨後藉由過濾分離且任選地經洗滌以移除微量雜質。乙醇酸之酸形式同樣可藉由將鹽溶解於酸水溶液獲得。代替在已完成氧化反應之後添加鹼金屬，亦可預先添加鹼金屬以在乙醇酸形成時持續沉澱乙醇酸。

**【0054】** 在一具體實例中，本文中揭示一種用於連續進行本文所揭示之方法的系統，該系統包含：氧化單元，諸如滴流床反應器，其具有入口及出口以及如本文所定義之催化劑；及具有入口及出口之熱裂解單元，其中該氧化單元之入口與該熱裂解單元之出口流體連接。在一具體實例中，該系統可在氧化單元中具有另一  $\text{O}_2$  入口。可能不需要專用的  $\text{O}_2$  出口，因為  $\text{O}_2$  可在反應期間使用或可與產物一起離開反應器，或可期望及/或需要出口。

**【0055】** 在一具體實例中，本文中揭示可藉由或藉由如本文所述之方法獲得之乙醇酸產物。

#### 實施例

##### 實施例 1

**【0056】** 在大氣壓下使用空氣作為氧化劑於鉑催化劑上方進行乙醇醛之氧化。實驗程序如下：將乙醇醛二聚體（100 mg）溶解於水（15.0 g，起始物質）中且添加催化劑（50 mg）、5 wt/wt % Pt/C（Sigma-Aldrich）。使用磁性攪拌棒攪拌漿液，且於油浴中加熱至所需氧化反應溫度。將氣管浸沒於漿液中且以 0.2-0.5 NI/min 之速率將空氣起泡通過漿液。反應瓶裝配有

冷卻至 2°C 之回流冷凝器，從而將水蒸發降至最低。在所需反應時間之後，藉由過濾將固體自氧化反應產物中移除且藉由 HPLC 分析反應液體。在 40°C 之反應溫度下，在 3.5 小時之後獲得乙醇酸之 76 mol % 之產率。在 30°C 之反應溫度下，使反應進行 23.5 小時，此時獲得 >99 mol % 之產率。在任一情況下均未觀測到乙醇醛分子或副產物，此可能係由於所形成之任何副產物得到完全氧化。

## 實施例 2

**【0057】** 亦研究作為起始物質之 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物之氧化。混合物藉由以下程序製備：具有 41 mm 之內徑之流體化床負載有 50 ml 150-250 μm 玻璃珠。床使用氫氣流化且加熱至 510°C。以 2 g/min 之速率將 20 wt/wt % 葡萄糖之水溶液之進料注入流化床中。使用二流體噴嘴注射進料以將細霧形式之進料遞送至床中。在反應條件下，反應器中之表觀氣速為約 40 cm/s。使用表面冷凝器將離開反應器之氣流立即冷卻至 1°C 以使液體產物與永久氣體分離，且收集液體 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物產物。

**【0058】** 在進行氧化反應步驟之前，藉由在旋轉式汽化器上移除水溶劑部分濃縮 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物，且藉由薄膜蒸發純化以移除非揮發性組分。藉由添加水將 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物（起始物質）之濃度調節至 3.5 wt/wt % 乙醇醛。將 200 mg 催化劑添加至 10 g 含氧溶液中。使用如上針對乙醇醛所述之相同程序以其他方式進行反應，不同之處在於在 30°C 之溫度下進行氧化。獲得乙醇酸（來自乙醇醛）之 79 mol% 及丙酮酸（來自丙酮醛及丙酮醇）之 73 mol% 之產率。在氧化反應產物中所觀測到之唯一其他產物係痕量草酸。

**【0059】** 隨著裂解已表明自葡萄糖獲得高達 66 mol% 乙醇醛產率，此

將對應於來自葡萄糖之 52 mol%乙醇酸之總產率（以碳計）。

#### 具體實例

**【0060】** 藉由以下具體實例進一步定義本發明：

**【0061】** 具體實例 1.一種用於催化生產乙醇酸及/或乙醇酸鹽之方法，其包含以下步驟：在包含選自由鈮及鉑或其混合物組成之群之催化活性金屬的金屬基催化劑存在下，使用氧化劑在-10°C與 100°C之間的溫度下，氧化包含在 0.1-100 wt/wt%之間的乙醇醛之起始物質。

**【0062】** 具體實例 2.如具體實例 1 之方法，其進一步包含以下步驟：使至少一種碳水化合物經受熱裂，以便提供包含在 0.1-100、諸如 0.1-80 wt/wt %之間的乙醇醛之 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物，且在氧化步驟中將包含乙醇醛之 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物用作起始物質。

**【0063】** 具體實例 3.如具體實例 1 至 2 中任一項之方法，其中該起始物質包含以下各者中之至少一者：呈 0.1-80 wt/wt %之量的丙酮醛、呈 0.1-80 wt/wt %之量的丙酮醇、呈 0.1-80 wt/wt %之量的甲醛及/或呈 0.1-80 wt/wt %之量的乙二醛。

**【0064】** 具體實例 4.如具體實例 1 至 3 中任一項之方法，其中該起始物質包含呈 0.1-60 wt/wt %之量、諸如呈 0.1-40 wt/wt %之量、諸如呈 0.1-30 wt/wt %之量的丙酮醛。

**【0065】** 具體實例 5.如具體實例 1 至 4 中任一項之方法，其中該起始物質包含呈 0.1-40 wt/wt %之量、諸如呈 0.1-20 wt/wt %之量、諸如呈 0.1-10 wt/wt %之量的丙酮醇。

**【0066】** 具體實例 6.如具體實例 1 至 5 中任一項之方法，其中該起始

物質包含呈 0.1-40 wt/wt % 之量、諸如呈 0.1-20 wt/wt % 之量、諸如呈 0.1-10 wt/wt % 之量的乙二醛。

【0067】 具體實例 7.如具體實例 1 至 6 中任一項之方法，其中該起始物質包含呈 0.1-60 wt/wt % 之量、諸如呈 0.1-40 wt/wt % 之量、諸如呈 0.1-20 wt/wt % 之量的甲醛。

【0068】 具體實例 8.如具體實例 1 至 7 中任一項之方法，其中該起始物質包含 0.1-95 wt/wt %、諸如 0.1-80 wt/wt %、10-80 wt/wt % 或 20-60 wt/wt % 乙醇醛。

【0069】 具體實例 9.如具體實例 1 至 8 中任一項之方法，其中該起始物質進一步包含選自由水、甲醇及乙醇或其混合物組成之群的溶劑。

【0070】 具體實例 10.如具體實例 9 之方法，其中該溶劑係水。

【0071】 具體實例 11.如具體實例 1 至 10 中任一項之方法，其中該金屬基催化劑包含其他催化活性金屬，且金屬基催化劑之至少 50 wt/wt %、諸如至少 60 wt/wt%、諸如至少 70 wt/wt%、諸如至少 80 wt/wt%、諸如至少 90 wt/wt%、諸如至少 95 wt/wt % 之催化活性金屬選自由鈮及鉑或其混合物組成之群。

【0072】 具體實例 12.如具體實例 1 至 11 中任一項之方法，其中該金屬基催化劑進一步包含催化活性金。

【0073】 具體實例 13.如具體實例 1 至 12 中任一項之方法，其中該金屬基催化劑不包含催化活性金。

【0074】 具體實例 14.如具體實例 1 至 13 中任一項之方法，其中該金屬基催化劑進一步包含一或多種其他催化活性金屬。

【0075】 具體實例 15.如具體實例 1 至 14 中任一項之方法,其中該金屬基催化劑包含催化活性金屬分散其上之載體。

【0076】 具體實例 16.如具體實例 1 至 15 中任一項之方法,其中該金屬基催化劑係異質催化劑。

【0077】 具體實例 17.如具體實例 1 至 16 中任一項之方法,其中該載體選自由以下組成之群:活性碳、諸如  $\alpha$  氧化鋁之氧化鋁、碳化矽、二氧化矽、二氧化鈦及氧化鋯;或其混合物。

【0078】 具體實例 18.如具體實例 1 至 17 中任一項之方法,其中該金屬基催化劑包含分散在活性碳載體上之鉑。

【0079】 具體實例 19.如具體實例 1 至 18 中任一項之方法,其中該金屬基催化劑以在 0.0001 比 1 與 0.1 比 1 (催化活性金屬與乙醇醛質量比 (w/w)) 之間的量存在。

【0080】 具體實例 20.如具體實例 1 至 19 中任一項之方法,其中該方法作為連續方法進行且起始物質以 0.4-400 g(乙醇醛)/(g(催化活性金屬)h)之速率進料至氧化。

【0081】 具體實例 21.如具體實例 1 至 20 中任一項之方法,其中氧化在-10°C與 100°C之間、諸如-5°C與 80°C之間、諸如 0°C與 70°C之間、諸如 5°C與 70°C之間、諸如 10°C與 60°C之間、諸如 15°C與 50°C之間、諸如 20°C與 40°C之間的溫度下進行。

【0082】 具體實例 22.如具體實例 1 至 21 中任一項之方法,其中該氧化劑選自由氧氣及過氧化氫或其混合物組成之群。

【0083】 具體實例 23.如具體實例 1 至 22 中任一項之方法,其中該氧

化劑呈大氣形式供應。

【0084】 具體實例 24.如具體實例 1 至 23 中任一項之方法,其中氧化劑之量在 1 比 1 與 10,000 比 1 (氧化劑比受質,莫耳比)之間。

【0085】 具體實例 25.如具體實例 1 至 24 中任一項之方法,其中該氧化劑係氧氣且氧化在 0.1-40 巴之間、諸如 0.15-1 巴之間的 O<sub>2</sub> 分壓下進行。

【0086】 具體實例 26.如具體實例 2 至 25 中任一項之方法,其中該碳水化合物呈含有至少 20 wt.%單醣及/或雙醣之水溶液形式供應。

【0087】 具體實例 27.如具體實例 2 至 26 中任一項之方法,其中該單醣及/或雙醣選自由以下組成之群:蔗糖、乳糖、木糖、阿拉伯糖、核糖、甘露糖、塔格糖、半乳糖、葡萄糖及果糖或其混合物。

【0088】 具體實例 28.如具體實例 27 之方法,其中單醣選自由以下組成之群:葡萄糖、半乳糖、塔格糖、甘露糖、果糖、木糖、阿拉伯糖、核糖或其混合物。

【0089】 具體實例 29.如具體實例 1 至 28 中任一項之方法,其中該氧化步驟之後為乙醇酸之分離及視情況選用之進一步純化。

【0090】 具體實例 30.如具體實例 1 至 29 中任一項之方法,其中該分離藉由沉澱乙醇酸進行。

【0091】 具體實例 31.如具體實例 1 至 30 中任一項之方法,其中乙醇酸以鹽形式沉澱。

【0092】 具體實例 32.如具體實例 1 至 31 中任一項之方法,其中該沉澱藉由使乙醇酸與鹼反應以形成乙醇酸鹽進行。

【0093】 具體實例 33.如具體實例 1 至 32 中任一項之方法,其中該氧

化步驟在鹼存在下進行。

【0094】 具體實例 34.如具體實例 1 至 33 中任一項之方法，其中該氧化步驟之後為添加鹼。

【0095】 具體實例 35.如具體實例 32 至 34 中任一項之方法，其中該鹼選自由以下組成之群： $\text{LiOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{Ca(OH)}_2$ 、 $\text{Mg(OH)}_2$ 、 $\text{Ba(OH)}_2$  及  $\text{CaCO}_3$ ；或其混合物。

【0096】 具體實例 36.一種用於連續進行如具體實例 1 至 35 中任一項之方法的系統，該系統包含：氧化單元，諸如滴流床反應器，其具有入口及出口以及如以上具體實例中任一項所定義之催化劑；及具有入口及出口之熱裂解單元，其中該氧化單元之入口與該熱裂解單元之出口流體連接。

【0097】 具體實例 37.如具體實例 36 之系統，其在氧化單元進一步具有另一  $\text{O}_2$  入口。

【0098】 具體實例 38.一種乙醇酸及/或乙醇酸鹽，其可藉由或藉由如具體實例 1 至 35 中任一項之方法獲得。

#### 【符號說明】

無

## 申請專利範圍

1. 一種用於催化生產乙醇酸之方法，其包含以下步驟：  
獲得 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物，其中該 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物來自至少一種碳水化合物的熱裂解，其中該 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物包含乙醇醛以及以下至少一者：丙酮醛、丙酮醇、甲醛及/或乙二醛；及  
在包含選自由鈮及鉑或其混合物組成之群之催化活性金屬的金屬基催化劑存在下，使用氧化劑在-10°C 與 100°C 之間的溫度下，氧化該 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物進一步包含以下各者中之至少一者：呈 0.1-80 wt/wt % 之量的丙酮醛、呈 0.1-80 wt/wt % 之量的丙酮醇、呈 0.1-80 wt/wt % 之量的甲醛及/或呈 0.1-80 wt/wt % 之量的乙二醛。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物包含 0.1-100 wt/wt % 的乙醇醛。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物進一步包含選自由水、甲醇及乙醇或其混合物組成之群的溶劑。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該金屬基催化劑包含一或多種其他催化活性金屬，且該金屬基催化劑之至少 50 wt/wt % 的催化活性金屬選自由鈮、鉑及其混合物組成之群。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該金屬基催化劑進一步包含催化活性金。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該金屬基催化劑不包含催化活性

- 金。
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該金屬基催化劑包含分散在活性碳載體上之鉑。
  9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該金屬基催化劑以在 0.0001 比 1 與 0.1 比 1（催化活性金屬比乙醇醛質量比（w/w））之間之量存在。
  10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 含氧混合物以 0.4-400 g(乙醇醛)/(g(催化活性金屬)hr)之速率進料至該氧化步驟。
  11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氧化在-10°C 與 100°C 之間的溫度下進行。
  12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氧化劑選自由氧氣、過氧化氫及其混合物組成之群。
  13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中氧化劑之量在 1 比 1 與 10,000 比 1（氧化劑比受質，莫耳比）之間。
  14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氧化劑係氧氣且該氧化在 0.1-40 巴之間的 O<sub>2</sub> 分壓下進行。
  15. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一種碳水化合物係單醣及/或雙醣。
  16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氧化步驟之後為乙醇酸之分離及視情況選用之進一步純化。
  17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該分離藉由沉澱乙醇酸進行。
  18. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中乙醇酸經沉澱分離為鹽形式。
  19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中該沉澱藉由使乙醇酸與鹼反應以

形成乙醇酸鹽進行。

20. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該單醣及/或雙醣係選自由以下組成之群：蔗糖、乳糖、木糖、阿拉伯糖、核糖、甘露糖、塔格糖、半乳糖、葡萄糖、果糖及其混合物。
21. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該方法作為連續方法進行。
22. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中乙醇酸以在 30-90%之範圍的產率產生。