



(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 201012792 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：098125957

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 31 日

(51)Int. Cl. : C07C67/00 (2006.01)

C07C69/14 (2006.01)

C07C27/06 (2006.01)

(30)優先權：2008/07/31 美國 12/221,209

(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)；辛克 詹姆斯 H ZINK, JAMES H. (US)；瑞普曼 德伯勒 R REPMAN, DEBORAH R. (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)；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：37 項 圖式數：0 共 44 頁

(54)名稱

利用雙金屬受載催化劑由醋酸直接與選擇性產製乙酸乙酯

DIRECT AND SELECTIVE PRODUCTION OF ETHYL ACETATE FROM ACETIC ACID UTILIZING A BIMETAL SUPPORTED CATALYST

(57)摘要

本發明揭露一種以醋酸氣相反應產製乙酸乙酯的方法，醋酸蒸氣通過一氫化催化劑化合物以形成乙酸乙酯。在本發明一實施例中，醋酸和氫氣在約 250°C 溫度的環境中，以氣相在矽上載有鉑和銅的催化劑上選擇性地產製出乙酸乙酯。



(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 201012792 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：098125957

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 31 日

(51)Int. Cl. : C07C67/00 (2006.01)

C07C69/14 (2006.01)

C07C27/06 (2006.01)

(30)優先權：2008/07/31 美國 12/221,209

(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)；辛克 詹姆斯 H ZINK, JAMES H. (US)；瑞普曼 德伯勒 R REPMAN, DEBORAH R. (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)；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：37 項 圖式數：0 共 44 頁

(54)名稱

利用雙金屬受載催化劑由醋酸直接與選擇性產製乙酸乙酯

DIRECT AND SELECTIVE PRODUCTION OF ETHYL ACETATE FROM ACETIC ACID UTILIZING A BIMETAL SUPPORTED CATALYST

(57)摘要

本發明揭露一種以醋酸氣相反應產製乙酸乙酯的方法，醋酸蒸氣通過一氫化催化劑化合物以形成乙酸乙酯。在本發明一實施例中，醋酸和氫氣在約 250°C 溫度的環境中，以氣相在矽上載有鉑和銅的催化劑上選擇性地產製出乙酸乙酯。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於由醋酸(acetic acid)產製乙酸乙酯(ethyl acetate)的方法，且尤有關於包括使用一催化劑氫化醋酸以高選擇性形成乙酸乙酯的方法。此催化劑是由一雙金屬受載催化劑組成，舉例來說，可為受載於一合宜的催化劑載體的鉑或鈀以及銅或鈷，其可選擇性地包括一或多個額外的氫化金屬。

【先前技術】

長久以來，皆存在著以經濟上可實行的方法進行將醋酸轉換為乙酸乙酯的需求。對於許多工業產品來說，乙酸乙酯是重要的日常原料，也是許多化學品製造時會使用到的工業溶液。舉例來說，乙酸乙酯可以馬上藉由分餾程序即可轉換為乙烯(ethylene)，而乙烯可用來轉換為許多其他的產品。傳統的乙酸乙酯是產製於價格波動較顯著的原料。意即，天然氣與原油的價格波動會導致傳統方式產製以石油或天然氣為來源的乙酸乙酯的成本，因此當油價上升時，對乙酸乙酯的替代來源就會產生強大的需求。

此外，亦熟知經由氫化催化劑使羧酸(carboxylic acid)氫化以產製酒精的方法。舉例來說，美國第 2,607,807 號專利中就揭露了使用一鈳催化劑使乙醇(ethanol)在極高壓力下形成醋酸的方法。此壓力可高達 700-950 帕以達到將進 88% 的產率，而在約 200 帕的壓力時，僅能達到約 40% 的低產率。然而，這樣極端的反應條件對

於商業經營來說，是不能被接受的並且是不經濟的。

近來，雖然因需要處在比如說將近 40 至 120 帕的超大氣壓力下(superatmospheric pressure)而非商業上可行的方法，仍公開了可從氫化乙酸乙酯藉由使用一鈷催化劑製備乙醇的方法，例如美國第 4,517,391 號專利所公開的方法。

另一方面，美國第 5,149,680 號專利描述了催化羧酸以及其酸酐(anhydrides)氫化為酒精及/或酯類的方法，其是使用了一鉑族金屬合金催化劑。此催化劑包括週期表內第 VIII 族的至少一貴金屬的一合金以及可與第 VIII 族貴金屬形成合金的至少一金屬，混合包括銻、鎢或鉬等至少一金屬的化合物。雖然其中宣稱以未反應的羧酸改善了習知技藝對酒精及其酯類的選擇性，仍有報導指出有 3-9%的烷類(alkanes)，如：甲烷(methane)及乙烷(ethane)是在最佳的催化環境中使醋酸氫化為乙醇的過程內所形成的副產品。

歐洲專利號 0 372 847 中揭露了另一藉由氫化醋酸製備乙酸乙酯的方法。在此方法中，以高於 50%的選擇性製備一羧酸酯(carboxylic acid ester)，如：乙酸乙酯，然而卻以低於 10%的選擇性從一羧酸或酸酐產出對應的酒精。這種產出是藉著升高溫度與催化劑化合物使酸或酸酐與氫反應。催化劑化合物包括至少一第 VIII 族貴金屬的一第一組成物、包括鉬、鎢及鈦的至少一者的一第二組成物以及包括一第 IVb 族元素的氧化物的一第三組成物。然而，即使如其中報告的，在最佳的環境條件下產出可觀數量的副產品，包括甲烷、乙烷、乙醛(acetaldehyde)、丙酮(acetone)以及

乙醇，醋酸的轉換通常是很低的。此外，除了在少數的實例中，轉換率可高達 80% 之外，一般皆是介於 5-40% 的範圍內。

因此，從前述中可明顯得知，現存的方法對於乙酸乙酯或現存應用催化劑的技藝並不具有所需的選擇性，使得這些技藝是昂貴且/或對乙酸乙酯的形成是沒有選擇性的，並且產出不想要的副產品。

【發明內容】

令人驚奇地發現乙酸乙酯可以工業等級直接從醋酸製造，而有相當高的選擇性與產率。尤其是，本發明提供一種形成方法，用以選擇性自醋酸形成乙酸乙酯，其包括下列步驟：在一氫化催化劑上存有氫時，使醋酸氫化，氫化催化劑包括選自於下列群組的至少一金屬，此群組包括鎳、鉑及鈀，以及選自於下列群組的至少一金屬，此群組包括鈾、銻、鋳、銅及鈷。唯鉑並不與鈾、銻、鋳、銅或鈷一起使用。另，氫化催化劑包括一適當的催化劑載體，其選擇性地包含一或多個金屬催化劑，選自於下列群組包括：鈦(ruthenium)、銥(iridium)、鉻(chromium)、錫(tin)、鎢、釩(vanadium)及鋅。更甚者，適於本發明方法的氫化催化劑通常包括受載於一適宜的催化劑載體的鉑及銅、或是鈀及鈷的一組合物。適宜的催化劑載體包括但不限於矽、氧化鋁(alumina)、矽酸鈣(calcium silicate)、碳、氧化鋯(zirconia)、矽氧化鋯(zirconia-silica)、二氧化鈦(titania)、鈦矽化合物(titania-silica)、氧化鐵(iron oxide)

及沸石催化劑，如：H-ZSM-5 沸石。

本發明另一態樣中，受載於一適當的催化劑載體，如：矽的銅/銦亦是一適當的催化劑，依據本發明的實行，其對醋酸亦能選擇性氫化。

【實施方式】

為進一步說明各實施例，本發明乃提供有圖式。此些圖式乃為本創作揭露內容之一部分，其主要係用以說明實施例，並可配合說明書之相關描述來解釋實施例的運作原理。配合參考這些內容，本領域具有通常知識者應能理解其他可能的實施方式以及本發明之優點。

除了下述另有特殊定義之外，在此使用的辭彙通常用來表示其一般的意義。莫耳百分比(mole % or %)或其類的辭彙通常指的是莫耳百分比，除非另有指明。

通常，催化劑金屬加料量(loadings)是以金屬及催化劑載體的總乾重所得的一催化劑金屬的重量百分比來表示。因此，舉例來說，一催化劑載體上的 1 重量百分比金屬表示在 100 克的受載金屬催化劑中存有 1 克純粹的金屬，意即混合有催化劑載體的重量(99 克)與金屬的重量(1 克)。

「轉換(conversion)」是以基於進料流的醋酸的一莫耳百分比表示。醋酸(AcOH)的轉換是從氣相層析法(gas chromatography, GC)的資料以下列方程式計算得到的：

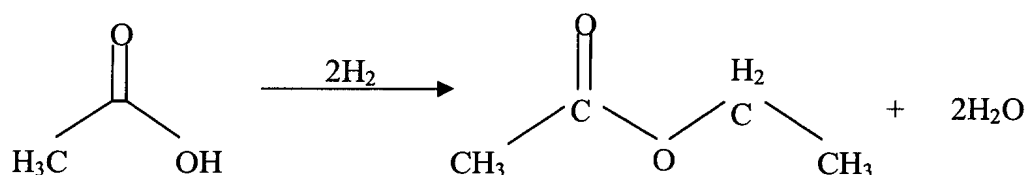
$$AcOH \text{ 轉換 } (\%) \equiv 100 \times \frac{mmol \text{ } AcOH \text{ in (進料流)} - mmol \text{ } AcOH \text{ out (GC)}}{mmol \text{ } AcOH \text{ in (進料流)}}$$

「選擇性(selectivity)」是以基於經轉換的醋酸的一莫耳百分比表示。比如說，假若轉換 50 mole % 且經轉換的醋酸有 50 mole % 是轉換為乙酸乙酯(EtOAc)，對乙酸乙酯的選擇性即為 50%。選擇性是經由氣相層析法的資料以下列方程式計算得到的：

$$\text{對 } EtOAc \text{ 的選擇性 } (\%) \equiv 100 \times \frac{mmol \text{ } EtOAc \text{ out (GC)}}{(\text{總 } mmol \text{ } C \text{ out (GC)}/2) - mmol \text{ } AcOH \text{ out (GC)}}$$

其中，「總 mmol C out (GC)」表示所有經氣相層析法分析的生成物中碳的總毫莫耳數(mmoles)。

其反應是依據下列化學方程式進行：



依據本發明，醋酸轉換為乙酸乙酯可在多種配置當中進行，如：依需求可在一成層固定床反應器(layered fixed bed)的單一反應區中。也可使用供有一熱交換媒介的一絕熱反應器(adiabatic reactor)或一殼管反應器(shell and tube reactor)。固定床反應器可包括不同催化劑粒子的混合物或包括在此提及的多種催化劑的催化劑粒子。固定床反應器也可包括組成反應器的一混合區的特殊材料層。一反應混合物包括醋酸、氫及選擇性地包括一惰性載體氣體以限於混合區氣壓的壓力流入固定床反應器中，接著這氣流是供應至反應區或層(藉由氣壓降)。反應區包括一催化組成物，其包

括一適當的氫化催化劑使得醋酸被氫化而產出乙酸乙酯。依反應器的種類、產能等等因素，可使用任意適當的粒子大小。

雖然本發明所屬技術領域中具有通常知識者已知的各種金屬受載氫化催化劑皆可應用於本發明的方法中，使醋酸氫化而形成乙酸乙酯，然應用的氫化催化劑較佳包括至少一金屬選自於下列群組：鎳(nickel)、鉑(platinum)及鈀(palladium)，以及至少一金屬選自於下列群組：鉬(molybdenum)、銻(rhenium)銅(copper)及鈷(cobalt)。此外，催化劑選擇性地包括一適當的催化劑載體，其包括一或多個金屬催化劑選自於下列群組：鈳(ruthenium)、銱(iridium)、鉻(chromium)、錫(tin)、鎢(tungsten)、釩(vanadium)及鋅(zinc)。然而，單一受載金屬催化劑，如：鉑單獨受載於一適當的催化劑載體，如二氧化鈦(titania)也可應用於本發明的方法中。

較佳地，適於本發明的方法的催化劑是包括受載於一適當的催化劑載體的鉑與銅、或鉑與鈷的一混合物。通常較佳是使用適當重量比例的一金屬混合物作為氫化催化劑。因此，比如說，特別是以重量比例約為 0.1-1 的鉑與銅(Pt/Cu)或鈀與鈷(Pd/Co)的一混合物為較優。更甚者是重量比例約為 0.2-0.5 的 Pt/Cu 或 Pd/Co，而最優選是重量比例約為 0.2 的 Pt/Cu 或 Pd/Co。

在本發明的方法中，其他適於應用的催化劑包括一雙金屬混合物，其可為受載於 H-ZSM-5 沸石、矽或碳的鎳/鉬(Ni/Mo)、鈀/鉬(Pd/Mo)或鉑/鉬(Pt/Mo)。在本發明的一態樣中，Ni/Mo 雙金屬混合物的加料量可為任意，以影響醋酸氫化為乙酸乙酯的選擇性，

且通常約為受載於碳的 1 重量百分比的鎳及 5 重量百分比的鉬(1 wt% Ni/ 5 wt% Mo)。

在本發明另一態樣中，Pd/Mo 雙金屬混合物的加料量約是受載於 H-ZSM-5 沸石或矽的 1 重量百分比的鉑及 5 重量百分比的鉬。類似地，亦可應用 Pt/Mo 的雙金屬混合物，其加料量約是受載於矽或碳的 1 重量百分比的鉑和 5 重量百分比的鉬(1 wt% Pt/ 5 wt% Mo)。

在本發明再一態樣中，催化劑是選自於受載於二氧化鈦的鎳/銻(Ni/Re)或鉑/銻(Pd/Re)雙金屬混合物。復，在本發明的本態樣中，可應用任何適當的金屬加料量以使醋酸選擇性氫化為乙酸乙酯。例如是：可應用受載於二氧化鈦的 1 重量百分比的鎳與 5 重量百分比的銻(1 wt% Ni/ 5 wt% Re)所形成的雙金屬混合物，或是受載於二氧化鈦的 1 重量百分比的鉑和 5 重量百分比的銻(1 wt% Pd/ 5 wt% Re)所形成的雙金屬混合物。

本發明另一實施例提供直接與選擇性自醋酸產製乙酸乙酯的形成方法，包括：在一高溫度中將一進料流接觸一適當的氫化催化劑，該進料流(feed stream)包括醋酸及氫，該氫化催化劑包括約 0.5 至 1 重量百分比的鉑(palladium)，以及 2.5 至 5 重量百分比的銻。尤其是，催化劑載體包含約 1 重量百分比加料量的鉑及約 5 重量百分比加料量的銻，且此催化劑載體是二氧化鈦。

在本發明的本態樣中，反應物中醋酸及氫的莫耳比例約是介於 1:10 至 1:5 之間，反應區的溫度約是介於 225 至 275°C 之間，而

反應區的壓力是介於 10 至 20 絕對大氣壓力之間。

在本發明所屬技術領域中各種已知的催化劑載體皆可應用於此而承載本發明的催化劑。這些載體的範例為：沸石，如：H-ZSM-5 沸石、氧化鐵(iron oxide)、矽、氧化鋁(alumina)、二氧化鈦(titania)、氧化鋯(zirconia)、氧化鎂(magnesium oxide)、矽酸鈣(calsium silicate)、碳、石墨及其任意組合，然並不限於此。較佳的載體為矽、氧化鋁、矽酸鈣、碳、氧化鋯及二氧化鈦。更佳地，本發明的方法是以矽作為載體。須注意的是，矽的純度越高，越是優良的載體。

在本發明所供方法的另一態樣中，任何已知的沸石催化劑皆可用作一催化劑載體。雖然可使用具有至少 0.6nm 細孔的任何沸石，較佳是在這些沸石之中，選用下列群組的沸石：絲光沸石(mordenites)、ZSM-5、X 型沸石及 Y 型沸石。

粗細孔絲光沸石的製備，舉例來說，在美國第 4,018,514 號專利中已有揭露。

X 型沸石舉例來說已在美國第 2,882,244 號專利中已有揭露。

在此技術領域中已知有各種沸石與沸石形式材料可用作化學反應的催化劑。例如：美國第 3,702,886 號專利描述了 ZSM-5 沸石，其作為催化劑幫助各種碳氫化合物進行轉換是有效的。

適於本發明的方法的沸石可以是基本形式、部分或全部皆酸化的形式、或是部份去鋁的形式。

較佳地，本發明的方法中的沸石催化劑載體是在質子形式，

以「H-ZSM-5 沸石」或「H-絲光沸石」表示，且是由對應的「ZSM-5 沸石」與「絲光沸石」以氫離子置換大部分，且通常是至少 80% 的陽離子所製備，其中使用的技術是此技術領域中週知的技術。

這些沸石催化劑主要是結晶矽酸鋁，或是在中性形式中以晶形結構良好排列的矽鋁混合物。在本發明一較佳等級的沸石催化劑中， SiO_2 對 Al_2O_3 的莫耳比例約是介在 10 至 60 之間。

在本發明另一態樣當中，催化劑金屬的混合物，鈮與鈷或鉑與銅的一混合物是使用此技術領域中週知的方法或此處描述的方法而受載於一高純度且低表面積的矽或 H-ZSM-5 沸石。對鉑或鈮等金屬來說，其他較佳的催化劑載體是碳、二氧化鈦及氧化鋯。

在本發明其他實施例當中，較佳的催化劑載體是碳。各種已知形式的碳皆適於作為本發明的方法中的催化劑載體。較佳的碳載體是石墨化的碳，尤其是高表面積石墨化的碳，如英國專利編號 2136704 中所述。碳較佳為特殊形式，如：粒狀(pellets)。碳粒子的尺寸端視於所應用的反應器可接受的氣壓降(其提供一最小顆粒尺寸)，以及反應物在顆粒中的擴散限制(其提供一最大顆粒尺寸)。

適於本發明的方法的碳催化劑載體較佳是多孔的碳催化劑載體。隨著較佳的顆粒尺寸，需要將碳多孔化以符合較佳的表面積特性。

催化劑載體包括碳催化劑載體，並可藉由其比表面積(BET)、基面及稜表面積來表示其特徵。比表面積是藉由西元 1938 年

Brunauer Emmett 和 Teller 在美國化學會志第 60309 期中發表的氮吸附法測出。基面表面積是經由英國皇家學會論文集第 A314 號文第 473-498 頁並參照第 489 頁所揭露的方法，以正三十二烷(n-dotriacontane)的碳自正庚烷(n-heptane)吸附熱而確定。稜表面積是藉由前述文章第 495 頁揭露的方式，以正丁醇(n-butanol)中的碳自正庚烷吸附熱而確定。

應用於本發明的較佳碳催化劑載體具有至少 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面積，更佳的是至少 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而最佳是至少 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 。比表面積較佳是不大於 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳的是不大於 $750 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

可使用具有基面表面積與稜表面積之間比例至少有 10:1 的碳催化劑載體，較佳是至少有 100:1。雖然實際操作上通常不會超過 200:1，但據信此間並無任何上限。

較佳的碳載體可經由熱處理一含碳起始原料製備。此含碳起始原料可為一親油石墨(oleophillic graphite)，如：以英國專利號 1168785 揭露的方法製備或可為一碳黑(carbon black)。

然而，碳是以薄片內的細微顆粒的形式存於親油石墨中，因此不適用於用作碳載體，較佳是避免使用這些碳。應用碳黑時，也有類似的考量，因其也是具有非常細微的顆粒尺寸。

較佳的起始原料具有下列特質：至少 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面積，較佳是至少 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

較佳製備具有一定特質的碳載體的熱處理方法包括：成功地(1)在一惰性氣體中加熱碳，使其從 900°C 升高至 3300°C ，(2)在 300°C

至 1200°C 之間的溫度中氧化碳，(3)在一惰性氣體中從 900°C 加熱至 3000°C。

當是使用氧氣(如：當作空氣)作為氧化劑時，氧化的步驟較佳是在介於 300°C 至 600°C 的溫度中進行。

在惰性氣體中的加熱時間並不是關鍵因素。需要足夠地加熱碳，使其達到所需的最高溫度，以在碳中產生所欲的改變。

氧化的步驟必須在不使碳消耗殆盡的環境條件下實行。較佳是使用一氣相氧化劑實行，控制其流進的速率以防止過度氧化。氣相氧化劑的實例為：蒸氣、二氧化碳及含有氧分子的氣體，如：空氣。氧化較佳是實行至產生以氧化步驟中的碳重量計算為至少 10 重量百分比的碳失重，更佳的是至少 15 重量百分比。

以氧化步驟中的碳重量計算，失重較佳是不大於 40 重量百分比的碳，更佳的是至少 25 重量百分比。

供應氧化劑的速率較佳是使得達成所欲達到的失重是需要超過至少兩個小時才行，最佳是至少四個小時。

當需要一惰性氣體環境時，可供應氮氣或一惰性氣體。

如同上述提及，兩個金屬催化劑的混合物的加料量通常會參酌主要催化劑金屬的含量及混合物的重量比例。例如，Pt/Cu 或 Pd/Co 的重量比例是介在 0.1 至 2 的範圍內。因此，當 Pt/Cu 或 Pd/Co 的重量比例是 0.1 時，鉑或鈰的量可為 0.1 或 1 重量百分比，以致於催化劑載體上存有 1 或 10 重量百分比的銅或鈷。較佳地，Pt/Cu 或 Pd/Co 的重量比例約是 0.5，因此催化劑載體上鉑或鈰的量要不

是 0.5 重量百分比就是 1 重量百分比，使得銅或鈷是 1 或 2 重量百分比之一者。更佳地，Pt/Cu 或 Pd/Co 的重量比例是 1 或 0.2。因此，當重量比例是 1 時，載體上鉑或鈳的量為 0.5、1 或 2 重量百分比，而銅或鈷的量也是 0.5、1 或 2 重量百分比。類似地，當 Pt/Cu 或 Pd/Co 的重量比例是 0.2 時，載體上鉑或鈳的量可為 0.5 或 1 重量百分比，而銅或鈷的量也是 2.5 或 5 重量百分比。

若在載體上存有第三個金屬時，其進料量在本發明中並非關鍵因素，因此可在約 0.1 至 10 重量百分比之間變化。以依據載體重量、約 1 至 6 重量百分比的金屬進料量為較佳。

金屬浸孕(impregnation)可使用此技術領域中任何已知方法實行。通常在浸孕之前，會在 120°C 乾燥載體並塑造顆粒的外形，使其尺寸分布介於約 0.2 至 0.4 mm 之間。可選擇性地擠壓、輾碎及篩分載體至所需的尺寸分布狀況。可以使用任何已知的方法以改變載體材料的外形，使其成為所欲的尺寸分布。

對於具有小表面積的載體，如：alpha 晶形的氧化鋁來說，可過度地添加金屬溶液至完全沾濕或超過液相浸孕，以獲得所欲的金屬加料量。

如上述，本發明的方法中所使用的氫化催化劑為包括鉑/銅、鈳/鈷等等的雙金屬。通常據信一金屬是作為促進劑，而另一金屬才是主要的金屬，但並不用以限制本發明。舉例來說，本發明的直接方法中，上述提及的混合物中的鉑、鈳和銅都個別被認為是製備本發明氫化催化劑的主要金屬。其他的金屬，銅對於鉑、鈷

對於鈀被認為是促進劑金屬，端視於各種反應參數，包括但不限於在此應用的催化劑載體、反應溫度及壓力等。催化劑可包括其他的促進劑金屬，如：鎢、釩、鉬、鉻或鋅。

雙金屬催化劑通常是以兩個步驟浸孕。每個浸孕步驟後皆伴隨著乾燥與煅燒。雙金屬催化劑亦可藉由共浸法(co-impregnation)製備。在多數的態樣中，可使用金屬氮溶液實行浸孕。然而，其他各種在煅燒過程中會釋放金屬離子的可溶鹽類也可使用於此。

其他適於浸孕的金屬鹽舉例為：金屬草酸鹽(oxalate)、金屬氫氧化物、金屬氧化物、金屬醋酸鹽、金屬氧化銨，如：六水七鉬酸銨(ammonium heptamolybdate hexahydrate)、金屬酸，如：過錒酸(perrhenic acid)溶液及其類。

因此在本發明之一實施例中，提供有一氫化催化劑，其中的催化劑載體是具有鉑及銅的雙金屬的矽。在本發明之一面向中，鉑的加料量約是 0.5 至 1 重量百分比，而銅的加料量約是 2.5 至 5 重量百分比。鉑/銅在矽上的加料量可特定為 1/1、1/5、0.5/0.5 及 0.5/2.5 重量百分比。

在本發明的另一實施例當中，更提供一種氫化催化劑，其中的催化劑載體是高純度且低表面積的矽，其具有鉑與銅或鈀與鈷。在本實施例中，鉑或鈀的加料量約是 0.5 至 1 重量百分比，而銅或鈷的加料量約是 0.1 至 5 重量百分比。鉑/銅或鈀/鈷在高純度且低表面積的矽上的加料量可特定為 1/1、1/5、0.5/0.5 及 0.5/2.5 重量百分比。在本實施例中亦可使用包括 H-ZSM-5 沸石、石墨化

碳、氧化鋯、二氧化鈦、氧化鐵、矽鋁氧化物及矽酸鈣的其他載體。

本發明的另一實施例更提供了一種氫化催化劑，其中的雙金屬催化劑是受載於矽、氧化鋯、石墨化碳、H-ZSM-5 沸石、鈦矽氧化物(titania-silica)及矽氧化鋯的銅與鉻。在本實施例中，銅與鉻的加料量約是 3 至 10 重量百分比。較佳地，銅/鉻在前述任一催化劑載體上的加料量皆可特定為 5 重量百分比。

一般來說，藉由本發明，醋酸可選擇性地以相當高的速率轉換為乙酸乙酯。對乙酸乙酯的選擇性相當高，且可為至少 60%。在較佳的反應條件中，將醋酸轉換為乙酸乙酯的選擇性約大於 85%或 87.5%，或者更高，較佳達至 90%或以上。最佳地，乙酸乙酯的選擇性是至少 95%。

本發明以催化劑可至少轉換 20%的醋酸，且在對乙酸乙酯的選擇性達至少 60%、較佳 80%且最佳是 95%的情形之下，可上升至 70%。

一般來說，本發明的活性催化劑是此處所描述的單金屬或雙金屬催化劑，尤其是包括受載於矽上的鉑與銅的雙金屬催化劑，較佳地，鉑的加料量是 1 重量百分比，而銅的加料量是 5 重量百分比。依據本發明，可使用此種催化劑以大約 70%的轉換比例轉換醋酸，且其中的選擇性是至少 80%，較佳可達到對醋酸有至少 90%的選擇性。

亦可使用氧化鋯、石墨或二氧化鈦作為一載體達成類似的轉

換比例及選擇性，其上的鉑與銅的加料量分別是 1 及 5 重量百分比。如前所述，其他的促進劑也可與鈀或鉑一起使用。

在本發明的其他實施例當中，可將矽或 H-ZSM-5 沸石作為催化劑載體，並在其上使用 1 重量百分比加料量的鈀及 5 重量百分比加料量的鈷，以得到至少 25% 的高轉換比例，並且對乙酸乙酯亦有至少 90% 的高選擇性。在本實施例當中，其他較佳的催化劑載體尚包括有石墨化碳、二氧化鈦、氧化鐵、矽鋁氧化物及矽酸鈣。

在本發明所揭露的方法中，氫化的過程是在恰好足以克服催化反應床壓降的壓力當中進行。

此催化反應可在氣相或液相等廣泛變化的環境中進行。較佳地，催化反應是在氣相中進行。反應溫度舉例為介在約 200°C 至 300°C 的範圍中，較佳約是 225°C 至 275°C 之間。氣壓通常並非反應的關鍵參數，大氣壓力以下、大氣壓力或超大氣壓力的壓力皆可應用於此。然而，較多的狀況是反應的壓力約為介於 5 至 30 絕對大氣壓力，最佳是介於 8 至 20 絕對大氣壓力。

雖然每莫耳的醋酸消耗 1 莫耳的氫(氣)以製造 1 莫耳的乙酸乙酯，但在進料流中醋酸對氫(氣)的真正莫耳比可在廣泛的範圍中變化，如：在約 100：1 到 1：100 之間的任何比例。然而，此比例是以介在約 1：20 至 1：2 之間的比例為優。醋酸對氫(氣)的莫耳比例較佳是約 1：5。

本發明所揭露的方法中使用的原料可取自於任何適合的來

源，包括天然氣、石油、煤、生物質等。目前已熟知經由甲醇羰基化(methanol carbonylation)、乙醛氧化(acetaldehyde oxidation)、乙烯氧化(ethylene oxidation)、氧化發酵(oxidative fermentation)及厭氧發酵(anaerobic fermentation)等方式製備醋酸。隨著石油與天然氣變得愈趨價昂，從其他碳來源產製醋酸及中間物，如：甲醇及一氧化碳的方法也愈受到關注，尤其是以源於任何適當的碳來源取得的合成氣體(syngas)產製醋酸的方法。美國第 6,232,352 號專利中揭露了一種甲醇工廠的式樣翻新方法，此甲醇工廠是用以製造醋酸。藉著翻新甲醇工廠的式樣，與生產一氧化碳以供新式醋酸工廠相關的巨額成本可顯著地下降或消除，此篇美國專利在此供作參考。所有或部分的合成氣體皆是從甲醇合成回路取得的，且是供應至一分離器單元以獲得一氧化碳與氫氣，其等伺後用以製備醋酸。除了醋酸之外，此方法亦可用以製造氫氣，其可與本發明一併利用。

美國第 RE35377 號專利提供了藉由含碳原料，如：油、煤、天然氣及生物質原料產製甲醇的方法。此方法包括固體及/或液體含碳原料的加氫氣化，以獲得一生產氣體，其為與附加的天然氣熱解以形成合成氣體的蒸氣。此合成氣體可轉換為甲醇，而可羰基化為醋酸。如前所述，產製氫氣的類似方法亦可與本發明一併使用。另參照美國第 5,821,111 號專利，其中揭露了經由氣化將生物質廢料轉換為合成氣體的方法，美國第 6,685,754 號專利也揭露了類似的方法，此些美國專利在此供作參考。

可在反應溫度下將醋酸汽化，然後將其與氫氣在無摻雜的狀態下或摻雜有相較之下較不活潑的載氣，如：氮氣、氬氣、氦氣、二氧化碳與其類等一同送入。

又，可從如美國第 6,657,078 號專利揭露的甲醇羰基化單元的閃蒸器(flash vessel)中直接取得蒸氣形式的醋酸粗製品，此篇美國專利在此供作參考。可將粗製的蒸氣直接送入本發明的反應區，無須使醋酸經歷凝結、輕餾分或去水等過程，而節省整體的處理成本。

接觸或駐留的時間可變化相當大，其端視於醋酸、催化劑、反應器、溫度及壓力的量變化。一般來說，接觸時間可落在一秒以下至比數小時更多的範圍內。當使用固定床以外的催化系統時，氣相反應較佳的接觸時間至少約是在 0.5 至 100 秒之間。

典型地，催化劑是應用於固定床反應器，如：在長型管或筒中，反應物通常以氣相通過或穿越催化劑。其他的反應器，如：流體床或沸騰床(ebullient bed)反應器亦可依需求使用於此。舉例來說，與惰性材料一同使用氫化催化劑可調節催化反應床壓降、流體、熱平衡或其他參數，包括反應化合物與催化劑顆粒的接觸時間。

在一較佳的實施例當中，提供選擇性與直接從醋酸形成乙酸乙酯的方法，包括使包含醋酸及氫氣的一進料流在一升高的溫度中與一適宜的氫化催化劑接觸，此氫化催化劑在一適宜的催化劑載體上包括約 0.5 重量百分比至 1 重量百分比的鉑或鈀，以及約

2.5 重量百分比至 5 重量百分比的銅或鈷。本實施例較佳的催化劑載體可為矽或 H-ZSM-5 沸石。

在本實施例當中，較佳的氫化催化劑包括約 1 重量百分比的鉑以及約 5 重量百分比的銅，或是約 1 重量百分比的鈀以及約 5 重量百分比的鈷。在本實施例當中，氫化催化劑較佳是在一固定床中層疊，且是在氣相當中，使用醋酸和氫(氣)以約 1:20 至 1:5 的莫耳範圍的進料流進行反應，溫度可介在約 225°C 至 275°C 之間，反應區的壓力是介在約 8 至 20 絕對大氣壓之間，而反應物的接觸時間是落在約 0.5 至 100 秒的範圍中。

在此描述一些用以製備各種催化劑及其應用的例子。

例 A

製備其上具有 1 重量百分比的鉑及 5 重量百分比的銅的高純度低且低表面積的矽

在烤箱中，將經輾製粉碎、使顆粒大小均一分佈約在 0.2 毫米的高純度且低表面積的矽(94 克)置於 120°C 的氮氣環境中盡夜，使之乾燥後將其降溫至室溫。在蒸餾水(16 毫升)中加入硝酸鉑(Chempur 製)(1.64 克)。將產生的泥狀物置於烤箱中逐漸加熱至 110°C (>2 小時，10°C/min)以乾燥。然後使經浸孕的催化劑混合物在 500°C 中鍛燒(6 小時，1°C/min)。在此經鍛燒並冷卻的材料中加入溶於蒸餾水(19 毫升)的三水硝酸銅(Alfa Aesar 製)(19 克)。將此時產出的泥狀物置入烤箱中逐漸加熱至 110°C (>2 小時，10°C/min)以使其乾燥。然後將經浸孕的催化劑混合物在 500°C 上鍛燒(6 小

時， $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$)。

例 B

製備其上具有 1 重量百分比的鈮及 5 重量百分比的鈷的高純度低且低表面積的矽

在烤箱中，將經輾製粉碎、使顆粒大小均一分佈約在 0.2 毫米的高純度且低表面積的矽(94 克)置於 120°C 的氮氣環境中盡夜，使之乾燥後將其降溫至室溫。在蒸餾水(22 毫升)中加入硝酸鈮

(Heraeus 製) (2.17 克)。將產生的泥狀物置於烤箱中逐漸加熱至 110°C (>2 小時， $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)以乾燥。然後使經浸孕的催化劑混合物在 500°C 中鍛燒(6 小時， $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$)。在此經鍛燒並冷卻的材料中加入溶於蒸餾水(25 毫升)的三水硝酸鈷(Alfa Aesar 製) (24.7 克)。將此時產出的泥狀物置入烤箱中逐漸加熱至 110°C (>2 小時， $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)以使其乾燥。然後將經浸孕的催化劑混合物在 500°C 上鍛燒(6 小時， $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$)。

例 C

製備其上具有 1 重量百分比的鈮及 5 重量百分比的鈷的 H-ZSM-5 沸石

實質上重複例 B 的方法，只不過在此是使用 H-ZSM-5 沸石作為催化劑載體。

例 D

製備其上具有 5 重量百分比的銅及 5 重量百分比的鉻的高純度低且低表面積的矽

在烤箱中，將經輾製粉碎、使顆粒大小均一分佈約在 0.2 毫米的二氧化鈦(94 克)置於 120°C 的氮氣環境中盡夜，使之乾燥後將其降溫至室溫。在蒸餾水(16 毫升)中加入硝酸鉑(Chempur 製) (1.64 克)。將產生的泥狀物置於烤箱中逐漸加熱至 110°C (>2 小時，10°C/min)以乾燥。然後將經浸孕的催化劑混合物置於 500°C 中鍛燒(6 小時，1°C/min)。在此經鍛燒並冷卻的材料中加入溶於蒸餾水(63 毫升)的六水七鉬酸銨(Sigma 製) (9.5 克)。將此時產出的泥狀物置入烤箱中逐漸加熱至 110°C (>2 小時，10°C/min)以使其乾燥。然後將經浸孕的催化劑混合物在 500°C 上鍛燒(6 小時，1°C/min)。

例 G

製備其上具有 1 重量百分比的鈀的高純度低且低表面積的矽

在烤箱中，將經輾製粉碎、使顆粒大小均一分佈約在 0.2 毫米的高純度且低表面積的矽(99 克)置於 120°C 的氮氣環境中盡夜，使之乾燥後將其降溫至室溫。在蒸餾水(22 毫升)中加入硝酸鈀(Heraeus 製) (2.17 克)。將產生的泥狀物置於烤箱中逐漸加熱至 110°C (>2 小時，10°C/min)以乾燥。然後使經浸孕的催化劑混合物在 500°C 中鍛燒(6 小時，1°C/min)。

例 H

製備其上具有 1 重量百分比的鈀及 5 重量百分比的鉬的 H-ZSM-5 沸石

實質上重複例 A 的方法，只不過在此是使用在蒸餾水(22 毫升)中加入硝酸鈀 (Heraeus 製) (2.17 克)的溶液、於蒸餾水(65 毫升)

中加入六水七鉬酸銨(Sigma 製) (9.5 克)的溶液以及 94 克的 H-ZSM-5 沸石。催化劑實質上先以鉬浸孕，然後是鈮。

例 I

製備其上具有 1 重量百分比的鎳及 5 重量百分比的鉬的碳

實質上重複例 A 的方法，只不過在此是使用在蒸餾水(5 毫升)中加入六水硝酸鎳(Alfa Aesar 製) (4.96 克)的溶液、於蒸餾水(65 毫升)中加入六水七鉬酸銨(Sigma 製) (9.5 克)的溶液以及 94 克的碳。催化劑實質上先以鉬浸孕，然後是鎳。

例 J

製備其上具有 1 重量百分比的鉑的二氧化鈦

實質上重複例 A 的方法，只不過在此是使用在蒸餾水(16 毫升)中加入硝酸鉑(Chempur 製) (1.64 克)的溶液以及 99 克的二氧化鈦。

例 K

製備其上具有 1 重量百分比的鈮及 5 重量百分比的鎳的二氧化鈦

實質上重複例 A 的方法，只不過在此是使用在蒸餾水(22 毫升)中加入硝酸鈮(Heraeus 製) (2.17 克)的溶液、於蒸餾水(14 毫升)中加入過鎳酸(7 克)的溶液以及 94 克的二氧化鈦。催化劑實質上先以鎳浸孕，然後是鈮。

例 L

製備其上具有 1 重量百分比的鉑及 5 重量百分比的鉬的碳

實質上重複例 F 的方法，只不過在此是使用 94 克的碳。

例 M

製備其上具有 1 重量百分比的鈮及 5 重量百分比的鈳的矽

實質上重複例 A 的方法，只不過在此是使用在蒸餾水(22 毫升)中加入硝酸鈮(Heraeus 製) (2.17 克)的溶液、於蒸餾水(100 毫升)中加入五水硝酸鈳(23.5 克)的溶液以及 94 克的矽。催化劑實質上先以鈳浸孕，然後是鈮。

例 N

製備其上具有 1 重量百分比的鉑及 5 重量百分比的銅的二氧化鈦

實質上重複例 A 的方法，只不過在此是使用 94 克的二氧化鈦。

例 O

製備其上具有 1 重量百分比的鎳及 5 重量百分比的銻的二氧化鈦

實質上重複例 A 的方法，只不過在此是使用在蒸餾水(5 毫升)中加入六水硝酸鎳(Alfa Aesar 製) (4.96 克)的溶液、於蒸餾水(14 毫升)中加入過銻酸(7 克)的溶液以及 94 克的二氧化鈦。催化劑實質上先以銻浸孕，然後是鎳。

例 P

製備其上具有 1 重量百分比的鉑及 5 重量百分比的鈳的矽

實質上重複例 F 的方法，只不過在此是使用 94 克的矽。

例 Q

製備其上具有 1 重量百分比的鈮及 5 重量百分比的鈳的矽

實質上重複例 H 的方法，只不過在此是使用 94 克的矽。

例 R

製備其上具有 5 重量百分比的銅及 5 重量百分比的鈳的矽

實質上重複例 A 的方法，只不過在此是使用在蒸餾水(19 毫升)中加入三水硝酸銅(Alfa Aesar 製) (19 克)的溶液、於蒸餾水(100 毫升)中加入五水硝酸鋇(23.5 克)的溶液以及 94 克的矽。催化劑實質上先以銅浸孕，然後是鋇。

生成物的氣相層析法分析

藉由線上氣相層析法對生成物進行分析。三通道攜帶式/固定式氣相層析儀裝配有一電子捕獲偵測器(flame ionization detector, FID)及兩個熱導偵測器(thermal conducting detector, TCD)，用以分析反應物與生成物。前方的通道裝配有一電子捕獲偵測器及一 CP-Sil 5 色譜柱(20m) + WaxFFap (5m)欄用以量化：

乙醛

乙醇

丙酮

醋酸甲酯

乙酸乙烯酯

醋酸乙酯

醋酸

乙二醇二乙酸酯

乙二醇

乙烯二乙酯

三聚乙醛

中間的通道裝配有一個熱導偵測器以及 Porabond Q 欄色譜

柱，用以量化：

二氧化碳

乙烯

乙烷

後方的通道裝配有一個熱導偵測器以及 Molsieve 5A 欄色譜柱，用以量化：

氮

氫

氮

甲烷

一氧化碳

在反應之前，不同化合物的停留時間是以個別化合物添加測試(spiking)的方法確定，且氣相層析儀是以已知成分的一校正氣體或已知成分的一校正液體進行校正。如此可確定對各種化合物的感應因子。

例一

應用依據例 A 製備的催化劑，其在至矽上有 1 重量百分比的鉑和 5 重量百分比的銅。

在直徑 30 毫米且可用以升高受控溫度的不鏽鋼管式反應器中，放置 50 毫升矽上有 1 重量百分比的鉑和 5 重量百分比的銅的材料。加料之後，催化反應床的長度將近有 70 毫米。在反應之前，以 2°C/min 的速度使催化劑的溫度升高至 400°C，而在原處還原催

化劑。然後，以 7500 h^{-1} 的每小時之氣體空間速度(gas hourly space velocity, GHSV)將含有 5 mol% 氫氣的氮氣引入催化反應腔室中。還原後，繼續送入含有 5 mol% 氫氣的氮氣使催化劑降溫至 275°C 的反應溫度。一但使溫度穩定於 275°C 反應溫度，醋酸的氫化將可依下列方法進行。

進料流液體主要包括醋酸。使反應的進料流液體揮發並與氫氣和氮氣等載氣一同加料至反應器當中，其間的混合平均每小時之氣體空間速度是 1250 hr^{-1} ，溫度約是 275°C ，而壓力是 15 帕。產生含有 4.4% 至 13.7% 莫耳百分比的醋酸及 14% 至約 77% 莫耳百分比的氫氣的進料流。一部分的氣體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例中轉換 37% 的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 88.5%。

例 2

應用依據例 B 製備的催化劑，其在矽上有 1 重量百分比的鈀和 5 重量百分比的鈷。

實質上重複例 1 的方法，只不過此處由醋酸蒸氣和氫氣產生的進料流的氫氣對醋酸莫耳比值是 5，其混合平均每小時之氣體空間速度是 $2,500\text{ hr}^{-1}$ ，溫度是 250°C ，而壓力是 8 帕。一部分的氣體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例中轉換 26% 的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 91%。

例 3

應用依據例 C 製備的催化劑，其在 H-ZSM-5 沸石上有 1 重量

百分比的鈹和 5 重量百分比的鈷。

實質上重複例 1 的方法，只不過此處由醋酸蒸氣和氫氣產生的進料流的氫氣對醋酸莫耳比值是 5，其混合平均每小時之氣體空間速度是 $2,500 \text{ hr}^{-1}$ ，溫度是 250°C ，而壓力是 15 帕。一部分的氣體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例中轉換 18% 的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 93%。

例 4

應用依據例 C 製備的催化劑，其在 H-ZSM-5 沸石上有 1 重量百分比的鈹和 5 重量百分比的鈷。

實質上重複例 1 的方法，只不過此處由醋酸蒸氣和氫氣產生的進料流的氫氣對醋酸莫耳比值是 5，其混合平均每小時之氣體空間速度是 $10,000 \text{ hr}^{-1}$ ，溫度是 250°C ，而壓力是 1 帕。一部分的氣體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例中轉換 6% 的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 96%。其他的產出物是乙烷(1.8%)和乙醇(0.3%)。

例 5

應用依據例 H 製備的催化劑，其在 H-ZSM-5 沸石上有 1 重量百分比的鈹和 5 重量百分比的鈷。

實質上重複例 1 的方法，只不過此處由醋酸蒸氣和氫氣產生的進料流的氫氣對醋酸莫耳比值是 5，其混合平均每小時之氣體空間速度是 $2,500 \text{ hr}^{-1}$ ，溫度是 250°C ，而壓力是 15 帕。一部分的氣體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例

中轉換 18% 的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 93%。其他的產出物是乙烷(4.3%)和乙醇(0.2%)。

例 6

應用依據例 I 製備的催化劑，其在碳上有 1 重量百分比的鎳和 5 重量百分比的鉬。

實質上重複例 1 的方法，只不過此處由醋酸蒸氣和氫氣產生的進料流的氫氣對醋酸莫耳比值是 5，其混合平均每小時之氣體空間速度是 $2,500 \text{ hr}^{-1}$ ，溫度是 250°C ，而壓力是 15 帕。一部分的氣體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例中轉換 6% 的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 88%。其他的產出物是乙烷(3.3%)和乙醇(4.9%)。

例 7

應用依據例 J 製備的催化劑，其在二氧化鈦上有 1 重量百分比的鉑。

實質上重複例 1 的方法，只不過此處由醋酸蒸氣和氫氣產生的進料流的氫氣對醋酸莫耳比值是 5，其混合平均每小時之氣體空間速度是 $2,500 \text{ hr}^{-1}$ ，溫度是 250°C ，而壓力是 15 帕。一部分的氣體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例中轉換 41% 的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 88%。其他的產出物是乙烷(4.8%)和乙醇(1.7%)。

例 8

與例 7 相同的催化劑經還原後使用在此。

實質上重複例 1 的方法，只不過此處由醋酸蒸氣和氫氣產生的進料流的氫氣對醋酸莫耳比值是 5，其混合平均每小時之氣體空間速度是 $2,500 \text{ hr}^{-1}$ ，溫度是 250°C ，而壓力是 15 帕。一部分的氣體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例中轉換 41% 的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 87%。其他的產出物是乙烷(5%)和乙醇(1.7%)。

例 9

● 應用依據例 K 製備的催化劑，其在二氧化鈦上有 1 重量百分比的鈮和 5 重量百分比的銻。

● 實質上重複例 1 的方法，只不過此處由醋酸蒸氣和氫氣產生的進料流的氫氣對醋酸莫耳比值是 5，其混合平均每小時之氣體空間速度是 $2,500 \text{ hr}^{-1}$ ，溫度是 250°C ，而壓力是 15 帕。一部分的氣體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例中轉換 61% 的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 87%。其他的產出物是乙醇(11%)和乙醛(1.3%)。

例 10A

應用依據例 L 製備的催化劑，其在二氧化鈦上有 1 重量百分比的鉑和 5 重量百分比的鈾。

實質上重複例 1 的方法，只不過此處由醋酸蒸氣和氫氣產生的進料流的氫氣對醋酸莫耳比值是 5，其混合平均每小時之氣體空間速度是 $2,500 \text{ hr}^{-1}$ ，溫度是 250°C ，而壓力是 15 帕。一部分的氣體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例

中轉換 15%的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 85%。其他的產出物是乙烷(7.1%)和乙醇(5.2%)。

例 10B

應用依據例 M 製備的催化劑，其在矽上有 1 重量百分比的鈹和 5 重量百分比的鋯。

實質上重複例 1 的方法，只不過此處由醋酸蒸氣和氫氣產生的進料流的氫氣對醋酸莫耳比值是 5，其混合平均每小時之氣體空間速度是 $2,500 \text{ hr}^{-1}$ ，溫度是 250°C ，而壓力是 15 帕。一部分的氣體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例中轉換 8.3%的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 84%。其他的產出物是甲烷(7.9)和乙烷(1%)。

例 10C

應用依據例 N 製備的催化劑，其在二氧化鈦上有 1 重量百分比的鉑和 5 重量百分比的銅。

實質上重複例 1 的方法，只不過此處由醋酸蒸氣和氫氣產生的進料流的氫氣對醋酸莫耳比值是 5，其混合平均每小時之氣體空間速度是 $2,500 \text{ hr}^{-1}$ ，溫度是 250°C ，而壓力是 15 帕。一部分的氣體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例中轉換 10%的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 84%。其他的產出物是丙酮(8.4)和乙醛(7.1%)。

例 10D

應用依據例 O 製備的催化劑，其在二氧化鈦上有 1 重量百分

比的鎳及 5 重量百分比的銻。

實質上重複例 1 的方法，只不過此處由醋酸蒸氣和氫氣產生的進料流的氫氣對醋酸莫耳比值是 5，其混合平均每小時之氣體空間速度是 $2,500 \text{ hr}^{-1}$ ，溫度是 250°C ，而壓力是 15 帕。一部分的氣體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例中轉換 16.2% 的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 83%。其他的產出物是乙醇(10.4)和乙烷(2%)。

例 10E

應用依據例 P 製備的催化劑，其在矽上有 1 重量百分比的鉑及 5 重量百分比的鉬。

實質上重複例 1 的方法，只不過此處由醋酸蒸氣和氫氣產生的進料流的氫氣對醋酸莫耳比值是 5，其混合平均每小時之氣體空間速度是 $2,500 \text{ hr}^{-1}$ ，溫度是 250°C ，而壓力是 15 帕。一部分的氣體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例中轉換 14.3% 的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 82.4%。其他的產出物是乙烷(6.6)和乙醇(5.7%)。

例 10F

應用依據例 Q 製備的催化劑，其在矽上有 1 重量百分比的鈀及 5 重量百分比的鉬。

實質上重複例 1 的方法，只不過此處由醋酸蒸氣和氫氣產生的進料流的氫氣對醋酸莫耳比值是 5，其混合平均每小時之氣體空間速度是 $2,500 \text{ hr}^{-1}$ ，溫度是 250°C ，而壓力是 15 帕。一部分的氣

體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例中轉換 9.8% 的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 82%。其他的產出物是乙醇(8.3)和乙烷(3.5%)。

例 10G

應用依據例 R 製備的催化劑，其在矽上有 5 重量百分比的銅及 5 重量百分比的鋇。

實質上重複例 1 的方法，只不過此處由醋酸蒸氣和氫氣產生的進料流的氫氣對醋酸莫耳比值是 5，其混合平均每小時之氣體空間速度是 $2,500 \text{ hr}^{-1}$ ，溫度是 250°C ，而壓力是 15 帕。一部分的氣體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例中轉換 2.2% 的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 81.4%。其他的產出物是乙烷(3.3)和乙醛(10%)。

例 10H

應用依據例 D 製備的催化劑，其在矽上有 5 重量百分比的銅及 5 重量百分比的鉻。

實質上重複例 1 的方法，只不過此處由醋酸蒸氣和氫氣產生的進料流的氫氣對醋酸莫耳比值是 5，其混合平均每小時之氣體空間速度是 $2,500 \text{ hr}^{-1}$ ，溫度是 250°C ，而壓力是 15 帕。一部分的氣體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例中轉換 25% 的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 75%。

例 10I

應用依據例 E 製備的催化劑，其在高純度且低表面積的矽上

有 5 重量百分比的碳化鉬(MoC_2)。

實質上重複例 1 的方法，只不過此處由醋酸蒸氣和氫氣產生的進料流的氫氣對醋酸莫耳比值是 5，其混合平均每小時之氣體空間速度是 $2,500 \text{ hr}^{-1}$ ，溫度是 250°C ，而壓力是 15 帕。一部分的氣體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例中轉換 25% 的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 75%。

例 10J

● 應用依據例 F 製備的催化劑，其在二氧化鈦上有 1 重量百分比的鉑和 5 重量百分比的鉬。

實質上重複例 1 的方法，只不過此處由醋酸蒸氣和氫氣產生的進料流的氫氣對醋酸莫耳比值是 5，其混合平均每小時之氣體空間速度是 $2,500 \text{ hr}^{-1}$ ，溫度是 250°C ，而壓力是 15 帕。一部分的氣體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例中轉換 50% 的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 85%。

● 例 10K

應用依據例 G 製備的催化劑，其在矽上有 1 重量百分比的鈀。

實質上重複例 1 的方法，只不過此處由醋酸蒸氣和氫氣產生的進料流的氫氣對醋酸莫耳比值是 5，其混合平均每小時之氣體空間速度是 $2,500 \text{ hr}^{-1}$ ，溫度是 250°C ，而壓力是 15 帕。一部分的氣體流出物經過氣相層析儀以分析流出物的各化合物含量。在本例中轉換 65% 的醋酸，對乙酸乙酯的選擇性是 85%。

上述僅是為了說明方便而舉例而已，本發明所主張之權利範

圍自應以申請專利範圍所述為準，而非僅限於此處之實施例。對本發明所屬技術領域具有通常知識者來說，可清楚明白本發明的技術並依其將此處之實施例進行改良。前述說明中提及的相關知識與技藝皆在此作為本發明的參考文件，故無須再作細述。

【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： 98125957

C07C 6/00

(2006.01)

※ 申請日： 98.11.31

※IPC 分類：

C07C 6/14

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07C 2/06

(2006.01)

利用雙金屬受載催化劑由醋酸直接與選擇性產製乙酸乙酯

二、中文發明摘要：

本發明揭露一種以醋酸氣相反應產製乙酸乙酯的方法，醋酸蒸氣通過一氫化催化劑化合物以形成乙酸乙酯。在本發明一實施例中，醋酸和氫氣在約 250°C 溫度的環境中，以氣相在矽上載有鉑和銅的催化劑上選擇性地產製出乙酸乙酯。

三、英文發明摘要：

A process for the selective production of ethyl acetate by vapor phase reaction of acetic acid over a hydrogenating catalyst composition to form ethyl acetate is disclosed and claimed. In an embodiment of this invention reaction of acetic acid and hydrogen over platinum and copper supported on silica selectively produces ethyl acetate in a vapor phase at a temperature of about 250°C.

七、申請專利範圍：

1. 一種形成方法，用以直接與選擇性自醋酸形成乙酸乙酯，其包括下列步驟：

在一高溫度中將一進料流接觸一適當的氫化催化劑，該進料流(feed stream)包括醋酸及氫，該氫化催化劑包括至少一金屬選自於下列群組包括：鎳、鉑及鈀(palladium)，以及受載於一適當的催化劑載體的至少一金屬選自於下列群組包括：鉬(molybdenum)、銻(rhenium)、鋯(zirconium)、銅及鈷(cobalt)，唯鉑並不與鉬、銻、鋯、銅或鈷一起使用，且其中該氫化催化劑選擇性地更包括一或多個額外的金屬催化劑選自於下列群組包括：鈦(ruthenium)、銱(iridium)、鉻(chromium)、錫(tin)、鎢、釩(vanadium)及鋅。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中該催化劑載體係選自於下列群組包括：H-ZSM-5 沸石、矽、氧化鋁(alumina)、矽鋁氧化物(silica-alumina)、矽酸鈣、碳、氧化鋯(zirconia)、二氧化鈦(titania)及其任意組合。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述的方法，其中該催化劑載體是矽。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述的方法，其中該催化劑載體是高純度矽。

5. 如申請專利範圍第 2 項所述的方法，其中該催化劑載體是 H-ZSM-5 沸石。

6. 如申請專利範圍第 2 項所述的方法，其中該催化劑載體是

碳。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述的方法，其中該催化劑載體是石墨。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述的方法，其中該催化劑載體是高表面積石墨化的碳。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中該催化劑載體包含鉑與銅的一組合物，其鉑/銅重量比約是介在 0.1 至 1 的範圍內。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述的方法，其中該鉑的加料量約是 0.5 重量百分比，該銅的加料量約是 2.5 重量百分比，且該催化劑載體是矽、石墨、矽鋁氧化物或氧化鋇。

11. 如申請專利範圍第 9 項所述的方法，其中該鉑的加料量約是 1 重量百分比，該銅的加料量約是 5 重量百分比，且該催化劑載體是矽、石墨、矽鋁氧化物或氧化鋇。

12. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中該催化劑載體包含鈀與鈷的一組合物，其鈀/鈷重量比約是介在 0.1 至 1 的範圍內。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述的方法，其中該鈀的加料量約是 1 重量百分比，該鈷的加料量約是 5 重量百分比，且該催化劑載體是 H-ZSM-5 沸石、矽、石墨、矽鋁氧化物、氧化鋇、二氧化鈦或氧化鐵。

14. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中基於醋酸消耗對乙酸乙酯的選擇性是至少 60%。

15. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中基於醋酸消耗對乙酸乙酯的選擇性是大於 85%。

16. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中基於醋酸消耗對乙酸乙酯的選擇性是 87.5%或更高。

17. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中基於醋酸消耗對乙酸乙酯的選擇性是 90%或更高。

18. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中氫化為乙酸乙酯是在氣相中實行，且約是在介於 200 至 300°C 的範圍的一溫度中實行。

19. 如申請專利範圍第 18 項所述的方法，其中氫化為乙酸乙酯是在氣相中實行，且約是在介於 225 至 275°C 的範圍的一溫度中實行。

20. 如申請專利範圍第 18 項所述的方法，其中該進料流包含一惰性載體氣體。

21. 如申請專利範圍第 18 項所述的方法，其中該反應物包括醋酸及氫，其莫耳比率約是介於 100:1 至 1:100 之間，該反應區的該溫度約是介於 200 至 300°C 的範圍內，且該反應區的該壓力約是介在 5 至 25 絕對大氣壓力。

22. 如申請專利範圍第 18 項所述的方法，其中該反應物包括醋酸及氫，其莫耳比率約是介於 1:20 至 1:2 之間，該反應區的該溫度約是介於 225 至 275°C 的範圍內，且該反應區的該壓力約是介在 8 至 20 絕對大氣壓力。

23. 一種形成方法，用以直接與選擇性自醋酸形成乙酸乙酯，其包括下列步驟：

在一高溫度中將一進料流接觸一適當的氫化催化劑，該進料流(feed stream)包括醋酸及氫，該氫化催化劑在一適當的催化劑載體上包含約 0.5 至約 1 重量百分比的鉑或鈀(palladium)，以及 2.5 至約 5 重量百分比的銅或鈷。

24. 如申請專利範圍第 23 項所述的方法，其中該催化劑載體包含鉑及銅，鉑的加料量約是 1 重量百分比，銅的加料量約是 5 重量百分比，且該催化劑載體是矽。

25. 如申請專利範圍第 23 項所述的方法，其中該催化劑載體包含鈀及鈷，鈀的加料量約是 1 重量百分比，鈷的加料量約是 5 重量百分比，且該催化劑載體是矽或 H-ZSM-5 沸石。

26. 如申請專利範圍第 23 項所述的方法，其中該反應物包括醋酸及氫，其莫耳比率約是介於 1:20 至 1:5 之間，該反應區的該溫度約是介於 225 至 275°C 的範圍內，且該反應區的該壓力約是介在 8 至 20 絕對大氣壓力。

27. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中該氫化催化劑是受載於 H-ZSM-5 沸石、矽或碳，並是由選自於鎳/鉬(Ni/Mo)、鈀/鉬(Pd/Mo)、或鉑/鉬(Pt/Mo)組成的一雙金屬組合物。

28. 如申請專利範圍第 27 項所述的方法，其中該氫化催化劑是受載於碳的鎳和鉬組成的一雙金屬組合物(combination)，鎳是 1 重量百分比，而鉬是 5 重量百分比(1 wt% Ni/5 wt% Mo)。

29. 如申請專利範圍第 27 項所述的方法，其中該氫化催化劑是受載於 H-ZSM-5 沸石或碳的鈀和鉬組成的一雙金屬組合物，鈀是 1 重量百分比，而鉬是 5 重量百分比(1 wt% Pd/5 wt% Mo)。

30. 如申請專利範圍第 27 項所述的方法，其中該氫化催化劑是受載於 H-ZSM-5 沸石或碳的鉑和鉬組成的一雙金屬組合物，鉑是 1 重量百分比，而鉬是 5 重量百分比(1 wt% Pt/5 wt% Mo)。

31. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中該氫化催化劑是受載於二氧化鈦的 1 重量百分比的鉑。

32. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中該氫化催化劑受載於二氧化鈦，並是選自於由鎳/銑(Ni/Re)或鈀/銑(Pd/Re)組成的一雙金屬組合物。

33. 如申請專利範圍第 32 項所述的方法，其中該氫化催化劑是受載於二氧化鈦的鎳和銑組成的一雙金屬組合物，鎳是 1 重量百分比，而銑是 5 重量百分比(1 wt% Ni/5 wt% Re)。

34. 如申請專利範圍第 32 項所述的方法，其中該氫化催化劑是受載於二氧化鈦的鈀和銑組成的一雙金屬組合物，鈀是 1 重量百分比，而銑是 5 重量百分比(1 wt% Ni/5 wt% Re)。

35. 一種形成方法，用以直接與選擇性自醋酸形成乙酸乙酯，其包括下列步驟：

在一高溫度中將一進料流接觸一適當的氫化催化劑，該進料流(feed stream)包括醋酸及氫，該氫化催化劑在一適當的催化劑載體上包含約 0.5 至約 1 重量百分比的鈀，以及 2.5 至約 5 重量百分

比的銻。

36. 如申請專利範圍第 35 項所述的方法，其中該氫化催化劑包含鈀及銻，鈀的加料量約是 1 重量百分比，銻的加料量約是 5 重量百分比，且該催化劑載體是二氧化鈦。

37. 如申請專利範圍第 35 項所述的方法，其中該反應物包括醋酸及氫，其莫耳比率約是介於 1:10 至 1:5 之間，該反應區的該溫度約是介於 225 至 275°C 的範圍內，且該反應區的該壓力約是介在 10 至 20 絕對大氣壓力。

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

七、申請專利範圍：

1. 一種形成方法，用以直接與選擇性自醋酸形成乙酸乙酯，其包括下列步驟：

在一高溫度中將一進料流接觸一適當的氫化催化劑，該進料流(feed stream)包括醋酸及氫，該氫化催化劑包括至少一金屬選自於下列群組包括：鎳、鉑及鈀(palladium)，以及受載於一適當的催化劑載體的至少一金屬選自於下列群組包括：鉬(molybdenum)、銻(rhenium)、鋯(zirconium)、銅及鈷(cobalt)，唯鉑並不與鉬、銻、鋯、銅或鈷一起使用，且其中該氫化催化劑選擇性地更包括一或多個額外的金屬催化劑選自於下列群組包括：鈦(ruthenium)、銱(iridium)、鉻(chromium)、錫(tin)、鎢、釩(vanadium)及鋅。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中該催化劑載體係選自於下列群組包括：H-ZSM-5 沸石、矽、氧化鋁(alumina)、矽鋁氧化物(silica-alumina)、矽酸鈣、碳、氧化鋯(zirconia)、二氧化鈦(titania)及其任意組合。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述的方法，其中該催化劑載體是矽。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述的方法，其中該催化劑載體是高純度矽。

5. 如申請專利範圍第 2 項所述的方法，其中該催化劑載體是 H-ZSM-5 沸石。

6. 如申請專利範圍第 2 項所述的方法，其中該催化劑載體是碳。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述的方法，其中該催化劑載體是石墨。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述的方法，其中該催化劑載體是高表面積石墨化的碳。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中該催化劑載體包含鉑與銅的一組合物，其鉑/銅重量比是介在 0.1 至 1 的範圍內。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述的方法，其中該鉑的加料量是 0.5 重量百分比，該銅的加料量是 2.5 重量百分比，且該催化劑載體是矽、石墨、矽鋁氧化物或氧化鋇。

11. 如申請專利範圍第 9 項所述的方法，其中該鉑的加料量是 1 重量百分比，該銅的加料量是 5 重量百分比，且該催化劑載體是矽、石墨、矽鋁氧化物或氧化鋇。

12. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中該催化劑載體包含鈀與鈷的一組合物，其鈀/鈷重量比是介在 0.1 至 1 的範圍內。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述的方法，其中該鈀的加料量是 1 重量百分比，該鈷的加料量是 5 重量百分比，且該催化劑載體是 H-ZSM-5 沸石、矽、石墨、矽鋁氧化物、氧化鋇、二氧化鈦或氧化鐵。

14. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中基於醋酸消耗對乙酸乙酯的選擇性是至少 60%。

15. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中基於醋酸消耗對乙酸乙酯的選擇性是大於 85%。

16. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中基於醋酸消耗對乙酸乙酯的選擇性是 87.5%或更高。

17. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中基於醋酸消耗對乙酸乙酯的選擇性是 90%或更高。

18. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中氫化為乙酸乙酯是在氣相中實行，且是在介於 200 至 300°C 的範圍的一溫度中實行。

19. 如申請專利範圍第 18 項所述的方法，其中氫化為乙酸乙酯是在氣相中實行，且是在介於 225 至 275°C 的範圍的一溫度中實行。

20. 如申請專利範圍第 18 項所述的方法，其中該進料流包含一惰性載體氣體。

21. 如申請專利範圍第 18 項所述的方法，其中該反應物包括醋酸及氫，其莫耳比率是介於 100:1 至 1:100 之間，該反應區的該溫度是介於 200 至 300°C 的範圍內，且該反應區的該壓力是介在 5 至 25 絕對大氣壓力。

22. 如申請專利範圍第 18 項所述的方法，其中該反應物包括醋酸及氫，其莫耳比率是介於 1:20 至 1:2 之間，該反應區的該溫度是介於 225 至 275°C 的範圍內，且該反應區的該壓力是介在 8 至 20 絕對大氣壓力。

23. 一種形成方法，用以直接與選擇性自醋酸形成乙酸乙酯，其包括下列步驟：

在一高溫度中將一進料流接觸一適當的氫化催化劑，該進料流(feed stream)包括醋酸及氫，該氫化催化劑在一適當的催化劑載體上包含 0.5 至 1 重量百分比的鉑或鈀(palladium)，以及 2.5 至 5 重量百分比的銅或鈷。

24. 如申請專利範圍第 23 項所述的方法，其中該催化劑載體包含鉑及銅，鉑的加料量是 1 重量百分比，銅的加料量是 5 重量百分比，且該催化劑載體是矽。

25. 如申請專利範圍第 23 項所述的方法，其中該催化劑載體包含鈀及鈷，鈀的加料量是 1 重量百分比，鈷的加料量是 5 重量百分比，且該催化劑載體是矽或 H-ZSM-5 沸石。

26. 如申請專利範圍第 23 項所述的方法，其中該反應物包括醋酸及氫，其莫耳比率是介於 1:20 至 1:5 之間，該反應區的該溫度是介於 225 至 275°C 的範圍內，且該反應區的該壓力是介在 8 至 20 絕對大氣壓力。

27. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中該氫化催化劑是受載於 H-ZSM-5 沸石、矽或碳，並是由選自於鎳/鉬(Ni/Mo)、鈀/鉬(Pd/Mo)、或鉑/鉬(Pt/Mo)組成的一雙金屬組合物。

28. 如申請專利範圍第 27 項所述的方法，其中該氫化催化劑是受載於碳的鎳和鉬組成的一雙金屬組合物(combination)，鎳是 1 重量百分比，而鉬是 5 重量百分比(1 wt% Ni/5 wt% Mo)。

29. 如申請專利範圍第 27 項所述的方法，其中該氫化催化劑是受載於 H-ZSM-5 沸石或碳的鈀和鉬組成的一雙金屬組合物，鈀是 1 重量百分比，而鉬是 5 重量百分比(1 wt% Pd/5 wt% Mo)。

30. 如申請專利範圍第 27 項所述的方法，其中該氫化催化劑是受載於 H-ZSM-5 沸石或碳的鉑和鉬組成的一雙金屬組合物，鉑是 1 重量百分比，而鉬是 5 重量百分比(1 wt% Pt/5 wt% Mo)。

31. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中該氫化催化劑是受載於二氧化鈦的 1 重量百分比的鉑。

32. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中該氫化催化劑受載於二氧化鈦，並是選自於由鎳/銠(Ni/Re)或鈀/銠(Pd/Re)組成的一雙金屬組合物。

33. 如申請專利範圍第 32 項所述的方法，其中該氫化催化劑是受載於二氧化鈦的鎳和銠組成的一雙金屬組合物，鎳是 1 重量百分比，而銠是 5 重量百分比(1 wt% Ni/5 wt% Re)。

34. 如申請專利範圍第 32 項所述的方法，其中該氫化催化劑是受載於二氧化鈦的鈀和銠組成的一雙金屬組合物，鈀是 1 重量百分比，而銠是 5 重量百分比(1 wt% Ni/5 wt% Re)。

35. 一種形成方法，用以直接與選擇性自醋酸形成乙酸乙酯，其包括下列步驟：

在一高溫度中將一進料流接觸一適當的氫化催化劑，該進料流(feed stream)包括醋酸及氫，該氫化催化劑在一適當的催化劑載體上包含 0.5 至 1 重量百分比的鈀，以及 2.5 至 5 重量百分比的銠。

36. 如申請專利範圍第 35 項所述的方法，其中該氫化催化劑包含鈀及銻，鈀的加料量是 1 重量百分比，銻的加料量是 5 重量百分比，且該催化劑載體是二氧化鈦。

37. 如申請專利範圍第 35 項所述的方法，其中該反應物包括醋酸及氫，其莫耳比率是介於 1:10 至 1:5 之間，該反應區的該溫度是介於 225 至 275°C 的範圍內，且該反應區的該壓力是介在 10 至 20 絕對大氣壓力。