



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號： 200934754

(43)公開日： 中華民國98(2009)年 8 月 16 日

(21)申請案號：097148188

(22)申請日： 中華民國97(2008)年12月11日

(51)Int. Cl.：

C07C29/74 (2006.01)

B01D15/00 (2006.01)

C01B3/32 (2006.01)

(30)優先權主張： 2007/12/14

日本

2007-323321

(71)申請人： 日揮股份有限公司 JGC CORPORATION

日本

協合發酵生物股份有限公司 KYOWA HAKKO BIO CO., LTD.

日本

協合發酵化學股份有限公司 KYOWA HAKKO CHEMICAL CO., LTD.

日本

(72)發明人： 山本尚司 YAMAMOTO, HISASHI；岩崎尚喜 IWASAKI, NAOYOSHI；永松茂樹 NAGAMATSU, SHIGEKI；山田伸廣 YAMADA, NOBUHIRO；福田行俊 FUKUDA, YUKITOSHI；日高寬真 HIDAKA, HIROMICHI；小田英伸 ODA, HIDENOBU

(72)代理人： 惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數： 21 項 圖式數： 4 共 42 頁

(54)名稱

醇類之製造方法、使用該醇類之製造方法的氫或合成氣體之製造方法及醇類

METHOD FOR PRODUCING ALCOHOL, METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN OR SYNGAS USING THE SAME, AND ALCOHOLS USING THE SAME

(57)摘要

本發明之醇類之製造方法，係對於總硫含量為30重量ppm以上，且丙醇類含量為200重量ppm以上之醇類，藉由實施選自於藉反應處理之脫硫處理、藉物理吸附劑之脫硫處理、或藉化學吸附劑之脫硫處理之中的至少1種方法之脫硫處理，以生成總硫含量為10重量ppm以下之醇類。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號： 200934754

(43)公開日： 中華民國98(2009)年 8 月 16 日

(21)申請案號：097148188

(22)申請日： 中華民國97(2008)年12月11日

(51)Int. Cl.：

C07C29/74 (2006.01)

B01D15/00 (2006.01)

C01B3/32 (2006.01)

(30)優先權主張： 2007/12/14

日本

2007-323321

(71)申請人： 日揮股份有限公司 JGC CORPORATION

日本

協合發酵生物股份有限公司 KYOWA HAKKO BIO CO., LTD.

日本

協合發酵化學股份有限公司 KYOWA HAKKO CHEMICAL CO., LTD.

日本

(72)發明人： 山本尚司 YAMAMOTO, HISASHI；岩崎尚喜 IWASAKI, NAOYOSHI；永松茂樹 NAGAMATSU, SHIGEKI；山田伸廣 YAMADA, NOBUHIRO；福田行俊 FUKUDA, YUKITOSHI；日高寬真 HIDAKA, HIROMICHI；小田英伸 ODA, HIDENOBU

(72)代理人： 惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數： 21 項 圖式數： 4 共 42 頁

(54)名稱

醇類之製造方法、使用該醇類之製造方法的氫或合成氣體之製造方法及醇類

METHOD FOR PRODUCING ALCOHOL, METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN OR SYNGAS USING THE SAME, AND ALCOHOLS USING THE SAME

(57)摘要

本發明之醇類之製造方法，係對於總硫含量為30重量ppm以上，且丙醇類含量為200重量ppm以上之醇類，藉由實施選自於藉反應處理之脫硫處理、藉物理吸附劑之脫硫處理、或藉化學吸附劑之脫硫處理之中的至少1種方法之脫硫處理，以生成總硫含量為10重量ppm以下之醇類。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關從含有硫化合物之醇類，去除硫化合物以獲得醇類之醇類製造方法、使用該醇類之製造方法的氫或合成氣體之製造方法，及藉由該醇類之製造方法獲得之醇類。詳而言之，本發明係有關含有醇類製造過程中副產的已濃縮不純物，不符合作為目的製品的品質之醇類，藉由選擇性地去除硫化合物，以獲得可利用作為含有催化反應之化學過程的原料或燃料之醇類的醇類製造方法、及使用該醇類之製造方法的氫或合成氣體之製造方法，以及藉由該醇類之製造方法獲得之醇類。

本申請案係根據於2007年12月14日向日本申請之特願2007-323321號主張優先權，將其內容彙總者。

【先前技術】

發明背景

醇類係在化學工業上為重要基礎原料之一，經過種種之反應變換成有用的化學品。

醇類含有硫化合物時，通常，藉由蒸餾從醇類分離硫化合物，而在醇類作為原料之反應中，精製至無影響於水準後予以利用。如此將醇類精製之理由，係由於硫化合物易成為催化毒物之化合物。

再者，醇類係被利用作為汽車用內燃機等之燃料或其他燃料。醇類如含有硫化合物，將其燃燒時發生二氧化硫。

因此，醇類之燃燒裝置中，如不設置硫化合物之去除步驟，或二氧化硫之去除步驟，則只有將二氧化硫放出於大氣中，因而成為酸性雨之原因等對環境不良影響之問題。用於汽車等燃料的情形時，則成為催化劑之硫中毒原因之問題。

- 5 醇類之中，乙醇係在醱酵法中最有效率地生成的醱酵生成物之一種，在環境問題被受貫注之中，作為碳中和之燃料或化學原料，受到相當的注目。

再者，大體上，醇類由石油系原料經化學反應，或由生物質系原料經醱酵以製造。

- 10 此種藉由化學反應或醱酵之生成物為粗醇，由於含有目的之醇類外之不純物，通常藉由蒸餾法精製。

- 藉由蒸餾步驟之精製，即以在工業上水準生成可使用的品質(以下「目的品質」)之醇類的過程中，分離比起目的品質之醇類餾分之低沸點的餾分及高沸點的餾分，以得到
15 目的品質的醇類。從此類之分離步驟，揭示在製造步驟得到之醇類，並非皆作為目的品質之乙醇回收，仍副產有未達目的品質之低純度醇類。

- 此類未達到目的品質之醇類中，可能含有硫化合物。此類醇類作為催化劑反應之原料利用時，硫分可能成為催
20 化毒物。因此，此類醇類作為汽車燃料使用時，可能成為催化劑之硫中毒。又，使用此類醇類作為燃料時，可能成為二氧化硫等有害氣體之發生源。此類未達到目的品質之醇類中，由於含有製造步驟中生成之濃縮的硫化合物之關係，起因於硫化合物之不良影響的程度亦大，結果使用範

•

2

脫氫、聚合等反應，轉化成甲烷、乙烷、乙烯、丙烷等之輕質烴或輕質含氧烴，則目的生成物之低硫醇收率減低。因此，在加氫脫硫法中有難於適用之問題。

再者，亦有揭示藉由從醇類之吸附法，以去除硫化合物之方法(例如，參照專利文獻1)。但是，該方法由於利用銀離子等高價物質，在工業性實施之實用上不易令人滿意。

【專利文獻1】國際公開第2005/063354號小冊

【發明內容】

發明揭示

10 發明欲解決之問題

本發明係鑑於前述情況所進行者，目的在於提供從含有醇類製造過程中副產的已濃縮不純物，而不符作為目的製品之品質之醇類，藉由選擇性地去除硫化合物，以獲得可利用作為含有催化反應之化學過程之原料或燃料之醇類的醇類製造方法、使用該醇類之製造方法的氫或合成氣體之製造方法，及藉由該醇類之製造方法以獲得之醇類。用以欲解決問題之手段

20 本發明之醇類製造方法，係對於總硫含量為30重量ppm以上，且丙醇類含量為200重量ppm以上之醇類，藉由實施選自於藉反應處理之脫硫處理、藉物理吸附劑之脫硫處理、或藉化學吸附劑之脫硫處理之中的至少1種方法之脫硫處理，以生成總硫含量為10重量ppm以下之醇類。

藉前述反應處理之脫硫處理，在氫存在下，亦可令前述醇類及催化劑接觸所生成之化合物，與吸附劑接觸之步驟。

前述催化劑亦可被載體載持。

在370°C、常壓下，令前述載體或前述吸附劑，與純乙醇接觸進行轉化反應時，亦可使用前述純乙醇之收率成為60%以上之前述載體或前述吸附劑。

- 5 在370°C、常壓下，令前述載體及前述吸附劑，與純乙醇接觸進行轉化反應時，亦可使用前述純乙醇之收率成為60%以上之前述載體及前述吸附劑。

使用 γ -氧化鋁含量小於3重量%之前述載體或前述吸附劑亦可。

- 10 使用 γ -氧化鋁含量小於3重量%之前述載體及前述吸附劑亦可。

- 在此， γ -氧化鋁係指通常用於作為石油等烴之氫化、脫硫、脫金屬、異性化、脫氫、脫水等反應之催化劑或活性金屬載體，且具有等軸晶系之結晶形態，每單位重量之
15 表面積為100~400m²/g且大者。

前述載體包含選自於氧化矽、二氧化鈦、活性碳、氧化鎂、氧化鋁之群的至少1種之載體，亦可使用。

前述催化劑包含選自於鎳、鉬、鈷、白金、鈀、鈦、銻之群的至少1種之催化劑，亦可使用。

- 20 前述吸附劑包含選自於鋅化合物、鐵化合物之群的至少1種，而該等化合物之總含量為30重量%以上之吸附劑，亦可使用。

前述吸附劑包含選自於氧化矽、二氧化鈦、活性碳、氧化鎂、氧化鋁之群的至少1種吸附劑，亦可使用。

在藉由前述反應處理之脫硫處理中，亦可在反應溫度400℃以下、壓力5MPaG以下進行。

藉前述化學吸附劑處理之脫硫處理，亦可接觸前述醇類、離子交換樹脂或固體催化劑。

5 前述醇類，亦可為與水之混合溶液。

藉前述物理吸附劑處理之脫硫處理，亦可令前述醇類接觸選自於活性碳、活性白土、矽藻土、氧化矽、氧化鋁、沸石中之至少1種之步驟。

10 本發明之氫或合成氣體之製造方法，係以藉由本發明之醇類製造方法所得之前述醇類，令發生催化重組反應，以製造氫或合成氣體。

15 本發明之醇類，對於總硫含量為30重量ppm以上，且丙醇類含量為200重量ppm以上之醇類，藉由實施選自於藉反應處理之脫硫處理、藉物理吸附劑之脫硫處理、或藉化學吸附劑之脫硫處理之中的至少1種方法之脫硫處理，以得到總硫含量為10重量ppm以下之醇類。

在藉由前述反應處理之脫硫處理中，亦可在氫存在下，令前述醇類接觸催化劑所生成之化合物，與吸附劑接觸得到之醇類。

20 前述醇類，亦可藉由前述醇類接觸離子交換樹脂或固體催化劑之脫硫處理所得之醇類。

前述醇類，係與水的混合溶液之狀態亦可。

前述醇類，亦可令前述醇類接觸選自於活性碳、活性白土、矽藻土、氧化矽、氧化鋁中之至少1種之脫硫處理所

得之醇類。

發明效果

根據本發明之醇類製造方法，對於總硫含量為30重量ppm以上，且丙醇類含量為200重量ppm以上之醇類，藉由
5 實施選自於藉反應處理之脫硫處理、藉物理吸附劑之脫硫處理、或藉化學吸附劑之脫硫處理中之至少1種方法之脫硫處理。由此，可生成總硫含量為10重量ppm以下，可利用作為含有催化反應之化學過程的原料或汽車用燃料、其他燃料之醇類。

10 根據本發明之醇類，由於對於總硫含量為30重量ppm以上，且丙醇類含量為200重量ppm以上之醇類，藉由實施選自於藉反應處理之脫硫處理、藉物理吸附劑之脫硫處理、或藉化學吸附劑之脫硫處理中之至少1種方法之脫硫處理所得之總硫含量為10重量ppm以下，可利用作為含有催化
15 劑反應之化學過程的原料或或汽車用燃料、其他燃料。

圖式簡單說明

【第1圖】第1圖係顯示使用幾乎不含硫化合物之乙醇時，反應器內溫度分布的經時變化之曲線。

【第2圖】第2圖係使用顯示於第1表之試樣E-1時，反應器內溫度分布的經時變化之曲線。
20

【第3圖】第3圖係有關於低溫水蒸氣改質反應試驗後之催化劑層，在其長方向之硫及碳的附著量分布之曲線。

【第4圖】第4圖係使用脫硫處理後之乙醇時，反應器內溫度分布的經時變化之曲線。

【實施方式】

用以實施發明之最佳形態

- 說明有關本發明之醇類製造方法、及使用該醇類之製造方法的氫或合成氣體之製造方法，以及藉由該醇類之製造方法所得之醇類之最佳形態。
- 5

[醇類之製造方法]

- 本發明之醇類製造方法，係對於總硫含量為30重量ppm以上，且丙醇類含量為200重量ppm以上之醇類，藉由實施選自於藉反應處理之脫硫處理、藉物理吸附劑之脫硫處理、或藉化學吸附劑之脫硫處理中之1或2種以上的方法之脫硫處理，以生成總硫含量為10重量ppm以下之方法。
- 10

本發明中之醇類之醇，除丙醇類外，可舉例如甲醇、乙醇、丁醇等之碳數1~4級之低級醇等，其中以甲醇為佳。

- 該等之醇類，通常可經蒸餾步驟以精製，此時成為問題的是目的之醇類係近於沸點之化合物。在醇類之中，特別是乙醇或丁醇等低級醇，由於會發生與水共沸的情形，故與水之共沸點成為問題。藉由醱酵法製造醇類時，通常由於醱酵生成物為醇類之水溶液，在蒸餾步驟中有水共存之情形下，必須考慮到與水之共沸點。
- 15

- 在本發明中之總硫含量，係指含有含於醇類中之硫化物總量，含有硫之化合物的總量係以硫基準之重量分率表示。
- 20

丙醇類，係與乙醇或丁醇等低級醇同族之化合物，於製造階段與目的之醇類同樣地副產多。又，丙醇類於單獨

時之沸點或與水之共沸點，與前述之低級醇相近且不易分離。丙醇類如前述，雖以沸點低於或沸點高於目的品質之醇類之餾分以分離，由於其不易分離，結果該等之餾分含有多量丙醇類，同時亦含有相當量之目的醇類。

5 在此，丙醇類係指1-丙醇及2-丙醇。

 硫化化合物之中，有源自於石油系之原料，或醱酵過程之生成物。該等之中，為要得到目的品質之醇類而成為問題者，係乙醇或丁醇等之低級醇與沸點，或與水相近之共沸點者。該等之硫化化合物，與前述之丙醇類的情形相同，
10 作為沸點低於或沸點高於目的品質的醇類之餾分以分離。但其結果是從目的品質之醇類，分離到含有相當量之醇類及丙醇類之餾分，而該被分離到之餾分中含有相當量之硫化化合物。

 如此，從作為低沸點或高沸點的餾分之目的品質的醇類，所分離的低純度之醇類餾分，即為本發明中之「總硫
15 含量為30重量ppm以上，且丙醇類含量為200重量ppm以上之醇類」的代表例。

 作為本發明製造方法之原料醇類，係製造過程中副產之丙醇類或硫分之大部分被濃縮者，含有多量成為催化毒
20 物或二氧化硫的發生源之硫分。因此，在該硫分不去除的範圍內難應用於工業上。

 特別是丙醇或種種的硫化化合物，由於醱酵時生成，故前述之醇類係多從經過醱酵以製造目的醇類之工廠獲得者。

 醱酵法，以甘蔗、玉米、木薯(tapioca)、樹薯(casava)、

米、小麥等植物原料、廢木材、舊紙等作為原料，該等原料經過醱酵過程，生成為原料醇類之方法。

含有醇類之硫化合物，可舉例如二甲基硫醚、二乙基硫醚、乙基甲基硫醚、二丁基硫醚等硫醚類；甲基二硫醚、乙基二硫醚、乙基甲基二硫醚、二丁基二硫醚等二硫醚類；硫代乙酸甲酯、S-甲硫基乙酸等硫代羧酸類；噻吩、甲基噻吩、苯醯噻吩等芳香族硫化合物；二氧化硫二甲酯、二氧化硫二乙酯、二氧化硫二丁酯等亞硫酸酯類；硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、硫酸二丁酯等硫酸酯類。

藉反應處理之脫硫處理，係指實施一定之化學反應，將硫化合物變換成性質異於原來化合物之化合物，而藉由某種方法去除該化合物之方法。藉由此類的反應處理之脫硫處理中，最普遍的方法為氫化脫硫，該氫化脫硫係藉氫化反應(加氫反應)，將硫化合物變換成硫化氫，令該等化合物吸附於吸附劑以去除之方法。

氫化反應(加氫反應)，係於氫存在下，令含有硫化合物之醇類接觸於催化劑的反應。藉由該氫化反應，由於硫化合物變換成硫化氫，令該等化合物吸附於吸附劑以去除。

在本發明之醇類製造方法，在氫化反應(加氫反應)使用之催化劑，以被載體載持為佳。

用於氫化反應之催化劑之載體，在370℃、常壓下，令與純乙醇接觸進行轉化反應時，純乙醇之收率以60%以上為佳。

再者，此類之載體之 γ -氧化鋁含量小於3重量%為佳。

此類載體，可舉例如包含選自於氧化矽(SiO_2)、二氧化鈦(TiO_2)、活性碳(activated carbon、AC)、氧化鎂(MgO)、 α -氧化鋁(α - Al_2O_3)之群之至少1種者。

5 用於氫化反應之催化劑，可舉例如包含選自於鎳(Ni)、鉬(Mo)、鈷(Co)、白金(Pt)、鈀(Pd)、鈦(Ru)、銠(Rh)之群之至少1種。具體而言，可舉例如Co-Mo系載持氧化催化劑、Ni-Mo系載持氧化催化劑、Pd載持活性碳催化劑、Pt載持活性碳催化劑等。

10 氫化反應之溫度，以 0°C 以上、 400°C 以下為佳，而以 100°C 以上、 300°C 以下較佳。

氫化反應之溫度，以 0°C 以上、 400°C 以下為佳之理由，係反應溫度大於 400°C 時，則分解反應過度進行，增加甲烷、乙烷等輕質烴之生成量，不僅降低目的生成物的含低硫醇之收率，同時碳質析出於催化劑上而降低催化劑活性。

15 再者，氫化反應之反應壓力，以常壓以上， 5MPaG 以下為佳，而以常壓以上， 3MPaG 以下較佳。

20 氫化反應之反應壓力，以常壓以上， 5MPaG 以下為佳之理由，當反應壓力大於 5MPaG ，則分解反應過度進行而增加甲烷、乙烷等輕質烴之生成量，不僅降低目的生成物的含低硫醇之收率，同時由於反應裝置之設計壓力增加，因此機器之成本增加而經濟性降低。

用於氫化反應之吸附劑，係於 37°C 、常壓下，令與乙醇接觸進行轉化反應時，純乙醇之收率以60%以上者為佳。

再者，此類之吸附劑之 γ -氧化鋁含量以小於3重量%為佳。

此類之吸附劑，可舉例如包含選自於氧化鋅等鋅化合物、氧化鐵等鐵化合物之群之至少1種，該等化合物之總硫含量為30重量%以上者。

再者，該吸附劑可舉例如包含選自於氧化矽、二氧化鈦、氧化鎂、氧化鋁之群之至少1種或2種以上，且 γ -氧化鋁含量小於3重量%者。

含有硫化合物之醇類，與離子交換樹脂或固體催化劑接觸之方法，有使用(1)在填裝有離子交換樹脂或固體催化劑之塔內，將含有硫化合物之醇類連續地流通的方法，(2)在批式反應器內，將離子交換樹脂或固體催化劑，與含有硫化合物之醇類裝入，攪拌下令兩者接觸之方法。

離子交換樹脂，使用陽離子交換樹脂及陰離子交換樹脂之任1種，或兩種。

固體催化劑，使用活性白土、異種多重酸、氧化矽、氧化鋁、沸石等。

前述之(1)、(2)之方法中，令含有硫化合物之醇類，與離子交換樹脂或固體催化劑接觸時之溫度(以下，亦可稱「接觸溫度」)，以0℃以上、200℃以下為佳，而以室溫(25℃)以上、100℃以下較佳。

接觸溫度以0℃以上、200℃以下為佳之理由，係由於接觸溫度於該溫度範圍內，藉由離子交換樹脂或固體催化劑之催化作用引起之醇類的脫水反應或縮合反應，不易發生。

再者，根據接觸溫度，亦有將藉由前述之(1)、(2)之方法之脫硫處理，在加壓下進行。

再者，亦可同時使用複數之離子交換樹脂或固體催化劑。

令離子交換樹脂或固體催化劑，接觸含有硫化合物之醇類之脫硫處理中，通常含於醇類之硫化合物，被化學的吸附於離子交換樹脂或固體催化劑而從醇分離，脫硫。

5 但是，離子交換樹脂或固體催化劑，具有一種性質將硫化合物變換成醇類，及性質相異的化合物，除硫化合物藉化學吸附劑分離之外，依化合物之不同，受到前述之變換反應之硫化合物，亦有藉由從醇分離以脫硫之情形。

再者，離子交換樹脂或固體催化劑，亦有物理的吸附
10 硫化合物之情形，依化合物之不同，亦有藉由物理吸附劑脫硫之情形。

即，令離子交換樹脂或固體催化劑，接觸含有硫化合物之醇類之脫硫處理，係以令離子交換樹脂或固體催化劑，接觸含有硫化合物之醇類為重要，並非僅限定於必須
15 藉化學吸附劑脫硫，亦包括藉反應處理之脫硫或藉物理吸附劑之脫硫的情形。

藉由前述之處理變換成與醇類性質相異的化合物之硫化合物，通常係藉蒸餾、吸附等方法以分離。

再者，被變換之硫化合物之沸點很低時，令該硫化合物接觸於離子交換樹脂或固體催化劑之階段中，可作為氣體去除於系外。例如，硫化合物為亞硫酸酯時，亞硫酸酯雖可藉前述(1)、(2)之方法之脫硫處理而變換成二氧化硫，由於二氧化硫之沸點很低，在接觸於離子交換樹脂或固體
20 催化劑之階段中，被分離於氣相分。又，為避免二氧化硫

排出於大氣中，必須實施該氣相分之去除處理。

再者，令離子交換樹脂或固體催化劑，與含有硫化合物之醇類接觸之脫硫處理中，以預先將含有硫化合物之醇類與水混合之混合溶液實施脫硫處理為佳。由於使用此類之混合溶液，推定有一部分的硫化合物與水反應，從容易受到藉反應處理而脫硫之化合物或醇類，變換成易於分離之化合物。

藉物理吸附劑之脫硫處理，係指在適當之吸附劑，藉由物理的吸附硫化合物，以去除硫化合物的方法。吸附劑可使用活性碳、活性白土、矽藻土、氧化矽、氧化鋁、沸石等。

藉化學吸附劑之脫硫處理，係指在適當之吸附劑，藉化學的吸附硫化合物，以去除硫化合物的方法。吸附劑可使用離子交換樹脂、銅等為主成分者。

藉該等物理吸附劑之脫硫處理，及藉化學吸附劑之脫硫處理中，係使用於填裝有前述吸附劑之塔內，令含有硫化合物之醇類連續地流通之方法等。

在該方法中，將含有硫化合物之醇類接觸吸附劑時之溫度，以 0°C 以上、 200°C 以下為佳，而以室溫(25°C)以上、 100°C 以下較佳。

含有硫化合物之醇類接觸吸附劑時之溫度，以 0°C 以上、 200°C 以下為佳之理由，只要在該溫度範圍內，則由於吸附於吸附劑之硫化合物的解吸反應不易發生，因此吸附效果可提高。

再者，藉物理吸附劑之脫硫處理，及藉化學吸附劑之脫硫處理中，在吸附劑吸附有一定量之硫化合物時，則吸附劑失去其吸附機能。此時，將吸附劑再生，或更換為新吸附劑。

- 5 根據本發明之醇類之製造方法，係對於總硫含量為30重量ppm以上，且丙醇類含量為200重量ppm以上之醇類，藉由實施選自於藉反應處理之脫硫處理、藉物理吸附劑之脫硫處理、或藉化學吸附劑之脫硫處理中之1種方法之脫硫處理。因此，可製造總硫含量為10重量ppm以下，可利用作為含有催化反應的化學過程之原料或汽車用燃料、其他燃料之醇類。
- 10

「氫或合成氣體之製造方法」

- 本發明之氫或合成氣體的製造方法，係根據本發明之醇類製造方法得到之醇類，令其發生催化重組反應，以製造氫及合成氣體之方法。
- 15

催化重組反應，係氫或合成氣體生成方法之中，對於石油系之原料已有許多實績，通常是由低溫水蒸氣重組反應，及高溫水蒸氣重組反應構成。

- 在此，高溫水蒸氣重組反應，係指將烴與水蒸氣混合，通常於800℃以上之高溫發生反應，藉重組得到合成氣體之重組。
- 20

再者，低溫水蒸氣重組係在於含有多種之烴種時，為要在高溫以減輕重組反應之負荷，在前段就將烴與水蒸氣混合，在250℃至550℃之間，以得到烴種至甲烷等成分之

重組。

藉由催化重組反應第一段之低溫水蒸氣重組反應，將乙醇變換成為以甲烷、二氧化碳、氫、一氧化碳為主成分之氫或合成氣體。所得之氫或合成氣體，可作為石油替代燃料使用。

由此，低溫水蒸氣重組反應如能無問題地順利進行，則後段之高溫水蒸氣重組反應易於進行。

「醇類」

本發明之醇類，係對於總硫含量為30重量ppm以上，且丙醇類含量為200重量ppm以上之醇類，藉由實施選自於藉反應處理之脫硫處理、藉物理吸附劑之脫硫處理、或藉化學吸附劑之脫硫處理之中之至少1種方法之脫硫處理得到，而總硫含量為10重量ppm以下之醇類。即，本發明之醇類係得自根據前述本發明之醇類製造方法。

因此，本發明之醇類，係可利用作為含有催化劑反應的化學過程之原料或汽車燃料、其他燃料之醇類。

實施例

以下，雖根據實施例更具體地說明本發明，本發明並不受以下之實施例所限制。

「參考例1」

第1表中例示含有硫化化合物及丙醇類之醇類組成。任何1種均於蒸餾精製步驟中，作為低沸點之餾分分離之餾分。

【第1表】

試樣名稱	醇 (重量%)	其他之成分(重量ppm)		
		n-丙醇	i-丙醇	總硫量
E-1	乙醇(93%)	8600	50	55
E-2	乙醇(90%)	250	15	33
E-3	乙醇(90%)	3700	33	125

以下係顯示乙醇、n-丙醇、i-丙醇之濃度測定條件。

偵檢器係使用FID(氫火焰離子化偵檢器)。

載體氣體係使用氮。

- 5 藉氣相層析儀實施醇類總硫含量之測定。總硫含量之測定顯示於下。測定結果顯示係以硫為重量ppm。

氣相層析儀係使用GC-14B(島津製作所製)。

偵檢器係使用FPD(火炎光度偵檢器、S濾鏡、島津製作所製)。

- 10 管柱係使用 β ， β -ODPN 25% Uniport HP 60/80

玻璃 ϕ 3mm $\times$ 5m(GL科學社製)。

試樣之導入溫度為95℃，管柱溫度為90℃，檢出溫度為95℃。

載體氣體係使用氮。

- 15 「參考例2」

例示乙醇之水蒸氣重組反應中之硫化合物的影響。

使用設置於溫度保持於330℃的砂流動槽內之反應器，該反應器內填裝有重組催化劑(商品名：N-185日揮化學社製)，在反應器壓力1.5MPaG、水／乙醇比= 2.0mol/mol之條件下，進行低溫水蒸氣重組反應。

20

第1圖係顯示使用幾乎不含硫化合物之乙醇時，反應器內溫度分布的經時變化之曲線。

第2圖係使用顯示於第1表之試樣E-1時，反應器內溫度分布的經時變化之曲線。

- 5 該低溫水蒸氣重組反應中，雖隨著反應之進行所發生之熱，昇高催化劑之溫度，如顯示於第1圖，乙醇不含有硫化合物時，於反應器內的催化劑層之長度方向，會發熱之場所幾乎無變化。另一方面，如顯示於第2圖，乙醇含有硫化合物時，於反應器內的催化劑層之長度方向，會發熱之場所移動至下流側。
- 10

- 其起因係由於催化劑受到硫化合物之中毒，如顯示於第3圖，關於該低溫水蒸氣重組反應試驗後之催化劑層，從該長度方向之硫及碳之附著量分布之測定結果，亦可確認。因此，硫化合物供給時，由於從催化劑層之上流側逐漸吸附硫化合物，因而無法進行低溫水蒸氣重組反應，故確認乙醇之熱分解等為起因之煤生成。從這些事實，暗示如要藉由低溫水蒸氣重組反應，將乙醇類與石油系之原料同樣地處理時，必須去除硫化合物。
- 15

[脫硫反應試驗]

- 20 以下之脫硫反應試驗中，乙醇係使用顯示於第1表之試樣E-1。

再者，以下之脫硫反應試驗中，使用設置於保持溫度於350℃之砂流動槽內之反應器，而該反應器內連結有脫硫催化劑及吸附劑，反應器內之壓力為2.0MPaG，氫之存在

下、在氫/乙醇比=0.3mol/mol之條件下，實施脫硫反應。

使用CoO-MoO₃載持脫硫催化劑，NiO-MoO₃載持脫硫催化劑時，作為該等催化劑的前處理，係藉硫化氫進行硫化處理。

- 5 氧化鋅吸附劑，係將試藥(商品名：氧化鋅KC1級、氧化鋅純度：99重量%以上、氧化鋁：0.0%、片山化學工業社製)壓縮成型，藉由備齊1.7mm起至2.8mm之粒徑以調製。將其作為「吸附劑A」。除此以外，使用備齊純度及氧化鋁含量相異之氧化鋅(氧化鋅純度：89.0重量%、氧化鋁：4.0重量%)1.7mm起至2.8mm之粒徑。將其作為「吸附劑B」。
- 10

再者，鐵吸附劑係使用備齊三氧化二鐵(Fe₂O₃純度：36.0重量%、氧化鋁：1.0重量%)1.7mm起至2.8mm之粒徑。將其作為「吸附劑C」。

「比較例1」

- 15 脫硫催化劑係使用CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃(作為「催化劑A」。商品名：CDS-LX1、催化劑化成工業社製)，及吸附劑之氧化鋅(吸附劑B)，將未脫硫之乙醇進行脫硫反應。

對於試樣E-1之乙醇總硫含量為55重量ppm，在本比較例中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為51.4重量ppm，脫硫反應僅略有進行。

20

「比較例2」

如比較例1同樣僅略有進行脫硫反應，據推想係由於起因於催化劑所含之γ-Al₂O₃之酸點，因而抑制脫硫反應，故以幾乎不含酸性質之氧化矽作為載體之脫硫催化劑

CoO-MoO₃/SiO₂(作為「催化劑B」)，及吸附劑之氧化鋅(吸附劑B)，將未脫硫之乙醇進行脫硫反應。

對於試樣E-1之乙醇總硫含量為55重量ppm，本比較例中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為48.7重量ppm，脫硫反應
5 僅略有進行。

「比較例3」

以顯示於第1表之試樣E-1，在石油系原料之氫化脫硫中所使用含有 γ -氧化鋁之載體上，使用令活性金屬之鈷及鉬載持之脫硫催化劑(催化劑A)，在溫度350℃、反應壓力
10 為2.0MPaG、在氫存在下，氫/乙醇比=0.2mol/mol之條件下進行反應，又，使用氧化鋅系的吸附催化劑(吸附劑A)實施氫化脫硫處理。

對於試樣E-1之乙醇總硫含量為55重量ppm，本比較例中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為50重量ppm。此由於 γ -
15 氧化鋁具有令乙醇發生脫水反應之能力，而由於乙醇之脫水反應生成之乙烯中，藉氫化脫硫反應生成之硫化氫發生反應，故由於生成乙硫醇或二乙硫之副反應進行，乙醇中之硫無法作為硫化氫吸附去除。

「實施例1」

20 因此，如比較例1、2之脫硫反應僅略有進行，據推想係起因於催化劑所含的 γ -氧化鋁之酸性質，及起因於吸附劑所含之 γ -氧化鋁之酸性質，抑制了脫硫反應，故以幾乎不含酸性質之氧化矽作為載體之脫硫催化劑CoO-MoO₃/SiO₂(催化劑B)，及不含 γ -氧化鋁之氧化鋅吸附

劑(吸附劑A)，將未脫硫之乙醇進行脫硫反應。

對於試樣E-1之乙醇總硫含量為55重量ppm，本實施例中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為1.5重量ppm，發現脫硫反應有顯著地進行。以下，實施例2~16中，未脫硫之乙醇係使用試樣E-1之乙醇

根據比較例1~3及實施例1之結果，推定含有 γ -氧化鋁之催化劑時，乙醇之脫硫反應難於進行。

再者，比較例1~3及實施例1之結果，以及後述之實施例2~6之結果，顯示於第2表。

10 「實施例2」

以二氧化鈦作為載體之脫硫催化劑 $\text{CoO-MoO}_3/\text{TiO}_2$ (作為「催化劑C」，及不含 γ -氧化鋁之氧化鋅吸附劑(吸附劑A)，將未脫硫之乙醇進行脫硫反應。

本實施例中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為4.7重量ppm。

「實施例3」

以活性碳(AC)作為載體之脫硫催化劑 $\text{CoO-MoO}_3/\text{AC}$ (作為「催化劑D」)，及不含 γ -氧化鋁之氧化鋅吸附劑(吸附劑A)，將未脫硫之乙醇進行脫硫反應。

20 本實施例中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為1.4重量ppm。

「實施例4」

以氧化鎂作為載體之脫硫催化劑 $\text{CoO-MoO}_3/\text{MgO}$ (作為「催化劑E」)，及不含 γ -氧化鋁之氧化鋅吸附劑(吸附劑

A)，將未脫硫之乙醇進行脫硫反應。

本實施例中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為4.7重量ppm。

「實施例5」

5 以 α -氧化鋁作為載體之脫硫催化劑 $\text{CoO-MoO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (作為「催化劑F」)，及不含 γ -氧化鋁之氧化鋅吸附劑(吸附劑A)，將未脫硫之乙醇進行脫硫反應。

本實施例中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為4.5重量ppm。

10 實施例1~5中，對於試樣E-1之乙醇總硫含量為55重量ppm，發現脫硫處理後之乙醇總硫含量為5重量ppm以下，脫硫反應顯著地進行。該等之中，使用活性碳為載體之催化劑 $\text{CoO-MoO}_3/\text{AC}$ (催化劑D)，及不含 γ -氧化鋁之氧化鋅吸附劑(吸附劑A)的組合，顯示有高度脫硫反應。

15 「實施例6」

以氧化矽為載體、催化劑活性金屬為 NiO-MoO_3 之脫硫催化劑 $\text{NiO-MoO}_3/\text{SiO}_2$ (作為「催化劑G」)，及不含 γ -氧化鋁之氧化鋅吸附劑(吸附劑A)，將未脫硫之乙醇進行脫硫反應。

20 對於試樣E-1之乙醇總硫含量為55重量ppm，發現本實施例中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為1.7重量ppm，脫硫反應顯著地進行，亦了解雖將催化劑活性金屬從 CoO-MoO_3 更換為 NiO-MoO_3 ，脫硫性能亦不會降低。

【第2表】

	催化劑	吸附劑	生成物之性狀	
			液收率 (重量%)	總硫含量 (重量ppm)
實施例1	CoO-MoO ₃ /SiO ₂ (催化劑B)	氧化鋅 (吸附劑A)	93	1.5
實施例2	CoO-MoO ₃ /TiO ₂ (催化劑C)	氧化鋅 (吸附劑A)	92	3.8
實施例3	CoO-MoO ₃ /AC (催化劑D)	氧化鋅 (吸附劑A)	97	1.4
實施例4	CoO-MoO ₃ /MgO (催化劑E)	氧化鋅 (吸附劑A)	95	4.7
實施例5	CoO-MoO ₃ /α-Al ₂ O ₃ (催化劑F)	氧化鋅 (吸附劑A)	93	4.5
實施例6	NiO-MoO ₃ /SiO ₂ (催化劑G)	氧化鋅 (吸附劑A)	94	1.7
比較例1	CoO-MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃ (催化劑A)	ZnO (吸附劑B)	90	51.4
比較例2	CoO-MoO ₃ /SiO ₂ (催化劑B)	氧化鋅 (吸附劑B)	94	48.7
比較例3	CoO-MoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃ (催化劑A)	氧化鋅 (吸附劑A)	91	50.0

「實施例7」

以α-氧化鋁作為載體，催化劑活性金屬為鈀之脫硫催化劑Pd/α-Al₂O₃(作為「催化劑H」)，及不含γ-氧化鋁之氧化鋅吸附劑(吸附劑A)，將未脫硫之乙醇進行脫硫反應。

本實施例中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為3.2重量ppm。

再者，實施例7之結果，及後述之實施例8~14之結果，顯示於第3表。

10 「實施例8」

以氧化矽作為載體，催化劑活性金屬為鈀之脫硫催化劑Pd/SiO₂(作為「催化劑I」)，及不含γ-氧化鋁之氧化鋅吸附劑(吸附劑A)，將未脫硫之乙醇進行脫硫反應。

本實施例中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為0.9重量ppm。

「實施例9」

以活性碳(AC)作為載體，催化劑活性金屬為鈀之脫硫催化劑Pd/AC(作為「催化劑J」)，及不含 γ -氧化鋁之氧化鋅吸附劑(吸附劑A)，將未脫硫之乙醇進行脫硫反應。

- 5 本實施例中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為0.7重量ppm。

「實施例10」

- 以氧化鎂作為載體，催化劑活性金屬為鈀之脫硫催化劑Pd/MgO(作為「催化劑K」)，及不含 γ -氧化鋁之氧化鋅吸附劑(吸附劑A)，將未脫硫之乙醇進行脫硫反應。
- 10

本實施例中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為2.1重量ppm。

「實施例11」

- 以二氧化鈦作為載體，催化劑活性金屬為鈀之脫硫催化劑Pd/TiO₂(作為「催化劑L」)，及不含 γ -氧化鋁之氧化鋅吸附劑(吸附劑A)，將未脫硫之乙醇進行脫硫反應。
- 15

本實施例中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為2.2重量ppm。

- 實施例7~11中，對於試樣E-1之乙醇總硫含量為55重量ppm，發現脫硫處理後之乙醇總硫含量為3.5重量ppm以下，脫硫反應顯著地進行。該等之中，以氧化矽作為載體之催化劑Pd/SiO₂(催化劑I)，及不含 γ -氧化鋁之氧化鋅吸附劑(吸附劑A)之組合，以及以活性碳為載體之催化劑Pd/AC(催化劑J)之組合，顯示高度之脫硫性能，且可適應
- 20

於水蒸氣重組反應之範圍。

「實施例12」

以 α -氧化鋁作為載體，催化劑活性金屬為白金之脫硫催化劑Pt/ α -Al₂O₃(作為「催化劑M」)，及不含 γ -氧化鋁之氧化鋅吸附劑(吸附劑A)，將未脫硫之乙醇進行脫硫反應。

本實施例中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為2.8重量ppm。

實施例12之結果顯示於第3表。

「實施例13」

以 α -氧化鋁作為載體，催化劑活性金屬為鈦之脫硫催化劑之Ru/ α -Al₂O₃(作為「催化劑N」)，及不含 γ -氧化鋁之氧化鋅吸附劑(吸附劑A)，將未脫硫之乙醇進行脫硫反應。

本實施例中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為3.5重量ppm。

實施例13之結果顯示於第3表。

「實施例14」

以 α -氧化鋁作為載體，催化劑活性金屬為銨之脫硫催化劑Rh/ α -Al₂O₃(作為「催化劑O」)，及不含 γ -氧化鋁之氧化鋅吸附劑(吸附劑A)，將未脫硫之乙醇進行脫硫反應。

本實施例中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為2.2重量ppm。

實施例14之結果顯示於第3表。

對於試樣E-1之乙醇總硫含量為55重量ppm，發現實施例12~14中脫硫處理後之乙醇總硫含量為3.5重量ppm以

下，脫硫反應顯著地進行，亦了解作為催化劑活性金屬之白金，雖使用鈳、銻等貴金屬，亦不會降低脫硫性能。

【第3表】

	催化劑	吸附劑	生成物之性狀	
			液收率 (重量%)	總硫含量 (重量ppm)
實施例7	Pd/ α -Al ₂ O ₃ (催化劑H)	氧化鋅 (吸附劑A)	99	3.2
實施例8	Pd/SiO ₂ (催化劑I)	氧化鋅 (吸附劑A)	95	0.9
實施例9	Pd/AC (催化劑J)	氧化鋅 (吸附劑A)	98	0.7
實施例10	Pd/MgO (催化劑K)	氧化鋅 (吸附劑A)	97	2.1
實施例11	Pd/TiO ₂ (催化劑L)	氧化鋅 (吸附劑A)	99	2.2
實施例12	Pt/ α -Al ₂ O ₃ (催化劑M)	氧化鋅 (吸附劑A)	93	2.8
實施例13	Ru/ α -Al ₂ O ₃ (催化劑N)	氧化鋅 (吸附劑A)	95	3.5
實施例14	Rh/ α -Al ₂ O ₃ (催化劑O)	氧化鋅 (吸附劑A)	96	2.2

「實施例15」

- 5 以氧化矽為載體之脫硫催化劑CoO-MoO₃/SiO₂(催化劑B)，及僅含有微量 γ -氧化鋁之三氧化二鐵吸附劑(吸附劑C)，將未脫硫之乙醇進行脫硫反應。

本實施例中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為1.4重量ppm。

- 10 實施例15之結果顯示於第4表。

「實施例16」

以 α -氧化鋁作為載體，催化劑活性金屬為鈰之Pd/ α -Al₂O₃(催化劑H)，及僅含有微量 γ -氧化鋁之三氧化二鐵吸附劑(吸附劑C)，將未脫硫之乙醇進行脫硫反應。

- 15 本實施例中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為2.9重量

ppm。

實施例16之結果顯示於第4表。

對於試樣E-1之乙醇總硫含量為55重量ppm，發現實施例15、16中，脫硫處理後之乙醇總硫含量為3.5重量ppm以下，脫硫反應顯著地進行，亦了解雖使用僅含有微量 γ -氧化鋁之三氧化二鐵吸附劑(吸附劑C)，與使用不含 γ -氧化鋁之氧化鋅吸附劑(吸附劑A)同樣，可獲得高度脫硫性能。

【第4表】

	催化劑	吸附劑	生成物之性狀	
			液收率 (重量%)	總硫含量 (重量ppm)
實施例15	CoO-MoO ₃ /SiO ₂ (催化劑B)	三氧化二鐵 (吸附劑C)	92	1.4
實施例16	Pd/ α -Al ₂ O ₃ (催化劑H)	三氧化二鐵 (吸附劑C)	99	2.9
實施例1	CoO-MoO ₃ /SiO ₂ (催化劑B)	氧化鋅 (吸附劑A)	93	1.5
實施例7	Pd/ α -Al ₂ O ₃ (催化劑H)	氧化鋅 (吸附劑A)	99	3.2

[純乙醇之轉化反應試驗]

以下，在比較例4、5及實施例17~22之純乙醇轉化反應中，原料乙醇使用和光純藥工業製之試藥乙醇(純度：99.5%)，設置於溫度保持於37℃的電爐中之反應器中，填裝預定量之催化劑載體或吸附劑，反應器內之壓力為常壓(OMPaG)，將原料乙醇流通令HSV成為2h⁻¹，以進行乙醇轉化試驗。

「比較例4」

使用氧化鋅吸附劑(吸附劑B)時，乙醇之回收率為35.9%。

「比較例5」

使用 γ -氧化鋁時，乙醇回收率為4.9%。

由於含有 γ -氧化鋁之催化劑載體或吸附劑，與醇類接觸，則進行分解、脫水、脫氫、聚合等反應，轉化成甲烷、乙烷、乙烯、丙烯等輕質烴或輕質含氧烴，確認有乙醇回收率降低。

比較例4、比較例5之結果顯示於第5表。

「實施例17」

使用氧化矽時，乙醇回收率為99.9%。

「實施例18」

10 使用 α -氧化鋁時，乙醇回收率為99.7%。

「實施例19」

使用活性碳時，乙醇回收率為97.8%。

「實施例20」

使用氧化鎂時，乙醇回收率為96.6%。

15 「實施例21」

使用二氧化鈦時，乙醇回收率為62.9%。

「實施例22」

使用氧化鋅吸附劑(吸附劑A)時，乙醇回收率為65.7%。

20 從前述之結果，將乙醇回收率為60%以上之催化劑載體或吸附劑，使用作為乙醇的脫硫反應之催化劑載體或吸附劑時，如顯示於實施例1~實施例6、實施例7~實施例14，確認有生成物之液收率高，且生成物之總硫含量成為10ppm以下，適合於作為乙醇脫硫時之催化劑載體或吸附劑。

實施例17~實施例22之結果顯示於第5表。

「實施例23」

在玻璃管柱裝填粒狀碳(商品名：Diamond hope、三菱化學羧社製)30mL，從該管柱之上部，將顯示於第1表之試樣E-2，令以30mL/小時之速度連續地流通後，從管柱下部連續地得到處理液。

管柱中流通60mL之乙醇後，從管柱下部得到處理液，及管柱中流通120mL之乙醇後，從管柱下部得到之處理液，藉與參考例1同樣之測定方法測定乙醇中之總硫含量。結果是流通60mL後之總硫含量為6ppm(脫硫率82%)，流通120mL後之總硫含量為9ppm(脫硫率73%)。

「實施例24」

在玻璃管柱填裝陽離子樹脂(商品名：Marathon c，陶氏化工日本社製)30mL，從該管柱之上部，將顯示於第1表之試樣E-1，室溫下，令以30mL/小時之速度連續地流通，從管柱下部連續地得到處理液。

管柱中流通3L之乙醇後，從管柱下部得到之處理液，及管柱中流通9L之乙醇後，從管柱下部得到之處理液，以及管柱中流通18L之乙醇後，將從管柱下部得到之處理液，藉與參考例1同樣之測定方法測定乙醇中之總硫含量。

脫硫處理前的乙醇中之總硫含量、流通3L後的處理液中之總硫含量、流通9L後的處理液中之總硫含量、及流通18L後的處理液中之總硫含量，顯示於第6表。

「實施例25」

令顯示於第1表之試樣E-1與純水之摩耳比，混合成為

1：2之混合溶液外，與實施例18同樣地測定脫硫處理前之乙醇總硫含量、流通3L後的處理液中之總硫含量、流通9L後的處理液中之總硫含量、及流通18L後的處理液中之總硫含量，結果顯示於第6表。

- 5 從第6表之結果，在乙醇與純水混合之時點，雖總硫含量降低到24重量ppm，由於實施藉由離子交換樹脂之脫硫反應，更為減低總硫含量，故可獲得脫硫到目的水準之乙醇。
「實施例26」

- 10 令顯示於第1表之試樣E-3與純水之摩耳比，混合成為1：2之混合溶液外，與實施例18同樣地測定脫硫處理前之乙醇總硫含量、流通3L後的處理液中之總硫含量、流通9L後的處理液中之總硫含量、及流通18L後的處理液中之總硫含量，結果顯示於第6表。

- 15 從第6表之結果，在乙醇與純水混合之時點，雖總硫含量降低到39重量ppm，由於實施藉由離子交換樹脂之脫硫反應，更為減低總硫含量，故可獲得脫硫到目的水準之乙醇。

【第5表】

	催化劑載體或吸附劑	乙醇回收率(%)
比較例4	氧化鋅(吸附劑B)	35.9
比較例5	γ -氧化鋁	4.9
實施例17	氧化矽	99.9
實施例18	α -氧化鋁	99.7
實施例19	活性碳	97.8
實施例20	氧化鎂	96.6
實施例21	二氧化鈦	62.9
實施例22	氧化鋅(吸附劑A)	65.7

【第6表】

	總硫含有率(脫硫率)			
	處理前 (重量ppm)	3L流通後 (重量ppm)	9L流通後 (重量ppm)	18L流通後 (重量ppm)
實施例24	55	6.6(88%)	6.8(88%)	6.7(88%)
實施例25	24	1.0(96%)	0.2(99%)	0.2(99%)
實施例26	39	1.2(97%)	0.4(99%)	0.4(99%)

「實施例27」

以實施例19中所得之脫硫處理液(乙醇)，使用設置於保持溫度於270℃的砂流動槽內之裝填有重組催化劑的反應器，反應器內之壓力為1.5MPaG，氫之存在下，氫/乙醇比=2.0mol/mol之條件下，實施低溫水蒸氣重組反應。

第4圖中顯示反應器內溫度分布之經時變化。與顯示於第2圖中之曲線比較，則催化劑層的溫度分布之變化緩慢，由於與顯示於第1圖之曲線同等之關係，確認重組催化劑不會中毒，而可進行乙醇之低溫水蒸氣重組反應。

「實施例28」

以實施例8中所得之脫硫處理液(乙醇)，在與實施例22同樣的條件下，實施低溫水蒸氣重組反應。確認反應器內溫度分布之經時變化，與顯示於第2圖中之曲線比較，則催化劑層的溫度分布之變化緩慢，由於與顯示於第1圖之曲線同等之關係，確認可進行乙醇之低溫水蒸氣重組反應。

產業之可利用性

本發明之醇類之製造方法及使用該醇類的製造方法之氫或合成氣體之製造方法，以及根據該醇類之製造方法，含有製造過程中副產之濃縮不純物，從不符作為目的製品之品

質之醇類，可選擇性地去除硫化合物。因此，可提供利用作為含有催化劑反應的化學過程之原料或燃料之醇類。

【圖式簡單說明】

第1圖係顯示使用幾乎不含硫化合物之乙醇時，反應器內溫度分布的經時變化之曲線。

第2圖係使用顯示於第1表之試樣E-1時，反應器內溫度分布的經時變化之曲線。

第3圖係有關於低溫水蒸氣改質反應試驗後之催化劑層，在其長方向之硫及碳的附著量分布之曲線。

第4圖係使用脫硫處理後之乙醇時，反應器內溫度分布的經時變化之曲線。

【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： 97/48/88

607C 29/74, (2006.01)

※ 申請日： 97.12.11

※IPC 分類： B01D 15/00, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

col B 3/32 (2006.01)

醇類之製造方法、使用該醇類之製造方法的氫或合成氣體之製造方法及醇類
METHOD FOR PRODUCING ALCOHOL, METHOD FOR PRODUCING
HYDROGEN OR SYNGAS USING THE SAME, AND ALCOHOLS USING
THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明之醇類之製造方法，係對於總硫含量為30重量ppm以上，且丙醇類含量為200重量ppm以上之醇類，藉由實施選自於藉反應處理之脫硫處理、藉物理吸附劑之脫硫處理、或藉化學吸附劑之脫硫處理之中的至少1種方法之脫硫處理，以生成總硫含量為10重量ppm以下之醇類。

三、英文發明摘要：

A method for producing an alcohol having a sulfur content of 10 ppm by weight or less from an undesulfurized alcohol having a sulfur content of 30 ppm by weight or more and a propanol content of 200 ppm by weight or more by a desulfurization process which is selected from at least one of a desulfurization process with a reaction process, a desulfurization process with a physical sorbent, and a desulfurization process with a chemical sorbent.

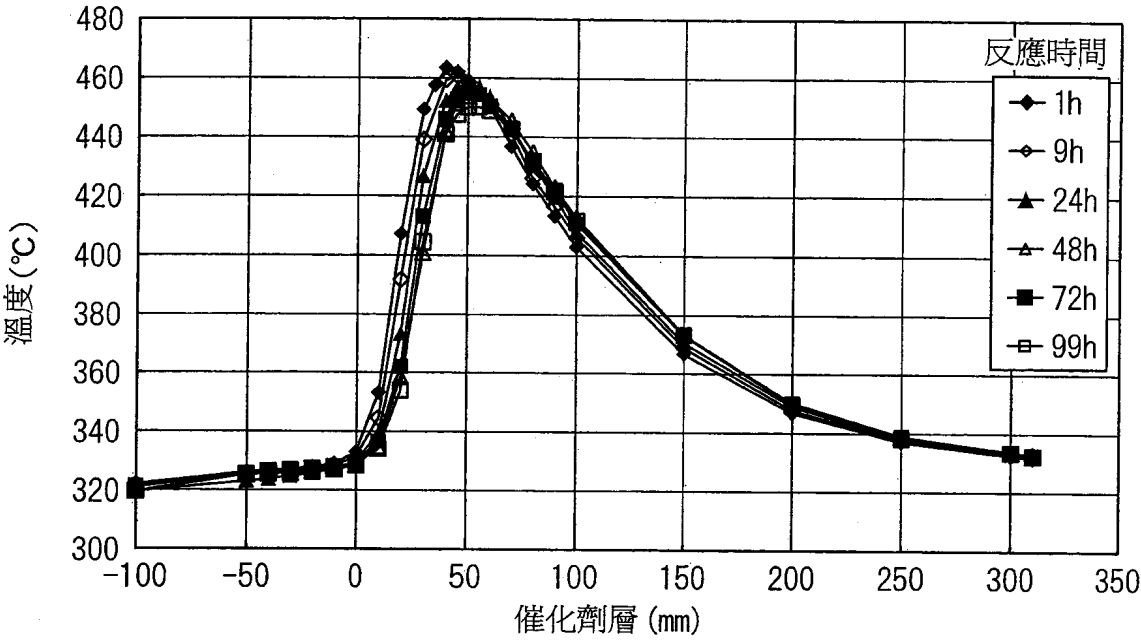
七、申請專利範圍：

1. 一種醇類之製造方法，係對於總硫含量為30重量ppm以上，且丙醇類含量為200重量ppm以上之醇類，藉由實施選自於藉反應處理之脫硫處理、藉物理吸附劑之脫硫處理、或藉化學吸附劑之脫硫處理之中的至少1種方法之脫硫處理，以生成總硫含量為10重量ppm以下之醇類。
5
2. 如申請專利範圍第1項之醇類製造方法，其中前述藉反應處理之脫硫反應係在氫之存在下，令前述醇類與催化劑接觸所生成之化合物，與吸附劑接觸之步驟。
- 10 3. 如申請專利範圍第2項之醇類製造方法，其中前述催化劑被載體載持。
4. 如申請專利範圍第2或3項之醇類製造方法，係在370℃、常壓下，令前述載體或前述吸附劑與純乙醇接觸發生轉化反應時，前述純乙醇之回收率為60%以上。
- 15 5. 如申請專利範圍第3項之醇類製造方法，係在370℃、常壓下，令前述載體或前述吸附劑與純乙醇接觸發生轉化反應時，前述純乙醇之回收率為60%以上。
6. 如申請專利範圍第2或3項之醇類製造方法，其中前述載體及前述吸附劑中之 γ -氧化鋁含量小於3重量%。
- 20 7. 如申請專利範圍第3項之醇類製造方法，其中前述載體及前述吸附劑中之 γ -氧化鋁含量小於3重量%。
8. 如申請專利範圍第3項之醇類製造方法，其中前述載體包含選自於氧化矽、二氧化鈦、活性碳、氧化鎂、氧化鋁之群之至少1種。

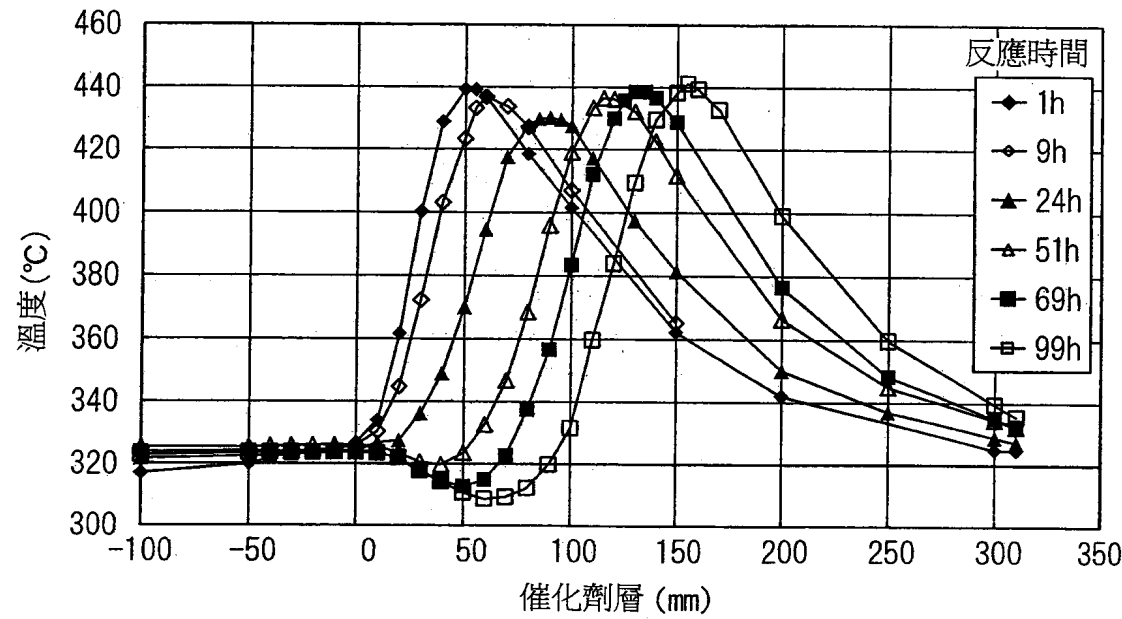
9. 如申請專利範圍第2項之醇類製造方法，其中前述催化劑包含選自於鎳、鉬、鈷、白金、鈀、鈦、銻之群之至少1種。
10. 如申請專利範圍第2項之醇類製造方法，其中前述吸附劑包含選自於鋅化合物、鐵化合物之群之至少1種，而該等化合物之總含量為30重量%以上。
11. 如申請專利範圍第2項之醇類製造方法，其中前述吸附劑包含選自於氧化矽、二氧化鈦、氧化鎂、氧化鋁之群之至少1種。
- 10 12. 如申請專利範圍第2項之醇類製造方法，其中前述藉反應處理之脫硫反應中，反應溫度為400°C以下、壓力為5MPaG以下。
13. 如申請專利範圍第1項之醇類製造方法，其中前述藉化學吸附劑之脫硫反應係令前述醇類接觸離子交換樹脂或固體催化劑之步驟。
- 15 14. 如申請專利範圍第13項之醇類製造方法，其中前述醇類係與水混合之溶液。
15. 如申請專利範圍第1項之醇類製造方法，其中前述藉物理吸附劑之脫硫處理係使前述醇類與選自於活性碳、活性白土、矽藻土、氧化矽、氧化鋁、沸石中之至少1種接觸之步驟。
- 20 16. 一種氫或合成氣體之製造方法，係使根據申請專利範圍第1項之醇類製造方法所得之前述醇類發生催化重組反應以製造氫或合成氣體。

17. 一種醇類，係對於總硫含量為30重量ppm以上，且丙醇類含量為200重量ppm以上之醇類，藉由實施選自於藉反應處理之脫硫處理、藉物理吸附劑之脫硫處理、或藉化學吸附劑之脫硫處理之中的至少1種方法之脫硫處理所得，且總硫含量為10重量ppm以下之醇類。
18. 如申請專利範圍第17項之醇類，係藉由於前述藉反應處理之脫硫處理中，在氫之存在下，令前述醇類接觸催化劑所生成之化合物，與吸附劑接觸所得者。
19. 如申請專利範圍第17項之醇類，係藉由使前述醇類接觸離子交換樹脂或固體催化劑之脫硫處理所得者。
20. 如申請專利範圍第19項之醇類，其中前述醇類係與水混合之溶液狀態。
21. 如申請專利範圍第17項之醇類，係藉由使前述醇類接觸選自於活性碳、活性白土、矽藻土、氧化矽、氧化鋁、沸石中之至少1種之脫硫處理所得者。

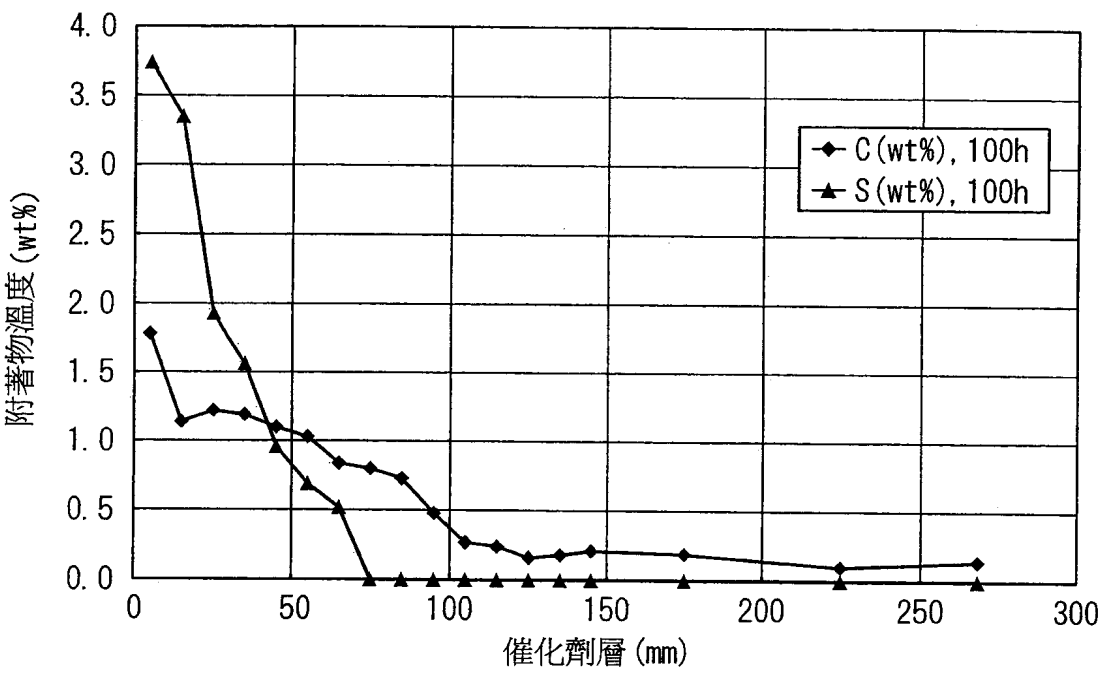
第 1 圖



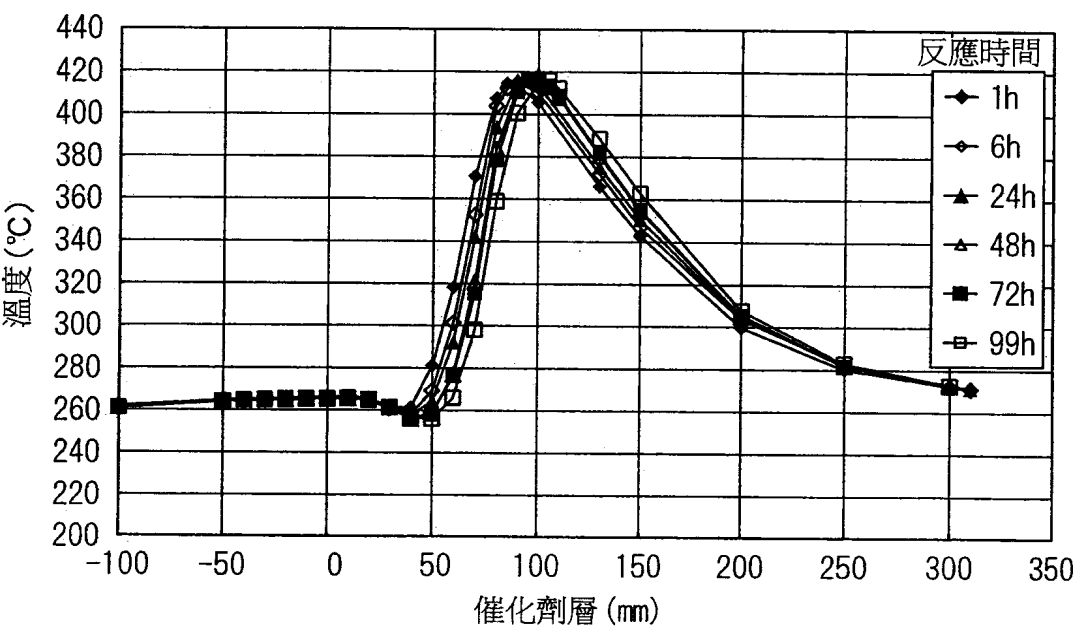
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(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)