(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1802209 B
(45)授权公告日 2010.09.08

(21)申请号 200480015908.4

(22)申请日 2004.04.28

(30)优先权数据
60/477,016 2003.06.10 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2005.12.08

(86)PCT申请的申请数据
PCT/GB2004/001813 2004.04.28

(87)PCT申请的公布数据
WO2004/108277 EN 2004.12.16

(73)专利权人 英国石油化学品有限公司
地址 英国米德尔塞克斯郡

(72)发明人 J·F·布拉兹迪尔 R·J·乔治 B·I·罗森

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 王景朝

(51)Int.Cl.
B01J 23/28(2006.01)
B01J 37/02(2006.01)
C07C 51/215(2006.01)
C07C 51/25(2006.01)

(56)对比文件
CN 1269259 A,2000.10.11, 权利要求 1-7、9、说明书第 3 ～ 4 页 .
WO 02051542 A,2002.07.04, 实施例 A7.
CN 1419473 A,2003.05.21, 实施例 17、表 5.
US 4250346 A,1981.02.10, 全文 .

审查员 马彩霞

权利要求书 2 页 说明书 6 页

(54)发明名称

将乙烷和/或乙烯选择性氧化为乙酸的催化剂组合物和方法

(57)摘要

本发明涉及包含元素钼、钒、铌和钛的氧化物催化剂组合物和用于制备所述催化剂组合物的方法。本发明还涉及使用所述催化剂组合物将乙烷和/或乙烯选择性氧化为乙酸的方法。所述催化剂组合物提供了高乙酸选择性,同时乙烯选择性减小。

CN 1802209 B

1. 一种用于将乙烷和/或乙烯氧化为乙酸的催化剂组合物，所述组合物由与氧结合使用的以下经验式的元素钼、钒、铌和钛组成，所述经验式为：

$$Mo_aW_bTi_cV_dNb_eY_f \quad (I)$$

其中 Y 为一种或多种选自 Bi、Ca、Ce、Cu、K、P 和 La 的元素；

a、b、c、d、e 和 f 表示所述各元素的克原子比，其中：

$0 < a \leqslant 1$；$0 \leqslant b < 1$，$a+b = 1$；

$0.05 < c \leqslant 2$；

$0 < d \leqslant 2$；

$0 < e \leqslant 1$；和

$0 \leqslant f \leqslant 2$。

2. 权利要求 1 的催化剂组合物，其中式 (I) 选自 $Mo_aW_bTi_cV_dNb_eY_f$、$Mo_aTi_cV_dNb_eY_f$、$Mo_aW_bTi_cV_dNb_e$ 和 $Mo_aTi_cV_dNb_e$。

3. 权利要求 1 或 2 的催化剂组合物，其中 $0.01 < a \leqslant 1$，$0.1 < d \leqslant 2$，e 是 $0.01 < e \leqslant 0.5$，f 是 $0.01 \leqslant f \leqslant 0.5$。

4. 权利要求 1 的催化剂组合物，所述催化剂组合物具有式 $Mo_{1.00}V_{0.529}Nb_{0.124}Ti_{0.331}O_x$，其中 x 为满足所述组合物中各元素的化合价的氧的数目。

5. 权利要求 1 或 2 的催化剂组合物，其中所述催化剂组合物基本不含贵金属。

6. 权利要求 3 的催化剂组合物，其中所述催化剂组合物基本不含贵金属。

7. 上述权利要求 1 或 2 的催化剂组合物，其中所述催化剂组合物是被载体承载的形式。

8. 权利要求 7 的催化剂组合物，其中所述载体选自二氧化硅、氧化铝、含钛载体、氧化锆、碳化硅及其混合物。

9. 权利要求 8 的催化剂组合物，其中所述载体选自二氧化硅、含钛载体及其混合物。

10. 权利要求 9 的催化剂组合物，其中所述含钛载体为二氧化钛或硅酸钛。

11. 一种用于制备上述权利要求 1-10 中任一项的催化剂组合物的方法，所述方法包括以下步骤：

(a) 形成在溶液中的包含钼、钒、铌、钛、任选的钨和任选的 Y 的混合物；

(b) 将所述混合物干燥以形成干燥固体材料；和

(c) 将所述干燥固体材料煅烧以形成所述催化剂组合物。

12. 权利要求 11 的方法，其中所述混合物通过将各种金属的化合物和/或络合物在合适的溶剂中混合形成。

13. 权利要求 12 的方法，其中所述溶剂为水。

14. 权利要求 13 的方法，其中所述混合物为 pH 为 1 至 12 的水溶液。

15. 权利要求 14 的方法，其中所述 pH 为 2 至 8。

16. 权利要求 14 或 15 的方法，其中所述溶液温度为 20℃至 100℃。

17. 权利要求 11 至 15 中任一项的方法，其中所述混合物的干燥包括喷雾干燥。

18. 权利要求 11 至 15 中任一项的方法，其中所述煅烧包括将所述干燥固体加热至 200 至 550℃并维持 1 分钟至 24 小时。

19. 权利要求 11 至 15 中任一项的方法，其中载体材料或其前体在步骤 (a) 或步骤 (b) 中加入到所述混合物中。

20. 一种由包含乙烷和 / 或乙烯的气体混合物选择性制备乙酸的方法，所述方法包括在高温下在权利要求 1 的催化剂组合物或按照权利要求 11 的方法制备的催化剂组合物存在下将所述气体混合物与含分子氧的气体接触。

21. 权利要求 20 的方法，其中所述乙烷和任选的乙烯被氧化为乙酸。

22. 权利要求 20 或 21 的方法，其中在水的存在下将所述气体混合物与所述含分子氧的气体接触。

23. 权利要求 20 或 21 的方法，其中所述方法为固定床或流化床方法。

24. 权利要求 20 或 21 的方法，其中所述乙酸选择性至少为 50％摩尔。

25. 权利要求 24 的方法，其中所述乙酸选择性至少为 60％摩尔。

26. 权利要求 20 或 21 的方法，其中产生了乙烯，所述乙烯选择性小于 30％摩尔。

27. 权利要求 24 的方法，其中产生了乙烯，所述乙烯选择性小于 30％摩尔。

28. 权利要求 25 的方法，其中所述乙烯选择性小于 20％摩尔。

将乙烷和/或乙烯选择性氧化为乙酸的催化剂组合物和方法

[0001] 本发明涉及用于将乙烷选择性氧化为乙酸和/或用于将乙烯选择性氧化为乙酸的催化剂组合物和利用上述催化剂组合物制备乙酸的方法。

[0002] 包含钼、钒和铌的催化剂组合物与氧结合用于通过氧化乙烷和/或乙烯制备乙酸的方法为本领域所已知，见述于例如 US 4,250,346、EP-A-1043064、WO 99/20592 和 DE 196 30 832。

[0003] 美国专利 4,250,346 公开了气相反应中乙烷到乙烯和乙酸的氧化脱氢，所述反应在温度低于约 550℃并使用包含元素钼、X 和 Y 的组合物（比率为 $Mo_aX_bY_c$）作为催化剂进行，其中 X 为 Cr、Mn、Nb、Ta、Ti、V 和/或 W，优选 Mn、Nb、V 和/或 W；Y 为 Bi、Ce、Co、Cu、Fe、K、Mg、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl 和/或 U，优选 Sb、Ce 和/或 U；a 为 1；b 为 0.05 至 1.0；c 为 0 至 2，优选为 0.05 至 1.0，其条件为对 Co、Ni 和/或 Fe 而言，c 的总值小于 0.5。

[0004] WO 99/20592 涉及在高温下并在式 $Mo_aPd_bX_cY_d$ 的催化剂组合物的存在下由乙烷、乙烯或其混合物和氧选择性制备乙酸的方法，其中 X 表示 Cr、Mn、Nb、Ta、Ti、V、Te 和 W 的一种或多种；Y 表示 B、Al、Ga、In、Pt、Zn、Cd、Bi、Ce、Co、Rh、Ir、Cu、Ag、Au、Fe、Ru、Os、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Nb、Zr、Hf、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl 和 U 的一种或多种；a = 1，b = 0.0001 至 0.01，c = 0.4 至 1，d = 0.005 至 1。

[0005] 德国专利申请 DE 196 30 832 A1 涉及类似的催化剂组合物，其中 a = 1，b > 0，c > 0，d = 0 至 2。优选 a = 1，b = 0.0001 至 0.5，c = 0.1 至 1.0，d = 0 至 1.0。

[0006] WO 99/20592 和 DE 19630832 的催化剂组合物均要求存在钯。

[0007] EP-A-1043064 公开了用于将乙烷氧化为乙烯和/或乙酸和/或用于将乙烯氧化为乙酸的催化剂组合物，所述催化剂组合物包含与氧结合使用的不存在钯的以下经验式的元素钼、钒、铌和金，所述经验式为：

[0008] $Mo_aW_bAu_cV_dNb_eY_f$ (I)

[0009] 其中 Y 为一种或多种选自 Cr、Mn、Ta、Ti、B、Al、Ga、In、Pt、Zn、Cd、Bi、Ce、Co、Rh、Ir、Cu、Ag、Fe、Ru、Os、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Zr、Hf、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl、U、Re、Te 和 La 的元素；a、b、c、d、e 和 f 表示所述各元素的克原子比，其中 $0 < a \leqslant 1$；$0 \leqslant b < 1$，$a+b = 1$；$10^{-5} < c \leqslant 0.02$；$0 < d \leqslant 2$；$0 < e \leqslant 1$；$0 \leqslant f \leqslant 2$。

[0010] 需要研发出具有高乙酸选择性的将乙烷和/或乙烯氧化为乙酸的催化剂组合物，其中无需使用贵金属（例如 Pd 和 Au）。

[0011] 令人惊奇的是，现在已发现通过将包含钼、钒、铌和钛的催化剂组合物与氧结合使用可将乙烷和/或乙烯氧化为乙酸，且乙酸选择性提高。此外，已发现可通过采用本发明的催化剂组合物获得高乙酸选择性，而乙烯选择性降低。

[0012] 因此在第一个方面中，本发明提供了用于将乙烷和/或乙烯氧化为乙酸的催化剂组合物，所述组合物包含与氧结合使用的以下经验式的元素钼、钒、铌和钛，所述经验式为：

[0013] $Mo_aW_bTi_cV_dNb_eY_f$ (I)

[0014] 其中 Y 为一种或多种选自 Cr、Mn、Ta、B、Al、Ga、In、Pt、Zn、Cd、Bi、Ce、Co、Rh、Ir、Cu、Ag、Fe、Ru、Os、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Zr、Hf、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Tl、U、Re、Te、La、Au 和 Pd 的元素；

[0015] a、b、c、d、e 和 f 表示所述各元素的克原子比，其中：

[0016] $0 < a \leqslant 1$；$0 \leqslant b < 1$，$a+b = 1$；

[0017] $0.05 < c \leqslant 2$；

[0018] $0 < d \leqslant 2$；

[0019] $0 < e \leqslant 1$；和

[0020] $0 \leqslant f \leqslant 2$。

[0021] 式 (I) 所包含的催化剂组合物包括：

[0022] $Mo_aW_bTi_cV_dNb_eY_f$

[0023] $Mo_aTi_cV_dNb_eY_f$

[0024] $Mo_aW_bTi_cV_dNb_e$

[0025] $Mo_aTi_cV_dNb_e$

[0026] 优选 $a > 0.01$。优选 $d > 0.1$。优选 $e > 0.01$。优选 $e \leqslant 0.5$。优选 $f \geqslant 0.01$。优选 $f \leqslant 0.5$。

[0027] 优选 Y（如果存在）选自 Bi、Ca、Ce、Cu、K、P、Sb、La 和 Te。

[0028] 本发明的催化剂组合物包含钛组分。

[0029] 可有利地采用本发明的催化剂组合物获得高乙酸选择性，其中所述催化剂组合物基本不含贵金属。

[0030] 在一个实施方案中，本发明的催化剂组合物基本不含贵金属（例如 Pd 和 / 或 Au）。

[0031] 本发明的第二个方面涉及制备本发明的第一个方面的催化剂组合物的方法，所述方法包括以下步骤：

[0032] (a) 形成在溶液中的包含钼、钒、铌、钛、任选的钨和任选的 Y 的混合物；

[0033] (b) 将所述混合物干燥以形成干燥固体材料；和

[0034] (c) 将所述干燥固体材料煅烧以形成所述催化剂组合物。

[0035] 包含钼、钒、铌、钛、任选的钨和任选的 Y 的所述混合物可合适地通过将各种金属的化合物和 / 或络合物在合适的溶剂中混合形成。溶剂优选水，最优选所述混合物为温度为 20℃至 100℃的水溶液 (pH 为 1 至 12，优选 2 至 8)。

[0036] 优选钼以铵盐（例如七钼酸铵）或有机酸的钼盐（例如乙酸盐和草酸盐）的形式引入所述混合物中。可使用的其他钼化合物包括例如钼的氧化物、钼酸和 / 或钼的氯化物。

[0037] 优选钒以铵盐（例如偏钒酸铵或十钒酸铵 (ammoniumdecavanadate)）或有机酸的钒盐（例如乙酸盐和草酸盐）的形式引入所述混合物中。可使用的其他钒化合物包括例如钒的氧化物和硫酸盐。

[0038] 优选铌以铵盐（例如草酸铌铵）的形式引入所述混合物中。还可使用其他的铌化合物（例如铌的氯化物），优选与草酸盐、羧酸或类似的配位化合物络合以提高溶解度。

[0039] 优选催化剂组合物的钛组分以可溶性或反应性前体（例如卤化物或醇化物）的形式引入所述混合物中。更优选催化剂组合物的钛组分以钛的醇化物引入所述混合物中，最优选以异丙氧基钛引入所述混合物中。

[0040] 一般来说，包含各元素的化合物的混合物是通过溶解足够量的可溶性化合物和分散任何不溶性组分来制备，以提供所要求的催化剂组合物中各元素的克原子比。溶剂通过干燥，优选喷雾干燥从混合物中脱除以形成干燥固体材料。随后将此干燥固体材料进行煅烧以形成催化剂组合物。煅烧优选通过合适地在空气或氧中加热至 200 至 550℃并维持 1 分钟至 24 小时。

[0041] 本发明的催化剂组合物可以未承载或承载的形式使用。合适的载体包括二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、硅酸钛 (titanosilicate)、氧化锆、碳化硅和其中两种或多种的混合物，优选二氧化硅。钛可作为载体上的催化剂组合物的组分，也可作为载体本身的组分（例如二氧化钛载体）或包含钛的载体的一部分（例如包含二氧化钛和二氧化硅载体的混合载体的一部分或硅酸钛载体的一部分）而存在于负载型催化剂组合物中。

[0042] 当用于载体上时，所述催化剂组合物通常占催化剂组合物和载体总重量的至少约 10％和 / 或高达约 80％（余量为载体材料）。优选所述催化剂组合物占催化剂组合物和载体总重量的至少 40％和 / 或高达催化剂组合物和载体总重量的 60％。

[0043] 当用于载体上时，负载型催化剂组合物可根据本发明的第二个方面的方法制备：将载体材料或其合适的前体（例如溶胶（例如硅溶胶））加入到包含钼、钒、铌、钛、任选的钨和任选的 Y 的混合物中。载体材料或其合适的前体可在任何合适的阶段（例如在干燥期间（例如部分干燥后））加入混合物中。优选载体材料或其合适的前体在混合物干燥步骤 (b) 之前引入到所述混合物中，最优选载体材料或其合适的前体在混合物形成步骤 (a) 中引入以使所述载体材料或其合适的前体成为步骤 (a) 所形成的混合物的组分。

[0044] 制备催化剂组合物的合适的方法的进一步详情可见于例如 EP-A-0166438，其内容通过引用而结合到本文中。

[0045] 在本发明的第三个方面中，提供了由包含乙烷和 / 或乙烯的气体混合物选择性制备乙酸的方法，所述方法包括在高温下在上述催化剂组合物的存在下将所述气体混合物与包含分子氧的气体接触。

[0046] 进料气包含乙烷和 / 或乙烯，优选乙烷。

[0047] 乙烷和 / 或乙烯均可以基本纯净的形式使用或以与氮、甲烷、二氧化碳和水蒸气（它们可以较多量存在，例如大于 5％体积）的一种或多种掺混的形式使用或以与氢、一氧化碳、C_3/C_4 烯烃和烯烃（它们可以较少量存在，例如小于 5％体积）的一种或多种掺混的形式使用。

[0048] 包含分子氧的气体可为空气或比空气含更多或更少分子氧的气体（例如氧气）。合适的气体可为例如用合适的稀释剂（例如氮）稀释的氧。

[0049] 优选除乙烷和 / 或乙烯和包含分子氧的气体外给入水（蒸气），因为它可改善乙酸选择性。

[0050] 所述高温可合适地为 200 至 500℃，优选 200 至 400℃。

[0051] 压力可合适地为大气压或超大气压，例如为 1 至 50 巴，优选 1 至 30 巴。

[0052] 第三个方面的方法可为固定床或流化床方法。

[0053] 操作条件和其他可用于实行本发明的信息可见述于前述现有技术，例如美国专利 4,250,346 中。

[0054] 使用本发明的催化剂组合物可获得高乙酸选择性，同时获得低乙烯选择性（如果

存在)。通常,使用本发明的催化剂组合物的乙酸选择性至少为50%摩尔,优选至少55%摩尔,最优选至少60%摩尔。

[0055] 通常,使用本发明的催化剂组合物的乙烯选择性小于30%摩尔,优选小于20%摩尔,最优选小于10%摩尔。

[0056] 优选使用本发明的催化剂组合物的乙酸选择性至少为60%摩尔,而乙烯选择性小于10%摩尔。

[0057] 本文中所用的选择性是指反映所生成的所需的乙酸产物的量与所形成的产物中的全部碳相比的百分数:

[0058] %选择性= 100* 生成乙酸的摩尔数 /S

[0059] 其中S=全部含碳产物(不计流出物中的烷烃)的摩尔酸当量和(基于碳计算)。

[0060] 本发明的方法现在将进一步通过以下实施例进行说明。

[0061] 催化剂制备

[0062] 本发明的实施例

[0063] 催化剂A:$Mo_{1.00}V_{0.529}Nb_{0.124}Au_{0.0012}Ti_{0.331}O_x$

[0064] 制备以下三种溶液:

[0065] 溶液A:在45℃下将214g七钼酸铵溶解于搅拌的250g水中。

[0066] 溶液B:将75g偏钒酸铵加入到2升烧杯中的725g水中并加热至80℃。偏钒酸铵未完全溶解。

[0067] 溶液C:将74g草酸铌铵加入到6升不锈钢烧杯中的275g水中并加热至45℃。在30分钟内形成溶胶。

[0068] 将溶液C加入到溶液B中并在80℃下蒸煮(digest)30分钟。随后将溶液A加入到溶液C和溶液B的混合物中,并随后在中等温度下搅拌15分钟以得到淤浆。随后将0.425g $AuCl_3$加入到所述淤浆中得到包含Mo、V、Nb和Au的淤浆。随后将638克硅溶胶(Nalco 41D01)加入到搅拌的淤浆中。在50℃下将111克异丙氧基钛滴加到所述淤浆中。将固体百分数调节至约36%。所述淤浆在10,000rpm下匀化约2分钟。在溶液匀化后立即使用小型Niro喷雾干燥机进行喷雾干燥以形成经喷雾干燥的负载型催化剂组合物。所采用的喷雾干燥条件如下:入口温度为290℃,出口温度为138℃。随后将经喷雾干燥的负载型催化剂组合物在375℃的静态马弗炉中在空气中煅烧3小时。所得的经喷雾干燥的负载型催化剂组合物(催化剂A)的标称组分为二氧化硅上的$Mo_{60.5}V_{32}Nb_{7.5}Au_{0.07}Ti_{20}O_x$,标称金属负载(loading)为催化剂总重量的44%。负载型催化剂组合物的表面积为$32m^2/g$,密度为$1.15g/cm^3$。

[0069] 催化剂B:$Mo_{1.00}V_{0.529}Nb_{0.124}Ti_{0.331}O_x$

[0070] 催化剂B具有与催化剂A类似的标称组分,但没有加入金。催化剂B按制备催化剂A的方法进行制备,但没有加入$AuCl_3$。经喷雾干燥的负载型催化剂组合物B的标称组分为二氧化硅上的$Mo_{60.5}V_{32}Nb_{7.5}Ti_{20}O_x$,标称金属负载为催化剂总重量的44%。负载型催化剂组合物B的密度为$1.16g/cm^3$(预计表面积为约$30m^2/g$(未经测量))。

[0071] 未根据本发明的实施例

[0072] 对比催化剂1:$Mo_{1.00}V_{0.529}Nb_{0.124}O_x$

[0073] 对比催化剂1具有与催化剂A和B类似的标称组分,但没有加入金或钛。对比催

化剂 1 按制备催化剂 A 的方法进行制备，但没有加入 $AuCl_3$ 或异丙氧基钛。

[0074] 所得的经喷雾干燥的负载型催化剂组合物的标称组分为二氧化硅上的 $Mo_{60.5}V_{32}Nb_{7.5}O_x$，标称金属负载为催化剂总重量的 50％。负载型催化剂组合物的表面积为 $28m^2/g$，密度为 $1.2g/cm^3$。

[0075] 对比催化剂 2 ：$Mo_{1.00}V_{0.529}Nb_{0.124}Au_{0.0012}O_x$

[0076] 对比催化剂 2 具有与催化剂 A 类似的标称组分，但没有加入钛。对比催化剂 2 按制备催化剂 A 的方法进行制备，但没有加入异丙氧基钛。

[0077] 所得的经喷雾干燥的负载型催化剂组合物的标称组分为二氧化硅上的 $Mo_{60.5}V_{32}Nb_{7.5}Au_{0.07}O_x$，标称金属负载为催化剂总重量的 50％。负载型催化剂组合物的表面积为 $36m^2/g$，密度为 $1.21g/cm^3$。

[0078] 对比催化剂 3 ：$Mo_{1.00}V_{0.529}Nb_{0.124}Au_{0.0012}Pd_{0.0001}O_x$

[0079] 对比催化剂 3 具有与对比催化剂 2 类似的标称组分，不同之处在于加入钯组分。对比催化剂 3 按制备催化剂 A 的方法进行制备，不同之处在于在氯化金 (III) 后直接加入 0.0124g 氯化钯 (IV) 且不加入异丙氧基钛。

[0080] 所得的经喷雾干燥的负载型催化剂组合物的标称组分为二氧化硅上的 $Mo_{60.5}V_{32}Nb_{7.5}Au_{0.07}Pd_{0.007}O_x$，标称金属负载为催化剂总重量的 50％。负载型催化剂组合物的表面积为 $24m^2/g$，密度为 $1.23g/cm^3$。

[0081] 催化剂测试

[0082] 将需测试的催化剂进行筛分得到特定颗粒尺寸分布 (psd) 为 70％ 230/325 目 (50/50)，25％中间粒径 (pans)（细粒）和 5％大于 170 目。将 10 克催化剂和具有相同颗粒尺寸分布的惰性稀释剂 (St Gobain SA539 α－氧化铝，43g，密度为 1.27g/ml) 加入到 $40cm^3$ 流化床反应器中。反应通常在 310℃至 320℃的温度和 16 巴的反应压力下进行。使用布鲁克质量流量控制器 (Brooks Mass Flow Controller) 将乙烷、乙烯（模拟乙烯的回收）、氮和氧混合物加入到反应器中。将水汽化，并在进入反应区域之前与这些进料气混合。对挥发性反应器流出物进行取样并通过气液色谱法进行分析。将水和乙酸进行冷凝并通过气液色谱法进行分析。反应器床温通过移动热电偶进行监控。

[0083] 结果

[0084] 实施例 A

[0085] 催化剂 A 在下表 A 所述条件下进行测试 ：

[0086] 表 A 操作条件（进料％摩尔）

压力 巴	最高温度 ℃	总流量 毫升 / 分钟	GHSV 小时 $^{-1}$	C_2H_6	C_2H_4	H_2O	O_2	N_2
16	311-316	428	3240	60.2	5.2	5.0	6.5	23.3

[0087] 在测试过程中，在初始阶段乙酸的时空产率 (STY) 和氧转化率提高而乙烯的 STY 减小。在这个阶段后催化剂 A 平稳制备乙酸和少量的乙烯。100-180 小时之间物料流的平均选择性数据见下表 1 所示。

[0088] 实施例 B

[0089] 催化剂 B 在下表 B 所述条件下进行测试：

[0090] 表 B 操作条件（进料%摩尔）

压力 巴	最高温度 ℃	总流量 毫升 / 分钟	GHSV 小时 $^{-1}$	C_2H_6	C_2H_4	H_2O	O_2	N_2
16	310-320	428	3200	60.2	5.0	5.0	6.5	23.3

[0091] 催化剂 B 显示出与催化剂 A 类似的情况，在测试过程中，在初始阶段乙酸的时空产率 (STY) 和氧转化率提高而乙烯的 STY 减小。在这个阶段后催化剂 B 平稳制备乙酸和少量的乙烯。100-180 小时之间物料流的平均选择性数据见下表 1 所示。

[0092] 对比催化剂

[0093] 对比催化剂 1 至 3 按照与催化剂 A 和 B 类似的条件进行测试。平均选择性数据见下表 1 所示。

[0094] 表 1

实施例	乙酸选择性	乙烯选择性	COx 选择性
实施例 A（催化剂 A）	56%	14%	29%
实施例 B（催化剂 B）	62%	5%	35%
对比实施例 1	32%	58%	10%
对比实施例 2	33%	56%	11%
对比实施例 3	50%	34%	16%

[0095] 从表 1 可看出使用本发明的催化剂组合物可得到高乙酸选择性，并同时乙烯选择性减小。催化剂 B 的数据显示出使用本发明的催化剂组合物（其中不存在贵金属例如 Pd 和 Au）可有利地得到高乙酸选择性。