



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110382112 A

(43)申请公布日 2019.10.25

(21)申请号 201880016824.4

V·贝特

(22)申请日 2018.03.09

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(30)优先权数据

17160382.2 2017.03.10 EP

11247

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.09.09

代理人 张双双 刘金辉

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/055898 2018.03.09

(51)Int.Cl.

B01J 23/89(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/162709 EN 2018.09.13

B01J 37/18(2006.01)

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

B01J 37/08(2006.01)

(72)发明人 C·扬克 E·施瓦布 S·A·史克

B01J 37/02(2006.01)

I·杰夫托维科伊 H·凯瑟

B01J 21/08(2006.01)

F·罗索夫斯基 S·阿尔特瓦瑟

B01J 35/00(2006.01)

C07C 27/06(2006.01)

C07C 29/158(2006.01)

B01J 23/58(2006.01)

B01J 23/656(2006.01)

权利要求书3页 说明书23页

(54)发明名称

用于将合成气转化成醇的催化剂

(57)摘要

本发明涉及一种用于转化合成气的催化剂，所述催化剂包含第一催化剂组分和第二催化剂组分，其中第一催化剂组分包含负载在第一多孔氧化物基材上的Rh、Mn、碱金属M和Fe，并且其中第二催化剂组分包含负载在第二多孔氧化物载体材料上的Cu和除Cu以外的过渡金属。

1. 一种用于转化合成气的催化剂,所述催化剂包含第一催化剂组分和第二催化剂组分,其中第一催化剂组分包含负载在第一多孔氧化物基材上的Rh、Mn、碱金属M和Fe,并且其中第二催化剂组分包含负载在第二多孔氧化物载体材料上的Cu和除Cu以外的过渡金属。

2. 权利要求1的催化剂,其中在第一催化剂组分中,

-以元素Rh计的Rh相对于以元素Mn计的Mn的摩尔比为0.1-10,优选1-8,更优选2-5;

-以元素Rh计的Rh相对于以元素Fe计的Fe的摩尔比为0.1-10,优选1-8,更优选2-5,和

-以元素Rh计的Rh相对于以元素M计的碱金属M的摩尔比为0.1-5,优选0.15-3,更优选0.25-2.5。

3. 权利要求1或2的催化剂,其中第一催化剂组分中包含的碱金属M是Na、Li、K、Rb、Cs中的一种或多种,优选Na、Li和K中的一种或多种,其中更优选地,包含在第一催化剂组分中的碱金属M包含Li,更优选是Li。

4. 权利要求1-3中任一项的催化剂,其中至少99重量%,优选至少99.5重量%,更优选至少99.9重量%的第一催化剂组分由Rh、Mn、碱金属M、Fe、O和第一多孔氧化物基材组成。

5. 权利要求1-4中任一项的催化剂,其中第一多孔氧化物基材包含二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、氧化铝,二氧化硅、氧化锆、二氧化钛和氧化铝中的两种或更多种的混合物,或硅、锆、钛和铝中的两种或更多种的混合氧化物,其中更优选地,第一多孔氧化物基材包含二氧化硅,其中在第一催化剂组分中,以元素Rh计的Rh相对于第一多孔氧化物基材的重量比优选为0.001:1-4.000:1,更优选0.005:1-0.200:1,更优选0.010:1-0.070:1。

6. 权利要求1-5中任一项的催化剂,其中第一催化剂组分的BET比表面积为250-500m²/g,优选320-450m²/g,总侵入体积为0.1-5mL/g,优选0.5-3mL/g,且平均孔径为0.001-0.5微米,优选0.01-0.05微米。

7. 权利要求1-6中任一项的催化剂,其中在第二催化剂组分中,除Cu以外的过渡金属是Cr和Zn中的一种或多种,优选Zn,其中以元素Cu计的Cu相对于以元素金属计,优选以Zn计的除Cu以外的过渡金属,优选Zn的摩尔比优选为0.1-5,更优选0.2-4,更优选0.3-1.0。

8. 权利要求1-7中任一项的催化剂,其中至少99重量%,优选至少99.5重量%,更优选至少99.9重量%的第二催化剂组分由Cu、除Cu以外的过渡金属、O和第二多孔氧化物基材组成。

9. 权利要求1-8中任一项的催化剂,其中第二多孔氧化物基材包含二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、氧化铝,二氧化硅、氧化锆、二氧化钛和氧化铝中的两种或更多种的混合物,或硅、锆、钛和铝中的两种或更多种的混合氧化物,其中更优选地,第二多孔氧化物基材包含二氧化硅,其中优选至少99重量%,更优选至少99.5重量%,更优选至少99.9重量%的第二多孔氧化物基材由二氧化硅组成,其中以元素Cu计的Cu相对于第二多孔氧化物基材的重量比为0.001-0.5,优选0.005-0.25,更优选0.01-0.20。

10. 权利要求1-9中任一项的催化剂,其中第二催化剂组分的BET比表面积为100-500m²/g,优选200-350m²/g,总侵入体积为0.1-10mL/g,优选0.5-5mL/g,且平均孔径为0.001-5微米,优选0.01-2.5微米。

11. 权利要求1-10中任一项的催化剂,其中第一催化剂组分相对于第二催化剂组分的重量比为1-10,优选1.5-8;更优选2-6。

12. 权利要求1-11中任一项的催化剂,其中至少99重量%,优选至少99.5重量%,更优

选至少99.9重量%的催化剂由第一催化剂组分和第二催化剂组分组成。

13. 一种用于转化合成气的反应器管,包含催化剂床,所述催化剂床包含权利要求1-12中任一项的催化剂。

14. 权利要求13的反应器管,优选垂直设置,包含两个或更多个催化剂床区,其中第一催化剂床区设置在第二催化剂床区的顶部,其中第一催化剂床区包含根据权利要求1-12中任一项的催化剂,优选由其组成,其中第二催化剂床区包含根据权利要求1和7-10中任一项的第二催化剂组分,优选由其组成。

15. 权利要求13或14的反应器管,其中第一催化剂床区的体积相对于第二催化剂床区的体积为0-100,优选0.01-50,更优选0.5-5。

16. 根据权利要求1-12中任一项的催化剂,任选地与根据权利要求1和7-10中任一项的第二催化剂组分组合,在转化包含氢气和一氧化碳的合成气中的用途,优选在将包含氢气和一氧化碳的合成气转化成一种或多种醇,优选甲醇和乙醇中的一种或多种中的用途。

17. 一种用于将包含氢气和一氧化碳的合成气转化成甲醇和乙醇中的一种或多种的方法,所述方法包括:

(i) 提供包含含有氢气和一氧化碳的合成气料流的气体料流;

(ii) 提供根据权利要求1-12中任一项的催化剂和任选地根据权利要求1和7-10中任一项的第二催化剂组分;

(iii) 使(i)中提供的气体料流与(ii)中提供的催化剂和任选地第二催化剂组分接触,得到包含甲醇和乙醇中的一种或多种的反应混合物料流。

18. 权利要求17的方法,其中在(iii)之前,还原(i)中提供的催化剂,其中还原催化剂优选包括使催化剂与包含氢气的气体料流接触,其中优选至少95体积%,优选至少98体积%,更优选至少99重量%的气体料流由氢气组成,其中使包含氢气的气体料流在优选250-350℃,更优选275-325℃的气体料流温度下与催化剂接触,并且其中使包含氢气的气体料流在优选10-100巴(绝对压力),优选20-80巴(绝对压力)的气体料流压力下与催化剂接触。

19. 一种用于制备根据权利要求1-12中任一项的催化剂的方法,包括:

(a) 提供根据权利要求1-6中任一项的第一催化剂组分;

(b) 提供根据权利要求1和7-10中任一项的第二催化剂组分;

(c) 使(a)中提供的第一催化剂组分和(b)中提供的第二催化剂组分混合。

20. 权利要求19的方法,其中根据(a)提供第一催化剂组分包括通过包括以下步骤的方法制备第一催化剂组分

(a.1) 提供第一多孔氧化物基材的来源,优选包括使第一多孔氧化物基材的来源经受煅烧;

(a.2) 提供Rh源、Mn源、碱金属源,优选Li源,和Fe源;

(a.3) 用(a.2)中提供的来源浸渍由(a.1)得到的第一多孔氧化物基材的优选煅烧来源;

(a.4) 煅烧第一多孔氧化物基材的浸渍来源,优选在干燥后,

并且其中根据(b)提供第二催化剂组分包括通过包括以下步骤的方法制备第二催化剂组分

- (b.1) 提供第二多孔氧化物基材的来源, 优选包括使第二多孔氧化物基材的来源经受煅烧;
- (b.2) 提供Cu源、除Cu以外的过渡金属源, 优选Zn源;
- (b.3) 用(a.1)中提供的来源浸渍由(a.1)得到的第二多孔氧化物基材的优选煅烧来源;
- (b.4) 煅烧第二多孔氧化物基材的浸渍来源, 优选在干燥后。

用于将合成气转化成醇的催化剂

[0001] 本发明涉及一种用于转化合成气的催化剂，所述催化剂包含第一催化剂组分和第二催化剂组分，其中第一催化剂组分包含负载在第一多孔氧化物基材上的Rh、Mn、碱金属M和Fe，并且其中第二催化剂组分包含负载在第二多孔氧化物载体材料上的Cu和除Cu以外的过渡金属。此外，本发明涉及一种制备所述催化剂的方法和所述催化剂在将合成气转化成甲醇和乙醇中的一种或多种中的用途。此外，本发明涉及包含所述催化剂的反应器管和包含所述反应器管的反应器。

[0002] 将一个反应器中的合成气直接转化成甲醇和/或乙醇作为生产所述醇的替代的低成本途径具有高技术潜力。因此，为了实现所述将合成气直接转化成甲醇和/或乙醇的最大经济效益，必须实现关于所述醇的高收率和选择性。另一方面，对于工业规模的工艺，不仅必须考虑关于醇的收率和选择性，而且由于关于副产物的选择性也非常重要，因此在本情况下甲烷应尤其保持尽可能慢。

[0003] 在本领域中已知一些用于将合成气在一个反应器中直接转化成甲醇和/或乙醇的催化剂。例如参考US 2015/0284306 A1。具体而言，该催化剂通常包含Rh。然而，Rh是非常昂贵的金属，并且鉴于上述最大的经济效益，催化剂和反应器床中Rh的量应分别保持尽可能低。

[0004] 令人惊奇地，发现具有特定组成并包含两种特定催化剂组分的催化剂解决了这些问题中的一个或多个。

[0005] 因此，本发明涉及一种用于转化合成气的催化剂，所述催化剂包含第一催化剂组分和第二催化剂组分，其中第一催化剂组分包含负载在第一多孔氧化物基材上的Rh、Mn、碱金属M和Fe，并且其中第二催化剂组分包含负载在第二多孔氧化物载体材料上的Cu和除Cu以外的过渡金属。

[0006] 优选地，在第一催化剂组分中，Rh、Mn、碱金属M和Fe作为氧化物存在。在使用之前，可以使本发明催化剂在还原气氛（例如包含氢气）下经受还原，其中可以至少部分将这些氧化物中的一种或多种还原成相应金属。该还原方法优选包括使催化剂与包含氢气的气体料流接触，其中优选至少95体积%，优选至少98体积%，更优选至少99重量%的气体料流由氢气组成。优选地，使包含氢气的气体料流在250–350°C，更优选275–325°C的气体料流温度下，优选在10–100巴（绝对压力），更优选20–80巴（绝对压力）的气体料流压力下与催化剂接触。优选地，使催化剂与包含氢气的气体料流接触0.1–12小时，优选0.5–6小时，更优选1–3小时的时间。因此，本发明还涉及通过所述还原方法可获得或获得或可制备或制备的催化剂。

[0007] 在第一催化剂组分中，优选以元素Rh计的Rh相对于以元素Mn计的Mn的摩尔比为0.1–10，优选1–8，更优选2–5。在第一催化剂组分中，优选以元素Rh计的Rh相对于以元素Fe计的Fe的摩尔比为0.1–10，优选1–8，更优选2–5。在第一催化剂组分中，优选以元素Rh计的Rh相对于以元素M计的碱金属M的摩尔比为0.1–5，优选0.15–3，更优选0.25–2.5。

[0008] 关于包含在第一催化剂组分中的碱金属，优选其为Na、Li、K、Rb、Cs中的一种或多种，优选Na、Li和K中的一种或多种。更优选地，包含在第一催化剂组分中的碱金属M包含Li。

更优选地，包含在第一催化剂组分中的碱金属M是Li。更优选地，第一催化剂组分包含任何碱金属(如果存在的话)仅作为不可避免的杂质，优选其量基于第一催化剂组分的总重量为至多100重量ppm。

[0009] 因此，优选第一催化剂组分包含Rh、Mn、Li和Fe，其中

[0010] -以元素Rh计的Rh相对于以元素Fe计的Fe的摩尔比为2-5，

[0011] -以元素Rh计的Rh相对于以元素Mn计的Mn的摩尔比为2-5，

[0012] -以元素Rh计的Rh相对于以元素Li计的Li的摩尔比为0.25-2.5。

[0013] 通常，第一催化剂组分可包含一种或多种其他组分。优选地，第一催化剂组分基本上由上述组分组成。因此，优选至少99重量%，更优选至少99.5重量%，更优选至少99.9重量%的第一催化剂组分由Rh、Mn、碱金属M、Fe、O和第一多孔氧化物基材组成。

[0014] 如果第一催化剂组分包含一种或多种其他组分，则优选其包含一种或多种其他金属，更优选Cu和Zn中的一种或多种，其中更优选地，第一催化剂组分额外包含一种其他金属，更优选Cu或Zn，其中一种或多种其他金属优选作为氧化物存在。如果第一催化剂组分包含所述其他金属，则优选以元素Rh计的Rh相对于以元素金属计(优选以Cu和/或Zn计)的其他金属的摩尔比为0.1-5，优选0.2-4，更优选0.3-1.0。如果第一催化剂组分包含一种或多种其他金属，则优选第一催化剂组分基本上由上述组分和一种或多种其他金属组成。因此，在该情况下，优选至少99重量%，更优选至少99.5重量%，更优选至少99.9重量%，例如99.9-100重量%的第一催化剂组分由Rh、Mn、碱金属M、Fe、O、一种或多种其他金属(优选Cu或Zn)和第一多孔氧化物基材组成。

[0015] 关于第一多孔氧化物基材，没有特定限制，条件是上述金属可以负载在基材上，并且所得基材可以用于各自所需的应用中。优选地，第一多孔氧化物基材包含二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、氧化铝，二氧化硅、氧化锆、二氧化钛和氧化铝中的两种或更多种的混合物，或硅、锆、钛和铝中的两种或更多种的混合氧化物，其中更优选地，第一多孔氧化物基材包含二氧化硅。更优选地，第一多孔氧化物基材基本上由二氧化硅组成。因此，优选至少99重量%，更优选至少99.5重量%，更优选至少99.9重量%，例如99.9-100重量%的第一多孔氧化物基材由二氧化硅组成。

[0016] 通常，负载在第一多孔氧化物基材上的金属的量不受任何特定限制。优选地，在第一催化剂组分中，以元素Rh计的Rh相对于第一多孔氧化物基材的重量比为0.001:1-4.000:1，优选0.005:1-0.200:1，更优选0.010:1-0.070:1。其他金属的各自量由上述各自的重量比得到。

[0017] 优选地，第一催化剂组分基本上不含氯。因此，以元素Cl计的第一催化剂组分的氯含量基于第一催化剂组分的总重量为0-100重量ppm。

[0018] 优选地，第一催化剂组分基本上不含钛。因此，其中以元素Ti计的第一催化剂组分的钛含量基于第一催化剂组分的总重量为0-100重量ppm。

[0019] 优选地，第一催化剂组分的BET比表面积为250-500m²/g，优选300-475m²/g，更优选320-450m²/g，如本文参考实施例1.1中所述测定。

[0020] 优选地，第一催化剂组分的总侵入体积为0.1-5mL/g，优选0.5-3mL/g，如本文参考实施例1.2中所述测定。

[0021] 优选地，第一催化剂组分的平均孔径为0.001-0.5微米，优选0.01-0.05微米，如本

文参考实施例1.3中所述测定。

[0022] 关于第二催化剂组分,除Cu以外的过渡金属优选包含Cr和Zn中的一种或多种,更优选为Cr和Zn中的一种或多种。更优选地,在第二催化剂组分中,除Cu以外的过渡金属是Zn。

[0023] 优选地,在第二催化剂组分中,Cu和除Cu以外的过渡金属作为氧化物存在。在使用之前,可以使本发明的第二催化剂组分在还原气氛(例如包含氢气)下经受还原,其中可以至少部分将这些氧化物中的一种或多种还原成相应的金属。该还原方法优选包括使第二催化剂组分与包含氢气的气体料流接触,其中优选至少95体积%,优选至少98体积%,更优选至少99重量%的气体料流由氢气组成。优选地,使包含氢气的气体料流与第二催化剂组分在250–350°C,更优选275–325°C的气体料流温度下,优选在10–100巴(绝对压力),更优选20–80巴(绝对压力)的气体料流压力下接触。优选地,使第二催化剂组分与包含氢气的气体料流接触0.1–12小时,优选0.5–6小时,更优选1–3小时的时间。因此,本发明还涉及通过所述还原方法可获得或获得或可制备或制备的第二催化剂组分。

[0024] 优选地,在第二催化剂组分中,以元素Cu计的Cu相对于以元素金属计(优选以Zn计)的除Cu以外的过渡金属(优选Zn)的摩尔比为0.1–5,更优选0.2–4,更优选0.3–1.0。

[0025] 通常,第二催化剂组分可包含一种或多种其他组分。优选地,第二催化剂组分基本上由上述组分组成。因此,优选至少99重量%,更优选至少99.5重量%,更优选至少99.9重量%,例如99.9–100重量%的第二催化剂组分由Cu、除Cu以外的过渡金属、O和第二多孔氧化物基材组成。

[0026] 关于第二多孔氧化物基材,没有特定限制,条件是上述金属可以负载在基材上,并且所得基材可以用于各自所需的应用中。优选地,第二多孔氧化物基材包含二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、氧化铝,二氧化硅、氧化锆、二氧化钛和氧化铝中的两种或更多种的混合物,或硅、锆、钛和铝中的两种或更多种的混合氧化物,其中更优选第二多孔氧化物基材包含二氧化硅。更优选地,第二多孔氧化物基材基本上由二氧化硅组成。因此,优选至少99重量%,更优选至少99.5重量%,更优选至少99.9重量%,例如99.9–100重量%的第二多孔氧化物基材由二氧化硅组成。

[0027] 通常,负载在第二多孔氧化物基材上的金属的量不受任何特定限制。优选地,在第二催化剂组分中,以元素Cu计的Cu相对于第二多孔氧化物基材的重量比为0.001–0.5,优选0.005–0.25,更优选0.01–0.2。其他金属或其他金属的各自量由上述各自的重量比得到。

[0028] 优选地,第二催化剂组分的BET比表面积为100–500m²/g,更优选159–425m²/g,更优选200–350m²/g。如本文参考实施例1.1中所述测定。

[0029] 优选地,第二催化剂组分的总侵入体积为0.1–10mL/g,优选0.5–5mL/g,如本文参考实施例1.2中所述测定。

[0030] 优选地,第二催化剂组分的平均孔径为0.001–5微米,优选0.01–2.5微米,如本文参考实施例1.3中所述测定。

[0031] 关于本发明催化剂中第一催化剂组分相对于第二催化剂组分的重量比,没有特定限制。通常,重量比可以根据各自的需要来调整。优选地,第一催化剂组分相对于第二催化剂组分的重量比为1–10,优选1.5–8;更优选2–6。

[0032] 通常,除第一催化剂组分和第二催化剂组分外,本发明催化剂可包含一种或多种

其他组分。优选地，催化剂基本上由第一催化剂组分和第二催化剂组分组成。因此，优选至少99重量%，更优选至少99.5重量%，更优选至少99.9重量%，例如99.9-100重量%的催化剂由第一催化剂组分和第二催化剂组分组成。

[0033] 本发明还涉及用于转化合成气的反应器管，其包含含有如上所述的催化剂的催化剂床。通常，可以设想包含催化剂床的反应器管水平设置，使得包含合成气的气体料流沿着水平方向通过反应器管并因此通过催化剂床。优选地，包含催化剂床的反应器管垂直设置。因此，优选包含合成气的气体料流沿着垂直方向通过反应器管并因此通过催化剂床，例如由反应器管的底部至其顶部或由反应器管顶部至其底部。关于反应器管的几何形状，没有特定限制。关于例如反应器管的长度和反应器管中包含的催化剂床的长度可以根据各自的需要来调整。关于例如反应管的横截面和催化剂床的横截面，优选其为圆形。此外，反应管可以配备有适用于加热和/或冷却反应管的装置，例如外部装置如一种或多种冷却或加热介质可以通过的一个或多个夹套。该类加热和/或冷却装置可用于例如在催化剂床中实现基本上等温的反应，即允许在反应器管中等温转化合成气。

[0034] 优选地，包含在管中的催化剂床包含两个或更多个催化剂床区，例如2、3或4个催化剂床区，优选2或3个催化剂床区，更优选2个催化剂床区，其中在两个相邻催化剂床区之间，可以设想设置可包含例如氧化铝如 α -氧化铝的惰性区。更优选地，两个相邻的催化剂床区彼此直接相邻，且具体而言，在所述两个区之间没有设置惰性区。该类相邻催化剂床区的实现在于，将第一催化剂填充至管中，且此后在第一催化剂的顶部上填充第二催化剂，得到包含两个或更多个催化剂床区的反应器管，其中第一催化剂床区设置在第二催化剂床区的顶部上，特别是如果反应器管垂直设置的话。优选地，催化剂床由第一催化剂床区和第二催化剂床区组成。

[0035] 根据第一优选实施方案，第一催化剂床区可包含如所述的第一或第二催化剂组分，其中优选第一催化剂床区包含如上所述的第二催化剂组分。更优选地，第一催化剂床区由上述第二催化剂组分组成。优选地，第二催化剂床区包含含有如上所述的第一催化剂组分和第二催化剂组分的催化剂。更优选地，第二催化剂床区由包含如上所述的第一催化剂组分和第二催化剂组分的催化剂组成。通常，催化剂的第二催化剂组分和第一催化剂床区的第二催化剂组分可具有相同或不同的组成。优选地，催化剂的第二催化剂组分和第一催化剂床区的第二催化剂组分具有相同的组成。

[0036] 通常，可以根据具体需要选择第二催化剂床区中的催化剂量和第一催化剂床区中的第二催化剂组分量。优选地，第一催化剂床区的体积相对于第二催化剂床区的体积为0-100，更优选0.01-50，更优选0.5-5。

[0037] 因此，本发明优选涉及包含催化剂床的垂直设置的反应器管，所述催化剂床由设置在第二催化剂床区顶部上的第一催化剂床区组成，其中第一催化剂床区由如上所述的第二催化剂组分组成，并且其中第二催化剂床区由包含如上所述的第一催化剂组分和第二催化剂组分的催化剂组成，其中第一催化剂床区的体积相对于第二催化剂床区的体积为0.5:1-5:1。

[0038] 根据第二实施方案，第二催化剂床区可包含如所述的第一或第二催化剂组分，其中优选第二催化剂床区包含如上所述的第二催化剂组分。更优选地，第二催化剂床区由上述第二催化剂组分组成。优选地，第一催化剂床区包含含有如上所述的第一催化剂组分和

第二催化剂组分的催化剂。更优选地，第一催化剂床区由含有如上所述的第一催化剂组分和第二催化剂组分的催化剂组成。通常，催化剂的第二催化剂组分和第一催化剂床区的第二催化剂组分可具有相同或不同的组成。优选地，催化剂的第二催化剂组分和第一催化剂床区的第二催化剂组分具有相同的组成。

[0039] 通常，可以根据具体需要选择第一催化剂床区中的催化剂量和第二催化剂床区中的第二催化剂组分量。优选地，第一催化剂床区的体积相对于第二催化剂床区的体积为0-100，更优选0.01-50，更优选0.5-5。

[0040] 此外，本发明涉及包含上述第一催化剂床区和第二催化剂床区的催化剂床。

[0041] 优选地，上述反应器管具有允许气体料流通入反应器管的入口装置和允许从反应器管中移除气体料流的出口装置。更优选地，垂直设置的反应器管具有允许气体料流通入反应器管的在顶部的入口装置和允许气体料流从反应器管中移除的在底部的出口装置。

[0042] 本发明还涉及用于转化合成气的反应器，其包含如上所述的一个或多个反应器管，其中一个或多个反应器管优选垂直设置。优选地，垂直设置的反应器管具有允许气体料流通入反应器管的在顶部的入口装置和允许气体料流从反应器管中移除的在底部的出口装置。反应器可包含两个或更多个如上所述的反应器管，其中两个或更多个反应器管优选平行设置。此外，反应器可包含允许在一个或多个反应器管中等温转化合成气的温度调节装置。

[0043] 本发明进一步涉及如上所述的催化剂，任选地与根据实施方案1和18-27中任一项的第二催化剂组分组合，在转化包含氢气和一氧化碳的合成气中的用途，优选在将包含氢气和一氧化碳的合成气转化成一种或多种醇，优选甲醇和乙醇中的一种或多种中的用途。根据所述用途，优选为了转化，将合成气通入如上所述的反应器管中，其中所述反应器管可以包含在如上所述的反应器中。此外，根据所述用途，优选合成气与惰性气体一起通入反应器管，所述惰性气体优选包含氩气。

[0044] 本发明进一步涉及将包含氢气和一氧化碳的合成气转化成甲醇和乙醇中的一种或多种的方法，所述方法包括：

[0045] (i) 提供包含含有氢气和一氧化碳的合成气料流的气体料流；

[0046] (ii) 提供如上所述的催化剂和任选地如上所述的第二催化剂组分；

[0047] (iii) 使 (i) 中提供的气体料流与 (ii) 中提供的催化剂或任选地第二催化剂组分接触，得到包含甲醇和乙醇中的一种或多种的反应混合物料流。

[0048] 通常，该方法可以以任何合适的方式进行。优选地，(ii) 中提供的催化剂包含在如上所述的反应器管中，其中所述反应器管优选包含在如上所述的反应器中。更优选地，根据 (iii) 使 (i) 中提供的气体料流与 (ii) 中提供的催化剂接触包括使气体料流作为进料料流通入反应器管并优选从反应器管顶部至反应器管底部通过包含在反应器管中的催化剂床，得到包含甲醇和乙醇中的一种或多种的反应混合物料流。此外，所述方法优选包括 (iv) 从反应器管中移除由 (iii) 得到的反应混合物料流。

[0049] 关于合成气的组成，没有特定限制。优选地，在 (i) 中提供的合成气料流中，氢气相对于一氧化碳的摩尔比为0.5:1-10:1，更优选1:1-8:1，更优选1.5:1-6:1，更优选2:1-5:1。

[0050] 根据第一优选实施方案，在 (i) 中提供的合成气料流中，氢气相对于一氧化碳的摩尔比为1:1-3:1，优选1.5:1-2.5:1，更优选1.75:1-2.25:1。根据第二优选实施方案，在 (i)

中提供的合成气料流中,氢气相对于一氧化碳的摩尔比为4:1-6:1,优选4.5:1-5.5:1,更优选4.75:1-5.25:1。

[0051] 通常,除氢气和一氧化碳以外,合成气料流还可包含一种或多种其他组分。优选地,合成气料流基本上由氢气和一氧化碳组成。因此,优选至少99体积%,更优选至少99.5体积%,更优选至少99.9体积%的根据(i)的合成气料流由氢气和一氧化碳组成。

[0052] 通常,除合成气料流以外,在(i)中提供的气体料流可以包含一种或多种其他组分。根据第一优选实施方案,气体料流基本上由合成气料流组成。因此,优选至少80体积%,优选至少85体积%,更优选至少90体积%,例如90-99体积%的(i)中提供的气体料流由合成气料流组成。此外,至少99体积%,优选至少99.5体积%,更优选至少99.9体积%,例如99.9-100体积%的(i)中提供的气体料流可以由合成气料流组成。

[0053] 根据第二优选实施方案,(i)中提供的气体料流还包含一种或多种惰性气体。关于一种或多种其他惰性气体的化学性质,没有特定限制,条件是它们在根据(iii)的反应中是惰性的或基本上惰性的。优选地,一种或多种惰性气体包含氩气。更优选地,一种或多种惰性气体是氩气。根据第二优选实施方案,优选在(i)中提供的气体料流中,一种或多种惰性气体相对于合成气料流的体积比为1:20-1:2,优选1:15-1:5,更优选1:12-1:8。此外,根据第二优选实施方案,优选至少99体积%,更优选至少99.5体积%,更优选至少99.9体积%的(i)中提供的气体料流由合成气料流和一种或多种惰性气体组成。

[0054] 气体料流与根据(iii)的催化剂的接触优选在200-400℃,更优选220-350℃,更优选240-310℃的气体料流温度下进行。可设想的优选范围为240-290℃或240-270℃。此外,气体料流与根据(iii)的催化剂的接触优选在20-100巴(绝对压力),更优选40-80巴(绝对压力),更优选50-60巴(绝对压力)的气体料流压力下进行。此外,气体料流与根据(iii)的催化剂的接触优选在100-25,000h⁻¹,优选500-20,000h⁻¹,更优选1,000-10,000h⁻¹的气时空速下进行,其中气时空速定义为与催化剂接触的气体料流的体积流速除以催化剂床的体积。

[0055] 根据本发明,优选(i)中提供的催化剂在(iii)之前适当地还原,使(i)中提供的催化剂还原。通常,还原催化剂可以在任何合适的容器中进行,其中优选在进行根据(iii)的反应的反应器管中还原催化剂。如果除催化剂之外,第一或第二催化剂组分,优选第二催化剂组分还存在于催化剂床,优选如上所述的单独催化剂床区中,则优选所述第一或第二催化剂组分在(iii)之前,更优选在还原催化剂的相同条件下还原。关于还原条件,没有特定限制。优选地,还原催化剂包括使催化剂与包含氢气的气体料流接触,其中优选至少95体积%,更优选至少98体积%,更优选至少99重量%的气体料流由氢气组成。优选地,所述包含氢气的气体料流在250-350℃,更优选275-325℃的气体料流温度下与催化剂接触。优选地,所述包含氢气的气体料流在10-100巴(绝对压力),优选20-80巴(绝对压力)的气体料流压力下与催化剂接触。优选地,使包含氢气的气体料流在500-15,000h⁻¹,优选1,000-10,000h⁻¹,更优选2,000-8,000h⁻¹的气时空速下与催化剂接触,其中气时空速定义为与催化剂接触的气体料流的体积流速除以催化剂床的体积。优选地,使催化剂与包含氢气的气体料流接触0.1-12小时,优选0.5-6小时,更优选1-3小时的时间。

[0056] 本发明方法的特征在于对甲醇和乙醇中的一种或多种的高选择性,以及同时对不需要的副产物如甲烷和乙酸,特别是甲烷的低选择性,其中在宽反应温度范围内观察到这

些选择性。

[0057] 特别地,合成气至甲醇和乙醇中的一种或多种的转化在260℃的转化温度下优选显现出至多15%的甲烷选择性,在280℃的转化温度下优选显现出至多25%的甲烷选择性,并且在300℃的转化温度下优选显现出至多35%的甲烷选择性。对于副产物乙酸,在260℃或280℃或300℃的转化温度下,合成气至甲醇和乙醇中的一种或多种的转化优选显现出小于1%的乙酸选择性。此外,合成气至甲醇和乙醇中的一种或多种的转化在260℃的转化温度下优选对甲醇和乙醇中的一种或多种显现出至少50%的选择性,并且在280℃的转化温度下优选对甲醇和乙醇中的一种或多种显现出至少45%的选择性。

[0058] 通常,本发明催化剂可通过任何合适的方法制备。优选地,所述方法包括

[0059] (a) 提供如上所述的第一催化剂组分;

[0060] (b) 提供如上所述的第二催化剂组分;

[0061] (c) 将(a)中提供的第一催化剂组分和(b)中提供的第二催化剂组分混合。

[0062] 优选地,根据(a)提供第一催化剂组分包括通过包括以下步骤的方法制备第一催化剂组分

[0063] (a.1) 提供第一多孔氧化物基材的来源,优选包括使第一多孔氧化物基材的来源经受煅烧;

[0064] (a.2) 提供Rh源、Mn源、碱金属(优选Li)源和Fe源;

[0065] (a.3) 用(a.2)中提供的来源浸渍由(a.1)得到的第一多孔氧化物基材的优选煅烧来源;

[0066] (a.4) 煅烧第一多孔氧化物基材的浸渍来源,优选在干燥后。

[0067] 优选地,根据(a.1),将第一多孔氧化物基材在气体气氛下在450-650℃,优选500-600℃的气体气氛温度下煅烧,其中气体气氛优选包含氧气,更优选是氧气、空气或稀薄空气。根据(a.1)的第一多孔氧化物基材的来源优选包含二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、氧化铝,二氧化硅、氧化锆、二氧化钛和氧化铝中的两种或更多种的混合物,或硅、锆、钛和铝中的两种或更多种的混合氧化物。更优选地,第一多孔氧化物基材包含二氧化硅。更优选地,至少95重量%,更优选至少98重量%,更优选至少99重量%的第一多孔氧化物基材由二氧化硅组成。优选地,二氧化硅,优选如上所述经受煅烧的二氧化硅的BET比表面积为500-550m²/g。此外,二氧化硅的总侵入体积优选为0.70-0.80mL/g。此外,二氧化硅的平均孔径优选为55-65埃。

[0068] 关于金属的来源,没有特定限制。优选地,Rh源包含Rh盐,更优选无机Rh盐,更优选Rh硝酸盐,其中更优选地,Rh源是Rh硝酸盐。优选地,Mn源包含Mn盐,更优选无机Mn盐,更优选Mn硝酸盐,其中更优选地,Mn源为Rh硝酸盐。优选地,碱金属(优选Li)源包含碱金属盐(优选Li盐),更优选无机碱金属盐(优选无机Li盐),更优选碱金属硝酸盐(优选Li硝酸盐),其中更优选地,碱金属源是碱金属硝酸盐,更优选Li硝酸盐。优选地,Fe源包含Fe盐,更优选无机Fe盐,更优选Fe硝酸盐,其中更优选地,Fe源是Fe硝酸盐。

[0069] 根据(a.2)提供来源优选包括制备包含Rh源、Mn源、碱金属(优选Li)源和Fe源的水溶液。本领域技术人员适当选择各自来源的量,使得通过制备方法得到如上所述的所需金属的优选量。优选地,根据(a.3),由(a.1)得到的第一多孔氧化物基材的来源用所述水溶液浸渍。

[0070] 根据(a.4),优选将由(a.3)得到的第一多孔氧化物基材的浸渍来源在气体气氛中在180-250℃,更优选190-220℃的气体气氛温度下煅烧,其中气体气氛优选包含氧气,更优选是氧气、空气或稀薄空气。优选地,在煅烧之前,将由(a.3)得到的第一多孔氧化物基材的浸渍来源在气体气氛中在90-150℃,优选100-130℃的气体气氛温度下干燥,其中气体气氛优选包含氧气,更优选是氧气、空气或稀薄空气。

[0071] 优选地,根据(b)提供第二催化剂组分包括通过以下步骤的方法制备第二催化剂组分

[0072] (b.1) 提供第二多孔氧化物基材的来源,优选包括使第二多孔氧化物基材的来源经受煅烧;

[0073] (b.2) 制备Cu源、Cu以外的过渡金属(优选Zn)源;

[0074] (b.3) 用(a.2)中制备的来源浸渍由(a.1)得到的第二多孔氧化物基材的优选煅烧来源;

[0075] (b.4) 煅烧第二多孔氧化物基材的浸渍来源,优选在干燥后。

[0076] 优选地,根据(b.1),第二多孔氧化物基材在气体气氛中在750-950℃,优选800-900℃的气体气氛温度下煅烧,其中气体气氛优选包含氧气,更优选是氧气、空气或稀薄空气。根据(b.1)的第二多孔氧化物基材的来源优选包含二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、氧化铝,二氧化硅、氧化锆、二氧化钛和氧化铝中的两种或更多种的混合物,或硅、锆、钛和铝中的两种或更多中的混合氧化物。更优选地,第二多孔氧化物基材包含二氧化硅。更优选地,至少95重量%,更优选至少98重量%,更优选至少99重量%的第二多孔氧化物基材由二氧化硅组成。优选地,二氧化硅,优选如上所述经受煅烧的二氧化硅的BET比表面积为500-550m²/g。此外,二氧化硅的总侵入体积优选为0.70-0.80mL/g。此外,二氧化硅的平均孔径优选为55-65埃。

[0077] 关于过渡金属的来源,没有特定限制。优选地,Cu源包含Cu盐,更优选无机Cu盐,更优选Cu硝酸盐,其中更优选地,Cu源是Cu硝酸盐。优选地,除Cu以外的过渡金属(优选Zn)源包含除Cu以外的过渡金属盐(优选Zn盐),更优选除Cu以外的过渡金属的无机盐(优选无机Zn盐),更优选除Cu以外的过渡金属的硝酸盐(优选Zn硝酸盐),其中更优选地,除Cu以外的过渡金属源是除Cu以外的过渡金属的硝酸盐(更优选Zn硝酸盐)。

[0078] 根据(b.2)提供来源优选包括制备包含Cu源和除Cu以外的过渡金属(优选Zn)源的水溶液。本领域技术人员适当选择各自来源的量,使得通过制备方法得到如上所述的所需过渡金属的优选量。优选地,根据(b.3),用所述水溶液浸渍由(b.1)得到的第二多孔氧化物基材的来源。

[0079] 根据(b.4),优选将由(b.3)得到的第二多孔氧化物基材的浸渍来源在气体气氛中在300-500℃,更优选350-450℃的气体气氛温度下煅烧,其中气体气氛优选包含氧气,更优选是氧气、空气或稀薄空气。优选地,在煅烧之前,将由(b.3)得到的第二多孔氧化物基材的浸渍来源在气体气氛中在80-140℃,优选在90-120℃的气体气氛温度下干燥,其中气体气氛优选包含氧气,更优选是氧气、空气或稀薄空气。

[0080] 本发明还涉及如上所述的第一催化剂组分,其通过如上所述的方法可获得或获得或可制备或制备,所述方法优选包括(a.1)、(a.2)、(a.3)和(a.4)。本发明还涉及如上所述的第二催化剂组分,其通过如上所述的方法可获得或获得或可制备或制备,所述方法优选

包括(b.1)、(b.2)、(b.3)和(b.4)。

[0081] 更进一步地，本发明涉及一种多孔氧化物基材，其包含负载在其上的Rh、Mn、Li和Fe，以元素Cl计的氯含量基于所述基材、Rh、Mn、Li和Fe的总重量为0-100重量ppm，其中所述多孔氧化物基材优选通过上述包括(a.1)、(a.2)、(a.3)和(a.4)的方法可获得或获得或可制备或制备。优选地，所述多孔氧化物基材是二氧化硅，其上负载有Rh、Mn、Li和Fe。更优选地，所述多孔氧化物基材具有以元素Rh计的Rh含量为2.0-3.0重量%，更优选2.1-2.8重量%，更优选2.2-2.6重量%；以元素Mn计的Mn含量为0.40-0.70重量%，更优选0.45-0.60重量%，更优选0.50-0.55重量%；以元素Li计的Fe含量为0.35-0.65重量%，更优选0.40-0.55重量%，更优选0.45-0.50重量%；以元素Li计的Li含量为0.10-0.40重量%，优选0.15-0.30重量%，更优选0.20-0.25重量%，在每种情况下基于包含在其上负载Rh、Mn、Li和Fe的多孔氧化物基材的总重量。优选至少99重量%，更优选至少99.9重量%，更优选至少99.99重量%的多孔氧化物基材由多孔氧化物基材、Rh、Mn、Li和Fe组成。所述多孔氧化物基材的BET比表面积优选为350-450m²/g，更优选375-425m²/g。

[0082] 通过以下实施方案和由相应从属和回引所示的实施方案的组合进一步说明本发明。特别地，应注意，在每种情况下，参考两个以上的实施方案，例如在术语如“实施方案1-4中任一项的催化剂”的上下文中，该范围内的每个实施方案意指明确公开，即该术语的措辞应理解为与“实施方案1、2、3和4中任一项的催化剂”同义。

[0083] 1. 一种用于转化合成气的催化剂，所述催化剂包含第一催化剂组分和第二催化剂组分，其中第一催化剂组分包含负载在第一多孔氧化物基材上的Rh、Mn、碱金属M和Fe，并且其中第二催化剂组分包含负载在第二多孔氧化物载体材料上的Cu和除Cu以外的过渡金属。

[0084] 2. 实施方案1的催化剂，其中在第一催化剂组分中，Rh、Mn、碱金属M和Fe作为氧化物存在。

[0085] 3. 实施方案1或2的催化剂，其中在第一催化剂组分中，

[0086] -以元素Rh计的Rh相对于以元素Mn计的Mn的摩尔比为0.1-10，优选1-8，更优选2-5；

[0087] -以元素Rh计的Rh相对于以元素Fe计的Fe的摩尔比为0.1-10，优选1-8，更优选2-5，和

[0088] -以元素Rh计的Rh相对于以元素M计的碱金属M的摩尔比为0.1-5，优选0.15-3，更优选0.25-2.5。

[0089] 4. 实施方案1-3中任一项的催化剂，其中包含在第一催化剂组分中的碱金属M是Na、Li、K、Rb、Cs中的一种或多种，优选Na、Li和K中的一种或多种，其中更优选地，包含在第一催化剂组分中的碱金属M包含Li，更优选是Li。

[0090] 5. 实施方案1-4中任一项的催化剂，其中第一催化剂组分包含Rh、Mn、Li和Fe，其中

[0091] -以元素Rh计的Rh相对于以元素Fe计的Fe的摩尔比为2-5，

[0092] -以元素Rh计的Rh相对于以元素Mn计的Mn的摩尔比为2-5，和

[0093] -以元素Rh计的Rh相对于以元素Li计的Li的摩尔比为0.25-2.5。

[0094] 6. 实施方案1-5中任一项的催化剂，其中至少99重量%，优选至少99.5重量%，更优选至少99.9重量%的第一催化剂组分由Rh、Mn、碱金属M、Fe、O和第一多孔氧化物基材组成。

[0095] 7. 实施方案1-6中任一项的催化剂,其中第一催化剂组分额外包含一种或多种其他金属,优选Cu和Zn中的一种或多种,其中更优选地,第一催化剂组分额外包含一种其他金属,更优选Cu或Zn,其中一种或多种其他金属优选作为氧化物存在。

[0096] 8. 实施方案7的催化剂,其中在第一催化剂组分中,以元素Rh计的Rh相对于以元素金属计,优选以Cu和/或Zn计的其他金属的摩尔比为0.1-5,优选0.2-4,更优选0.3-1.0。

[0097] 9. 实施方案7或8的催化剂,其中至少99重量%,优选至少99.5重量%,更优选至少99.9重量%的第一催化剂组分由Rh、Mn、碱金属M、Fe、O、一种或多种其他金属(优选Cu或Zn)和第一多孔氧化物基材组成。

[0098] 10. 实施方案1-9中任一项的催化剂,其中第一多孔氧化物基材包含二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、氧化铝,二氧化硅、氧化锆、二氧化钛和氧化铝中的两种或更多种的混合物,或硅、锆、钛和铝中的两种或更多种的混合氧化物,其中更优选地,第一多孔氧化物基材包含二氧化硅。

[0099] 11. 实施方案1-10中任一项的催化剂,其中至少99重量%,优选至少99.5重量%,更优选至少99.9重量%的第一多孔氧化物基材由二氧化硅组成。

[0100] 12. 实施方案1-11中任一项的催化剂,其中在第一催化剂组分中,以元素Rh计的Rh相对于第一多孔氧化物基材的重量比为0.001:1-4.000:1,优选0.005:1-0.200:1,更优选0.010:1-0.070:1。

[0101] 13. 实施方案1-12中任一项的催化剂,其中第一催化剂组分的氯含量基于第一催化剂组分的总重量为0-100重量ppm。

[0102] 14. 实施方案1-13中任一项的催化剂,其中第一催化剂组分的钛含量基于第一催化剂组分的总重量为0-100重量ppm。

[0103] 15. 实施方案1-14中任一项的催化剂,其中第一催化剂组分的BET比表面积为250-500m²/g,优选320-450m²,如本文参考实施例1.1中所述测定。

[0104] 16. 实施方案1-15中任一项的催化剂,其中第一催化剂组分的总侵入体积为0.1-5mL/g,优选0.5-3mL/g,如本文参考实施例1.2中所述测定。

[0105] 17. 实施方案1-16中任一项的催化剂,其中第一催化剂组分的平均孔径为0.001-0.5微米,优选0.01-0.05微米,如本文参考实施例1.3中所述测定。

[0106] 18. 实施方案1-17中任一项的催化剂,其中在第二催化剂组分中,除Cu以外的过渡金属是Cr和Zn中的一种或多种。

[0107] 19. 实施方案1-18中任一项的催化剂,其中在第二催化剂组分中,除Cu以外的过渡金属是Zn。

[0108] 20. 实施方案1-19中任一项的催化剂,其中在第二催化剂组分中,Cu和除Cu以外的过渡金属作为氧化物存在。

[0109] 21. 实施方案1-20中任一项的催化剂,其中在第二催化剂组分中,以元素Cu计的Cu相对于以元素金属(优选Zn)计的除Cu以外的过渡金属(优选Zn)的摩尔比为0.1-5,更优选0.2-4,更优选0.3-1.0。

[0110] 22. 实施方案1-21中任一项的催化剂,其中至少99重量%,优选至少99.5重量%,更优选至少99.9重量%的第二催化剂组分由Cu、除Cu以外的过渡金属、O和第二多孔氧化物基材组成。

[0111] 23. 实施方案1-22中任一项的催化剂, 其中第二多孔氧化物基材包含二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、氧化铝, 二氧化硅、氧化锆、二氧化钛和氧化铝中的两种或更多种的混合物, 或硅、锆、钛和铝中的两种或更多种的混合氧化物, 其中更优选地, 第二多孔氧化物基材包含二氧化硅。

[0112] 24. 实施方案1-23中任一项的催化剂, 其中至少99重量%, 优选至少99.5重量%, 更优选至少99.9重量%的第二多孔氧化物基材由二氧化硅组成。

[0113] 25. 实施方案1-24中任一项的催化剂, 其中在第二催化剂组分中, 以元素Cu计的Cu相对于第二多孔氧化物基材的重量比为0.001-0.5, 优选0.005-0.25, 更优选0.01-0.20。

[0114] 26. 实施方案1-25中任一项的催化剂, 其中第二催化剂组分的BET比表面积为100-500m²/g, 优选200-350m²/g, 如本文参考实施例1.1中所述测定。

[0115] 27. 实施方案1-26中任一项的催化剂, 其中第二催化剂组分的总侵入体积为0.1-10mL/g, 优选0.5-5mL/g, 如本文参考实施例1.2中所述测定; 其中第二催化剂组分的平均孔径为0.001-5微米, 优选0.01-2.5微米, 如本文参考实施例1.3中所述测定。

[0116] 28. 实施方案1-27中任一项的催化剂, 其中第一催化剂组分相对于第二催化剂组分的重量比为1-10, 优选1.5-8; 更优选2-6。

[0117] 29. 实施方案1-28中任一项的催化剂, 其中至少99重量%, 优选至少99.5重量%, 更优选至少99.9重量%的催化剂由第一催化剂组分和第二催化剂组分组成。

[0118] 30. 一种用于转化合成气的反应器管, 包含催化剂床, 所述催化剂床包含实施方案1-29中任一项的催化剂。

[0119] 31. 实施方案30的反应器管, 其垂直设置。

[0120] 32. 实施方案30或31的反应器管, 其具有圆形横截面。

[0121] 33. 实施方案30-32中任一项的反应器管, 其包含两个或更多个催化剂床区, 其中第一催化剂床区设置在第二催化剂床区的顶部。

[0122] 34. 实施方案33的反应器管, 其中第一催化剂床区包含根据实施方案1和18-27中任一项的第二催化剂组分, 优选由其组成。

[0123] 35. 实施方案34的反应器管, 其中第二催化剂床区包含根据实施方案1-29中任一项的催化剂, 优选由其组成。

[0124] 36. 实施方案34或35的反应器管, 其中第一催化剂床区的体积相对于第二催化剂床区的体积为0-100, 优选0.01-50, 更优选0.5-5。

[0125] 37. 实施方案33的反应器管, 其中第一催化剂床区包含实施方案1-29中任一项的催化剂, 优选由其组成。

[0126] 38. 实施方案37的反应器管, 其中第二催化剂床区包含根据实施方案1和18-27中任一项的第二催化剂组分, 优选由其组成。

[0127] 39. 实施方案37或38的反应器管, 其中第一催化剂床区的体积相对于第二催化剂床区的体积为0-100, 优选0.01-50, 更优选0.5-5。

[0128] 40. 实施方案33-39中任一项的反应器管, 其中催化剂床由第一催化剂床区和第二催化剂床区组成。

[0129] 41. 一种用于转化合成气的反应器, 包含根据实施方案30-40中任一项的一个或多个反应器管。

- [0130] 42. 实施方案41的反应器,其中一个或多个管垂直设置。
- [0131] 43. 实实施方案42的反应器,其中一个或多个管具有允许气体料流通入反应器管的在顶部的入口装置和允许气体料流由反应器管移除的在底部的出口装置。
- [0132] 44. 实实施方案41-43中任一项的反应器,包含根据实施方案30-40中任一项的两个或更多个反应器管,其中两个或更多个反应器管平行设置。
- [0133] 45. 实实施方案41-44中任一项的反应器,包含温度调节装置,允许在一个或多个反应器管中等温转化合成气。
- [0134] 46. 根据实施方案1-29中任一项的催化剂,任选地与根据实施方案1和18-27中任一项的第二催化剂组分组合,在转化包含氢气和一氧化碳的合成气中的用途,优选在将包含氢气和一氧化碳的合成气转化成一种或多种醇(优选甲醇和乙醇中的一种或多种)的用途。
- [0135] 47. 实实施方案46的用途,其中为了转化,使合成气通入根据实施方案30-40中任一项的反应管,其中所述反应器管优选包含在根据实施方案41-45中任一项的反应器中。
- [0136] 48. 实实施方案46或47的用途,其中合成气与惰性气体一起通入反应器管,所述惰性气体优选包含氩气。
- [0137] 49. 一种用于将包含氢气和一氧化碳的合成气转化成甲醇和乙醇中的一种或多种的方法,所述方法包括:
- [0138] (i) 提供包含氢气和一氧化碳的合成气料流的气体料流;
- [0139] (ii) 提供根据实施方案1-29中任一项的催化剂和任选地根据实施方案1和18-27中任一项的第二催化剂组分;
- [0140] (iii) 使(i)中提供的气体料流与(ii)中提供的催化剂和任选地根据实施方案1和18-27中任一项的第二催化剂组分接触,得到包含甲醇和乙醇中的一种或多种的反应混合物料流。
- [0141] 50. 实实施方案49的方法,其中(ii)中提供的催化剂包含在根据实施方案30-40中任一项的反应器管中,其中所述反应器管优选包含在根据实施方案41-45中任一项的实施方案的反应器中,并且其中根据(iii)使(i)中提供的气体料流与(ii)中提供的催化剂接触包括使气体料流作为进料料流通入反应器管,优选从反应器管顶部至反应器管底部通过包含在反应器管中的催化剂床,得到包含甲醇和乙醇的一种或多种的反应混合物料流,所述方法还包括将反应混合物料流由反应器管移除。
- [0142] 51. 实实施方案49或50的方法,其中在(i)中提供的合成气料流中,氢气相对于一氧化碳的摩尔比为0.5:1-10:1,优选1:1-8:1,更优选1.5:1-6:1,更优选2:1-5:1。
- [0143] 52. 实实施方案49-51中任一项的方法,其中在(i)中提供的合成气料流中,氢气相对于一氧化碳的摩尔比为1:1-3:1,优选1.5:1-2.5:1,更优选1.75:1-2.25:1。
- [0144] 53. 实实施方案49-51中任一项的方法,其中在(i)中提供的合成气料流中,氢气相对于一氧化碳的摩尔比为4:1-6:1,优选4.5:1-5.5:1,更优选4.75:1-5.25:1。
- [0145] 54. 实实施方案49-53中任一项的方法,其中至少99体积%,优选至少99.5体积%,更优选至少99.9体积%的根据(i)的合成气料流由氢气和一氧化碳组成。
- [0146] 55. 实实施方案49-54中任一项的方法,其中至少80体积%,优选至少85体积%,更优选至少90体积%,更优选90-99体积%的(i)中提供的气体料流由合成气料流组成。

[0147] 56. 实施方案49–53中任一项的方法,其中(i)中提供的气体料流还包含一种或多种惰性气体,优选包含氩气,更优选是氩气。

[0148] 57. 实实施方案56的方法,其中在(i)中提供的气体料流中,一种或多种惰性气体相对于合成气料流的体积比为1:20–1:2,优选1:15–1:5,更优选1:12–1:8。

[0149] 58. 实实施方案56或57的方法,其中至少99体积%,优选至少99.5体积%,更优选至少99.9体积%的(i)中提供的气体料流由合成气料流和一种或多种惰性气体组成。

[0150] 59. 实实施方案49–58中任一项的方法,其中根据(iii)使气体料流在200–400°C,优选220–350°C,更优选240–310°C的气体料流温度下与催化剂接触。

[0151] 60. 实实施方案49–59中任一项的方法,其中根据(iii)使气体料流在20–100巴(绝对压力),优选40–80巴(绝对压力),更优选50–60巴(绝对压力)的气体料流压力下与催化剂接触。

[0152] 61. 实实施方案49–60中任一项的方法,其范围取决于实施方案50,其中根据(iii)使气体料流与催化剂在100–25,000h⁻¹,优选500–20,000h⁻¹,更优选1,000–10,000h⁻¹的气时空速下与催化剂接触,其中气时空速定义为与催化剂接触的气体料流的体积流速除以催化剂床的体积。

[0153] 62. 实实施方案49–61中任一项的方法,其中在(iii)之前,还原(i)中提供的催化剂。

[0154] 63. 实实施方案62的方法,其中还原催化剂包括使催化剂与包含氢气的气体料流接触,其中优选至少95体积%,优选至少98体积%,更优选至少99重量%的气体料流由氢气组成。

[0155] 64. 实实施方案63的方法,其中使包含氢气的气体料流在250–350°C,优选275–325°C的气体料流温度下与催化剂接触。

[0156] 65. 实实施方案63或64的方法,其中使包含氢气的气体料流在10–100巴(绝对压力),优选20–80巴(绝对压力)的气体料流压力下与催化剂接触。

[0157] 66. 实实施方案63–65中任一项的方法,其范围取决于实施方案64,其中使包含氢气的气体料流以500–15,000h⁻¹,优选1,000–10,000h⁻¹,更优选2,000–8,000h⁻¹的气时空速与催化剂接触,其中气时空速定义为与催化剂接触的气体料流的体积流速除以催化剂床的体积。

[0158] 67. 实实施方案63–68中任一项的方法,其中使催化剂与包含氢气的气体料流接触0.1–12小时,优选0.5–6小时,更优选1–3小时的时间。

[0159] 68. 实实施方案49–67中任一项的方法,其中合成气转化成甲醇和乙醇中的一种或多种的选择性在260°C的转化温度下显现出至多15%的甲烷选择性,其中选择性如本文参考实施例2中所述测定。

[0160] 69. 实实施方案49–68中任一项的方法,其中合成气转化成甲醇和乙醇中的一种或多种的选择性在280°C的转化温度下显现出至多25%的甲烷选择性,其中选择性如本文参考实施例2中所述测定。

[0161] 70. 实实施方案49–69中任一项的方法,其中合成气转化成甲醇和乙醇中的一种或多种的选择性在300°C的转化温度下显现出至多35%的甲烷选择性,其中选择性如本文参考实施例2中所述测定。

[0162] 71. 实实施方案49–70中任一项的方法,其中合成气转化成甲醇和乙醇中的一种或多

种的选择性在260°C或280°C或300°C转化温度下显现出小于1%的乙酸选择性,其中选择性如本文参考实施例2中所述测定。

[0163] 72.实施方案49-71中任一项的方法,其中合成气转化成甲醇和乙醇中的一种或多种的选择性在260°C的转化温度下对甲醇和乙醇中的一种或多种显现出至少50%的选择性,其中选择性如本文参考实施例2中所述测定。

[0164] 73.实施方案49-72中任一项的方法,其中合成气转化成甲醇和乙醇中的一种或多种的选择性在280°C的转化温度下对甲醇和乙醇中的一种或多种显现出至少45%的选择性,其中选择性如本文参考实施例2中所述测定。

[0165] 74.一种用于制备根据实施方案1-29中任一项的催化剂的方法,包括

[0166] (a)提供根据实施方案1-17中任一项的第一催化剂组分;

[0167] (b)提供根据实施方案1和18-27中任一项的第二催化剂组分;

[0168] (c)使(a)中提供的第一催化剂组分和(b)中提供的第二催化剂组分混合。

[0169] 75.实施方案74的方法,其中根据(a)提供第一催化剂组分包括通过包括以下步骤的方法制备第一催化剂组分

[0170] (a.1)提供第一多孔氧化物基材的来源,优选包括使第一多孔氧化物基材的来源经受煅烧;

[0171] (a.2)提供Rh源、Mn源、碱金属(优选Li)源和Fe源;

[0172] (a.3)用(a.2)中提供的来源浸渍由(a.1)得到的第一多孔氧化物基材的优选煅烧来源;

[0173] (a.4)煅烧第一多孔氧化物基材的浸渍来源,优选在干燥后。

[0174] 76.实施方案75的方法,其中根据(a.1),将第一多孔氧化物基材煅烧,优选在气体气氛中在450-650°C,优选500-600°C的气体气氛温度下煅烧,其中气体气氛优选包含氧气,更优选是氧气、空气或稀薄空气。

[0175] 77.实施方案75或76的方法,其中根据(a.1),第一多孔氧化物基材的来源包含二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、氧化铝,二氧化硅、氧化锆、二氧化钛和氧化铝中的两种或更多种的混合物,或硅、锆、钛和铝中的两种或更多种的混合氧化物,其中更优选地,第一多孔氧化物基材包含二氧化硅。

[0176] 78.实施方案77的方法,其中二氧化硅的BET比表面积为500-550m²/g,如本文参考实施例1.1中所述测定;总入侵体积为0.70-0.80mL/g,如本文参考实施例1.2中所述测定;平均孔径为55-65埃,如本文参考实施例1.3中所述测定。

[0177] 79.实施方案75-78中任一项的方法,

[0178] 其中Rh源包含Rh盐,优选无机Rh盐,更优选Rh硝酸盐,其中更优选Rh源是Rh硝酸盐;

[0179] 其中Mn源包含Mn盐,优选无机Mn盐,更优选Mn硝酸盐,其中更优选Mn源是Rh硝酸盐;

[0180] 其中碱金属(优选Li)源包含碱金属盐,优选Li盐,优选无机碱金属盐,优选无机Li盐,更优选碱金属硝酸盐,优选Li硝酸盐,其中更优选碱金属源是碱金属硝酸盐,更优选Li硝酸盐;

[0181] 其中Fe源包含Fe盐,优选无机Fe盐,更优选Fe硝酸盐,其中更优选Fe源是Fe硝酸

盐。

[0182] 80. 实施方案75-79中任一项的方法,其中(a.2)包括制备包含Rh源、Mn源、碱金属(优选Li)源和Fe源的水溶液,其中(a.3)包括用所述水溶液浸渍由(a.1)得到的第一多孔氧化性基材的来源。

[0183] 81. 实实施方案75-80中任一项的方法,其中在(a.4)中,由(a.3)得到的第一多孔氧化物基材的浸渍来源在气体气氛中在180-250℃,优选190-220℃的气体气氛温度下煅烧,其中气体气氛优选包含氧气,更优选是氧气、空气或稀薄空气,优选在气体气氛中在90-150℃,优选100-130℃的气体气氛温度下干燥后,其中气体气氛优选包含氧气,更优选是氧气、空气或稀薄空气。

[0184] 82. 实实施方案74-81中任一项的方法,其中根据(b)提供第二催化剂组分包括通过包括以下步骤的方法制备第二催化剂组分:

[0185] (b.1) 提供第二多孔氧化物基材的来源,优选包括使第二多孔氧化物基材的来源经受煅烧;

[0186] (b.2) 提供Cu源、除Cu以外的过渡金属,优选Zn源;

[0187] (b.3) 用(a.2)中提供的来源浸渍由(a.1)得到的第二多孔氧化物基材的优选煅烧来源;

[0188] (b.4) 煅烧第二多孔氧化物基材的浸渍来源,优选在干燥后。

[0189] 83. 实实施方案82的方法,其中根据(b.1),将第二多孔氧化物基材煅烧,优选在气体气氛中在750-950℃,优选800-900℃的气体气氛温度下的煅烧,其中气体气氛优选包含氧气,更优选是氧气、空气或稀薄空气。

[0190] 84. 实实施方案82或83的方法,其中根据(b.1),第一多孔氧化物基材的来源包含二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、氧化铝,二氧化硅、氧化锆、二氧化钛和氧化铝中的两种或更多种的混合物,或硅、锆、钛和铝中的两种或更多种的混合氧化物,其中更优选地,第一多孔氧化物基材包含二氧化硅。

[0191] 85. 实实施方案84的方法,其中二氧化硅的BET比表面积为500-550m²/g,如本文参考实施例1.1中所述测定;总入侵体积为0.70-0.80mL/g,如本文参考实施例1.2中所述测定;平均孔径为55-65埃,如本文参考实施例1.3中所述测定。

[0192] 86. 实实施方案82-85中任一项的方法,

[0193] 其中Cu源包含Cu盐,优选无机Cu盐,更优选Cu硝酸盐,其中更优选Cu源是Cu硝酸盐;

[0194] 其中除Cu以外的过渡金属源,优选Zn源,包含除Cu以外的过渡金属盐,优选Zn盐,优选除Cu以外的过渡金属的无机盐,优选无机Zn盐,更优选除Cu以外的过渡金属的硝酸盐,优选Zn硝酸盐,其中更优选除Cu以外的过渡金属源是除Cu以外的过渡金属的硝酸盐,更优选Zn硝酸盐。

[0195] 87. 实实施方案82-86中任一项的方法,其中(b.2)包括制备包含Cu源和除Cu以外的过渡金属(优选Zn)源的水溶液,并且其中(b.3)包括用所述水溶液浸渍由(b.1)得到的第二多孔氧化性基材的来源。

[0196] 88. 实实施方案82-87中任一项的方法,其中在(b.4)中,将由(b.3)得到的第二多孔氧化物基材的浸渍来源在气体气氛中在300-500℃,优选350-450℃的气体气氛温度下煅

烧,其中气体气氛优选包含氧气,更优选是氧气、空气或稀薄空气,优选在气体气氛中在80-140℃,优选90-120℃的气体气氛温度下干燥后,其中气体气氛优选包含氧气,更优选是氧气、空气或稀薄空气。

[0197] 89.第一催化剂组分,优选根据实施方案1-17中任一项的第一催化剂组分,其通过根据实施方案75-81中任一项的方法可获得或获得或可制备或制备。

[0198] 90.第二催化剂组分,优选根据实施方案1和18-27中任一项的第二催化剂组分,其通过根据实施方案82-88中任一项的方法可获得或获得或可制备或制备。

[0199] 91.一种多孔氧化物基材,包含在其上负载的Rh、Mn、Li和Fe,其氯化物含量基于所述基材、Rh、Mn、Li和Fe的总重量为0-100重量ppm。

[0200] 92.实施方案91的多孔氧化物基材,其为其上负载有Rh、Mn、Li和Fe的二氧化硅。

[0201] 93.实施方案91或92的多孔氧化物基材,

[0202] Rh含量以元素Rh计为2.0-3.0重量%,优选2.1-2.8重量%,更优选2.2-2.6重量%;

[0203] Mn含量以元素Mn计为0.40-0.70重量%,优选0.45-0.60重量%,更优选0.50-0.55重量%;

[0204] Fe含量以元素Li计为0.35-0.65重量%,优选0.40-0.55重量%,更优选0.45-0.50重量%;

[0205] Li含量以元素Fe计为0.10-0.40重量%,优选0.15-0.30重量%,更优选0.20-0.25重量%,

[0206] 基于包含在其上负载的Rh、Mn、Li和Fe的多孔氧化物基材的总重量。

[0207] 94.实施方案91-93中任一项的多孔氧化物基材,其中至少99重量%,优选至少99.9重量%,更优选至少99.99重量%的多孔氧化物基材由多孔氧化物基材、Rh、Mn、Li和Fe组成。

[0208] 95.实施方案91-94中任一项的多孔氧化物基材,其BET比表面积为350-450m²/g,优选375-425m²/g,如本文参考实施例1.1中所述测定。

[0209] 96.实施方案91-95中任一项的多孔氧化物基材,其通过根据实施方案75-80中任一项的方法可获得或获得或可制备或制备。

[0210] 97.一种用于还原实施方案1-29中任一项的催化剂的方法,包括使催化剂与包含氢气的气体料流接触,其中优选至少95体积%,优选至少98体积%,更优选至少99重量%的气体料流由氢气组成。

[0211] 98.实施方案97的方法,其中使包含氢气的气体料流在250-350℃,优选275-325℃的气体料流温度下,优选在10-100巴(绝对压力),更优选范20-80巴(绝对压力)的气体料流压力下与催化剂接触。

[0212] 99.实施方案97-98的方法,其中使催化剂与包含氢气的气体料流接触0.1-12小时,优选0.5-6小时,更优选1-3小时的时间。

[0213] 100.一种催化剂,通过根据实施方案97-99中任一项的方法可获得或获得或可制备或制备。

[0214] 在本发明的上下文中,第一组分或化合物X相对于第二组分或化合物Y的比如重量比或体积比(描述为x-y)应理解为x:1-y:1。

[0215] 通过以下参考实施例、实施例和对比例进一步说明本发明。

实施例

[0216] 参考实施例1:材料特性的测定

[0217] 参考实施例1.1:BET比表面积的测定

[0218] 根据DIN 66131中公开的方法,通过77K下的氮气物理吸附测定BET比表面积。

[0219] 参考实施例1.2:总侵入体积的测定

[0220] 总侵入体积根据DIN 66133通过Hg-孔隙率测定法在59.9psi (磅/平方英寸)下测定。对根据实施例1.1的第一催化剂组分而言,其为1.6825mL/g,且对根据实施例1.2的第二催化剂组分而言,其为1.0150mL/g。

[0221] 参考实施例1.3:平均孔径的测定

[0222] 平均孔径根据DIN 66133通过Hg-孔隙率测定法测定。对根据实施例1.1的第一催化剂组分而言,其为0.01881微米,且对根据实施例1.2的第二催化剂组分而言,其为0.02109微米。

[0223] 参考实施例2:选择性和收率的测定

[0224] 通过GC色谱分析测定给定化合物A的选择性S (A)。

[0225] 特别地,选择性S (A) 根据下式计算:

[0226] $S(A) / \% = [Y(A) / X(CO)] * 100$

[0227] Y (A) 是相对于化合物A的收率,且X是一氧化碳的转化率。

[0228] 转化率X (CO)

[0229] 以%计的转化率X (CO) 定义为

[0230] $X(CO) / \% = [(R_{mol}(CO\text{入口}) - R_{mol}(CO)) / R_{mol}(CO\text{入口})] * 100$

[0231] 对于给定的反应管,(入口)摩尔流速 $R_{mol}(CO\text{入口})$ 定义为 $R_{mol}(CO\text{入口}) / (\text{mol/h}) = F(CO) / V$

[0232] 其中,

[0233] $F(CO) / (\text{1/h})$ 是一氧化碳至反应管的流速;

[0234] $V / (\text{1/mol})$ 是摩尔体积。

[0235] 此外,(出口)摩尔流速 $R_{mol}(CO)$ 定义为 $R_{mol}(CO) / (\text{mol/h}) = RC(CO) / (M(C) * NC(CO))$

[0236] 其中以(g (C) / h)计的碳流速 $RC(CO)$ 定义为 $RC(CO) / (g(C) / h) = (F(CO) / R(CO)) * F$

[0237] 其中,

[0238] $F(CO)$ 是通过气相色谱测量的化合物CO的峰面积,

[0239] $R(CO)$ 是由气相色谱校准得到的响应因子,

[0240] F 是测得的气相流速;和

[0241] 其中,

[0242] $M(C)$ 是C的分子量;

[0243] $N_c(CO)$ 是CO的碳原子数,即 $N_c(CO) = 1$ 。

[0244] 收率Y (A)

[0245] 以%计的收率Y (A) 定义为 $Y(A) / \% = (R_c(A) / RC(CO\text{入口})) * 100$

[0246] 以g (C) / h计的(出口)碳流速 $R_c(A)$ 定义为 $R_c(A) / (g(C) / h) = (F(A) / R(A)) * F$

[0247] 其中，

[0248] F(A)是通过气相色谱测量的化合物A的峰面积，

[0249] R(A)是由气相色谱校准得到的响应因子，

[0250] F是测得的气相流速。

[0251] 以g(C)/h计的(入口)流量R_c(C0入口)定义为R_c(C0入口)/g(C)/h=R_{mol}(C0入口)*M(C)*N_c(C0)

[0252] 其中，

[0253] R_{mol}(C0入口)如上所定义，

[0254] M(C)如上所定义；

[0255] N_c(C0)是化合物C0的碳原子数，即N_c(C0)=1。

[0256] 实施例1:本发明催化剂的制备

[0257] 实施例1.1:第一催化组分的制备

[0258] 将胶态硅胶(得自Sigma-Aldrich的**Davisil®** 636,粉末,粒度为250-300微米,纯度为至少99%,平均孔径为60埃,总侵入体积为0.75mL/g,BET比表面积为515m²/g)在马弗炉中在550℃下煅烧6小时,得到546m²/g的BET表面积。将包含5.79g硝酸铑溶液(10.09重量%Rh)、0.58g硝酸锰四水合物(Mn(NO₃)₂•4H₂O)、0.76g硝酸铁九水合物(Fe(NO₃)₃•9H₂O)和0.60g硝酸锂的水溶液滴加至20g煅烧的硅胶中。然后将浸渍的载体在120℃下干燥3小时(加热速率:3K/min)并在马弗炉中在200℃下在空气中煅烧3小时(加热速率:2K/min)。

[0259] 实施例1.2:第二催化组分的制备

[0260] 将胶态硅胶(得自Sigma-Aldrich的**Davisil®** 636)在马弗炉中在850℃下煅烧12小时,得到320m²/g的BET比表面积。将包含3.75g硝酸铜三水合物(Cu(NO₃)₂•3H₂O)和4.59g硝酸锌六水合物(Zn(NO₃)₂•6H₂O)的水溶液滴加至20g煅烧的**Davisil®**中。然后将浸渍的载体在110℃下干燥3小时(加热速率:3K/min)并在马弗炉中在400℃下在空气中煅烧3小时(加热速率:2K/min)。

[0261] 对比例1:具有非本发明第一催化组分的催化剂的制备

[0262] 如下制备第一催化剂组分:将胶态硅胶(得自Sigma-Aldrich的**Davisil®** 636)在550℃下在马弗炉中煅烧6小时,得到546m²/g的BET比表面积。将包含11.66g硝酸铑溶液(10.09重量%Rh)、2.94g硝酸锰四水合物(Mn(NO₃)₂•4H₂O)和1.52g硝酸铁九水合物(Fe(NO₃)₃•9H₂O)的水溶液滴加至40g煅烧的**Davisil®**中。然后将浸渍的载体在120℃下干燥3小时(加热速率:3K/min)并在马弗炉中在350℃下在空气中煅烧3小时(加热速率:2K/min)。

[0263] 对比例2:具有非本发明第一催化组分的催化剂的制备

[0264] 根据US 2015/0284306 A1的教导,如下制备第一催化剂组分:将胶态硅胶(来自Sigma-Aldrich的**Davisil®** 636)在725℃下在马弗炉中煅烧12小时,得到451m²/g的BET比表面积。将包含0.49g双(铵乳酸)钛(IV)二氢氧化物溶液(50重量%来自Sigma-Aldrich)的水溶液滴加至20g煅烧的**Davisil®**中。然后将浸渍的载体在110℃下干燥3小时(加热速率:3K/min)并在马弗炉中在450℃下煅烧3小时(加热速率:2K/min)。随后,用第二水溶液滴加浸渍该中间体,所述第二水溶液包含1.78g氯化铑三水合物(RhCl₃•3H₂O)、0.88g氯化锰

四水合物 ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) 和 0.06g 氯化锂 (LiCl)。两种水溶液的体积等于 100% 的水吸收。然后将浸渍的载体在 110°C 下干燥 3 小时 (加热速率: 3K/min) 并在旋转煅烧炉中在 450°C 下在空气中煅烧 3 小时 (加热速率: 1K/min)。

[0265] 各种材料的组成如下表 1 所示。

[0266] 表 1

[0267] 所制备的材料的组合物

[0268]

催化剂组分	Rh/ 重量 %	Mn/ 重量 %	Fe/ 重量 %	Li/ 重量 %	Ti/ 重量 %	Cl/ 重量 %	Cu/ 重量 %	Zn/ 重量 %	BET/ m^2/g
对比例 1	2.5	1.1	0	0.04	0.18	2.7	0	0	397
实施例 1.1	2.4	0.53	0.49	0.25	0	0	0	0	397
对比例 2	2.5	1.1	0	0.04	0.18	2.7	0	0	397
实施例 1.2	0	0	0	0	0	0	3.8	4.1	247

[0269] 实施例 3: 催化测试实施例 3.1: 单催化剂床反应器中的催化剂反应

[0270] 反应以气相以连续流动在不锈钢反应器中进行。催化剂床不用惰性材料稀释。使用尺寸为 250–315 微米的颗粒级分。将催化剂颗粒置于反应器的等温区。反应器的非等温区填充有惰性刚玉 ($\alpha-Al_2O_3$)。在连续实验 (260°C, 280°C 和 300°C) 期间调节 3 个反应温度。对于每个反应温度, 合成气的 H_2/CO 比在 5 和 2 之间变化, 总共给出 6 个参数变化。对于每个实验, 反应压力保持恒定在 54 巴 (绝对压力)。置于反应器中的每种催化剂的总质量 (g) 为:

[0271] -0.636g 对比例 2 的第一催化剂组分 ($RhMnLiTiCl/SiO_2$)

[0272] -0.578g 对比例 1 的第一催化剂组分 ($RhMnFeCl/SiO_2$)

[0273] -0.602g 实施例 1.1 的第一催化剂组分 ($RhMnFeLi/SiO_2$)

[0274] 在反应之前, 将各催化剂在 310°C 下在 H_2 中原位还原 2 小时。包含 CO 和 H_2 的合成气包含 10 体积 % Ar 作为在线气相色谱 (GC) 分析的内标。以 $3750 h^{-1}$ 的气时空速进行反应。在运行中收集数据至少 5 小时。表 2 中给出了单独催化剂的反应条件和催化性能的总结。选择性以碳原子 % 记录, 如参考实施例 2 中所述测定。

[0275] 表 2

[0276] 单催化剂床反应器中的催化反应

[0277]

催化剂	T/ °C	H ₂ /CO a)	X(CO)/ % b)	S _{CO₂} / % c)	S _{MeOH} / % d)	S _{EtOH} / % e)	S _{CH₄} / % f)	S _{AA} / % g)	S _{HAc} / % h)
对比例 1	260	5	28	3	6	30	53	0	1

[0278]

催化剂	T/ °C	H ₂ /CO a)	X(CO)/ % b)	S __ CO ₂ / % c)	S __ MeOH /‰ d)	S __ EtOH /‰ e)	S __ CH ₄ / % f)	S __ AA/ % g)	S __ HAc/ % h)
实施例 1.1	260	2	10	2	4	33	44	0	2
	280	5	44	6	12	22	56	0	0
	280	2	18	5	7	29	47	1	1
	300	5	72	7	10	14	65	0	0
	300	2	31	7	8	24	53	1	1
对比例 2	260	5	14	24	15	31	21	0	0
	260	2	5	20	6	31	22	0	3
	280	5	35	28	9	26	28	1	0
	280	2	13	24	5	25	24	2	3
	300	5	75	29	5	21	37	2	0
	300	2	28	30	3	20	30	2	1
实施例 3.1	260	5	62	0	0	19	37	15	0
	260	2	19	0	0	8	25	25	0
	280	5	91	1	1	24	54	3	0
	280	2	35	1	0	11	33	20	0
	300	5	89	3	1	24	61	1	1
	300	2	41	3	1	17	40	15	0

[0279] a) 合成气料流中氢气相对于氧气的摩尔比

[0280] b) 一氧化碳的转化率

[0281] c) 二氧化碳选择性

[0282] d) 甲醇选择性

[0283] e) 乙醇选择性

[0284] f) 甲烷选择性

[0285] g) 乙醛选择性

[0286] h) 乙酸选择性

[0287] 实施例3.1的结果：

[0288] 如上所示，在表2中，根据实施例1.1的本发明的第一催化剂组分对副产物乙醛显

现出比根据对比例2的催化剂好得多(低得多)的选择性。特别是,对于每个温度和对于进料料流中的每种比例H₂/CO,根据实施例1.1的本发明的第一催化剂组分对副产物甲烷显现出比根据对比例1的催化剂和根据对比例2的催化剂都好得多(低得多)的选择性。

[0289] 实施例3.2:双催化剂床反应器中的催化剂反应

[0290] 使用具有不锈钢反应器的16倍单元在气相中进行反应。催化剂床不用惰性材料稀释。使用尺寸为250–315微米的颗粒级分。将催化剂颗粒置于反应器的等温区。反应器的非等温区填充有惰性刚玉(α -Al₂O₃)。设计催化剂床使得使用两种催化剂的物理混合物:合成气在反应器入口处首先遇到两种催化剂颗粒第一和第二催化剂组分(CuZn/SiO₂催化剂组分+Rh基催化剂组分)的物理混合物,然后部分转化的气体遇到仅由第二催化剂组分(CuZn/SiO₂颗粒)组成的催化剂颗粒。在连续实验期间(260 °C, 280 °C 和 300 °C)改变3个反应温度。在每个反应温度之间,合成气的H₂/CO比在5和2之间变化,总共给出6个变化。反应压力保持恒定在54巴(绝对压力)。顶部双催化剂床的每个催化剂的总质量(g)如下:

[0291] -顶部混合物:

[0292] 0.348g对比例1的第一组分(RhMnLiTiCl/SiO₂)

[0293] 0.104g实施例1.2的第二组分(CuZn/SiO₂)

[0294] 底部混合物:

[0295] 0.255g实施例1.2的第二组分(CuZn/SiO₂)

[0296] -顶部混合物:

[0297] 0.317g对比例2的第一组分(RhMnFeCl/SiO₂)

[0298] 0.105g实施例1.2的第二组分(CuZn/SiO₂)

[0299] 底部混合物:

[0300] 0.253g实施例1.2的第二组分(CuZn/SiO₂)

[0301] -顶部混合物:

[0302] 0.334g实施例1.1的第一组分(RhMnFeLi/SiO₂)

[0303] 0.106g实施例1.2的第二组分(CuZn/SiO₂)

[0304] 底部混合物:

[0305] 0.256g实施例1.2的第二组分(CuZn/SiO₂)。

[0306] 在反应之前,将各催化剂混合物在H₂中在310 °C下原位还原2小时。包含CO和H₂的合成气包含10体积% Ar作为在线气相色谱(GC)分析的内标。反应在3750h⁻¹的气时空速下进行。在运行中收集数据至少5小时。表3中给出了每种催化混合物的反应条件和催化性能。选择性以碳原子%表示,如参考实施例2中所述测定。

[0307] 表3

[0308] 双催化剂床反应器中的催化反应

[0309]

催化 剂	T/ °C	H ₂ / CO ^{a)}	X(CO) /% ^{b)}	S_CO ₂ /% ^{c)}	S_MeOH /% ^{d)}	S_EtOH /% ^{e)}	S_CH ₄ /% ^{f)}	S_AA /% ^{g)}	S_HAc /% ^{h)}
对比 例 1 和实 施例 1.2	260	5	20	12	12	31	42	0	0
	260	2	7	13	8	38	34	0	0
	280	5	29	9	16	23	49	0	0
	280	2	11	9	12	33	41	0	0
	300	5	47	7	15	17	58	0	0
	300	2	19	9	12	26	48	1	0
实施 例 1.1 和实 施例 1.2	260	5	10	23	30	32	13	0	0
	260	2	4	28	21	33	13	0	0
	280	5	20	26	19	30	22	0	0
	280	2	8	29	12	34	19	0	0
	300	5	40	27	10	26	32	0	0
	300	2	17	28	7	31	26	1	0
对比 例 2 和实 施例 1.2	260	5	13	0	0	39	31	0	3
	260	2	4	0	0	36	23	0	5
	280	5	23	2	1	42	39	0	1
	280	2	9	3	1	42	27	0	2
	300	5	38	3	2	36	50	0	0
	300	2	17	4	2	41	36	1	1

[0310] ^{a)} 合成气料流中氢气相对于氧气的摩尔比[0311] ^{b)} 一氧化碳转化率[0312] ^{c)} 二氧化碳选择性[0313] ^{d)} 甲醇选择性[0314] ^{e)} 乙醇选择性[0315] ^{f)} 甲烷选择性[0316] ^{g)} 乙醛选择性[0317] ^{h)} 乙酸选择性

[0318] 实施例3.2的结果：

[0319] 如上所示,在表2中,包含本发明第一和第二催化剂组分的催化剂对副产物乙酸显现出比根据实施例2的对比第一化合物的催化剂好得多(即低得多)的选择性。特别地,对于每个温度和进料料流中的每种比例H₂/CO,包含第一和第二催化剂组分的催化剂对副产物

甲烷显现出比包含对比例1的对比第一催化剂组分以及包含对比例2的对比第一催化剂组分的催化剂好得多(低得多)的选择性。

[0320] 引用的现有技术

[0321] -US 2015/0284306 A1