



(10) 授权公告号 CN 116368114 B

(45) 授权公告日 2025. 04. 04

(21) 申请号 202080103927.1	(72) 发明人 R·龙 阮畋
(22) 申请日 2020.09.14	(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 116368114 A	专利代理师 徐厚才 杨思捷
(43) 申请公布日 2023.06.30	(51) Int.Cl.
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2023.02.13	C07C 29/154 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/US2020/050685 2020.09.14	C07C 31/12 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据 W02022/055509 EN 2022.03.17	C07C 31/10 (2006.01)
(73) 专利权人 环球油品有限责任公司 地址 美国伊利诺伊州 专利权人 中国石油化工股份有限公司	C07C 31/08 (2006.01)
	C07C 31/04 (2006.01)
	C07C 29/32 (2006.01)
	(56) 对比文件
	CN 103119012 A,2013.05.22
	CN 103958450 A,2014.07.30
	审查员 郭格

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

用于由合成气和乙醇或丙醇合成异丁醇的
催化剂

(57) 摘要

公开了用于生产丙醇和/或异丁醇的方法。
所述方法包括在碱金属或碱土金属掺杂的CuMn
氧化物催化剂存在下在反应条件下使乙醇或丙
醇与合成气反应以生产丙醇和/或异丁醇。所述
催化剂可以包含作为催化剂载体的一种或多种
另外的金属氧化物。

1. 一种用于生产丙醇和/或异丁醇的方法,其包括:

在碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂的存在下在反应条件下使乙醇或丙醇与合成气反应以生产丙醇和/或异丁醇,

其中所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂包含0.1重量%至90重量%的量的Cu氧化物,0.1重量%至90重量%的量的Mn氧化物,0.1重量%至30重量%的量的至少一种碱金属或碱土金属,和以0.1重量%至95重量%的量含有一种或多种另外的金属氧化物的催化剂载体;

其中所述一种或多种另外的金属氧化物包含Zn、Cr、Zr及其组合中的一种或多种的氧化物;和

其中所述反应条件包括以下各项中的一个或多个:在150°C至500°C范围内的温度;在0.1MPa至30MPa范围内的压力;或在100至500000升气体每千克催化剂每小时(L/kg-h)范围内的气体小时空速。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种碱金属或碱土金属包括Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr或Ba中的至少一种。

3. 根据权利要求1至2中任意一项所述的方法,其中所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂包含碱金属或碱土金属掺杂的CuMnCr氧化物催化剂。

4. 根据权利要求1至2中任意一项所述的方法,其中所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂包含碱金属或碱土金属掺杂的CuMnZn氧化物催化剂。

5. 根据权利要求1至2中任意一项所述的方法,其中所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂包含碱金属或碱土金属掺杂的CuMnZnCr氧化物催化剂。

6. 根据权利要求1至2中任意一项所述的方法,其中所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂包含Cs掺杂的CuMnZnCr氧化物催化剂。

7. 根据权利要求1至2中任意一项所述的方法,其中所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂包含碱金属或碱土金属掺杂的CuMnZr氧化物催化剂。

8. 根据权利要求1至2中任意一项所述的方法,其中所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂包含CuMnMgZr氧化物催化剂。

9. 根据权利要求1至2中任意一项所述的方法,其中所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂包含Cs₂O掺杂的CuMnMgZr氧化物催化剂。

10. 根据权利要求1至2中任意一项所述的方法,其中满足以下中的至少一项:乙醇或丙醇或两者的总量在0.1摩尔%至50摩尔%范围内,余量为合成气;或所述合成气具有在5:1至1:5范围内的H₂与CO的比率。

11. 根据权利要求1至2中任意一项所述的方法,其中所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂包含:

1重量%至60重量%的Cu氧化物;

1重量%至50重量%的Mn氧化物;

1重量%至20重量%的所述至少一种碱金属或碱土金属;和

1重量%至50重量%的所述一种或多种另外的金属氧化物。

12. 根据权利要求1至2中任意一项所述的方法,其中所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂包含含有以下各项的碱金属或碱土金属掺杂的CuMnZnCr氧化物催化剂:

5重量%至60重量%的Cu氧化物；
5重量%至40重量%的Mn氧化物；
2重量%至15重量%的所述至少一种碱金属或碱土金属；
5重量%至40重量%的Zn氧化物；和
5重量%至30重量%的Cr氧化物。

用于由合成气和乙醇或丙醇合成异丁醇的催化剂

背景技术

[0001] 异丁醇被认为是比乙醇更好的改善燃烧效率的汽油的燃料添加剂。它具有与乙醇相比相对更高的能量密度和更低的挥发性。此外,它不容易从空气中吸收水,防止了发动机和管道的腐蚀。它还具有比乙醇更高的辛烷值,导致了发动机中更少的爆震。

[0002] 因此,一直在寻求用于由乙醇和丙醇生产异丁醇的方法。已经描述了用于生产异丁醇的各种方法和催化剂。例如,US 9,718,754公开了在含有Ir、Co或Ru的羰基化催化剂上将醇和合成气(synthesis gas)(合成气(syngas))转化为高级醇的均相方法。对于“合成气”或“合成气”,我们是指CO和H₂、和在一些情况中以及CO₂的混合物。

[0003] US 9,346,725公开了由包含H₂、CO、CO₂和低级醇的气体生产高级醇的方法,其包括二氧化碳和任选的烷烃去除步骤。优选的催化剂由铜、氧化锌和氧化铝组成,任选地用一种或多种选自碱金属、碱土金属的碱性氧化物和镧系元素的金属来促进。

[0004] US 5,811,602描述了其中在载于含有小于1.0摩尔%的碱金属的Zn-Mn-Zr混合氧化物上的贵金属(Pd)上在合成气和轻烯烃的存在下甲醇与乙醇(和/或丙醇)反应以形成异丁醇和高级醇的方法。

[0005] US 5,493,064公开了醇偶联(alcohol-coupling)方法,其中在合成气的存在下甲醇与乙醇(和/或丙醇)反应以形成高级醇。该发明是包含Pd和碱金属交换的大孔L沸石、Y沸石或丝光沸石的催化剂。

[0006] Claire,“Assessing C₃-C₄ alcohol synthesis pathways over a MgAl oxide supported K/MoS₂ catalyst via ¹³C₂-ethanol and ¹³C₂-ethylene co-feeds”,Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2016,423,224,描述了在MgAl氧化物承载的K/MoS₂催化剂上合成气转化为C₃-C₄醇的途径。

[0007] Walter,“Continuous production of higher alcohols from synthesis gas and ethanol using Cs-modified CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts”,Applied Catalysis A:General,2019,585,117150,描述了在Cs改性的CuO/ZnO/Al₂O₃催化剂上由合成气和乙醇连续生产高级醇。

[0008] Walter,“Effect of the Addition of Ethanol to Synthesis Gas on the Production of Higher Alcohols over Cs and Ru Modified Cu/ZnO Catalysts”,Ind.Eng.Chem.Res.2015,54,1452,报道了在Cs-和Ru-Cu/ZnO催化剂上添加乙醇到合成气以生产高级醇。

[0009] Wu,“The mechanism of higher alcohol formation on ZrO₂-based catalyst from syngas”,Korean J.Chem.Eng.,2015,32(3),406,描述了在CuZnLaZr催化剂上由一氧化碳和氢气合成醇的链生长机制。

[0010] Luk,“Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas”,Chem.Soc.Rev.,2017,46,1358,综述了合成气转化为高级醇的状态并描述了各种催化剂。

[0011] Claire,“Insight into reaction pathways in CO hydrogenation reactions over K/MoS₂ supported catalysts via alcohol/olefin co-feed experiments”,

Catal.Sci.Technol.,2016,6,1957,描述了在载于中孔碳(C)和混合MgAl氧化物(MMO)上的K/MoS₂上由合成气合成高级醇的反应途径。

[0012] US 5,703,133提供了在两阶段中制备异醇(iso-alcohols)的方法。在第一阶段中,在碱金属促进的Cu-Zn-La-Al氧化物上合成气被转化为C₁-C₄醇。在第二阶段中,在具有贵金属的碱金属掺杂的ZnMnZr氧化物上C₁-C₃醇被转化为异醇。

[0013] US 7,834,223公开了在甲醇和乙酸甲酯的存在下将合成气转化为醇的CuMo催化剂,具有任选的碱金属。

[0014] US 8,921,431公开了通过从混合醇产物中除去一些非反应性组分和将部分所述非反应性组分重新引入(reintroducing)反应器中并在湿模式中使合成气与催化剂相互作用来将所述合成气转化为混合醇的方法。

[0015] US 8,129,436公开了通过副产物再循环和用硫化物Co/Mo催化剂去除来改善对于合成气转化为高级醇的混合醇的收率的方法。

[0016] US 2020/0039905描述了使用多相催化剂在两步反应过程中将合成气转化为混合醇的方法。

[0017] Nuan,“Higher alcohol and oxygenate synthesis over cesium-doped CuZnO catalysts”,J.Catal.,1989,116,195,报道了用于将乙醇和合成气转化为异丁醇的Cs/CuZnO催化剂。在300℃、76atm、H₂/CO=0.45和193g/kg-h乙醇和3260h⁻¹空速的条件下所报道的异丁醇生产率(productivity)为43g/kg-h。

[0018] Hilmen,“Synthesis of higher alcohols on copper catalysts supported on alkali-promoted basic oxides”,Appl.Catal.A 1998,169,355,公开了用于使乙醇或丙醇与合成气反应以生产异丁醇的K/CuMgCeO_x和Cs/Cu/ZnO/Al₂O₃催化剂。在K/CuMgCeO_x催化剂上在310℃、4.5MPa、1500ml/g-h和H₂/CO/Ar/C₃H₇OH=44.5/44.5/0.1/0.5的条件下异丁醇生产率为13.2g/kg-h。

[0019] Majocchi,“Synthesis of short chain alcohols over a Cs-promoted Cu-ZnO-Cr₂O₃ catalyst”,Appl.Catal.A,1998,166,393,报道了用于将乙醇和合成气转化为异丁醇的Cs/CuZnCrO_x催化剂。在295℃、75atm、H₂/CO=1、139g/kg-h乙醇和9000ml/g-h空速的条件下仅实现了9g/kg-h的异丁醇。

[0020] An,“Isobutanol formation mechanism and method to increase its yield in low-carbon alcohol synthesis”,J.Fuel Chem.Tech.,1994,22,63,报道了在Cs/ZnCrO_x催化剂上由合成气和乙醇或丙醇合成异丁醇。在390℃、100atm、H₂/CO=1.9、160g/kg-h乙醇和5000h⁻¹空速的条件下报道了23g/kg-h的异丁醇。当用丙醇替代乙醇时,异丁醇生产率增加到69g/kg-h。

[0021] 然而,在所公开的催化剂上的性能如此之低以致于所述方法尚未商业化。

[0022] 因此,存在对用于使合成气与乙醇或丙醇反应以生产丙醇或异丁醇的改善的催化剂的需求。

[0023] 发明描述

[0024] 碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂在合成气与乙醇或丙醇之间的羟醛缩合反应中表现出良好的丙醇和异丁醇合成性能。在所述催化剂上,Cu是用于所述羟醛缩合过程中的脱氢和氢化的活性金属,而Mn氧化物分散和稳定Cu。所述碱金属或碱土金属氧

化物或盐用于在所述反应中增强C-C偶联(C-C coupling)。

[0025] 所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂可以包含0.1重量%至90重量%、或1重量%至90重量%、或1重量%至80重量%、或1重量%至70重量%、或1重量%至60重量%、或1重量%至50重量%、或1重量%至40重量%、或1重量%至30重量%、或1重量%至20重量%、或5重量%至90重量%、或5重量%至80重量%、或5重量%至70重量%、或5重量%至60重量%、或5重量%至50重量%、或5重量%至40重量%、或5重量%至30重量%、或5重量%至20重量%、或10重量%至90重量%、或10重量%至80重量%、或10重量%至70重量%、或10重量%至60重量%、或10重量%至50重量%、或10重量%至40重量%、或10重量%至30重量%、或10重量%至20重量%、或20重量%至90重量%、或20重量%至80重量%、或20重量%至70重量%、或20重量%至60重量%、或20重量%至50重量%、或15重量%至40重量%、或20重量%至30重量%、或20重量%至90重量%、或25重量%至90重量%、或30重量%至90重量%、或30重量%至80重量%、或30重量%至70重量%、或30重量%至60重量%、或30重量%至50重量%、或30重量%至40重量%、或40重量%至90重量%、或40重量%至80重量%、或40重量%至70重量%、或40重量%至60重量%、或40重量%至50重量%、或35重量%至90重量%、或45重量%至90重量%、或50重量%至90重量%的量的Cu氧化物。

[0026] 所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂可以包含0.1重量%至90重量%、或1重量%至90重量%、或1重量%至80重量%、或1重量%至70重量%、或1重量%至60重量%、或1重量%至50重量%、或1重量%至40重量%、或1重量%至30重量%、或1重量%至25重量%、或1重量%至20重量%、或5重量%至90重量%、或5重量%至80重量%、或5重量%至70重量%、或5重量%至60重量%、或5重量%至50重量%、或5重量%至40重量%、或5重量%至30重量%、或5重量%至25重量%、或5重量%至20重量%、或10重量%至90重量%、或10重量%至80重量%、或10重量%至70重量%、或10重量%至60重量%、或10重量%至50重量%、或10重量%至40重量%、或10重量%至30重量%、或10重量%至25重量%、或10重量%至20重量%、或15重量%至90重量%、或15重量%至80重量%、或15重量%至70重量%、或15重量%至60重量%、或15重量%至50重量%、或15重量%至40重量%、或15重量%至30重量%、或15重量%至25重量%、或15重量%至20重量%、或15重量%至90重量%、或20重量%至90重量%的量的Mn氧化物。

[0027] 对于“碱金属或碱土金属掺杂的”，我们是指CuMn氧化物催化剂含有碱金属或碱土金属阳离子。在所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂中可以存在一种或多种碱金属或碱土金属。所述碱金属或碱土金属可以通过任何合适的方法并入所述催化剂中，包括但不限于浸渍和共沉淀。当所述碱金属或碱土金属被浸渍在所述CuMn氧化物催化剂上时，所述碱金属或碱土金属将出现在所述CuMn氧化物之前（例如Cs（或Cs₂O）掺杂的CuMnCr氧化物催化剂）。当所述碱金属或碱土金属与Cu和Mn氧化物前体共沉淀时，它将出现在所述CuMn氧化物中（例如CuMnMgZr氧化物）。合适的碱金属和碱土金属包括Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba及其组合。所述碱金属或碱土金属可以以0.1重量%至30重量%、或1重量%至30重量%、或1重量%至25重量%、或1重量%至20重量%、或1重量%至15重量%、或1重量%至10重量%、或2重量%至30重量%、或2重量%至25重量%、或2重量%至20重量%、或2重量%至15重量%、或2重量%至10重量%、或4重量%至30重量%、或4重量%至25重

量%、或4重量%至20重量%、或4重量%至15重量%、或4重量%至10重量%、或5重量%至30重量%、或5重量%至25重量%、或5重量%至20重量%、或5重量%至15重量%、或5重量%至10重量%、或10重量%至30重量%、或10重量%至25重量%、或10重量%至20重量%、或10重量%至15重量%、或15重量%至30重量%、或15重量%至25重量%、或15重量%至20重量%、或20重量%至30重量%、或20重量%至25重量%的量存在。

[0028] 所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂可以包含含有一种或多种另外的金属氧化物的催化剂载体。用于所述催化剂载体的合适的另外的金属氧化物包括但不限于Zn、Cr、Zr、Al、Si、Ti、Ga、Sn、Y和稀土金属、及其组合。用于所述载体的所述另外的金属氧化物可以以0.1重量%至95重量%、或1重量%至95wt%，或1重量%至90重量%、或1重量%至80重量%、或1重量%至70重量%、或1重量%至60重量%、或1重量%至50重量%、或1重量%至40重量%、或1重量%至30重量%、或1重量%至25重量%、或1重量%至20重量%、或5重量%至95重量%、或5重量%至90重量%、或5重量%至80重量%、或5重量%至70重量%、或5重量%至60重量%、或5重量%至50重量%、或5重量%至40重量%、或5重量%至30重量%、或5重量%至25重量%、或5重量%至20重量%、或10重量%至95重量%、或10重量%至90重量%、或10重量%至80重量%、或10重量%至70重量%、或10重量%至60重量%、或10重量%至50重量%、或10重量%至40重量%、或10重量%至30重量%、或10重量%至25重量%、或10重量%至20重量%、或15重量%至95重量%、或15重量%至90重量%、或15重量%至80重量%、或15重量%至70重量%、或15重量%至60重量%、或15重量%至50重量%、或15重量%至40重量%、或15重量%至30重量%、或15重量%至25重量%、或15重量%至20重量%、或20重量%至95重量%、或25重量%至95重量%、或30重量%至95重量%、或35重量%至95重量%、或40重量%至95重量%、或45重量%至95重量%、或50重量%至95重量%的量存在。

[0029] 所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂可以使用任何合适的方法来制备，包括但不限于共沉淀随后浸渍、溶胶-凝胶、沉积-沉淀和等体积浸渍(incipient wetness impregnation)。

[0030] 例如，可以通过将Cu和Mn的前体化合物(以及任何另外的金属氧化物)溶解在水中来制备所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂。将碳酸盐或氢氧化物单独地溶解在水中。然后将两种溶液合并并搅拌混合以形成混合的金属碳酸盐或氢氧化物的溶液。将浆料过滤、用水洗涤、干燥并煅烧。最后，将碱金属或碱土金属氧化物或盐浸渍在固体上以生成所述催化剂。所述碱土金属氧化物也可以与Cu、Mn和其他金属氧化物共沉淀。

[0031] 合适的Cu和Mn前体化合物包括但不限于硝酸盐、醋酸盐、氯化物和硫酸盐。合适的碱金属或碱土金属前体包括但不限于氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐、硝酸盐、醋酸盐、甲酸盐和磷酸盐。

[0032] 乙醇或丙醇转化反应可以是连续过程、半连续过程或间歇过程。

[0033] 乙醇或丙醇转化可以在任何合适类型的反应器例如固定床反应器和流化床反应器中进行。

[0034] 所述反应器可以包含总量在0.1摩尔%至50摩尔%、或0.5摩尔%至25摩尔%、或2摩尔%至15摩尔%范围内的乙醇或丙醇或两者，余量为合成气。

[0035] 所述合成气典型地具有在5:1至1:5范围内、或在3:1至1:3范围内的H₂与CO的摩尔

比率。

[0036] 合适的反应条件包括以下各项中的一个或多个：在150℃至500℃、或200℃至450℃、或250℃至400℃范围内的温度；在0.1MPa至30MPa、或0.5MPa至15MPa、或1.0MPa至10MPa范围内的压力；或在100至500000、或1000至200000、或2000至100000升气体每千克催化剂每小时 (L/kg-h) 范围内的气体小时空速 (gas hourly space velocity)。

[0037] 在乙醇和合成气向丙醇和异丁醇的转化、以及丙醇和合成气向异丁醇的转化中所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂提供了良好的性能。

[0038] 乙醇的转化率 (conversion) 为5%至100%，而CO的转化率为5%至90%。丙醇和异丁醇的收率为5%至95%。丙醇和异丁醇生产率显著高于现有技术方法的生产率，例如提高100%。

[0039] 丙醇的转化率为5%至100%，而CO的转化率为5%至90%。异丁醇的收率为5%至95%。异丁醇生产率显著高于现有技术方法的生产率，例如提高150%。

[0040] 本发明的一个方面是用于生产丙醇和/或异丁醇的方法。在一个实施方案中，所述方法包括在碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂的存在下在反应条件下使乙醇或丙醇与合成气反应以生产丙醇和/或异丁醇。

[0041] 在一些实施方案中，所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂包含0.1重量%至90重量%的量的Cu氧化物和0.1重量%至90重量%的量的Mn氧化物。

[0042] 在一些实施方案中，所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂包含0.1重量%至30重量%的量的至少一种碱金属或碱土金属。

[0043] 在一些实施方案中，所述至少一种碱金属或碱土金属包括Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr或Ba中的至少一种。

[0044] 在一些实施方案中，所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂进一步包含一种或多种另外的金属氧化物。

[0045] 在一些实施方案中，所述另外的金属氧化物以0.1重量%至95重量%的量存在。

[0046] 在一些实施方案中，所述另外的金属氧化物包含Zn、Cr、Zr、Al、Si、Ti、Ga、Sn、Y、或稀土金属或其组合中的至少一种的氧化物。

[0047] 在一些实施方案中，所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂包含碱金属或碱土金属掺杂的CuMnCr氧化物催化剂。在一些实施方案中，所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂包含碱金属或碱土金属掺杂的CuMnZnCr氧化物催化剂。

[0048] 在一些实施方案中，所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂包含Cs掺杂的CuMnZnCr氧化物催化剂。

[0049] 在一些实施方案中，使乙醇与所述合成气反应并且其中满足以下中的至少一项：乙醇的转化率为至少5%、或所述合成气中的CO的转化率为至少5%。

[0050] 在一些实施方案中，使丙醇与所述合成气反应并且其中满足以下中的至少一项：丙醇的转化率为至少5%、或所述合成气中的CO的转化率为至少5%。

[0051] 在一些实施方案中，所述反应条件包括以下各项中的一个或多个：在150℃至500℃范围内的温度；在0.1MPa至30MPa范围内的压力；或在100至500000升气体每千克催化剂每小时 (L/kg-h) 范围内的气体小时空速。

[0052] 在一些实施方案中，满足以下中的至少一项：乙醇或丙醇或两者的总量在0.1摩

尔%至50摩尔%范围内,余量为合成气;或所述合成气具有在5:1至1:5范围内的 H_2 与CO的比率。

[0053] 在一些实施方案中,所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂包含:1重量%至60重量%的Cu氧化物;1重量%至50重量%的Mn氧化物;1重量%至20重量%的所述至少一种碱金属或碱土金属;和1重量%至50重量%的另外的金属氧化物。

[0054] 在一些实施方案中,所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂包含含有以下各项的碱金属或碱土金属掺杂的CuMnZnCr氧化物催化剂:5重量%至60重量%的Cu氧化物;5重量%至40重量%的Mn氧化物;5重量%至40重量%的Zn氧化物;2重量%至15重量%的所述至少一种碱金属或碱土金属;和5重量%至30重量%的Cr氧化物。

[0055] 本发明的另一方面是用于生产丙醇或异丁醇的方法。在一个实施方案中,所述方法包括:在碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂的存在下在反应条件下使乙醇或丙醇与合成气反应以生产丙醇或异丁醇;其中所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂包含:0.1重量%至90重量%的Cu氧化物;0.1重量%至90重量%的Mn氧化物;0.1重量%至30重量%的所述至少一种碱金属或碱土金属;和0.1重量%至95重量%的另外的金属氧化物。

[0056] 在一些实施方案中,其中所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂包含0.1重量%至30重量%的量的至少一种碱金属或碱土金属,并且其中所述至少一种碱金属或碱土金属包括Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr或Ba中的至少一种。

[0057] 在一些实施方案中,所述碱金属或碱土金属掺杂的CuMn氧化物催化剂进一步包含0.1重量%至95重量%的所述另外的金属氧化物,其中所述另外的金属氧化物包含Zn、Cr、Zr、Al、Si、Ti、Ga、Sn、Y、或稀土金属、或其组合中的至少一种的氧化物。

[0058] 在一些实施方案中,使乙醇与所述合成气反应并且其中满足以下中的至少一项:乙醇的转化率为至少5%、或所述合成气中的CO的转化率为至少5%。

[0059] 在一些实施方案中,使丙醇与所述合成气反应并且其中满足以下中的至少一项:丙醇的转化率为至少5%、或所述合成气中的CO的转化率为至少5%。

[0060] 在一些实施方案中,所述反应条件包括以下各项中的一个或多个:在150°C至500°C范围内的温度;在0.1MPa至30MPa范围内的压力;或在100至500000升气体每千克催化剂每小时(L/kg-h)范围内的气体小时空速。

[0061] 在一些实施方案中,满足以下中的至少一项:乙醇或丙醇或两者的总量在0.1摩尔%至50摩尔%范围内,余量为合成气;或所述合成气具有在5:1至1:5范围内的 H_2 与CO的比率。

[0062] 实施例1

[0063] 通过共沉淀随后浸渍Cs制备了3%Cs₂O/Cu₅Mn₄Cr₁O_{14.5}催化剂。

[0064] 在烧杯中将28.3g Cu(NO₃)₂·2.5H₂O、34.8g 50%Mn(NO₃)₂溶液和9.9gCr(NO₃)₃·9H₂O溶解在162g去离子水中。

[0065] 在单独的烧杯中,将53.5g K₂CO₃溶解在192g去离子水中。

[0066] 伴随搅拌将所述两种溶液泵送至含有在70°C的200g去离子水的第三烧杯。使混合物的pH值保持在7.0。在所述共沉淀过程完成之后,将所述混合物额外搅拌一小时。

[0067] 随后,将浆料过滤并用去离子水洗涤三次。将所得糊在120°C干燥12小时并然后在

400℃煅烧4小时。

[0068] 将0.7g Cs_2CO_3 溶解在10.9g去离子水中并浸渍在所述混合氧化物上。将催化剂在120℃干燥4小时并在350℃煅烧4小时。

[0069] 实施例2

[0070] 通过共沉淀随后浸渍Cs制备了3% $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Cu}_5\text{Mn}_1\text{Zn}_3\text{Cr}_1\text{O}_{11.5}$ 催化剂。

[0071] 在烧杯中将28.9g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、6.2g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、22.4g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和10.1g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在166g去离子水中。

[0072] 在单独的烧杯中,将54.6g K_2CO_3 溶解在196g去离子水中。

[0073] 伴随搅拌将所述两种溶液泵送至含有在70℃的200g去离子水的第三烧杯。使混合物的pH值保持在7.0。在所述共沉淀过程完成之后,将所述混合物额外搅拌一小时。

[0074] 随后,将浆料过滤并用去离子水洗涤三次。将所得糊在120℃干燥12小时并然后在400℃煅烧4小时。

[0075] 将0.7g Cs_2CO_3 溶解在15g去离子水中并浸渍在所述混合氧化物上。将催化剂在120℃干燥4小时并在350℃煅烧4小时。

[0076] 实施例3

[0077] 通过共沉淀随后浸渍Cs制备了3% $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Cu}_{12}\text{Mn}_1\text{Zn}_3\text{Cr}_1\text{O}_{18.5}$ 催化剂。

[0078] 在烧杯中将41.0g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、5.3g 50% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、13.2g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和6.0g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在166g去离子水中。

[0079] 在单独的烧杯中,将53.8g K_2CO_3 溶解在193g去离子水中。

[0080] 伴随搅拌将所述两种溶液泵送至包含在70℃的200g去离子水的第三烧杯。使混合物的pH值保持在7.0。在所述共沉淀过程完成之后,将所述混合物额外搅拌一小时。

[0081] 随后,将浆料过滤并用去离子水洗涤三次。将所得糊在120℃干燥12小时并然后在400℃煅烧4小时。

[0082] 将0.7g Cs_2CO_3 溶解在14g去离子水中并浸渍在所述混合氧化物上。将催化剂在120℃干燥4小时并在350℃煅烧4小时。

[0083] 实施例4

[0084] 通过共沉淀随后浸渍Cs制备了3% $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Cu}_5\text{Mn}_2\text{Zn}_2\text{Cr}_1\text{O}_{12.5}$ 催化剂。

[0085] 在烧杯中将28.7g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、12.3g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、14.8g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和10.0g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在164g去离子水中。

[0086] 在单独的烧杯中,将54.3g K_2CO_3 溶解在194g去离子水中。

[0087] 伴随搅拌将所述两种溶液泵送至包含在70℃的200g去离子水的第三烧杯。使混合物的pH值保持在7.0。在所述共沉淀过程完成之后,将所述混合物额外搅拌一小时。

[0088] 随后,将浆料过滤并用去离子水洗涤三次。将所得糊在120℃干燥12小时并然后在400℃煅烧4小时。

[0089] 将0.7g Cs_2CO_3 溶解在15g去离子水中并浸渍在所述混合氧化物上。将催化剂在120℃干燥4小时并在350℃煅烧4小时。

[0090] 实施例5

[0091] 通过共沉淀随后浸渍Cs制备了3% $\text{Cs}_2\text{O}/\text{Cu}_6\text{Mn}_2\text{Mg}_3\text{Zr}_1\text{O}_{15}$ 催化剂。

[0092] 在烧杯中将31.2g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、16.0g 50% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、17.4g Mg

$(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和8.4g $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶解在179g去离子水中。

[0093] 在单独的烧杯中,将56.1g K_2CO_3 溶解在201g去离子水中。

[0094] 伴随搅拌将所述两种溶液泵送至包含在70°C的200g去离子水的第三烧杯。使混合物的pH值保持在7.0。在所述共沉淀过程完成之后,将所述混合物额外搅拌一小时。

[0095] 随后,将浆料过滤并用去离子水洗涤三次。将所得糊在120°C干燥12小时并然后在400°C煅烧4小时。

[0096] 将0.7g Cs_2CO_3 溶解在8.1g去离子水中并浸渍在所述混合氧化物上。将催化剂在120°C干燥4小时并在350°C煅烧4小时。

[0097] 实施例6

[0098] 在管状反应器中在359°C、100atm、3.0% $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 、43.5% H_2 、43.5% CO 、10% N_2 、和8000ml/g-h的气体小时空速的条件下测试来自实施例1的催化剂。

[0099] 得到了20%的 CO 转化率和35%的丙醇转化率。甲醇、乙醇和异丁醇的生产率分别为343g/kg-h、24g/kg-h和174g/kg-h。

[0100] 实施例7

[0101] 在管状反应器中在310°C、100atm、3.5% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、43.25% H_2 、43.25% CO 、10% N_2 、和4000ml/g-h的气体小时空速的条件下测试来自实施例2的催化剂。

[0102] 得到了43%的 CO 转化率和88%的乙醇转化率。甲醇、丙醇和异丁醇的生产率分别为305g/kg-h、74g/kg-h和85g/kg-h。丙醇和异丁醇的总生产率为159g/kg-h。

[0103] 实施例8

[0104] 在管状反应器中在340°C、100atm、2.7% $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 、43.65% H_2 、43.65% CO 、10% N_2 、和4000ml/g-h的气体小时空速的条件下测试来自实施例2的催化剂。

[0105] 得到了33%的 CO 转化率和84%的丙醇转化率。甲醇、乙醇和异丁醇的生产率分别为214g/kg-h、9g/kg-h和161g/kg-h。

[0106] 实施例9

[0107] 在管状反应器中在300°C、100atm、3.5% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、43.25% H_2 、43.25% CO 、10% N_2 、和8000ml/g-h的气体小时空速的条件下测试来自实施例3的催化剂。

[0108] 得到了26%的 CO 转化率和62%的乙醇转化率。甲醇、丙醇和异丁醇的生产率分别为670g/kg-h、233g/kg-h和19g/kg-h。丙醇和异丁醇的总生产率为252g/kg-h。

[0109] 实施例10

[0110] 在管状反应器中在366°C、100atm、3% $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 、43.5% H_2 、43.5% CO 、10% N_2 、和8000ml/g-h的气体小时空速的条件下测试来自实施例4的催化剂。

[0111] 得到了23%的 CO 转化率和89%的丙醇转化率。甲醇、乙醇和异丁醇的生产率分别为246g/kg-h、5g/kg-h和378g/kg-h。

[0112] 实施例11

[0113] 在管状反应器中在337°C、100atm、3.8% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、43.1% H_2 、43.1% CO 、10% N_2 、和8000ml/g-h的气体小时空速的条件下测试来自实施例5的催化剂。

[0114] 得到了28%的 CO 转化率和70%的乙醇转化率。甲醇、丙醇和异丁醇的生产率分别为438g/kg-h、129g/kg-h和32g/kg-h。丙醇和异丁醇的总生产率为161g/kg-h。

[0115] 上文的实施例表明在所述测试条件下,所公开的催化剂可以将乙醇和合成气有效

地转化为丙醇和异丁醇以及将丙醇和合成气转换为异丁醇。

[0116] 虽然在本发明的前述详细描述中已经呈现了至少一个示例性实施方案,但是应当理解存在大量的变型。还应当理解,所述一个或多个示例性实施方案仅是示例,而无意以任何方式限制本发明的范围、应用或配置。相反,前述详细描述将为本领域技术人员提供用于实施本发明的示例性实施方案的方便路线图。应当理解,在不背离所附权利要求中阐述的本发明的范围的情况下,可以对示例性实施方案中描述的元件的功能和布置进行各种改变。