



(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 I432406 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：098125951

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 31 日

(51)Int. Cl. : C07C29/157 (2006.01)

C07C31/08 (2006.01)

(30)優先權：2008/07/31 美國

12/221,141

(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：約翰斯頓 維克多 J JOHNSTON, VICTOR J. (US) ; 陳萊元 CHEN, LAIYUAN
(CN) ; 金米 芭芭拉 F KIMMICH, BARBARA F. (US) ; 查普曼 喬瑟費娜
CHAPMAN, JOSEFINA T. (US) ; 辛克 詹姆斯 H ZINK, JAMES H. (US)

(74)代理人：邵瓊慧

(56)參考文獻：

CN 1059296A

JP 2001-157841A

審查人員：魏鳳鳳

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

利用鉑／錫催化劑由醋酸直接且選擇性產製乙醇

DIRECT AND SELECTIVE PRODUCTION OF ETHANOL FROM ACETIC ACID UTILIZING A
PLATINUM/TIN CATALYST

(57)摘要

本發明係揭露並請求保護一種藉由以氫化催化劑組成物進行醋酸之氣相反應而形成乙醇的方法。於本發明之一實施例中，係以受載於氧化矽、石墨、矽酸鈣或氧化矽-氧化鋁之鉑與錫，在 250°C 下以氣相進行之醋酸與氫的反應係選擇性產製乙醇。

A process for the selective production of ethanol by vapor phase reaction of acetic acid over a hydrogenating catalyst composition to form ethanol is disclosed and claimed. In an embodiment of this invention reaction of acetic acid and hydrogen over a platinum and tin supported on silica, graphite, calcium silicate or silica-alumina selectively produces ethanol in a vapor phase at a temperature of about 250°C.

公告本

102 年 1 月 22 日修(更)正本

第 098125951 號專利申請案
修正後無劃線之中文說明書
民國 102 年 1 月 22 日呈送-附件發明專利說明書

(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：98125951

※申請日期：98.7.31

※IPC 分類：C07C 29/157, 3/08

一、發明名稱：(中文/英文)

利用鉑 / 錫催化劑由醋酸直接且選擇性產製乙醇

DIRECT AND SELECTIVE PRODUCTION OF ETHANOL

FROM ACETIC ACID UTILIZING A PLATINUM/TIN

CATALYST

二、中文發明摘要：

本發明係揭露並請求保護一種藉由以氫化催化劑組成物進行醋酸之氣相反應而形成乙醇的方法。於本發明之一實施例中，係以受載於氧化矽、石墨、矽酸鈣或氧化矽-氧化鋁之鉑與錫，在 250°C 下以氣相進行之醋酸與氫的反應係選擇性產製乙醇。

三、英文發明摘要：

A process for the selective production of ethanol by vapor phase reaction of acetic acid over a hydrogenating catalyst composition to form ethanol is disclosed and claimed. In an embodiment of this invention reaction of acetic acid and hydrogen over a platinum and tin supported on silica, graphite, calcium silicate or silica-alumina selectively produces ethanol in a vapor phase at a temperature of about 250°C.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(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

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係大致關於由醋酸製造乙醇的製程。尤其是關於一種利用催化劑來氫化醋酸的製程，其中此催化劑係為承載於合適催化劑擔體之鉑/錫，選擇性地包含一種或多種額外氫化金屬，且此方法係以高選擇性形成乙醇。

【先前技術】

對於具經濟價值之將醋酸轉換成乙醇之製程係有長期需求。乙醇是一種重要的商品原料，可用於各種的工業產品，並可用來加入石油中做為燃料添加劑。例如，乙醇可很容易地脫水而成為乙烯，其可轉換為聚合物產品或是小分子為基礎的產品來做為塗料或是聚合物製品等等。傳統上，乙醇是由物價波動愈趨劇烈的原料所製成。此意味著，天然氣或原油的價格波動會造成傳統上使用石油、天然氣、玉米或其它農產品來製作乙醇的成本亦會隨之波動，因此在油價或農作物價格上升時，即更加需求由替代來源製作之乙醇。

目前已有報導，乙醇可以用氫化醋酸之方式產生，但這些方法大多數對於商業的應用上都存在著許多的缺點。例如，美國專利第 2,607,807 號之文獻揭露使用鈦催化劑及於 700-950 巴(bar)的極高壓下由醋酸產製將近 88%之乙醇，但此方法若在 200 巴的壓力下實行則只能有 40%的產率。然而，這兩種條件對於商業操作而言都是無法接受且不符合經濟效益的。

最近則提出於諸如約 40-120 bar 之超大氣壓力高壓力
下，利用鈷催化劑亦可氫化醋酸以產製乙醇。此方法例如可參
見於由休特等人所申請之美國專利第 4,517,391 號之文獻。然
而，該專利案中唯一揭示之實施例係採用了大約 300 巴的壓力
5 進行反應，此仍無法適用於商業操作上。又，此製程所需要
用到的催化劑必需含有不少於 50% 重量百分比的鈷，以及至少一
種選自銅、錳、鉬、鉻及磷酸所成群組之成分，故使得此製程
不符合經濟效益。雖然該專利案揭示了一種以基本惰性催化劑
載體支撐催化劑材料之方式，其仍未提供經支撐之金屬催化劑
10 之確切實例。

奇森等人所申請之美國專利第 5,149,680 號之文獻描述
一種利用鉑族金屬合金催化劑，將羧酸及其酐進行催化性氫化
反應而產生醇及/或酯之方法。該催化劑係由至少一種元素週期
表第八族之貴金屬與至少一種可與第八族貴金屬混成合金之
15 金屬，以及與包含銻、鎢、或鉬金屬之至少一種之成分混合所
構成。即使申請人於該案中聲稱其完成乙醇高選擇性之改良，
而超越其先前技術，惟該專利案指出，即使是在最理想之催化
條件下，在由醋酸產製乙醇之氫化反應中，仍然會產出 3% 至
9% 之烷烴副產品，例如甲烷及乙烷。

20 奇森等人所申請之美國專利第 4,777,303 號之文獻所揭
露的一種藉由氫化羧酸產製醇類之製程。在此製程所使用的催
化劑係為一種異相催化劑，包含第一成分（鎢或鉬），以及為
元素週期表上第八族之貴金屬的第二成份，可選擇性地位於擔
體上，例如高表面積石墨化碳。該專利案指出，此種方式僅能

以約 16%至 58%之羧酸之低轉換率而產生選擇率為約 73%至 87%之醇類及酯類之混合物。此外，該專利案亦未提供任何由醋酸產製乙醇之具體實例。奇森等人所申請之美國專利第 4,804,791 號之文獻描述另一種藉由氫化羧酸產製醇類之方法。在此製程中，係由醋酸產製乙醇，或由丙酸產製丙醇，經由將氣相之醋酸或丙酸之一，在梯升溫度及 1 至 150bar 壓力下，在包含(i) 元素週期表第八族之貴金屬，及(ii) 銻作為必要成分，選擇性於擔體(例如一高表面積石墨化碳)上之催化劑存在下，與氫接觸。此種方法中，醋酸轉換為乙醇的轉換率為 0.6 % 到 69%之間，而乙醇的選擇率大約在 6% 到 97%之間的範圍。

經由以上的說明，現有之方法均明顯地不能以理想選擇性產製乙醇，或，目前產業上所用之催化劑，不僅昂貴及/或對乙醇形成無選擇性，且會產生不欲之副產品。

【發明內容】

本發明係揭露了一種可以工業規模直接由醋酸產製高選擇性及高產量之乙醇的方法。尤其是，本發明提供了一種由醋酸選擇性形成乙醇的方法，其包含：在氫之存在下，以鉑/錫氫化催化劑氫化醋酸。尤其，適用於本發明製程的催化劑，係受載於合適擔體上之鉑和錫的組合，且選擇性地與選自鈹、銻、釷、銻、鉍、鉻、銅、鉬、鎢、釩及鋅之群組之一種或多種金屬催化劑組合。合適的催化劑擔體包含，但不限於，氧化矽、氧化鋁、矽酸鈣、碳、氧化鋯或氧化鈦。

【實施方式】

以下係使用不同的實施例詳細地描述本發明，這些實施例僅用於示範及描述之用。如後附之申請專利範圍所示之本發明之精神及範圍內，對特定實施例所進行的修改，對於本領域中具有通常知識者皆是顯而易知的。

除了在特別定義的情況下，本發明使用之術語為一般所定義者。除了在特別定義的情況下，莫耳百分比(mole%或%)或類似的用語係指莫耳濃度。除了在特別定義的情況下，重量百分比(wt%或%)或類似的用語係指重量濃度。

「轉換率」係以原料流內的醋酸為基準之莫耳百分比表示。醋酸(AcOH)的轉換率係由氣相層析(gas chromatography, GC)數據以下列方程式計算：

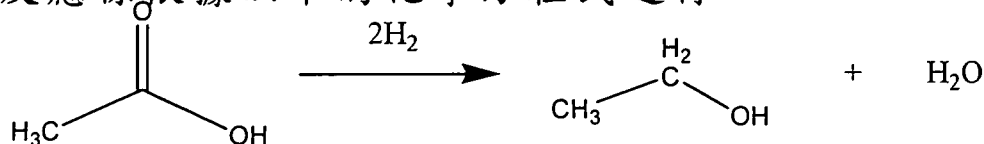
$$\text{AcOH 轉換率(\%)} = 100 \times \frac{\text{mmol AcOH 餉入(原料流)} - \text{mmol AcOH 產出(GC)}}{\text{mmol AcOH 餉入(原料流)}}$$

「選擇率」係以經轉換的醋酸為基準之莫耳百分比表示。例如，若醋酸之轉換率為 50 莫耳%，其中 50 莫耳%之經轉換之醋酸轉換為乙醇，即稱乙醇(EtOH)選擇率為 50%。乙醇之選擇率是由氣相層析(GC)數據及以下列方程計算：

$$\text{乙醇選擇率(\%)} = 100 \times \frac{\text{mmol 乙醇產出(GC)}}{\frac{\text{mmol 總碳產出(GC)}}{2} - \text{mmol AcOH 產出(GC)}}$$

催化劑金屬的重量百分比係以金屬重量及金屬與擔體的總乾重(total dry weight)為基準來計算。

5 此反應係依據以下的化學方程式進行：



依據本發明之實施例，醋酸至乙醇的轉換可以在不同的組態中完成，例如，若有需求，可使用具有層化固定床之單一反應區。可使用絕熱反應器，或是使用具有熱轉換媒介之殼管反應器。此固定床可包含不同催化劑顆粒的混合物或包含複數催化劑的催化劑顆粒，如同以下所述。此固定床亦可包含一層由顆粒化材料組成之反應物混合區域。包含醋酸、氫及選用的惰性載氣之反應混合物係在壓力下而以流體(stream)飼入該混合區域。此流體接著被提供（利用壓力落差）至反應區域或層。此反應區包含含有合適氫化催化劑的催化劑組成物，於此處醋酸係被氫化以製造出乙醇。視反應器的種類、生產力需求等，可以採用任何合適顆粒尺寸。

即使本領域習知技藝之人可應用已知之各種含鉑之氫化催化劑，於本發明之氫化醋酸以產製乙醇之方法，然而所用氫化催化劑較佳係包含於適當之催化劑擔體上之鉑和錫之組合。如同先前所述，適用於本發明之方法之催化劑更佳為包含選擇性之受載於相同催化劑擔體的第三金屬。適用為第三金屬之金屬可提及但不限於下列金屬：鈀、銻、鈳、銻、鉍、鉻、

銅、鉬、鎢、鈳、鋅及以上之混合物。典型地，較佳係使用合適的擔體以及適量重量比例之鉑和錫的組合來用作氫化催化劑。因此，特別佳是使用重量比例約為 0.1-2 之鉑和錫(Pt/Sn)的組合。Pt/Sn 之重量比例更佳為 0.5-1.5，且 Pt/Sn 之重量比例最佳為 1。可以作為與鉑/錫一起使用之第三金屬的較佳實例包含但不限於以上所述，例如銨、銻、銅、鉬及鋅。

本領域已知的各種催化劑擔體可用於承載本發明之催化劑。此種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、氧化鋯、氧化鎂、矽酸鈣、碳、石墨及上述之混合物。較佳的擔體為氧化矽、氧化鋁、矽酸鈣、碳、氧化鋯或氧化鈦。以氧化矽作為本發明製程之催化劑擔體為更佳。亦重要的是，在本發明之擔體中，氧化矽的純度是愈高愈好。其它較佳的催化劑擔體則為矽酸鈣。

在本發明其它實施例中，較佳的催化劑擔體為碳。本領域中已知之各種不同型態的碳可用作本發明製程之催化劑擔體。特別佳之碳擔體為石墨化碳(graphitized carbon)，尤其是如同英國專利第 2136704 號之文獻所載之高表面積之石墨化碳。此種碳較佳為顆粒化的型態，例如顆粒(pellet)。碳顆粒尺寸係取決於任何給定反應器中可接受之壓力差(其限定了最小之顆粒尺寸)，以及於該顆粒中的反應擴散程度(其限制了最大之顆粒尺寸)。

適用於本發明製程之碳催化劑擔體較佳為多孔性碳催化劑擔體。在合適的顆粒尺寸下，碳必需為多孔性以達到較佳的表面積特徵。

包含碳催化劑擔體之催化劑擔體，其特徵可由 BET、基面 (basal plane) 以及稜 (edge) 表面積加以定性。BET 表面積是以 Brunauer Emmett and Teller J. Am. Chem. Soc. 60,309 (1938) 一文中提到之氮吸收作用所測定之表面積。基面面積是以 Proc. Roy. Soc. A314 一文第 473-498 頁，特別是參考第 489 頁所提到之方法，以正三十二烷之碳吸收自正庚烷之熱，測定表面積。稜表面積是以 Proc. Roy. Soc 上述文章，特別是參考第 495 頁所提及，係以正丁醇之碳吸收自正庚烷之熱，測定表面積。

本發明中較佳的碳催化劑擔體具有 BET 表面積至少為 100 平方公尺/公克 (m^2/g)，更佳是至少 200 m^2/g ，最佳是至少 300 m^2/g 。BET 表面積較佳為不大於 1000 m^2/g ，更佳是不大於 750 m^2/g 。

所使用之碳催化劑擔體較佳為，其基面表面積和稜表面積的比例為至少 10:1，較佳為至少 100:1。雖然在實用上此比例通常不超過 200:1，但並不代表此比例有上限值。

可以用熱處理含碳的起始材料 (starting material) 來製備較佳的碳擔體。此起始材料可能為親油性 (oleophilic) 石墨，如同英國專利第 1168785 號文獻所載而製備，或是碳黑 (carbon black)。

然而，親油性石墨包含為片狀之極細粒型式的碳，因此並非作為催化劑擔體之非常合適之材料。本發明偏好不使用該材料。對於顆粒尺寸同樣過小之碳黑亦有類似的考量。

較佳的材料為衍生自植物性材料，如椰炭，或取自泥炭或木炭、或取自碳化聚合物之之活性碳 (active carbon)。將這些材

料經加熱處理後，較佳係具有不小於前述顆粒尺寸，作為較佳之碳擔體。初始材料較佳係具有以下的特性：BET 表面積至少為 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳是至少 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

製造具有特定特徵之碳擔體之較佳熱處理製程，依序包含
5 (1)在 900°C 至 3300°C 的溫度下且在惰性氛圍中將碳加熱；(2)在 300°C 及 1200°C 之間的溫度下，將碳氧化；(3) 在 900°C 至 3000°C 的溫度下且在惰性氛圍中將碳加熱。

當以氧(例如空氣)作為氧化劑時，此氧化步驟較佳係在 300°C 至 600°C 之間的溫度進行。

10 在惰性氣體中之加熱時間並未嚴格限制。因為將碳加熱至所須最高溫度之所需時間，已足以使碳產生需要的變化。

氧化步驟必需於確保上述的碳不會被燃燒殆盡的條件下進行。進行此步驟時較佳是使用經控制之速率將氣態氧化劑注入以避免過度氧化。氣態氧化劑之實例為蒸氣、二氧化碳、以及包含分子氧的氣體，例如空氣。此氧化反應之進行較佳能使
15 經氧化步驟的碳重量減少至少 10 重量百分比，以至少 15% 重量百分比為更佳(以經氧化步驟處理之碳重量為基準)。

經氧化步驟處理之碳重量之減少以不大於 40% 重量百分比為較佳，不大於 25 重量百分比為更佳。

20 氧化劑提供的速率，以所欲重量減少之過程超過至少二個小時為較佳，至少四個小時為更佳。

當需要惰性氛圍時，可以使用氮或惰氣。

如同以上所述，鉑及錫負載量通常係參考鉑的含量以及鉑/錫的重量比，並在約 0.1 到 2 之間的範圍。因此，當鉑/錫的

重量比為 0.1 時，鉑的量可以是 0.1 或 1 重量百分比，故而在催化劑擔體上存在有 1 或 10 重量百分比的錫。更佳地，鉑/錫的重量比約為 0.5，因此在催化劑擔體上鉑的量可以是 0.5 或 1 重量百分比，而錫則為 1 或 2 重量百分比。更佳地，鉑/錫的重量比為 1。因此在擔體上鉑的含量為 0.5、1 或 2 重量百分比，而錫亦為 0.5、1 或 2 重量百分比。然而，亦可以使用低重量比的鉑/錫。例如，亦可使用重量比 0.2 的鉑/錫。在此案例中，在擔體上鉑的量可以是 0.5 或是 1 重量百分比，而錫為 2.5 或 5 重量百分比。

於本發明中，在擔體上若存在第三金屬，其含量並未嚴格限制，並且可在約為 0.1 重量百分比至約 10 重量百分比之間的範圍變化。以擔體重量為基準，金屬的負載量較佳為約 1 至 6 重量百分比的範圍。

可以使用本領域中已知的方法達成金屬浸漬 (impregnation)。典型地，在浸漬前，擔體係在 120°C 下烘乾並塑形為具有約 0.2 至 0.4 mm 之尺寸分佈之顆粒。可視需求將該擔體加壓、碎裂及過篩以達所欲尺寸分佈。目前已知可用來將擔體材料塑形為所欲尺寸分佈的方法都可在本發明中使用。

對於具有低表面積的擔體，例如 α -氧化鋁 (alpha-alumina)，係添加過量金屬溶劑液直至到完全濕潤或以過量的液體浸漬，而達成預期的金屬負載量。

如同以上所述，用於本發明製程之氫化催化劑係至少為包含鉑及錫的雙金屬 (bimetallic)。通常但不限於任何定論，據信其中一種金屬是用作促進金屬且另一種金屬是用作主要金

屬。例如，在本發明之製程中，鉑和錫的組合係被視作本發明用來製備氫化催化劑的主要金屬。然而，亦可依據各種不同的反應參數，將鉑視作主要金屬而錫為促進金屬。這些參數包含但不限於，所用催化劑擔體、反應溫度及壓力等等。主要金屬
5 可和促進金屬，例如鎢、釩、鉬、鉻或鋅加以組合。然而，應注意的是，有時候主要金屬亦可作為促進金屬，反之亦然。例如，當鐵被用作為主要金屬時，鎳可被用作為促進金屬。類似地，鉻可與銅結合而用作為主要金屬(即為，銅-鉻作為主要的雙金屬)，其可更進一步和促進金屬例如為鈾、鎂或鋅加以組
10 合。

雙金屬催化劑通常是以二階段式浸漬。第一，加入此「促進」金屬，接著加入「主要」金屬。各浸漬步驟後接著進行乾燥及鍛燒(calcination)。此雙金屬催化劑亦可由共浸漬(co-impregnation)而製備。例如，本發明之鉑/錫催化劑通常係
15 共浸漬於擔體催化劑上。如上述含銅/鉻之三金屬催化劑的情況下，可使用一系列浸漬，以加入「促進」金屬開始。在第二浸漬步驟中可關於二種主要金屬(即銅和鉻)之共浸漬。例如，於 SiO_2 上之 Cu-Cr-Co 可經由硝酸鉻之第一浸漬，再以硝酸銅與硝酸鈷之共浸漬而製備。又，各浸漬步驟後係接著進行乾燥
20 及鍛燒。大部份的情況下，可使用金屬硝酸鹽溶劑來執行浸漬步驟。然而，亦可使用經鍛燒而能釋出金屬離子的其它各種可溶性鹽類。其它適用於浸漬步驟的金屬鹽類之實例，包含金屬草酸鹽(metal oxalate)、金屬氫氧化物、金屬氧化物、金屬醋酸鹽(metal acetate)、氧化金屬銨鹽(ammonium metal oxide)(例

如六水合七鉬酸銨(ammonium heptamolybdate hexahydrate)、金屬酸（例如過錒酸(perrhenic acid)溶液）等等。

因此，在本發明之一實施例中，係提供一種氫化催化劑，其中此催化劑擔體為石墨，且具有鉑和錫雙金屬負載。本發明之一面向為，鉑的負載約為 0.5 至 1 重量百分比，且錫的負載約為 0.5 至 5 重量百分比。尤其是，可以使用於石墨上之鉑/錫負載量為 1/1、1/5、0.5/0.5 及 0.5/2.5 重量百分比。

在本發明之另一實施例中，復提供一種氫化催化劑，其中此催化劑擔體係為高純度低表面面積的氧化矽，且具有鉑及錫雙金屬負載。在本發明此一面向中，鉑之負載約為 0.5 至 1 重量百分比，且錫之負載約為 0.5 至 5 重量百分比。尤其，可以使用於高純度低表面面積的氧化矽上之鉑/錫負載量為 1/1、1/5、0.5/0.5 及 0.5/2.5 重量百分比。

在本發明之另一實施例中，復提供一種氫化催化劑，其中此催化劑擔體係為矽酸鈣，且具有鉑和錫之雙金屬負載。在本發明此一面向中，鉑之負載約為 0.5 至 1 重量百分比，且錫的負載約為 0.5 至 5 重量百分比。尤其，可以使用於矽酸鈣上之鉑/錫負載量為 1/1、1/5、0.5/0.5 及 0.5/2.5 重量百分比。

在本發明之另一實施例中，復提供一種氫化催化劑，其中此催化劑擔體係為氧化矽-氧化鋁，且具有鉑和錫之雙金屬負載。在本發明此一面向中，鉑之負載約為 0.5 至 1 重量百分比，且錫的負載約為 0.5 至 5 重量百分比。尤其，可以使用於氧化矽-氧化鋁上之鉑/錫負載量為 1/1、1/5、0.5/0.5 及 0.5/2.5 重量百分比。

通常，藉由實施本發明，醋酸可以高效率而被選擇性地轉換成乙醇。通常對乙醇的選擇性也非常高，且可為至少 60 個百分比。在較佳的反應條件下，醋酸可以選擇率為至少 80 個百分比而選擇性地轉換為乙醇，或是更佳為選擇率至少 90 個百分比。最佳的乙醇選擇率為至少 95 個百分比。

使用本發明催化劑之醋酸的轉換率為至少 60%，且對乙醇的選擇率為至少 80%，較佳為至少 90%，最佳為至少 95%。

本發明之活性催化劑通常為包含受載於氧化矽之鉑和錫的非促進性催化劑，其中鉑和錫各為 1 重量百分比的負載。依據本發明之實施方式，使用這些催化劑，醋酸轉換率可以達到約 90%，且乙醇選擇性至少為 90%，或更佳的乙醇選擇性可達到 95%。

以矽酸鈣、石墨或是氧化矽-氧化鋁作為擔體，並負載各為 1 重量百分比之鉑和錫，且不負載其它促進金屬，亦可達到類似的轉換率及選擇性。

在本發明之另一面向中，若使用氧化矽或矽酸鈣為催化劑擔體，負載各為 1 重量百分比之鉑和錫，且具有促進金屬例如鈷、鈦或鈹，亦可能達到至少 90% 級數的高轉換率以及至少約 90% 對乙醇的高選擇率。促進劑金屬負載大約是在 0.1 至 0.5 重量百分比的範圍，較佳為約 0.15 至 0.3 重量百分比的範圍，且最佳之促進金屬負載係為約 0.2 重量百分比。在本發明之此一面向中，其它較佳的催化劑擔體包含氧化矽-氧化鋁，氧化鈦或者氧化鈳。

在本發明製程之另一面向中，係於恰足以克服穿過該觸媒

床所須壓力差之壓力下進行醋酸氫化作用。

此反應可在各種不同的條件下，以氣態或液態進行。較佳地，此反應係以氣態進行。反應溫度可使用例如約 200°C 至 300°C 的範圍內，更佳是在約 225°C 至 275°C 的範圍。壓力通常不是反應的關鍵因素，無論是低壓(subatmospheric)、大氣壓或高壓(superatmospheric)可以被採用。然而在大部份情況下，反應壓力通常是在約 1-30 絕對大氣壓，最佳反應區域的壓力是 10-25 絕對大氣壓。雖然每莫耳醋酸的反應會消耗兩莫耳的氫以產生一莫耳的乙醇，然而加入之醋酸與氫之實際莫耳比例，可於相當大的範圍之間變化，例如從約 100:1 到 1:100。然而，較佳之此比例為約 1:20 至 1:2。更佳之醋酸對氫的莫耳比例為約 1:5。

本發明之製程所使用的原料可從許多合適的來源獲得，包含天然氣、石油、煤、生質等等。目前已知製造醋酸的方法可透過甲醇羰基化作用、乙醛氧化作用、乙烯氧化作用、有氧發酵及無氧發酵等方法。由於石油及天然氣的價格愈趨昂貴，因此能夠由替代碳源製造醋酸及中間物（例如甲醇和一氧化碳）的方法就更受到矚目。尤其是由任何適當之碳源所獲得之人造瓦斯(合成氣(syngas))製造出醋酸的方法最受矚目。在此係引用維達林(Vidalin)之美國專利第 6,232,352 號之文獻，其所揭露之內容以參考文獻方式併入此處，教示一種修改甲醇設備為可製造醋酸之方法。藉由修改甲醇設備，可有效減少或消除大量為新醋酸設備而製造一氧化碳所生之資金成本。全部或部分的合成氣體是由甲醇合成迴路所衍生，並送至分離單元以回收 CO

及氫，由此回收之一氧化碳與氫用以製造醋酸。除了用來製造醋酸以外，此製程亦可用來產生本發明可使用的氫。

史丁堡等人所發表之美國專利第 RE 35,377 號之文獻，其所揭露之內容以參考文獻方式併入此處，其揭露一種藉由轉換含碳材料如油、煤、天然氣及生質原料以製造甲醇的方法。此製程包含將固態及/或液態含碳材料加氫氣化 (hydrogasification)，以獲得製程氣體，該製程氣體與其他天然氣以蒸汽熱裂解，以形成合成氣。合成氣被轉換為甲醇，而該甲醇可被羰基化而成為醋酸。此方法同樣可製造本發明可使用之氫。同樣參照高地(Grady)等人所發表之美國專利第 5,821,111 號之文獻，其揭露一種藉由氣化反應轉換廢生質為合成氣體之方法，金迪(Kindig)等人所發表之美國專利第 6,685,754 號之文獻亦同，其等所揭露之內容以參考文獻方式併入此處。

醋酸可在此反應溫度下汽化，以未稀釋的狀態下或是以例如氮、氫、氬、二氧化碳等相對惰性的載氣稀釋，接著和氫再一起進料。或者，在此引述 Scates 等人所發表之美國專利第 6,657,078 號之文獻，其所揭露之內容以參考文獻方式併入此處，其描述蒸汽形式之醋酸可直接自甲醇羰基化單元之閃蒸器 (flash vessel) 直接收取而作為粗產物。該粗蒸汽產物可直接進料至本發明之反應區而無須考量醋酸及輕餾分或移除水，藉此節省整個處理過程之成本。

依醋酸的量、催化劑、反應器、溫度及壓力的變數，接觸或停留時間亦可廣泛變化。若使用固定床以外的催化系統時，

一般的接觸時間為自秒的若干分之一至超過數小時，惟至少對氣相反應而言，較佳的接觸時間介於約 0.5 至 100 秒間。通常，此催化劑係置於一固定床反應器，例如，在長條管狀或筒狀內，而反應物(典型地為蒸汽形式)，可從此處經過或通過此催化劑。若有需要，亦可使用如流化床或沸騰床(ebullient bed)反應器等其他反應器。在某些例子中，氫化催化劑與惰性材料之結合使用，有利於調節壓力差、流量、熱平衡、或其他催化劑床內之製程參數(包含反應化合物與催化劑顆粒之接觸時間)。

於一較佳實施例中，亦提供一種由醋酸選擇性且直接產製乙醇之製程，包含於升溫狀態下，將含有醋酸及氫之原料流(feed stream)與適當之氫化催化劑接觸，該氫化催化劑包含於合適之催化劑擔體上之約 0.5 wt%至 1 wt%之鉑及約 0.5 wt%至 5 wt%之錫，以及於該擔體上之選擇性的第三金屬，其中，該第三金屬係選自由鈷、銨、及鈮所成群組。

在本發明製程之此實施例中，較佳的氫化催化劑包含約 1 重量百分比的鉑及約 1 重量百分比的錫。在本發明製程之此實施例中，較佳為該氫化催化劑係於固定床中層化，且反應係利用 1:20 至 1:5 之莫耳比例之醋酸與氫之原料流以氣相進行，溫度在約 225°C 到 275°C 之間的範圍，且反應區域的壓力大約在 10 到 25 絕對大氣壓之間，且反應物的接觸時間大約在 0.5 到 100 秒之間的範圍。

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。

實例 A

在石墨上製備 1 重量百分比的鉑及 1 重量百分比的錫。

將均勻顆粒尺寸分佈約 0.2 毫米(mm)之經粉末化並過篩
5 之石墨(100 公克(g))，在烤箱中以 120°C 且在氮氣氛圍下乾燥
隔夜，再冷卻至室溫。接著加入硝酸鉑(Chempur) (1.64 g)於蒸
餾水(16 毫升(ml))之溶液，及草酸錫(Alfa Aesar) (1.74 g)於稀
硝酸(1N, 8.5 ml)之溶液中。將所得漿液置於烤箱中，逐漸加熱
到 110°C(>2 小時，10°C/分鐘(°C/min.))而乾燥。將此經浸漬之
10 催化劑混合物接著於 400°C (6 小時，1°C/分鐘)煅燒。

實例 B

在高純度低表面積的氧化矽上製備 0.5 重量百分比的鉑
及 5 重量百分比的錫

將均勻顆粒尺寸分佈約 0.2 毫米(mm)之經粉末化並過篩之
15 氧化矽(100 g)，在烤箱中以 120°C 且在氮氣氛圍下乾燥隔夜，
再冷卻至室溫。接著加入硝酸鉑(Chempur) (0.82 g)於蒸餾水(8
ml)之溶液，及草酸錫(Alfa Aesar) (8.7 g)於稀硝酸(1N, 43.5 ml)
之溶液中。將所得漿液置於烤箱中，逐漸加熱到 110°C(>2 小
時，10°C/分鐘)而乾燥。將此經浸漬之催化劑混合物接著於
20 500°C (6 小時，1°C/分鐘)煅燒。

實例 C

在高純度低表面積的氧化矽上製備 1 重量百分比的鉑及
1 重量百分比的錫

除了使用硝酸鉑(Chempur) (1.64 g)於蒸餾水(16 ml)之溶液，及草酸錫(Alfa Aesar) (1.74 g)於稀硝酸(1N, 8.5 ml)之溶液外，實質上重複實施例 B 之流程。

實例 D

5 在矽酸鈣上製備 1 重量百分比的鉑及 1 重量百分比的錫
除了使用硝酸鉑(Chempur) (1.64 g)於蒸餾水(16 ml)之溶液，及草酸錫(Alfa Aesar) (1.74 g)於稀硝酸(1N, 8.5 ml)之溶液，及使用矽酸鈣作為催化劑擔體外，實質上重複實施例 B 之流程。

10 實例 E

在高純度低表面積的氧化矽上製備 0.5 重量百分比的鉑、0.5 重量百分比的錫及 0.2 重量百分比的鈷

將均勻顆粒尺寸分佈約 0.2 毫米(mm)之經粉末化並過篩之氧化矽(100 g)，在烤箱中以 120°C 且在氮氣氛圍下乾燥隔
15 夜，再冷卻至室溫。接著加入硝酸鉑(Chempur) (0.82 g)於蒸餾水(8 ml)之溶液，及草酸錫(Alfa Aesar) (0.87 g)於稀硝酸(1N, 4.5 ml)之溶液中。將所得漿液置於烤箱中，逐漸加熱到 110°C (>2 小時，10°C/分鐘)而乾燥。將此經浸漬之催化劑混合物接著於 500°C (6 小時，1°C/分鐘)煅燒。於此經煅燒及冷卻的材料中
20 加入硝酸鈷六水合物(0.99 g)於蒸餾水(2 ml)之溶液。將所得漿液置於烤箱中，逐漸加熱到 110°C (>2 小時，10°C/分鐘)而乾燥。將此經浸漬之催化劑混合物接著於 500°C (6 小時，1°C/分鐘)煅燒。

實例 F

在高純度低表面積的氧化矽上製備 0.5 重量百分比的錫

將均勻顆粒尺寸分佈約 0.2 毫米(mm)之經粉末化並過篩之
氧化矽(100 g)，在烤箱中以 120°C 且在氮氣氛圍下乾燥隔夜，
再冷卻至室溫。加入草酸錫(Alfa Aesar) (1.74 g)於稀硝酸(1N,
5 8.5 ml)之溶液中。將所得漿液置於烤箱中，逐漸加熱到
110°C(>2 小時，10°C/分鐘)而乾燥。將此經浸漬之催化劑混合
物接著於 500°C (6 小時，1°C/分鐘)煅燒。產物的氣相層析(GC)

產物的分析係利用線上 GC 進行。一個三通道的接觸氣體
色譜，其裝以配備一火焰離子偵測器(flame ionization detector,
10 FID)及二個熱導偵測器(thermal conducting detectors, TCDs)之
三管精簡 GC，進行反應物及產物之分析。前管配備一個 FID
及一個 CP-Sil 5 (20 m) + WaxFFap (5 m)管柱，並用來定量：

乙醛

乙醇

15 丙酮

醋酸甲酯 醋酸乙酯

醋酸乙酯

醋酸

乙二醇二醋酸酯

20 乙二醇

亞乙基二醋酸酯

三聚乙醛

中管配備了一個 TCD 及 Porabond Q 管柱，且用於定量：

CO₂

乙烯

乙烷

此後管配備了一個 TCD 及 Molsieve 5A 管柱，且用於定
量： 氮

5 氫

氮

甲烷

一氧化碳

在反應前，不同成分的停留時間取決於所摻入之個別化合
10 物，且 GC 的校準係用已知組成物的校準氣體或已知組成物的
水溶液。如此一來即可測定不同成分之反應因素。

實例 1

在此使用的催化劑為依據實例 C 所製備之負載 1 重量百分
比的鉑及 1 重量百分比的錫的氧化矽。

15 在不銹鋼製、內徑 30 公釐(mm)且可以升溫至經控制的溫
度的管狀反應器中，配置 50 ml 之於氧化矽上之 1 重量百分比
的鉑及 1 重量百分比的錫。在充飽(charge)後之催化床長度約
為 70 mm。進料液體主要包含醋酸。將反應進料液體汽化後，
且和氫與作為載氣之氮氣在 250°C 之溫度及 22 巴之壓力下，
20 以約 2500 hr⁻¹ 之平均組合之每小時氣體空間速度 (GHSV) 注
入反應器中。所得原料流包含約 4.4% 至 13.8% 之莫耳百分比
的醋酸，以及約 14% 至 77% 之莫耳百分比的氫。將部份的氣體
流出物通過氣相層析以分析流出物的成份。醋酸轉換率為
85%，而乙醇的選擇率為 93.4%。

實例 2

在此使用的催化劑為依據實例 D 所製備之負載 1 重量百分比的鉑及 1 重量百分比的錫的矽酸鈣。

將經汽化之醋酸與氫之進料流以 2500 hr^{-1} 之平均組合之
5 每小時氣體空間速度(GHSV)，在 250°C 之溫度及 22 巴之壓力
下，實質上重複實施例 1 之步驟。將部份的氣體流出物通過氣
相層析以分析流出物的成份。醋酸轉換率為大於 70%，而乙醇
的選擇率為 99%。

比較例

10 在此使用的催化劑為依據實例 F 所製備之負載 1 重量百分
比的錫的高純度低表面積的氧化矽。

將經汽化之醋酸與氫之進料流以 2500 hr^{-1} 之平均組合之
每小時氣體空間速度(GHSV)，在 250°C 之溫度及 22 巴之壓力
下，實質上重複實施例 1 之步驟。將部份的氣體流出物通過氣
15 相層析以分析流出物的成份。醋酸轉換率為小於 10%，而乙醇
的選擇率為少於 1%。

雖本發明以特定例子進行說明，惟在本案發明之精神與範
圍之內，對於該等例子進行修改，將會被習知技藝之人視為顯
而易知。於前述內容中，本技術領域中之相關知識以及上述於
20 先前技術及發明內容中提及之參考文獻，已以參考文獻之方式
併入本案，因此不需要進一步之描述。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

5

無

七、申請專利範圍：

1. 一種用於選擇性且直接由醋酸形成乙醇的方法，包含：

在高溫下將包含醋酸及氫之一原料流接觸合適的
氫化催化劑，此氫化催化劑為受載於合適的擔體上的
鉑與錫之組合，

其中基於醋酸消耗對乙醇的選擇性至少為 80 個百分比，

其中，該氫化作用係於 200°C 至 300°C 之反應溫度
及 10 到 25 絕對大氣壓之反應壓力下進行。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該催化劑擔體
係選自由氧化矽、氧化鋁、氧化矽-氧化鋁、矽酸鈣、碳、
氧化鋯和氧化鈦所組成的群組之一種或多種。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中該催化劑擔體
係為氧化矽。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中該催化劑擔體
係為高純度之氧化矽。

5. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中該催化劑擔體
係為矽酸鈣。

6. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中該催化劑擔體係為碳。

5 7. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中該催化劑擔體係為石墨。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中該催化劑擔體係為高表面積之石墨化的碳。

10 9. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該催化劑擔體包含鉑和錫之組合，鉑/錫之重量比在 0.1 到 2 之間的範圍。

15 10. 如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中鉑之負載係 0.5 重量百分比，錫的負載係 0.5 重量百分比，且催化劑擔體係為氧化矽、石墨、氧化矽-氧化鋁或矽酸鈣。

11. 如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中鉑之負載係 1 重量百分比、錫之負載為 1 重量百分比，且催化劑擔體係為氧化矽、石墨、氧化矽-氧化鋁或矽酸鈣。

20 12. 如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中鉑之負載係為 0.5 重量百分比、錫之負載為 2.5 重量百分比，且催化劑擔體係為氧化矽、石墨、氧化矽-氧化鋁或矽酸鈣。

13. 如申請專利範圍第 9 項所述之方法，其中鉑之負載為 1 重量百分比、錫之負載為 5 重量百分比，且催化劑擔體係為氧化矽、石墨、氧化矽-氧化鋁或矽酸鈣。

5 14. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中基於醋酸消耗對乙醇的選擇性至少為 90 個百分比。

15. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中基於醋酸消耗對乙醇的選擇性至少為 95 個百分比。

10 16. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中氫化成乙醇之步驟係在氣相下進行。

15 17. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中氫化成乙醇之步驟係在氣相且在為 225°C 至 275°C 的溫度下進行。

18. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中所述原料流包含一惰性載氣。

20 19. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該反應物係由醋酸及氫組成，其具有莫耳(molar)比在 100：1 到 1：100 的範圍，反應區域之溫度在 200°C 至 300°C 的範圍，且反應區域之壓力係在 10 到 25 絕對大氣壓的範圍。

20. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該反應物係由醋酸及氫組成，其具有莫耳(molar)比在 1：20 到 1：2 的範圍，反應區域之溫度在 225°C 至 275°C 的範圍，且反應區域之壓力係在 10 到 25 絕對大氣壓的範圍。

5

21. 一種用於選擇性且直接由醋酸形成乙醇的方法，包含：

10

在高溫下將包含醋酸及氫之一原料流接觸合適的氫化催化劑，此氫化催化劑為受載於合適的擔體上之 0.5 至 1 重量百分比的鉑及 0.5 至 5 重量百分比的錫；其中基於醋酸消耗對乙醇的選擇性至少為 80 個百分比，

其中，該氫化作用係於 200°C 至 300°C 之反應溫度及 10 到 25 絕對大氣壓之反應壓力下進行。

15

22. 如申請專利範圍第 21 項所述之方法，其中該催化劑擔體包含負載量各為 1 重量百分比的鉑和錫。

20

23. 如申請專利範圍第 21 項所述之方法，其中該催化劑擔體為氧化矽。

24. 如申請專利範圍第 21 項所述之方法，其中該反應物係由醋酸及氫組成，其具有莫耳(molar)比在 1：20 到 1：5 的範圍，反應區域之溫度在 225°C 至 275°C 的範圍，且

反應區域之壓力係在 10 到 25 絕對大氣壓的範圍。