



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105143157 B

(45)授权公告日 2018.11.13

(21)申请号 201480023368.8

(22)申请日 2014.04.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105143157 A

(43)申请公布日 2015.12.09

(30)优先权数据

61/815,463 2013.04.24 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.10.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2014/001420 2014.04.22

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2014/174372 EN 2014.10.30

(73)专利权人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅得

(72)发明人 K·卡里姆 L·C·阿穆德

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 苏萌 钟守期

(51)Int.Cl.

C07C 29/50(2006.01)

C07C 1/04(2006.01)

C07C 51/25(2006.01)

(56)对比文件

US 2008161602 A1,2008.07.03,说明书.

US 2008161602 A1,2008.07.03,第[0077]、
[0083]、[0092]、[0103]段.

CN 1976889 A,2007.06.06,全文.

CN 101745403 A,2010.06.23,

WO 2012084160 A1,2012.06.28,说明书.

EP 0187102 B1,1988.08.10,说明书.

CN 1326378 A,2001.12.12,说明书.

CN 101327430 A,2008.12.24,说明书.

US 4937221 A,1990.06.26,说明书.

WO 2004074407 A1,2004.09.02,全文.

审查员 赵愈林

权利要求书2页 说明书17页

(54)发明名称

从天然资源产生产物

(57)摘要

本文所公开的方法涉及用于将合成气转化成乙酸、丙烯酸和/或丙烯的两阶段催化过程。更具体地讲,本文所述的和要求保护的方法涉及一种产生丙烯酸和乙酸的方法,其包括以下步骤:
a)提供包含合成气的进料流;b)将所述进料流与第一催化剂接触以产生包含C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃的第一产物流;以及c)将所述第一产物流与氧气和第二催化剂接触,从而产生包含丙烯酸和乙酸的第三产物流,其中在将所述第一产物流与所述第二催化剂接触前不存在分离所述第一产物流的组分的步骤。

1. 一种产生丙烯酸和乙酸的方法,其包括以下步骤:

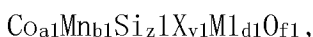
a) 提供包含合成气的进料流;

b) 将所述进料流与第一催化剂接触以产生包含C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃的第一产物料流;以及

c) 将所述第一产物料流与氧气和第二催化剂接触,从而产生包含丙烯酸和乙酸的第二产物料流,

其中在将所述第一产物料流与所述第二催化剂接触之前不存在分离所述第一产物料流的组分的步骤,

其中所述第一催化剂为包含钴、锰、亲水性二氧化硅和至少一种包括镧、磷、Fe、Zr或Zn的元素的催化剂组合物,其中所述组合物中所含的元素的相对摩尔比由下式表示:



其中a₁为1;

其中b₁为从0.8至1.2;

其中Si为亲水性二氧化硅的形式;

其中z₁为从0.1至1;

其中X包括La、P、Fe、Zr或Zn或其混合物;

其中y₁大于0至0.005;

其中M1为一种或多种选自碱金属、碱土金属和过渡金属的元素,

其中d₁为0至0.005;

其中f₁为所述催化剂中存在的其它元素的元素化合价要求所决定的数。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法还包括分离所述乙酸和所述丙烯酸。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中M1包括Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti或Zr或其混合物。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中X为La和P。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中X为一种元素并为Fe、Zr或Zn。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述亲水性二氧化硅具有从200m²/g至400m²/g的比表面积。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述亲水性二氧化硅具有3.7-4.7的pH。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一催化剂将合成气转化成C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃。

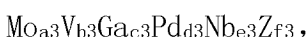
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一产物料流包含至少30% C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一产物料流包含至少40% C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一产物料流包含至少50% C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一产物料流不含C₁-C₅醇。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二催化剂包括:



- 其中a3为1，
其中b3为从0.01至0.9，
其中c3大于0至0.2，
其中d3为从0.0000001至0.2，
其中e3大于0至0.2，
其中Z包括La、Te、Ge、Zn、Si、In或W或其混合物，
其中f3大于0至0.5。
14. 根据权利要求13所述的方法，其中Z包括Te。
15. 根据权利要求13所述的方法，其中所述第二催化剂包含载体材料。
16. 根据权利要求15所述的方法，其中所述载体材料包括Al₂O₃、SiO₂、CeO₂、TiO₂、ZrO₂、乙酸盐-SiO₂、乙酸盐-Al₂O₃、乙酸盐-ZrO₂、乙酸盐-CeO₂、AlPO₄、碳化硅、碳化钼、铝硅酸盐、沸石或分子筛或其混合物。
17. 根据权利要求15所述的方法，其中所述载体材料为中性或氧化型的。
18. 根据权利要求15所述的方法，其中所述载体材料为微孔或中孔载体材料。
19. 根据权利要求15所述的方法，其中所述载体材料包含另外的组分M_s，
其中M_s为包括B、La、Mn、Sb、Ti、Zr、La、Fe、Cs、Au或Ce的金属。
20. 根据权利要求19所述的方法，其中所述载体材料包含另外的组分X_s，
其中X_s为包括Na、K、Mg或Ca的碱金属。
21. 根据权利要求19或20所述的方法，其中所述载体材料包括Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、CeO₂、AlPO₄、ZrO₂、SiC、碳化钼、铝硅酸盐、沸石或分子筛或其混合物。
22. 根据权利要求19或20所述的方法，其中M_s分散在所述载体材料上。
23. 根据权利要求19或20所述的方法，其中M_s纳米分散在所述载体材料上。
24. 根据权利要求19或20所述的方法，其中所述载体材料为微孔或中孔材料。
25. 根据权利要求19或20所述的方法，其中所述第二催化剂具有20μm至500μm的粒径尺寸。
26. 根据权利要求19或20所述的方法，其中M_s包括La、Zr、Ce或Cs。
27. 根据权利要求19或20所述的方法，其中M_s包括La。
28. 根据权利要求19或20所述的方法，其中所述第二催化剂在至少600℃稳定。
29. 根据权利要求1所述的方法，其中所述第二催化剂在将丙烷氧化成丙烯酸方面比基础第二催化剂至少更有效20%。
30. 根据权利要求1所述的方法，其中提供合成气包括从煤、生物质或天然气产生合成气。
31. 根据权利要求1所述的方法，其中步骤b)在第一容器中进行并且步骤c)在第二容器中进行。

从天然资源产生产物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年4月24日提交的美国临时申请号61/815,463的权益,该临时申请全文以引用方式并入本文。

发明领域

[0003] 所公开的方法涉及将合成气转化成有用的产物的过程。

[0004] 发明背景

[0005] 合成气包含氢(H₂)和一氧化碳(CO)并可容易地从煤或甲烷(天然气)通过本领域熟知的并在世界各地在商业上得到广泛实践的方法产生。合成气也可从生物质经由多种熟知的方法产生。

[0006] 用于以催化方式从合成气产生烃的费托(Fischer-Tropsch)催化方法在20世纪20年代开发,并在南非使用了多年以生产作为机动车燃料的汽油范围内的烃。那些催化剂通常包含负载在氧化铝或二氧化钛上的铁或钴,并且有时将比如铈、锆、锰等促进剂与钴催化剂一起使用以改善催化性能的各个方面。产物通常为具有六个或更多个碳原子的汽油范围内的烃液体,以及更重的烃产物。然而,最近以来,费托方法已越来越关注于并被开发成以下方法:制备适合用作柴油燃料的更重的烃和/或适于转化成清洁、高效润滑剂的蜡状烃分子的方法。

[0007] 多种现代且熟知的工业方法还使用合成气作为原料来产生各种氧化的有机化学品。例如,合成气可容易且高效地催化转化成甲醇,然后甲醇可进一步高效地与一氧化碳(从合成气中分离)在存在可溶性Rh/I或Ir/I催化剂的情况下反应以产生乙酸,并且这两个方法步骤均在世界各地在商业上得到广泛实践。

[0008] 丙烷和丙烯也广泛地在商业上通常从油经由在炼油厂中在商业上实践的多种方法而产生。丙烯对于经由已知的商业方法制备多种高价值下游产品尤其宝贵,并能博得比丙烷明显更高的价格。在负载型金属氧化物催化剂上用空气或氧将丙烯气相氧化成丙烯酸在商业上得到实践。

[0009] 还有一些将丙烷直接催化氧化成丙烯酸的报道。高度选择性的丙烷-丙烯酸方法比基于丙烯的方法可能在经济上更有吸引力,因为作为原料的丙烷与丙烯之间存在很大的价格差异。

[0010] 本文公开的是涉及将合成气转化成有用产物的催化过程的方法。

发明概要

[0011] 本文公开的是产生丙烯酸和乙酸的方法,其包括以下步骤:

[0012] a) 提供包含合成气的进料流;

[0013] b) 将进料流与第一催化剂接触以产生包含C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃的第一产物流;以及

[0014] c) 将第一产物流与氧气和第二催化剂接触,从而产生包含丙烯酸和乙酸的第二

产物料流，

[0015] 其中在将第一产物料流与第二催化剂接触之前不存在分离第一产物料流的组分的步骤。

[0016] 另外的优点将在下文的描述中部分地示出，并部分地将通过该描述显而易见，或可通过实践下述方面得以了解。借助尤其是在所附权利要求书中指出的化学组合物、方法及其组合，将实现和得到下述优点。应当理解，前文的一般性描述和下文的详细描述均仅仅为示例性和阐释性的，而非限制性的。

[0017] 详细描述

[0018] 本文公开的是可用于所公开的方法和组合物的、可与所公开的方法和组合物结合使用的、可用于制备所公开的方法和组合物的或为所公开的方法和组合物的产品的材料、化合物、组合物和组分。应当理解，当公开这些材料的组合、子集、相互作用、群组等时，虽然可能不会明确地具体提及这些化合物的每一个和集体组合以及排列，但是在本文具体设想和描述每一个。例如，如果公开和讨论催化剂组分，并且讨论该组分的多种另选的固态形式，则除非具体地相反指出，否则具体地设想可能的催化剂组分和固态形式的每一种组合和排列。该概念适用于本公开的所有方面，包括但不限于在制备和使用所公开的组合物中的方法中的步骤。因此，如果存在可以执行的多个另外的步骤，则应当理解，这些另外的步骤的每一个可通过所公开的方法的任一具体的方面或多个方面的组合而执行，并且本文具体设想了每一个这样的组合，它们应被视为在本文都予以了公开。

[0019] 在本说明书及其之后的权利要求书中，将提及许多术语，它们应被定义为具有以下含义：

[0020] 必须指出的是，除非上下文另外明确规定，否则如本说明书及所附权利要求中所用，单数形式“一”、“一个/种”和“该/所述”包括多个指代物。因此，例如，提及“芳族化合物”包括芳族化合物的混合物，提及“药用载剂”包括两种或更多种此类载剂的混合物，等等。

[0021] “任选的”或“任选地”意指随后描述的事件或情况会发生或不会发生，并且该描述包括其中所述事件或情况发生的情形以及不发生的情形。例如，短语“任选地取代的低级烷基”意指该低级烷基基团可以或不能被取代，并且该描述包括未取代的低级烷基和其中存在取代的低级烷基两者。

[0022] 范围可在本文表述为从“约”一个特定值和/或至“约”另一个特定值。当表述这样的范围时，另一个方面包括从所述一个特定值和/或至另一个特定值。相似地，当通过使用先行词“约”将值表示为近似值时，应当理解，所述特定值形成另一个方面。还应当理解，范围每一个的端点在与另一个端点的关系中均是重要的并独立于另一个端点。在本文所公开的方法的一些方面（但非全部），除非有必要或指出相反的解释，否则结合特定的公开值对词语“约”的表述可意指该特定的公开值 $\pm 10\%$ 。

[0023] 在说明书和最后的权利要求书中提及组合物或制品中特定元素或组分的“重量份”是指组合物或制品中该元素或组分与任何其它元素或组分之间以重量份表述的重量关系。因此，在包含2重量份组分X和5重量份组分Y的化合物中，X和Y以2:5的重量比存在，并且无论化合物中是否包含另外的组分均以该比率存在。

[0024] 除非具体指出有相反含义，否则组分的重量百分比基于包含该组分的制剂或组合物的总重量。

[0025] 将本文所公开的许多催化剂组合物和/或催化剂组分描述为含有“一种金属”或“多种金属”。此类“金属”组分的实例包括B、La、Mn、Co、Sb、Ti、Zr、Fe、Cs、Au和Ce、Na、K、Mg或Ca和La、Te、Ge、Zn、Si、In或W等。应当理解,在本申请中提及此类“金属”不暗示那些元素的特定化合价、化学或物理状态,或那些元素必定为零价状态或金属固体物理状态或合金(但它们可以为此类状态),而是该术语“一种金属”或“多种金属”也可以与其它元素或基团一起存在于化合物中,其中该金属可以以任何在能量上可行的正氧化态(即,阳离子氧化态)存在。例如,提及作为金属的钾(K)可包括零氧化态的块状金属钾,或钾金属的分散体或溶液,或也包括钾的阳离子形式 K^+ ,其可与其它元素一起存在于液体或晶体溶液中。

[0026] 术语“将合成气转化成”等术语是指作为一个整体的合成气的转化或存在于合成气中的CO的转化。

[0027] 本文所述的一些催化剂组合物为氧化物形式。熟知的是,此类氧化物在制备本文所公开的产物所必需的反应条件下被还原。因此,所公开的氧化物形式也包括在本文所公开的反应期间存在的催化剂组合物的还原形式。

[0028] 1. 从合成气产生丙烯酸和乙酸的方法

[0029] 在许多方面的一些中,本文所述的和要求保护的发明涉及产生丙烯酸和乙酸的方法,其包括以下步骤:

[0030] a) 提供包含合成气的进料流;

[0031] b) 将进料流与第一催化剂接触以产生包含 C_2 - C_3 烯烃和/或 C_2 - C_3 链烷烃的第一产物流;以及

[0032] c) 将第一产物流与氧气和第二催化剂接触,从而产生包含丙烯酸和乙酸的第二产物流,

[0033] 其中在将第一产物流与第二催化剂接触之前不存在分离第一产物流的组分的步骤。

[0034] 在一个方面,步骤b可在第一容器中进行并且步骤c可在第二容器中进行。在步骤b中,合成气的进料流与第一催化剂反应产生乙烯或丙烯或两者,并且在步骤c中总料流可与第二催化剂反应以制备羧酸、丙烯酸或乙酸或其混合物。

[0035] 2. 包含合成气的进料流

[0036] 用于本文所述的方法的进料流包含合成气,并任选地包含稀释气体。合成气是不同比率的氢气(H_2)和一氧化碳(CO)气体的混合物。以几乎任何所需的氢与一氧化碳比率,从诸如天然气、煤或废物流或生物质的原料产生和/或提供合成气的许多方法是本领域的普通技术人员熟知的。用于制备合成气的通常在商业上实践的方法根据以下方程式经由天然气(即, CH_4 、甲烷)的高温蒸汽重整:

[0037] $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$

[0038] 改变合成气中的CO和 H_2 的比率的许多方法是本领域已知的,包括用于部分或完全分离CO和 H_2 的许多方法,诸如变压吸附。此外,为了提高合成气中氢的量,可将更多的蒸汽加到甲烷进料中,并且可对所产生的部分CO进行水煤气变换反应:

[0039] $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

[0040] 可通过变压吸附(PSA)、胺洗涤(amine scrubbing)和膜反应器将氢和一氧化碳与所产生的 CO_2 分离。

[0041] 合成气有时在商业上也通过以下方式产生：对煤进行热解以形成白热焦炭，然后用交替喷射的蒸汽和氧处理，这是本领域熟知的并在一些设施中在商业上实践的方法。合成气也可从生物质和/或废物流经由已经知道的或为研发主题的方法产生。

[0042] 大范围的氢与一氧化碳摩尔比可适用于适于实践本文所述的方法的气态进料流。由于通常期望在与第一催化剂接触时一氧化碳向烃的转化率较高，因此通常采用包含至少等摩尔比率或更高比率的氢与一氧化碳的进料流，即，通常采用包含摩尔比从4:1H₂/CO至1:1H₂/CO的合成气的进料流。在一些方面，所用的氢与一氧化碳的比率为从3:1H₂/CO至2:1H₂/CO。在另一个方面，所用的氢与一氧化碳的比率为从2:1H₂/CO至1:1H₂/CO。

[0043] 任选地，可将惰性载气或稀释气体诸如N₂、CO₂、水或水汽（通常为蒸汽的形式）等与合成气混合。在本文所述的方法的许多方面，为合成气向烃转化的自然产物的水/蒸汽可以是合适的载气或稀释气体。载气或稀释气体可与合成气相比以任何比例存在，但通常占进料流的低于50、40、30、20、10或5摩尔%。

[0044] 3.经第一催化剂将合成气转化成烃

[0045] 本文所述的产生丙烯酸和乙酸的方法包括以下步骤：

[0046] b) 将进料流与第一催化剂接触以产生包含C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃的第一产物料流；

[0047] 用于本发明方法的第一催化剂可以是将进料流中的合成气转化成适于氧化成丙烯酸和/或乙酸的烃（包括C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃）的任何费托催化剂（Fischer Tropsch catalyst）。许多合适的费托催化剂是本领域已知的，但在本发明方法的许多方面，至少与更高分子量的烃相比，第一催化剂可选择性产生C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃。

[0048] 在许多方面，催化剂为混合金属氧化物，其中金属原子或离子位于由氧化物阴离子形成的固体晶格之间的空间中。如本领域的普通技术人员已知的是，此类混合金属氧化物通常为非化学计量的固体，其可包含固态点缺陷（诸如缺位或填隙原子或离子），这些缺陷会导致组合物的总体化学计量的变化，而不明显影响材料的体相结构。因此，此类混合金属氧化物化合物无法和大多数有机化合物一样完全且准确地通过其原子组分的摩尔数的单一明确比率来描述，而是只能按照其组分的摩尔比率的范围来描述。因此，为了便利且出于本公开的目的，本文所述的催化活性但非化学计量的混合金属氧化物催化剂的组成以原子的摩尔数与同一组合物中其它离子或原子的摩尔数相比的比率范围来引述，其中无法精确地规定混合金属氧化物组合物中氧原子的数量，其由组合物中其它金属元素的化合价要求以及其它内部和外部因素决定。

[0049] 在一个方面，第一催化剂包括具有式(I)的固体混合金属氧化物

[0050] Co_aMo_bScM_dO_f (I)

[0051] 其中a为1；

[0052] 其中b为从0.8至1.2；

[0053] 其中c为从1至2；

[0054] 其中M包括Zn、Ti、Zr、Ni或其混合物，

[0055] 其中d为从0.000001至0.2；并且

[0056] 其中f为催化剂中存在的其它元素的化合价要求所决定的数。

[0057] 本文所述的Co_aMo_bScM_dO_f组合物可通过如下文所述对CoMoS₂改性或通过其它方法

然后将该组合物在高温下暴露于合成气而制备。此类暴露产生催化剂组合物的还原形式。将金属原子或离子“M”引入到固体 CoMoS_2 之上或之中可在如本文其它地方所述的改性固体的合成期间发生。硫原子或离子被氧部分取代可在合成程序期间发生,或在改性的固体与合成气在合成气转化成烃特有的高温下接触时发生。

[0058] 本文所述的 $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{Sc}_c\text{MdO}_f$ 催化剂组合物可以是非化学计量的固体,即,其组成无法通过定义明确的简单整数的简单比率来表示的单相固体材料,因为那些固体可能含有固态点缺陷(诸如缺位或填隙原子或离子),这些缺陷会导致组合物的总体化学计量的变化。此类现象是固体无机材料相关领域的普通技术人员熟知的,特别是对于过渡金属氧化物和硫化物而言。因此,为了便利且出于本公开的目的,本文所述的可能为非化学计量的催化活性固体的组成将以其它原子的摩尔数与同一组合物中钴原子或离子的摩尔数相比的比率来引述,而不论存在于组合物中的钴的绝对浓度如何。因此,出于本公开的目的,“a”的值将被假定为1(一),而不论催化剂组合物中钴的绝对浓度,并且表示摩尔比的其它元素的下标数字不需要为整数比率。

[0059] 在本文所述的 $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{Sc}_c\text{MdO}_f$ 催化剂组合物中,钼原子与钴原子的摩尔比,即,组合物的式中的“b”值可为从0.8至1.2或从0.9至1.1,在另外的过渡金属原子或离子“M”的存在性和量上略有不同。在一个方面,b可以为1。

[0060] 在本文所述的 $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{Sc}_c\text{MdO}_f$ 催化剂组合物的合成期间,最初存在于“亲代”固体 CoMoS_2 中的硫原子或离子的量可以明显改变和/或变化,以使得表示最终组合物中硫的相对量的摩尔系数“c”可在从1至2或从1至1.5的范围内。在一个方面,c可以为1。

[0061] “M”可以为包括Zn、Ti、Zr或Ni或其混合物的过渡金属原子或离子,并可以与钴相比以对应于从0.0001至0.2、或从0.001至0.01、或从0.004至0.01的系数“d”的摩尔比存在。在一个方面,M可以为Zn。在另一个方面,M可以为Ti。在又一个方面,M可以为Ni。

[0062] 在本文所述的 $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{Sc}_c\text{MdO}_f$ 催化剂组合物中,氧原子与钴原子的摩尔比,即,系数“f”的值可以根据催化剂组合物中其它组分的值而从化学计量上确定的数。在一个方面,f的值可以是0与10之间的任何全整数或十进制小数。在本文所述的催化剂的一些方面,f大于零。在本文所述的催化剂的一些方面,f可为从1至5。

[0063] 在一个方面,f可以为0(零)。虽然可以混合氧化物的形式(即,f最初大于0)制备这些发明的合适的催化剂组合物或装到反应器中,但与热合成气的接触(在合成气催化转化成烃开始之前或期间)可导致催化剂组合物的“原位”还原和/或将氧从固体催化剂组合物中部分地或完全地移除,结果是f可降到零或为零。

[0064] 在一个方面, $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{Sc}_c\text{MdO}_f$ 可任选地分散在或分散到催化剂载体材料、粘结剂、填料和/或润滑剂上,并在下文显示出对于将合成气选择性转化成 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烃具有活性。

[0065] 在另一个方面, $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{Sc}_c\text{MdO}_f$ 可任选地分散在或分散到催化剂载体材料上。许多此类载体材料对本领域的普通技术人员而言是熟知的。它们通常为催化惰性的,但通常为包含催化剂组合物和载体材料两者的催化剂粒子或小球提供物理支持、强度和完整性,以使得改善催化剂寿命。本文所述的催化剂组合物的合适的载体材料包括粘土、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 、 AlPO_4 、 ZrO_2 、碳化硅、碳化钼、铝硅酸盐、沸石或分子筛或其混合物,或作为单独的组分。

[0066] 在又一个方面, $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{Sc}_c\text{MdO}_f$ 可任选地分散在或分散到粘结剂上。粘结剂通常为惰

性无机氧化物或粘土,其耐高温和本文所述的方法的其它条件,但将沸石粒子物理粘结在一起和/或增强它们对机械研磨的抗性。通常,经由本领域普通技术人员已知的方法,将经处理的沸石和粘结剂在液体溶剂中混合,然后形成或模制成催化剂小球的合适形状,诸如小球或片剂,然后移除液体并煅烧催化剂小球。粘结剂起到为催化剂粒子提供物理完整性和机械强度的作用。合适的无机粘结剂包括氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆或氧化镁,并且合适的粘土包括蒙脱石或高岭土粘土,或其混合物。在一些方面,催化剂粘结剂为氧化铝。在一些方面,催化剂粘结剂为二氧化硅。在一些方面,催化剂粘结剂为二氧化钛。在一些方面,催化剂粘结剂为氧化锆。在一些方面,催化剂粘结剂为氧化镁。在一些方面,催化剂粘结剂为粘土。

[0067] 在又一个方面,Co_aMo_bSc_cMd_dO_f可任选地分散在或分散到填料上。合适的填料包括硅酸盐或铝硅酸盐粘土,诸如膨润土或蒙脱石粘土。

[0068] 在又一个方面,Co_aMo_bSc_cMd_dO_f可任选地分散在或分散到K₂CO₃上。

[0069] 在又一个方面,Co_aMo_bSc_cMd_dO_f可任选地分散在或分散到润滑剂上。润滑剂用于帮助从催化剂组合物和载体和/或粘结剂的混合物形成大的复合粒子或片剂。合适的润滑剂包括Sterotex,这是一种可得自Janesville Wisconsin的ABITECH的包含蜡状氢化植物油的粉末。

[0070] 在制备丙烯酸和乙酸的方法的另一个方面,第一催化剂为包含钴、锰、亲水性二氧化硅和至少一种选自镧、磷、Fe、Zr和Zn的元素的催化剂组合物,其中所述组合物中所含的元素的相对摩尔比由式(II)表示

[0071]
$$\text{Co}_{a1}\text{Mn}_{b1}\text{Si}_{z1}\text{X}_{y1}\text{M}_{d1}\text{O}_{f1}, \quad (\text{II})$$

[0072] 其中a₁为1;

[0073] 其中b₁为从0.8至1.2;

[0074] 其中Si为亲水性二氧化硅的形式;

[0075] 其中z₁为从0.1至1;

[0076] 其中X包括La、P、Fe、Zr、Zn或Cu或其混合物;

[0077] 其中y₁大于0至0.005;

[0078] 其中M₁为一种或多种选自碱金属、碱土金属和过渡金属的元素,

[0079] 其中d₁为0至0.005;

[0080] 其中f₁为催化剂中存在的其它元素的元素化合价要求所决定的数。

[0081] 在一个方面,b₁为从0.9至1.1。在另一个方面,b₁为1。

[0082] 在一个方面,z₁为从0.2至1。在另一个方面,z₁为从0.3至1。在又一个方面,z₁为从0.4至1。在又一个方面,z₁为从0.5至1。在又一个方面,z₁为从0.6至1。在又一个方面,z₁为从0.7至1。在又一个方面,z₁为从0.8至1。在又一个方面,z₁为从0.2至0.9。在又一个方面,z₁为从0.2至0.8。在又一个方面,z₁为从0.2至0.7。在又一个方面,z₁为从0.2至0.6。在又一个方面,z₁为从0.2至0.5。在又一个方面,z₁为0.2。在又一个方面,z₁为0.3。在又一个方面,z₁为0.4。在又一个方面,z₁为0.5。在又一个方面,z₁为0.6。在又一个方面,z₁为0.7。在又一个方面,z₁为0.8。在又一个方面,z₁为0.9。在又一个方面,z₁为1。

[0083] 在一个方面,y₁大于0至0.0001。在另一个方面,y₁大于0至0.00001。在又一个方面,y₁大于0至0.000001。在又一个方面,y₁大于0至0.001。

[0084] 在一个方面,d1大于0至0.005。在另一个方面,d1为0。在又一个方面,d1大于0至0.001。在又一个方面,d1大于0至0.0001。在又一个方面,d1大于0至0.000001。

[0085] 在一个方面,b1为1,z1为从0.8至1,y1大于0至0.000001,并且d1大于0至0.000001。

[0086] 在一个方面,M1为碱金属。在另一个方面,M1为碱土金属。在又一个方面,M1为过渡金属。

[0087] 在式(II)的催化剂的一个方面,M1包括钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)、锆(Zr)或铜(Cu)或其混合物。在另一个方面,M1为Na。在又一个方面,M1为K。在又一个方面,M1为Rb。在又一个方面,M1为Cs。在又一个方面,M1为Mg。在又一个方面,M1为Ca。在又一个方面,M1为Ca。在又一个方面,M1为Sr。在又一个方面,M1为Ba。在又一个方面,M1为Ti。在又一个方面,M1为Zr。在又一个方面,M1为Cu。

[0088] 在式(II)的催化剂的一个方面,X为La和P。在另一个方面,X为La。在又一个方面,X为P。在式(II)的催化剂的又一个方面,X为一种元素并为Fe、Zr或Zn。在又一个方面,X为Fe。在又一个方面,X为Zr。在又一个方面,X为Zn。

[0089] 在一个方面,M1和X中的至少一者不为Zr。

[0090] 在式(II)的催化剂的一些方面,亲水性二氧化硅具有从 $200\text{m}^2/\text{g}$ 至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。在式(II)的催化剂的一些方面,亲水性二氧化硅具有3.7-4.7的pH。

[0091] 在一个方面, $\text{Co}_{a1}\text{Mn}_{b1}\text{Si}_{z1}\text{X}_{y1}\text{M}_{d1}\text{O}_{f1}$ 可任选地分散在或分散到催化剂载体材料、粘结剂、填料和/或润滑剂上,并在下文显示出对于将合成气选择性转化成 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烃具有活性。

[0092] 在另一个方面, $\text{Co}_{a1}\text{Mn}_{b1}\text{Si}_{z1}\text{X}_{y1}\text{M}_{d1}\text{O}_{f1}$ 可任选地分散在或分散到催化剂载体材料上。许多此类载体材料对本领域的普通技术人员而言是熟知的。它们通常为催化惰性的,但通常为包含催化剂组合物和载体材料两者的催化剂粒子或小球提供物理支持、强度和完整性,以使得改善催化剂寿命。本文所述的催化剂组合物的合适的载体材料包括粘土、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 、 AlPO_4 、 ZrO_2 、碳化硅、碳化钼、铝硅酸盐、沸石或分子筛或其混合物,或作为单独的组分。

[0093] 在又一个方面, $\text{Co}_{a1}\text{Mn}_{b1}\text{Si}_{z1}\text{X}_{y1}\text{M}_{d1}\text{O}_{f1}$ 可任选地分散在或分散到粘结剂上。粘结剂通常为惰性无机氧化物或粘土,其耐高温和本文所述的方法的其它条件,但将沸石粒子物理粘结在一起和/或增强它们对机械研磨的抗性。通常,经由本领域普通技术人员已知的方法,将经处理的沸石和粘结剂在液体溶剂中混合,然后形成或模制成催化剂小球的合适形状,诸如小球或片剂,然后移除液体并煅烧催化剂小球。粘结剂起到为催化剂粒子提供物理完整性和机械强度的作用。合适的无机粘结剂包括氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆或氧化镁,并且合适的粘土包括蒙脱石和高岭土粘土,及其混合物。在一些方面,催化剂粘结剂为氧化铝。在一些方面,催化剂粘结剂为二氧化硅。在一些方面,催化剂粘结剂为二氧化钛。在一些方面,催化剂粘结剂为氧化锆。在一些方面,催化剂粘结剂为氧化镁。在一些方面,催化剂粘结剂为粘土。

[0094] 在又一个方面, $\text{Co}_{a1}\text{Mn}_{b1}\text{Si}_{z1}\text{X}_{y1}\text{M}_{d1}\text{O}_{f1}$ 可任选地分散在或分散到填料上。合适的填料包括硅酸盐或铝硅酸盐粘土,诸如膨润土或蒙脱石粘土。

[0095] 在又一个方面, $\text{Co}_{a1}\text{Mn}_{b1}\text{Si}_{z1}\text{X}_{y1}\text{M}_{d1}\text{O}_{f1}$ 可任选地分散在或分散到润滑剂上。润滑剂用于帮助从催化剂组合物和载体和/或粘结剂的混合物形成大的复合粒子或片剂。

[0096] 在制备丙烯酸和乙酸的方法的一些方面,第一催化剂包括由式(III)表示的混合金属氧化物

[0097] $\text{Co}_{a2}\text{Mn}_{b2}\text{La}_{z2}\text{Py}_2\text{M}_{2d2}\text{O}_{f2}$, (III)

[0098] 其中 a_2 为1;

[0099] 其中 b_2 为从0.8至1.2;

[0100] 其中 z_2 大于0至0.5;

[0101] 其中 y_2 大于0至0.5;

[0102] 其中 M_2 包括碱金属、碱土金属或过渡金属或其混合物,

[0103] 其中 d_2 大于0至0.5;并且

[0104] 其中 f_2 为催化剂中存在的其它元素的元素化合价要求以及其它内部和外部因素所决定的数,并且可以包括零。

[0105] 在一个方面, b_2 为从0.9至1.1。在另一个方面, b_2 为1。

[0106] 在一个方面, z_2 大于0至0.4。在另一个方面, z_2 大于0至0.3。在又一个方面, z_2 大于0至0.2。在又一个方面, z_2 大于0至0.1。在又一个方面, z_2 为0.1至0.5。在又一个方面, z_2 为从0.2至0.5。在又一个方面, z_2 为从0.3至0.5。在又一个方面, z_2 为从0.4至0.5。

[0107] 在一个方面, y_2 大于0至0.4。在另一个方面, y_2 大于0至0.3。在又一个方面, y_2 大于0至0.2。在又一个方面, y_2 大于0至0.1。在又一个方面, y_2 为从0.1至0.5。在又一个方面, y_2 为从0.2至0.5。在又一个方面, y_2 为从0.3至0.5。在又一个方面, y_2 为从0.4至0.5。

[0108] 在一个方面, d_2 大于0至0.4。在另一个方面, d_2 大于0至0.3。在又一个方面, d_2 大于0至0.2。在又一个方面, d_2 大于0至0.1。在又一个方面, d_2 为从0.1至0.5。在又一个方面, d_2 为从0.2至0.5。在又一个方面, d_2 为从0.3至0.5。在又一个方面, d_2 为从0.4至0.5。

[0109] 在一个方面, b_2 为1, z_2 大于0至0.1, y_2 大于0至0.1,并且 d_2 大于0至0.1。

[0110] 在一个方面, M_2 为碱金属。在另一个方面, M_2 为碱土金属。在又一个方面, M_2 为过渡金属。

[0111] 在式(III)的催化剂的一个方面, M_2 包括钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、钛(Ti)或锆(Zr)或其混合物。在另一个方面, M_2 为Na。在又一个方面, M_2 为K。在又一个方面, M_2 为Rb。在又一个方面, M_2 为Cs。在又一个方面, M_2 为Mg。在又一个方面, M_2 为Ca。在又一个方面, M_2 为Ca。在又一个方面, M_2 为Sr。在又一个方面, M_2 为Ba。在又一个方面, M_2 为Ti。在又一个方面, M_2 为Zr。

[0112] 在又一个方面, $\text{Co}_{a2}\text{Mn}_{b2}\text{La}_{z2}\text{Py}_2\text{M}_{2d2}\text{O}_{f2}$ 可任选地分散在或分散到粘结剂上。粘结剂通常为惰性无机氧化物或粘土,其耐高温和本文所述的方法的其它条件,但将沸石粒子物理粘结在一起和/或增强它们对机械研磨的抗性。通常,经由本领域普通技术人员已知的方法,将经处理的沸石和粘结剂在液体溶剂中混合,然后形成或模制成催化剂小球的合适形状,诸如小球或片剂,然后移除液体并煅烧催化剂小球。粘结剂起到为催化剂粒子提供物理完整性和机械强度的作用。合适的无机粘结剂包括氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆或氧化镁,并且合适的粘土包括蒙脱石和高岭土粘土,及其混合物。在一些方面,催化剂粘结剂为氧化铝。在一些方面,催化剂粘结剂为二氧化硅。在一些方面,催化剂粘结剂为二氧化钛。在一些方面,催化剂粘结剂为氧化锆。在一些方面,催化剂粘结剂为氧化镁。在一些方面,催化剂粘结剂为粘土。

[0113] 在又一个方面, $\text{Co}_{a2}\text{Mn}_{b2}\text{La}_{z2}\text{Py}_2\text{M}_{2d2}\text{O}_{f2}$ 可任选地分散在或分散到填料上。合适的填料包括硅酸盐或铝硅酸盐粘土, 诸如膨润土或蒙脱石粘土。

[0114] 在又一个方面, $\text{Co}_{a2}\text{Mn}_{b2}\text{La}_{z2}\text{Py}_2\text{M}_{2d2}\text{O}_{f2}$ 可任选地分散在或分散到润滑剂上。润滑剂用于帮助从催化剂组合物和载体和/或粘结剂的混合物形成大的复合粒子或片剂。

[0115] 通常迫使包含合成气的进料流在选定的操作压力下在足以将催化反应的大部分烃产物维持在气相中的温度下流过包含第一催化剂的反应器, 其中该反应器被设计成抵抗合成气的气相流保持第一催化剂。催化剂粒子可填充到固定床中, 或分散在流化床中, 或处于本领域普通技术人员已知的其它合适的布置中。

[0116] 在反应方法的一个方面, 将包含合成气的进料流与第一催化剂在至少 200°C 或至少 300°C 的温度且在低于 400°C 或从 200°C 至 350°C 的温度下接触。

[0117] 在一个方面, 将合成气与催化剂组合物在至少 5 巴、或至少 10 巴、或至少 15 巴、或至少 25 巴、或至少 50 巴、或至少 75 巴且低于 200 巴、或低于 100 巴的压力下接触。在反应方法的许多方面, 将合成气与催化剂组合物在从 5 巴至 100 巴的压力下接触。

[0118] 在反应方法的一个方面, 将合成气与第一催化剂以使得产生相对高的合成气转化率和/或高一氧化碳转化率的速率和/或方式接触。在方法的另一个方面, 合成气中至少 40%、至少 50%、至少 60%、至少 70%、或至少 80%、或至少 90%、或至少 95%、或至少 95% 的 CO 转化成烃材料。在方法的另一个方面, 进料到反应器中的一氧化碳的低于 25% 或低于 20% 转化成 CO_2 。

[0119] 在一个方面, 第一产物料流包含至少 30、40 或 50 摩尔 % C_2 - C_3 烯烃和/或 C_2 - C_3 链烷烃。在另一个方面, 第一产物料流不含醇, 诸如 C_1 - C_5 醇。

[0120] 4. 将第一产物料流转化成丙烯酸和乙酸的催化方法

[0121] 本文所述的产生丙烯酸和乙酸的方法包括以下步骤:

[0122] c) 将第一产物料流与氧气和第二催化剂接触, 从而产生包含丙烯酸和乙酸的第二产物料流,

[0123] 其中在将第一产物料流与第二催化剂接触之前不存在分离第一产物料流的组分的步骤。

[0124] 应当理解, 术语“氧气”可以是纯氧或与其它气体 (比如氮气和稀有气体) 混合的氧。因此, 术语“氧气”包括空气。

[0125] 在包含合成气的进料流接触第一催化剂后, 产生第一产物料流, 其包含来自进料流的任何任选的载剂或稀释剂, 任何残余的未转化的合成气, 以及包括 C_2 - C_3 烯烃和/或 C_2 - C_3 链烷烃的烃蒸气。然后将该产物料流与包含气体 (来源于空气或任何其它合适的来源) 和任何另外的载气或稀释气体 (诸如 N_2 、 CO_2 和水汽或水蒸汽) 的氧 (O_2) 混合, 然后与适于氧化烃 (包括 C_2 - C_3 烯烃和/或 C_2 - C_3 链烷烃) 的第二氧化剂接触以产生包含丙烯酸和乙酸的第二产物料流。然而, 应当理解, 在本文所述的方法中, 虽然可将氧和/或任选的稀释气体加到第一产物料流中然后再将所得的混合物与第二催化剂接触, 并且诸如换热器、压缩机等机械设备可在第一产物料流与第二催化剂接触之前对第一产物料流运行, 但在将第一产物料流、氧和任何载气或稀释气体与第二催化剂接触之前不存在分离第一产物料流的组分的步骤。

[0126] 氧通常以每分子丙烷加乙烷 0.01 至 25.0 摩尔 % 分子氧的比率加到第一产物料流

中,以便使得能够产生丙烯酸和/或乙酸。

[0127] 待加到第一产物流中的合适的另外的载气或稀释气体包括 N_2 、 CO_2 、水汽和/或水蒸汽。水汽或水蒸汽可以是所需的反应稀释剂并充当第二催化反应的热缓和剂。其还可以充当气相氧化反应中反应产物的解吸加速剂。

[0128] 多种催化剂可用作将第一产物流中的烃(包括 C_2 - C_3 链烷烃乙烷和丙烷)氧化成丙烯酸和/或乙酸的催化剂。合适的第二催化剂的实例包括在W0 2000/029106中所述的催化剂,该专利针对其对式(IV)的催化剂的描述据此全文以引用方式并入本文,

[0129] $Mo_{a3}V_{b3}Ga_{c3}Pd_{d3}Nb_{e3}Z_{f3}$, (IV)

[0130] 其中 a_3 为1,

[0131] 其中 b_3 为从0.01至0.9,

[0132] 其中 c_3 大于0至0.2,

[0133] 其中 d_3 为从0.0000001至0.2,

[0134] 其中 e_3 大于0至0.2,

[0135] 其中Z包括La、Te、Ge、Zn、Si、In或W或其混合物,并且

[0136] 其中 f_3 大于0至0.5。

[0137] 式(IV)中 a_3 、 b_3 、 c_3 、 d_3 、 e_3 和 f_3 的数值分别表示催化剂中元素Mo、V、Ga、Pd、Nb和X的相对摩尔比。在一个方面,元素与氧相结合以各种氧化物的形式存在,以便具有整体式(IVa)

[0138] $Mo_{a3}V_{b3}Ga_{c3}Pd_{d3}Nb_{e3}X_{f3}O_{y3}$, (IVa)

[0139] 其中 y_3 为催化剂组合物中存在的其它元素的化合价要求所决定的数。

[0140] 此类式(IV)和/或(IVa)的催化剂可通过在W0 2000/029106中公开的方法制备。

[0141] 在一个方面, b_3 为从0.01至0.8。在另一个方面, b_3 为从0.01至0.7。在又一个方面, b_3 为从0.01至0.6。在又一个方面, b_3 为从0.01至0.5。在又一个方面, b_3 为从0.01至0.4。在又一个方面, b_3 为从0.01至0.2。在又一个方面, b_3 为从0.01至0.1。在又一个方面, z_1 为从 b_3 为从0.05至0.9。在又一个方面, b_3 为从0.1至0.9。在又一个方面, b_3 为从0.2至0.9。在又一个方面, b_3 为从0.3至0.9。在又一个方面, b_3 为从0.4至0.9。在又一个方面, b_3 为从0.5至0.9。在又一个方面, b_3 为从0.6至0.9。在又一个方面, b_3 为从0.7至0.9。

[0142] 在一个方面, c_3 大于0至0.1。在另一个方面, c_3 大于0至0.05。在又一个方面, c_3 大于0至0.01。在又一个方面, c_3 大于0至0.001。在又一个方面, c_3 大于0至0.0001。在又一个方面, c_3 为0.05至0.2。在又一个方面, c_3 为0.1至0.2

[0143] 在一个方面, d_3 为从0.0000001至0.1。在另一个方面, c_3d_3 为从0.0000001至0.05。在又一个方面, d_3 为从0.0000001至0.01。在又一个方面, d_3 为从0.0000001至0.001。在又一个方面, d_3 为从0.0000001至0.0001。在又一个方面, d_3 为从0.05至0.2。在又一个方面, d_3 为从0.1至0.2。

[0144] 在一个方面, e_3 大于0至0.1。在另一个方面, e_3 大于0至0.05。在又一个方面, e_3 大于0至0.01。在又一个方面, e_3 大于0至0.001。在又一个方面, e_3 大于0至0.0001。在又一个方面, e_3 为0.05至0.2。在又一个方面, e_3 为0.1至0.2。

[0145] 在一个方面, f_3 大于0至0.4。在另一个方面, f_3 大于0至0.3。在又一个方面, f_3 大于0至0.2。在又一个方面, f_3 大于0至0.1。在又一个方面, f_3 为0.1至0.5。在又一个方面, f_3 为

0.2至0.5。在又一个方面，f3为0.3至0.5。在又一个方面，f3为0.4至0.5。

[0146] 在一个方面，b3为从0.01至0.4，c3大于0至0.0001，d3为从0.0000001至0.0001，e3为0.1至0.2，并且f3为0.2至0.5。

[0147] 在一个方面，Z包括Te。在另一个方面，Z包括La。在又一个方面，Z包括Ge。在又一个方面，Z包括Zn。在又一个方面，Z包括Si。在又一个方面，Z包括In。在又一个方面，Z包括W。

[0148] 第二催化剂还可以包含微孔或中孔载体材料，或中性或氧化型载体材料，比如Al₂O₃、SiO₂、CeO₂、TiO₂、ZrO₂、乙酸盐-SiO₂、低表面积TiO₂、高表面积TiO₂、乙酸盐-Al₂O₃、乙酸盐-ZrO₂、乙酸盐-CeO₂、AlPO₄、SiC、碳化硅、碳化钼、铝硅酸盐、沸石或分子筛或其混合物。

[0149] 第二催化剂的载体材料还可以包含另外的任选组分M_s和X_s，其中M_s为包括B、La、Mn、Sb、Ti、Zr、La、Fe、Cs、Au或Ce或其混合物的金属；并且其中X_s为任选地存在的并为包括Na、K、Mg或Ca或其混合物的碱金属。在一些方面，M_s可以为La、Zr、Ce或Cs或其混合物。在一些方面，M_s为La。在许多方面，M_s组分分散在或纳米分散在载体材料上。

[0150] 在许多方面，第二催化剂具有20μm至500μm的粒径尺寸。在许多方面，第二催化剂在至少600℃稳定。

[0151] 在许多方面，第一产物料流与催化剂之间的接触在第二反应容器中发生。用于第二接触步骤的反应区通常具有从1至50巴或从1至30巴的压力；和从150℃至450℃优选地从200℃至300℃的温度；从0.01秒至100秒或从0.1秒至10秒的第一产物料流与第二催化剂之间的接触时间；以及从50至50,000h⁻¹或从100至10,000h⁻¹以及从200至3,000h⁻¹的时空间速度。

[0152] 在第一产物料流、氧和第二催化剂之间的接触产生包含丙烯酸和乙酸的第二产物料流后，通常执行将丙烯酸和乙酸彼此分离以及与所有其它组分分离的步骤。用于此类制备的许多方法是本领域已知的，包括蒸馏、结晶等。

[0153] 5.产物

[0154] 在一个方面，至少10重量%的合成气转化成包含C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃的第一产物料流。在另一个方面，至少20重量%的合成气转化成包含C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃的第一产物料流。在又一个方面，至少30重量%的合成气转化成包含C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃的第一产物料流。在又一个方面，至少40重量%的合成气转化成包含C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃的第一产物料流。在又一个方面，至少50重量%的合成气转化成包含C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃的第一产物料流。在又一个方面，至少60重量%的合成气转化成包含C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃的第一产物料流。在又一个方面，至少70重量%的合成气转化成包含C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃的第一产物料流。在又一个方面，至少80重量%的合成气转化成包含C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃的第一产物料流。在又一个方面，至少90重量%的合成气转化成包含C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃的第一产物料流。在又一个方面，至少95重量%的合成气转化成包含C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃的第一产物料流。在又一个方面，至少99重量%的合成气转化成包含C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃的第一产物料流。

[0155] 在一个方面，至少10重量%的合成气转化成丙烯酸和/或乙酸。在另一个方面，至少20重量%的合成气转化成丙烯酸和/或乙酸。在又一个方面，至少30重量%的合成气转化成丙烯酸和/或乙酸。在又一个方面，至少40重量%的合成气转化成丙烯酸和/或乙酸。在又一个方面，至少50重量%的合成气转化成丙烯酸和/或乙酸。在又一个方面，至少60重量%

的合成气转化成丙烯酸和/或乙酸。在又一个方面,至少70重量%的合成气转化成丙烯酸和/或乙酸。在又一个方面,至少80重量%的合成气转化成丙烯酸和/或乙酸。在又一个方面,至少90重量%的合成气转化成丙烯酸和/或乙酸。在又一个方面,至少95重量%的合成气转化成丙烯酸和/或乙酸。在又一个方面,至少99重量%的合成气转化成丙烯酸和/或乙酸。

[0156] 6.所公开的方法的方面

[0157] 方面1:一种产生丙烯酸和乙酸的方法,其包括以下步骤:

[0158] a) 提供包含合成气的进料流;

[0159] b) 将进料流与第一催化剂接触以产生包含C₂-C₃烯烃和/或C₂-C₃链烷烃的第一产物流;以及

[0160] c) 将第一产物流与氧气和第二催化剂接触,从而产生包含丙烯酸和乙酸的第二产物流,

[0161] 其中在将第一产物流与第二催化剂接触之前不存在分离第一产物流的组分的步骤。

[0162] 方面2:方面1的方法,其中方法还包括分离乙酸和丙烯酸。

[0163] 方面3:方面1或2的方法,其中第一催化剂为包含钴、锰、亲水性二氧化硅和至少一种包括镧、磷、Fe、Zr或Zn的元素的催化剂组合,其中所述组合中所含的元素的相对摩尔比由下式表示:

[0164] $\text{Co}_{a1}\text{Mn}_{b1}\text{Si}_{z1}\text{X}_{y1}\text{M1}_{d1}\text{O}_{f1}$,

[0165] 其中a₁为1;

[0166] 其中b₁为从0.8至1.2;

[0167] 其中Si为亲水性二氧化硅的形式;

[0168] 其中z₁为从0.1至1;

[0169] 其中X包括La、P、Fe、Zr或Zn或其混合物;

[0170] 其中y₁大于0至0.005;

[0171] 其中M1为一种或多种选自碱金属、碱土金属和过渡金属的元素,

[0172] 其中d₁为0至0.005;

[0173] 其中f₁为催化剂中存在的其它元素的元素化合价要求所决定的数。

[0174] 方面4:方面3的方法,其中M1包括Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti或Zr或其混合物。

[0175] 方面5:方面3或4的方法,其中X为La和P。

[0176] 方面6:方面3或4的方法,其中X为一种元素并为Fe、Zr或Zn。

[0177] 方面7:方面3-6中任一个的方法,其中亲水性二氧化硅具有从200m²/g至400m²/g的比表面积。

[0178] 方面8:方面3-7中任一个的方法,其中亲水性二氧化硅具有3.7-4.7的pH。

[0179] 方面9:方面1或2的方法,其中第一催化剂包括由下式表示的混合金属氧化物:

[0180] $\text{Co}_{a2}\text{Mn}_{b2}\text{La}_{z2}\text{P}_{y2}\text{M2}_{d2}\text{O}_{f2}$,

[0181] 其中a₂为1;

[0182] 其中b₂为从0.8至1.2;

[0183] 其中z₂大于0至0.5;

- [0184] 其中 y_2 大于0至0.5;
- [0185] 其中M2包括碱金属、碱土金属或过渡金属或其混合物,
- [0186] 其中 d_2 大于0至0.5;并且
- [0187] 其中 f_2 为催化剂中存在的其它元素的元素化合价要求所决定的数。
- [0188] 方面10:方面9的方法,其中M2包括Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti或Zr或其混合物。
- [0189] 方面11:方面9或10的方法,其中第一催化剂包含粘结剂。
- [0190] 方面12:方面11的方法,其中粘结剂选自二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、碳和沸石。
- [0191] 方面13:方面1或2的方法,其中第一催化剂包括 $Co_aMo_bScMdKeOf$,
- [0192] 其中a为1;
- [0193] 其中b为从0.8至1.2;
- [0194] 其中c为从1至3;
- [0195] 其中M包括Zn、Ti、Zr或Ni或其混合物,
- [0196] 其中d为从0.000001至0.2;
- [0197] 其中e为0至0.2;并且
- [0198] 其中f为催化剂中存在的其它元素的元素化合价要求所决定的数。
- [0199] 方面14:方面13的方法,其中M包括Zn。
- [0200] 方面15:方面13的方法,其中M包括Ti。
- [0201] 方面16:方面13的方法,其中M包括Zr。
- [0202] 方面17:方面13的方法,其中M包括Ni。
- [0203] 方面18:方面13-17中任一个的方法,其中d为从0.001至0.01。
- [0204] 方面19:方面13-17中任一个的方法,其中d为从0.004至0.01。
- [0205] 方面20:方面13-19中任一个的方法,其中e大于0。
- [0206] 方面21:方面13-20中任一个的方法,其中e为0。
- [0207] 方面22:方面13-21中任一个的方法,其中第一催化剂组合物还包含载体材料。
- [0208] 方面23:方面22的方法,其中载体材料包括 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 、 $AlPO_4$ 、 ZrO_2 、SiC、碳化硅、碳化钼、铝硅酸盐、沸石或分子筛或其混合物。
- [0209] 方面24:方面1-23中任一个的方法,其中第一催化剂将合成气转化成 C_2 - C_3 烯烃和/或 C_2 - C_3 链烷烃。
- [0210] 方面25:方面1-24中任一个的方法,其中第一产物流包含至少30% C_2 - C_3 烯烃和/或 C_2 - C_3 链烷烃。
- [0211] 方面26:方面1-24中任一个的方法,其中第一产物流包含至少40% C_2 - C_3 烯烃和/或 C_2 - C_3 链烷烃。
- [0212] 方面27:方面1-24中任一个的方法,其中第一产物流包含至少50% C_2 - C_3 烯烃和/或 C_2 - C_3 链烷烃。
- [0213] 方面28:方面1-27中任一个的方法,其中第一产物流不含 C_1 - C_5 醇。
- [0214] 方面29:方面1-28中任一个的方法,其中第二催化剂包含:
- [0215] $Mo_{a3}V_{b3}Ga_{c3}Pd_{d3}Nb_{e3}Zr_{f3}$,
- [0216] 其中 a_3 为1,

- [0217] 其中b3为从0.01至0.9，
- [0218] 其中c3大于0至0.2，
- [0219] 其中d3为从0.0000001至0.2，
- [0220] 其中e3大于0至0.2，
- [0221] 其中Z包括La、Te、Ge、Zn、Si、In或W或其混合物，
- [0222] 其中f3大于0至0.5。
- [0223] 方面30：方面29的方法，其中Z包括Te。
- [0224] 方面31：方面29或30的方法，其中第二催化剂包含载体材料。
- [0225] 方面32：方面31的方法，其中载体材料包括Al₂O₃、SiO₂、CeO₂、TiO₂、ZrO₂、乙酸盐-SiO₂、低表面积TiO₂、高表面积TiO₂、乙酸盐-Al₂O₃、乙酸盐-ZrO₂、乙酸盐-CeO₂、AlPO₄、SiC、碳化硅、碳化钼、铝硅酸盐、沸石或分子筛或其混合物。
- [0226] 方面33：方面31或32的方法，其中载体材料为中性或氧化型的。
- [0227] 方面34：方面31-33中任一个的方法，其中载体材料为微孔或中孔载体材料。
- [0228] 方面35：方面31-34中任一个的方法，其中载体材料包含另外的组分M_s和X_s，
- [0229] 其中M_s为包括B、La、Mn、Sb、Ti、Zr、La、Fe、Cs、Au或Ce的金属；并且
- [0230] 其中X_s为任选地存在的并为包括Na、K、Mg或Ca的碱金属。
- [0231] 方面36：方面35的方法，其中载体材料包括Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、CeO₂、AlPO₄、ZrO₂、SiC、碳化钼、铝硅酸盐、沸石或分子筛或其混合物。
- [0232] 方面37：方面35或36的方法，其中M_s分散在载体材料上。
- [0233] 方面38：方面35或36的方法，其中M_s纳米分散在载体材料上。
- [0234] 方面39：方面35-38中任一个的方法，其中载体材料为微孔或中孔材料。
- [0235] 方面40：方面35-39中任一个的方法，其中第二催化剂具有20μm至500μm的粒径尺寸。
- [0236] 方面41：方面35-40中任一个的方法，其中M_s包括La、Zr、Ce或Cs。
- [0237] 方面42：方面35-40中任一个的方法，其中M_s包括La。
- [0238] 方面43：方面29-42中任一个的方法，其中第二催化剂在至少600℃稳定。
- [0239] 方面44：方面29-42中任一个的方法，其中第二催化剂在将丙烷氧化成丙烯酸方面比基础第二催化剂至少更有效20%。
- [0240] 方面45：方面1-42中任一个的方法，其中合成气从煤、生物质或天然气产生。
- [0241] 方面46：方面1-42中任一个的方法，其中方法还包括在提供合成气之前提供煤、生物质或天然气。
- [0242] 方面47：方面1-42中任一个的方法，其中提供合成气包括从煤、生物质或天然气产生合成气。
- [0243] 方面48：方面1-47中任一个的方法，其中步骤b)在第一容器中进行并且步骤c)在第二容器中进行。

实施例

[0244] 提出下列实施例是为了向本领域的普通技术人员提供如何制得和评价本文所述的和要求保护的化合物、组合物、制品、装置和/或方法的完整公开内容和描述，并且旨在仅

仅为示例性的,而非旨在限制发明人视为其发明的范围。已作出了努力以确保关于数字(例如量、温度等)的准确性,但是应当考虑到一些误差和偏差。除非另外指明,否则份数均为重量份,温度均以℃表示或处于环境温度下,并且压力为大气压或接近大气压。存在反应条件(例如组分浓度、所需的溶剂、溶剂混合物、温度、压力和其它反应范围)以及可用于优化通过所述方法得到的产物纯度和收率的条件的多种变型形式和组合。将只需要合理的常规实验来优化此类方法条件。

[0245] 下述反应产物可通过气相色谱法在线分析。氧、氩和一氧化碳可使用13X分子筛的2.5mm×3mm柱分析。二氧化碳、丙烷和丙烯可使用填充有以商品名HAYESEP Q.RTM销售的材料2mm×3mm柱分析。液体产物(丙烯酸、丙烯醛、乙酸和水)可收集在冷阱中并使用填充有以商标PORAPAK Q.RTM销售的材料2mm×3mm柱分析。在所有情况下,转化率和选择性计算均基于反应化学计量。

[0246] 1. 实施例1:制备式(I) $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{Sc}_c\text{M}_d\text{K}_e\text{O}_f$ 的示例性第一催化剂,

[0247] a. 实施例1a, 制备 CoMoS_2 (催化剂的原料)

[0248] 通过将四水合钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (15g) 在搅拌(340–343K, 1h)下溶于硫化铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}]$ (106ml, 20%)而制备 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 的溶液。通过将乙酸钴 $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ (10.5g)溶于蒸馏水(200ml)而制备钴化合物的溶液。然后将两溶液在328K下同时地逐滴加到均匀搅拌的乙酸水溶液(30%)中。将溶液用力搅拌(1h, 328K),并将所得的黑色溶液过滤然后在室温下在通风橱中干燥过夜。将所得的浆液在110℃干燥16h。将干燥的样品在氮气下加热(1h, 773K温升速率25K/min),得到灰黑色产物 CoMoS_2 。

[0249] b. 实施例1b, 制备包括 $\text{CoMoSZn}_{0.0065}$ 的负载型催化剂

[0250] 将溶于6.7ml蒸馏水的0.097g硝酸锌添加到10g CoMoS_2 中,直到其处于糊料与溶液态之间的可模制形式。将所得的浆液在110℃干燥16h。将干燥的样品在氮气下加热(1h, 773K温升速率25K/min),得到灰黑色产物。

[0251] 然后将该产物研磨并与 K_2CO_3 、膨润土粘土和 Sterotex® 润滑剂以66催化剂:10 K_2CO_3 :20膨润土:4 Sterotax®的重量比混合,然后在本文其它地方所述的标准条件下进行测试。

[0252] 将催化剂样品填充到管式反应器中,并加热到580K,同时合成气(H_2/CO 比率=1:1)在催化剂上以75巴经过,以实现92%的合成气转化率,并实现了55%的丙烷选择性。

[0253] c. 实施例1c, 制备包含 $\text{CoMoSTi}_{0.0092}$ 的负载型催化剂

[0254] 将溶于6.7ml丙酮的0.109g乙酰丙酮氧化钛(IV)加到10g CoMoS_2 中,直到其处于糊料与溶液态之间的可模制形式。将所得的浆液在110℃干燥16h。然后将该产物研磨并与 K_2CO_3 、膨润土粘土和 Sterotex® 润滑剂以66/10/20/4的重量比(10% K_2CO_3)混合。

[0255] 将催化剂样品填充到管式反应器中,并加热到580K,同时合成气(H_2/CO 比率=1:1)在催化剂上以75巴经过,以实现65%的合成气转化率,并实现了17.6%的丙烷选择性和45.6%的乙烷选择性

[0256] 2. 实施例2:制备式(II)的示例性第一催化剂: $\text{Co}_a\text{Mn}_b\text{Si}_{1-z}\text{X}_y\text{Ml}_d\text{O}_f$,

[0257] 将100ml Co和Mn(1M溶液)在圆底烧瓶中预混并加热到80–90℃。在1–2小时的连续搅拌下将1.2g具有从3.7至4.7的pH和200 m^2/g 至400 m^2/g 的比表面积 of 的亲水性二氧化硅、

0.005g硝酸镧和0.005g磷酸铵溶于20-50ml水。将所得的混合物通过初始湿度法干燥。将所得的固体添加到Co/Mn溶液中。将在60-80℃预热的碳酸钠1M溶液加到该Co/Mn溶液中,将其连续搅拌同时将温度维持在80℃。通过添加碳酸盐溶液而将pH从2.80增至9。

[0258] 将所得的沉淀老化1/2至8小时,然后从液体中分离沉淀。将所得的沉淀洗涤直至无钠。将材料在110-120℃干燥16h-24h,并在300-500℃煮4-24h,然后用适当的介质(即S)和热处理将催化剂前体钝化。使催化剂前体形成小球,并过筛得到40-60目大小的粒子。

[0259] 3.实施例3:制备式(III)的示例性第一催化剂: $\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Py}_2\text{M}_{2.0}\text{O}_{f2}$

[0260] 将100ml Co和Mn (1M溶液) 在圆底烧瓶中预混并加热到80℃。将在80℃预热的氢氧化铵溶液(5.6mol/l) 加到硝酸盐溶液中,将其连续搅拌同时将温度维持在80℃。pH从2.80变至8.0。将所需量的硝酸镧(0.017g) 溶于3.4ml蒸馏水中,并缓慢添加到CoMn催化剂沉淀(5g) 中,然后添加0.0064g溶于3.4ml蒸馏水中的磷酸铵。将所得的沉淀彻底混合以制备均匀的混合物。将材料在110℃干燥16h-24h并在500-600℃煅烧24h。将煅烧后的催化剂前体形成小球,并过筛得到0.65-0.85mm大小的粒子。

[0261] 将煅烧后的前体粒子(0.5g) 装到固定床实验室反应器中。随后将催化剂前体在氢气氛围($\text{GHSV}=600\text{h}^{-1}$) 中在400℃原位还原16h。

[0262] 将温度降至室温,并打开合成气进行反应。将温度增至220℃,并将压力以 $\text{GHSV}=600\text{h}^{-1}$ 增至600KPa (6巴)。在开始FT合成后允许100h的稳定期,然后进行质量平衡数据采集。鉴定出丙烯和乙烯为反应的主产物,分别为10至30重量%和10至50重量%。

[0263] 4.实施例4:制备式(IV)的示例性第二催化剂: $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Ga}_c\text{Pd}_d\text{Nb}_e\text{Zr}_f$

[0264] $\text{Mo}_1\text{V}_{0.398}\text{Ga}_{1.0}\text{E}^{10^{-5}}\text{Pd}_{1.90}\text{E}^{-04}\text{Nb}_{0.125}\text{Te}_{0.23}$

[0265] 通过US 6,160,162中所述的方法制备了适合作为将第一产物料流氧化成具有上述组成的第二产物料流的第二催化剂的材料实例。将量为7.6克的偏钒酸铵(Aldrich Chemicals,测定值=99.0%) 加到80ml蒸馏水中并在搅拌下加热到90℃。将3.4克氧化铌(80% Nb_2O_5)、28克草酸和28.8g四水合仲钼酸铵(Aldrich Chemicals A.C.S.-12054-85-2) 加到钒酸盐溶液中以制备凝胶混合物。将所需量的钼然后是碲和氧化镓缓慢加到凝胶混合物中。将凝胶混合物用力搅拌以实现均匀的凝胶混合物,然后将其在连续搅拌下缓慢干燥到初始干燥度。将所得的固体放入瓷碟,并在烘箱中在120℃进一步干燥。将干燥的材料冷却到室温并置于炉子中,在炉子中将催化剂在300至600℃煅烧4至16小时。

[0266] 使用0.40克38-425目大小的填充到不锈钢固定床管式反应器中的催化剂样品进行了催化剂评价,并进料含有比率为71.27:23.75:5的丙烷:氧:氮的混合物(在305℃的温度、15psig的压力和1,090 h^{-1} 的空速下)。通过气相色谱法对反应产物进行在线分析。丙烯酸和乙酸为反应产物。

[0267] 5.实施例5:制备式(IV)的示例性负载型第二催化剂: $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Ga}_c\text{Pd}_d\text{Nb}_e\text{Zr}_f$,负载在La改性的 SiO_2 上

[0268] $\text{Mo}_1\text{V}_{0.398}\text{Ga}_{1.0}\text{E}^{10^{-5}}\text{Pd}_{1.90}\text{E}^{-04}\text{Nb}_{0.125}\text{Te}_{0.23}$ 的氧化物-La SiO_2

[0269] 将 SiO_2 在110-120℃(5℃/min加热速率) 干燥过夜。通过使用5.000ml容量瓶将0.2553g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于水而制备了La前体的储备溶液。按金属盐计,溶液浓度为0.05g/mL。向0.101g SiO_2 中添加125 μl 储备溶液和375 μl 水。在110-120℃(加热速率5℃/min) 下经8-16小时缓慢移除多余的液体。在120℃干燥后,将改性后的 SiO_2 在空气中在300-

500℃煅烧4-10小时(5℃/min加热速率)。最后将煅烧后的材料压碎成细粉。将0.45g SiO₂和50mg细磨活性相(Mo₁V_{0.398}Ga_{1.0E-05}Pd_{1.90E-04}Nb_{0.125}Te_{0.23})与500μl水混合并置于小金属保持器中。将两个小的钢球用于研磨混合物以便得到均匀的浆液。将混合物以25Hz摇晃30至120分钟。摇晃后,在110℃(5℃/min加热速率)将浆液烘焙8-16小时。烘焙后,将最终材料压碎并过筛得到粒度为38-425微米的0.4g,然后在丙烷氧化的标准反应条件下进行测试。该反应的乙酸回收率为80%至95%,而丙烯酸的回收率为70%至90%。

[0270] 在本申请全文中,引用了各种出版物。这些出版物的公开内容全文据此以引用方式并入本申请中,以便更全面地描述本文所述的化合物、组合物和方法。

[0271] 可对本文所述的化合物、组合物和方法作出各种修改和改变。考虑到说明书和本文所公开的化合物、组合物和方法的实践,本文所述的化合物、组合物和方法的其它方面将显而易见。说明书和实例旨在被视为示例性的。