

(21)申請案號：101111006

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 29 日

(51)Int. Cl. : **C07C29/149 (2006.01)**

B01J27/22 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/04 美國

13/079.684

(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 韋特 J JOHNSTON, VICTOR J. (US)；金米基 芭芭拉 F KIMMICH, BARBARA F. (US)；凡得瓦 珍 寇奈理斯 VAN DER WAAL, JAN CORNELIS (NL)；凌克 詹姆斯 H ZINK, JAMES H. (US)；蘇珊紐克 維京尼 ZUZANIUK, VIRGINIE (NL)；查普曼 喬瑟菲維 T CHAPMAN, JOSEFINA T. (US)；陳來元 CHEN, LAIYUAN (CN)

(74)代理人：陳哲宏；翁雅欣

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

使用碳化鉬催化劑由醋酸生產乙醇之方法

ETHANOL PRODUCTION FROM ACETIC ACID UTILIZING A MOLYBDENUM CARBIDE CATALYST

(57)摘要

一種由醋酸選擇地且直接地形成乙醇的製程，其包含在高溫下使包含呈蒸氣形式之醋酸和氫的進料流與氫化觸媒相接觸，該氫化觸媒包含碳化鉬和一種或多種促進劑金屬係選自由銅、鐵、鈷、鎳、釩、銻、鈹、鋨、銀、鉍、鉑、鈦、鋅、鉻、錒、鉀、錫和鎢所組成之群組在觸媒支撐體上。

(21)申請案號：101111006

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 29 日

(51)Int. Cl. : **C07C29/149 (2006.01)**

B01J27/22 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/04 美國

13/079.684

(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 韋特 J JOHNSTON, VICTOR J. (US)；金米基 芭芭拉 F KIMMICH, BARBARA F. (US)；凡得瓦 珍 寇奈理斯 VAN DER WAAL, JAN CORNELIS (NL)；凌克 詹姆斯 H ZINK, JAMES H. (US)；蘇珊紐克 維京尼 ZUZANIUK, VIRGINIE (NL)；查普曼 喬瑟菲維 T CHAPMAN, JOSEFINA T. (US)；陳來元 CHEN, LAIYUAN (CN)

(74)代理人：陳哲宏；翁雅欣

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

使用碳化鉬催化劑由醋酸生產乙醇之方法

ETHANOL PRODUCTION FROM ACETIC ACID UTILIZING A MOLYBDENUM CARBIDE CATALYST

(57)摘要

一種由醋酸選擇地且直接地形成乙醇的製程，其包含在高溫下使包含呈蒸氣形式之醋酸和氫的進料流與氫化觸媒相接觸，該氫化觸媒包含碳化鉬和一種或多種促進劑金屬係選自由銅、鐵、鈷、鎳、釩、銻、鈹、鋨、銀、鉍、鉑、鈦、鋅、鎢、銻、鉀、錫和鎢所組成之群組在觸媒支撐體上。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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】

發明領域

本發明廣泛地關於一種應用觸媒而由醋酸選擇地且直接地形成乙醇的製程，該觸媒包含被擔載在觸媒支撐體上碳化鉬以及一種或多種促進劑金屬，其係選自由銅、鐵、鈷、鎳、鈉、銻、鈹、銑、鉍、鉑、鈦、鋅、鉻、銻、鉀、錫和鎢所組成之群組。

【先前技術】

發明背景

產業上長期需求一種將醋酸轉換為乙醇之經濟上可行方法。乙醇是一種重要的商品原料，可用於製造各種工業產品，同時也可用為汽油之燃料添加物。乙醇可以容易地經由脫水而成為乙烯，隨後可將乙烯轉換為以高分子或小分子為基礎之各種產品。乙醇傳統上是由一些物價波動愈趨劇烈之原料所製造而成。此意味著天然氣與原油之價格波動，將造成由傳統製成且以石油、天然氣或是玉米或其他農產品為來源之乙醇的成本亦會隨著波動，因此在油價和/或農產品價格上漲時，更加需要乙醇的替代性來源。

目前已有報告指出，乙醇可以經由將醋酸予以氫化來生產，但這些製程大多數均呈現商業應用上的缺點。例如，美國專利第 2,607,807 號揭

示在 700-950 巴 (bar) 的極高壓力下，可利用鈳觸媒由醋酸形成乙醇，以達到 88% 左右的產率，而在約 200 巴的壓力下獲得僅約 40% 之低產率。然而，對於商業應用來說，這兩個條件是無法接受且不經濟的。

近來有報告指出，可以在如約 40 至 120 巴之超大氣壓 (superatmospheric pressures) 下運用鈳觸媒可經由將醋酸予以氫化來生產乙醇。請參見如美國專利第 4,517,391 號。然而，該件專利案中所揭示的唯一實例是運用在約 300 巴之範圍內的反應壓力，使得這個製程仍難以符合商業運用。此外，該製程需要含有不低於 50% 重量百分比之鈳，加上一種或多種選自由銅、錳、鉬、鉻和磷酸所組成之群組中之成員的觸媒，因而使得該製程在經濟上不具可行性。雖然存在著運用單純惰性觸媒載體 (inert catalyst carriers) 來支撐觸媒材料的揭示內容，但並沒有受支撐而被擔載之金屬觸媒之特定明確的實例。

美國專利第 5,149,680 號敘述一種使用鉑族金屬合金觸媒將羧酸及其酸酐進行催化性氫化反應而生成醇類和/或酯類的製程。該觸媒包含元素週期表第 VIII 族中至少一種貴金屬與至少一種可與該第 VIII 族貴金屬混成合金之金屬所構成的合金，摻混以包含銻、鎢或鉬等金屬中至少一者之成分而成。雖然該件專利案中聲稱其相對於先前技術增進了乙醇選擇率，但該件專利案指出，在最佳的觸媒條件下將醋酸予以氫化而製成乙醇的期間，仍然會形成 3 至 9% 之烷烴類副產品，如甲烷及乙烷。

美國專利第 4,777,303 號敘述一種藉由將羧酸予以氫化來生產醇類之方法。該案中所使用之觸媒為異質觸媒 (heterogeneous catalyst)，包含鉬或鎢的第一成份，以及元素週期表第 VIII 族貴金屬的第二成份，其任擇地擔載於如高表面積石墨化碳的支撐體上。經指出，這種製程對於醇及酯合併混合物的選擇率僅在約 73 至 87% 的範圍內，而羧酸的轉化率低達約 16 至 58%。此外，該專利案未提供由醋酸轉化成為乙醇的特定明確的實例。

美國專利第 4,804,791 號敘述另一種藉由氫化羧酸來生產醇類之製

程。於此方法中是藉由下列方式將醋酸製成乙醇或將丙酸製成丙醇：在氣相中使醋酸或丙酸在高溫下及 1 至 150 巴之範圍內的壓力下以及觸媒的存在下與氫接觸，該觸媒包含(i)元素週期表第 VIII 族貴金屬和(ii)銻，其係任擇地擔載於如高表面積石墨化碳的支撐體上，以作為必要成分。醋酸轉化為乙醇之轉化率為 0.6%至 69%，而乙醇之選擇率為約 6%至 97%。

美國專利公開案第 2010/0280287 號敘述將合成氣 (syngas) 化學轉化成醇類的方法和組成物，其中組成物廣泛地包括鈷、鉬和硫。這件參考文獻另敘述，當醇類是期待的產物時，因為不希望在鉬觸媒中會形成碳化物，因此應避免之。再者，這件參考文獻揭示，在適於合成乙醇的製程條件下，鉬的碳化物易於使乙醇選擇率下降，並使甲醇選擇率上升。

承前所述，業界顯然仍需要對於乙醇具有所希望之選擇率，且現成即可應用而且一般而言不太昂貴之活性相的製程和觸媒。

【發明內容】

在第一實施方式中，本發明是針對一種由醋酸選擇地且直接地形成乙醇的製程，其包含在高溫下使包含呈蒸氣形式之醋酸和氫的進料流與氫化觸媒相接觸，該氫化觸媒包含被擔載在觸媒支撐體上之碳化鉬和一種或多種促進劑金屬選自由銅、鐵、鈷、鎳、鈉、鉍、鈮、鈹、銻、鉍、鉑、鈦、鋅、鎢、銻、鉀、錫和鎢所組成之群組。

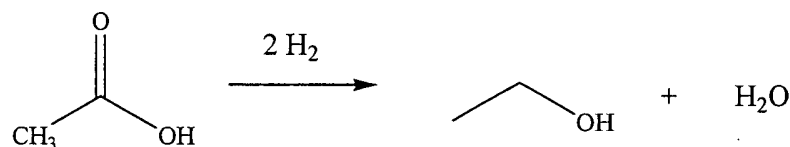
在第二實施方式中，本發明是針對一種由醋酸選擇地且直接地形成乙醇的製程，其包含在高溫下使包含呈蒸氣形式之醋酸和氫的進料流與氫化觸媒相接觸，該氫化觸媒包含被擔載在觸媒支撐體上之碳化鉬和一種或多種促進劑金屬選自由銅、鉍和鉑所組成之群組在觸媒支撐體上。

【實施方式】

本發明關於數種製程和觸媒，供用於在觸媒的存在下經由將醋酸予

以氫化來生產乙醇的製程中。所使用的觸媒包含被擔載在觸媒支撐體上之碳化鈷 (Mo_2C) 和一種或多種促進劑金屬係選自由銅、鐵、鈷、鎳、釩、鉬、鈮、鋇、銻、鉍、鉑、鈦、鋅、鉻、錒、鉀、錫和鎢所組成之群組中的促進劑金屬。

由醋酸形成乙醇的氫化作用可藉由下列反應來表示：



意外地且未經預期地發現到，本發明的觸媒在應用於氫化醋酸時對於如乙醇和醋酸乙酯等乙氧基化合物 (ethoxylates) 會提供高選擇率，特別是對乙醇提供高選擇率。本發明的實施方式可有利地運用於工業應用，而以經濟上可行之規模生產乙醇。

本發明的觸媒包含有碳化鉬和一種或多種促進劑金屬在支撐體上。碳化鉬以多種結晶形式存在，其中最普遍者為 α -Mo₂C 和 β -Mo₂C。碳化鉬的 α -Mo₂C 和 β -Mo₂C 形式皆適用於本發明的製程。如前所述，促進劑金屬可選自銅、鐵、鈷、鎳、釩、銻、鈮、鉭、錒、鉍、鈦、鋅、鉻、銻、鉀、錫或鎢。在一較佳實施方式中，促進劑金屬為銅、鉑或鈮。在一些實施方式中，觸媒可以使用這些促進劑金屬中之一者，以及一種或多種可以選自或是不選自於上述促進劑金屬列單的其他金屬。舉例而言，觸媒可包括前所列示之促進劑金屬中之一者、前所列示之促進劑金屬中之二者，或是前所列示之促進劑金屬中之三者或更多者。

在一些實施方式中，碳化鈮較佳者為在觸媒中呈 0.1 至 25 重量%存在，例如呈 0.1 至 15 重量%、0.1 重量%至 10 重量%或是 0.5 至 5.0 重量%，且促進劑金屬是呈 0.1 至 20 重量%的含量存在，例如 0.1 至 10 重量%、0.1 至 5 重量%或是 0.1 至 2.5 重量%的含量存在。就本說明書之目的來說，除非另行指明，否則重量百分比皆是以包含金屬和支撐體在內的觸媒總重量為基準。觸媒內的促進劑金屬可以呈現元素形式或是呈現一

或多種金屬氧化物之形式。為判斷金屬在觸媒中的重量百分比，故忽略金屬上所結合之任何氧的重量，雖然氧的重量會影響到觸媒的總重量。為方便起見，本說明書將碳化鉬稱為主要觸媒，而將任何其他金屬稱為促進劑金屬。這種稱謂方式不應被理解成用來指涉催化活性的潛在機制。金屬可彼此結合成為合金，或可以包含非合金金屬溶液或混合物。

在一些實施方式中，本發明的觸媒包含碳化鉬和一種或多種促進劑金屬，碳化鉬相對於一種或多種促進劑金屬的摩爾數比是 50:1 至 1:10，例如 20:1 至 1:4 或是 10:1 至 1:2。

在一個實施方式中，觸媒包含 0.5 至 10 重量%的碳化鉬，以及 0.1 至 2.5 重量%的鈮或鉬。在另一實施方式中，觸媒包含 0.5 至 10 重量%的碳化鉬，以及 0.1 至 5 重量%的銅。

主要取決於觸媒的製造方式，觸媒的金屬可被散佈於整個支撐體中、塗覆於支撐體的外表面上（蛋殼狀外殼）或點綴塗佈於支撐體表面上。

除了碳化鉬和一或多種促進劑金屬以外，本發明的觸媒另包含適當的支撐體。如本項技術中具有通常知識者所熟知者，支撐體材料應該被選定成可以使得觸媒系統在用以形成乙醇的製程條件下具有適當的活性、選擇性和強固性（robust）。適當的支撐體材料可包括例如以穩定的金屬氧化物為基礎的支撐體或陶瓷系支撐體。較佳的支撐體包括含矽支撐體，如二氧化矽、二氧化矽/氧化鋁、如偏矽酸鈣等第 IIA 族矽酸鹽、熱解二氧化矽、高純度二氧化矽及彼等之混合物。其他支撐體可供用於本發明一些實施方式中，它們包括但不限於氧化鋁、偏矽酸鹽、碳、氧化鋇、二氧化鈦、氧化鎂、氧化鐵、氧化釷和沸石以及彼等之混合物。

在一些實施方式中，支撐體包含支撐體改性劑，如酸性或鹼性改性劑，其具有低度揮發性或不具揮發性。低揮發性改性劑具有足夠低的損耗率，使得支撐體改性劑的酸度在觸媒使用期限內不會逆轉。

在一些實施方式中，該支撐體改性劑可為增加觸媒酸度的酸性改性

劑。適用的酸性改性劑可選自第 IVB 族金屬的氧化物、第 VB 族金屬的氧化物、第 VIB 族金屬的氧化物、第 VIIB 族金屬的氧化物、第 VIIIB 族金屬的氧化物、氧化鋁以及彼等之混合物所組成之群組。例示性的酸性支撐體改性劑包括選自由 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 P_2O_5 及 Sb_2O_3 所組成之群組。較佳的酸性支撐體改性劑包括選自於由 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 以及 Al_2O_3 所組成之群組。酸性改性劑亦可包括 WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 CuO 、 Co_2O_3 、 Bi_2O_3 。

舉例而言，適用的鹼性改性劑可以選自由 (i) 鹼土族氧化物、(ii) 鹼金屬氧化物、(iii) 鹼土族金屬偏矽酸鹽、(iv) 鹼金屬偏矽酸鹽、(v) 第 IIB 族金屬氧化物、(vi) 第 IIB 族金屬偏矽酸鹽、(vii) 第 IIIB 族金屬氧化物、(viii) 第 IIIB 族金屬偏矽酸鹽，以及彼等之混合物所組成之群組。除了氧化物和偏矽酸鹽以外，本發明實施方式中可使用其他類型的改性劑，包括硝酸鹽、亞硝酸鹽、醋酸鹽和乳酸鹽。較佳者為支撐體改性劑是選自由鈉、鉀、鎂、鈣、銦、釷及鋅中任一者的氧化物和偏矽酸鹽，以及上述任一者的混合物所組成之群組。較佳者為支撐體改性劑是矽酸鈣，更佳者為偏矽酸鈣 (CaSiO_3)。如果支撐體改性劑包括偏矽酸鈣，則較佳者為至少一部分的偏矽酸鈣呈結晶形式。

依據觸媒的總重量為基準，包括支撐體材料和支撐體改性劑的改性支撐體之總重量較佳者為 75 至 99.9 重量%，例如 78 至 97 重量%，或 80 至 95 重量%。支撐體改性劑的用量較佳者為足以調節整體觸媒的酸度。例如，就鹼性改性劑而言，支撐體改性劑的用量較佳者為足以減少活性布忍斯特酸位址 (active Brønsted acid sites) 的數目或降低其可利用性，且更佳者為確保支撐體表面實質上不含有活性布忍斯特酸位址。在一些實施方式中，依據觸媒的總重量為基準，支撐體改性劑是以 0.1 重量%至 50 重量%的用量存在，例如 0.2 重量%至 25 重量%、0.5 重量%至 15 重量%或是 1 重量%至 8 重量%。在一些實施方式中，支撐體材料可以 25 重量%至 99 重量%的用量存在，例如 30 重量%至 97 重量%或是 35 重量

%至 95 重量%。

在一個實施方式中，支撐體材料為含矽支撐體係選自由二氧化矽、二氧化矽/氧化鋁、如偏矽酸鈣等第 IIA 族矽酸鹽、熱解二氧化矽、高純度二氧化矽及彼等之混合物所組成之群組。當使用二氧化矽作為含矽支撐體時，最好是確保這種二氧化矽之常見污染物鋁的含量要低，較佳者為依據改性支撐體的總重量為基準，鋁的含量在 1 重量%以下，例如在 0.5 重量%以下或是在 0.3 重量%以下。就此而言，其較佳者是熱解二氧化矽，因為它通常呈超過 99.7 重量%的純度。本申請案整份說明書中所使用的高純度二氧化矽用語是指二氧化矽中若存在有如鋁等酸性污染物時，其含量是低於 0.3 重量%，例如低於 0.2 重量%或是低於 0.1 重量%。當使用偏矽酸鈣作為支撐體改性劑時，對於使用作為支撐體材料之二氧化矽的純度不需太過嚴格，縱使仍不希望存在有鋁，且通常不會故意添加鋁。例如，這種二氧化矽的鋁含量可以低於 10 重量%，例如低於 5 重量%或是低於 3 重量%。當支撐體包含 2 重量%至 10 重量%之範圍的支撐體改性劑時，可以耐受較大量的如鋁等酸性雜質，只要它們被適當含量的支撐體改性劑所實質平衡抵銷即可。

如二氧化矽等含矽支撐體材料的表面積較佳為至少約 50 平方米/克，例如至少約 100 平方米/克、至少約 150 平方米/克、至少約 200 平方米/克或是最佳為至少約 250 平方米/克。就範圍而言，如二氧化矽等含矽支撐體材料較佳為具有 50 至 600 平方米/克的表面積，例如 100 至 500 平方米/克或是 100 至 300 平方米/克的表面積。本申請案整份說明書中所使用的高表面積二氧化矽(High surface area silica)用語是指具有至少約 250 平方米/克之表面積的二氧化矽。基於本說明書之目的，表面積是指 BET 氮表面積，意指由 ASTM D6556-04 所測定的表面積，該件文獻的全部內容納入於此作為參考。

依據汞式孔隙分析法 (mercury intrusion porosimetry) 測定，含矽支撐體材料亦較佳者為具有 5 至 100 奈米 (nm) 的平均孔徑，例如 5 至 30

奈米、5 至 25 奈米或約 5 至 10 奈米的平均孔徑，且依據汞式孔隙分析法測定，其具有 0.5 至 2.0 立方厘米/克的平均孔隙體積，例如 0.7 至 1.5 立方厘米/克或是約 0.8 至 1.3 立方厘米/克的的平均孔隙體積。

支撐體材料以及由其所獲致之觸媒組成物的形態可以廣泛地變化。在一些例示性的實施方式中，支撐體材料和/或觸媒組成物的形態可以為丸粒、擠出物 (extrudates)、球體、經噴射乾燥之微球體、環圈、五角環 (pentarings)、三葉體 (trilobes)、四葉體 (quadrilobes)、多葉形體 (multi-lobal shapes) 或薄片，尤以圓柱狀丸粒為佳。較佳者為含矽支撐體材料所具有的形態可容許 0.1 至 1.0 克/立方厘米的堆積密度 (packing density)，例如 0.2 至 0.9 克/立方厘米或是 0.5 至 0.8 克/立方厘米的堆積密度。就尺寸而言，二氧化矽支撐體材料較佳者為具有 0.01 至 1.0 公分的平均粒徑，例如 0.1 至 0.5 公分或是 0.2 至 0.4 公分，平均粒徑意指例如球形顆粒的直徑或是非球形顆粒的對等球體直徑。因為設置在改性支撐體表面或內部的一或多種金屬通常尺寸極小，所以它們應該不會實質衝擊整體觸媒顆粒的尺寸。因此，上述顆粒尺寸一般性地適用於改性支撐體和最終觸媒顆粒的尺寸。

一種較佳的二氧化矽支撐體材料是得自於 Saint-Gobain NorPro 公司的 SS61138 高表面積 (HSA) 二氧化矽觸媒載體。Saint-Gobain NorPro SS61138 二氧化矽含有約 95 重量%的高表面積二氧化矽；表面積約 250 平方米/克；中位孔徑約 12 奈米；以汞式孔隙分析法測定得平均孔隙體積約 1.0 立方厘米/克；以及堆積密度 (packing density) 約 0.352 公克/立方厘米 (22 磅/立方呎)。

一種較佳的二氧化矽/氧化鋁支撐體材料是 KA-160 (Sud-Chemie) 二氧化矽球體，具有標稱直徑 (nominal diameter) 約 5 毫米，密度約 0.562 克/毫升，吸收度約 0.583 克水/克支撐體，表面積約 160 至 175 平方米/克，和孔隙體積約 0.68 毫升/克。

適用於本發明的觸媒組成物較佳者為改性支撐體經金屬浸漬 (metal

impregnation)而形成，但也可使用如化學氣相沉積(chemical vapor deposition)等其他製程。這樣的浸漬技術敘述在美國專利第 7,608,744 號和第 7,863,489 號以及美國專利公開案第 2010/0197485 號，彼等之全部內容在此納入參考。

特別是，醋酸的氫化可達成所希望的醋酸轉化率以及所希望的乙醇選擇率和產率。基於本發明的目的，「轉化率」此用語是指在進料中醋酸轉化為醋酸以外的化合物之數量。轉化率係以進料中醋酸的摩爾百分率表示。轉化率可為至少 10%，例如至少 20%、至少 40%、至少 50%、至少 60%、至少 70%或至少 80%。雖然具有如至少 80%或至少 90%之高轉化率的觸媒是所希望的，但是在一些實施方式中，在對於乙醇具有高選擇率的情形下可以接受低轉化率。當然容易理解，在許多情況下藉由適當的再循環流或使用較大的反應器即可補償轉化率，但彌補低選擇率則更難。

「選擇率」係以被轉化的醋酸之摩爾百分率表示。應該認識到每一種由醋酸轉化而來的化合物具有獨立的選擇率，而選擇率也和轉化率無關。例如，如果被轉化的醋酸中有 40 摩爾%被轉化成為乙醇，我們稱乙醇的選擇率為 40%。較佳者為觸媒對乙氧基化合物之選擇率為至少 40%，例如至少 50%或是至少 60%。本文中所使用的「乙氧基化合物(ethoxylates)」此用語是特定地指乙醇、乙醛和醋酸乙酯等化合物。較佳者為乙醇的選擇率在至少 40%，例如至少 50%或至少 60%。氫化製程的較佳實施方式亦對於如甲烷、乙烷和二氧化碳等不被期待的產物具有較低之選擇率。對於這些不被期待的產品的選擇率較佳為低於 4%，例如低於 2%或低於 1%。更佳者為這些被不期待的產品係呈檢測不到的含量。烷烴形成率可為低的，理想上是低於 2%、低於 1%或低於 0.5%的醋酸通過觸媒被轉化為烷烴類，而烷烴類除了作為燃料外沒有多大價值。

本說明書中所使用的「產率」此用語是指氫化過程中使用每公斤觸媒於每小時所形成如乙醇等特定產物的克數。較佳者為每公斤觸媒每小

時產出至少有 200 克乙醇的產率，例如每公斤觸媒每小時有至少 400 克乙醇的產率或每公斤觸媒每小時有至少 600 克乙醇的產率。就範圍而言，產率較佳者為每公斤觸媒每小時產出 200 至 3,000 克的乙醇，例如每公斤觸媒每小時產出 400 至 2,500 克或是每公斤觸媒每小時產出 600 至 2,000 克的乙醇。

由醋酸形成乙醇的氫化反應可以在多種不同的條件下以氣體或液體形式進行。較佳者為以氣體形式進行反應。所使用的反應溫度可在例如 125°C 至 350°C 的範圍內，例如 200°C 至 325°C、225°C 至 300°C 或是 250°C 至 300°C。反應可以在次大氣壓、常壓或超大氣壓的壓力下進行。不受任何特定理論所束縛的話，在較高的壓力下進行反應會增加包含碳化鋁和促進劑金屬的觸媒之乙醇選擇率。在一些實施方式中，壓力可以位在 10 千帕(kPa)至 3,000 千帕的範圍內，例如 50 千帕至 2,300 千帕或是 100 千帕至 1,500 千帕的範圍內。反應物可以大於 500/小時的蒸氣每小時空間速度 (GHSV) 被饋入於反應器中，例如大於 1,000/小時，大於 2,500/小時，或甚至大於 5,000/小時的蒸氣每小時空間速度。就範圍而言，GHSV 可位於 50/小時至 50,000/小時的範圍內，例如 500/小時至 30,000/小時、1,000/小時至 10,000/小時，或 1,000/小時至 6,500/小時的範圍內。

雖然在反應中每摩爾醋酸消耗兩摩爾氫，以生產出一摩爾的乙醇，但是在進料流中醋酸相對於氫之實際摩爾比可以在如約 100:1 至 1:100 的廣泛限值之間變化，例如 50:1 至 1:50、20:1 至 1:2，或是 12:1 至 1:1。最佳為氫相對於醋酸之摩爾比大於 2:1，例如大於 4:1 或大於 8:1。

用於本發明製程的原料可以來自任何合適的來源，包括天然氣、石油、煤炭、生質物料等。已知醋酸可經由甲醇羰基化、乙醛氧化、乙烯氧化、氧化發酵和厭氣發酵等方式來製造。由於石油和天然氣已變得更為昂貴，用於從替代性碳源生產醋酸以及甲醇和一氧化碳等中間體的方法，已引起越來越大的興趣。特別有興趣者是從任何適當碳源衍生而得

的合成氣（“syngas”）製造醋酸。例如，美國專利第 6,232,352 號教示一種用以改裝甲醇廠以生產醋酸的方法，該件專利案的全部揭露內容在此納入參考。藉由改裝甲醇廠，可顯著減少或明顯消除新醋酸廠產生一氧化碳所需的大型資本支出。所有或部分的合成氣由甲醇合成迴圈移轉出，並供給分離器單元以回收 CO 和氫，然後再用於生產醋酸。以類似的方式，合成氣可以提供氫氣以供氫化步驟之用。

美國再發證專利號 RE35,377，此處也納入參考，其提供一種藉由將石油、煤炭、天然氣和生質物料等碳素物料加以轉化而製成甲醇之方法。這個製程包括固體和/或液體碳素物料的加氫氣化以獲取製程氣的方法，該製程氣另以天然氣進行蒸氣熱解以形成合成氣體。該合成氣轉化成為甲醇，再使甲醇羰化成為醋酸。該方法也同樣產生氫，而氫可如上所述用於本發明中。美國專利第 5,821,111 號揭露一種將廢棄生質經由氣化轉化成為合成氣的製程，以及美國專利第 6,685,754 號揭露一種用以製造如含有氫和一氧化碳之合成氣體等含氫氣體組成物的方法，這些專利案之全部內容在此納入參考。

在一些實施方式中，一些或所有用於前述醋酸氫化製程的原料可以部分地或完全地來自於合成氣。例如，醋酸可由甲醇和一氧化碳形成而來，而此二者可來自於合成氣。例如，甲醇可藉由蒸汽重整（steam reforming）合成氣來形成，而一氧化碳可從合成氣分離出。相似地，供用於氫化醋酸以形成乙醇粗製品之步驟的氫氣可從合成氣分離出。合成氣可轉而從各種碳源衍生而來。例如，該碳源可選自由天然氣、石油、汽油、煤炭、生質物料以及彼等之組合所組成的群組。

醋酸可在反應溫度下被蒸發，然後連同未被稀釋或被如氮、氫、氫、二氧化碳等相對惰性載氣所稀釋之氫氣一起饋入。

替代性地，呈蒸氣形式的醋酸可以粗製品之形式從甲醇羰化單元之閃蒸塔直接取出，該甲醇羰化單元的類型敘述於美國專利第 6,657,078 號中，其全文在此納入參考。例如，蒸氣粗製品可直接饋入本發明的反應

區，而不需要將醋酸和輕餾份加以冷凝或是移除水，節約整體處理成本。

被饋入於氫化反應之醋酸也可能包含其他羧酸和酸酐，以及乙醛和丙酮。較佳為合適的醋酸進料流包含一種或多種化合物係選自由醋酸、醋酸酐、乙醛、醋酸乙酯及此等之混合物所組成之群組。這些其他化合物也可在本發明製程中被氫化。在一些實施方式中，如丙酸或其酸酐等羧酸的存在可能有利於產生丙醇。水亦可存在於醋酸進料中。

接觸或滯留時間 (residence time) 也可以有很大的變化，取決於醋酸量、觸媒、反應器、溫度和壓力等變數。當使用固定床以外的觸媒系統時，典型的接觸時間位於不及 1 秒到幾個小時以上的範圍內，而至少對於氣相反應而言，較佳的接觸時間在約 0.5 秒和 100 秒之間。

將醋酸氫化成乙醇的一些製程實施方式中，可包括運用有固定床反應器或流化床反應器的多種配置。在本發明之許多實施方式中，可以使用「絕熱(adiabatic)」反應器，也就是說，很少有或根本沒有必要在反應區內以內部接管進行加熱或除熱。在其它實施方式中，可使用徑向流動反應器或反應器組，或是可以使用進行或不進行熱交換、退火或導入額外進料的一系列反應器。替代性地，可以使用設有傳熱介質之管殼式反應器。在許多情況下，反應區可被容置在單一個容器內或是在一系列其間設有熱交換器的容器內。

通常，觸媒是使用於固定床反應器中，反應器例如呈長管道或管狀，其中通常呈蒸氣形式的反應物通過觸媒表面或內部。若有需要，可以採用其他反應器，如流化或奔放床反應器。在一些情況下，氫化觸媒可搭配使用一惰性物料，以利於調控壓力下降、流動、熱平衡或觸媒床中之其他製程參數，包括反應物化合物與觸媒顆粒的接觸時間。

在本發明的條件下進行操作可使得乙醇的產量位在每小時至少 0.1 噸乙醇的等級，每小時至少 5 噸乙醇的等級，或較佳為每小時至少 5 噸乙醇。依規模而定，乙醇的大規模工業生產通常應為每小時至少 15 噸乙醇，較佳為每小時至少 30 噸乙醇。就範圍而言，對於乙醇的大規模工業

生產，本發明的製程可於每小時產出 15 至 160 噸乙醇，較佳為每小時 30 至 80 噸乙醇。基於經濟規模之故，經由發酵生產乙醇通常不容許以單一設備大規模生產乙醇，惟此可藉由運用本發明的實施方式而達成。

在本發明的各種實施方式中，由氫化製程所製得的乙醇粗製品在進行諸如純化和分離等任何後續加工程序之前通常包含有未反應醋酸、乙醇和水。本說明書中所使用的「乙醇粗製品」此用語是指包含有 5 至 70 重量%乙醇和 5 至 35 重量%水的任何組成物。在一些實施方式中，依據乙醇粗製品的總重量為基準，乙醇粗製品包含 5 重量%至 70 重量%之含量的乙醇，例如 10 重量%至 60 重量%或是 15 重量%至 50 重量%的乙醇。較佳為乙醇粗製品含有至少 10 重量%的乙醇、至少 15 重量%的乙醇或是至少 20 重量%的乙醇。舉例而言，依轉化率而定，乙醇粗製品通常另包含低於 90 重量%之含量的未反應醋酸，例如低於 80 重量%或是低於 70 重量%的未反應醋酸。就範圍而言，未反應醋酸較佳為 0 至 90 重量%，例如 5 至 80 重量%、15 至 70 重量%、20 至 70 重量%或是 25 至 65 重量%。因為反應過程中會形成水，所以水在乙醇粗製品中的存在量將會在例如 5 至 35 重量%的範圍內，例如 10 至 30 重量%或是 10 至 26 重量%的範圍內。

醋酸乙酯也可在醋酸氫化期間產生或經由副反應產生，且可以例如 0 至 20 重量%之範圍內的含量存在，例如 0 至 15 重量%、1 至 12 重量%或是 3 至 10 重量%。此外，乙醛可以經由副反應產生，且可在乙醇粗製品中以例如 0 至 10 重量%之範圍內的含量存在，例如 0 至 3 重量%、0.1 至 3 重量%或是 0.2 至 2 重量%。如酯類、醚類、醛類、酮類、烷烴類和二氧化碳等其他成份，在可測得時總共可呈低於 10 重量%的含量，例如低於 6 重量%或是低於 4 重量%。就範圍而言，這些其他成份可呈 0.1 至 10 重量%的含量，例如 0.1 至 6 重量%或是 0.1 至 4 重量%。乙醇粗製品的例示性組成範圍顯示於表 1。

表 1：乙醇粗製品組成

成份	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
乙醇	5 至 70	10 至 60	15 至 50	25 至 50
醋酸	0 至 90	5 至 80	15 至 70	20 至 70
水	5 至 35	5 至 30	10 至 30	10 至 26
醋酸乙酯	0 至 20	0 至 15	1 至 12	3 至 10
乙醛	0 至 10	0 至 3	0.1 至 3	0.2 至 2
其他	0.1 至 10	0.1 至 6	0.1 至 4	--

可以利用一或個蒸餾塔由乙醇粗製品中回收乙醇。由本發明的製程所生產的最終乙醇製品可為工業級乙醇，其依乙醇製品的總重量為基準包含有 75 至 96 重量%的乙醇，例如 80 至 96 重量%或 85 至 96 重量%的乙醇。例示性的乙醇成品組成範圍載示於表 2 如下。

表 2：乙醇成品組成

成份	濃度(重量%)	濃度(重量%)	濃度(重量%)
乙醇	75 至 96	80 至 96	85 至 96
水	< 12	1 至 9	3 至 8
醋酸	< 1	< 0.1	< 0.01
醋酸乙酯	< 2	< 0.5	< 0.05
縮醛	< 0.05	< 0.01	< 0.005
丙酮	< 0.05	< 0.01	< 0.005
異丙醇	< 0.5	< 0.1	< 0.05
正丙醇	< 0.5	< 0.1	< 0.05

本發明的乙醇成品組成物較佳為含有非常低量的其他醇類，例如低於 0.5 重量%的其他醇類，如甲醇、丁醇、異丁醇、異戊醇及其他 C₄-C₂₀ 醇類。在一個實施方式中，在乙醇成品組成物中的異丙醇含量為 80 至 1,000 重量 ppm (wppm)，例如 95 至 1,000 wppm、100 至 700 wppm 或

是 150 至 500 wppm。在一個實施方式中，乙醇成品組成物實質上不含乙醛，任擇地包含低於 8 wppm 之乙醛，如低於 5 wppm 或低於 1 wppm 之乙醛。

在一些實施方式中，當施用進一步的水分離時，可以前文所述方式將乙醇製品從水分離單元中抽取出而成為一流。在這些實施方式中，乙醇製品的乙醇濃度可以比表 2 中所列示者更高，且較佳為高於 97 重量%的乙醇，例如高於 98 重量%或高於 99.5 重量%的乙醇。在此一態樣中的乙醇製品較佳為包含低於 3 重量%的水，例如低於 2 重量%或低於 0.5 重量%的水。

本發明實施方式所製得的乙醇成品組成物可供用在多種用途，包括燃料、溶劑、化工原料、藥品、清潔劑、消毒劑、燃氫運輸或氫氣消耗等用途。在燃料用途上，乙醇成品組成物可與汽油相摻合而應用於機動運載工具，如汽車、船隻和小型活塞式發動機飛機。在非燃料用途上，乙醇成品組成物可用作為化妝品和美容製劑、洗滌劑、消毒劑、塗料、油墨和藥品之溶劑。乙醇成品組成物還可以用作為製程加工溶劑，供醫藥產品、食品製劑、染料、光化學品和乳膠加工製程之用。

乙醇成品組成物還可以用作化學原料，以製造其他化學品，如醋、丙烯酸乙酯、醋酸乙酯、乙烯、二醇醚類、乙胺類、醛類和高級醇類，尤其是丁醇。在生產醋酸乙酯上，乙醇成品組成物可與醋酸進行酯化。在另一用途上，乙醇成品組成物可脫水而生成乙烯。任何習知的脫水觸媒皆可以用來使乙醇脫水，如敘述於美國專利共審查公開案第 2010/0030002 號和第 2010/0030001 號中者，它們的全部內容及揭露在此納入參考。舉例而言，沸石觸媒可供用作為脫水觸媒。較佳為該沸石具有至少約 0.6 奈米的孔徑，且較佳的沸石包括選自於由絲光沸石 (mordenites)、ZSM-5、沸石 X 和沸石 Y 所構成之群組中的脫水觸媒。沸石 X 被敘述於如美國專利第 2,882,244 號，而沸石 Y 被載述於美國專利第 3,130,007 號，它們的全部內容在此納入參考。

為使本說明書中所揭露的發明可以更有效率地被理解，以下提供數則實例。應該了解，這些實例僅供例示用途，不會以任何方式被解讀成為構成本發明的限制。

實例

實例 1

在一個具有 30 毫米內徑且能夠升高至受控溫度的不鏽鋼管狀反應器中，配置有擔載於二氧化矽上之包含 8 重量%碳化鉬和 5 重量%銅的觸媒。裝填後的觸媒床長度為約 70 毫米。

將醋酸進料液予以蒸發，且在約 250°C 的溫度和 14 巴（計示壓力）的壓力下，搭配氫和作為載氣（carrier gas）的氮以約 2500/小時的平均合併蒸氣每小時空間速度（GHSV）一起饋入反應器。碳化鉬和銅觸媒對於乙氧基化合物展現出 98.9%的選擇率。對於乙烷的選擇率為 1.5%。

實例 2

重覆實例 1 的反應器和過程，但使用擔載於二氧化矽上之包含 8 重量%碳化鉬和 1 重量%鈀的觸媒。

將醋酸進料液予以蒸發，且在約 250°C 的溫度和 14 巴的壓力下，搭配氫和作為載氣的氮以約 2500/小時的平均合併蒸氣每小時空間速度（GHSV）一起饋入反應器。在 52.5%的醋酸轉化率下，得到 64.4%的乙醇選擇率。對於乙氧基化合物的選擇率為 98.3%。對於乙烷的選擇率為 1.7%。

實例 3

重覆實例 1 的反應器和過程，但使用擔載於二氧化矽上之包含 8 重量%碳化鉬和 1 重量%鈀的觸媒。

將醋酸進料液予以蒸發，且在約 250°C 的溫度和 14 巴的壓力下，搭

配氫和作為載氣的氮以約 2500/小時的平均合併蒸氣每小時空間速度 (GHSV) 一起饋入反應器。在 62% 的醋酸轉化率下，得到 64.5% 的乙醇選擇率。對於乙氧基化合物的選擇率為 98.3%。對於乙烷的選擇率為 1.7%。

雖然本發明已詳細描述，但在本發明精義和範圍內之各種修改對於熟悉本領域之技藝者而言係屬明顯。此外，還應該認識到本發明各態樣和各實施方式的部分和以下各種特色和/或所附申請專利範圍，是可以全部地或部分地合併或互換。如習於此藝者所明瞭，在前文就各實施方式的敘述內容中，參照另一實施方式的實施方式可以適當地與一或數個其他實施方式中相組合。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種由醋酸選擇地且直接地形成乙醇的製程，其包含在高溫下使包含呈蒸氣形式之醋酸和氫的進料流與氫化觸媒相接觸，該氫化觸媒包含在觸媒支撐體上的碳化鉬和一種或多種促進劑金屬，其係選自由銅、鐵、鈷、鎳、鈉、銻、鈮、鉍、鉍、鈦、鋅、鉻、銻、鉀、錫和鎢所組成之群組。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該觸媒支撐體是選自由二氧化矽、二氧化矽/氧化鋁、偏矽酸鈣、熱解二氧化矽、高純度二氧化矽及彼等之混合物所組成的群組。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中碳化鉬的載入量為 0.1 重量%至 25 重量%。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中促進劑金屬的載入量為 0.1 重量%至 20 重量%。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該促進劑金屬包含銅。
6. 如申請專利範圍第 5 項所述之製程，其中碳化鉬的載入量為 0.5 至 10 重量%，且銅的載入量為 0.1 至 5 重量%。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該促進劑金屬包含鈮或鈦。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之製程，其中鉬的載入量為 0.5 至 10 重量%，且鈮的載入量為 0.1 至 2.5 重量%。
9. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該製程產生至少 10%的醋酸轉化率。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該氫化觸媒對於乙醇具有至少 40%的選擇率。
11. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該氫化觸媒對於甲烷、乙烷和二氧化碳具有低於 4%的選擇率。
12. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該氫化觸媒對於乙氧基化合物具有至少 40%的選擇率。
13. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中醋酸的氫化是在 125°C 至 350°C 的溫度下進行。

14. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中醋酸的氫化是在 10 千帕至 3000 千帕的壓力下進行。
15. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該氫化觸媒另包含支撐體改性劑。
16. 如申請專利範圍第 1 項所述之製程，其中該醋酸是由甲醇和一氧化碳所形成，其中氫化步驟所使用的甲醇、一氧化碳和氫各別由合成氣（syngas）衍生而來，且其中該合成氣是衍自碳源，其係選自由天然氣、石油、汽油、煤炭、生質物料以及彼等之組合所組成之群組。

201245122

八、圖式：

無



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（無）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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】

發明領域

本發明廣泛地關於一種應用觸媒而由醋酸選擇地且直接地形成乙醇的製程，該觸媒包含被擔載在觸媒支撐體上碳化鉬以及一種或多種促進劑金屬，其係選自由銅、鐵、鈷、鎳、釩、銻、鈮、鉍、鉭、鈦、鋅、鉻、銻、鉀、錫和鎢所組成之群組。

【先前技術】

發明背景

產業上長期需求一種將醋酸轉換為乙醇之經濟上可行方法。乙醇是一種重要的商品原料，可用於製造各種工業產品，同時也可用為汽油之燃料添加物。乙醇可以容易地經由脫水而成為乙烯，隨後可將乙烯轉換為以高分子或小分子為基礎之各種產品。乙醇傳統上是由一些物價波動愈趨劇烈之原料所製造而成。此意味著天然氣與原油之價格波動，將造成由傳統製成且以石油、天然氣或是玉米或其他農產品為來源之乙醇的成本亦會隨著波動，因此在油價和/或農產品價格上漲時，更加需要乙醇的替代性來源。

目前已有報告指出，乙醇可以經由將醋酸予以氫化來生產，但這些製程大多數均呈現商業應用上的缺點。例如，美國專利第 2,607,807 號揭