



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102300635 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 29

(21) 申请号 201080006216. 9

B01J 23/652 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 10. 26

B01J 23/656 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 29/149 (2006. 01)

12/588, 727 2009. 10. 26 US

C07C 31/08 (2006. 01)

B01J 37/02 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2011. 08. 02

JP 特开平 11-147845 A, 1999. 06. 02, 说明书第 6-24 段.

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 1549851 A, 2004. 11. 24, 说明书第 2 页第 2 段.

PCT/US2010/054134 2010. 10. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/056595 EN 2011. 05. 12

审查员 赵莹

(73) 专利权人 国际人造丝公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 H·魏纳 V·J·约翰斯顿

J·L·波茨 R·耶夫蒂奇

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 汪宇伟

(51) Int. Cl.

B01J 21/16 (2006. 01)

B01J 23/00 (2006. 01)

B01J 23/62 (2006. 01)

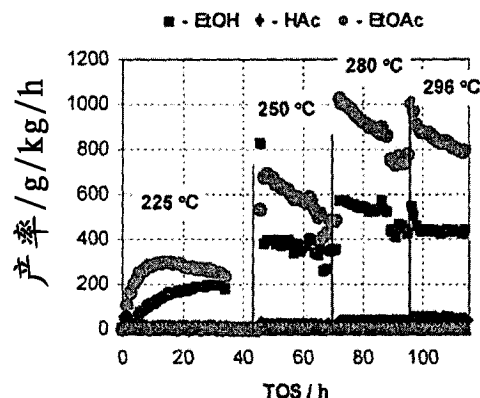
权利要求书5页 说明书51页 附图5页

(54) 发明名称

用于通过将乙酸加氢生产乙醇的包含在含硅载体上的铂-锡的催化剂

(57) 摘要

由乙酸选择性形成乙醇的方法包括在提高的温度下使含有乙酸和氢气的进料流与催化剂接触, 所述催化剂包含在用偏硅酸钙促进的高表面积二氧化硅上的铂和锡。在 280°C 下以数百小时的催化剂寿命获得高于 85% 的乙醇选择性。



1. 一种通过将乙酸还原生产乙醇的方法,该方法包括在气相中以至少 4:1 的氢气与乙酸摩尔比在 225℃ -300℃ 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂,该加氢催化剂包含在改性含硅载体上分散的铂和锡,其中铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在和锡以 0.5-10% 的量存在,所述改性含硅载体包括有效量的选自如下的载体改性剂:(i) 碱土金属氧化物,(ii) 碱金属氧化物,(iii) 碱土金属偏硅酸盐,(iv) 碱金属偏硅酸盐,(v) 氧化锌,(vi) 偏硅酸锌和 (vii) (i)-(vi) 的前体,以及 (i)-(vii) 的混合物;其中对铂和锡的量和氧化态,以及铂与锡的比率,和含硅载体进行选择、构成和控制使得:(i) 使所转化乙酸的至少 80% 转化为乙醇;(ii) 小于 4% 的乙酸转化为除选自乙醇、乙醛、乙酸乙酯、乙烯及其混合物的化合物以外的化合物;并且当在 2atm 的压力、275℃ 的温度和 2500hr⁻¹ 的 GHSV 下暴露于摩尔比为 10:1 的乙酸和氢气的蒸气状的混合物 168 小时的时间段时,该催化剂活性下降小于 10%。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的混合物。

3. 权利要求 2 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4:5-5:4。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的偏硅酸盐以及它们的前体和前述的混合物。

5. 权利要求 4 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4:5-5:4。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述载体改性剂选自镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的混合物。

7. 权利要求 6 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4:5-5:4。

8. 权利要求 1 的方法,其中所述载体改性剂选自镁、钙和锌的偏硅酸盐以及它们的前体和前述的混合物。

9. 权利要求 8 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4:5-5:4。

10. 权利要求 1 的方法,其中所述载体改性剂选自偏硅酸钙、偏硅酸钙的前体以及偏硅酸钙和其前体的混合物。

11. 权利要求 10 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4:5-5:4。

12. 权利要求 1 的方法,其中所述载体的表面积为至少 100m²/g。

13. 权利要求 12 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 1:2-2:1。

14. 权利要求 12 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 2:3-3:2。

15. 权利要求 12 的方法,其中锡与铂的重量比为 5:4-4:5。

16. 权利要求 1 的方法,其中所述载体的表面积为至少 150m²/g。

17. 权利要求 16 的方法,其中:

a. 铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在;以及

b. 锡以 0.5-5% 的量存在。

18. 权利要求 16 的方法,其中所述载体包含 1% -10 重量% 的硅酸钙。

19. 权利要求 16 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 1:2-2:1。

20. 权利要求 16 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 2:3-3:2。

21. 权利要求 16 的方法,其中锡与铂的重量比为 5:4-4:5。

22. 权利要求 1 的方法,其中所述载体的表面积为至少 200m²/g。

23. 权利要求 22 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 2:3-3:2。
24. 权利要求 22 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 5:4-4:5。
25. 权利要求 22 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 9:10-10:9。
26. 权利要求 25 的方法,其中所述改性含硅载体的表面积为至少 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。
27. 权利要求 1 的方法,该方法在 250°C - 300°C 的温度下进行,其中:
- a. 所述改性含硅载体的表面积为至少 $250\text{m}^2/\text{g}$;
 - b. 铂以 0.75 重量% -5 重量%的量存在于所述加氢催化剂中;
 - c. 锡与铂的摩尔比为 5:4-4:5;以及
 - d. 所述改性含硅载体包含纯度为至少 95%的用 2.5 重量% -10 重量%的偏硅酸钙改性的二氧化硅。
28. 权利要求 27 的方法,其中存在的铂的量为 1 重量% -5 重量%。
29. 权利要求 1 的方法,该方法在 250°C - 300°C 的温度下进行,其中:
- a. 所述改性含硅载体的表面积为至少 $100\text{m}^2/\text{g}$;
 - b. 其中锡与铂的摩尔比为 2:3-3:2;以及
 - c. 所述改性含硅载体包含纯度为至少 95%的用 2.5 重量% -10 重量%的偏硅酸钙改性的二氧化硅。
30. 权利要求 29 的方法,其中存在的铂的量为 0.75 重量% -5 重量%。
31. 权利要求 30 的方法,其中所述催化剂占据反应器体积,并且在气相中以至少 1000hr^{-1} 的空速使包含氢气和乙酸的气态料流穿过所述反应器体积。
32. 权利要求 30 的方法,其中所述催化剂占据反应器体积,并且在气相中以至少 2500hr^{-1} 的空速使包含氢气和乙酸的气态料流穿过所述反应器体积。
33. 一种通过将乙酸还原生产乙醇的方法,该方法包括在气相中以至少 4:1 的氢气与乙酸摩尔比在 225°C - 300°C 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂,该加氢催化剂包含在改性含硅载体上分散的铂和锡,其中铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在和锡以 0.5-10% 的量存在,所述改性含硅载体包括有效量的选自如下的载体改性剂:(i) 碱土金属氧化物,(ii) 碱金属氧化物,(iii) 碱土金属偏硅酸盐,(iv) 碱金属偏硅酸盐,(v) 氧化锌,(vi) 偏硅酸锌和 (vii) (i)-(vi) 的前体,以及 (i)-(vii) 的混合物;其中控制铂和锡的量和氧化态,以及铂与锡的比率和所述改性含硅载体使得:(i) 使所转化乙酸的至少 90% 转化为乙醇;(ii) 小于 2% 的乙酸转化为除选自乙醇、乙醛、乙酸乙酯和乙烯及其混合物的化合物以外的化合物;以及 (iii) 当在 2atm 的压力、 275°C 的温度和 2500hr^{-1} 的 GHSV 下暴露于摩尔比为 10:1 的乙酸和氢气的蒸气状的混合物 336 小时的时间段时,该催化剂活性下降小于 10%。
34. 权利要求 30 的方法,其中所述催化剂占据反应器体积,并且在气相中以至少 5000hr^{-1} 的空速使包含氢气和乙酸的气态料流穿过所述反应器体积。
35. 权利要求 34 的方法,其中控制铂和锡的量和氧化态,以及铂与锡的比率和所述改性含硅载体使得:(i) 使所转化乙酸的至少 90% 转化为乙醇;(ii) 小于 2% 的乙酸转化为烷烃;(iii) 当在 2atm 的压力、 275°C 的温度和 2500hr^{-1} 的 GHSV 下暴露于摩尔比为 10:1 的乙酸和氢气的蒸气状的混合物 168 小时的时间段时,该催化剂活性下降小于 10%。
36. 一种通过将乙酸还原生产乙醇的方法,该方法包括在气相中以至少 4:1 的氢气与

乙酸摩尔比在 250℃ -300℃ 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂,该加氢催化剂包含在改性含硅载体上分散的铂和锡,其中铂以催化剂重量的 0.75 重量% -5 重量% 的量存在和锡以 0.5-10% 的量存在,锡与铂的摩尔比为 5:4-4:5,其中所述改性含硅载体的表面积为至少 200m²/g,所述改性含硅载体包含纯度为至少 95% 的二氧化硅,改性剂包含 2.5 重量% -10 重量% 的硅酸钙;其中控制铂和锡的量和氧化态,以及铂与锡的比率和所述改性含硅载体使得:(i) 使所转化乙酸的至少 90% 转化为乙醇;(ii) 小于 2% 的乙酸转化为烷烃;(iii) 当在 2atm 的压力、275℃ 的温度和 2500hr⁻¹ 的 GHSV 下暴露于摩尔比为 10:1 的乙酸和氢气的蒸气状的混合物 168 小时的时间段时,该催化剂活性下降小于 10%,

其中所述催化剂占据反应器体积,并且在气相中以至少 5000hr⁻¹ 的空速使包含氢气和乙酸的气态料流穿过所述反应器体积。

37. 一种通过将乙酸还原生产乙醇的方法,该方法包括在气相中以至少 4:1 的氢气与乙酸摩尔比在 225℃ -300℃ 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂,该加氢催化剂包含在改性氧化物类载体上分散的铂和锡,其中铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在和锡以 0.5-10% 的量存在,所述改性氧化物类载体包括有效量的选自如下的载体改性剂:(i) 碱土金属氧化物,(ii) 碱金属氧化物,(iii) 碱土金属偏硅酸盐,(iv) 碱金属偏硅酸盐,(v) 氧化锌,(vi) 偏硅酸锌和 (vii) (i)-(vi) 的前体,以及 (i)-(vii) 的混合物;其中对铂和锡的量和氧化态,以及铂与锡的比率,和氧化物类载体进行选择、构成和控制使得:(i) 使所转化乙酸的至少 80% 转化为乙醇;(ii) 小于 4% 的乙酸转化为除选自乙醇、乙醛、乙酸乙酯、乙烯及其混合物的化合物以外的化合物;并且当在 2atm 的压力、275℃ 的温度和 2500hr⁻¹ 的 GHSV 下暴露于摩尔比为 10:1 的乙酸和氢气的蒸气状的混合物 500 小时的时间段时,该催化剂活性下降小于 10%。

38. 权利要求 37 的方法,其中所述载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的混合物。

39. 权利要求 38 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4:5-5:4。

40. 权利要求的 37 方法,其中所述载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的偏硅酸盐以及它们的前体和前述的混合物。

41. 权利要求 40 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4:5-5:4。

42. 权利要求 37 的方法,其中所述载体改性剂选自镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的混合物。

43. 权利要求 42 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4:5-5:4。

44. 权利要求 37 的方法,其中所述载体改性剂选自镁、钙和锌的偏硅酸盐以及它们的前体和前述的混合物。

45. 权利要求 44 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4:5-5:4。

46. 权利要求 37 的方法,其中载体改性剂选自偏硅酸钙、偏硅酸钙的前体以及偏硅酸钙和其前体的混合物。

47. 权利要求 46 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4:5-5:4。

48. 权利要求 37 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4:5-5:4。

49. 权利要求 37 的方法,其中所述载体表面积为至少 100m²/g。

50. 权利要求 49 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 1:2-2:1。

51. 权利要求 49 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 2:3-3:2。

52. 权利要求 49 的方法,其中锡与铂的重量比为 5:4-4:5。

53. 权利要求 37 的方法,其中载体表面积为至少 $150\text{m}^2/\text{g}$ 。

54. 权利要求 53 的方法,其中:

a. 铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在;以及

b. 锡以 0.5-5% 的量存在。

55. 权利要求 53 的方法,其中载体包含 1% -10 重量%的硅酸钙。

56. 权利要求 53 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 1:2-2:1。

57. 权利要求 53 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 2:3-3:2。

58. 权利要求 53 的方法,其中锡与铂的重量比为 5:4-4:5。

59. 权利要求 37 的方法,其中载体表面积为至少 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。

60. 权利要求 59 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 2:3-3:2。

61. 权利要求 59 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 5:4-4:5。

62. 权利要求 59 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 9:10-10:9。

63. 一种通过将乙酸还原生产乙醇的方法,该方法包括在气相中以至少 4:1 的氢气与乙酸摩尔比在 225°C - 300°C 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂,该加氢催化剂基本上由在改性的稳定化含硅载体上分散的铂和锡构成,其中铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在和锡以 0.5-10% 的量存在,所述改性的稳定化含硅载体包含纯度为至少 95 重量%的用选自如下的稳定剂-改性剂改性的二氧化硅:(i) 碱土金属氧化物,(ii) 碱金属氧化物,(iii) 碱土金属偏硅酸盐,(iv) 碱金属偏硅酸盐,(v) 氧化锌,(vi) 偏硅酸锌和 (vii) (i)-(vi) 的前体,以及 (i)-(vii) 的混合物,其中控制铂和锡的量和氧化态,铂与锡的比率,稳定剂-改性剂与二氧化硅在改性的稳定化含硅载体中的相对比例以及改性的稳定化含硅载体中二氧化硅的纯度使得所转化乙酸的至少 80% 转化为乙醇,小于 4% 的乙酸转化为除选自乙醇、乙醛、乙酸乙酯、乙烯及其混合物的化合物以外的化合物。

64. 权利要求 63 的方法,其中所述改性的稳定化含硅载体的表面积为至少 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

65. 权利要求 64 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 1:2-2:1。

66. 权利要求 64 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 2:3-3:2。

67. 权利要求 63 的方法,其中锡与铂的重量比为 5:4-4:5。

68. 权利要求 63 的方法,其中所述改性的稳定化含硅载体的表面积为至少 $150\text{m}^2/\text{g}$ 。

69. 权利要求 68 的方法,其中:

a. 铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在;以及

b. 锡以 0.5-5% 的量存在。

70. 权利要求 68 的方法,其中所述改性的稳定化含硅载体包含 1 重量% -10 重量%的硅酸钙。

71. 权利要求 68 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 1:2-2:1。

72. 权利要求 68 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 2:3-3:2。

73. 权利要求 68 的方法,其中锡与铂的重量比为 5:4-4:5。

74. 权利要求 71 的方法,其中所述改性的稳定化含硅载体的表面积为至少 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。

75. 权利要求 74 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 9:10-10:9。

76. 权利要求 74 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 2:3-3:2。
77. 权利要求 74 的方法,其中锡与铂的摩尔比为 5:4-4:5。
78. 权利要求 74 的方法,其中所述改性的稳定化含硅载体的表面积为至少 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。
79. 权利要求 63 的方法,该方法在 250°C - 300°C 的温度下进行,其中:
- a. 所述改性的稳定化含硅载体的表面积为至少 $250\text{m}^2/\text{g}$;
 - b. 铂以 0.75 重量% -5 重量%的量存在于所述加氢催化剂中;
 - c. 锡与铂的摩尔比为 5:4-4:5;以及
 - d. 改性的稳定化含硅载体包含 2.5 重量% -10 重量%的硅酸钙。
80. 权利要求 79 的方法,其中存在的铂的量为 1 重量% -5 重量%。
81. 权利要求 63 的方法,该方法在 250°C - 300°C 的温度下进行,其中:
- a. 所述改性的稳定化含硅载体的表面积为至少 $100\text{m}^2/\text{g}$;
 - b. 其中锡与铂的摩尔比为 2:3-3:2;以及
 - c. 所述改性的稳定化含硅载体包含 2.5 重量% -10 重量%的硅酸钙。
82. 权利要求 81 的方法,其中存在的铂的量为 0.75 重量% -5 重量%。
83. 权利要求 82 的方法,其中所述催化剂占据反应器体积,并且在气相中以至少 1000hr^{-1} 的空速使包含氢气和乙酸的气态料流穿过所述反应器体积。
84. 权利要求 82 的方法,其中所述催化剂占据反应器体积,并且在气相中以至少 2500hr^{-1} 的空速使包含氢气和乙酸的气态料流穿过所述反应器体积。
85. 权利要求 84 的方法,其中控制铂和锡的量和氧化态,以及铂与锡的比率和改性的稳定化含硅载体的组成使得:使所转化乙酸的至少 90%转化为乙醇,小于 2%的乙酸转化为除选自乙醇、乙醛、乙酸乙酯和乙烯及其混合物的化合物以外的化合物。
86. 权利要求 82 的方法,其中所述催化剂占据反应器体积,并且在气相中以至少 5000hr^{-1} 的空速使包含氢气和乙酸的气态料流穿过所述反应器体积。
87. 权利要求 63 的方法,其中控制铂和锡的量和氧化态,以及铂与锡的比率和所述改性的稳定化含硅载体的组成使得:使所转化乙酸的至少 90%转化为乙醇,小于 2%的乙酸转化为烷烃。
88. 权利要求 63 的方法,该方法在 250°C - 300°C 的温度下进行,其中:
- a. 其中控制铂和锡的量和氧化态,以及铂与锡的比率和所述改性的稳定化含硅载体的酸度使得:使所转化乙酸的至少 90%转化为乙醇,小于 1%的乙酸转化为烷烃;
 - b. 所述改性的稳定化含硅载体的表面积为至少 $200\text{m}^2/\text{g}$;
 - c. 锡与铂的摩尔比为 5:4-4:5;
 - d. 所述改性的稳定化含硅载体包含 2.5 重量% -10 重量%的硅酸钙。

用于通过将乙酸加氢生产乙醇的包含在含硅载体上的 铂-锡的催化剂

[0001] 优先权要求

[0002] 本申请要求 2009 年 10 月 26 日提交的美国申请 No 12/588,727 的优先权,通过引用将其全文并入本文。

发明领域

[0003] 本发明总体上涉及用于将羧酸、特别是乙酸加氢的可调变催化剂和使乙酸脱氢的灵活方法,其中乙醇相对于乙酸乙酯和乙醛的比例可以随各种催化剂改变而变化以适合改变的商业条件。更具体地,本发明涉及用于将羧酸、特别是乙酸气相加氢以生产包括相应的醇、酯和醛,特别是乙醇的各种产物的催化剂。所述催化剂在产物范围内表现出优异的活性和选择性。

背景技术

[0004] 存在对将乙酸转化为乙醇的经济上可行的方法的长期需要,所述乙醇可以按其自身使用或随后转化为乙烯,所述乙烯是重要的商品原料,因为可将其转化为乙酸乙烯酯和/或乙酸乙酯或任何许多其它化学产品。例如,还可将乙烯转化为许多聚合物和单体产品。波动的天然气和原油价格有助于使按照常规生产的以石油或天然气为来源的乙烯的成本波动,从而当油价上升时使得对可供选择的乙烯来源的需要比以往更大。

[0005] 用于还原链烷酸和其它含羰基化合物的催化方法已得到广泛研究,在文献中已提及催化剂、载体和操作条件的各种组合。T.Yokoyama 等在“Fine chemicals through heterogeneous catalysis. Carboxylic acids and derivatives”中评述了各种羧酸在金属氧化物上的还原。第 8.3.1 章中概述了用于各种羧酸的加氢催化剂的开发尝试中的一些。(Yokoyama, T.; Setoyama, T. “Carboxylic acids and derivatives.” in: “Fine chemicals through heterogeneous catalysis.” 2001, 370-379.)。

[0006] M. A. Vannice 等的一系列研究涉及乙酸在各种非均相催化剂上的转化 (Rachmady W.; Vannice, M. A.; J. Catal. 2002, 207, 317-330)。

[0007] 在不同研究中报导了在负载和非负载的铁上用 H_2 将乙酸气相还原。(Rachmady, W.; Vannice, M. A. J. Catal. 2002, 208, 158-169)。

[0008] 在 Rachmady, W.; Vannice, M. A., J. Catal. 2002, 208, 170-179 中给出了关于催化剂表面物质和有机中间体的其它信息。

[0009] 在 Rachmady, W.; Vannice, M. A. J. Catal. 2002, 209, 87-98 和 Rachmady, W.; Vannice, M. A. J. Catal. 2000, 192, 322-334 中进一步研究了在一系列负载型 Pt-Fe 催化剂上的气相乙酸加氢。

[0010] 涉及不饱和醛的选择性加氢的各种相关出版物可以在以下中找到:(Djeboua, F.; Benachour, D.; Touroude, R. Applied Catalysis A: General 2005, 282, 123-133.; Liberkova, K.; Touroude, R. J. Mol. Catal. 2002, 180, 221-230.; Rodrigues, E. L.;

Bueno, J. M. C. *Applied Catalysis A:General* 2004, 257, 210-211. ;Ammari, F. ; Lamotte, J. ;Touroude, R. *J. Catal.* 2004, 221, 32-42 ;Ammari, F. ;Milone, C ;Touroude, R. *J. Catal.* 2005, 235, 1-9. ;Consonni, M. ;Jokic, D. ;Murzin, D. Y. ;Touroude, R. *J. Catal.* 1999, 188, 165-175. ;Nitta, Y. ;Ueno, K. ;Imanaka, T. ;*Applied Catal.* 1989, 56, 9-22.)。

[0011] 报导了含有钴、铂和锡的催化剂在将巴豆醛选择性加氢为不饱和醇中的活性和选择性的研究在以下中找到 :R. Touroude 等的 (Djeboua, F. ;Benachour, D. ;Touroude, R. *Applied Catalysis A:General* 2005, 282, 123-133 和 Liberkova, K. ;Touroude, R. ; *J. Mol. Catal.* 2002, 180, 221-230) 以及 K. Lazar 等的 (Lazar, K. ;Rhodes, W. D. ;Borbath, I. ;Hegedues, M. ;Margitfalvi, I. *Hyperfine Interactions* 2002, 1391140, 87-96.)。

[0012] M. Santiago 等 (Santiago, M. A. N. ;Sanchez-Castillo, M. A. ;Cortright, R. D. ; Dumesic, I. A. *J. Catal.* 2000, 193, 16-28.) 讨论了与量子化学计算组合的微量热法测量、红外光谱法测量和反应动力学测量。

[0013] 还就具有铈和钨的非均相体系报导了对于乙酸加氢的催化活性。(Ryashentseva, M. A. ;Minachev, K. M. ;Buiychev, B. M. ;Ishchenko, V. M. *Bull. Acad. Sci. USSR* 1988, 2436-2439)。

[0014] Kitson 等的美国专利 No. 5, 149, 680 描述了一种利用铂族金属合金催化剂将羧酸及它们的酸酐催化加氢为醇和 / 或酯的方法。Kitson 等的美国专利 No. 4, 777, 303 描述了一种通过羧酸加氢生产醇的方法。Kitson 等的美国专利 No. 4, 804, 791 描述了另一种通过羧酸加氢生产醇的方法。还参见 USP 5, 061, 671 ;USP 4, 990, 655 ;USP 4, 985, 572 ;和 USP 4, 826, 795。

[0015] Malinowski 等 (*Bull. Soc. Chim. Belg.* (1985), 94(2), 93-5) 讨论了乙酸在多相化于载体材料例如二氧化硅 (SiO_2) 或二氧化钛 (TiO_2) 上的低价钛上的反应催化。

[0016] 双金属钨-锡 / 二氧化硅催化剂通过使四丁基锡与负载在二氧化硅上的二氧化钨反应制得。(Loessard 等, *Studies in Surface Science and Catalysis* (1989), Volume Date 1988, 48 (Struct. React. Surf), 591-600.)。

[0017] 例如, Hindermann 等的 (Hindermann 等, *J. Chem. Res., Synopses* (1980), (11), 373) 中也研究了乙酸的催化还原, 公开了乙酸在铁上和碱促进的铁上的催化还原。

[0018] 现有方法遭受到阻碍商业可行性的各种问题, 包括 : (i) 催化剂不具有对乙醇的必要选择性 ; (ii) 催化剂有可能过于昂贵和 / 或对乙醇的生成呈非选择性并且产生不需要的副产物 ; (iii) 过度的操作温度和压力 ; 以及 / 或者 (iv) 不足的催化剂寿命。

[0019] 发明概述

[0020] 已发现当在分散于改性的稳定化含硅载体上的铂锡催化剂之上还原乙酸时, 其中所述含硅载体包括有效量的选自如下的载体改性剂 : (i) 碱土金属氧化物, (ii) 碱金属氧化物, (iii) 碱土金属偏硅酸盐, (iv) 碱金属偏硅酸盐, (v) 氧化锌, (vi) 偏硅酸锌和 (vii) (i)-(vi) 中任一种的前体, 以及 (i)-(vii) 的任意混合物, 通过在气相中以至少约 4 : 1 的氢气与乙酸摩尔比在约 125°C -350°C, 更优选约 225-300°C, 还更优选约 250°C -300°C 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过所述催化剂, 当如本文所述控制铂和锡的量和氧化态以及铂与锡的比率和改性的稳定化含硅载体时, 可在转化中获得对乙醇的高选择性。在

本发明的一方面,抵消了存在于具有如上述所选择的载体改性剂的含硅载体表面上的布朗斯台德酸位的影响。在另一方面,上述载体改性剂对于防止在流动的乙酸蒸气存在下催化剂于 275℃下在高达 168、336 或甚至 500 小时的时间段内活性和选择性的过度损失是有效的。在本发明的另一方面,当希望伴随有对乙酸向高度不期望的副产物例如烷烃转化的低选择性时,载体改性剂对抑制乙酸乙酯生成是有效的从而产生对于乙醇生产的高选择性。优选地,载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。最优选的载体改性剂是偏硅酸钙。

[0021] 已发现当在分散于基本上碱性偏硅酸钙 / 二氧化硅载体上的铂锡催化剂之上还原乙酸时,其中通过在气相中以至少约 4 : 1 的氢气与乙酸摩尔比在约 125℃ -350℃,更优选约 225-300℃,还更优选约 250℃ -300℃ 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过所述催化剂,当如本文所述控制铂和锡的量和氧化态以及铂与锡的比率和偏硅酸钙 / 二氧化硅载体的酸度时,可在转化中获得对乙醇的高选择性。特别地,使用本发明的优选催化剂和方法,使所转化乙酸的至少 80% 转化为乙醇,使小于 4% 的乙酸转化为除选自乙醇、乙醛、乙酸乙酯、乙烯及其混合物的化合物以外的化合物。在优选的方法中,铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在;同时锡以催化剂重量的至少 0.5 一直到 10% 的量存在;优选地,载体表面积为至少约 100m²/g,更优选约 150m²/g,还更优选至少约 200m²/g,最优选至少约 250m²/g;锡与铂族金属的摩尔比优选为约 1 : 2- 约 2 : 1,更优选约 2 : 3- 约 3 : 2;还更优选约 5 : 4- 约 4 : 5;最优选约 9 : 10-10 : 9。在许多情形中,载体包含以有效平衡布朗斯台德酸位从而在二氧化硅中产生残留氧化铝 (residual alumina) 的量的硅酸钙;典型地,约 1 重量%一直到约 10 重量%的硅酸钙足以确保所述载体的特性呈基本上中性或碱性。在一个特别优选的实施方案中,铂以至少约 0.75 重量%,更优选 1 重量%的量存在于加氢催化剂中;锡与铂的摩尔比为约 5 : 4- 约 4 : 5;并且载体包含至少约 2.5 重量% - 约 10 重量%的硅酸钙。

[0022] 本发明许多实施方案的一个方面是可使用高于约 1000hr⁻¹、2500hr⁻¹ 和甚至高于 5000hr⁻¹ 的空速,并同时使所转化乙酸的至少 90% 转化为乙醇,且使小于 2% 的乙酸转化为除选自乙醇、乙醛、乙酸乙酯和乙烯及其混合物的化合物以外的化合物。在本发明的许多实施方案中,烷烃的形成是低的,通常低于 2%,经常低于 1%,并且在许多情形中使穿过催化剂的乙酸的 0.5% 以下转化为烷烃,该烷烃除作为燃料或合成气外具有很小价值。

[0023] 在本发明的另一方面,通过在气相中以至少约 2 : 1 的氢气与链烷酸的摩尔比在约 125℃ -350℃ 的温度下使包含氢气和链烷酸的气态料流穿过加氢催化剂将链烷酸进行加氢,所述加氢催化剂包含:在选自二氧化硅、偏硅酸钙和偏硅酸钙促进的二氧化硅的含硅载体上的选自铂、钯及其混合物的铂族金属;和选自锡、铈及其混合物的促进剂,其中含硅载体任选用促进剂促进,促进剂选自:催化剂重量的 1-5% 的量的选自碱金属、碱土元素和锌的促进剂;催化剂重量的 1-50% 的量的选自 WO₃、MoO₃、Fe₂O₃ 和 Cr₂O₃ 的氧化还原型 (redox) 促进剂;以及催化剂重量的 1-50% 量的选自 TiO₂、ZrO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅ 和 Al₂O₃ 的酸性改性剂,其中控制所述载体的酸度以使小于 4,优选小于 2,最优选小于约 1% 的链烷酸转化为烷烃。在许多情形中,铂和钯中的至少一种以催化剂重量的 0.25% -5% 的量存在;存在的铂和钯的总量为催化剂重量的至少 0.5%;存在的铈和锡的总量为至少 0.5-10 重量%。在该方法中,对于包含在碱性二氧化硅载体上的铂和锡的催化剂,控制铂族金属、铈和锡促

进剂的量和氧化态,以及铂族金属与存在的铈和锡的总摩尔数的摩尔比;和含硅载体的酸度使得所转化乙酸的至少 80% 转化为选自烷醇和乙酸烷基酯的化合物,并同时使小于 4% 的链烷酸转化为除选自相应的烷醇、乙酸烷基酯及其混合物的化合物以外的化合物。优选地,铂和钯中的至少一种以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在;存在的铂和钯的总量为催化剂重量的至少 0.75% 至 5%。优选地,链烷酸为乙酸,存在的锡和铈的总量为催化剂重量的至少 1.0%,并同时控制铂族金属、铈和锡促进剂的量和氧化态,以及铂族金属与铈和锡促进剂的比率;和含硅载体的酸度使得所转化乙酸的至少 80% 转化为乙醇或乙酸乙酯,使小于 4% 的乙酸转化为除选自乙醇、乙醛、乙酸乙酯、乙烯及其混合物的化合物以外的化合物。优选地,存在的铈和锡的总重量为催化剂重量的约 1-10%,并同时铂族金属与铈和锡的总摩尔数的摩尔比为约 1 : 2- 约 2 : 1。

[0024] 在另一方面,本发明涉及将乙酸加氢的方法,该方法包括在气相中以至少约 4 : 1 的氢气与乙酸摩尔比在约 225°C -300°C 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂,所述加氢催化剂基本上由分散在氧化物类载体上的金属组分构成,所述加氢催化剂具有如下组成:

[0025] $Pt_vPd_wRe_xSn_yCa_pSi_qO_r$,

[0026] 其中:v : y 之比为 3 : 2-2 : 3;和 / 或 w : x 之比为 1 : 3-1 : 5,对 p 和 q 进行选择使得 p : q 为 1 : 20-1 : 200,其中 r 的选择满足化合价要求,并且 v 和 w 的选择使得:

$$[0027] \quad 0.005 \leq \frac{(3.25v+1.75w)}{q} \leq 0.05$$

[0028] 在该方面,优选对工艺条件以及 v、w、x、y、p、q 和 r 的值进行选择以使所转化乙酸的至少 90% 转化为选自乙醇和乙酸乙酯的化合物,并同时小于 4% 的乙酸转化为烷烃。在本发明的许多实施方案中,考虑到存在的任何较少的杂质,对 p 进行选择以确保载体表面基本上不含活性布朗斯台德酸位。

[0029] 本发明的又一方面涉及通过将乙酸还原生产乙醇的方法,该方法包括在气相中以至少约 4 : 1 的氢气与乙酸摩尔比在约 225°C -300°C 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂,所述加氢催化剂基本上由分散在氧化物类载体上的金属组分构成,所述加氢催化剂具有如下组成:

[0030] $Pt_vPd_wRe_xSn_yAl_zCa_pSi_qO_r$,

[0031] 其中:v 和 y 为 3 : 2-2 : 3;w 和 x 为 1 : 3-1 : 5,其中控制 p 和 z 以及存在的铝原子和钙原子的相对位置使得存在于其表面的布朗斯台德酸位通过硅酸钙进行平衡;对 p 和 q 进行选择使得 p : q 为 1 : 20-1 : 200,其中 r 的选择满足化合价要求,并且 v 和 w 的选择使得:

$$[0032] \quad 0.005 \leq \frac{(3.25v+1.75w)}{q} \leq 0.05$$

[0033] 优选地,在该方面,所述加氢催化剂具有至少约 100m²/g 的表面积,并且 z 和 p ≥ z。在本发明的许多实施方案中,考虑到存在的任何较少的杂质,对 p 进行选择以同样确保载体表面基本上不含似乎促进乙醇转化为乙酸乙酯的活性布朗斯台德酸位。

[0034] 本发明的另一方面涉及通过将乙酸还原生产乙醇和乙酸乙酯的方法,该方法包括在气相中以至少约 4 : 1 的氢气与乙酸摩尔比在约 225℃ -300℃ 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂,所述加氢催化剂包含:在选自二氧化硅和用至多约 7.5 偏硅酸钙促进的二氧化硅的含硅载体上的选自铂以及铂和钯的混合物的铂族金属,存在的铂族金属的量为至少约 2.0%,存在的铂的量为至少约 1.5%;和催化剂重量的约 1% -2% 的量的选自铈和锡的金属促进剂,铂与金属促进剂的摩尔比为约 3 : 1-1 : 2;任选用第二促进剂促进的含硅载体,所述第二促进剂选自:催化剂重量的 1-5% 的量的选自碱金属、碱土元素和锌的给体 (donor) 促进剂;催化剂重量的 1-50% 的量的选自 WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 的氧化还原型促进剂;以及催化剂重量的 1-50% 量的选自 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 和 Al_2O_3 的酸性改性剂;以及它们的组合。

[0035] 在本发明的优选方面中,金属促进剂与铂族金属的摩尔比为约 2 : 3-约 3 : 2,更优选约 5 : 4-约 4 : 5,最优选约 9 : 10-约 10 : 9,并同时含硅载体表面积为至少约 200 m^2/g ,硅酸钠的量足以使所述载体的表面呈基本上碱性。在一些情形中,可控制硅酸钙的使用使得存在于其表面上的布朗斯台德酸位的摩尔数不大于存在于 Saint-Gobain NorPro SS61138 二氧化硅表面上的布朗斯台德酸位的摩尔数。在其它情形中,所使用的二氧化硅可以是具有低含量的氧化铝或其它杂质的高纯度热解二氧化硅。在许多情形中,这类二氧化硅可包含高于 99% 的二氧化硅,更优选高于 99.5% 的二氧化硅,最优选高于 99.7% 的二氧化硅。在本发明的许多实施方案中,或者通过控制二氧化硅纯度,或者通过用硅酸钙或本文所论述的其它合适的稳定剂改性剂中的一种平衡存在于载体表面上的布朗斯台德酸位,存在于其表面上的布朗斯台德酸位的可用摩尔数不大于存在于 Saint-Gobain NorPro SS61138 二氧化硅表面上的布朗斯台德酸位的摩尔数,优选小于一半,更优选小于 25%,还更优选小于 10% 的存在于 Saint-Gobain NorPro SS61138 二氧化硅表面上的布朗斯台德酸位的摩尔数。存在于载体表面上的酸位数可以使用吡啶滴定法按如下文献中描述的操作进行测定:

[0036] (1)F. Delannay, 编辑, " Characterization of Heterogeneous Catalysts " ; Chapter III :Measurement of Acidity of Surfaces,370-404 页;Marcel Dekker, Inc., N. Y. 1984。

[0037] (2)C. R. Brundle, C. A. Evans, Jr., S. Wilson, L. E. Fitzpatrick, 编辑, " Encyclopedia of Materials Characterization " ;Chapter 12.4 :Physical and Chemical Adsorption Measurements of Solid Surface Areas,736-744 页; Butterworth-Heinemann, MA 1992。

[0038] (3)G. A. Olah, G. K. Sura Prakask, 编辑, " Superacids " ;John Wiley & Sons, N. Y. 1985。

[0039] 在整个本说明书和权利要求,除非上下文另外指出,当测量表面酸度或其上的酸位数时,应使用 F. Delannay,编辑, " Characterization of Heterogeneous Catalysts " ; Chapter III :Measurement of Acidity of Surfaces,370-404 页;Marcel Dekker, Inc., N. Y. 1984 中所描述的技术。

[0040] 在更优选的情形中,含硅载体的表面积为至少约 250 m^2/g ,存在于其表面上的可用布朗斯台德酸位的摩尔数不大于存在于 Saint-Gobain NorPro HSA SS61138 二氧化硅表面

上的布朗斯台德酸位摩尔数的一半,并且可在约 250℃ -300℃ 的温度下进行加氢。

[0041] 回顾本文讨论,如本领域技术人员可意识到的,在一些实施方案中,可以使用除上述含硅载体外的催化剂载体,条件是对其组分进行选择以使该催化剂体系在所使用的工艺条件下具有合适的活性、选择性和稳健性(robust)。合适的载体可以包括稳定的金属氧化物基载体或陶瓷基载体以及包括沸石的分子筛。因此同样,在一些实施方案中,如 Kitson 等的上述美国专利 No. 5, 149, 680 在 2 栏, 64 行 -4 栏, 22 行中所描述可以使用碳载体,通过引用将该美国专利的公开内容并入本文。

[0042] 在本发明的许多实施方案中,在其中将同时生产乙醇和乙酸乙酯的混合物的情形中,加氢催化剂可以包含:在选自二氧化硅和用至多约 7.5 偏硅酸钙促进的二氧化硅的含硅载体上的钯,存在的钯的量为至少约 1.5%;并同时金属促进剂是催化剂重量的约 1% -10% 的量的铈,铈与钯的摩尔比为约 4 : 1-1 : 4,优选 2 : 1-1 : 3。

[0043] 在本发明的许多实施方案中,在其中期望主要生产乙醇的情形中,催化剂可以基本上由如下构成:在基本上由用约 3 一直到约 7.5% 硅酸钙促进的二氧化硅构成的含硅载体上的铂,其中存在的铂的量为至少约 1.0%,和催化剂重量的约 1% -5% 的量的锡促进剂,在本发明的许多实施方案中铂与锡的摩尔比为约 9 : 10-10 : 9。在一些情形中,可以包括次要量的另一种铂族金属,最通常的是属于配方中的催化金属的钯。在本发明的许多实施方案中,存在的铂族金属的量为至少约 2.0%,存在的铂的量为至少约 1.5%,优选 2.5-3.5 重量% 的铂,锡促进剂以催化剂重量的约 2% -5% 的量存在,并同时所述方法在约 250℃ -300℃ 的温度下以至少约 1000hr⁻¹ 的 GHSV 在至少 2atm 的压力下进行。锡与铂的比率优选为 2 : 3-3 : 2,更优选 4 : 5-5 : 4,最优选 9 : 10-10 : 9。在其中期望主要生产乙醇的仍其它实施方案中,催化剂可以包含在基本上由用约 3 一直到约 7.5% 硅酸钙促进的二氧化硅构成的含硅载体上的铂,其中存在的铂的量为至少约 1.0%,锡促进剂以催化剂重量的约 1% -5% 的量存在,在本发明的许多实施方案中铂与锡的摩尔比为约 9 : 10-10 : 9。

[0044] 本发明的另一方面涉及用于将链烷酸加氢为相应的烷醇的颗粒催化剂,该颗粒催化剂包含:在选自二氧化硅和用约 3.0 一直到约 7.5 偏硅酸钙促进的二氧化硅的含硅载体上的选自铂、钯及其混合物的铂族金属,含硅载体的表面积为至少约 150m²/g;锡促进剂为催化剂重量的约 1% -3% 的量,铂与锡的摩尔比为约 4 : 3-3 : 4;对所述含硅载体的组成和结构进行选择使得其表面呈基本上碱性。

[0045] 本发明的另一方面涉及基本上由如下物质构成的颗粒加氢催化剂:上面分散有选自铂、钯及其混合物的铂族金属与选自锡、钴和铈的促进剂的含硅载体,该含硅载体具有至少约 175m²/g 表面积并且选自二氧化硅、偏硅酸钙和偏硅酸钙促进的二氧化硅(具有位于其表面上的偏硅酸钙),所述含硅载体的表面由于未被钙平衡的氧化铝而基本上不含布朗斯台德酸位。在最适合于同时生产乙醇和乙酸乙酯的那些变型中,存在的铂族金属的总重量为 0.5% -2%,存在的钯的量为至少 0.5%,促进剂是铈,铈与钯的重量比为 10 : 1-2 : 1,偏硅酸钙的量为 3-90%。

[0046] 在最适合于以高选择性生产乙醇的那些方面中,存在的铂族金属的总重量为 0.5-2%,存在的铂的量为至少 0.5%,促进剂是钴,钴与铂的重量比为 20 : 1-3 : 1,硅酸钙的量为 3-90%,而对于用具有延长寿命的催化剂生产乙醇时,加氢催化剂包含 2.5-3.5 重量% 的铂,3 重量% -5 重量% 的分散在表面积为至少 200m²/g 的高表面积热解所得二氧

化硅上的锡,所述高表面积二氧化硅用有效量的偏硅酸钙促进以确保其表面基本上不含未被偏硅酸钙平衡的布朗斯台德酸位,铂与锡的摩尔比为 4 : 5-5 : 4。

[0047] 在本发明的另一种催化剂中,存在的铂族金属的总重量为 0.5-2%,存在的钯的量为至少 0.5%,促进剂是钴,钴与钯的重量比为 20 : 1-3 : 1,硅酸钙的量为 3-90%。

[0048] 本发明的又一种催化剂是包含如下物质的加氢催化剂: 0.5-2.5 重量%钯,2 重量% -7 重量%铈,铈与钯的重量比为至少 1.5 : 1.0,其中铈和钯都分散在含硅载体上,所述含硅载体包含至少 80%偏硅酸钙。

[0049] 已发现对于将乙酸加氢为乙醇,由选自如下的催化剂获得出人意料地高的活性和寿命且兼具有优异的选择性:

[0050] (i) 兼具有在选自二氧化硅、偏硅酸钙和偏硅酸钙促进的二氧化硅的含硅载体上的选自铂、钯及其混合物的铂族金属与锡或铈的催化剂;

[0051] (ii) 兼具有负载在包含选自二氧化硅、偏硅酸钙和偏硅酸钙促进的二氧化硅的含硅载体上的钯和铈的催化剂,其中含硅载体任选用 1% -5%选自碱金属、碱土元素和锌的促进剂进行促进;促进剂优选以这些促进剂(特别优选钾、铯、钙、镁和锌)各自的硝酸盐或乙酸盐形式加入到催化剂配方中;

[0052] (iii) 在选自二氧化硅、偏硅酸钙和偏硅酸钙促进的二氧化硅的高表面积含硅载体上用钴促进的铂;以及

[0053] (iv) 在选自二氧化硅、偏硅酸钙和偏硅酸钙促进的二氧化硅的高表面积含硅载体上用钴促进的钯。

[0054] 本发明的另一方面涉及将链烷酸加氢的方法,该方法包括在气相中以至少约 2 : 1 的氢气与链烷酸的摩尔比在约 125°C -350°C 的温度下使包含氢气和链烷酸的气态料流穿过加氢催化剂,该加氢催化剂包含:

[0055] a. 在选自二氧化硅、偏硅酸钙和偏硅酸钙促进的二氧化硅的含硅载体上的选自铂、钯及其混合物的铂族金属;和

[0056] b. 选自锡和铈的促进剂,

[0057] c. 其中含硅载体任选用选自如下的促进剂促进:

[0058] i. 催化剂重量的 1-5%的量的选自碱金属、碱土元素和锌的促进剂;

[0059] ii. 催化剂重量的 1-50%的量的选自 WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 的氧化还原型促进剂;以及

[0060] iii. 催化剂重量的 1-50%的量的选自 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 和 Al_2O_3 的酸性改性剂。

[0061] 优选地,链烷酸为乙酸,铂(如果存在)以催化剂重量的 0.5% -5%的量存在;钯(如果存在)以催化剂重量的 0.25% -5%的量存在;存在的铂和钯的总量为催化剂重量的至少 0.5%;锡以至少 0.5-5%的量存在,且铂与锡的比率如先前所述。

[0062] 在本发明的另一方面,含硅载体的表面积为至少约 $150\text{m}^2/\text{g}$,更优选至少约 $200\text{m}^2/\text{g}$,最优选至少约 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。在更优选的实施方案中,含硅载体包含至多约 7.5%偏硅酸钙。在另外的实施方案中,含硅载体包含至多约 90%偏硅酸钙。在所有实施方案中,特别是当将生产基本上纯的乙醇时,控制载体酸度可以是相当有利的。在其中二氧化硅单独用作载体情形中,相当有利地是确保氧化铝(其是二氧化硅的常见污染物)的量是低的,优选低于

1% ;更优选低于 0.5% ;最优选低于 0.3 重量%。就此而言,极大地优选所谓的热解二氧化硅,因为它一般以高于 99.7% 的纯度获得。在本申请中,当提及高纯度二氧化硅时,其是指其中酸性污染物例如氧化铝以小于 0.3 重量%的水平存在的二氧化硅。在其中使用偏硅酸钙促进的二氧化硅的情形中,关于用作载体的二氧化硅的纯度通常不必十分严格,尽管氧化铝是不期望的并且将通常不是有意加入。

[0063] 在本发明的更优选实施方案中,铂(如果存在)以催化剂重量的 1% -5% 的量存在;钯(如果存在)以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在;以及存在的铂和钯的总量为催化剂重量的至少 1%。

[0064] 在其中载体是基本上纯的高表面积二氧化硅,优选热解形成的二氧化硅的本发明另一个优选实施方案中,锡以催化剂重量的 1% -3% 的量存在,更优选地,锡与铂族金属的摩尔比为约 1 : 2- 约 2 : 1;还更优选地,锡与铂的摩尔比为约 2 : 3- 约 3 : 2;同时最优选地,锡与铂的摩尔比为约 5 : 4- 约 4 : 5。在其中载体还包含次要量的 CaSiO_3 或约 2% - 约 10% 的其它稳定剂改性剂的情形中,可容许较大的酸性杂质,只要通过适当量的基本上碱性的稳定剂改性剂使它们平衡(counter-balance)。

[0065] 在本发明的另一方面,优选在约 225°C -300°C,更优选 250°C -300°C 的温度下进行所述方法,其中所述加氢催化剂包含:在选自二氧化硅和用至多约 7.5 偏硅酸钙促进的二氧化硅的含硅载体上的选自铂以及铂和钯的混合物的铂族金属,存在的铂族金属的量为至少约 2.0%,存在的铂的量为至少约 1.5%;锡促进剂的量为催化剂重量的约 1% -2%,铂与锡的摩尔比为约 3 : 1-1 : 2,其中含硅载体任选用选自如下的促进剂促进:催化剂重量的 1-5% 的量的选自碱金属、碱土元素和锌的促进剂;催化剂重量的 1-50% 的量的选自 WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 的氧化还原型促进剂;以及催化剂重量的 1-50% 的量的选自 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 和 Al_2O_3 的酸性改性剂。

[0066] 在用于将链烷酸加氢的本发明特别优选的方法中,催化剂包含:在选自高表面积高纯度二氧化硅和用至多约 7.5 偏硅酸钙促进的高表面积二氧化硅的含硅载体上的选自铂、钯及其混合物的铂族金属,存在的铂族金属的量为至少约 2.0%,存在的铂的量为至少约 1.5%;锡促进剂的量为催化剂重量的约 1% -5%,铂与锡的摩尔比为约 3 : 2-2 : 3。优选地,高纯度二氧化硅是热解产生的,然后将其压片或造粒为足以在固定床催化剂中使用的致密形式。然而,甚至在高纯度二氧化硅的情形中,对于在乙酸蒸气存在下于大约 275°C 的温度以 2500hr^{-1} 或更高空速的延长到数周、甚至数月的延长时段的商业可行操作,稳定剂改性剂、特别是硅酸钙的存在似乎使催化剂的活性和选择性延长或稳定。特别地,可达到在 1 周(168 小时)或 2 周(336 小时)或甚至超过 500 小时的时间段内催化剂活性可下降小于 10% 这样的稳定度。因此,可认识到的是,本发明的催化剂完全能够用于将乙酸加氢、特别是生产高纯度乙醇以及乙酸乙酯和乙醇的混合物的商业规模的工业应用。

[0067] 本发明的另一方面涉及基于在氧化物类载体上的 VIII 族金属(Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt 和 Os)或其它过渡金属(特别是 Ti、Zn、Cr、Mo 和 W)的加氢催化剂,所述氧化物类载体以足够的量在载体本身的表面上或内部引入碱土金属、碱金属、锌、钪、钇的氧化物和偏硅酸盐形式,这些氧化物和偏硅酸盐的前体形式,以及它们的混合物形式的碱性非挥发性稳定剂-改性剂,从而:抵消其表面上存在的酸位;赋予在遭遇乙酸加氢的温度下抗形状改变性(形状改变尤其主要归因于烧结、晶粒生长、晶界迁移、缺陷和位错迁移、塑性变

形和 / 或其它温度诱导显微结构改变) ;或这两者。

[0068] 在本发明方法的另一个实施方案中, 催化剂选自 :

[0069] (i) 兼具有在选自二氧化硅、偏硅酸钙以及用偏硅酸钙稳定和通过偏硅酸钙改性的二氧化硅的含硅载体上的选自铂、钯及其混合物的铂族金属与锡或铈的催化剂 ;

[0070] (ii) 兼具有负载在包含选自偏硅酸钙和偏硅酸钙促进的二氧化硅的含硅载体上的钯和铈的催化剂, 其中含硅载体任选用 1% -5% 选自碱金属、碱土元素和锌的促进剂进行促进 ;

[0071] (iii) 在选自二氧化硅、偏硅酸钙和偏硅酸钙促进的二氧化硅的含硅载体上用钴促进的铂 ; 以及

[0072] (iv) 在选自二氧化硅、偏硅酸钙和偏硅酸钙促进的二氧化硅的含硅载体上用钴促进的钯。

[0073] 一般而言, 含硅载体引入选自如下物质的促进剂 : 以催化剂重量的 1-5% 的量的包含碱金属、碱土元素和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体的稳定剂 - 改性剂 ; 催化剂重量的 1-50% 的量的选自 WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 的氧化还原型促进剂 ; 和催化剂重量的 1-50% 的量的选自 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 和 Al_2O_3 的酸性改性剂, 酸性改性剂的存在有利于生产乙酸乙酯兼乙醇。

[0074] 本发明的另一方面涉及用于将链烷酸加氢为相应的烷醇的颗粒催化剂, 该颗粒催化剂包含 : 在选自二氧化硅、用至多约 7.5 偏硅酸钙促进的二氧化硅及其混合物的含硅载体上的选自铂、钯及其混合物的铂族金属, 含硅载体的表面积为至少约 $150\text{m}^2/\text{g}$; 锡促进剂的量为催化剂重量的约 1% -2%, 铂与锡的摩尔比为约 3 : 2-3 : 2, 含硅载体任选用选自如下的促进剂进行促进 : 催化剂重量的 1-5% 的量的选自碱金属、碱土元素和锌的促进剂 ; 催化剂重量的 1-50% 的量的选自 WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 的氧化还原型促进剂 ; 和催化剂重量的 1-50% 的量的选自 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 和 Al_2O_3 的酸性改性剂。

[0075] 本发明的可供选择的实施方案涉及颗粒加氢催化剂, 该颗粒加氢催化剂基本上由如下构成 : 上面分散有选自铂、钯及其混合物的铂族金属与选自锡、钴和铈的促进剂的含硅载体, 该含硅载体具有至少约 $175\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积并且选自二氧化硅、偏硅酸钙和偏硅酸钙促进的二氧化硅 ; 含硅载体任选用如下物质促进 : 催化剂重量的 1-5% 的量的 1% -5% 的选自碱金属、碱土元素和锌的促进剂 ; 催化剂重量的 1-50% 的量的选自 WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 的氧化还原型促进剂 ; 和催化剂重量的 1-50% 的量的选自 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 和 Al_2O_3 的酸性改性剂。在本发明一个更优选的实施方案中, 存在的铂族金属的总重量为 2-4%, 存在的铂的量为至少 2%, 促进剂是锡, 铂与锡的摩尔比为 2 : 3-3 : 2, 偏硅酸钙的量为 3-7%。在本发明另一个更优选的实施方案中, 存在的铂族金属的总重量为 0.5% -2%, 存在的钯的量为至少 0.5%, 促进剂是铈, 铈与钯的重量比为 10 : 1-2 : 1, 偏硅酸钙的量为 3-90%。在本发明第三个更优选的实施方案中, 存在的铂族金属的总重量为 0.5-2%, 存在的铂的量为至少 0.5%, 促进剂是钴, 钴与铂的重量比为 20 : 1-3 : 1, 硅酸钙的量为 3-90%。在本发明第四个更优选的实施方案中, 存在的铂族金属的总重量为 0.5-2%, 存在的钯的量为至少 0.5%, 促进剂是钴, 钴与钯的重量比为 20 : 1-3 : 1, 硅酸钙的量为 3-90%。

[0076] 附图简要描述

[0077] 下面参考附图详细地描述本发明, 其中相同的数字指示类似的部分。在这些附图

中：

[0078] 图 1 和 2 描述了本发明催化剂的选择性和产率性能。

[0079] 图 3A-3C 描述了随着当在 225℃ 下于在 225℃ 活化的催化剂上将乙酸加氢时获得的性能变化,本发明催化剂的选择性和产率的相对温度不敏感性。

[0080] 图 4A-4C 描述了选择性、转化率和产率随着 (incumbent upon) 本发明优选的铂锡催化剂的铂与锡之比改变而变化。

[0081] 图 5A 和 5B 描述了负载在高表面积二氧化硅上的本发明最优选的催化剂对于乙醇生产的选择性以及用其获得的高产率。

[0082] 图 6A 和 6B 以及图 7A 和 7B 描述了在低温下使用基于偏硅酸钙促进的高表面积二氧化硅的本发明最优选的催化剂获得的优异的选择性。可认识到的是对乙醇的选择性是高的。

[0083] 图 8、9 和 10 描述了在使用本发明的二氧化硅上钨铈催化剂时铈的质量分数对乙酸加氢的影响。

[0084] 图 11 和 12 描述了负载在二氧化硅上的铂和钴催化剂的性能。

[0085] 发明详述

[0086] 即使市场状况不断波动,但是对于大规模操作,将乙酸催化加氢为乙醇的文献中所报导的选择性、活性和催化剂寿命暗示着需要与其它乙醇生产方法竞争的这些通常是经济上不利的。商业可行性所需要的一个产率估算得出,对于约 200g 乙醇 /kg 催化剂 / 小时的产率,将需要超过约 50% 的乙醇选择性。本发明的催化剂远远超出了这些要求。

[0087] 在下面的描述中,本文公开的所有数值皆为近似值,无论它们是否与措词“约”或“大致”连用。这些数值可变化 1%、2%、5%,或者有时可变化 10-20%。只要公开了具有下限 R^L 和上限 R^U 的一个数值范围,那么落入该范围内的任意数值以及子范围也被具体公开。特别地,该范围内的以下数值被具体公开: $R = R^L + k \star (R^U - R^L)$, 其中 k 从 1% 变动到 100%, 且增量为 1%, 即 k 为 1%、2%、3%、4%、5%, ..., 50%、51%、52%、..., 95%、96%、97%、98%、99% 或 100%。而且,由两个上面定义的 R 数值限定的任一数值范围也被具体公开。

[0088] 图 1 和 2 描述了本发明催化剂的选择性和产率性能,以图解形式显示了在各种操作温度下用这些催化剂可得到的很大改善的选择性和产率。特别地,在 280℃ 和 296℃ 下,乙醇选择性为约 60%。在对此评价中,重要的是要应记得乙酸乙酯也是具有相当大经济重要性和价值的商品,即使主要目的是生产乙醇,转化为乙酸乙酯的任何乙酸也保持相当大的价值,而作为副产物产生的任何烷烃通常比原料价值低很多。在图 1 中,作为时间 (以小时计) 函数的按每千克催化剂每小时运行所产生的乙醇克数计的产率用正方形表示,并同时乙酸乙酯的产率用圆形表示,乙醛的产率用菱形表示。明显地,在该运行期间,在运行期间如所示提高操作温度以证明操作温度对产率和选择性的影响。在图 2 中,作为运行时间函数的如下文所定义的乙醇选择性用圆形表示,并同时如下文所定义的乙酸乙酯选择性用正方形表示,乙醛选择性用菱形表示。

[0089] 图 3A-3C 描述了本发明催化剂的选择性对金属前体还原温度的相对温度不敏感性。这种特性对于商业可行性而言是显著的,因为可在没有经特殊构造以维持整体均匀温度的容器中进行反应,通常这些容器称作“绝热反应器”,因为很少为适应伴随着反应过程的温度变化而预先采取措施,尽管通常用石英碎片或其它惰性颗粒“稀释”催化剂以调节反

应。图 3A 报导了如下实验的结果,在该实验中在以℃显示的温度下用氢气还原催化剂并然后在所述催化剂上于 250℃下将乙酸加氢。上线表示所述特定催化剂对乙醇的选择性,而下线表示对乙酸乙酯的选择性。在图 3B 中,给出了实验的产率结果,其中上线记录了乙醇的产率而下线记录了乙酸乙酯产率。在图 3C 中,作为还原温度函数显示了该实验的转化率(如下文所定义)结果。此外,也在 225℃的温度下于在 225℃还原或活化的催化剂上将乙酸加氢。图 3B 和 3C 上的点还包括其中在 225℃下于在 225℃还原的催化剂上将乙酸加氢的该实验的本结果。可意识到的是,在 225℃的温度下在这种催化剂上加氢导致降低的乙醇选择性和降低的转化率。

[0090] 图 4A-4C 描述了在如下条件下将乙酸催化加氢中选择性、转化率和产率随着本发明优选的铂锡催化剂中铂与锡之比改变而变化,所述改变是关于 Pt 在 $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{(1-x)}$ ($\Sigma [\text{Pt}]+[\text{Sn}] = 1.20\text{mmol}$) 中的摩尔分数:使用 2.5ml 固体催化剂(14/30 目,1:1 稀释(v/v,用石英碎片,14/30 目);在 $p = 200\text{psig}(14\text{bar})$ 的操作压力下;乙酸、氢气和氮气稀释剂的进料速率分别为 0.09g/min HOAc ; 160sccm/min H_2 ; 和 60sccm/min N_2 ;在 12 小时的反应时间内总空速(GHSV)为 6570h^{-1} 。可意识到的是,在该实验中,对于负载在基本上纯的高表面积二氧化硅上的那些催化剂,以约 1 比 1 的摩尔比使对于乙醇生产的选择性最大化。(在本说明书通篇中,小写字母“1”是用于升以避免在许多字体中用于数字 1 和罗马字母表小写第 12 个字母的符号的相似或甚至相同所产生的歧义)。在图 4A-4C 中的每一个中,水平方向轴(horizontal access axis)上的 $X_1(\text{Pt})$ 表示铂在催化剂中的质量分数,其为 0-1,并同时选择性、转化率和产率如前文所示,如图 4A 中所示表示催化剂对乙醇和乙酸乙酯的选择性,如图 4B 中所示对乙醇的选择性在 50%的质量分数处达到峰值,如图 4C 中所示乙酸转化率随着乙醇产率达到峰值而也达到峰值。

[0091] 图 5A 和 B 描述了负载在高表面积二氧化硅上的本发明最优选的催化剂用于乙醇生产的选择性和产率以及用其获得的高产率。在图 5A 中,在纵轴上显示了按每千克催化剂每小时运行的克数计的产率,其中乙醇产率用正方形表示,乙酸乙酯产率用圆形表示,乙醛产率用菱形表示。类似地,在图 5B 中,在纵轴上显示了作为横轴上运行时间(以小时计)函数的如下文所定义的选择性,乙酸乙酯选择性再次用圆形表示,乙醇选择性用正方形表示,乙醛选择性用菱形表示。

[0092] 图 6A 和 B 以及图 7A 和 B 使用与图 5A 和 B 相同的格式描述了在低温下使用基于偏硅酸钙促进的高表面积二氧化硅的本发明优选催化剂获得的选择性。可认识到的是,在整个运行中乙醇选择性高于 90%。

[0093] 关于有关实施例讨论图 8-12。

[0094] 下面仅仅出于例示和说明目的而参考许多实施方案详细描述了本发明。对本发明的精神和范围内以及所附权利要求书中给出的具体实施方案进行修饰,对于本领域技术人员而言将是显见的。

[0095] 除非下文加以更具体地限制,本文所使用的术语取其普通含义,除非另外指明,“%”和类似术语参照重量%。一般而言,当讨论载体组成时,组成中的百分数包括氧以及与其连接的离子或金属,而当讨论催化金属的重量时,忽略与其连接的氧的重量。因此,在包含 95%二氧化硅和 5%氧化铝的载体中,这种组成是基于具有 101.94 式量的氧化铝和具有 60.09 式量的二氧化硅。然而,当是指具有 2%铂和 3%锡的催化剂时,忽略可以与其连

接的任何氧的重量。

[0096] “转化率”按基于进料中乙酸的摩尔百分数表示。

[0097]

$$\text{AcOH 转化率}(\%) = 100 \times \frac{\text{mmol 流入的 AcOH(进料流)} - \text{mmol 流出的 AcOH(GC)}}{\text{mmol 流入的 AcOH(进料流)}}$$

[0098] “选择性”按基于转化的乙酸的摩尔百分数表示。例如,如果转化率为 50 摩尔%并且所转化的乙酸的 50 摩尔%转化为乙醇,则是指乙醇选择性为 50%。乙醇选择性由气相色谱 (GC) 数据按如下来计算:

[0099]

$$\text{EtOH 选择性}(\%) = 100 \times \frac{\text{mmol 流出的 EtOH(GC)}}{\frac{\text{流出的总 mmol C (GC)}}{2} - \text{mmol 流出的 AcOH(GC)}}$$

[0100] 不意欲受理论束缚,认为根据本发明乙酸转化为乙醇涉及如下反应中的一个或多个:

[0101] 乙酸加氢得到乙醇。

[0102] error! objects cannot be created from editing field codes。

[0103] 错误! 对象不能创建编辑域代码。

[0104] 乙酸加氢得到乙酸乙酯

[0105] 错误! 对象不能创建编辑域代码。

[0106] 乙酸乙酯裂化得到乙烯和乙酸

[0107] 错误! 对象不能创建编辑域代码。

[0108] 乙醇脱水得到乙烯

[0109] 错误! 对象不能创建编辑域代码。

[0110] 用于乙酸催化加氢得到乙醇的选择性催化剂选自如下那些:

[0111] (i) 兼具有在选自二氧化硅、偏硅酸钙和用偏硅酸钙促进的二氧化硅的含硅载体上的选自铂、钯及其混合物的铂族金属与锡或铈的催化剂

[0112] (ii) 兼具有上文所描述的任选用 1% -5% 选自碱金属、碱土元素和锌的第一促进剂进行促进的负载在含硅载体上的钯和铈的催化剂,促进剂优选以这些促进剂(特别优选钾、铯、钙、镁和锌)各自的硝酸盐或乙酸盐形式加入到催化剂配方中;

[0113] (iii) 在含硅载体上用钴促进的铂;以及

[0114] (iv) 在含硅载体上用钴促进的钯。

[0115] 如本领域技术人员将容易地意识到的,本发明的方法可以在使用固定床反应器或流化床反应器的各种构造中进行。在本发明的许多实施方案中,可以使用“绝热”反应器;即,具有很少或不需要穿过反应区的内部管道装置(plumbing)来加入或除去热。或者,可以使用配设有热传递介质的管壳式反应器。在许多情形中,反应区可以容纳在单个容器中或之间具有换热器的系列容器中。明显认为的是,使用本发明催化剂的乙酸还原方法可以在绝热反应器中进行,因为这种反应器构造与管壳式构造相比资本密集程度通常小很多。

[0116] 可使用本领域已知的各种催化剂载体来负载乙酸加氢催化剂。这类载体的实例无任何限制地包括铁氧化物、二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、硅酸钙、碳、石墨和它们的混合物。对于本发明,优选使用选自二氧化硅、偏硅酸钙和用硅酸钙促进的二氧化硅的含硅载体,当造粒为对在固定床反应器中使用足够致密的形式时,特别期望的是 SiO₂

含量为至少 99.7% 的热解二氧化硅。已发现任选用偏硅酸钙促进的高纯度、高表面积二氧化硅,特别是来自 Saint-Gobain NorPro 的 HSA SS 61138 等级,意想不到地优于用于本发明催化剂的其它载体。用作本发明载体的二氧化硅优选具有至少 $100\text{m}^2/\text{g}$,更优选至少 $150\text{m}^2/\text{g}$,更优选至少 $200\text{m}^2/\text{g}$,最优选约 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。在本说明书通篇中,术语“高表面积二氧化硅”应理解为表示具有至少 $250\text{m}^2/\text{g}$ 表面积的二氧化硅。含硅载体的活性/稳定性可以通过如下文所述纳入次要量的其它组分进行改性。可以使用任何便利的颗粒形状,包括丸粒、挤出物、球、喷雾干燥的、环、五辐轮状物 (pentaring)、三叶形物和四叶形物,尽管对于本申请通常优选使用圆柱形丸粒。

[0117] 催化剂载体的影响。

[0118] 除对金属前体 (即卤素, Cl^- 相对于 (vs.) 无卤素, NO_3^-) 和制备条件进行选择以外,所产生的金属-载体相互作用强烈地取决于下面 (underlying) 载体的结构和性能。

[0119] 对于各种二氧化硅负载 Pt-Sn 材料,研究碱性和酸性改性剂的影响。对于所有材料,除非另有说明,Pt 和 Sn 之间的摩尔比保持处于 1 : 1,还使总金属载量保持不变。特别地,在酸性载体例如 SiO_2 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、KA160 (即 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) 和 H-ZSM5 上制备的催化剂产生高的乙酸转化率,但是产生较低的乙醇选择性。引起注意的是, H-ZSM5 催化剂实际上产生作为主要产物的二乙醚,其最可能是通过乙醇脱水形成。基于 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 和基于 KA160 (即 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) 的催化剂均产生高的转化率和类似的对 EtOH 和 EtOAc 的选择性,在两种情形中 EtOAc 是主要产物。下面催化剂载体中存在的 Lewis 酸度似乎可有益于较高的乙酸转化率。虽然 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 中的酸度主要基于 Lewis 酸度,但是 KA160 (二氧化硅-氧化铝) 材料还具有强的布朗斯台德酸位,这可催化由残余乙酸和 EtOH 形成 EtOAc。基于 H-ZSM5 的催化剂具有甚至更强的酸性沸石类 (zeolytic) 布朗斯台德酸位和择形性,这是由于小的孔隙还可有助于通过乙醇脱水而酸催化形成二乙醚。将碱性改性剂加入到所研究的任何载体通常产生对乙醇的选择性的提高,伴随着乙酸转化率的明显降低。发现对于表 A 中条目 2 的 $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$,对于乙醇的最高选择性为 92%,用 CaSiO_3 促进的甚至纯的 TiO_2 以约 20% 的选择性产生乙醇。 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 和 $\text{TiO}_2\text{-CaSiO}_3$ 之间的对比暗示着酸位 (Lewis) 的位置密度还可以具有重要性,并且可最有可能通过与具体制备方法结合仔细地改变碱性和酸性促进剂而实现催化剂载体的酸性性能进一步最优化。

[0120] 表 A. 在乙酸的气相加氢中催化剂载体改性剂的催化剂活性数据的汇总。反应条件: 2.5ml 固体催化剂 (14/30 目, 1 : 1 稀释 (v/v, 用石英碎片, 14/30 目); $p = 200\text{psig}(14\text{bar})$; $0.09\text{g}/\text{min H}_2\text{OAc}$; $160\text{sccm}/\text{min H}_2$; $60\text{sccm}/\text{min N}_2$; $\text{GHSV} = 6570\text{h}^{-1}$; 反应时间为 12 小时。

[0121]

条目 No.	催化剂 ¹	产物选择性 (%) ²			HOAc ³ 转化率 (%)
		AcH	EtOH	EtOAc	
1	SiO ₂ -Pt _x Sn _{1-x} ; x = 0.50	-	74	26	73
2	SiO ₂ -CaSiO ₃ (5)-Pt(3)-Sn(1.8)	2	92	6	24
3	SiO ₂ -WO ₃ (10)-Pt(3)-Sn(1.8)	-	77	23	17
4	SiO ₂ -TiO ₂ (10)-Pt(3)-Sn(1.8)	-	47	53	73
5	TiO ₂ -CaSiO ₃ (5)-Pt(3)-Sn(1.8)	-	22	78	38
6	KA160-Pt(3)-Sn(1.8)	1	47	52	61
7	KA160-CaSiO ₃ (8)-Pt(3)-Sn(1.8)	1	84	15	43
8	(H-ZSM-5)-Pt(3)-Sn(1.8) ⁴	-	-	4	78 ⁴
9	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x = 0.75	-	56	44	9
10	SiO ₂ -CaSiO ₃ (5)-Re(4.5)-Pd(1)	-	83	17	8

[0122] ¹ 本文详细地描述了单独催化剂的制备。括号内的数字表示以重量%计的实际组分（金属、金属氧化物）的量。

[0123] ² 产物选择性（重量%）通过由 GC 分析校正的可靠样品进行计算。

[0124] ³ 乙酸转化率（%）通过如下进行计算：[HOAc] 转化率，% = {[HOAc]（进料，mmol/min）- [HOAc]（流出物，mmol/min）} / [HOAc]（进料，mmol/min）} * 100。

[0125] ⁴ 用该催化剂获得的主要产物是二乙醚（EtOEt），同时具有 96% 的选择性和 2646g/kg/h 的产率。

[0126] 对比 KA160(SiO₂-5% Al₂O₃) 与 KA160-CaSiO₃ 促进的催化剂观测到选择性向乙醇的明显转移。参见表 A 中条目 2、6 和 7，虽然在 84% 时，该催化剂的选择性仍低于 SiO₂-CaSiO₃ 基材料所观测到的选择性，但乙酸转化率保持处于 43%，是关于 SiO₂-CaSiO₃(5)-Pt(3)-Sn(1.8) 看到的乙酸转化率的几乎两倍。除“酸性改性剂”性能外，所有 CaSiO₃ 促进的材料似乎显示出改善的较长时期稳定性（虽然是在较低的转化率下）。具体地，在各种反应条件下在大于 220 小时的反应时间内 SiO₂-CaSiO₃(5)-Pt(3)-Sn(1.8) 催化剂表现出小于 10% 的活性降低。关于选择性，在 SiO₂ 和 SiO₂-CaSiO₃ 上制备的两种 Re-Pd 催化剂也显示出类似趋势。表 A 中条目 9 和 10，对于这两种材料，虽然转化率保持低于 10%，但对于 CaSiO₃ 促进的材料观测到向乙醇选择性的明显转移。表 4 中提供了关于产率的另外信息。

[0127] 因此，不受理论束缚，用于乙酸加氢催化剂的氧化物类载体通过引入非挥发性稳定剂-改性剂加以改性和稳定具有以下作用中的任一种：抵消存在其表面的上的酸位；或者使其表面热稳定使得能够获得期望的乙醇选择性改善，延长的催化剂寿命；或这二者。一般而言，基于处于其最稳定价态的氧化物的改性剂可具有低蒸气压力，且因此具有呈相当非挥发性。因此，基于在氧化物类载体上的 VIII 族金属（Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt 和 Os）或其它过渡金属（特别是 Ti、Zn、Cr、Mo 和 W）的加氢催化剂，优选以足够的量在载体本

身的表面上或内部引入碱土金属、碱金属、锌、钪、钇的氧化物和偏硅酸盐形式,这些氧化物和偏硅酸盐的前体形式,以及它们的混合物形式的碱性非挥发性稳定剂-改性剂,从而:抵消其表面上存在的酸位;赋予在遭遇乙酸加氢的温度下抗形状改变性(形状改变尤其主要归因于烧结、晶粒生长、晶界迁移、缺陷和位错迁移、塑性变形和/或其它温度诱导显微结构改变);或这两者。

[0128] 在本发明中,载体上的金属载量的量并非关键并且可在约 0.3 重量% - 约 10 重量%的范围内变化。特别优选基于催化剂重量计约 0.5 重量% - 约 6 重量%的金属载量。由于极其昂贵,典型地以相当仔细控制的量使用铂族金属,通常小于整个催化组合物的 10 重量%。低至 0.25-5%的铂,当与如本文所述的其它催化元素组合时,可提供优异的选择性,寿命和活性。典型地,在本发明的含铂催化剂中优选使用 0.5-5%,更优选 1-3%的铂。在铂锡催化剂的情形中,当在高表面积二氧化硅/偏硅酸钙上负载时优选使用 0.10-5%锡,更优选 0.25-3%锡,还更优选 0.5-2.5%锡,最优选约 3%铂和约 1.5%锡的组合(相当接近地对应于铂与锡的 1 : 1 摩尔比),或者基于较低重量百分数的铂的不太成比例的量。对于该催化剂,优选使用选自如上所述的高纯度高表面积二氧化硅、偏硅酸钙和用偏硅酸钙促进的高表面积二氧化硅的含硅载体。因此,可认识到的是,偏硅酸钙的量可以从 0 一直到 100 重量%宽泛地变化。因为偏硅酸钙趋向于具有较低的表面积,所以对于该催化剂,在本发明的载体中优选包括至少约 10%高表面积二氧化硅,更优选作为本发明的载体,优选使用约 95%高表面积二氧化硅,即来自 Saint-GobainNorPro 的 SS61138 高表面积(HSA)二氧化硅催化剂载体,其具有 250m²/g 的表面积;12nm 的中值孔径;通过压汞孔隙测量法测量的 1.0cm³/g 的总孔体积和约 22lbs/ft³ 的堆积密度。

[0129] 本发明的催化剂在并不是类似于汽车催化剂和柴油烟灰捕集装置那样浸渍到独石载体上的洗涂层中这种意义上是颗粒状催化剂,本发明的催化剂成形为颗粒,有时也称作珠或丸粒,具有各种形状中的任意形状,通过将很多这些成型的催化剂置于反应器中而将催化金属提供到反应区。常见的形状包括具有任意横截面的挤出物,在限定出挤出物表面的母线(generator)是平行线的意义上所述形状为广义柱体。球、喷雾干燥的微球、环、五辐轮状物和多叶形物均是可用的。典型地,根据所认知到的使气相与催化剂有效接触的能力按照经验对形状进行选择。

[0130] 高度合适的铂锡催化剂包含负载在表面积为约 250m²/g 的用约 0.5% -7.5%偏硅酸钙促进的高表面积二氧化硅上的约 3 重量%铂、1.5 重量%锡。用这种组合物在于 280℃ 下已经实现数百小时运行时间的催化剂寿命。在许多情形中,在上文提及的组合物中将能够用钯部分地替代铂。

[0131] 类似于前面段落中描述的那些但含有较少量的用相当大量钴促进的极其昂贵的铂的催化剂提供了良好的初始催化活性但倾向于不表现出与上述铂锡催化剂一样的延长催化剂寿命。该催化剂的含硅载体的优选级别(hierarchy)与铂锡催化剂基本上相同。优选的这类催化剂包括与约 1% - 约 20%钴,更优选约 2% - 约 15%钴,更优选约 8-12%钴组合的 0.25-5%铂,更优选 0.3-3%铂,最优选 0.5-1.5%铂。即使这些催化剂不如上述铂锡催化剂耐久,但在许多情形中,这可被极大地减少的所需铂的量、钴与铂族金属相比较低的成本和优异的初始选择性而在很大程度上得到抵消。当然,应理解的是,在许多情形中,可通过适当的再循环料流或使用较大的反应器弥补活性缺乏,但是较难以弥补差的选择性。

[0132] 基于用铈或钴促进的钯的催化剂提供了优异的催化活性和稍微较低的选择性,这种选择性丧失在高于 280℃ 的反应温度下加剧从而导致形成提高量的乙醛、二氧化碳和甚至烃。含钴催化剂与相应的铈催化剂相比典型地表现出稍微较好的选择性;但是,虽然这二者都提供了出人意料的长寿命催化活性,却都提供不了与最优选的在用偏硅酸钙稳定和改性的高纯度氧化铝上的铂/锡催化剂一样突出的催化剂寿命。此外可以将这种催化剂负载在用上述 I 族、II 族和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和它们的混合物稳定和改性的含硅载体上。高度合适的前体包括锌、碱金属和碱土金属的乙酸盐和硝酸盐,可以任选将它们以基于除乙酸根和/或硝酸根部分外的金属重量计约 1-5% 的量纳入到含硅载体中。

[0133] 在本发明的其它实施方案中,上述催化剂可以通过将选自氧化还原型活性改性剂、酸性改性剂和它们的混合物的改性剂纳入到含硅载体中进行改性从而改变在乙醇、乙酸乙酯和乙醛之间的相对选择性。合适的氧化还原型活性改性剂包括 WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 , 而酸性改性剂包括 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 和 Al_2O_3 。通过将这些改性剂合理地 (judicious) 纳入到含硅载体中,可以调变催化剂的活性以生产与市场波动和对各种产物的要求一致的更加期望的催化加氢产物相对量分布。典型地,这些材料可按含硅载体重量的约 1-50% 的量包括在含硅载体中。

[0134] 可使用本领域任何已知的方法进行金属浸渍。典型地,在浸渍之前,将载体在 120℃ 下干燥并成型为具有约 0.2-0.4mm 的尺寸分布的颗粒。任选地,可以将载体压制、压碎和筛分为所需尺寸分布。可使用任何使载体材料成型为所需尺寸分布的已知方法。在制备催化剂的优选方法中,可使用铂族金属组分例如铂族金属的合适化合物和/或络合物获得催化组分在载体例如载体颗粒上的分散体。可使用铂族金属的水可溶性化合物或水可分散性化合物或络合物将催化金属化合物浸渍到或沉积到载体颗粒上。在加热和/或施加真空时铂族金属组分分解。在一些情形中,没有进行液体的完全去除直到催化剂投入使用并且经受在操作期间所遭受的高温。通常,从经济和环境方面的观点来看,优选铂族金属可溶性化合物的水溶液。例如,合适的化合物为氯铂酸、胺溶解的氢氧化铂、硝酸钯或氯化钯、氯化钠钯、氯化钠铂等,尽管当乙醇是所需产物时优选避免使用卤素。在煅烧步骤期间,或至少在使用催化剂的初始阶段期间,将这些化合物转化为铂族金属的催化活性形式或其催化活性氧化物。然而一般而言,优选使用不含氯化物的铂族金属前体,因为已发现由 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 制备的催化剂似乎表现出提高的乙醇选择性。

[0135] 由于通常认为本发明的催化剂是双金属,在这样的情形中,一种金属充当促进剂金属而另一种金属为主金属。例如,在铂锡催化剂的情形中,铂可以被认为用于制备本发明加氢催化剂的主金属,而锡可被认为是促进剂金属。然而,应注意的是,有时这样的区别可能具有误导性,特别是在其中铂锡催化剂对乙醇的选择性的这种情形下,在不存在锡和不存在铂的情况下所需的产物均接近为 0。出于便利,优选将铂族金属指代为主要催化剂而将其它金属指代为促进剂。这不应该看作是催化活性根本机理的指示。

[0136] 经常分两个步骤中浸渍双金属催化剂。首先,加入“促进剂”金属,接着是“主”金属。每个浸渍步骤后接着进行干燥和煅烧。双金属催化剂还可以通过共浸渍进行制备。在如上所述促进的双金属催化剂的情形中,可以使用相继浸渍,开始加入“促进剂金属接着是包括两种主要金属即 Pt 和 Sn 的共浸渍的第二浸渍步骤。例如, SiO_2 上的 $\text{PtSn}/\text{CaSiO}_3$ 可以通过如下进行制备:首先将 CaSiO_3 浸渍到 SiO_2 上,接着用氯铂酸、胺溶解的氢氧化铂、硝酸

钯或氯化钯、氯化钠钯、氯化钠铂、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 等的稀混合物进行共浸渍。再次地,每个浸渍后接着进行干燥和煅烧。在大多数情形中,可以使用金属硝酸盐溶液进行浸渍。然而,还可使用在煅烧时释放金属离子的各种其它可溶盐。用于浸渍的其它合适金属盐的实例包括金属酸,例如高铈酸溶液、金属草酸盐等。在其中产生基本上纯的乙醇的那些情形中,通常优选避免使用铂族金属的卤化前体,而是使用含氮的胺和 / 或硝酸盐基前体。

[0137] 可以在许多条件下于蒸气状态中进行反应。优选地,在气相中进行反应。可以使用例如为约 125°C - 350°C , 更常见约 200°C - 约 325°C , 优选约 225°C - 约 300°C , 最优选约 250°C - 约 300°C 的反应温度。压力对于反应通常并非关键,可以使用低于大气压、大气压或超过大气压的压力。然而,在大多数情形中,反应压力可为约 1-30 个绝对大气压。在本发明方法的另一方面,典型地可在刚刚足以克服穿过催化床的压降的压力下以所选择的总时空速度 (“GHSV”) 进行加氢,尽管不限制使用较高的压力,但应理解,对于本发明的催化剂在易于使用 5000hr^{-1} 和 $6,500\text{hr}^{-1}$ 的空速下可能经历通过反应器床的相当大的压降。

[0138] 虽然该反应每摩尔乙酸消耗 2 摩尔氢气从而产生 1 摩尔乙醇,但进料流中氢气与乙酸的摩尔比可以在宽范围之间变化,例如为约 100 : 1-1 : 100。然而这样的比率优选为约 1 : 20-1 : 2。最优选地,氢气与乙酸的摩尔比为约 5 : 1。

[0139] 有关本发明方法所使用的原料可以衍生自任何合适的来源,包括天然气、石油、煤、生物质等。众所周知通过甲醇羰基化、乙醛氧化、乙烯氧化、氧化发酵和厌氧发酵等生产乙酸。由于石油和天然气波动,或多或少变得昂贵,所以由替代碳源生产乙酸和中间体例如甲醇和一氧化碳的方法已逐渐引起关注。特别地,当石油与天然气相比相对昂贵时,由衍生自任何合适碳源的合成气体 (“合成气”) 生产乙酸可能变得有利。例如, Vidalin 的美国专利 No. 6, 232, 352 (通过引用将其公开内容并入本文) 教导了改造甲醇装置用以制造乙酸的方法。通过改造甲醇装置,对于新的乙酸装置,与 CO 产生有关的大量资金费用得到显著降低或在很大程度上消除。使所有或部分合成气从甲醇合成环路发生转向并供给到分离器单元以回收 CO 和氢气,然后将它们用于生产乙酸。除乙酸外,这种方法还可用于制备有关本发明所可利用的氢气。

[0140] Steinberg 等的美国专利 No. RE 35, 377 (也通过引用将其并入本文) 提供了一种通过使含碳材料例如油、煤、天然气和生物质材料转化生产甲醇的方法。该方法包括使固体和 / 或液体含碳材料加氢气化以获得工艺气体,用另外的天然气将该工艺气体蒸汽热解以形成合成气。将该合成气转化为可以羰基化为乙酸的甲醇。该方法同样产生如上述有关本发明所使用的氢气。还参见 Grady 等的美国专利 No. 5, 821, 111 以及 Kindig 等的美国专利 No. 6, 685, 754, 其公开了一种将废生物质通过气化转化为合成气的方法,通过引用将它们的公开内容并入本文。

[0141] 可以使乙酸在反应温度下气化,然后可将气化乙酸随同未稀释状态或用相对惰性的载气例如氮气、氩气、氦气、二氧化碳等稀释的氢气一起给进。

[0142] 或者,可以直接从 Scates 等的美国专利 No. 6, 657, 078 (通过引用将其全文并入本文) 中所描述的一类甲醇羰基化单元的闪蒸容器取出蒸气形式的乙酸作为粗产物。可以将粗蒸气产物直接给进到本发明的反应区而不需要冷凝乙酸和轻馏分或者除去水,从而节省总体工艺费用。

[0143] 接触或停留时间也可以宽泛地变化,这些变量取决于乙酸的量、催化剂、反应器、

温度和压力。当使用除固定床外的催化剂系统时,典型的接触时间为几分之一秒到大于若干小时,至少对于气相反应,优选的接触时间为约 0.5-100 秒。

[0144] 典型地,催化剂在例如形状为伸长的管道或导管的固定床反应器中使用,其中典型地为蒸气形式的反应物穿过或通过所述催化剂。如果需要,可使用其它反应器,例如流化床或沸腾床反应器。在一些情形中,加氢催化剂可以与惰性材料例如玻璃棉结合使用以调节反应物料流通过催化剂床的压降和反应物化合物与催化剂颗粒的接触时间。

[0145] 下面的实施例描述了用于制备本发明方法所使用的各种催化剂的操作。在所有这些制备和实施例中,在使用小写字体或草写体“l”时,其用于避免小写字体字母“l”、数字“1”以及大写字体或大写字母“I”之间在许多字体和 / 或字样中固有的含混不清,因为语言的含义由常见用法产生,应理解其是指代“升”,尽管其缺乏任何国际承认。

[0146] 催化剂制备 (一般)

[0147] 催化剂载体在使用之前在循环空气下于 120°C 下干燥过夜。除非另外提及,所有商业载体 (即 SiO_2 、 ZrO_2) 以 14/30 目或以其原始形状 (1/16 英寸或 1/8 英寸丸粒) 使用。在加入金属之后将粉末状材料 (即 CaSiO_3) 粒化、压碎和筛分。在下面章节中更为详细地描述每种催化剂的制备。

[0148] 催化剂制备 A

[0149] 高纯度低表面积二氧化硅上 0.5 重量%铂和 5 重量%锡的制备

[0150] 在氮气氛围下的烘箱中于 120°C 下将均匀粒径分布为约 0.2mm 的粉末化和过筛的高表面积二氧化硅 NPSG SS61138 (100g) 干燥过夜,并然后将其冷却至室温。向其中加入硝酸铂 (Chempur) (0.82g) 在蒸馏水 (8ml) 中的溶液和草酸锡 (Alfa Aesar) (8.7g) 在稀硝酸 (1N, 43.5ml) 中的溶液。在逐渐加热到 110°C (> 2 小时, 10°C /min) 的烘箱中干燥所得浆料。然后在 500°C (6 小时, 1°C /min) 下煅烧经浸渍的催化剂混合物。

[0151] 催化剂制备 B

[0152] 高表面积二氧化硅上 1 重量%铂和 1 重量%锡的制备

[0153] 基本上重复催化剂制备 A 的工序,不同之处在于利用硝酸铂 (Chempur) (1.64g) 在蒸馏水 (16ml) 中的溶液和草酸锡 (Alfa Aesar) (1.74g) 在稀硝酸 (1N, 8.5ml) 中的溶液。

[0154] 催化剂制备 C

[0155] 在偏硅酸钙上 1 重量%铂和 1 重量%锡的制备

[0156] 基本上重复催化剂制备 B 的工序,不同之处在于利用硝酸铂 (Chempur) (1.64g) 在蒸馏水 (16ml) 中的溶液和草酸锡 (Alfa Aesar) (1.74g) 在稀硝酸 (1N, 8.5ml) 中的溶液,并利用偏硅酸钙作为催化剂载体。

[0157] 催化剂制备 D

[0158] 高表面积二氧化硅上 0.5 重量%铂、0.5 重量%锡和 0.2 重量%钴的制备

[0159] 在氮气氛围下的烘箱中于 120°C 下将均匀粒径分布为约 0.2mm 的粉末化和过筛的高表面积二氧化硅 (100g) 干燥过夜,并然后将其冷却至室温。向其中加入硝酸铂 (Chempur) (0.82g) 在蒸馏水 (8ml) 中的溶液和草酸锡 (Alfa Aesar) (0.87g) 在稀硝酸 (1N, 4.5ml) 中的溶液。在逐渐加热到 110°C (> 2 小时, 10°C /min) 的烘箱中干燥所得浆料。然后在 500°C (6 小时, 1°C /min) 下煅烧经浸渍的催化剂混合物。向这种经煅烧和冷却的材料中加入六水合硝酸钴 (0.99g) 在蒸馏水 (2ml) 中的溶液。在逐渐加热到 110°C (> 2 小

时,10℃ /min) 的烘箱中干燥所得浆料。然后在 500℃ (6 小时,1℃ /min) 下煅烧经浸渍的催化剂混合物。

[0160] 催化剂制备 E

[0161] 高纯度低表面积二氧化硅上 0.5 重量%锡的制备

[0162] 在氮气氛围下的烘箱中于 120℃ 下将均匀粒径分布为约 0.2mm 的粉末化和过筛的高纯度低表面积二氧化硅 (100g) 干燥过夜,并然后将其冷却至室温。向其中加入草酸锡 (Alfa Aesar) (1.74g) 在稀硝酸 (1N,8.5ml) 中的溶液。在逐渐加热到 110℃ (> 2 小时,10℃ /min) 的烘箱中干燥所得浆料。然后在 500℃ (6 小时,1℃ /min) 下煅烧经浸渍的催化剂混合物。

[0163] 催化剂制备 F

[0164] 高表面积二氧化硅上 2 重量%铂和 2 重量%锡的制备

[0165] 在循环空气烘箱气氛中于 120℃ 下将均匀粒径分布为约 0.2mm 的粉末化和过筛的高表面积二氧化硅 NPSG SS61138 (100g) 干燥过夜,并然后将其冷却至室温。向其中加入六水合硝酸盐 (Chempur) 溶液。在逐渐加热到 110℃ (> 2 小时,10℃ /min) 的烘箱中干燥所得浆料,然后将其煅烧。向其中加入硝酸铂 (Chempur) 在蒸馏水中的溶液和草酸锡 (Alfa Aesar) 在稀硝酸中的溶液。在逐渐加热到 110℃ (> 2 小时,10℃ /min) 的烘箱中干燥所得浆料。然后在 500℃ (6 小时,1℃ /min) 下煅烧经浸渍的催化剂混合物。

[0166] 催化剂制备 G

[0167] 用 5% ZnO 促进的高表面积二氧化硅上 1 重量%铂和 1 重量%锡的制备

[0168] 基本上重复催化剂制备 F 的工序,不同之处在于:将六水合硝酸锌溶液加入到催化剂制备 F 所描述的高表面积二氧化硅中。在逐渐加热到 110℃ (> 2 小时,10℃ /min) 的烘箱中干燥所得浆料。然后,将硝酸铂 (Chempur) 在蒸馏水中的溶液和草酸锡 (Alfa Aesar) (1.74g) 在稀硝酸 (1N,8.5ml) 中的溶液随后加入到锌促进的高表面积二氧化硅中。

[0169] 催化剂制备 H

[0170] 用 5% SnO₂ 促进的高表面积二氧化硅上 1 重量%铂和 1 重量% Zn 的制备

[0171] 基本上重复催化剂制备 G 的工序,不同之处在于:将乙酸锡 (Sn(OAc)₂) 溶液而不是六水合硝酸锌;以及硝酸铂 Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ (Aldrich) 在蒸馏水中的溶液和草酸锡 (Alfa Aesar) 在稀硝酸中的溶液加入到高表面积二氧化硅中。

[0172] 催化剂制备 I

[0173] 偏硅酸钙上 1.5 重量%铂、0.5 重量%锡的制备

[0174] 利用硝酸铂 (Chempur) 在蒸馏水中的溶液和草酸锡 (Alfa Aesar) 在稀硝酸中的溶液重复上述催化剂制备 C 的工序。

[0175] 催化剂制备 J

[0176] 高表面积二氧化硅上 1.5 重量%铂、10 重量%钴的制备

[0177] 利用硝酸铂 (Chempur) 在蒸馏水中的溶液,六水合硝酸钴 (II) (1.74g) 的溶液代替辛酸亚锡重复上述催化剂制备 H 的工序。表 1 中显示了制备的催化剂组成以及本文中通过类似工序制备和测试的其它催化剂组成。

[0178] 催化剂制备 K-O

[0179] SiO₂-Pt_xSn_{1-x} (0 < x < 1)。改变 Pt 的摩尔分数并同时维持 1.20mmol 的总金属量

(Pt+Sn) 来制备五种材料。下面的制备描述了催化剂制备 K, 即 $\text{SiO}_2\text{-Pt}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ (即 $x = 0.5$; 两种金属等摩尔比) 的工序。同样地使用适当量的金属前体 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 进行其余制备 (即 $x = 0, 0.25, 0.75$ 和 1.00 ; 分别是催化剂制备 L、M、N 和 O)。所述催化剂通过如下进行制备: 首先将 $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ (来自 Aldrich 的乙酸锡, $\text{Sn}(\text{OAc})_2$) ($0.1421\text{g}, 0.60\text{mmol}$) 加入到含有 6.75ml 的 $1:1$ 稀释的冰乙酸 (Fisher) 的小瓶中。在室温下搅拌该混合物 15 分钟, 然后加入 0.2323g (0.60mmol) 固体 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich)。在室温下搅拌该混合物另外 15 分钟, 然后将其滴加到在 100ml 圆底烧瓶内的 5.0g 干燥 SiO_2 催化剂载体 (高纯度二氧化硅催化剂载体 HSA SS#61138, $\text{SA} = 250\text{m}^2/\text{g}$; SZ#61152, $\text{SA} = 156\text{m}^2/\text{g}$; Saint-Gobain NorPro) 中。连续搅拌该金属溶液直到将所有 Pt/Sn 混合物加入到 SiO_2 催化剂载体中并同时在每次加入金属溶液后旋转该烧瓶。在该金属溶液的加入完成之后, 将含有浸渍催化剂的烧瓶维持在室温下静置 2 小时。然后将该烧瓶连接到旋转蒸发器 (浴温 80°C), 抽空直至干燥并同时缓慢旋转该烧瓶。然后在 120°C 下将该材料进一步干燥过夜, 然后使用如下温度程序进行煅烧: $25 \rightarrow 160^\circ\text{C}$ / 斜率为 $5.0\text{deg}/\text{min}$; 保持 2.0 小时; $160 \rightarrow 500^\circ\text{C}$ / 斜率为 $2.0\text{deg}/\text{min}$; 保持 4 小时。产量: 5.2g 深灰色材料。

[0180] 催化剂制备 P

[0181] $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$ 。该材料通过首先将 CaSiO_3 (Aldrich) 加入到 SiO_2 催化剂载体, 接着按先前所述加入 Pt/Sn 进行制备。首先, CaSiO_3 (≤ 200 目) 的水性悬浮液通过将 0.52g 该固体加入到 13ml 去离子水中, 接着加入 1.0ml 胶体 SiO_2 (15 重量% 溶液, NALCO) 进行制备。在室温下搅拌该悬浮液 2 小时, 并然后使用始润浸渍技术加入 10.0g SiO_2 催化剂载体 ($14/30$ 目)。静置 2 小时之后, 将该材料蒸发至干, 接着在循环空气下于 120°C 下干燥过夜并在 500°C 下煅烧 6 小时。然后使用 0.6711g (1.73mmol) 的 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 和 0.4104g (1.73mmol) 的 $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 按照上文就 $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$ 材料所述的工序将所有 $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3$ 材料用于 Pt/Sn 金属浸渍。产量: 11.21g 深灰色材料。

[0182] 催化剂制备 Q

[0183] $\text{CaSiO}_3\text{-Pt}(1)\text{-Sn}(1)$ 。向 100ml 含有聚四氟乙烯涂覆的磁性搅拌棒的圆底烧瓶中加入 40ml 的 1.0M NH_3 , 接着加入 0.2025g (0.52mmol) 固体 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 。随着搅拌溶解 Pt 络合物并然后加入 0.2052g (0.87mmol) 固体 $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 。接下来, 随着搅拌加入 10.0g 的 CaSiO_3 (≤ 200 目); 然后将该混合物加热到 80°C 并在该温度下搅拌 2 小时。然后使用旋转蒸发器 (浴温 80°C) 将该悬浮液抽空直至干燥, 将固体转移到瓷蒸发皿中, 并在循环空气下于 120°C 下干燥过夜。在煅烧 ($25^\circ\text{C} \rightarrow 160^\circ\text{C}$ / 斜率为 $5.0\text{deg}/\text{min}$; 保持 2.0 小时; $160 \rightarrow 500^\circ\text{C}$ / 斜率为 $2.0\text{deg}/\text{min}$; 保持 4 小时) 后, 在压力下, 特别是施加 $40,000\text{lbs}$ 的力进行压制 15 分钟, 将材料压制、粒化, 并且压碎和筛分为 $14/30$ 目。产量: 9.98g 的棕褐色材料。

[0184] 催化剂制备 R

[0185] $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(10)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$ 。按如下制备 TiO_2 -改性的二氧化硅载体。将 4.15g (14.6mmol) 的 $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$ 在 2-丙醇 (14ml) 中的溶液滴加到在 100ml 圆底烧瓶内的 10.0g SiO_2 催化剂载体 ($1/16$ 英寸挤出物) 中。让该烧瓶在室温下静置 2 小时, 然后使用旋转蒸发器 (浴温 80°C) 抽空直至干燥。接下来, 将 20ml 去离子水缓慢加入到该烧瓶, 并让该材料维持静置 15 分钟。然后通过过滤除去所产生的水/2-丙醇, 再重复加入 H_2O

2 次。在循环空气下于 120℃ 下将最终材料干燥过夜,接着在 500℃ 下煅烧 6 小时。然后使用 0.6711g(1.73mmol) 的 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 和 0.4104g(1.73mmol) 的 $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 按照上文就 $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$ 材料所述的工序将所有 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 材料用于 Pt/Sn 金属浸渍。产量:11.98g 深灰色 1/16 英寸挤出物。

[0186] 催化剂制备 S

[0187] $\text{SiO}_2\text{-WO}_3(10)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$ 。按如下制备 WO_3 -改性的二氧化硅载体。将 1.24g(0.42mmol) 的 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{AMT})$ 在去离子水(14ml)中的溶液滴加到在 100ml 圆底烧瓶内的 10.0g $\text{SiO}_2\text{NPSGSS61138}$ 催化剂载体($\text{SA} = 250\text{m}^2/\text{g}$, 1/16 英寸挤出物)中。将该烧瓶维持在室温下静置 2 小时,然后使用旋转蒸发器(浴温 80℃)抽空直至干燥。在循环空气下于 120℃ 下将所得材料干燥过夜,接着在 500℃ 下煅烧 6 小时。然后使用 0.6711g(1.73mmol) 的 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 和 0.4104g(1.73mmol) 的 $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 按照上文就 $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$ 材料所述的工序将所有(浅黄色) $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ 材料用于 Pt/Sn 金属浸渍。产量:12.10g 深灰色 1/16 英寸挤出物。

[0188] 催化剂制备 T

[0189] $(\text{H-ZSM-5})\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$ 。该材料通过 H-ZSM-5(由 $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ 通过在空气中于 550℃ 下煅烧 8 小时制得)的浆料浸渍进行制备。0.6711g(1.73mmol) 的 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 和 0.4104g(1.73mmol) 的 $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 的水溶液通过将所述组分加入到在 100ml 圆底烧瓶内的 40ml 1:1 稀释的乙酸中并在室温下搅拌该混合物 15 分钟进行制备。接下来,随着搅拌将 10.0g 固体细粉末状 H-ZSM-5 加入到所述溶液中,在室温下搅拌该混合物另外 2 小时。然后使用旋转蒸发器(浴温 80℃)将该烧瓶抽空直至干燥,并在循环空气下于 120℃ 下将所得材料干燥过夜。在煅烧(250℃ → 160℃ / 斜率为 5.0deg/min;保持 2.0 小时;160 → 500℃ / 斜率为 2.0deg/min;保持 4 小时)后,将该材料压制、粒化、压碎且筛分为 14/30 目。产量:9.55g 灰色材料。

[0190] 催化剂制备 U

[0191] $\text{SiO}_2\text{-Re}_x\text{Pd}_{1-x}(0 < x < 1)$ 。改变 Re 的摩尔分数并同时维持 1.20mmol 的总金属量(Re+Pd)来制备五种材料。下面的制备描述了 $\text{SiO}_2\text{-Re}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ (即 $x = 0.5$;两种金属等摩尔比)的工序。同样地使用适当量的金属前体 NH_4ReO_4 和 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 进行其余制备(即 $x = 0, 0.25, 0.75$ 和 1.00)。所述金属溶液通过如下进行制备:首先将 NH_4ReO_4 (0.1609g, 0.60mmol) 加入到含有 6.75ml 去离子水的小瓶中。在室温下搅拌该混合物 15 分钟,然后加入 0.1154g(0.60mmol) 固体 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 。在室温下搅拌该混合物另外 15 分钟,然后将其滴加到在 100ml 圆底烧瓶内的 5.0g 干燥 SiO_2 催化剂载体(14/30 目)中。在该金属溶液的加入完成之后,将含有浸渍催化剂的烧瓶维持在室温下静置 2 小时。然后将该烧瓶连接到旋转蒸发器(浴温 80℃),抽空直至干燥。按上文就 $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$ 材料所述进行所有其它操作(干燥、煅烧),见上文。产量:5.1g 棕色材料。

[0192] 催化剂制备 V

[0193] $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Re}(4.5)\text{-Pd}(1)$ 。按就 $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$ 所描述制备 $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)$ 改性的催化剂载体,见上文。然后通过用含有 NH_4ReO_4 和 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 的水溶液浸渍 $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)$ (1/16 英寸挤出物)制备 Re/Pd 催化剂。该金属溶液通过首先将 NH_4ReO_4 (0.7237g, 2.70mmol) 加入到含有 12.0ml 去离子水的小瓶中进行制备。在室温下搅

拌该混合物 15 分钟,然后加入 0.1756g(0.76mmol) 固体 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 。在室温下搅拌该混合物另外 15 分钟,然后将其滴加到在 100ml 圆底烧瓶内的 10.0g 干燥 $\text{SiO}_2-(0.05)\text{CaSiO}_3$ 催化剂载体中。在该金属溶液的加入完成之后,将含有浸渍催化剂的烧瓶维持在室温下静置 2 小时。按上文就 $\text{SiO}_2-\text{Re}_x\text{Pd}_{1-x}$ 材料所述进行所有其它处理(干燥、煅烧),见上文。产量:10.9g 棕色材料。

[0194] 催化剂制备 W

[0195] $\text{CaSiO}_3-\text{Re}(5)-\text{Pd}(2.5)$ 。该材料通过 CaSiO_3 (粉末, ≤ 200 目)的浆料浸渍进行制备。0.6169g(2.30mmol) 的 NH_4ReO_4 和 0.5847g(2.53mmol) 的 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 的水溶液通过将所述组分加入到在 100ml 圆底烧瓶内的 40ml 去离子水中并在室温下搅拌该混合物 15 分钟进行制备。接下来,随着搅拌将 10.0g 固体细粉末状 CaSiO_3 加入到所述溶液中,在室温下搅拌该混合物另外 2 小时。然后使用旋转蒸发器(浴温 80°C)将该烧瓶抽空直至干燥,并在循环空气下于 120°C 下将所得材料干燥过夜。按上文就 $\text{SiO}_2-\text{Re}_x\text{Pd}_{1-x}$ 材料所述进行所有其它处理(干燥、煅烧),见上文。使用施加 40,000lbs 的力 15 分钟的压机将最终材料压制、粒化,并且压碎和筛分为 14/30 目。产量:10.65g 的棕色材料。

[0196] 催化剂制备 X

[0197] $\text{SiO}_2-\text{Co}(10)-\text{Pt}(1)$ 。该材料通过用含有 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 的水溶液浸渍 HSA SiO_2 (14/30 目)进行制备。该金属溶液通过首先将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.56g, 19.1mmol) 加入到含有 12.0ml 去离子水的小瓶中进行制备。在室温下搅拌该混合物 15 分钟,然后加入 0.2255g(0.58mmol) 固体 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 。在室温下搅拌该混合物另外 15 分钟,然后将其滴加到在 100ml 圆底烧瓶内的 10.0g 干燥 SiO_2 催化剂载体(14/30 目)中。在该金属溶液的加入完成之后,将含有浸渍催化剂的烧瓶维持在室温下静置 2 小时。按上文就 $\text{SiO}_2-\text{Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$ 材料所述进行所有其它处理(干燥、煅烧),见上文。产量:11.35g 黑色材料。

[0198] 催化剂制备 Y

[0199] $\text{CaSiO}_3-\text{Co}(10)-\text{Pt}(1)$ 。该材料通过 CaSiO_3 (粉末, ≤ 200 目)的浆料浸渍进行制备。5.56g(19.1mmol) 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.2255g(0.58mmol) 的 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 的水溶液通过将所述组分加入到在 100ml 圆底烧瓶内的 40ml 去离子水中并在室温下搅拌该混合物 15 分钟进行制备。接下来,随着搅拌将 10.0g 固体细粉末状 CaSiO_3 加入到所述溶液中。然后将该混合物加热到 65°C ,并在该温度下搅拌另外 2 小时。然后使用旋转蒸发器(浴温 80°C)将该烧瓶抽空直至干燥,并在循环空气下于 120°C 下将所得材料干燥过夜。按上文就 $\text{SiO}_2-\text{Co}(10)-\text{Pt}(1)$ 材料所述进行所有其它处理(干燥、煅烧),见上文。将最终材料在压力下压制、粒化,并且压碎和筛分为 14/30 目。产量:10.65g 的黑色材料。

[0200] 催化剂制备 Z

[0201] $\text{ZrO}_2-\text{Co}(10)-\text{Pt}(1)$ 。该材料通过用含有 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 的水溶液浸渍 ZrO_2 (SZ 61152, Saint-Gobain NorPro, 14/30 目)进行制备。该金属溶液通过首先将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.56g, 19.1mmol) 加入到含有 5.0ml 去离子水的小瓶中进行制备。在室温下搅拌该混合物 15 分钟,然后加入 0.2255g(0.58mmol) 固体 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 。在室温下搅拌该混合物另外 15 分钟,然后将其滴加到在 100ml 圆底烧瓶内的 10.0g 干燥 ZrO_2 催化剂载体(14/30 目)中。在该金属溶液的加入完成之后,将含有浸渍催化剂的烧瓶维持在室

温下静置 2 小时。按上文就 $\text{SiO}_2\text{-Co}(10)\text{-Pt}(1)$ 所述进行所有其它处理（干燥、煅烧），见上文。产量：11.35g 黑色材料。

[0202] 催化剂制备 AA

[0203] $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(2.5)\text{-Pt}(1.5)\text{-Sn}(0.9)$ 。

[0204] 该材料按上文就 $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$ 所述使用 0.26g CaSiO_3 , 0.5ml 胶体 SiO_2 (15 重量%溶液, NALCO), 0.3355g (0.86mmol) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 和 0.2052g (0.86mmol) $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 进行制备。产量：10.90g 深灰色材料。

[0205] 催化剂制备 BB

[0206] $\text{TiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$ 。

[0207] 该材料通过首先将 CaSiO_3 加入到 TiO_2 催化剂（锐钛矿，14/30 目）载体，接着按先前所述加入 Pt/Sn 进行制备。首先， CaSiO_3 (≤ 200 目) 的水性悬浮液通过将 0.52g 该固体加入到 7.0ml 去离子水中，接着加入 1.0ml 胶体 SiO_2 (15 重量%溶液, NALCO) 进行制备。在室温下搅拌该悬浮液 2 小时，并然后使用始润浸渍技术加入 10.0g TiO_2 催化剂载体 (14/30 目)。静置 2 小时之后，将该材料蒸发至干，接着在循环空气下于 120℃ 下干燥过夜并在 500℃ 下煅烧 6 小时。然后使用 0.6711g (1.73mmol) 的 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 和 0.4104g (1.73mmol) 的 $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 按照上文就 $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$ 材料所描述的工序将所有 $\text{TiO}_2\text{-CaSiO}_3$ 材料用于 Pt/Sn 金属浸渍。产量：11.5g 浅灰色材料。

[0208] 催化剂制备 CC

[0209] $\text{KA160-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$ 。

[0210] 该材料按先前就 $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$ 所述通过 KA160 催化剂载体 ($\text{SiO}_2\text{-(0.05)Al}_2\text{O}_3$, Sud Chemie, 14/30 目) 的始润浸渍法浸渍进行制备，见上文。该金属溶液通过首先将 $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ (0.2040g, 0.86mmol) 加入到含有 4.75ml 的 1 : 1 稀释的冰乙酸的小瓶中进行制备。在室温下搅拌该混合物 15 分钟，然后加入 0.3350g (0.86mmol) 固体 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 。在室温下搅拌该混合物另外 15 分钟，然后将其滴加到在 100ml 圆底烧瓶内的 5.0g 干燥 KA160 催化剂载体 (14/30 目) 中。按上文 $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$ 所述进行所有其它处理、干燥和煅烧。产量：5.23g 棕褐色材料。

[0211] 催化剂制备 DD

[0212] $\text{KA160-CaSiO}_3(8)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$ 。

[0213] 该材料通过首先将 CaSiO_3 加入到 KA160 催化剂载体，接着按上文就 $\text{KA160-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$ 所述加入 Pt/Sn 进行制备。首先， CaSiO_3 (≤ 200 目) 的水性悬浮液通过将 0.42g 该固体加入到 3.85ml 去离子水中，接着加入 0.8ml 胶体 SiO_2 (15 重量%溶液, NALCO) 进行制备。在室温下搅拌该悬浮液 2 小时，并然后使用始润浸渍技术加入 5.0g KA160 催化剂载体 (14/30 目)。静置 2 小时之后，将该材料蒸发至干，接着在循环空气下于 120℃ 下干燥过夜并在 500℃ 下煅烧 6 小时。然后使用 0.3350g (0.86mmol) 的 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 和 0.2040g (0.86mmol) 的 $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ 按照上文就 $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$ 材料所述工序将所有 KA160- CaSiO_3 材料用于 Pt/Sn 金属浸渍。产量：5.19g 棕褐色材料。

[0214]

表1 催化剂概述

CP	PGM	促进剂	其它	载体	实施例
A	0.5 wt% Pt	5 wt% Sn	--	HP LSA SiO ₂	<u>1</u>
B.	1 wt% Pt	1 wt% Sn	--	HP LSA SiO ₂	2
C	1 wt% Pt	1 wt% Sn	--	CaSiO ₂	4
D.	0.5 wt% Pt	0.5 wt% Sn	0.2 wt% Co	HP LSA SiO ₂	--
E	--	0.5 wt% Sn	--	HP LSA SiO ₂	CE1
F.	2 wt% Pt	2 wt% Sn	--	HSA SiO ₂	
G	1 wt% Pt	1wt% Sn	5 wt% ZnO	HSA SiO ₂	4
H	1 wt% Pt	1 wt% Zn	5SnO ₂	HSA SiO ₂	4
I	1.5 wt% Pt	0.5 wt% Sn	--	Ca SiO ₂	4
J.	1 wt% Pt	--	10 wt% Co	HSA SiO ₂	4
K	SiO ₂ -Pt _x Sn _(1-x) (Σ [Pt] + [Sn] = 1.20 mmol X=0.5)		--	HSA SiO ₂	
L	SiO ₂ -Pt _x Sn _(1-x) (Σ [Pt] + [Sn] = 1.20 mmol X=0)		--	HSA SiO ₂	
M	SiO ₂ -Pt _x Sn _(1-x) (Σ [Pt] + [Sn] = 1.20 mmol X=0.75)		--	HSA SiO ₂	
N	SiO ₂ -Pt _x Sn _(1-x) (Σ [Pt] + [Sn] = 1.20 mmol X=0.25)		--	HSA SiO ₂	
O	SiO ₂ -Pt _x Sn _(1-x) (Σ [Pt] + [Sn] = 1.20 mmol X=1)			HSA SiO ₂	
P	3 wt% Pt	1.8 wt% Sn	5 wt% CaSiO ₃	HSA SiO ₂	
Q	1 wt% Pt	1 wt% Sn		CaSiO ₃	
R	3 wt% Pt	1.8 wt% Sn	10 wt % TiO ₂	HSA SiO ₂ ?	
S	3 wt% Pt	1.8 wt% Sn	WO ₃	HSA SiO ₂	
T	3 wt% Pt	1.8 wt% Pt		H-ZSM-5	
U	SiO ₂ -Re _x Pd _(1-x) (Σ [Re] + [Pd] = 1.20 mmol X=0.5)			HSA SiO ₂	

[0215]

表 1
催化剂概述 (含量)

CP	PGM		促进剂	其它	载体
V	$\text{SiO}_2\text{-Re}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ ($\Sigma [\text{Re}] + [\text{Pd}] = 1.20 \text{ mmol}$ $X=0$)			HSA SiO_2	
W	$\text{SiO}_2\text{-Re}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ ($\Sigma [\text{Re}] + [\text{Pd}] = 1.20 \text{ mmol}$ $X=.25$)			HSA SiO_2	
X	$\text{SiO}_2\text{-Re}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ ($\Sigma [\text{Re}] + [\text{Pd}] = 1.20 \text{ mmol}$ $X=.75$)			HSA SiO_2	
Y	$\text{SiO}_2\text{-Re}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ ($\Sigma [\text{Re}] + [\text{Pd}] = 1.20 \text{ mmol}$ $X=1$)			HSA SiO_2	
Z	1 mol% Pd	4.5 mol% Re	5 wt% CaSiO_3	HSA $\text{SiO}_2?$	
AA	1.5%Pt	0.9% Sn	2.5% CaSiO_3	SiO_2	
BB	3%Pt	1.8%Sn	5% CaSiO_3	TiO_2	
CC	3%-Pt	1.8% Sn		KA160	
DD	3%Pt	1.8% Sn.	8% CaSiO_3	KA-160	
AAA	2.5 wt% Pd	5 wt% Re		CaSiO_3	
BBB	1 wt% Pt	10 wt% Co		HSA SiO_2	
CCC	1 wt% Pt	10 wt% Co		CaSiO_3	
DDD	1 wt% Pt	10wt% Co		ZrO_2	

[0216] 产物的气相色谱法 (gc) 分析

[0217] 通过在线 GC 进行产物的分析。使用配备有 1 个火焰离子化检测器 (FID) 和 2 个热导检测器 (TCD) 的三通道集成 GC 来分析反应物和产物。

[0218] 前通道配备有 FID 和 CP-Sil 5 (20m) + WaxFFap (5m) 柱子并用于量化 : 乙醛 ; 乙醇 ; 丙酮 ; 乙酸甲酯 ; 乙酸乙烯酯 ; 乙酸乙酯 ; 乙酸 ; 乙二醇二乙酸酯 ; 乙二醇 ; 二乙酸亚乙酯 ; 和三聚乙醛。

[0219] 中间通道配备有 TCD 和 Porabond Q 柱子并用于量化 : CO_2 ; 乙烯 ; 和乙烷。

[0220] 后通道配备有 TCD 和 MoIsieve 5A 柱子并用于量化 : 氦气 ; 氢气 ; 氮气 ; 甲烷 ; 和一氧化碳。

[0221] 在反应之前, 通过用单独化合物形成尖峰测定不同组分的保留时间, 并且用已知组成的校准气体或者用已知组成的液体溶液对 GC 进行校准。这允许测定各个组分的响应因子。

[0222] 实施例 1

[0223] 在由不锈钢制成的内径为 30mm 且能够升至控制温度的管式反应器中, 安置 50ml 按上文催化剂制备 C 所述制备的催化剂。装料后催化剂床的总长度近似地为约 70mm。

[0224] 进料液体基本上由乙酸组成。在 250°C 的温度和 100psig 的压力下使反应进料液体蒸发并随氢气和作为载气的氦气一起以 2500hr^{-1} 的平均总气时空速 (GHSV) 装入到反应

器中。进料流含有约 6.1% – 约 7.3% 摩尔百分数的乙酸和约 54.3% – 约 61.5% 摩尔百分数的氢气。使来自反应器的蒸气流出物的一部分通过气相色谱用以分析该流出物的内容物。在 85% 的乙酸转化率下乙醇的选择性为 93.4%。

[0225] 所利用的催化剂是根据催化剂制备 A 的工序制备的二氧化硅上 1 重量% 铂和 1 重量% 锡。

[0226] 实施例 2

[0227] 所利用的催化剂是根据实施例 C 的工序制备的硅酸钙上 1 重量% 铂和 1 重量% 锡。

[0228] 在 250°C 的温度和 22bar 的压力下用 $2,500\text{hr}^{-1}$ 平均总气时空速 (GHSV) 的气化乙酸和氢气的进料流基本上重复实施例 1 中给出的工序。使蒸气流出物的一部分通过气相色谱用以分析该流出物的内容物。乙酸转化率大于 70%，乙醇选择性为 99%。

[0229] 对比例 1

[0230] 所利用的催化剂是根据实施例 E 的工序制备的低表面积高纯度二氧化硅上 1 重量% 锡。

[0231] 在 250°C 的温度和 22bar 的压力下用 $2,500\text{hr}^{-1}$ 平均总气时空速 (GHSV) 的气化乙酸和氢气的进料流基本上重复实施例 1 中给出的工序。使蒸气流出物的一部分通过气相色谱用以分析该流出物的内容物。乙酸转化率小于 10%，乙醇选择性小于 1%。

[0232] 实施例 3

[0233] 使用各种催化剂在表 2 中给出的温度下重复实施例 2 的工序，表 2 中给出了产物中的一氧化碳 (CO)、乙醛 (AcH) 和乙烷的百分数以及乙酸乙酯 (EtOAc)；乙醇 (EtOH) 的选择性和产率以及乙酸 (HOAc) 的百分数转化率 (MCD p. 4)。始终， H_2 与乙酸的摩尔比维持在 5 : 1。为了便利，表 2 中还包括了实施例 1、2 和对比例 1 的结果。一般而言当期望产生乙醇作为主要产物时，期望乙醇的选择性大约高于 80%；期望乙酸乙酯的选择性小于 5%，优选小于 3%。

[0234]

表 2

CP#	催化剂	反应器 温度(°C)	CO	AcH %	乙烷 %	EtOAc %	EtOH %	EtOAc g/kg/h	EtOH g/kg/h	HOAc 转化率
K	$\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$; $x = 0$	250	-	-	-	-	-	-	-	-
L	$\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$; $x = 0.25$	250	-	-	-	41	59	473	683	28
M	$\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$; $x = 0.50$	250	-	-	-	26	74	788	2217	73
N	$\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$; $x = 0.75$	250	-	-	-	72	28	482	186	17
O	$\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$; $x = 1.00$	250	-	-	-	100	-	125	-	3
U	$\text{SiO}_2\text{-Re}_x\text{Pd}_{1-x}$; $x = 0$		-	-	-	62	38	126	77	5
V	$\text{SiO}_2\text{-Re}_x\text{Pd}_{1-x}$; $x = 0.25$		-	-	-	80	20	305	75	9
W	$\text{SiO}_2\text{-Re}_x\text{Pd}_{1-x}$; $x = 0.50$		-	-	-	77	23	344	102	11
X	$\text{SiO}_2\text{-Re}_x\text{Pd}_{1-x}$; $x = 0.75$		-	-	-	44	56	170	218	9

[0235]

表2

CP#	催化剂	反应器 温度(°C)	CO	AcH %	乙烷 %	EtOAc %	EtOH %	EtOAc g/kg/h	Et OH g/kg/h	HOAc 转化率
Y	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x = 1.00		-	-	-	100	-	52	0	1
S	SiO ₂ -TiO ₂ (10)-Pt(3)- Sn(1.8)		-	-	-	53	47	1648	1454	73
T	(H-ZSM-5)-Pt(3)- Sn(1.8) ⁷		-	-	-	4	-	107	-	78 ⁷
U	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x = 0		-	-	-	62	38	126	77	5
V	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x = 0.25		-	-	-	80	20	305	75	9
W	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x = 0.50		-	-	-	77	23	344	102	11
X	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x = 0.75		-	-	-	44	56	170	218	9
Y	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x = 1.00		-	-	-	100	-	52	0	1
CC	KA160-Pt(3)-Sn(1.8).	250		3	-	50	47	1036	946	61

[0236]

表2										
CP#	催化剂	反应器 温度(°C)	CO	AcH %	乙烷 %	EtOAc %	EtOH %	EtOAc g/kg/h	Et OH g/kg/h	HOAc 转化率
DD	KA160-CaSiO ₃ (8)- Pt(3)-Sn(1.8).	250		3	-	13	84	213	1151	43
P	SiO ₂ -CaSiO ₃ (5)-Pt(3)- Sn(1.8)	250	-	2	-	6	92	62	926	24

[0237] 实施例 4

[0238] 在约 6570hr⁻¹ 的空速和 200psig 的压力下以约 160sccm/minH₂:0.09g/min HOAc 的

¹ 本文详细地描述了单独催化剂的制备。括号内的数字表示以重量%计的实际组分(金属、金属氧化物)的量。

² 产物选择性(重量%)通过由 GC 分析校准的可靠样品进行计算。

³ 乙酸转化率(%)通过如下进行计算: [HOAc]转化率, %={ [HOAc](进料, mmol/min)-[HOAc](流出物, mmol/min)/[HOAc](进料, mmol/min)}*100。

⁴ STY(以 g/kg/h 计)按[产物](g)/[催化剂](kg)/小时进行计算。

⁵ 此外, 还观测到一些 CH₄ 和 CO(各自 5 重量%)。

⁶ 第一行的数据在 2 小时的反应时间后获得。第二行汇总了 8 小时后获得的数据。此外, 还观测到一些 CH₄ 和 CO: 2 小时; CH₄, 4 重量%; CO, 4 重量%; 8 小时; CH₄, 10 重量%; CO, 9 重量%。

⁷ 用该催化剂获得的主要产物是二乙醚, EtOEt, 同时具有 96%的选择性和 2646 g/kg/h 的产率。

氢气与乙酸之比（氢气用约 60sccm/min N_2 稀释）使气化乙酸和氢气穿过本发明的加氢催化剂，该加氢催化剂包含在表面积为约 $250m^2/g$ 的高表面积二氧化硅（NPSG SS61138）上的 2 重量% Pt 和 2 重量% Sn。按图 1 和 2 中所示在约 50 小时、70 小时和 90 小时提高温度，其中图 1 中显示了以所示产物（乙醇、乙醛和乙酸乙酯）的克数 / 千克催化剂 / 小时计的产率，图 2 中显示了催化剂对各种产物的选择性，其中上线表示乙酸乙酯的产率或选择性，中间线表示乙醇，下线表示乙醛。认为特别明显的是，乙醛的产率和选择性低。结果汇总于下面的数据汇总中。

[0239] 数据汇总

[0240]

	<u>225 °C</u>	<u>250 °C</u>	<u>280 °C</u>	<u>296 °C</u>
HOAc 转化率 (%):	11.15	26.49	36.65	33.77
EtOH 产率 (g/kg/h):	187.65	380.59	517.62	434.67
EtOH 选择性 (wt%):	41.96	35.83	35.67	33.07
EtOAc 产率 (g/kg/h):	244.04	638.20	882.55	835.50
EtOAc 选择性 (wt%):	57.08	62.79	62.36	63.56

[0241] 实施例 5

[0242] 使用具有负载在包含来自 Saint-Gobain NorPro 的高表面积二氧化硅 SS61138 丸粒的催化剂上的 2 重量% Pt ;2 重量% Sn 的催化剂，在表 2 中给出的所示温度和 100psig 的压力下用 $2500hr^{-1}$ 平均总气时空速 (GHSV) 的气化乙酸、氢气和氮气的进料流，基本上重复实施例 1 中给出的工序。所得进料流含有约 7.3% 摩尔百分数的乙酸和约 54.3% 摩尔百分数的氢气。使蒸气流出物的一部分通过气相色谱用以分析该流出物的内容物。结果呈现在表 1 中。

[0243] 表 3

[0244]

催化剂稳定性 在HAS SiO ₂ 上负载的2重量%Pt/2重量%Sn 催化剂F 反应温度 225°C - 296°C; 总 TOS = 115 h.				
	225°C	250°C	280°C	296°C
HOAc 转化率 %	11.15	26.49	36.65	33.77
EtOH 产率 g/kg/h.	187.65	380.59	517.62	434.67
EtOH 选择性 wt. %	41.96	35.83	35.67	33.07
EtOAc 产率 g/kg/h	244.04	638.20	8082.55	835.50
EtOAc 选择性 wt. %	57.08	62.79	62.36	63.56

[0245] 实施例 5 的结果汇总于图 3 中,该图证明了催化剂对温度变化的相对不敏感性使该催化剂充分适合用于所谓的绝热反应器,在绝热反应器中由于从反应器除去热的低且不均匀的速率而引起催化剂床上的温度会变化很大。

[0246] 实施例 6

[0247] 通过如下研究 SiO₂-Pt_xSn_{1-x} 催化剂中 [Sn]/[Pt] 摩尔比的影响:(i) 在恒定金属载量 ([Pt]+[Sn] = 1.20mmol) 下改变 Pt 的摩尔分数,和 (ii) 作为还原温度的函数。观测到在 Pt 摩尔分数为 0.5 (即 [Sn]/[Pt] = 1.0) 时对于乙酸转化率和对乙醇的选择性为明显最大值。在 [Sn]/[Pt] = 1.0) 有利于乙醇时对乙酸乙酯的选择性急剧变化。在 Pt 摩尔分数为 25%或 75%时,观测到乙酸乙酯作为主要产物。等摩尔比的 Pt 和 Sn 的存在似乎对于乙酸转化率和对乙醇选择性的提高是优选的,参考图 4A-C。

[0248] 在温度 = 250°C ;GHSV = 6570h⁻¹;反应时间为 12 小时下使气化乙酸 (0.09g/min HOAc) 和氢气 (160sccm/min H₂;60sccm/min N₂) 穿过本发明的加氢催化剂,该加氢催化剂包含在表面积为约 250m²/g 的高表面积二氧化硅上的 Pt 和 Sn。在该实施例 6 中,金属 (Pt+Sn) 的量保持恒定并且铂的质量分数在 0-1 之间变化。图 4A-4C 描述了催化剂各自的选择性、活性和产率。由该实施例,可认识到的是,当铂的质量分数为约 0.5 即以重量计的铂的量基本上等于该催化剂中锡的量时,出现选择性、活性和产率的最大值。

[0249] 实施例 7

[0250] 在约 225°C 的温度下以约 5 : 1 的氢气与乙酸摩尔比使气化乙酸和氢气穿过本发明的加氢催化剂,该加氢催化剂包含在表面积为约 250m²/g 的高纯度高表面积二氧化硅上的 3 重量% Pt、1.5 重量% Sn 和 5 重量%作为促进剂的 CaSiO₃。图 5A 和 5B 描述了在催化剂寿命的初始阶段期间作为运行时间的函数的催化剂选择性和产率。由图 6A 和 6B 中所报导的该实施例的结果,可认识到的是,可以获得高于 90%的选择性活性和每千克催化剂每

小时高于 500g 乙醇的产率。

[0251] 实施例 8

[0252] 在约 250℃ 的温度下重复实施例 8 的工序（相同催化剂？）。图 7A-7B 描述了在催化剂寿命的初始阶段期间作为运行时间的函数的催化剂选择性和产率。由图 7A 和 7B 所报导的该实施例的结果，可认识到的是，在该温度下仍可获得高于 90% 的选择性活性但同时获得每千克催化剂每小时高于 800g 乙醇的产率。

[0253] 实施例 9

[0254] 为了研究用于将双金属铂和锡前体还原为催化物质的温度灵敏度，在 225-500℃ 的独立实验中，通过使最优化的 Pt/Sn, SiO₂-(Pt_{0.5}Sn_{0.5}) 催化剂活化研究了还原温度的影响，见下文。在 4 个实验中，使材料在 280、350、425 和 500℃ 下于流动氢气下活化 4 小时，接着在 250℃ 的反应温度下进行乙酸还原。（使用 10mol% H₂/N₂ 混合物 (275sccm/min) 在环境压力下使用如下温度程序进行催化剂活化：RT- 还原温度 (225-500℃)，斜率为 2deg/min；保持 4.0 小时，然后为了 HOAc 的还原降低（或在必要时提升）到 250℃）。此外，在 HOAc 加氢中于 225 和 250℃ 的反应温度下研究在 225℃ 下活化的材料。贯穿整个温度范围没有观测到对乙醇和乙酸乙酯的选择性的明显变化，包括就反应温度 225 和 250℃ 而言对于在 225℃ 下活化的催化剂。引起注意的是，对于在较低、225 和 280℃ 的还原温度下活化的催化剂观测到转化率（和产率）的明显提高。在较高的还原温度下转化率降低可能归因于金属颗粒的烧结。（参见图 7A 和 7B）因为没有观测到选择性的变化，金属颗粒的组成（即 PtSn 合金）似乎保持不变。图 3A-3C 中描述了该实施例的结果。

[0255] 在这些实施例中检测到各种其它产物，包括乙醛、乙醇、乙酸乙酯、乙烷、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、异丙醇、丙酮和水。

[0256] 实施例 10

[0257] 在乙酸催化加氢中使用 2.5ml 表 4 中所示催化剂中的固体催化剂评价各种催化剂的催化性能。在每种情形中，催化剂颗粒具有 14/30 目的尺寸，并且用 14/30 目石英碎片 1 : 1v/v 进行稀释。在各自运行中，在 24 小时运行时间 (TOS) 的范围 (span) 内，操作压力为 200psig (14bar) 并同时进料速率为 0.09g/min 乙酸；120sccm/min 氢气；60sccm/min 氮气，以 6570h⁻¹ 的总气时空速。表 4 中显示了结果。

[0258] 表 4. 在 HOAc 催化加氢中各种负载型金属催化剂的催化活性。反应条件：2.5ml 固体催化剂 (14/30 目, 1 : 1 稀释 (v/v, 与石英碎片, 14/30 目)；p = 200psig (14bar)；0.09g/min HOAc；120sccm/min H₂；60sccm/min N₂；GHSV = 6570h⁻¹；24 小时的运行时间 (TOS)。

[0259]

条目 No.	催化剂 ¹	温度 (°C)	CO	AcH	乙烷	产物选择性 (%) ³	产率 (g/kg/h)	HOAc ⁴ 转化率 (%)
+	CuO-MnO ₂ (10)-Al ₂ O ₃ (34)	275				31	71	165
2	(SA_250-SiO ₂)-Pt(2.0)-Sn(2.0)	275	-	5	-	57	286	194
3	(SA_160-SiO ₂)-Re(5.0)-Pd(2.5)	248	31	4	8	6	14	126
4	(SA_250-SiO ₂)-Re(5.0)-Pd(2.5)	225	-	11	-	43	52	55
5	(SA_160-SiO ₂)-Co(10.0)-Pt(1.0)	275	-	-	-	17	31	154
6	(SA_250-SiO ₂)-Co(10.0)-Pt(1.0)	275	4	5	2	6	41	534
7	(SA_250-SiO ₂ -ZnO)-Pt(1.0)-Sn(1.0)	275	-	3	-	21	84	116
8	(SA_250-SiO ₂ -SnO ₂)-Pt(1.0)-Zn(1.0)	275	-	7	-	44	93	100
9	CaSiO ₃ -Pt(1.0)-Sn(1.0)	275	-	4	-	17	56	261
10	(SA_250-SiO ₂ -MgSiO ₃ (5)-Pt(1.0)-(Sn1.0)	250	-	2	-	10	35	192
11	CaSiO ₃ -Pt(1.5)-Sn(0.5)	275	-	1	-	11	12	94
12	CaSiO ₃ -Co(10.0)-Pt(1.0)	275	-	5	-	7	18	224
13	CaSiO ₃ -Co(10.0)-Pt(1.0)-Sn(1.0)	275	4	2	2	60	188	93
14	CaSiO ₃ -Re(5.0)-Pd(2.5)	225	5	2	3	5	16	259

[0260]

表 4 (续)

条目	催化剂 ¹	温度 (°C)	产物选择性 (%) ³			产率 (g/kg/h)			HOAc ⁴ 转化率
			CO	AcH	乙烷	EtOH	EtOAc	EtOH	
No.									(%)
15	CaSiO ₃ -Pt(1.0)-Zn(1.0)	275	-	3	-	41	58	11	7
16	C-Pt(2.0)-Sn(1.0)	275	-	-	-	57	66	88	12
17	CuO(12)-ZnO(62)-Al ₂ O ₃ (25)	225	-	-	-	100	6	-	1

¹ 括号内的数字是指实际催化剂组分(以重量%计)。除非另有说明，在催化试验之前所有材料在氢气下进行原位还原。

²T-4489 从 Süd Chemie 获得并且按收到状态使用。反应条件：5.0 ml 固体催化剂(14/30 目，1:1 稀释 (v/v, 与石英碎片，14/30 目)；p=200 psig (14 bar)；0.038 g/min HOAc；120 sccm/min H₂；80 sccm/min N₂；GHSV=2676 h⁻¹；24 小时的运行时间(TOS)。

³ 产物分析通过可靠样品校准的 GC 分析获得。

⁴HOAc 转化率按 $\{([HOAc]_{t=0}-[HOAc]_t)/[HOAc]_0\} \times 100\%$ 定义。

[0261] 实施例 11

[0262] 催化剂稳定性 :SiO₂-CaSiO₃(5)-Pt(3)-Sn(1.8)。在恒温 (260℃) 下超过 100 小时

的反应时间中评价 $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$ 的催化性能和初始稳定性。在超过 100 小时的总反应时间中观测到催化剂性能和选择性仅仅发生很小变化。乙醛似乎是唯一的副产物,并且其浓度(约 3 重量%) 在实验的过程中在很大程度上保持不变。图 5A 和 5B 中提供了催化剂产率和选择性的汇总。在单独实验中于超过 125 小时的总反应时间中研究了反应温度对产物选择性的影响,见上文。

[0263] 实施例 12

[0264] 使用 2.5ml 固体催化剂(14/30 目,1 : 1 稀释(v/v,与石英碎片,14/30 目);在 200psig 的压力下;进料速率为 0.09g/min HOAc ;160sccm/min H_2 ;60sccm/min N_2 ;GHSV = 6570h^{-1} 在典型的操作条件范围内,使用固定床连续反应器系统在 225°C 下 15 小时持续时间的运行中通过加氢和酯化反应主要产生乙醛、乙醇、乙酸乙酯来研究在乙酸加氢中用 5% CaSiO_3 稳定的高纯度高表面积 SiO_2 上的 3% Pt : 1.5% Sn 的产率和选择性。图 6A 和 6B 中给出了结果。

[0265] 实施例 13

[0266] 使用 2.5ml 固体催化剂(14/30 目,1 : 1 稀释(v/v,用石英碎片,14/30 目);在 200psig(14bar) 的压力下;伴随着 160sccm/min 氢气和 60sccm/min 作为稀释剂(diulent) 的氮气给进 0.09g/min 乙酸;在 250°C 的温度下;GHSV = 6570h^{-1} ;或 12 小时的反应时间,通过改变在恒定金属载量($[\text{Pt}]+[\text{Sn}] = 1.20\text{mmol}$) 下 Re 的摩尔分数研究包含在 SiO_2 中的 Re 和 Pd 的催化剂的产率和选择性(其中在催化剂之间修改 $\text{Re}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ 的摩尔比)。虽然在 Re 摩尔分数为约 0.6 时观测到乙酸的最大转化率,但是仅仅在 Re 摩尔分数为约 0.78 时乙醇变成主要产物。在该 Re 和 Pd 之间摩尔比(表示为“ Re_xPd_2 ”)下,对乙酸乙酯的选择性窄范围地变化从而有利于乙醇。重要地,且如上述 Pd/Sn 系列所示,具体比率的两种金属的存在似乎是具体产物选择性的关键结构要求,即在 $[\text{Re}]/[\text{Re}+\text{Pd}] = 0.78$ 时选择性向乙醇的转移,参考按与图 4A-C 相同的格式给出的图 8、9 和 10,不同之处在于 $X_i(\text{Re})$ 表示催化剂中铑的质量分数。然而,与 Pt/Sn 材料形成对照的是,乙酸的最大转化率和对乙醇的选择性与这些材料不相符,并且仅仅在低的 HOAc 转化率时观测到对乙醇的有利选择性。因此,参考图 8,对乙酸乙酯而不是对于乙醇观察到最大产率。此外,使用 $\text{CaSiO}_3\text{-Re}(5)\text{-Pd}(2.5)$ 催化剂在约 30% 的乙酸转化率和仅 225°C 的反应温度下观测到烃(甲烷和乙烷;它们分别为 5.3 和 2.4 重量%) 的形成。虽然乙酸的较高转化率可以最有可能通过提高反应温度获得,但是也将可能提高烃的量,因此限制了 Re/Pd 基催化系统的总体效率。

[0267] 实施例 14

[0268] 使用在 SiO_2 上的二氧化硅负载铂(1%) 钴催化剂(Co 载量为 10 重量%) 的初始催化剂筛选产生高的乙酸转化率和约 80% 对乙醇的选择性。参见图 11 和 12,其中选择性和活性如先前所定义,对于乙醇的结果用正方形表示,对于乙酸乙酯的结果用圆形表示,乙醛用菱形表示,乙烷用三角形表示。然而,似乎在 9 小时的反应时间过程中催化剂随着乙酸选择性从约 80% 下降到 42% 而劣化。此外,还观测到产率的明显变化,以及随着对乙酸乙酯和乙醛的选择性的提高所伴随着的乙醇选择性下降。用负载在二氧化硅上的 10% 钴获得类似的结果。

[0269] 实施例 15

[0270] 在温度 = 250°C;GHSV = 6570h^{-1} ;12 小时的反应时间下,于 200psig 的压力下使气

化乙酸 (0.09g/min HOAc) 和氢气 (160sccm/min H_2 ; 60sccm/min N_2) 穿过本发明的加氢催化剂, 该加氢催化剂包含在包含氢型 ZSM-5 分子筛的载体上的 3 重量% Pt 和 1.8 重量% Sn。以 96% 的选择性和 2646g/kg/h 的产率获得二乙醚, 伴有 4% 乙酸乙酯, 78% 乙酸保持未反应。

[0271] 实施例 16

[0272] 在 275°C; GHSV = 6570h⁻¹; 12 小时的反应时间下, 于 200psig 的压力下使气化乙酸 (0.09g/min HOAc) 和氢气 (160sccm/min H_2 ; 60sccm/min N_2) 穿过本发明的加氢催化剂, 该加氢催化剂包含在包含高表面积石墨的载体上的 2 重量% Pt 和 1 重量% Sn。乙酸乙酯的选择性为 43%, 乙醇的选择性 57%, 乙酸乙酯的产率为 66g/kg/hr, 乙醇的产率为 88g/kg/hr, 乙酸的转化率为 12%。

[0273] 虽然详细描述了本发明, 但在本发明的精神和范围内的各种修改对于本领域技术人员而言将是显而易见的。鉴于上述讨论, 上文关于背景技术和详细描述所讨论的本领域相关知识和参考文献, 通过引用将它们的公开内容全部并入本文, 而认为其它例证并没有必要。此外, 应理解在下文和 / 或在所附权利要求书中引述的本发明的各个方面以及多个实施方案和多个特征的各个部分可以部分或全部地进行组合或者互换。此外, 本领域技术人员将认识到前述描述仅仅是举例方式, 并且不意欲限制本发明。

[0274] 因此为了提供基于乙酸的加氢产物, 根据本发明提供了新型的方法和催化剂。

[0275] 例如实施方案 #1 是通过将乙酸还原生产乙醇的方法, 该方法包括在气相中以至少约 4 : 1 的氢气与乙酸摩尔比在约 225°C -300°C 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂, 该加氢催化剂包含在含硅载体上分散的铂和锡, 其中对铂和锡的量和氧化态, 以及铂与锡的比率, 和含硅载体进行选择、构成和控制使得 : (i) 使所转化乙酸的至少 80% 转化为乙醇 ; (ii) 小于 4% 的乙酸转化为除选自乙醇、乙醛、乙酸乙酯、乙烯及其混合物的化合物以外的化合物 ; 并且当在 2atm 的压力、275°C 的温度和 2500hr⁻¹ 的 GHSV 下暴露于摩尔比为 10 : 1 的乙酸和氢气的蒸气状的混合物 168 小时的时间段时, 该催化剂活性下降小于 10%。

[0276] 实施方案 #2 是实施方案 #1 的方法, 其中加氢催化剂基本上由分散在含硅载体上的铂和锡构成并且该含硅载体是改性含硅载体, 所述改性含硅载体包括有效量的选自如下的载体改性剂 : (i) 碱土金属氧化物, (ii) 碱金属氧化物, (iii) 碱土金属偏硅酸盐, (iv) 碱金属偏硅酸盐, (v) 氧化锌, (vi) 偏硅酸锌和 (vii) (i)-(vi) 中任一种的前体, 以及 (i)-(vii) 的任意混合物。

[0277] 实施方案 #3 是实施方案 #2 的方法, 其中载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0278] 实施方案 #4 是实施方案 #2 的方法, 其中 (a) 铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在 ; 和 (b) 锡以至少 0.5-10% 的量存在。

[0279] 实施方案 #5 是实施方案 #3 的方法, 其中铂与锡的摩尔比为 4 : 5-5 : 4。

[0280] 实施方案 #6 是实施方案 #2 的方法, 其中载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0281] 实施方案 #7 是实施方案 #5 的方法, 其中 (a) 铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在 ; 和 (b) 锡以至少 0.5-10% 的量存在。

- [0282] 实施方案 #8 是实施方案 #6 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4 : 5-5 : 4。
- [0283] 实施方案 #9 是实施方案 #2 的方法,其中载体改性剂选自镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。
- [0284] 实施方案 #10 是实施方案 #9 的方法,其中:(a) 铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在 ;(b) 锡以至少 0.5-10% 的量存在。
- [0285] 实施方案 #11 是实施方案 #10 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4 : 5-5 : 4。
- [0286] 实施方案 #12 是实施方案 #2 的方法,其中载体改性剂选自镁、钙和锌的偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。
- [0287] 实施方案 #13 是实施方案 #12 的方法,其中 (a) 铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在 ;和 (b) 锡以至少 0.5-10% 的量存在。
- [0288] 实施方案 #14 是实施方案 #12 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4 : 5-5 : 4。
- [0289] 实施方案 #15 是实施方案 #2 的方法,其中载体改性剂选自偏硅酸钙、偏硅酸钙的前体以及偏硅酸钙和其前体的混合物。
- [0290] 实施方案 #16 是实施方案 #15 的方法,其中 (a) 铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在 ;和 (b) 锡以至少 0.5-10% 的量存在。
- [0291] 实施方案 #17 是实施方案 #16 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4 : 5-5 : 4。
- [0292] 实施方案 #18 是实施方案 #2 的方法,其中 (a) 铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在 ;和 (b) 锡以至少 0.5-10% 的量存在。
- [0293] 实施方案 #19 是实施方案 #16 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4 : 5-5 : 4。
- [0294] 实施方案 #20 是实施方案 #18 的方法,其中载体表面积为至少约 100m²/g。
- [0295] 实施方案 #21 是实施方案 #20 的方法,其中锡与铂族金属的摩尔比为约 1 : 2- 约 2 : 1。
- [0296] 实施方案 #22 是实施方案 #20 的方法,其中锡与铂的摩尔比为约 2 : 3- 约 3 : 2。
- [0297] 实施方案 #23 是实施方案 #20 的方法,其中锡与铂的的重量比为约 5 : 4- 约 4 : 5。
- [0298] 实施方案 #24 是实施方案 #2 的方法,其中载体表面积为至少约 150m²/g。
- [0299] 实施方案 #25 是实施方案 #24 的方法,其中 (a) 铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在 ;(b) 锡以至少 0.5-5% 的量存在。
- [0300] 实施方案 #26 是实施方案 #24 的方法,其中载体包含至少约 1% - 约 10 重量%的硅酸钙。
- [0301] 实施方案 #27 是实施方案 #24 的方法,其中锡与铂的摩尔比为约 1 : 2- 约 2 : 1。
- [0302] 实施方案 #28 是实施方案 #24 的方法,其中锡与铂的摩尔比为约 2 : 3- 约 3 : 2。
- [0303] 实施方案 #29 是实施方案 #24 的方法,其中锡与铂的的重量比为约 5 : 4- 约 4 : 5。
- [0304] 实施方案 #30 是实施方案 #2 的方法 ;其中载体表面积为至少约 200m²/g。
- [0305] 实施方案 #31 是实施方案 #30 的方法,其中锡与铂的摩尔比为约 2 : 3- 约 3 : 2。
- [0306] 实施方案 #32 是实施方案的方法 #30,其中锡与铂的摩尔比为约 5 : 4- 约 4 : 5。
- [0307] 实施方案 #33 是实施方案 #30 的方法,其中锡与铂的摩尔比为约 9 : 10- 约 10 : 9。

[0308] 实施方案 #34 是实施方案 #33 的方法,其中改性含硅载体的表面积为至少约 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0309] 实施方案 #35 是实施方案 #2 的方法,该方法在约 250°C - 300°C 的温度下进行,其中 (a) 改性含硅载体的表面积为至少约 $250\text{m}^2/\text{g}$; (b) 铂以至少约 0.75 重量%的量存在于加氢催化剂中; (c) 锡与铂的摩尔比为约 5 : 4- 约 4 : 5; (d) 改性含硅载体包含纯度为至少约 95%的用至少约 2.5 重量% - 约 10 重量%的偏硅酸钙改性的二氧化硅。

[0310] 实施方案 #36 是实施方案 #35 的方法,其中存在的铂的量为至少 1 重量%。

[0311] 实施方案 #37 是实施方案 #2 的方法,该方法在约 250°C - 300°C 的温度下进行,其中 (a) 改性含硅载体的表面积为至少约 $100\text{g}/\text{m}$; (b) 其中锡与铂的摩尔比为约 2 : 3- 约 3 : 2; (c) 改性含硅载体包含纯度为至少约 95%的用至少约 2.5 重量% - 约 10 重量%的偏硅酸钙改性的二氧化硅。

[0312] 实施方案 #38 是实施方案 #37 的方法,其中存在的铂的量为至少 0.75 重量%。

[0313] 实施方案 #39 是实施方案 #38 的方法,其中催化剂占据反应器体积,并且在气相中以至少约 1000hr^{-1} 的空速使包含氢气和乙酸的气态料流穿过所述反应器体积。

[0314] 实施方案 #40 是实施方案 #38 的方法,其中催化剂占据反应器体积,并且在气相中以至少约 2500hr^{-1} 的空速使包含氢气和乙酸的气态料流穿过所述反应器体积。

[0315] 实施方案 #41 是实施方案 #40 的方法,其中控制铂和锡的量和氧化态,以及铂与锡的比率和改性含硅载体使得: (i) 使所转化乙酸的至少 90%转化为乙醇; (ii) 小于 2% 的乙酸转化为除选自乙醇、乙醛、乙酸乙酯和乙烯及其混合物的化合物以外的化合物; 和 (iii) 当在 2atm 的压力、 275°C 的温度和 2500hr^{-1} 的 GHSV 下暴露于摩尔比为 10 : 1 的乙酸和氢气的蒸气状的混合物 336 小时的时间段时,催化剂活性下降小于 10%。

[0316] 实施方案 #42 是实施方案 #38 的方法,其中催化剂占据反应器体积,并且在气相中以至少约 5000hr^{-1} 的空速使包含氢气和乙酸的气态料流穿过所述反应器体积。

[0317] 实施方案 #43 是实施方案 #42 的方法,其中控制铂和锡的量和氧化态,以及铂与锡的比率和改性含硅载体使得: (i) 使所转化乙酸的至少 90%转化为乙醇; (ii) 小于 2% 的乙酸转化为烷烃; (iii) 当在 2atm 的压力、 275°C 的温度和 2500hr^{-1} 的 GHSV 下暴露于摩尔比为 10 : 1 的乙酸和氢气的蒸气状的混合物 168 小时的时间段时,催化剂活性下降小于 10%。

[0318] 实施方案 #44 是实施方案 #43 的方法,该方法在约 250°C - 300°C 的温度下进行,其中 (a) 改性含硅载体的表面积为至少约 $200\text{m}^2/\text{g}$; (b) 锡与铂的摩尔比为约 5 : 4- 约 4 : 5; (c) 改性含硅载体包含纯度为至少约 95%的用至少约 2.5 重量% - 约 10 重量%的硅酸钙改性的二氧化硅。

[0319] 实施方案 #45 是通过将乙酸还原生产乙醇的方法,该方法包括在气相中以至少约 4 : 1 的氢气与乙酸摩尔比在约 225°C - 300°C 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂,该加氢催化剂包含在氧化物类载体上分散的铂和锡,其中对铂和锡的量和氧化态,以及铂与锡的比率,和氧化物类载体进行选择、构成和控制使得: (i) 使所转化乙酸的至少 80%转化为乙醇; (ii) 小于 4% 的乙酸转化为除选自乙醇、乙醛、乙酸乙酯、乙烯及其混合物的化合物以外的化合物; 并且当在 2atm 的压力、 275°C 的温度和 2500hr^{-1} 的 GHSV 下暴露于摩尔比为 10 : 1 的乙酸和氢气的蒸气状的混合物 500 小时的时间段时,该催化剂

活性下降小于 10%。

[0320] 实施方案 #46 是实施方案 #45 的方法,其中加氢催化剂基本上由分散在氧化物类载体上的铂和锡构成并且该氧化物类载体是改性氧化物类载体,所述改性氧化物类载体包括有效量的选自如下的载体改性剂:(i) 碱土金属氧化物,(ii) 碱金属氧化物,(iii) 碱土金属偏硅酸盐,(iv) 碱金属偏硅酸盐,(v) 氧化锌,(vi) 偏硅酸锌和 (vii) (i)-(vi) 中任一种的前体,以及 (i)-(vii) 的任意混合物。

[0321] 实施方案 #47 是实施方案的方法 #46,其中载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0322] 实施方案 #48 是实施方案 #47 的方法,其中 (a) 铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在;和 (b) 锡以至少 0.5-10% 的量存在。

[0323] 实施方案 #49 是实施方案 #47 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4 : 5-5 : 4。

[0324] 实施方案 #50 是实施方案 #46 的方法,其中载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0325] 实施方案 #51 是实施方案 #50 的方法,其中 (a) 铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在;和 (b) 锡以至少 0.5-10% 的量存在。

[0326] 实施方案 #52 是实施方案 #51 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4 : 5-5 : 4。

[0327] 实施方案 #53 是实施方案 #46 的方法,其中载体改性剂选自镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0328] 实施方案 #54 是实施方案 #53 的方法,其中 (a) 铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在;和 (b) 锡以至少 0.5-10% 的量存在。

[0329] 实施方案 #55 是实施方案 #54 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4 : 5-5 : 4。

[0330] 实施方案 #56 是实施方案 #46 的方法,其中载体改性剂选自镁、钙和锌的偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0331] 实施方案 #57 是实施方案 #56 的方法,其中 (a) 铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在;和 (b) 锡以至少 0.5-10% 的量存在。

[0332] 实施方案 #58 是实施方案 #57 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4 : 5-5 : 4。

[0333] 实施方案 #59 是实施方案 #46 的方法,其中载体改性剂选自偏硅酸钙、偏硅酸钙的前体以及偏硅酸钙和其前体的混合物。

[0334] 实施方案 #60 是实施方案 #59 的方法,其中 (a) 铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在;和 (b) 锡以至少 0.5-10% 的量存在。

[0335] 实施方案 #61 是实施方案 #60 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4 : 5-5 : 4。

[0336] 实施方案 #62 是实施方案 #46 的方法,其中 (a) 铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在;和 (b) 锡以至少 0.5-10% 的量存在。

[0337] 实施方案 #63 是实施方案 #62 的方法,其中铂与锡的摩尔比为 4 : 5-5 : 4。

[0338] 实施方案 #64 是实施方案 #62 的方法,其中载体表面积为至少约 100m²/g。

[0339] 实施方案 #65 是实施方案 #64 的方法,其中锡与铂族金属的摩尔比为约 1 : 2- 约 2 : 1。

[0340] 实施方案 #66 是实施方案 #64 的方法,其中锡与铂的摩尔比为约 2 : 3- 约 3 : 2。

[0341] 实施方案 #67 是实施方案 #64 的方法,其中锡与铂的重量比为约 5 : 4- 约

4 : 5。

[0342] 实施方案 #68 是实施方案 #46 的方法,其中载体表面积为至少约 $150\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0343] 实施方案 #69 是实施方案 #68 的方法,其中 (a) 铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在 ;和 (b) 锡以至少 0.5-5% 的量存在。

[0344] 实施方案 #70 是实施方案 #68 的方法,其中载体包含至少约 1% - 约 10 重量%的硅酸钙。

[0345] 实施方案 #71 是实施方案 #68 的方法,其中锡与铂的摩尔比为约 1 : 2- 约 2 : 1。

[0346] 实施方案 #72 是实施方案 #68 的方法,其中锡与铂的摩尔比为约 2 : 3- 约 3 : 2。

[0347] 实施方案 #73 是实施方案 #68 的方法,其中锡与铂的的重量比为约 5 : 4- 约 4 : 5。

[0348] 实施方案 #74 是实施方案 #46 的方法,其中载体表面积为至少约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0349] 实施方案 #75 是实施方案的方法 #74,其中锡与铂的摩尔比为约 2 : 3- 约 3 : 2。

[0350] 实施方案 #76 是实施方案 #74 的方法,其中锡与铂的摩尔比为约 5 : 4- 约 4 : 5。

[0351] 实施方案 #77 是实施方案 #74 的方法,其中锡与铂的摩尔比为约 9 : 10- 约 10 : 9。

[0352] 实施方案 #78 是通过将乙酸还原生产乙醇的方法,该方法包括在气相中以至少约 4 : 1 的氢气与乙酸摩尔比在约 225°C - 300°C 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂,该加氢催化剂基本上由在改性的稳定化含硅载体上分散的铂和锡构成,所述改性的稳定化含硅载体包含纯度为至少约 95 重量%的用选自如下的稳定剂 - 改性剂改性的二氧化硅 : (i) 碱土金属氧化物, (ii) 碱金属氧化物, (iii) 碱土金属偏硅酸盐, (iv) 碱金属偏硅酸盐, (v) 氧化锌, (vi) 偏硅酸锌和 (vii) (i)-(vi) 中任一种的前体,以及 (i)-(vii) 的任意混合物,其中控制铂和锡的量和氧化态,铂与锡的比率,稳定剂 - 改性剂与二氧化硅在改性的稳定化含硅载体中的相对比例以及改性的稳定化含硅载体中二氧化硅的纯度使得所转化乙酸的至少 80% 转化为乙醇,小于 4% 的乙酸转化为除选自乙醇、乙醛、乙酸乙酯、乙烯及其混合物的化合物以外的化合物。

[0353] 实施方案 #79 是实施方案 #78 的方法,其中 (a) 铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在 ;和 (b) 锡以至少 0.5-10% 的量存在。

[0354] 实施方案 #80 是实施方案 #79 的方法,其中改性的稳定化含硅载体的表面积为至少约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0355] 实施方案 #81 是实施方案 #80 的方法,其中锡与铂族金属的摩尔比为约 1 : 2- 约 2 : 1。

[0356] 实施方案 #82 是实施方案 #80 的方法,其中锡与铂的摩尔比为约 2 : 3- 约 3 : 2。

[0357] 实施方案 #83 是实施方案 #79 的方法,其中锡与铂的的重量比为约 5 : 4- 约 4 : 5。

[0358] 实施方案 #84 是实施方案 #78 的方法,其中改性的稳定化含硅载体的表面积为至少约 $150\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0359] 实施方案 #85 是实施方案 #84 的方法,其中 (a) 铂以催化剂重量的 0.5% -5% 的量存在 ;(b) 锡以至少 0.5-5% 的量存在。

[0360] 实施方案 #86 是实施方案 #84 的方法,其中改性的稳定化含硅载体包含至少约 1

重量% - 约 10 重量%的硅酸钙。

[0361] 实施方案 #87 是实施方案 #84 的方法,其中锡与铂的摩尔比为约 1 : 2- 约 2 : 1。

[0362] 实施方案 #88 是实施方案 #84 的方法,其中锡与铂的摩尔比为约 2 : 3- 约 3 : 2。

[0363] 实施方案 #89 是实施方案 #84 的方法,其中锡与铂的的重量比为约 5 : 4- 约 4 : 5。

[0364] 实施方案 #90 是实施方案 #87 的方法,其中改性的稳定化含硅载体的表面积为至少约 200m²/g。

[0365] 实施方案 #91 是实施方案 #90 的方法,其中锡与铂的摩尔比为约 9 : 10- 约 10 : 9。

[0366] 实施方案 #92 是实施方案 #90 的方法,其中锡与铂的摩尔比为约 2 : 3- 约 3 : 2。

[0367] 实施方案 #93 是实施方案 #90 的方法,其中锡与铂的摩尔比为约 5 : 4- 约 4 : 5。

[0368] 实施方案 #94 是实施方案 #90 的方法,其中改性的稳定化含硅载体的表面积为至少约 250m²/g。

[0369] 实施方案 #95 是实施方案 #78 的方法,该方法在约 250℃ -300℃ 的温度下进行,其中 (a) 改性的稳定化含硅载体的表面积为至少约 250m²/g ;(b) 铂以至少约 0.75 重量%的量存在于加氢催化剂中 ;(c) 锡与铂的摩尔比为约 5 : 4- 约 4 : 5 ;(d) 改性的稳定化含硅载体包含至少约 2.5 重量% - 约 10 重量%的硅酸钙。

[0370] 实施方案 #96 是实施方案 #95 的方法,其中存在的铂的量为至少 1 重量%。

[0371] 实施方案 #97 是实施方案 #78 的方法,该方法在约 250℃ -300℃ 的温度下进行,其中 (a) 改性的稳定化含硅载体的表面积为至少约 100g/m ;(b) 其中锡与铂的摩尔比为约 2 : 3- 约 3 : 2 ;(c) 改性的稳定化含硅载体包含至少约 2.5 重量% - 约 10 重量%的硅酸钙。

[0372] 实施方案 #98 是实施方案 #97 的方法,其中存在的铂的量为至少 0.75 重量%。

[0373] 实施方案 #99 是实施方案 #98 的方法,其中催化剂占据反应器体积,并且在气相中以至少约 1000hr⁻¹ 的空速使包含氢气和乙酸的气态料流穿过所述反应器体积。

[0374] 实施方案 #100 是实施方案 #98 的方法,其中催化剂占据反应器体积,并且在气相中以至少约 2500hr⁻¹ 的空速使包含氢气和乙酸的气态料流穿过所述反应器体积。

[0375] 实施方案 #101 是实施方案 #100 的方法,其中控制铂和锡的量和氧化态,以及铂与锡的比率和改性的稳定化含硅载体的组成使得所转化乙酸的至少 90% 转化为乙醇,小于 2% 的乙酸转化为除选自乙醇、乙醛、乙酸乙酯和乙烯及其混合物的化合物以外的化合物。

[0376] 实施方案 #102 是实施方案 #98 的方法,其中催化剂占据反应器体积,并且在气相中以至少约 5000hr⁻¹ 的空速使包含氢气和乙酸的气态料流穿过所述反应器体积。

[0377] 实施方案 #103 是实施方案 #79 的方法,其中控制铂和锡的量和氧化态,以及铂与锡的比率和改性的稳定化含硅载体的组成使得 :使所转化乙酸的至少 90% 转化为乙醇,小于 2% 的乙酸转化为烷烃。

[0378] 实施方案 #104 是实施方案 #79 的方法,该方法在约 250℃ -300℃ 的温度下进行,其中 (a) 其中控制铂和锡的量和氧化态,以及铂与锡的比率和改性的稳定化含硅载体的酸度使得所转化乙酸的至少 90% 转化为乙醇,小于 1% 的乙酸转化为烷烃 ;(b) 改性的稳定化含硅载体的表面积为至少约 200m²/g ;(c) 锡与铂的摩尔比为约 5 : 4- 约 4 : 5 ;(d) 改性

的稳定化含硅载体包含至少约 2.5 重量% - 约 10 重量%的硅酸钙。

[0379] 实施方案 #105 是通过将乙酸还原生产乙醇的方法,该方法包括在气相中以至少约 4 : 1 的氢气与乙酸摩尔比在约 225°C -300°C 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂,该加氢催化剂基本上由如下构成:以约 0.1% - 约 10 重量%的量的选自 Fe、Co、Cu、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Sn、Re、Os、Ti、Zn、Cr、Mo 和 W 以及它们的混合物的催化金属;和在合适载体上分散的任选促进剂,其中控制催化金属的量和氧化态,载体和任选促进剂的组成以及反应条件使得:(i) 使所转化乙酸的至少 80% 转化为乙醇;(ii) 小于 4% 的乙酸转化为除选自乙醇、乙醛、乙酸乙酯、乙烯、二乙醚及其混合物的化合物以外的化合物;并且当在 2atm 的压力、275°C 的温度和 2500hr⁻¹ 的 GHSV 下暴露于摩尔比为 10 : 1 的乙酸和氢气的蒸气状的混合物 500 小时的时间段时,该催化剂活性下降小于 10%。

[0380] 实施方案 #106 是实施方案 #105 的方法,其中载体是用选自如下的改性剂改性的氧化物类载体:钠、钾、镁、钙、钪、钇和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0381] 实施方案 #107 是实施方案 #105 的方法,其中载体是碳载体,催化金属包括铂和锡。

[0382] 实施方案 #108 是实施方案 #107 的方法,其中碳载体用可还原的金属氧化物改性。

[0383] 实施方案 #109 是通过将乙酸加氢生产乙醇的方法,该方法包括在气相中以至少约 4 : 1 的氢气与乙酸摩尔比在约 225°C -300°C 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂,该加氢催化剂基本上由在氧化物类载体上分散的金属组分构成,所述加氢催化剂具有如下组成:

[0384] $\text{Pt}_v\text{Pd}_w\text{Re}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{Ca}_p\text{Si}_q\text{O}_r$,

[0385] 其中 v 和 y 为 3 : 2-2 : 3 ;w 和 x 为 1 : 3-1 : 5,其中控制 p 和 z 以及存在的铝原子和钙原子的相对位置使得存在于其表面的布朗斯台德酸位通过硅酸钙进行平衡;对 p 和 q 进行选择使得 p : q 为 1 : 20-1 : 200,其中 r 的选择满足化合价要求,并且 v 和 w 的选择使得:

$$[0386] \quad 0.005 \leq \frac{(3.25v+1.75w)}{q} \leq 0.05$$

[0387] 实施方案 #110 是实施方案 #109 的方法,其中加氢催化剂具有至少约 100m²/g 的表面积,并且其中控制 z 和 p 使得 $p \geq z$ 。

[0388] 实施方案 #111 是实施方案 #110 的方法,其中考虑到存在的任何较少的杂质,对 p 进行选择以确保载体表面基本上不含布朗斯台德酸位。

[0389] 实施方案 #112 是将乙酸加氢的方法,该方法包括在气相中以至少约 4 : 1 的氢气与乙酸摩尔比在约 225°C -300°C 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂,该加氢催化剂基本上由如下构成:以约 0.1% - 约 10 重量%的量的选自 Fe、Co、Cu、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Sn、Re、Os、Ti、Zn、Cr、Mo 和 W 以及它们的混合物的催化金属;和在合适载体上分散的任选促进剂,其中控制催化金属的量和氧化态,载体和任选促进剂的组成以及反应条件使得小于 4% 的乙酸转化为除选自乙醇、乙醛、乙酸乙酯、乙烯、二乙醚及其混合物的化合物以外的化合物;并且当在 2atm 的压力、275°C 的温度和 2500hr⁻¹ 的 GHSV 下暴露于摩尔比为 10 : 1 的乙酸和氢气的蒸气状的混合物 500 小时的时间段时,该催化剂活性下降小

于 10%，其它条件是：(i) 其中所述载体是用选自如下的改性剂改性的氧化物类载体：钠、钾、镁、钙、钪、钇和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物；(ii) 所述载体是碳载体，并且催化金属包括铂和锡或 (iii) 所述载体是用可还原的金属氧化物改性的碳载体。

[0390] 实施方案 #113 是将链烷酸加氢的方法，该方法包括在气相中以至少约 2 : 1 的氢气与链烷酸的摩尔比在约 125℃ - 350℃ 的温度下使包含氢气和链烷酸的气态料流穿过加氢催化剂，该加氢催化剂包含：在选自二氧化硅、偏硅酸钙和偏硅酸钡促进的二氧化硅的含硅载体上的选自铂、钯及其混合物的铂族金属；和选自锡、铟及其混合物的促进剂，其中含硅载体任选用促进剂促进，促进剂选自：(a) 催化剂重量的 1-5% 的量的选自碱金属、碱土元素和锌的促进剂；(b) 催化剂重量的 1-50% 的量的选自 WO_3 、 MoO_3 、 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 的氧化还原型促进剂；以及 (c) 催化剂重量的 1-50% 量的选自 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 和 Al_2O_3 的酸性改性剂。

[0391] 实施方案 #114 是实施方案 #113 的方法，其中所述链烷酸是乙酸，并且其中 (a) 铂和钯中的至少一种以催化剂重量的 0.25% - 5% 的量存在；(b) 存在的铂和钯的总量为催化剂重量的至少 0.5%；以及 (c) 存在的铟和锡的总量为至少 0.5-10 重量%。

[0392] 实施方案 #115 是实施方案 #114 的方法，其中含硅载体的表面积为至少约 150m²/g。

[0393] 实施方案 #116 是实施方案 #115 的方法，其中控制 (a) 铂族金属、铟和锡促进剂的量和氧化态，以及 (b) 铂族金属与存在的铟和锡的总摩尔数的摩尔比；以及 (c) 含硅载体上的布朗斯台德酸位的数目使得所转化乙酸的至少 80% 转化为选自乙醇和乙酸乙酯的化合物，并同时使小于 4% 的乙酸转化为除选自乙醇、乙醛、乙酸乙酯、乙烯及其混合物的化合物以外的化合物。

[0394] 实施方案 #117 是实施方案 #115 的方法，其中 (a) 铂和钯中的至少一种以催化剂重量的 0.5% - 5% 的量存在；(b) 存在的铂和钯的总量为催化剂重量的至少 0.75% - 5%；以及 (c) 存在的锡和铟的总量为催化剂重量的至少 1.0%。

[0395] 实施方案 #118 是实施方案 #117 的方法，其中 (a) 控制 (i) 铂族金属、(ii) 铟和锡促进剂的量和氧化态，以及 (iii) 铂族金属与铟和锡促进剂的比率；和 (iv) 含硅载体的酸度使得所转化乙酸的至少 80% 转化为乙醇，小于 4% 的乙酸转化为除选自乙醇、乙醛、乙酸乙酯、乙烯及其混合物的化合物以外的化合物。

[0396] 实施方案 #119 是实施方案 #118 的方法，其中存在的铟和锡的总重量为催化剂重量的约 1-10%。

[0397] 实施方案 #120 是实施方案 #119 的方法，其中铂族金属与铟和锡的总摩尔数的摩尔比为约 1 : 2 - 约 2 : 1。

[0398] 实施方案 #121 是将乙酸加氢的方法，该方法包括在气相中以至少约 4 : 1 的氢气与乙酸摩尔比在约 225℃ - 300℃ 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂，所述加氢催化剂基本上由分散在氧化物类载体上的金属组分构成，所述加氢催化剂具有如下组成：

[0399] $\text{Pt}_v\text{Pd}_w\text{Re}_x\text{Sn}_y\text{Ca}_p\text{Si}_q\text{O}_r$ ，

[0400] 其中 v : y 之比为 3 : 2 - 2 : 3；w : x 之比为 1 : 3 - 1 : 5，对 p 和 q 进行选择

使得 $p : q$ 为 $1 : 20-1 : 200$, 其中 r 的选择满足化合价要求, 并且 v 和 w 的选择使得 :

$$[0401] \quad 0.005 \leq \frac{(3.25v + 1.75w)}{q} \leq 0.05$$

[0402] 实施方案 #122 是实施方案 #121 的方法, 其中对工艺条件以及 v 、 w 、 x 、 y 、 p 、 q 和 r 的值进行选择以使所转化乙酸的至少 90% 转化为选自乙醇和乙酸乙酯的化合物, 并同时小于 4% 的乙酸转化为烷烃。

[0403] 实施方案 #123 是实施方案的方法 #122, 其中对工艺条件以及 v 、 w 、 x 、 y 、 p 、 q 和 r 的值进行选择以使所转化乙酸的至少 90% 转化为乙醇, 小于 2% 的乙酸转化为烷烃。

[0404] 实施方案 #124 是实施方案 #122 的方法, 其中考虑到存在的任何较少的杂质, 对 p 进行选择以确保载体表面呈基本上碱性。

[0405] 实施方案 #125 是将乙酸加氢的方法, 该方法包括在气相中以至少约 4 : 1 的氢气与乙酸摩尔比在约 225°C - 300°C 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂, 所述加氢催化剂基本上由分散在氧化物类载体上的金属组分构成, 所述加氢催化剂具有如下组成 :



[0407] 其中 v 和 y 为 3 : 2-2 : 3 ; w 和 x 为 1 : 3-1 : 5, 其中控制 p 和 z 以及存在的铝原子和钙原子的相对位置使得存在于其表面的布朗斯台德酸位通过硅酸钙进行平衡 ; 对 p 和 q 进行选择使得 $p : q$ 为 1 : 20-1 : 200, 其中 r 的选择满足化合价要求, 并且 v 和 w 的选择使得 :

$$[0408] \quad 0.005 \leq \frac{(3.25v + 1.75w)}{q} \leq 0.05$$

[0409] 实施方案 #126 是实施方案 #125 的方法, 其中加氢催化剂具有至少约 100m²/g 的表面积, 并且其中控制 z 和 p 使得 $p \geq z$ 。

[0410] 实施方案 #127 是实施方案 #125 的方法, 其中考虑到存在的任何较少的杂质, 对 p 进行选择以确保载体表面基本上不含布朗斯台德酸位。

[0411] 实施方案 #128 是将链烷酸加氢的方法, 该方法包括在气相中以至少约 5 : 1 的氢气与链烷酸的摩尔比在约 125°C - 350°C 的温度下以至少约 1000hr⁻¹ 的 GHSV 在至少 2atm 的压力下使包含氢气和链烷酸的气态料流穿过加氢催化剂, 该加氢催化剂包含 : (a) 在选自二氧化硅、偏硅酸钙和偏硅酸钙促进的二氧化硅的含硅载体上的选自铂、钯及其混合物的铂族金属 ; 和 (b) 选自锡、铈及其混合物的金属促进剂, (c) 任选用第二促进剂促进的含硅载体, 所述第二促进剂选自 : (i) 催化剂重量的 1-5% 的量的选自碱金属、碱土元素和锌的给体促进剂 ; (ii) 催化剂重量的 1-50% 的量的选自 WO₃、MoO₃、Fe₂O₃ 和 Cr₂O₃ 的氧化还原型促进剂 ; (iii) 催化剂重量的 1-50% 量的选自 TiO₂、ZrO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅ 和 Al₂O₃ 的酸性改性剂 ; 以及 (iv) i、ii 和 iii 的组合。

[0412] 实施方案 #129 是实施方案 #128 的方法, 其中所述链烷酸是乙酸, 并且其中 (a) 铂 (如果存在) 以催化剂重量的 0.5% - 5% 的量存在 ; (b) 钯 (如果存在) 以催化剂重量的 0.5% - 5% 的量存在 ; 以及 (c) 金属促进剂以至少 0.5-10% 的量存在。

[0413] 实施方案 #130 是实施方案 #129 的方法, 其中含硅载体的表面积为至少约 150m²/

g。

[0414] 实施方案 #131 是实施方案 #130 的方法,其中 (a) 铂以催化剂重量的 1% -5% 的量存在 ;(b) 钯 (如果存在) 以催化剂重量的 0.25% -5% 的量存在 ;以及 (c) 存在的铂和钯的总量为催化剂重量的至少 1.25%。

[0415] 实施方案 #132 是实施方案 #131 的方法,其中锡以催化剂重量 1-3% 的量存在。

[0416] 实施方案 #133 是实施方案的方法 #132,其中锡与铂族金属的摩尔比为约 1 : 2- 约 2 : 1。

[0417] 实施方案 #134 是实施方案 #132 的方法,其中锡与铂的摩尔比为约 5 : 4- 约 4 : 5。

[0418] 实施方案 #135 是实施方案 #132 的方法,其中含硅载体基本上不含未被偏硅酸钙抵消的布朗斯台德酸位,并且其表面积为至少约 200m²/g。

[0419] 实施方案 #136 是实施方案的方法 #132,其中锡与铂族金属的重量比为约 2 : 3- 约 3 : 2。

[0420] 实施方案 #137 是实施方案 #128 的方法,其中锡与铂的摩尔比为约 2 : 3- 约 3 : 2。

[0421] 实施方案 #138 是将乙酸加氢的方法,该方法包括在气相中以至少约 4 : 1 的氢气与乙酸摩尔比在约 225°C -300°C 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂,该加氢催化剂基本上由如下构成 :以约 0.1% - 约 10 重量% 的量的选自 Fe、Co、Cu、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Sn、Os、Ti、Zn、Cr、Mo 和 W 以及它们的混合物的催化金属 ;和在合适载体上分散的任选促进剂,其中控制催化金属的量和氧化态,载体和任选促进剂的组成以及反应条件使得小于 4% 的乙酸转化为除选自乙醇、乙醛、乙酸乙酯、乙烯、二乙醚及其混合物的化合物以外的化合物 ;并且当在 2atm 的压力、275°C 的温度和 2500hr⁻¹ 的 GHSV 下暴露于摩尔比为 10 : 1 的乙酸和氢气的蒸气状的混合物 500 小时的时间段时,该催化剂活性下降小于 10%。

[0422] 实施方案 #139 是实施方案 #138 的方法,其中载体选自 :分子筛载体 ;用改性剂改性的改性含硅载体,所述改性剂选自钠、钾、镁、钙、钡、钇和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物,以及碳载体。

[0423] 实施方案 #140 是实施方案 #139 的方法,其中催化金属包括铂和锡,并且对二乙醚的选择性高于 80%。

[0424] 实施方案 #141 是实施方案 #107 的方法,其中载体是沸石载体,并且对二乙醚的选择性高于 90%。

[0425] 实施方案 #142 是通过将乙酸还原生产乙醇和乙酸乙酯的方法,该方法包括在气相中以至少约 4 : 1 的氢气与乙酸摩尔比在约 225°C -300°C 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂,该加氢催化剂包含 : (a) 在选自二氧化硅和用至多约 7.5 偏硅酸钙促进的二氧化硅的含硅载体上的选自铂以及铂和钯的混合物的铂族金属,存在的铂族金属的量为至少约 2.0%,存在的铂的量为至少约 1.5% ;和 (b) 催化剂重量的约 1% -2% 的量的选自铈和锡的金属促进剂,铂与金属促进剂的摩尔比为约 3 : 1-1 : 2 ;(c) 任选用第二促进剂促进的含硅载体,所述第二促进剂选自 (i) 催化剂重量的 1-5% 的量的选自碱金属、碱土元素和锌的给体促进剂 ;(ii) 催化剂重量的 1-50% 的量的选自 WO₃、MoO₃、Fe₂O₃ 和

Cr₂O₃ 的氧化还原型促进剂；(iii) 催化剂重量的 1-50% 量的选自 TiO₂、ZrO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅ 和 Al₂O₃ 的酸性改性剂；以及 (iv) i、ii 和 iii 的组合。

[0426] 实施方案 #143 是实施方案 #142 的方法，其中金属促进剂与铂族金属的摩尔比为约 2 : 3- 约 3 : 2。

[0427] 实施方案 #144 是实施方案 #142 的方法，其中金属促进剂与铂族金属的摩尔比为约 5 : 4- 约 4 : 5。

[0428] 实施方案 #145 是实施方案 #142 的方法，其中含硅载体的表面积为至少约 200m²/g，并且偏硅酸钙的量足以使含硅载体的表面基本上无布朗斯台德酸度。

[0429] 实施方案 #146 是实施方案 #145 的方法，其中金属促进剂与铂族金属的摩尔比为约 2 : 3- 约 3 : 2。

[0430] 实施方案 #147 是实施方案 #146 的方法，其中含硅载体的表面积为至少约 200m²/g，并且存在于其表面上的布朗斯台德酸位的摩尔数不大于存在于 Saint-Gobain NorPro SS61138 二氧化硅表面上的布朗斯台德酸位的摩尔数。

[0431] 实施方案 #148 是实施方案 #142 的方法，其中含硅载体的表面积为至少约 250m²/g，并且存在于其表面上的布朗斯台德酸位的摩尔数不大于存在于 Saint-Gobain NorPro HSA SS61138 二氧化硅表面上的布朗斯台德酸位的摩尔数的一半。

[0432] 实施方案 #149 是 #142 实施方案的方法，该方法在约 250°C -300°C 的温度下进行，其中 (a) 加氢催化剂包含在选自二氧化硅和用至多约 7.5 偏硅酸钙促进的二氧化硅的含硅载体上的钯，存在的钯的量为至少约 1.5%；和 (b) 金属促进剂是量为催化剂重量的约 1% -10% 的铈，铈与钯的摩尔比为约 3 : 1-5 : 1。

[0433] 实施方案 #150 是实施方案 #142 的乙酸还原的方法，其中加氢催化剂基本上由铂构成，其在基本上由用约 3 一直到约 7.5% 硅酸钙促进的二氧化硅构成的含硅载体上，存在的铂的量为至少约 1.0%，锡促进剂以催化剂重量的约 1% -5% 的量，铂与锡的摩尔比为约 9 : 10-10 : 9。

[0434] 实施方案 #151 是实施方案 #142 的乙酸还原的方法，其中存在的铂族金属的量为至少约 2.0%，存在的铂的量为至少约 1.5%，锡促进剂为催化剂重量的约 1% -5% 的量，铂与锡的摩尔比为约 9 : 10-10 : 9。

[0435] 实施方案 #152 是实施方案 #151 的方法，该方法在约 250°C -300°C 的温度下进行，其中所述加氢催化剂包含：在表面积为至少 200m²/g 的高表面积二氧化硅上分散的 2.5-3.5 重量% 铂、2 重量% -5 重量% 锡，所述高表面积二氧化硅用 4-7.5% 偏硅酸钙促进。

[0436] 实施方案 #153 是通过将乙酸还原生产包含乙醇和至少约 40% 乙酸乙酯的料流的方法，该方法包括在气相中以至少约 4 : 1 的氢气与乙酸摩尔比在约 225°C -300°C 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂，所述加氢催化剂基本上由在氧化物类载体上分散的金属组分构成，所述加氢催化剂具有如下组成：

[0437] $Pt_vPd_wRe_xSn_yAl_zTi_nCa_pSi_qO_r$ ，

[0438] 其中 v 和 y 之比为 3 : 2-2 : 3；w 和 x 之比为 1 : 3-1 : 5，其中对 p、z 和 p，q 和 n 进行选择使得：

[0439] $0.005 \leq \frac{2p}{q+1.33n+1.77z} \leq 0.2$

[0440] 其中 r 的选择满足化合价要求, 并且 v 和 w 的选择使得:

$$[0441] \quad 0.005 \leq \frac{(3.25v + 1.75w)}{q + 1.33n + 1.77z} \leq 0.05.$$

[0442] 实施方案 #154 是实施方案 #153 的方法, 其中加氢催化剂具有至少约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0443] 实施方案 #155 是将乙酸加氢的方法, 该方法包括在气相中以至少约 4 : 1 的氢气与乙酸摩尔比在约 225°C - 300°C 的温度下使包含氢气和乙酸的气态料流穿过加氢催化剂, 该加氢催化剂基本上由如下构成: 以约 0.1% - 约 10 重量% 的量的选自 Fe、Co、Cu、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Sn、Os、Ti、Zn、Cr、Mo 和 W 以及它们的混合物的催化金属; 和在合适载体上分散的任选促进剂, 其中控制催化金属的量和氧化态, 载体和任选促进剂的组成以及反应条件使得: i) 使所转化乙酸的大于 50% 转化为乙酸乙酯; (ii) 小于 4% 的乙酸转化为除选自乙醇、乙醛、乙酸乙酯、乙烯、二乙醚及其混合物的化合物以外的化合物; 并且当在 2atm 的压力、 275°C 的温度和 2500hr^{-1} 的 GHSV 下暴露于摩尔比为 10 : 1 的乙酸和氢气的蒸气状的混合物 500 小时的时间段时, 该催化剂活性下降小于 10%。

[0444] 实施方案 #156 是将链烷酸加氢为相应的烷醇的颗粒催化剂, 该颗粒催化剂包含: (a) 在选自二氧化硅和用约 3.0 一直到约 7.5 偏硅酸钙促进的二氧化硅的含硅载体上的选自铂、钯及其混合物的铂族金属, 含硅载体的表面积为至少约 $150\text{m}^2/\text{g}$; 和 (b) 锡促进剂, 为催化剂重量的约 1% - 3% 的量, 铂与锡的摩尔比为约 4 : 3-3 : 4; (c) 对所述含硅载体的组成和结构进行选择使得其表面基本上不含未被偏硅酸钙抵消的布朗斯台德酸位。

[0445] 实施方案 #157 是实施方案 #156 的加氢催化剂, 其中存在的铂族金属的总重量为 2-4%, 存在的铂的量为至少 2%, 铂与锡的重量比为 4 : 5-5 : 4, 并且存在的硅酸钙的量为 3-7.5%。

[0446] 实施方案 #158 是基本上由如下构成的颗粒加氢催化剂: 上面分散有选自铂、钯及其混合物的铂族金属与选自锡、钴和铈的促进剂的含硅载体, 该含硅载体具有至少约 $175\text{m}^2/\text{g}$ 表面积并且选自二氧化硅、偏硅酸钙和偏硅酸钙促进的二氧化硅 (具有位于其表面上的偏硅酸钙), 所述含硅载体的表面由于未被钙平衡的氧化铝而基本上不含布朗斯台德酸位。

[0447] 实施方案 #159 是实施方案 #158 的加氢催化剂, 其中存在的铂族金属的总重量为 0.5% - 2%, 存在的钯的量为至少 0.5%, 促进剂是铈, 铈与钯的重量比为 10 : 1-2 : 1, 并且偏硅酸钙的量为 3-90%。

[0448] 实施方案 #160 是实施方案 #159 的加氢催化剂, 其中存在的铂族金属的总重量为 0.5-2%, 存在的铂的量为至少 0.5%, 促进剂是钴, 钴与铂的重量比为 20 : 1-3 : 1, 并且硅酸钙的量为 3-90%。

[0449] 实施方案 #161 是实施方案 #158 的加氢催化剂, 其中存在的铂族金属的总重量为 0.5-2%, 存在的钯的量为至少 0.5%, 促进剂是钴, 钴与钯的重量比为 20 : 1-3 : 1, 并且硅酸钙的量为 3-90%。

[0450] 实施方案 #162 是包含如下物质的加氢催化剂: 在表面积为至少 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的高表面积热解二氧化硅上分散的 2.5-3.5 重量% 铂、3 重量% - 5 重量% 锡, 所述高表面积二氧化硅用 4-6% 的偏硅酸钙促进, 铂与锡的摩尔比为 4 : 5-5 : 4。

[0451] 实施方案 #163 是包含如下物质的加氢催化剂:0.5-2.5 重量%钯,2 重量% -7 重量%铈,铈与钯的重量比为至少 1.5 : 1.0,其中铈和钯都分散在含硅载体上,所述含硅载体包含至少 80%的偏硅酸钙。

[0452] 实施方案 #164 是将链烷酸加氢为相应的烷醇的颗粒催化剂,该颗粒催化剂包含:(a) 在选自改性的稳定化含硅载体的含硅载体上的选自铂、钯及其混合物的铂族金属,所述含硅载体用选自如下的稳定剂-改性剂改性和稳定:(i) 碱土金属氧化物,(ii) 碱金属氧化物,(iii) 碱土金属偏硅酸盐,(iv) 碱金属偏硅酸盐,(v) 氧化锌,(vi) 偏硅酸锌和 (vii) (i)-(vi) 中任一种的前体,以及 (i)-(vii) 的任意混合物,所述改性的稳定化含硅载体的表面积为至少约 150m²/g;和 (b) 以催化剂重量的约 1% -3%的量的锡促进剂,铂与锡的摩尔比为约 4 : 3-3 : 4。

[0453] 实施方案 #165 是实施方案 #164 的加氢催化剂,其中存在的铂族金属的总重量为 2-4%,存在的铂的量为至少 2%,铂与锡的重量比为 4 : 5-5 : 4,并且存在的稳定剂-改性剂的量为 3-7.5%。

[0454] 实施方案 #166 是实施方案 #165 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0455] 实施方案 #167 是实施方案 #165 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0456] 实施方案 #168 是实施方案 #165 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0457] 实施方案 #169 是实施方案 #165 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0458] 实施方案 #170 是实施方案 #165 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自偏硅酸钙、偏硅酸钙的前体以及偏硅酸钙和其前体的混合物。

[0459] 实施方案 #171 是实施方案 #164 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0460] 实施方案 #172 是实施方案 #164 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0461] 实施方案 #173 是实施方案 #164 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0462] 实施方案 #174 是实施方案 #164 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0463] 实施方案 #175 是实施方案 #164 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自偏硅酸钙、偏硅酸钙的前体以及偏硅酸钙和其前体的混合物。

[0464] 实施方案 #176 是基本上由如下构成的颗粒加氢催化剂:上面分散有选自铂、钯及其混合物的铂族金属与选自锡、钴和铈的促进剂的改性的稳定化含硅载体,该含硅载体包含具有至少 95%的纯度和至少约 175m²/g 的表面积且用选自如下的稳定剂-改性剂改性和稳定的二氧化硅:(i) 碱土金属氧化物,(ii) 碱金属氧化物,(iii) 碱土金属偏硅酸盐,(iv) 碱金属偏硅酸盐,(v) 氧化锌,(vi) 偏硅酸锌和 (vii) (i)-(vi) 中任一种的前体,以及 (i)-(vii) 的任意混合物,所述含硅载体的表面由于未被稳定剂-改性剂平衡的氧化铝而

基本上不含布朗斯台德酸位。

[0465] 实施方案 #177 是实施方案 #176 的加氢催化剂,其中存在的铂族金属的总重量为 0.5% -2%,存在的钨的量为至少 0.5%,促进剂是铈,铈与钨的重量比为 10 : 1-2 : 1,并且载体-改性剂的量为 3-90%。

[0466] 实施方案 #178 是实施方案 #177 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0467] 实施方案 #179 是实施方案 #177 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0468] 实施方案 #180 是实施方案 #177 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0469] 实施方案 #181 是实施方案 #177 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0470] 实施方案 #182 是实施方案 #177 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自偏硅酸钙、偏硅酸钙的前体以及偏硅酸钙和其前体的混合物。

[0471] 实施方案 #183 是实施方案 #176 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0472] 实施方案 #184 是实施方案 #176 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0473] 实施方案 #185 是实施方案 #176 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0474] 实施方案 #186 是实施方案 #176 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0475] 实施方案 #187 是实施方案 #176 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自偏硅酸钙、偏硅酸钙的前体以及偏硅酸钙和其前体的混合物。

[0476] 实施方案 #188 是实施方案 #176 的加氢催化剂,其中存在的铂族金属的总重量为 0.5-2%,存在的铂的量为至少 0.5%,促进剂是钴,钴与铂的重量比为 20 : 1-3 : 1,并且载体改性剂的量为 3-90%。

[0477] 实施方案 #189 是实施方案 #188 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0478] 实施方案 #190 是实施方案 #188 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0479] 实施方案 #191 是实施方案 #188 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0480] 实施方案 #192 是实施方案 #188 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0481] 实施方案 #193 是实施方案 #188 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自偏硅酸钙、偏硅酸钙的前体以及偏硅酸钙和其前体的混合物。

[0482] 实施方案 #194 是实施方案 #176 的加氢催化剂,其中存在的铂族金属的总重量为 0.5-2%,存在的钨的量为至少 0.5%,促进剂是钴,钴与钨的重量比为 20 : 1-3 : 1,并且

载体改性剂的量为 3-90%。

[0483] 实施方案 #195 是实施方案 #194 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0484] 实施方案 #196 是实施方案 #194 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自钠、钾、镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0485] 实施方案 #197 是实施方案 #194 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0486] 实施方案 #198 是实施方案 #194 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自镁、钙和锌的氧化物和偏硅酸盐以及它们的前体和前述的任意混合物。

[0487] 实施方案 #199 是实施方案 #194 的加氢催化剂,其中载体改性剂选自偏硅酸钙、偏硅酸钙的前体以及偏硅酸钙和其前体的混合物。

[0488] 实施方案 #200 是包含如下物质的加氢催化剂:在表面积为至少 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的高表面积热解二氧化硅上分散的 2.5-3.5 重量%铂、3 重量%-5 重量%锡,所述高表面积二氧化硅用 4-6%的偏硅酸钙促进,铂与锡的摩尔比为 4 : 5-5 : 4。

[0489] 实施方案 #201 是包含如下物质的加氢催化剂:0.5-2.5 重量%钯,2 重量%-7 重量%铈,铈与钯的重量比为至少 1.5 : 1.0,其中所述铈和钯都分散在含硅载体上,所述含硅载体包含至少 80%的偏硅酸钙。

[0490] 实施方案 #202 是一种在稳定化改性的氧化物类载体上以约 0.1 重量%-约 10 重量%的量引入选自 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Os、Ti、Zn、Cr、Mo 和 W 的催化金属的加氢催化剂,所述氧化物类载体以足够的量引入碱土金属、碱金属、锌、铈、钇的氧化物和偏硅酸盐形式,这些氧化物和偏硅酸盐的前体形式,以及它们的混合物形式的碱性非挥发性稳定剂-改性剂,从而抵消其表面上存在的酸位;赋予在遭遇乙酸加氢的温度下抗形状改变性(形状改变尤其主要归因于烧结、晶粒生长、晶界迁移、缺陷和位错迁移、塑性变形和/或其它温度诱导显微结构改变);或这两者。

[0491] 实施方案 #203 是实施方案 #202 的加氢催化剂,其中碱性改性剂-稳定剂的量和位置足以使氧化物类载体表面上每平方米所存在的酸位的数目降低到低于纯度为至少约 99.7 重量%的热解二氧化硅表面上每平方米所发现的酸位的数目。

[0492] 实施方案 #204 是实施方案 #202 的加氢催化剂,其中碱性改性剂-稳定剂的量和位置足以使氧化物类载体表面上每平方米所存在的酸位的数目降低到低于纯度为至少约 99.7 重量%的 Saint-Gobain NorPro HSA SS 61138 表面上每平方米所发现的酸位的数目。

[0493] 实施方案 #205 是实施方案 #202 的加氢催化剂,其中碱性改性剂-稳定剂的量和位置足以使氧化物类载体表面上每平方米所存在的酸位的数目降低到低于纯度为至少约 99.7 重量%的热解二氧化硅表面上每平方米所发现的酸位数目的二分之一。

[0494] 实施方案 #206 是实施方案 #202 的加氢催化剂,其中碱性改性剂-稳定剂的量和位置足以使氧化物类载体表面上每平方米所存在的酸位的数目降低到低于纯度为至少约 99.7 重量%的 Saint-Gobain NorPro HSA SS 61138 表面上每平方米所发现的酸位数目的二分之一。

[0495] 实施方案 #207 是实施方案 #202 的加氢催化剂,其中碱性改性剂-稳定剂的量和位置足以使氧化物类载体表面上每平方米所存在的酸位的数目降低到低于纯度为至少约

99.7 重量%的热解二氧化硅表面上每平方米所发现的酸位数目的 25%。

[0496] 实施方案 #208 是实施方案 #202 的加氢催化剂,其中碱性改性剂 - 稳定剂的量和位置足以使氧化物类载体表面上每平方米所存在的酸位的数目降低到低于纯度为至少约 99.7 重量%的 Saint-Gobain NorPro HSA SS 61138 表面上每平方米所发现的酸位数目的 25%。

[0497] 实施方案 #209 是实施方案 #202 的加氢催化剂,其中碱性改性剂 - 稳定剂的量和位置足以使氧化物类载体表面上每平方米所存在的酸位的数目降低到低于纯度为至少约 99.7 重量%的热解二氧化硅表面上每平方米所发现的酸位数目的 10%。

[0498] 实施方案 #210 是实施方案 #202 的加氢催化剂,其中碱性改性剂 - 稳定剂的量和位置足以使氧化物类载体表面上每平方米所存在的酸位的数目降低到低于纯度为至少约 99.7 重量%的 Saint-Gobain NorPro HSA SS 61138 表面上每平方米所发现的酸位数目的 10%。

[0499] 在前述各个实施方案的描述中,如本领域技术人员所可认识到的,引用另一个实施方案的实施方案可以与其它实施方案适当地组合。

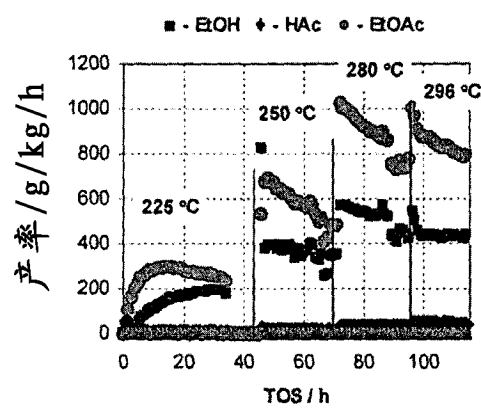


图 1

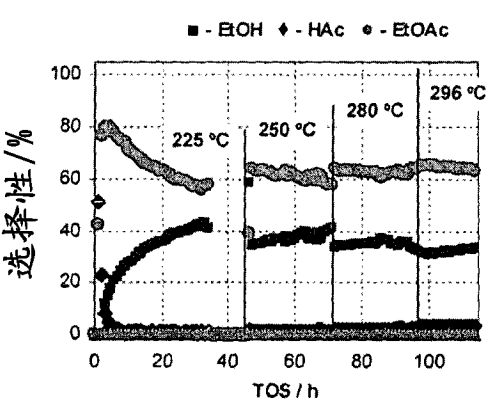


图 2

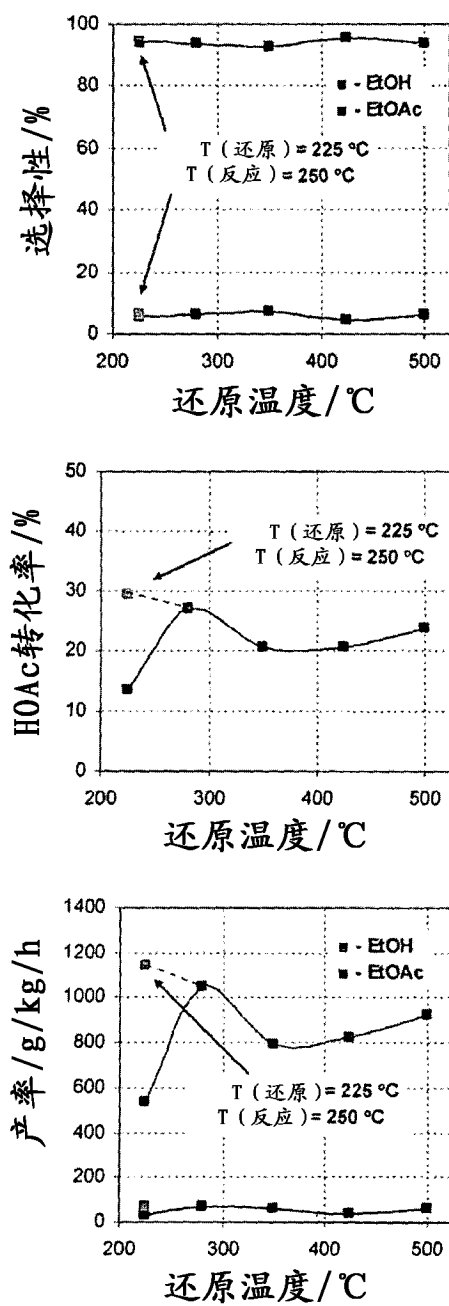


图 3A-C

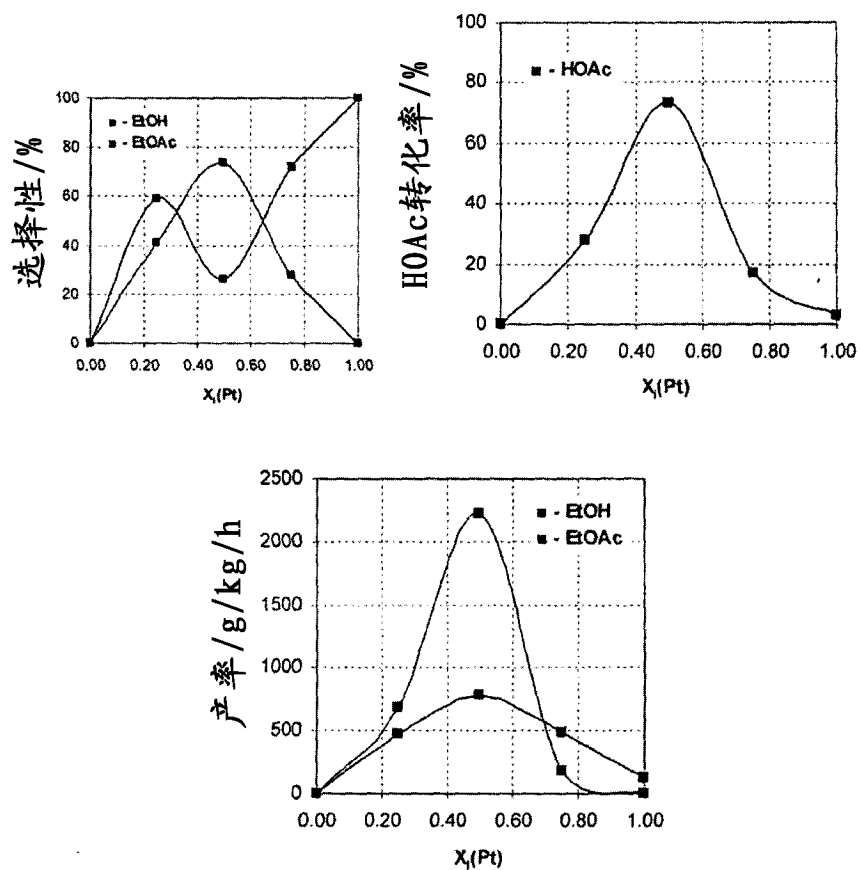


图 4A-4C

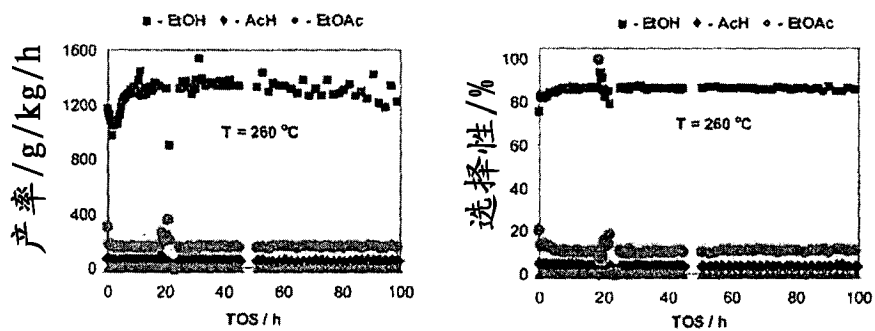


图 5A-B

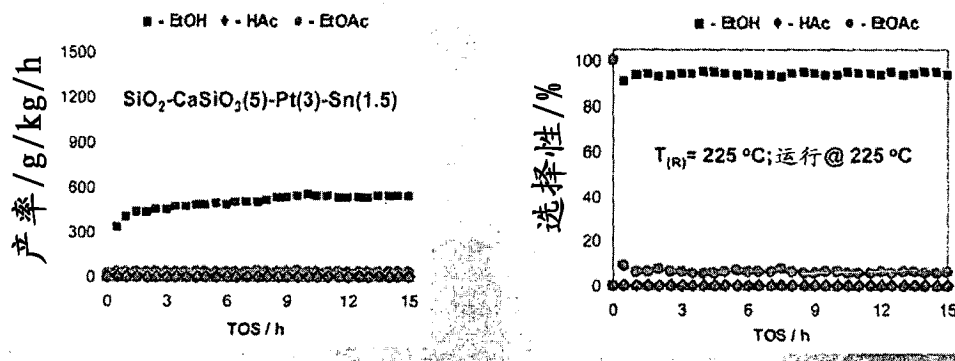


图 6A-B

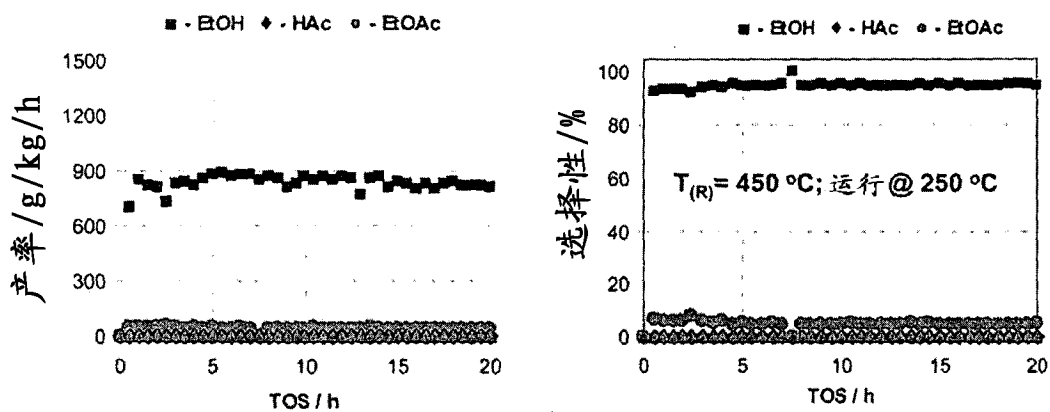


图 7A-B

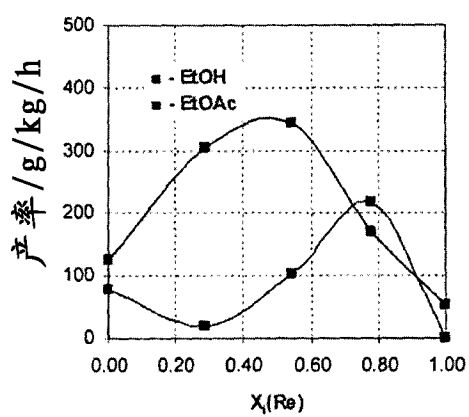


图 8

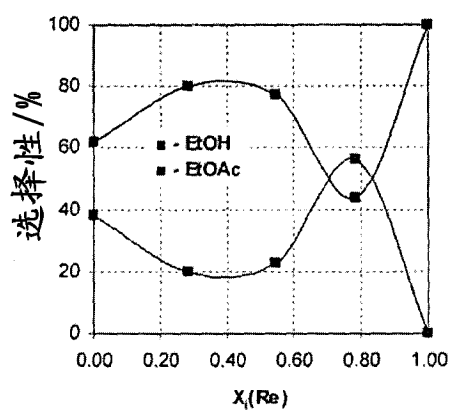


图 9

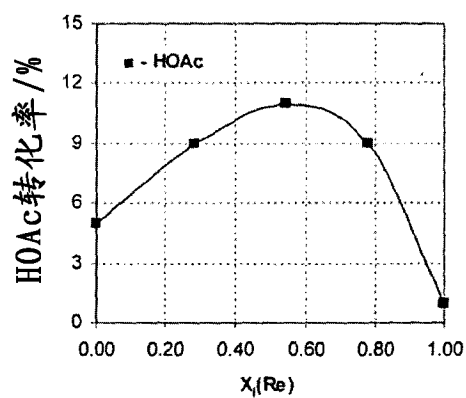


图 10

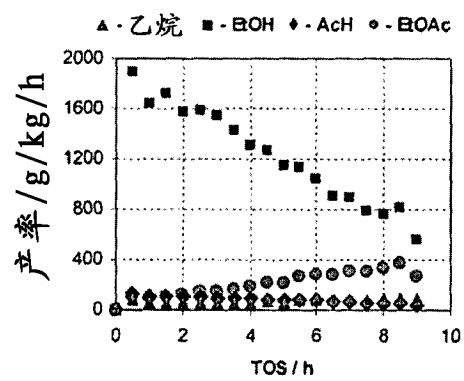


图 11

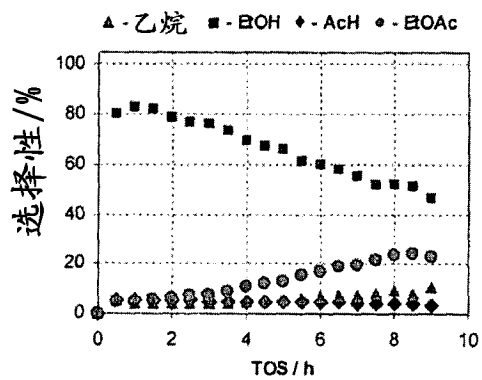


图 12