



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107921422 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(21)申请号 201680049808.6

(22)申请日 2016.08.29

(30)优先权数据

62/211,015 2015.08.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.02.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/049225 2016.08.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/040386 EN 2017.03.09

(71)申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 J·E·维拉斯奎茨

D·I·科利亚斯

J·E·戈德留斯基 F·C·维雷科

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 樊云飞 江磊

(51)Int.Cl.

B01J 27/18(2006.01)

B01J 35/02(2006.01)

C07C 51/377(2006.01)

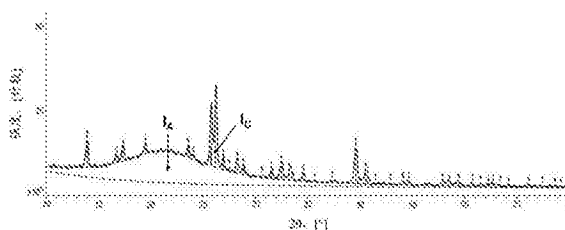
权利要求书3页 说明书45页 附图1页

(54)发明名称

羟基丙酸及其衍生物的催化脱水

(57)摘要

本发明提供了使用催化剂将羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物脱水,以及制备生物丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法。还提供了制备脱水催化剂的方法。



1. 一种制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法,所述方法包括使以下组合物在包括一定水分压和一定温度的条件下接触:

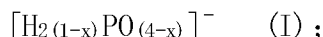
气体混合物,所述气体混合物包含:

- a) 羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物;以及
- b) 水蒸气;与

脱水催化剂,所述脱水催化剂基本上由一种或多种无定形磷酸盐、一种或多种结晶磷酸盐、以及一种或多种非磷酸盐组成;其中所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐呈基本上化学惰性;

其中所述一种或多种无定形磷酸盐基本上由以下项组成:

- i) 一种或多种一价阳离子,以及
- ii) 一种或多种磷酸根阴离子,其选自由经验式(I)表示的组:

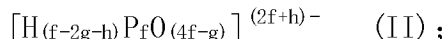


其中x为等于或大于0且等于或小于1的任意实数;其中所述一种或多种无定形磷酸盐呈电中性;

或者所述一种或多种无定形磷酸盐的任意水合形式、以及它们的混合物;

其中所述一种或多种结晶磷酸盐基本上由以下项组成:

- i) 一种或多种多价阳离子,以及
- ii) 一种或多种磷酸根阴离子,其选自由分子式(II)表示的组:

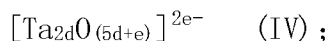
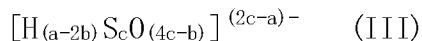


其中f为正整数;其中g为正整数或零;其中h为整数;其中(f-2g-h)等于或大于零;其中(4f-g)大于零;其中(2f+h)大于零;其中(4h/f)等于或大于-2且等于或小于1;其中所述一种或多种结晶磷酸盐呈电中性;

或者所述一种或多种结晶磷酸盐的任意水合形式、以及它们的混合物;

其中所述一种或多种非磷酸盐基本上由以下项组成:

- i) 一种或多种多价阳离子,以及
- ii) 一种或多种非磷酸根阴离子,其选自由分子式(III)和(IV)表示的组:



其中a和b为正整数或零;其中c、d和e为正整数;其中(a-2b)等于或大于零;其中(2c-a)大于零;其中所述一种或多种非磷酸盐呈电中性;

或者所述一种或多种非磷酸盐的任意水合形式、以及它们的混合物;

其中所述接触步骤期间所述气体混合物中的水分压等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐的三相点水分压;其中所述接触步骤在等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐的三相点温度的温度下进行;并且由此作为所述水蒸气以及所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂接触的结果,产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。

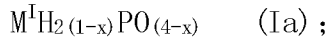
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述一种或多种一价阳离子选自 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、以及它们的混合物。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述一种或多种无定形磷酸盐中的至少一种由选

自 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 中的两种或更多种不同的一价阳离子组成。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述接触步骤期间所述气体混合物中的水分压等于或大于约0.8巴;并且其中所述接触步骤在等于或大于约250°C的温度下进行。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述一种或多种无定形磷酸盐选自由经验式(Ia)表示的组:



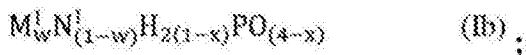
其中 M^I 为一价阳离子;其中 x 为等于或大于0且等于或小于1的任意实数;

或者所述一种或多种无定形磷酸盐的任意水合形式、以及它们的混合物。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述一种或多种无定形磷酸盐选自: $KH_{2(1-x)} PO_{(4-x)}$ 、 $RbH_{2(1-x)} PO_{(4-x)}$ 、 $CsH_{2(1-x)} PO_{(4-x)}$ 、任意它们的水合形式、以及它们的混合物;其中 x 为等于或大于0且等于或小于1的任意实数。

7. 根据权利要求6所述的脱水催化剂,其中所述一种或多种无定形磷酸盐为 $KH_{2(1-x)} PO_{(4-x)}$;其中 x 为等于或大于0且等于或小于1的任意实数。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述一种或多种无定形磷酸盐选自由经验式(Ib)表示的组:



其中 M^I 和 N^I 为基本上两种不同的一价阳离子;其中 x 为等于或大于0且等于或小于1的任意实数;其中 w 为大于0且小于1的任意实数;

或者所述一种或多种无定形磷酸盐的任意水合形式、以及它们的混合物。

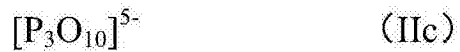
9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述一种或多种无定形磷酸盐选自: $K_w Rb_{(1-w)} H_{2(1-x)} PO_{(4-x)}$ 、 $K_w Cs_{(1-w)} H_{2(1-x)} PO_{(4-x)}$ 、 $Rb_w Cs_{(1-w)} H_{2(1-x)} PO_{(4-x)}$ 、任意它们的水合形式、以及它们的混合物;其中 x 为等于或大于0且等于或小于1的任意实数;其中 w 为大于0且小于1的任意实数。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子以及其中所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子选自以下金属的阳离子:Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、以及它们的混合物。

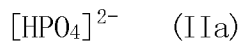
11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子以及其中所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子选自以下金属的阳离子:Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Mn、Al、Er、以及它们的混合物。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子以及其中所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子为 Ba^{2+} 。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种磷酸根阴离子选自由分子式(IIa)至(IIg)、以及它们的混合物表示的组:



14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种磷酸根阴离子选自由分子式(IIa)、(IIb)、以及它们的混合物表示的组:



15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述一种或多种结晶磷酸盐选自 MgHPO_4 、 CaHPO_4 、 SrHPO_4 、 BaHPO_4 、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 YKP_2O_7 、 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 MnKP_2O_7 、 AlKP_2O_7 、 ErKP_2O_7 、 $\text{Ca}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、任意它们的水合形式、以及它们的混合物。

羟基丙酸及其衍生物的催化脱水

技术领域

[0001] 本发明整体涉及用于将羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物催化脱水成丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法，对丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物具有高收率和选择率，停留时间短，并且没有显著的羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物向非期望副产物诸如例如乙醛、丙酸、乙酸、2,3-戊二酮、二氧化碳和一氧化碳的转化。

背景技术

[0002] 丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物具有多种工业用途，通常以聚合物形式使用。继而，这些聚合物通常用于制造用于一次性吸收制品中的粘合剂、粘结剂、涂料、漆料、抛光剂、洗涤剂、絮凝剂、分散剂、触变剂、多价螯合剂、和超吸收聚合物(SAP)等，所述一次性吸收制品包括例如尿布和卫生产品。丙烯酸通常由石油源制成。例如，丙烯酸一直通过丙烯的催化氧化制得。由石油源制备丙烯酸的这些和其它方法描述于“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”第1卷第342-369页(第5版, John Wiley&Sons, Inc., 2004)中。由于石化资源变得日益匮乏，更加昂贵，并且受到CO₂排放规定的制约，因此逐渐需要可用作石油基丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们混合物的替代物的生物基丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。

[0003] 在过去80年里已进行了许多尝试，由非石油源诸如乳酸(还称为2-羟基丙酸)、乳酸衍生物(例如2-乙酰氧基-丙酸烷酯和2-乙酰氧基丙酸)、3-羟基丙酸、甘油、一氧化碳和环氧乙烷、二氧化碳和乙烯、以及巴豆酸制备生物基丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。在这些非石油源中，目前仅乳酸以较高收率由糖($\geq 90\%$ 的理论收率，或相当于 $\geq 0.9\text{g}$ 乳酸/g糖)制得。此外，相对于石油基丙烯酸，商业乳酸的纯度和经济性可利于在具有可比成本情况下制备丙烯酸。因此，乳酸或乳酸酯提供用作生物基丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们混合物的原料的实际机会。而且，3-羟基丙酸预计在几年内以商业规模生产，因此3-羟基丙酸将提供用作生物基丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们混合物的原料的另一个实际机会。硫酸盐、磷酸盐、硫酸盐和磷酸盐的混合物、碱、沸石或改性沸石、金属氧化物或改性的金属氧化物、以及超临界水是过去已用于将乳酸或乳酸酯脱水成丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的主要催化剂，取得了不同程度的成功。

[0004] 例如，美国专利4,786,756(公布于1988年)描述了使用含水无机碱处理过的磷酸铝(AlPO₄)作为催化剂，将乳酸或乳酸铵气相脱水成丙烯酸。例如，‘756专利公开了在约大气压下将乳酸馈送到反应器时43.3%的丙烯酸最大收率，和将乳酸铵馈送到反应器中时61.1%的相应收率。在两个示例中，乙醛分别以34.7%和11.9%的收率产生，并且还呈现大量其它副产物，诸如丙酸、CO和CO₂。略除碱处理，造成副产物量增加。另一个示例为Hong等人Appl. Catal. A: General 396:194-200(2011)，其研发并且测试了用浆液混合方法，由Ca₃(PO₄)₂和Ca₂(P₂O₇)盐制得的复合催化剂。由乳酸甲酯以最高收率获得丙烯酸的催化剂为50%-50%(按重量计)催化剂。它在390°C下产生68%的丙烯酸，约5%的丙烯酸甲酯、和约

14%的乙醛。相同的催化剂由乳酸获得54%收率的丙烯酸、14%收率的乙醛、和14%收率的丙酸。

[0005] 密歇根州立大学(MSU) D.Miller教授的课题组公布了许多关于乳酸或乳酸酯脱水成丙烯酸和2,3-戊二酮的文章,诸如Gunter等人, *J.Catalysis* 148:252-260 (1994); 和Tam等人, *Ind.Eng.Chem.Res.* 38:3873-3877 (1999)。在350°C下,在NaOH浸渍的低表面积和孔体积的二氧化硅上将乳酸脱水时,该课题组报导的最佳丙烯酸收率为约33%。在相同的实验中,乙醛收率为14.7%,并且丙酸收率为4.1%。该课题组测试的其它催化剂的示例为Na₂SO₄、NaCl、Na₃PO₄、NaNO₃、Na₂SiO₃、Na₄P₂O₇、NaH₂PO₄、Na₂HPO₄、Na₂HAsO₄、NaC₃H₅O₃、NaOH、CsCl、Cs₂SO₄、KOH、CsOH、和LiOH。在所有情况下,如在本领域中通常对脱水反应所提出,采用较低分压的水在气相反应中对以上引用的催化剂进行测试。最后,该课题组提出,当二氧化硅载体的表面积低、反应温度高、反应压力低、并且反应物在催化剂床中的停留时间短时,丙烯酸的收率增大(并且副产物收率减小)。

[0006] 最后,中国专利申请200910054519.7公开了用含水碱(诸如NH₃、NaOH和Na₂CO₃)或磷酸盐(诸如NaH₂PO₄、Na₂HPO₄、LiH₂PO₄、LaPO₄等)改性的ZSM-5分子筛的用途。乳酸脱水中获得的丙烯酸最佳收率为83.9%,然而该收率是在非常长的停留时间下获得的。

[0007] 因此,经由方法诸如上述文献中所述那些由乳酸或乳酸酯制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物,已表明:1) 丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物在较短停留时间下的收率不超过70%; 2) 丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的选择率低,即大量非期望的副产物如乙醛、2,3-戊二酮、丙酸、CO和CO₂; 3) 在催化剂床中的停留时间长; 以及4) 催化剂在短反应时间(TOS)内失活。副产物可沉积到催化剂上,导致催化剂污损并且过早快速钝化。此外,一旦沉积,这些副产物可催化其它不期望的反应。除了沉积在催化剂上以外,这些副产物即使仅少量存在,也在针对生产例如SAP时,占据加工丙烯酸(当存在于反应产物流出物中时)的额外成本。现有技术工艺和催化剂的这些缺陷使得它们在商业上是不可行的。

[0008] 因此,需要催化剂,制备该催化剂的方法,以及用于以有效方式(即短停留时间)将羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物脱水成丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法,具有对丙烯酸的较高收率和选择率,以及合适的催化剂寿命。

发明内容

[0009] 在本发明的一个实施方案中,提供了将羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物转化成丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法。该方法包括使以下接触:(a) 羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物;(b) 水蒸气; 以及(c) 脱水催化剂,该脱水催化剂包含一种或多种无定形磷酸盐、一种或多种结晶磷酸盐、以及一种或多种非磷酸盐; 其中所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐呈基本上化学惰性;

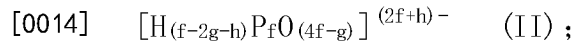
[0010] 其中所述一种或多种无定形磷酸盐基本上由以下项组成:i) 一种或多种一价阳离子, 以及 ii) 一种或多种磷酸根阴离子, 选自由经验式(I)表示的组:

[0011] $[H_2(1-x)PO_{(4-x)}]^-$ (I);

[0012] 其中x为等于或大于0且等于或小于1的任意实数; 其中所述一种或多种无定形磷

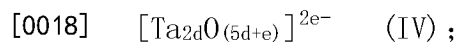
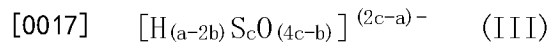
酸盐呈电中性;或者所述一种或多种无定形磷酸盐的任意水合形式、以及它们的混合物;

[0013] 其中所述一种或多种结晶磷酸盐基本上由以下项组成:i)一种或多种多价阳离子,以及ii)一种或多种磷酸根阴离子,选自由分子式(II)表示的组:



[0015] 其中f为正整数;其中g为正整数或零;其中h为整数;其中(f-2g-h)等于或大于零;其中(4f-g)大于零;其中(2f+h)大于零;其中(4h/f)等于或大于-2且等于或小于1;其中所述一种或多种结晶磷酸盐呈电中性;或者所述一种或多种结晶磷酸盐的任意水合形式、以及它们的混合物;

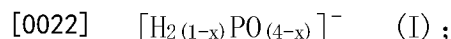
[0016] 其中所述一种或多种非磷酸盐基本上由以下项组成:i)一种或多种多价阳离子,以及ii)一种或多种非磷酸根阴离子,选自由分子式(III)和(IV)表示的组:



[0019] 其中a和b为正整数或零;其中c、d和e为正整数;其中(a-2b)等于或大于零;其中(2c-a)大于零;其中所述一种或多种非磷酸盐呈电中性;或者所述一种或多种非磷酸盐的任意水合形式、以及它们的混合物;

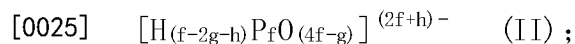
[0020] 其中所述接触步骤期间的水分压等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐的三相点水分压;其中所述接触步骤在等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐的三相点温度的温度下进行;并且由此作为所述水蒸气以及所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂接触的结果,产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。

[0021] 在本发明的一个实施方案中,提供了将羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物转化成丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法。该方法包括使以下接触:(a)气体混合物,该气体混合物包含:i)羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物;以及ii)水蒸气;与(b)脱水催化剂,该脱水催化剂包含一种或多种无定形磷酸盐、一种或多种结晶磷酸盐、以及一种或多种非磷酸盐;其中所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐呈基本上化学惰性;其中所述一种或多种无定形磷酸盐基本上由以下项组成:i)一种或多种一价阳离子,以及ii)一种或多种磷酸根阴离子,选自由经验式(I)表示的组:



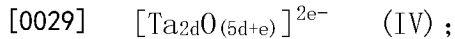
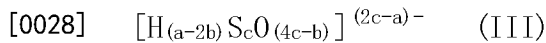
[0023] 其中x为等于或大于0且等于或小于1的任意实数;其中所述一种或多种无定形磷酸盐呈电中性;或者所述一种或多种无定形磷酸盐的任意水合形式、以及它们的混合物;

[0024] 其中所述一种或多种结晶磷酸盐基本上由以下项组成:i)一种或多种多价阳离子,以及ii)一种或多种磷酸根阴离子,选自由分子式(II)表示的组:



[0026] 其中f为正整数;其中g为正整数或零;其中h为整数;其中(f-2g-h)等于或大于零;其中(4f-g)大于零;其中(2f+h)大于零;其中(4h/f)等于或大于-2且等于或小于1;其中所述一种或多种结晶磷酸盐呈电中性;或者所述一种或多种结晶磷酸盐的任意水合形式、以及它们的混合物;

[0027] 其中所述一种或多种非磷酸盐基本上由以下项组成:i)一种或多种多价阳离子,以及ii)一种或多种非磷酸根阴离子,选自由分子式(III)和(IV)表示的组:

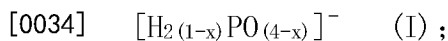


[0030] 其中a和b为正整数或零;其中c、d和e为正整数;其中(a-2b)等于或大于零;其中(2c-a)大于零;其中所述一种或多种非磷酸盐呈电中性;或者所述一种或多种非磷酸盐的任意水合形式、以及它们的混合物;

[0031] 其中所述接触步骤期间所述气体混合物中的水分压等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐的三相点水分压;其中所述接触步骤在等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐的三相点温度的温度下进行;并且由此作为所述水蒸气以及所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂接触的结果,产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。

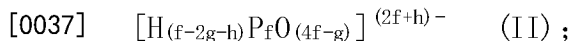
[0032] 在本发明的一个实施方案中,提供了将羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物转化成丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法。该方法包括使以下接触:(a) 气体混合物,该气体混合物包含:i) 羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物;以及ii) 水蒸气;与(b) 脱水催化剂,该脱水催化剂包含一种或多种无定形磷酸盐、一种或多种结晶磷酸盐、以及一种或多种非磷酸盐;其中所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐呈基本上化学惰性;

[0033] 其中所述一种或多种无定形磷酸盐基本上由以下项组成:i) 一种或多种一价阳离子,以及ii) 一种或多种磷酸根阴离子,选自由经验式(I)表示的组:



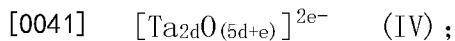
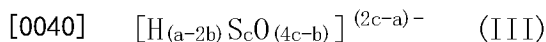
[0035] 其中x为等于或大于0且等于或小于1的任意实数;其中所述一种或多种无定形磷酸盐呈电中性;或者所述一种或多种无定形磷酸盐的任意水合形式、以及它们的混合物;

[0036] 其中所述一种或多种结晶磷酸盐基本上由以下项组成:i) 一种或多种多价阳离子,以及ii) 一种或多种磷酸根阴离子,选自由分子式(II)表示的组:



[0038] 其中f为正整数;其中g为正整数或零;其中h为整数;其中(f-2g-h)等于或大于零;其中(4f-g)大于零;其中(2f+h)大于零;其中(4h/f)等于或大于-2且等于或小于1;其中所述一种或多种结晶磷酸盐呈电中性;或者所述一种或多种结晶磷酸盐的任意水合形式、以及它们的混合物;

[0039] 其中所述一种或多种非磷酸盐基本上由以下项组成:i) 一种或多种多价阳离子,以及ii) 一种或多种非磷酸根阴离子,选自由分子式(III)和(IV)表示的组:

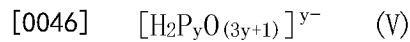


[0042] 其中a和b为正整数或零;其中c、d和e为正整数;其中(a-2b)等于或大于零;其中(2c-a)大于零;其中所述一种或多种非磷酸盐呈电中性;或者所述一种或多种非磷酸盐的任意水合形式、以及它们的混合物;

[0043] 其中所述接触步骤期间所述气体混合物中的水分压等于或大于约4巴;其中所述接触步骤在等于或大于约250°C的温度下进行;并且由此作为所述水蒸气以及所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂接触的结果,产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。

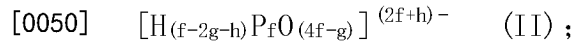
[0044] 在本发明的一个实施方案中,提供了将羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物转化成丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法。该方法包括使以下接触:(a) 气体混合物,该气体混合物包含:i) 羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物;以及ii) 水蒸气;与(b) 脱水催化剂前体混合物,该脱水催化剂前体混合物包含:一种或多种无定形磷酸盐前体、一种或多种结晶磷酸盐、以及一种或多种非磷酸盐;其中所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐前体呈基本上化学惰性;

[0045] 其中所述一种或多种无定形磷酸盐前体基本上由以下项组成:i) 一种或多种一价阳离子,以及ii) 一种或多种磷酸根阴离子,选自由分子式(V)和(VI)表示的组:



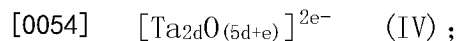
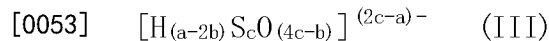
[0048] 其中y为等于或大于1的任意整数,并且z为等于或大于3的任意整数;其中所述一种或多种无定形磷酸盐前体呈电中性;或者所述一种或多种无定形磷酸盐前体的任意水合形式、以及它们的混合物;

[0049] 其中所述一种或多种结晶磷酸盐基本上由以下项组成:i) 一种或多种多价阳离子,以及ii) 一种或多种磷酸根阴离子,选自由分子式(II)表示的组:



[0051] 其中f为正整数;其中g为正整数或零;其中h为整数;其中(f-2g-h)等于或大于零;其中(4f-g)大于零;其中(2f+h)大于零;其中(4h/f)等于或大于-2且等于或小于1;其中所述一种或多种结晶磷酸盐呈电中性;或者所述一种或多种结晶磷酸盐的任意水合形式、以及它们的混合物;并且

[0052] 其中所述一种或多种非磷酸盐基本上由以下项组成:i) 一种或多种多价阳离子,以及ii) 一种或多种非磷酸根阴离子,选自由分子式(III)和(IV)表示的组:



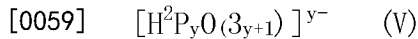
[0055] 其中a和b是为正整数或零;其中c、d和e为正整数;其中(a-2b)等于或大于零;其中(2c-a)大于零;其中所述一种或多种非磷酸盐呈电中性;或者所述一种或多种非磷酸盐的任意水合形式、以及它们的混合物;

[0056] 其中所述接触步骤期间所述气体混合物中的水分压等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐前体的三相点水分压;其中所述接触步骤在等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐前体的三相点温度的温度下进行;并且由此作为所述水蒸气和所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物以及所述水蒸气与所述脱水催化剂前体混合物接触的结果,产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。

[0057] 在本发明的一个实施方案中,提供了将羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物转化成丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法。该方法包括使以下接触:(a) 气体混合物,该气体混合物包含:i) 羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物;以及ii) 水蒸气;与(b) 脱水催化剂前体混合物,该脱水催化剂前体混合物包含:一种或多种无定形磷酸盐前体、一种或多种结晶磷酸盐、以及一种或多种非磷酸盐;其中所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐前体呈基本上化学惰性;

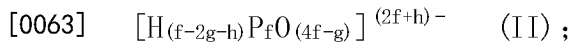
[0058] 其中所述一种或多种无定形磷酸盐前体基本上由以下项组成:i) 一种或多种一价

阳离子,以及ii)一种或多种磷酸根阴离子,选自由分子式(V)和(VI)表示的组:



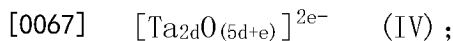
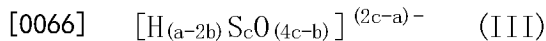
[0061] 其中y为等于或大于1的任意整数,并且z为等于或大于3的任意整数;其中所述一种或多种无定形磷酸盐前体呈电中性;或者所述一种或多种无定形磷酸盐前体的任意水合形式、以及它们的混合物;

[0062] 其中所述一种或多种结晶磷酸盐基本上由以下项组成:i)一种或多种多价阳离子,以及ii)一种或多种磷酸根阴离子,选自由分子式(II)表示的组:



[0064] 其中f为正整数;其中g为正整数或零;其中h为整数;其中(f-2g-h)等于或大于零;其中(4f-g)大于零;其中(2f+h)大于零;其中(4h/f)等于或大于-2且等于或小于1;其中所述一种或多种结晶磷酸盐呈电中性;或者所述一种或多种结晶磷酸盐的任意水合形式、以及它们的混合物;并且

[0065] 其中所述一种或多种非磷酸盐基本上由以下项组成:i)一种或多种多价阳离子,以及ii)一种或多种非磷酸根阴离子,选自由分子式(III)和(IV)表示的组:



[0068] 其中a和b为正整数或零;其中c、d和e为正整数;其中(a-2b)等于或大于零;其中(2c-a)大于零;其中所述一种或多种非磷酸盐呈电中性;或者所述一种或多种非磷酸盐的任意水合形式、以及它们的混合物;

[0069] 其中所述接触步骤期间所述气体混合物中的水分压等于或大于约4巴;其中所述接触步骤在等于或大于约250°C的温度下进行;并且由此作为所述水蒸气以及所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂前体混合物接触的结果,产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。

[0070] 在本发明的一个实施方案中,提供了将羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物转化成丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法。该方法包括使以下接触:(a)气体混合物,该气体混合物包含:i)羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物;以及ii)水蒸气;与(b)脱水催化剂前体混合物,该脱水催化剂前体混合物基本上由以下组成:(KPO₃)_n、BaSO₄、Ba₂P₂O₇、以及无定形二氧化硅;其中所述接触步骤期间所述气体混合物中的水分压等于或大于约4巴;其中所述接触步骤在等于或大于约250°C的温度下进行;并且由此作为所述水蒸气以及所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂前体混合物接触的结果,产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。

附图说明

[0071] 为了更全面地理解本公开,对下列发明详述和附图应提供参考。

[0072] 图1示出使用XRD技术计算脱水催化剂中的无定形含量。在适当的背景扣除之后,使用图形拟合技术测定单独无定形(I_A)和结晶(I_C)对散射图谱的贡献。

[0073] 图2示出脱水催化剂(无定形磷酸盐)及其前体磷酸盐(结晶磷酸盐)的典型水分压与温度的相平衡图。三相点位于三相边界曲线的相交处。M^I为一价阳离子。所报告的水分压

值仅是举例说明,并且不表示本发明所述的每种特定脱水催化剂的真实值。

[0074] 虽然所公开的催化剂及方法容许各种形式的实施方案,但在附图中示出了(并且在下文中将描述)本发明的具体实施方案,要理解的是所公开的内容旨在为示例性的,并非旨在将本发明限制于本文描述和示出的具体实施方案。

具体实施方式

[0075] I. 定义

[0076] 如本文所用,术语“催化剂”是指预反应催化剂(也称为催化剂前体混合物)或原位催化剂。预反应催化剂是加载到化学反应器中的催化剂,而原位催化剂是反应期间存在于反应器中的催化剂。一般来讲,催化剂提高反应速率,但不在反应中消耗。最终,预反应催化剂可在反应期间保持不变,或在反应期间经历原位物理或化学转化,这可改变其物理和化学性质,而变成原位催化剂。

[0077] 如本文所用,术语“单磷酸盐”或“正磷酸盐”是指其阴离子实体 $[PO_4]^{3-}$ 由围绕中心磷原子以近似规则四面体阵列排列的四个氧原子组成的任何盐。

[0078] 如本文所用,术语“缩合磷酸盐”是指包含一个或多个通过 PO_4 四面体角共享产生的P-O-P键的任何盐。

[0079] 如本文所用,术语“多磷酸盐”是指具有线性结构的任何缩合磷酸盐;即,通过 PO_4 四面体角共享致使形成有限链而包含线性P-O-P键。

[0080] 如本文所用,术语“环磷酸盐”是指具有环状结构的任何缩合磷酸盐。

[0081] 如本文所用,术语“水合”是指每个式单位的盐或化合物包含特定水分子数的水合结晶盐或水合结晶化合物。

[0082] 如本文所用,术语“一价阳离子”是指具有+1正电荷的任何阳离子。

[0083] 如本文所用,术语“多价阳离子”是指具有等于或大于+2正电荷的任何阳离子。

[0084] 如本文所用,术语“阴离子”是指具有负电荷的任何原子或共价键合的原子基团。

[0085] 如本文所用,术语“杂多阴离子”是指具有共价键合的 XO_p 和 YO_r 多面体的任何阴离子,从而包含X-O-Y和可能的X-O-X和Y-O-Y键,其中X和Y代表任何原子,并且其中p和r为任何正整数。

[0086] 如本文所用,术语“杂多磷酸根”是指任何杂多阴离子,其中X代表磷(P),并且Y代表任何其它原子。

[0087] 如本文所用,术语“磷酸根加合物”是指具有未共价连接的一个或多个磷酸根阴离子和一个或多个非磷酸根阴离子的任何化合物。

[0088] 如本文所用,术语“无定形”是指缺乏结晶材料长程有序性特征的任何凝相材料的状态。无定形材料可为无定形固体或液体。在本发明的上下文中,无定形含量大于50重量%的材料被视为无定形材料。

[0089] 如本文所用,术语“结晶”是指组分以高度有序的微观结构排列,从而形成长程有序性晶格的任何凝相材料的状态。在本发明的上下文中,无定形含量小于50重量%的材料被视为结晶材料。

[0090] 如本文所用,术语“化学惰性”材料是指在与另外一种或多种材料接触时化学形式在平衡条件下保持不变的材料。在本发明的上下文中,多于约90重量%化学形式保持不变

的材料应被视为“基本上化学惰性”材料,并且多于约98重量%化学形式保持不变的材料应被视为“实质上化学惰性”材料。

[0091] 如本文所用,术语“抗氧化剂”是指这样的分子,其能够通过贡献一个氢原子而终止自由基链进程,或通过烯键反应,形成稳定的有机基团,从而终止自由基链进程。抗氧化剂的非限制性示例包括硫醇、多酚、丁基化羟基甲苯(BHA)、和丁基化羟基苯甲醚(BHA)。

[0092] 如本文所用,术语“LA”是指乳酸,“AA”是指丙烯酸,“AcH”是指乙醛,而“PA”是指丙酸。

[0093] 如本文所用,以%表示的术语“转化率”定义为[羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的流入量(mol/min)-羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的流出量(mol/min)]/[羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的流入量(mol/min)] \times 100。对于本发明的目的而言,除非另外指明,术语“转化率”是指摩尔转化率。

[0094] 如本文所用,以%表示的术语“收率”定义为[产物流出量(mol/min)/羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的流入量(mol/min)] \times 100。对于本发明的目的而言,除非另外指明,术语“收率”是指摩尔收率。

[0095] 如本文所用,以%表示的术语“选择率”定义为[收率/转化率] \times 100。对于本发明的目的而言,除非另外指明,术语“选择率”是指摩尔选择率。

[0096] 如本文所用,术语“总碳平衡”定义为:[(离开的一氧化碳摩尔数+离开的二氧化碳摩尔数+离开的甲烷摩尔数)+(2 \times (离开的乙酸摩尔数+离开的乙醛摩尔数+离开的乙烷摩尔数+离开的乙烯摩尔数))+(3 \times (离开的丙烯酸摩尔数+离开的丙酸摩尔数+离开的羟基丙酸摩尔数+离开的羟基丙酮摩尔数)+(5 \times 离开的2,3-戊二酮摩尔数)+(6 \times 离开的丙烯酸二聚体摩尔数)]/(3 \times 进入的羟基丙酸摩尔数)] \times 100。如果使用羟基丙酸衍生物替代羟基丙酸,则上式需要根据羟基丙酸衍生物中的碳原子数进行调整。

[0097] 如本文所用,以 h^{-1} 为单位的术语“气时空速”或“GHSV”定义为 $60 \times$ [总气体流量(mL/min)/催化剂空床体积(mL)]。总气体流量在标准温度和压力条件(STP;0 $^{\circ}$ C和1atm)下计算。

[0098] 如本文所用,以 h^{-1} 为单位的术语“重量时空速”或“WHSV”定义为 $60 \times$ [总LA流量(g/min)/催化剂重量(g)]。

[0099] 如本文所用,以 h^{-1} 为单位的术语“液时空速”或“LHSV”定义为 $60 \times$ [总液体流量(mL/min)/催化剂床体积(mL)]。

[0100] 如本文所用,术语“生物基”材料是指可再生的材料。

[0101] 如本文所用,术语“可再生的材料”是指由可再生资源制得的材料。

[0102] 如本文所用,术语“可再生资源”是指以相当于其消耗速率的速率通过自然过程产生的资源(例如在100年时段内)。该资源可天然或者通过农业技术再补充。可再生资源的非限制性示例包括植物(例如甘蔗、甜菜、玉米、马铃薯、柑橘类水果、木本植物、木质纤维素、半纤维素、和纤维素废物)、动物、鱼、细菌、真菌和林业产品。这些资源可以是天然存在的、杂交体、或遗传工程的生物体。天然资源诸如原油、煤、天然气和泥炭的形成需要超过100年的时间,它们不被认为是可再生资源。由于本发明材料的至少一部分来源于可隔绝二氧化碳的可再生资源,因此使用该材料可降低全球变暖潜势,并且减少化石燃料消耗。

[0103] 如本文所用,术语“石油基”材料是指由化石物质制得的材料,诸如石油、天然气、

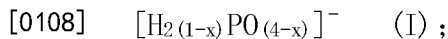
煤炭等。

[0104] II. 用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂

[0105] 已意料不到地发现, 包含1) 无定形态的部分脱水的一价阳离子单磷酸二氢盐, 2) 多价阳离子的结晶磷酸盐, 以及3) 多价阳离子的非磷酸盐(例如硫酸盐、钽酸盐)的混合物的催化剂可将羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物脱水成丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物, 该催化剂具有: 1) 对丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的高收率和高选择率, 即较低量和较少副产物; 2) 高效率, 即在短停留时间内的性能; 和3) 长寿命。作为一个非限制性示例, 当使磷与阳离子的摩尔比为约1的一价阳离子结晶磷酸盐(例如, 单磷酸盐、多磷酸盐、或环磷酸盐)与水在升高的水分压和温度下接触时, 能够可逆地形成无定形态的部分脱水的单磷酸二氢盐的所述混合物。申请人还意料不到地发现, 为了使羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物脱水成丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物, 本发明的脱水催化剂需要存在足够的水蒸气, 这与在无水条件下实施脱水反应的领域中的常规观点相反。虽然不希望受到任何理论束缚, 但申请人假设, 在操作条件下需要水蒸气以避免单磷酸二氢盐完全脱水成缩合磷酸盐, 保留了选择性酸催化羟基丙酸及其衍生物脱水为丙烯酸及其衍生物所需的布朗斯台德酸位点。

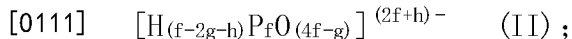
[0106] 在本发明的一个实施方案中, 脱水催化剂包含:

[0107] (a) 一种或多种无定形磷酸盐, 基本上由以下项组成: i) 一种或多种阳离子, 以及 ii) 一种或多种磷酸根阴离子, 选自由经验式 (I) 表示的组:



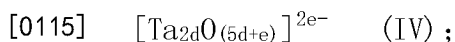
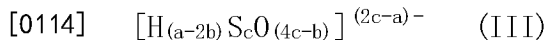
[0109] 其中x为等于或大于0且等于或小于1的任意实数; 其中所述一种或多种无定形磷酸盐呈电中性;

[0110] (b) 一种或多种结晶磷酸盐, 基本上由以下项组成: i) 一种或多种阳离子, 以及 ii) 一种或多种磷酸根阴离子, 选自由分子式 (II) 表示的组:



[0112] 其中f为正整数; 其中g为正整数或零; 其中h为整数; 其中(f-2g-h)等于或大于零; 其中(4f-g)大于零; 其中(2f+h)大于零; 其中(4h/f)等于或大于-2且等于或小于1; 其中所述一种或多种结晶磷酸盐呈电中性; 以及

[0113] (c) 一种或多种非磷酸盐, 基本上由以下项组成: i) 一种或多种阳离子, 以及 ii) 一种或多种非磷酸根阴离子, 选自由分子式 (III) 和 (IV) 表示的组:

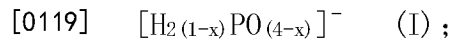


[0116] 其中a和b为正整数或零; 其中c、d和e为正整数; 其中(a-2b)等于或大于零; 其中(2c-a)大于零; 其中所述一种或多种非磷酸盐呈电中性; 并且其中所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐呈基本上化学惰性。在本发明的另一个实施方案中, 所述一种或多种无定形磷酸盐的所述一种或多种阳离子选自一价阳离子、多价阳离子、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中, 所述一种或多种无定形磷酸盐的所述一种或多种阳离子选自一价阳离子。在本发明的另一个实施方案中, 所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种阳离子选自一价阳离子、多价阳离子、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中, 所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种

或多种阳离子选自多价阳离子。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种阳离子选自一价阳离子、多价阳离子、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种阳离子选自多价阳离子。

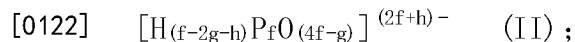
[0117] 在本发明的一个实施方案中,脱水催化剂包含:

[0118] (a) 一种或多种无定形磷酸盐,基本上由以下项组成:i) 一种或多种一价阳离子,以及ii) 一种或多种磷酸根阴离子,选自由经验式(I)表示的组:



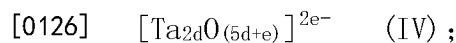
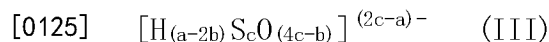
[0120] 其中x为等于或大于0且等于或小于1的任意实数;其中所述一种或多种无定形磷酸盐呈电中性;

[0121] (b) 一种或多种结晶磷酸盐,基本上由以下项组成:i) 一种或多种多价阳离子,以及ii) 一种或多种磷酸根阴离子,选自由分子式(II)表示的组:



[0123] 其中f为正整数;其中g为正整数或零;其中h为整数;其中(f-2g-h)等于或大于零;其中(4f-g)大于零;其中(2f+h)大于零;其中(4h/f)等于或大于-2且等于或小于1;其中所述一种或多种结晶磷酸盐呈电中性;以及

[0124] (c) 一种或多种非磷酸盐,基本上由以下项组成:i) 一种或多种多价阳离子,以及ii) 一种或多种非磷酸根阴离子,选自由分子式(III)和(IV)表示的组:



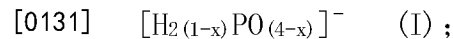
[0127] 其中a和b为正整数或零;其中c、d和e为正整数;其中(a-2b)等于或大于零;其中(2c-a)大于零;其中所述一种或多种非磷酸盐呈电中性;并且其中所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐呈基本上化学惰性。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐呈实质上化学惰性。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐呈化学惰性。在本发明的另一个实施方案中,所述脱水催化剂中所述一种或多种无定形磷酸的重量分数介于约0.1和约0.8之间。

[0128] 包含由经验式(I)表示的一种或多种磷酸根阴离子的无定形磷酸盐可为不同长度的无定形单磷酸盐和多磷酸盐(例如 $M^I H_2 P O_4$ 、 $M^I_2 H_2 P_2 O_7$ 、 $M^I_3 H_2 P_3 O_{10}$ 、 $M^I_4 H_2 P_4 O_{13}$ 、... $M^I_n H_2 P_n O_{(3n+1)}$;其中 M^I 为一价阳离子)的混合物。作为一个非限制性示例,混合物可通过单磷酸二氢盐部分脱水或通过磷与阳离子摩尔比为约1的缩合磷酸盐部分水解而产生。无定形磷酸盐也可包含任何水合形式的所述单磷酸盐和多磷酸盐。在本发明的上下文中,经验式(I)中的变量x是指单磷酸盐和多磷酸盐的所述混合物内单一物类的组成或指所述混合物的平均组成。

[0129] 在本发明的上下文中,无定形含量大于50重量%(或结晶含量小于50重量%)的磷酸盐或磷酸盐的混合物被视为无定形磷酸盐。无定形含量可通过本领域内的技术人员已知的任意方法测试,例如以举例的方式但不限于,X射线衍射法(XRD)、红外光谱法(IR)、拉曼光谱法、差示扫描量热法(DSC)、或固态核磁共振(NMR)光谱法。作为一个例示,在基于XRD技术的方法中(参见图1),对X射线散射图谱的单独结晶(Ic)和无定形(Ia)贡献使用图形拟合

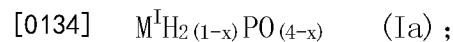
技术进行测定。这种将散射图谱解卷积成单独的贡献可使用高斯、洛伦兹、伏伊特、或本领域内的技术人员已知的相关函数进行。然后，无定形含量 X_A 通过计算对定义的布拉格角范围(例如在本发明的上下文中， $2\theta=5^\circ$ 至 50° ，Cu-辐射 $\lambda=1.54059\text{\AA}$)而言无定形(I_A)贡献的散射强度面积与总散射强度面积(结晶加上无定形贡献， $I_T=I_C+I_A$)之间的比率来测定，即 $X_A=I_A/(I_C+I_A)\times 100$ 重量%。

[0130] 在本发明的另一个实施方案中，将所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐中的至少一种用基本上由以下项组成的一种或多种一价阳离子结晶磷酸盐替换：(i) 一种或多种一价阳离子，以及(ii) 一种或多种磷酸根阴离子，选自由经验式(I)表示的组：



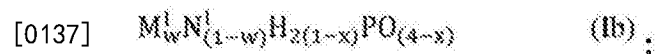
[0132] 其中 x 为等于或大于0且等于或小于1的任意实数，使得盐是结晶的；其中所述一种或多种一价阳离子结晶磷酸盐呈电中性。

[0133] 在本发明的一个实施方案中，所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐选自由经验式(Ia)表示的组：



[0135] 其中 M^I 为一价阳离子；其中 x 为等于或大于0且等于或小于1的任意实数。在本发明的另一个实施方案中，将所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐中的至少一种用由经验式(Ia)表示的一种或多种结晶磷酸盐替换；其中 M^I 为一价阳离子；其中 x 为等于或大于0且等于或小于1的任意实数。

[0136] 在本发明的一个实施方案中，所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐选自由经验式(Ib)表示的组：



[0138] 其中 M^I 和 N^I 为两种不同的一价阳离子；其中 x 为等于或大于0且等于或小于1的任意实数；其中 w 为大于0且小于1的任意实数。在本发明的另一个实施方案中，将所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐中的至少一种用由经验式(Ib)表示的一种或多种结晶磷酸盐替换；其中 M^I 和 N^I 为两种不同的一价阳离子；其中 x 为等于或大于0且等于或小于1的任意实数；其中 w 为大于0且小于1的任意实数。

[0139] 在本发明的另一个实施方案中，所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐中的至少一种是水合盐。在本发明的另一个实施方案中，所述一种或多种结晶磷酸盐中的至少一种是水合盐。在本发明的另一个实施方案中，所述一种或多种非磷酸盐中的至少一种是水合盐。水合盐的每个式单位的盐包含特定水分子数。水合盐的非限制性示例为半水合、一水合、一倍半水合、脱水、三水合、四水合、五水合、六水合、七水合、八水合、九水合、九水合、以及十水合盐。

[0140] 在本发明的上下文中，“一种或多种阳离子”是指不同类型的阳离子，并且“一种或多种阴离子”是指不同类型的阴离子。阳离子的非限制性示例为金属阳离子、有机-金属阳离子、铵、取代的铵、含氧阳离子、以及本领域的技术人员已知的其它阳离子。取代的铵及其它阳离子的非限制性示例为异丙基铵、乙二铵、肌氨酸(sarcosinium)、L-组氨酸(histidinium)、甘氨酸(glycinium)、以及4-氨基吡啶。含氧阳离子的非限制性示例为过氧钒离子和氧钒离子。

[0141] 所述一种或多种无定形磷酸盐的一价阳离子的非限制性示例为碱金属阳离子、有机-金属阳离子、铵、取代的铵、含氧阳离子(例如过氧钒离子)、以及本领域的技术人员已知的其它阳离子。在本发明的一个实施方案中,所述一种或多种无定形磷酸盐的所述一种或多种一价阳离子选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 、 Tl^+ 、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种无定形磷酸盐的所述一种或多种一价阳离子选自 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种无定形磷酸盐的所述一种或多种一价阳离子为 K^+ 。

[0142] 在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种无定形磷酸盐中的至少一种由选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 和 Tl^+ 中的两种或更多种不同的一价阳离子组成。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种无定形磷酸盐中的至少一种由选自 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 中的两种或更多种不同的一价阳离子组成。

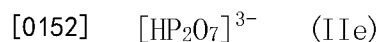
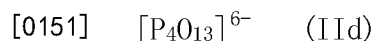
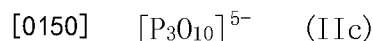
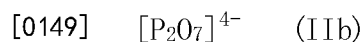
[0143] 在本发明的一个实施方案中,所述一种或多种无定形磷酸盐选自: $\text{KH}_2(1-x)\text{PO}_{(4-x)}$ 、 $\text{RbH}_2(1-x)\text{PO}_{(4-x)}$ 、 $\text{CsH}_2(1-x)\text{PO}_{(4-x)}$ 、任意它们的水合形式、以及它们的混合物;其中 x 为等于或大于0且等于或小于1的任意实数。在本发明的另一个实施方案中,无定形磷酸盐为 $\text{KH}_2(1-x)\text{PO}_{(4-x)}$;其中 x 为等于或大于0且等于或小于1的任意实数。

[0144] 在本发明的一个实施方案中,无定形磷酸盐选自: $\text{K}_w\text{Rb}_{(1-w)}\text{H}_2(1-x)\text{PO}_{(4-x)}$ 、 $\text{K}_w\text{Cs}_{(1-w)}\text{H}_2(1-x)\text{PO}_{(4-x)}$ 、 $\text{Rb}_w\text{Cs}_{(1-w)}\text{H}_2(1-x)\text{PO}_{(4-x)}$ 、任意它们的水合形式、以及它们的混合物;其中 x 为等于或大于0且等于或小于1的任意实数;并且其中 w 为大于0且小于1的任意实数。

[0145] 所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子的非限制性示例为碱土金属、过渡金属、后过渡金属或贫金属、以及准金属的阳离子;有机-金属阳离子、取代的铵阳离子、含氧阳离子(例如氧钒离子)、以及本领域的技术人员已知的其它阳离子。在本发明的一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子选自以下金属的阳离子: Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Sc 、 Y 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Mn 、 Re 、 Al 、 Ga 、 In 、 Tl 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 Sb 、 Bi 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子选自以下金属的阳离子: Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Y 、 Mn 、 Al 、 Er 、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子选自二价阳离子、三价阳离子、四价阳离子、五价阳离子、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子选自: Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ti^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 Nb^{3+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mo^{3+} 、 Mo^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Re^{4+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Pb^{4+} 、 Sb^{3+} 、 Sb^{5+} 、 Bi^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} 、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子选自: Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Y^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Al^{3+} 、 Er^{3+} 、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子为 Ba^{2+} 。

[0146] 在本发明的一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐还由一种或多种一价阳离子组成。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种非磷酸盐还由一种或多种一价阳离子组成。所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种一价阳离子的非限制性示例为碱金属阳离子。在本发明的一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种一价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种一价阳离子选自以下金属的阳离子:Li、Na、K、Rb、Cs、Ag、Tl、以及它们的混合物;并且所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子选自以下金属的阳离子:Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种一价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种一价阳离子选自以下金属的阳离子:K、Rb、Cs、以及它们的混合物;并且所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子选自以下金属的阳离子:Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Mn、Al、Er、以及它们的混合物。

[0147] 在本发明的一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种磷酸根阴离子选自自由分子式(IIa)至(IIg)、以及它们的混合物表示的组:



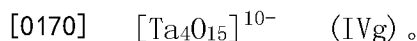
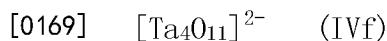
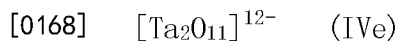
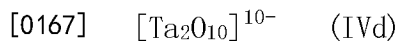
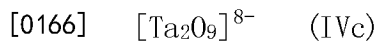
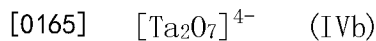
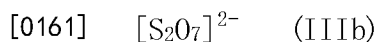
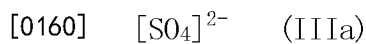
[0155] 在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种磷酸根阴离子选自自由分子式(IIa)、(IIb)、以及它们的混合物表示的组:



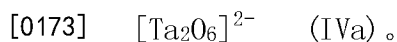
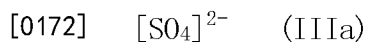
[0158] 所述一种或多种结晶磷酸盐的非限制性示例为碱土金属、过渡金属、后过渡金属或贫金属、以及准金属的磷酸盐;以及混合的碱金属与碱土金属、过渡金属、后过渡金属或贫金属、以及准金属的磷酸盐。在本发明的一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐选自:BeHPO₄、MgHPO₄、CaHPO₄、SrHPO₄、BaHPO₄、BeNH₄PO₄、Be₂P₂O₇、Mg₂P₂O₇、MgK₂P₂O₇、Mg₃K₂(P₂O₇)₂、Ca₂P₂O₇、CaK₂P₂O₇、Ca₃K₂(P₂O₇)₂、Ca₅K₂(P₂O₇)₃、CaRb₂P₂O₇、CaCs₂P₂O₇、CaMgP₂O₇、Ca₃(NH₄)₂(P₂O₇)₂、Ca₅(NH₄)₂(P₂O₇)₃、Sr₂P₂O₇、SrK₂P₂O₇、SrRb₂P₂O₇、SrCs₂P₂O₇、SrMgP₂O₇、Ba₂P₂O₇、BaMgP₂O₇、BaCaP₂O₇、Sc₄(P₂O₇)₃、ScKP₂O₇、ScRbP₂O₇、ScCsP₂O₇、YKP₂O₇、YRbP₂O₇、YCsP₂O₇、TiP₂O₇、Ti₂Ba(P₂O₇)₂、ZrP₂O₇、ZrMgP₂O₇、HfP₂O₇、V₄(P₂O₇)₃、VKP₂O₇、VRbP₂O₇、VCsP₂O₇、V₂Sr(P₂O₇)₂、V₂Ba(P₂O₇)₂、Nb₂Mg(P₂O₇)₂、Cr₄(P₂O₇)₃、CrHP₂O₇、CrNH₄P₂O₇、CrKP₂O₇、CrRbP₂O₇、CrCsP₂O₇、Cr₂Mg(P₂O₇)₂、CrCaP₂O₇、Cr₂Ca(P₂O₇)₂、Cr₂Sr(P₂O₇)₂、CrBaP₂O₇、Cr₂Ba(P₂O₇)₂、MoP₂O₇、MoKP₂O₇、MoRbP₂O₇、MoCsP₂O₇、Mo₂Ba(P₂O₇)₂、Mn₂P₂O₇、MnHP₂O₇、MnK₂P₂O₇、MnKP₂O₇、2Mn₂P₂O₇·Mn₂KP₃O₁₀、MnRb₂P₂O₇、MnRbP₂O₇、MnCsP₂O₇、MnCaP₂O₇、MnSrP₂O₇、MnBaP₂O₇、ReP₂O₇、

AlNH₄P₂O₇、AlKP₂O₇、AlRbP₂O₇、GaNh₄P₂O₇、GaKP₂O₇、GaRbP₂O₇、InKP₂O₇、InRbP₂O₇、InCsP₂O₇、In₂Ca (P₂O₇)₂、In₂Sr (P₂O₇)₂、In₂Ba (P₂O₇)₂、SiP₂O₇、GeP₂O₇、SnP₂O₇、PbP₂O₇、Sb^VSb^{III} (P₂O₇)₂、Bi₄ (P₂O₇)₃、BiHP₂O₇、La₄ (P₂O₇)₃、LaHP₂O₇、LaKP₂O₇、CeP₂O₇、Gd₄ (P₂O₇)₃、GdKP₂O₇、GdRbP₂O₇、GdCsP₂O₇、TbKP₂O₇、TbRbP₂O₇、TbCsP₂O₇、DyKP₂O₇、DyRbP₂O₇、DyCsP₂O₇、HoKP₂O₇、HoRbP₂O₇、HoCsP₂O₇、ErKP₂O₇、ErRbP₂O₇、ErCsP₂O₇、TmKP₂O₇、TmRbP₂O₇、TmCsP₂O₇、YbHP₂O₇、YbKP₂O₇、YbRbP₂O₇、YbCsP₂O₇、LuKP₂O₇、LuRbP₂O₇、LuCsP₂O₇、Be₂RbP₃O₁₀、Ca₂KP₃O₁₀、Ca₂RbP₃O₁₀、Ca₂CsP₃O₁₀、Sr₂KP₃O₁₀、Sr₂RbP₃O₁₀、Sr₂CsP₃O₁₀、Ba₂KP₃O₁₀、Ba₂RbP₃O₁₀、Ba₂CsP₃O₁₀、Y₅ (P₃O₁₀)₃、VCsP₃O₁₀、CrCs₂P₃O₁₀、Cr₃K (P₃O₁₀)₂、Cr₃Rb (P₃O₁₀)₂、Cr₃Cs (P₃O₁₀)₂、MnCs₂P₃O₁₀、AlCs₂P₃O₁₀、Al₃Cs (P₃O₁₀)₂、GaCs₂P₃O₁₀、In₅ (P₃O₁₀)₃、La₅ (P₃O₁₀)₃、Pr₅ (P₃O₁₀)₃、Nd₅ (P₃O₁₀)₃、Sm₅ (P₃O₁₀)₃、Gd₅ (P₃O₁₀)₃、Er₅ (P₃O₁₀)₃、Yb₅ (P₃O₁₀)₃、Ca₃P₄O₁₃、Sr₃P₄O₁₃、Ba₃P₄O₁₃、Ba₂MgP₄O₁₃、Y₂P₄O₁₃、Cr₂P₄O₁₃、Mn₂P₄O₁₃、Gd₂P₄O₁₃、Pb₃P₄O₁₃、Bi₂P₄O₁₃、La₂P₄O₁₃、任意它们的水合形式、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐选自:MgHPO₄、CaHPO₄、SrHPO₄、BaHPO₄、Mg₂P₂O₇、Ca₂P₂O₇、Sr₂P₂O₇、Ba₂P₂O₇、YKP₂O₇、Mn₂P₂O₇、MnKP₂O₇、AlKP₂O₇、ErKP₂O₇、Ca₃P₄O₁₃、Sr₃P₄O₁₃、Ba₃P₄O₁₃、任意它们的水合形式、以及它们的混合物。

[0159] 在本发明的一个实施方案中,所述一种或多种非磷酸根阴离子选自由分子式(IIIa)至(III d)、(IVa)至(IVg)、以及它们的混合物表示的组:



[0171] 在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种非磷酸根阴离子选自由分子式(IIIa)、(IVa)、以及它们的混合物表示的组:



[0174] 所述一种或多种非磷酸盐的非限制性示例为碱土金属的硫酸盐、碱土金属的钽酸盐、混合的碱金属和碱土金属的硫酸盐、以及混合的碱金属和碱土金属的钽酸盐。在本发明的一个实施方案中,所述一种或多种非磷酸盐选自:CaSO₄、SrSO₄、BaSO₄、SrK₂ (SO₄)₂、SrRb₂ (SO₄)₂、Ca₂K₂ (SO₄)₃、Ca₂Rb₂ (SO₄)₃、Ca₂Cs₂ (SO₄)₃、CaTa₄O₁₁、SrTa₄O₁₁、BaTa₄O₁₁、MgTa₂O₆、CaTa₂O₆、SrTa₂O₆、BaTa₂O₆、Mg₂Ta₂O₇、Ca₂Ta₂O₇、Sr₂Ta₂O₇、SrK₂Ta₂O₇、Ba₂Ta₂O₇、Ba₃Ta₂O₈、Mg₄Ta₂O₉、Ca₄Ta₂O₉、Sr₄Ta₂O₉、Ba₄Ta₂O₉、Ca₅Ta₂O₁₀、Ca₂KTa₃O₁₀、Ca₂RbTa₃O₁₀、Ca₂CsTa₃O₁₀、Sr₂KTa₃O₁₀、Sr₂RbTa₃O₁₀、Sr₂CsTa₃O₁₀、Mg₅Ta₄O₁₅、Sr₅Ta₄O₁₅、Ba₅Ta₄O₁₅、Sr₂KTa₅O₁₅、Ba₂KTa₅O₁₅、Sr₆Ta₂O₁₁、Ba₆Ta₂O₁₁、任意它们的水合形式、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案

中,所述一种或多种非磷酸盐选自:CaSO₄、CaTa₂O₆、SrSO₄、SrTa₂O₆、BaSO₄、BaTa₂O₆、任意它们的水合形式、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种非磷酸盐选自:BaSO₄、BaTa₂O₆、任意它们的水合形式、以及它们的混合物。

[0175] 在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种无定形磷酸盐选自:KH₂(1-x)PO_(4-x)、RbH₂(1-x)PO_(4-x)、CsH₂(1-x)PO_(4-x)、K_wRb_(1-w)H₂(1-x)PO_(4-x)、K_wCs_(1-w)H₂(1-x)PO_(4-x)、Rb_wCs_(1-w)H₂(1-x)PO_(4-x)、任意它们的水合形式、以及它们的混合物;其中x为等于或大于0且等于或小于1的任意实数,并且其中w为大于0且小于1的任意实数;所述一种或多种结晶磷酸盐选自:Ca₂P₂O₇、CaHPO₄、Sr₂P₂O₇、SrHPO₄、Ba₂P₂O₇、BaHPO₄、任意它们的水合形式、以及它们的混合物;并且所述一种或多种非磷酸盐选自:CaSO₄、CaTa₂O₆、SrSO₄、SrTa₂O₆、BaSO₄、BaTa₂O₆、任意它们的水合形式、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种无定形磷酸盐为KH₂(1-x)PO_(4-x),其中x为等于或大于0且等于或小于1的任意实数;所述一种或多种结晶磷酸盐为Ba₂P₂O₇;并且所述一种或多种非磷酸盐化合物为BaSO₄。

[0176] 在本发明的一个实施方案中,所述脱水催化剂还包含氧化硅(SiO₂)。在本发明的另一个实施方案中,所述氧化硅选自无定形二氧化硅、石英、磷石英、方石英、斜硅石、柯石英、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述氧化硅为无定形二氧化硅。在本发明的另一个实施方案中,所述氧化硅具有小于约10m²/g的比表面积。在本发明的另一个实施方案中,所述脱水催化剂包含KH₂(1-x)PO_(4-x)、BaSO₄、Ba₂P₂O₇、以及无定形二氧化硅;其中x为等于或大于0且等于或小于1的任意实数。在本发明的另一个实施方案中,所述脱水催化剂基本上由KH₂(1-x)PO_(4-x)、BaSO₄、Ba₂P₂O₇、以及无定形二氧化硅组成;其中x为等于或大于0且等于或小于1的任意实数。

[0177] 式(I)、(Ia)和(Ib)中的变量x为等于或大于0且等于或小于1的任意实数。在本发明的一个实施方案中,x等于约0。在本发明的另一个实施方案中,x等于约1。在本发明的另一个实施方案中,x小于约0.8。在本发明的另一个实施方案中,x小于约0.6。在本发明的另一个实施方案中,x小于约0.5。在本发明的另一个实施方案中,x介于约0.1和约0.5之间。在本发明的另一个实施方案中,x介于约0.25和约0.45之间。在本发明的另一个实施方案中,x等于约0.4。在本发明的另一个实施方案中,x等于约0.4,并且所述一种或多种一价阳离子为Cs⁺。式(Ib)中的变量w为大于0且小于1的任意实数。在本发明的一个实施方案中,w小于约0.2或大于约0.8。在本发明的另一个实施方案中,w小于约0.1或大于约0.9。

[0178] 在本发明的一个实施方案中,所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐基本上由以下项组成:(a)一种或多种一价阳离子,以及(b)由分子式(Ic)表示的磷酸根阴离子:



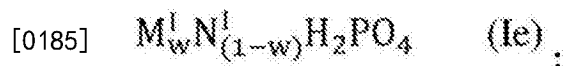
[0180] 其中所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐呈电中性。在本发明的另一个实施方案中,将所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐中的至少一种用基本上由以下项组成的一种或多种结晶磷酸盐替换:(a)一种或多种一价阳离子,以及(b)由分子式(Ic)表示的磷酸根阴离子。

[0181] 在本发明的一个实施方案中,所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐选自自由分子式(Id)表示的组:



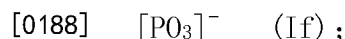
[0183] 其中 M^I 为一价阳离子。在本发明的另一个实施方案中,将所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐中的至少一种用由分子式 (Id) 表示的一种或多种结晶磷酸盐替换。

[0184] 在本发明的一个实施方案中,所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐选自由分子式 (Ie) 表示的组:



[0186] 其中 M^I 和 N^I 为两种不同的一价阳离子;其中 w 为大于0且小于1的任意实数。在本发明的另一个实施方案中,将所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐中的至少一种用由分子式 (Ie) 表示的一种或多种结晶磷酸盐替换。

[0187] 在本发明的一个实施方案中,所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐基本上由以下项组成:(a) 一种或多种一价阳离子,以及 (b) 由经验式 (If) 表示的磷酸根阴离子:



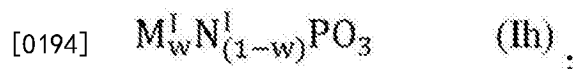
[0189] 其中所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐呈电中性。在本发明的另一个实施方案中,将所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐中的至少一种用基本上由以下项组成的一种或多种结晶磷酸盐替换:(a) 一种或多种一价阳离子,以及 (b) 由经验式 (If) 表示的磷酸根阴离子。在本发明的上下文中,由经验式 (If) 表示的阴离子可指环磷酸盐的阴离子或长链线性多磷酸盐的阴离子,如在David R.Gard的“Phosphoric Acids and Phosphates,Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”(在线发表:2005年7月15日)和D.E.C.Corbridge的“Phosphorus:Chemistry,Biochemistry and Technology”(2013)中有所描述。当经验式 (If) 指长链多磷酸盐的阴离子时,经验式的不精确在于,其不包括归于两个端基氧的过量负电荷的微扰。

[0190] 在本发明的一个实施方案中,所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐选自由经验式 (Ig) 表示的组:



[0192] 其中 M^I 为一价阳离子。在本发明的另一个实施方案中,将所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐中的至少一种用由经验式 (Ig) 表示的一种或多种结晶磷酸盐替换。

[0193] 在本发明的一个实施方案中,所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐选自由经验式 (Ih) 表示的组:



[0195] 其中 M^I 和 N^I 为两种不同的一价阳离子;其中 w 为大于0且小于1的任意实数。在本发明的另一个实施方案中,将所述脱水催化剂的所述一种或多种无定形磷酸盐中的至少一种用由经验式 (Ih) 表示的一种或多种结晶磷酸盐替换。在本发明的上下文中,由经验式 (Ig) 或 (Ih) 表示的盐可指环磷酸盐或长链线性多磷酸盐,如在David R.Gard的“Phosphoric Acids and Phosphates,Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”(在线发表:2005年7月15日)和D.E.C.Corbridge的“Phosphorus:Chemistry,Biochemistry and

Technology” (2013) 中有所描述。当由经验式 (I_g) 或 (I_h) 表示的盐指长链多磷酸盐时, 经验式的不精确在于, 其不包括归于两个端基氧的产生电中性结构所需的微量质子或过量一价阳离子。

[0196] 在本发明的一个实施方案中, 所述脱水催化剂还包含一种或多种惰性载体。惰性载体的非限制性示例为二氧化硅或硅酸盐、氧化铝或铝酸盐、铝硅酸盐、二氧化钛或钛酸盐、氧化锆或锆酸盐、碳 (诸如活性炭、金刚石、石墨、或富勒烯)、硫酸盐、磷酸盐、钽酸盐、二氧化铈、其它金属氧化物、以及它们的混合物。在本文明确描述的反应的上下文中, 在本发明的一个实施方案中, 惰性载体基本上由氧化硅 (SiO₂) 组成。在本发明的另一个实施方案中, 所述氧化硅选自无定形二氧化硅、石英、鳞石英、方石英、斜硅石、柯石英、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中, 所述氧化硅为无定形二氧化硅。在本发明的另一个实施方案中, 所述氧化硅具有小于约 10 m²/g 的比表面积。当存在时, 惰性载体的量基于所述脱水催化剂的总重量计为约 20 重量% 至约 90 重量%。

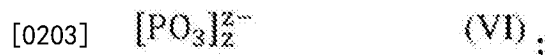
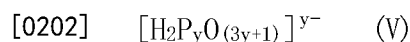
[0197] 供替代的催化剂可用于将羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物脱水成丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物, 所述催化剂包含一种或多种选自不含磷的阴离子、杂多阴离子和磷酸根加合物的阴离子。不含磷的阴离子的非限制性示例为砷酸根、缩聚砷酸根、硝酸根、硫酸根、缩聚硫酸根、硼酸根、碳酸根、铬酸根、缩聚铬酸根、钒酸根、铋酸根、钼酸根、硒酸根、缩聚硅酸根、缩聚铝酸根、锆酸根、缩聚锆酸根、钨酸根、缩聚钨酸根、以及对本领域普通技术人员而言可能显而易见的其它单体含氧阴离子或多氧阴离子。杂多阴离子的非限制性示例为杂多磷酸根, 诸如砷磷酸根、磷铝酸根、磷硼酸根、磷铬酸根、磷钨酸根、磷硅酸根、磷硫酸根、磷钨酸根、以及对本领域普通技术人员而言可能显而易见的其它示例。磷酸根加合物的非限制性示例为磷酸根阴离子与碲酸、卤离子、硼酸根、碳酸根、硝酸根、硫酸根、铬酸根、硅酸根、草酸根、它们的混合物的加合物, 以及对本领域普通技术人员而言可能显而易见的其它示例。

[0198] III. 催化剂制备方法

[0199] 在本发明的一个实施方案中, 制备脱水催化剂的方法包括使以下接触:

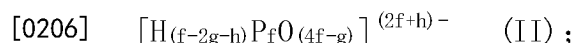
[0200] (a) 脱水催化剂前体混合物, 该脱水催化剂前体混合物包含: 一种或多种无定形磷酸盐前体、一种或多种结晶磷酸盐、以及一种或多种非磷酸盐; 其中所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐前体呈基本上化学惰性;

[0201] 其中所述一种或多种无定形磷酸盐前体基本上由以下项组成: i) 一种或多种阳离子, 以及 ii) 一种或多种磷酸根阴离子, 选自由分子式 (V) 和 (VI) 表示的组:



[0204] 其中 y 为等于或大于 1 的任意整数, 并且 z 为等于或大于 3 的任意整数; 其中所述一种或多种无定形磷酸盐前体呈电中性;

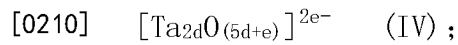
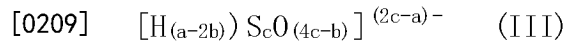
[0205] 其中所述一种或多种结晶磷酸盐基本上由以下项组成: i) 一种或多种阳离子, 以及 ii) 一种或多种磷酸根阴离子, 选自由分子式 (II) 表示的组:



[0207] 其中 f 为正整数; 其中 g 为正整数或零; 其中 h 为整数; 其中 (f-2g-h) 等于或大于零; 其中 (4f-g) 大于零; 其中 (2f+h) 大于零; 其中 (4h/f) 等于或大于 -2 且等于或小于 1; 其中所

述一种或多种结晶磷酸盐呈电中性；并且

[0208] 其中所述一种或多种非磷酸盐基本上由以下项组成：i) 一种或多种阳离子，以及 ii) 一种或多种非磷酸根阴离子，选自由分子式 (III) 和 (IV) 表示的组：



[0211] 其中a和b为正整数或零；其中c、d和e为正整数；其中(a-2b)等于或大于零；其中(2c-a)大于零；其中所述一种或多种非磷酸盐呈电中性；与

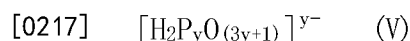
[0212] (b) 包含水蒸气的气体混合物；

[0213] 其中所述气体混合物中的水分压等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点水分压；其中所述脱水催化剂前体混合物与所述气体混合物之间的所述接触步骤在等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点温度的温度下进行；并且其中作为所述一种或多种无定形磷酸盐前体与所述水蒸气接触的结果，产生一种或多种无定形磷酸盐。在本发明的另一个实施方案中，所述一种或多种无定形磷酸盐前体的所述一种或多种阳离子选自一价阳离子、多价阳离子、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中，所述一种或多种无定形磷酸盐前体的所述一种或多种阳离子选自一价阳离子。在本发明的另一个实施方案中，所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种阳离子选自一价阳离子、多价阳离子、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中，所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种阳离子选自多价阳离子。在本发明的另一个实施方案中，所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种阳离子选自一价阳离子、多价阳离子、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中，所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种阳离子选自多价阳离子。

[0214] 在本发明的一个实施方案中，制备脱水催化剂的方法包括使以下接触：

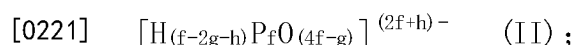
[0215] (a) 脱水催化剂前体混合物，该脱水催化剂前体混合物包含：一种或多种无定形磷酸盐前体、一种或多种结晶磷酸盐、以及一种或多种非磷酸盐；其中所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐前体呈基本上化学惰性；

[0216] 其中所述一种或多种无定形磷酸盐前体基本上由以下项组成：i) 一种或多种一价阳离子，以及 ii) 一种或多种磷酸根阴离子，选自由分子式 (V) 和 (VI) 表示的组：



[0219] 其中y为等于或大于1的任意整数，并且z为等于或大于3的任意整数；其中所述一种或多种无定形磷酸盐前体呈电中性；

[0220] 其中所述一种或多种结晶磷酸盐基本上由以下项组成：i) 一种或多种多价阳离子，以及 ii) 一种或多种磷酸根阴离子，选自由分子式 (II) 表示的组：



[0222] 其中f为正整数；其中g为正整数或零；其中h为整数；其中(f-2g-h)等于或大于零；其中(4f-g)大于零；其中(2f+h)大于零；其中(4h/f)等于或大于-2且等于或小于1；其中所述一种或多种结晶磷酸盐呈电中性；并且

[0223] 其中所述一种或多种非磷酸盐基本上由以下项组成：i) 一种或多种多价阳离子，以及 ii) 一种或多种非磷酸根阴离子，选自由分子式 (III) 和 (IV) 表示的组：

[0224] $[H_{(a-2b)}S_cO_{(4c-b)}]^{(2c-a)-}$ (III)

[0225] $[Ta_{2a}O_{(5d+e)}]^{2e-}$ (IV);

[0226] 其中a和b为正整数或零;其中c、d和e为正整数;其中(a-2b)等于或大于零;其中(2c-a)大于零;其中所述一种或多种非磷酸盐呈电中性;与

[0227] (b) 包含水蒸气的气体混合物;

[0228] 其中所述气体混合物中的水分压等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点水分压;其中所述脱水催化剂前体混合物与所述气体混合物之间的所述接触步骤在等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点温度的温度下进行;并且其中作为所述一种或多种无定形磷酸盐前体与所述水蒸气接触的结果,产生一种或多种无定形磷酸盐。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐前体呈实质上化学惰性。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐前体呈化学惰性。在本发明的另一个实施方案中,所述脱水催化剂前体混合物中所述一种或多种无定形磷酸前体的重量分数介于约0.1和约0.8之间。在本发明的上下文中,由分子式(VI)表示的阴离子可指环磷酸盐的阴离子或长链线性多磷酸盐的阴离子,如在David R.Gard的“Phosphoric Acids and Phosphates,Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”(在线发表:2005年7月15日)和D.E.C.Corbridge的“Phosphorus:Chemistry,Biochemistry and Technology”(2013)中有所描述。当分子式(VI)指长链多磷酸盐的阴离子时,分子式的不精确在于,其不包括归于两个端基氧的过量负电荷的微扰。

[0229] 在本发明的上下文中,三相点是以下三相在热力学平衡下共存的温度和水分压:结晶单磷酸二氢盐或二磷酸二氢盐、结晶多磷酸盐、以及无定形磷酸盐。以举例的方式但不限于,三相点可通过确定水分压与温度的相平衡图(参见图2)中的(三条中的)两条相界曲线的相交处来定位:

[0230] 曲线A:较低温度和水分压(例如,对于钾盐低于约248°C和0.85巴;对于铯盐低于约267°C和0.35巴)下,i)结晶单磷酸二氢盐或结晶二磷酸二氢盐与ii)结晶多磷酸盐之间的相界;

[0231] 曲线B:在较高温度和中等水分压(例如,对于钾盐高于约248°C和0.85巴;对于铯盐高于约267°C和0.35巴)下,i)结晶多磷酸盐与ii)无定形磷酸盐之间的相界;以及

[0232] 曲线C:在较高温度和较高水分压下,i)结晶单磷酸二氢盐或结晶二磷酸二氢盐与ii)无定形磷酸盐之间的相界。

[0233] 相界曲线可通过本领域的技术人员已知的任何方法来确定,诸如以举例的方式但不限于,原位x射线衍射法(XRD)、热分析法(例如,热重量分析、差热分析和差示扫描量热法)、拉曼光谱法、红外光谱法(IR)、核磁共振(NMR)光谱法、或描述于Taninouchi,Y.-k.等人,J.Electrochem.Soc.156:B572-B579(2009);或Ikeda,A.和Haile,S.M.,Solid State Ionics 2012,213:63-71(2012)(全部以引用方式并入本文)中的方法。作为一个示例,在基于原位XRD技术的方法中,使前体磷酸盐在较高温度(例如450°C)下与由惰性气体(例如氮气、氦气或空气)和特定水分压的水蒸气组成的气体流进行接触,直至实现平衡。然后,使温度逐渐减小,同时监测x射线衍射图的变化,直至观察到相变。在不同的水分压下重复相同

的过程,并且记录转变温度。相对于转变温度(以线性标度计)绘制水分压(以对数标度计)并且拟合阿伦尼乌斯方程($\log_{10}(P_{H_2O}) = A + B/T$)。最终,通过确定两条相界曲线(即图2中的曲线A和曲线B)之间的相交点来计算三相点。

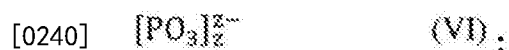
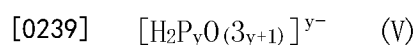
[0234] 在本发明的一个实施方案中,所述脱水催化剂前体混合物与所述气体混合物之间的所述接触步骤期间的温度等于或大于所述一种或多种前体磷酸盐中至少一种的三相点温度。在本发明的另一个实施方案中,所述脱水催化剂前体混合物与所述气体混合物之间的所述接触步骤期间的温度等于或大于所述一种或多种前体磷酸盐的最低三相点温度。在本发明的另一个实施方案中,所述脱水催化剂前体混合物与所述气体混合物之间的所述接触步骤期间的温度等于或大于所述一种或多种前体磷酸盐的最高三相点温度。在本发明的另一个实施方案中,所述脱水催化剂前体混合物与所述气体混合物之间的所述接触步骤期间的温度等于或大于所述一种或多种前体磷酸盐的最低三相点温度和最高三相点温度之间的平均温度。在本发明的另一个实施方案中,所述脱水催化剂前体混合物与所述气体混合物之间的所述接触步骤期间的温度比所述一种或多种前体磷酸盐中至少一种的三相点温度高至少10°C。在本发明的另一个实施方案中,所述脱水催化剂前体混合物与所述气体混合物之间的所述接触步骤期间的温度比所述一种或多种前体磷酸盐中至少一种的三相点温度高至少50°C。在本发明的另一个实施方案中,所述脱水催化剂前体混合物与所述气体混合物之间的所述接触步骤期间的温度比所述一种或多种前体磷酸盐中至少一种的三相点温度高至少100°C。

[0235] 在本发明的一个实施方案中,所述气体混合物中的水分压等于或大于所述一种或多种前体磷酸盐中至少一种的三相点水分压。在本发明的另一个实施方案中,所述气体混合物中的水分压等于或大于所述一种或多种前体磷酸盐的最低三相点水分压。在本发明的另一个实施方案中,所述气体混合物中的水分压等于或大于所述一种或多种前体磷酸盐的最高三相点水分压。在本发明的另一个实施方案中,所述气体混合物中的水分压等于或大于所述一种或多种前体磷酸盐的最低三相点水分压与最高三相点水分压之间的平均水分压。在本发明的一个实施方案中,所述气体混合物中的水分压比所述一种或多种前体磷酸盐中至少一种的三相点水分压高至少1巴。在本发明的一个实施方案中,所述气体混合物中的水分压比所述一种或多种前体磷酸盐中至少一种的三相点水分压高至少2巴。在本发明的一个实施方案中,所述气体混合物中的水分压比所述一种或多种前体磷酸盐中至少一种的三相点水分压高至少5巴。

[0236] 在本发明的另一个实施方案中,制备脱水催化剂的方法包括使以下接触:

[0237] (a) 脱水催化剂前体混合物,该脱水催化剂前体混合物包含:一种或多种无定形磷酸盐前体、一种或多种结晶磷酸盐、以及一种或多种非磷酸盐;其中所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐前体呈基本上化学惰性;

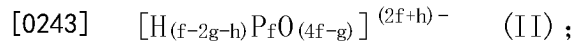
[0238] 其中所述一种或多种无定形磷酸盐前体基本上由以下项组成: i) 一种或多种一价阳离子;以及 ii) 一种或多种磷酸根阴离子,选自由分子式 (V) 和 (VI) 表示的组:



[0241] 其中y为等于或大于1的任意整数,并且z为等于或大于3的任意整数;其中所述一

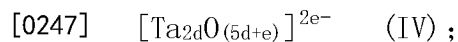
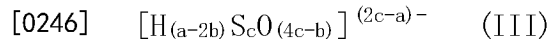
种或多种无定形磷酸盐前体呈电中性；

[0242] 其中所述一种或多种结晶磷酸盐基本上由以下项组成：i) 一种或多种多价阳离子，以及ii) 一种或多种磷酸根阴离子，选自由分子式 (II) 表示的组：



[0244] 其中f为正整数；其中g为正整数或零；其中h为整数；其中(f-2g-h)等于或大于零；其中(4f-g)大于零；其中(2f+h)大于零；其中(4h/f)等于或大于-2且等于或小于1；其中所述一种或多种结晶磷酸盐呈电中性；并且

[0245] 其中所述一种或多种非磷酸盐基本上由以下项组成：i) 一种或多种多价阳离子，以及ii) 一种或多种非磷酸根阴离子，选自由分子式 (III) 和 (IV) 表示的组：



[0248] 其中a和b为正整数或零；其中c、d和e为正整数；其中(a-2b)等于或大于零；其中(2c-a)大于零；其中所述一种或多种非磷酸盐呈电中性；与

[0249] (b) 包含水的气体混合物；

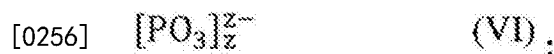
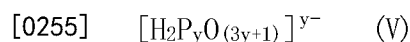
[0250] 其中所述气体混合物中的水分压等于或大于约4.0巴；

[0251] 其中所述脱水催化剂前体混合物与所述气体混合物之间的所述接触步骤在等于或大于约250℃的温度下进行；并且其中作为所述一种或多种无定形磷酸盐前体与所述水蒸气接触的结果，产生一种或多种无定形磷酸盐。在本发明的另一个实施方案中，所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐前体呈实质上化学惰性。在本发明的另一个实施方案中，所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐前体呈化学惰性。在本发明的另一个实施方案中，所述脱水催化剂前体混合物中所述一种或多种无定形磷酸前体的重量分数介于约0.1和约0.8之间。

[0252] 在本发明的另一个实施方案中，制备脱水催化剂的方法包括使以下接触：

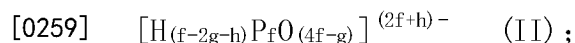
[0253] (a) 脱水催化剂前体混合物，该脱水催化剂前体混合物包含：一种或多种无定形磷酸盐前体、一种或多种结晶磷酸盐、以及一种或多种非磷酸盐；其中所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐前体呈基本上化学惰性；

[0254] 其中所述一种或多种无定形磷酸盐前体基本上由以下项组成：i) 一种或多种一价阳离子，选自K⁺、Rb⁺、Cs⁺、以及它们的混合物；以及ii) 一种或多种磷酸根阴离子，选自由分子式 (V) 和 (VI) 表示的组：



[0257] 其中y为等于或大于1的任意整数，并且z为等于或大于3的任意整数；其中所述一种或多种无定形磷酸盐前体呈电中性；

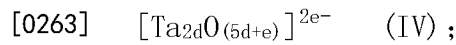
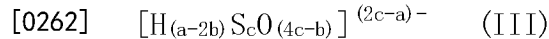
[0258] 其中所述一种或多种结晶磷酸盐基本上由以下项组成：i) 一种或多种多价阳离子，以及ii) 一种或多种磷酸根阴离子，选自由分子式 (II) 表示的组：



[0260] 其中f为正整数；其中g为正整数或零；其中h为整数；其中(f-2g-h)等于或大于零；其中(4f-g)大于零；其中(2f+h)大于零；其中(4h/f)等于或大于-2且等于或小于1；其中所

述一种或多种结晶磷酸盐呈电中性；并且

[0261] 其中所述一种或多种非磷酸盐基本上由以下项组成：i) 一种或多种多价阳离子，以及ii) 一种或多种非磷酸根阴离子，选自由分子式 (III) 和 (IV) 表示的组：



[0264] 其中a和b为正整数或零；其中c、d和e为正整数；其中(a-2b)等于或大于零；其中(2c-a)大于零；其中所述一种或多种非磷酸盐呈电中性；与

[0265] (b) 包含水的气体混合物；

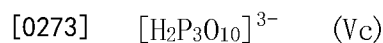
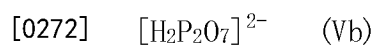
[0266] 其中所述气体混合物中的水分压等于或大于约0.8巴；其中所述脱水催化剂前体混合物与所述气体混合物之间的所述接触步骤在等于或大于约250℃的温度下进行；并且其中作为所述一种或多种无定形磷酸盐前体与所述水蒸气接触的结果，产生一种或多种无定形磷酸盐。在本发明的另一个实施方案中，所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐前体呈实质上化学惰性。在本发明的另一个实施方案中，所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐对所述一种或多种无定形磷酸盐前体呈化学惰性。在本发明的另一个实施方案中，所述脱水催化剂前体混合物中所述一种或多种无定形磷酸前体的重量分数介于约0.1和约0.8之间。

[0267] 在本发明的上下文中，“一种或多种阳离子”是指不同类型的阳离子，并且“一种或多种阴离子”是指不同类型的阴离子。阳离子的非限制性示例为金属阳离子、有机-金属阳离子、铵、取代的铵、含氧阳离子、以及本领域的技术人员已知的其它阳离子。取代的铵及其它阳离子的非限制性示例为异丙基铵、乙二铵、肌氨酸、L-组氨酸、甘氨酸、以及4-氨基吡啶。含氧阳离子的非限制性示例为过氧钒离子和氧钒离子。

[0268] 所述一种和或多种无定形磷酸盐前体的一价阳离子的非限制性示例为碱金属阳离子、有机-金属阳离子、铵、取代的铵、含氧阳离子(例如过氧钒离子)、以及本领域的技术人员已知的其它阳离子。在本发明的一个实施方案中，所述一种或多种无定形磷酸盐前体的所述一种或多种一价阳离子选自： Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 、 Tl^+ 、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中，所述一种或多种无定形磷酸盐前体的所述一种或多种一价阳离子选自： K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中，所述一种或多种无定形磷酸盐前体的所述一种或多种一价阳离子为 K^+ 。

[0269] 在本发明的另一个实施方案中，所述一种或多种无定形磷酸盐前体中的至少一种由选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 和 Tl^+ 中的两种或更多种不同的一价阳离子组成。在本发明的另一个实施方案中，所述一种或多种无定形磷酸盐前体中的至少一种由选自 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 中的两种或更多种不同的一价阳离子组成。

[0270] 在本发明的一个实施方案中，所述一种或多种无定形磷酸盐前体的所述一种或多种磷酸根阴离子选自由分子式 (Va)、(Vb)、(IVc)、(Vd)、(VIa)、(VIb)、(VIc) 以及它们的混合物表示的组：



[0275] $[P_3O_9]^{3-}$ (VIa)

[0276] $[P_6O_{18}]^{6-}$ (VIb)

[0277] $[PO_3]_n^{n-}$ (VIc);

[0278] 其中n为等于或大于3的任意整数。在本发明的上下文中,由分子式(VIc)表示的阴离子可指环磷酸盐的阴离子或长链线性多磷酸盐的阴离子,如在David R. Gard的“Phosphoric Acids and Phosphates, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”(在线发表:2005年7月15日)和D.E.C. Corbridge的“Phosphorus: Chemistry, Biochemistry and Technology”(2013)中有所描述。当分子式(VIc)指长链多磷酸盐的阴离子时,分子式的不精确在于,其不包括归于两个端基氧的过量负电荷的微扰。

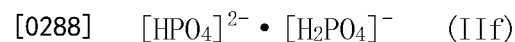
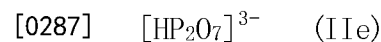
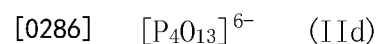
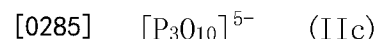
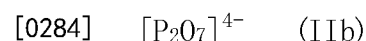
[0279] 无定形磷酸盐前体的非限制性示例为碱金属或混合的碱金属的单磷酸二氢盐、二磷酸二氢盐、三磷酸二氢盐、四聚磷酸二氢盐、三环磷酸盐、四环磷酸盐、五环磷酸盐、六环磷酸盐、八环磷酸盐、十环磷酸盐、以及线性多磷酸盐。在本发明的一个实施方案中,所述一种或多种无定形磷酸盐前体选自: LiH_2PO_4 、 $Li_2H_2P_2O_7$ 、 $Li_3P_3O_9$ 、 $Li_4P_4O_{12}$ 、 $Li_6P_6O_{18}$ 、 $Li_8P_8O_{24}$ 、 $(LiPO_3)_n$ 、 NaH_2PO_4 、 $Na_2H_2P_2O_7$ 、 $Na_3H_2P_3O_{10}$ 、 $Na_3P_3O_9$ 、 $Na_5P_5O_{15}$ 、 $Na_4P_4O_{12}$ 、 $Na_6P_6O_{18}$ 、 $Na_8P_8O_{24}$ 、 $Na_{12}P_{12}O_{36}$ 、 $(NaPO_3)_n$ 、 KH_2PO_4 、 $K_2H_2P_2O_7$ 、 $K_3H_2P_3O_{10}$ 、 $K_4H_2P_4O_{13}$ 、 $K_3P_3O_9$ 、 $K_4P_4O_{12}$ 、 $K_6P_6O_{18}$ 、 $K_8P_8O_{24}$ 、 $K_{10}P_{10}O_{30}$ 、 $(KPO_3)_n$ 、 RbH_2PO_4 、 $Rb_2H_2P_2O_7$ 、 $Rb_3H_2P_3O_{10}$ 、 $Rb_4H_2P_4O_{13}$ 、 $Rb_3P_3O_9$ 、 $Rb_4P_4O_{12}$ 、 $Rb_6P_6O_{18}$ 、 $Rb_8P_8O_{24}$ 、 $(RbPO_3)_n$ 、 CsH_2PO_4 、 $Cs_2H_2P_2O_7$ 、 $Cs_3H_2P_3O_{10}$ 、 $Cs_4H_2P_4O_{13}$ 、 $Cs_3P_3O_9$ 、 $Cs_4P_4O_{12}$ 、 $Cs_6P_6O_{18}$ 、 $Cs_8P_8O_{24}$ 、 $(CsPO_3)_n$ 、 $NaK_3(H_2P_2O_7)_2$ 、 $LiK_2P_3O_9$ 、 $LiNa_2P_3O_9$ 、 $Na_2KP_3O_9$ 、 $Na_2RbP_3O_9$ 、 $Na_2CsP_3O_9$ 、 $Na_3KP_4O_{12}$ 、 $Na_2K_2P_4O_{12}$ 、 $Na_2Rb_2P_4O_{12}$ 、 $Na_3CsP_4O_{12}$ 、 $Li_3Na_3P_6O_{18}$ 、 $Li_3K_3P_6O_{18}$ 、 $Li_2K_4P_6O_{18}$ 、 $Li_3Na_3P_6O_{18}$ 、 $Li_3K_3P_6O_{18}$ 、 $Li_3Rb_3P_6O_{18}$ 、 $Li_3Cs_3P_6O_{18}$ 、 $Na_4Rb_2P_6O_{18}$ 、 $Na_4Cs_2P_6O_{18}$ 、 $LiNa_7P_8O_{24}$ 、 $Na_6K_4P_{10}O_{30}$ 、 $(LiK(PO_3)_2)_n$ 、 $(LiRb(PO_3)_2)_n$ 、 $(Li_2Rb(PO_3)_3)_n$ 、 $(LiCs(PO_3)_2)_n$ 、 $(Li_2Cs(PO_3)_3)_n$ 、任意它们的水合形式、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种无定形磷酸盐前体选自: LiH_2PO_4 、 $(LiPO_3)_n$ 、 NaH_2PO_4 、 $(NaPO_3)_n$ 、 KH_2PO_4 、 $(KPO_3)_n$ 、 RbH_2PO_4 、 $(RbPO_3)_n$ 、 CsH_2PO_4 、 $(CsPO_3)_n$ 、任意它们的水合形式、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种无定形磷酸盐前体选自: KH_2PO_4 、 $(KPO_3)_n$ 、任意它们的水合形式、以及它们的混合物。在本发明的上下文中,由式 $(M^I PO_3)_n$ 、 $(M^I N^I (PO_3)_2)_n$ 、或 $(M^I_2 N^I (PO_3)_3)_n$ 表示的无定形磷酸盐前体(其中 M^I 和 N^I 为两种不同的一价阳离子)可为环磷酸盐或长链线性多磷酸盐。

[0280] 所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子的非限制性示例为碱土金属、过渡金属、后过渡金属或贫金属、以及准金属的阳离子;有机-金属阳离子、取代的铵阳离子、含氧阳离子(例如氧钒离子)、以及本领域的技术人员已知的其它阳离子。在本发明的一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子选自以下金属的阳离子: Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子选自以下金属的阳离子: Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Mn、Al、Er、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子选自二价阳离子、三价阳离子、四价阳离子、五价阳离子、以及它们的混合物。在本

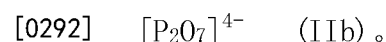
发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子选自:Be²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Sc³⁺、Y³⁺、Ti³⁺、Ti⁴⁺、Zr²⁺、Zr⁴⁺、Hf⁴⁺、V³⁺、V⁴⁺、Nb³⁺、Cr²⁺、Cr³⁺、Mo³⁺、Mo⁴⁺、Mn²⁺、Mn³⁺、Re⁴⁺、Al³⁺、Ga³⁺、In³⁺、Si⁴⁺、Ge⁴⁺、Sn⁴⁺、Pb⁴⁺、Sb³⁺、Sb⁵⁺、Bi³⁺、La³⁺、Ce³⁺、Ce⁴⁺、Pr³⁺、Nd³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Gd³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺、Ho³⁺、Er³⁺、Tm³⁺、Yb³⁺、Lu³⁺、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子选自:Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Y³⁺、Mn²⁺、Mn³⁺、Al³⁺、Er³⁺、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子为Ba²⁺。

[0281] 在本发明的一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐化合物还由一种或多种一价阳离子组成。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种非磷酸盐化合物还由一种或多种一价阳离子组成。所述一种或多种结晶磷酸盐和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种一价阳离子的非限制性示例为碱金属阳离子。在本发明的一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种一价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种一价阳离子选自以下金属的阳离子:Li、Na、K、Rb、Cs、Ag、Tl、以及它们的混合物;并且所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子选自以下金属的阳离子:Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种一价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种一价阳离子选自以下金属的阳离子:K、Rb、Cs、以及它们的混合物;并且所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子和所述一种或多种非磷酸盐的所述一种或多种多价阳离子选自以下金属的阳离子:Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Mn、Al、Er、以及它们的混合物。

[0282] 在本发明的一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种磷酸根阴离子选自自由分子式(IIa)至(IIg)、以及它们的混合物表示的组:



[0290] 在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐的所述一种或多种磷酸根阴离子选自自由分子式(IIa)、(IIb)、以及它们的混合物表示的组:



[0293] 所述一种或多种结晶磷酸盐的非限制性示例为碱土金属、过渡金属、后过渡金属或贫金属、以及准金属的磷酸盐;以及混合的碱金属与碱土金属、过渡金属、后过渡金属或贫金属、以及准金属的磷酸盐。在本发明的一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐选

自: BeHPO_4 、 MgHPO_4 、 CaHPO_4 、 SrHPO_4 、 BaHPO_4 、 BeNH_4PO_4 、 $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{MgK}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 Mg_3K_2 (P_2O_7)₂、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CaK}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 Ca_3K_2 (P_2O_7)₂、 Ca_5K_2 (P_2O_7)₃、 $\text{CaRb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CaCs}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 CaMgP_2O_7 、 Ca_3 (NH_4)₂ (P_2O_7)₂、 Ca_5 (NH_4)₂ (P_2O_7)₃、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SrK}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SrRb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SrCs}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 SrMgP_2O_7 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 BaMgP_2O_7 、 BaCaP_2O_7 、 Sc_4 (P_2O_7)₃、 ScKP_2O_7 、 ScRbP_2O_7 、 ScCsP_2O_7 、 YKP_2O_7 、 YRbP_2O_7 、 YCsP_2O_7 、 TiP_2O_7 、 Ti_2Ba (P_2O_7)₂、 ZrP_2O_7 、 ZrMgP_2O_7 、 HfP_2O_7 、 V_4 (P_2O_7)₃、 VKP_2O_7 、 VRbP_2O_7 、 VCsP_2O_7 、 V_2Sr (P_2O_7)₂、 V_2Ba (P_2O_7)₂、 Nb_2Mg (P_2O_7)₂、 Cr_4 (P_2O_7)₃、 CrHP_2O_7 、 $\text{CrNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 CrKP_2O_7 、 CrRbP_2O_7 、 CrCsP_2O_7 、 Cr_2Mg (P_2O_7)₂、 CrCaP_2O_7 、 Cr_2Ca (P_2O_7)₂、 Cr_2Sr (P_2O_7)₂、 CrBaP_2O_7 、 Cr_2Ba (P_2O_7)₂、 MoP_2O_7 、 MoKP_2O_7 、 MoRbP_2O_7 、 MoCsP_2O_7 、 Mo_2Ba (P_2O_7)₂、 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 MnHP_2O_7 、 $\text{MnK}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 MnKP_2O_7 、 $2\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{Mn}_2\text{KP}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{MnRb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 MnRbP_2O_7 、 MnCsP_2O_7 、 MnCaP_2O_7 、 MnSrP_2O_7 、 MnBaP_2O_7 、 ReP_2O_7 、 $\text{AlNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 AlKP_2O_7 、 AlRbP_2O_7 、 $\text{GaN}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 GaKP_2O_7 、 GaRbP_2O_7 、 InKP_2O_7 、 InRbP_2O_7 、 InCsP_2O_7 、 In_2Ca (P_2O_7)₂、 In_2Sr (P_2O_7)₂、 In_2Ba (P_2O_7)₂、 SiP_2O_7 、 GeP_2O_7 、 SnP_2O_7 、 PbP_2O_7 、 $\text{Sb}^{\text{V}}\text{Sb}^{\text{III}}$ (P_2O_7)₂、 Bi_4 (P_2O_7)₃、 BiHP_2O_7 、 La_4 (P_2O_7)₃、 LaHP_2O_7 、 LaKP_2O_7 、 CeP_2O_7 、 Gd_4 (P_2O_7)₃、 GdKP_2O_7 、 GdRbP_2O_7 、 GdCsP_2O_7 、 TbKP_2O_7 、 TbRbP_2O_7 、 TbCsP_2O_7 、 DyKP_2O_7 、 DyRbP_2O_7 、 DyCsP_2O_7 、 HoKP_2O_7 、 HoRbP_2O_7 、 HoCsP_2O_7 、 ErKP_2O_7 、 ErRbP_2O_7 、 ErCsP_2O_7 、 TmKP_2O_7 、 TmRbP_2O_7 、 TmCsP_2O_7 、 YbHP_2O_7 、 YbKP_2O_7 、 YbRbP_2O_7 、 YbCsP_2O_7 、 LuKP_2O_7 、 LuRbP_2O_7 、 LuCsP_2O_7 、 $\text{Be}_2\text{RbP}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ca}_2\text{KP}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ca}_2\text{RbP}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ca}_2\text{CsP}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Sr}_2\text{KP}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Sr}_2\text{RbP}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Sr}_2\text{CsP}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ba}_2\text{KP}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ba}_2\text{RbP}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ba}_2\text{CsP}_3\text{O}_{10}$ 、 Y_5 (P_3O_{10})₃、 $\text{VCsP}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{CrCs}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 Cr_3K (P_3O_{10})₂、 Cr_3Rb (P_3O_{10})₂、 Cr_3Cs (P_3O_{10})₂、 $\text{MnCs}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{AlCs}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 Al_3Cs (P_3O_{10})₂、 $\text{GaCs}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 In_5 (P_3O_{10})₃、 La_5 (P_3O_{10})₃、 Pr_5 (P_3O_{10})₃、 Nd_5 (P_3O_{10})₃、 Sm_5 (P_3O_{10})₃、 Gd_5 (P_3O_{10})₃、 Er_5 (P_3O_{10})₃、 Yb_5 (P_3O_{10})₃、 $\text{Ca}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Ba}_2\text{MgP}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Y}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Cr}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Gd}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Pb}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Bi}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{La}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、任意它们的水合形式、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种结晶磷酸盐选自: MgHPO_4 、 CaHPO_4 、 SrHPO_4 、 BaHPO_4 、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 YKP_2O_7 、 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 MnKP_2O_7 、 AlKP_2O_7 、 ErKP_2O_7 、 $\text{Ca}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Sr}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 、任意它们的水合形式、以及它们的混合物。

[0294] 在本发明的一个实施方案中,所述一种或多种非磷酸根阴离子选自由分子式(IIIa)至(III d)、(IVa)至(IVg)、以及它们的混合物表示的组:

[0295] $[\text{SO}_4]^{2-}$ (IIIa)

[0296] $[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$ (IIIb)

[0297] $[\text{HSO}_4]^{1-}$ (IIIc)

[0298] $[\text{SO}_4]^{2-} \cdot [\text{HSO}_4]^{-}$ (III d)

[0299] $[\text{Ta}_2\text{O}_6]^{2-}$ (IVa)

[0300] $[\text{Ta}_2\text{O}_7]^{4-}$ (IVb)

[0301] $[\text{Ta}_2\text{O}_9]^{8-}$ (IVc)

[0302] $[\text{Ta}_2\text{O}_{10}]^{10-}$ (IVd)

[0303] $[\text{Ta}_2\text{O}_{11}]^{12-}$ (IVe)

[0304] $[\text{Ta}_4\text{O}_{11}]^{2-}$ (IVf)

[0305] $[\text{Ta}_4\text{O}_{15}]^{10-}$ (IVg)。

[0306] 在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种非磷酸根阴离子选自由分子式(IIIa)、(IVa)、以及它们的混合物表示的组:

[0307] $[\text{SO}_4]^{2-}$ (IIIa)

[0308] $[\text{Ta}_2\text{O}_6]^{2-}$ (IVa)。

[0309] 所述一种或多种非磷酸盐的非限制性示例为碱土金属的硫酸盐、碱土金属的钽酸盐、混合的碱金属和碱土金属的硫酸盐、以及混合的碱金属和碱土金属的钽酸盐。在本发明的一个实施方案中,所述一种或多种非磷酸盐选自: CaSO_4 、 SrSO_4 、 BaSO_4 、 $\text{SrK}_2(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{SrRb}_2(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ca}_2\text{Rb}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ca}_2\text{Cs}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{BaTa}_4\text{O}_{11}$ 、 MgTa_2O_6 、 CaTa_2O_6 、 SrTa_2O_6 、 BaTa_2O_6 、 $\text{Mg}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SrK}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Ca}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Sr}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Ba}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Ca}_5\text{Ta}_2\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ca}_2\text{KTa}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ca}_2\text{RbTa}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ca}_2\text{CsTa}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Sr}_2\text{KTa}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Sr}_2\text{RbTa}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Sr}_2\text{CsTa}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Mg}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ 、 $\text{Ba}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ 、任意它们的水合形式、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种非磷酸盐选自: CaSO_4 、 CaTa_2O_6 、 SrSO_4 、 SrTa_2O_6 、 BaSO_4 、 BaTa_2O_6 、任意它们的水合形式、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种非磷酸盐选自: BaSO_4 、 BaTa_2O_6 、任意它们的水合形式、以及它们的混合物。

[0310] 在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种无定形磷酸盐前体选自: KH_2PO_4 、 $(\text{KPO}_3)_n$ 、 RbH_2PO_4 、 $(\text{RbPO}_3)_n$ 、 CsH_2PO_4 、 $(\text{CsPO}_3)_n$ 、任意它们的水合形式、以及它们的混合物;所述一种或多种结晶磷酸盐选自: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 SrHPO_4 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 BaHPO_4 、任意它们的水合形式、以及它们的混合物;并且所述一种或多种非磷酸盐选自: CaSO_4 、 CaTa_2O_6 、 SrSO_4 、 SrTa_2O_6 、 BaSO_4 、 BaTa_2O_6 、任意它们的水合形式、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种无定形磷酸盐前体为 KH_2PO_4 或 $(\text{KPO}_3)_n$;所述一种或多种结晶磷酸盐为 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$;并且所述一种或多种非磷酸盐化合物为 BaSO_4 。

[0311] 在本发明的一个实施方案中,所述脱水催化剂前体混合物还包含氧化硅 (SiO_2)。在本发明的另一个实施方案中,所述氧化硅选自无定形二氧化硅、石英、磷石英、方石英、斜硅石、柯石英、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述氧化硅为无定形二氧化硅。在本发明的另一个实施方案中,所述氧化硅具有小于约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。在本发明的另一个实施方案中,所述脱水催化剂包含 $(\text{KPO}_3)_n$ 、 BaSO_4 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、以及无定形二氧化硅。在本发明的另一个实施方案中,所述脱水催化剂基本上由 $(\text{KPO}_3)_n$ 、 BaSO_4 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、以及无定形二氧化硅组成。

[0312] 在本发明的一个实施方案中,制备脱水催化剂的方法还包括在与所述气体混合物的所述接触步骤之前,使一种或多种惰性载体与所述脱水催化剂前体混合物混合。惰性载体的非限制性示例为二氧化硅或硅酸盐、氧化铝或铝酸盐、铝硅酸盐、二氧化钛或钛酸盐、氧化锆或锆酸盐、碳(诸如活性炭、金刚石、石墨、或富勒烯)、磷酸盐、硫酸盐、钽酸盐、二氧化铈、其它金属氧化物、以及它们的混合物。在本文明确描述的反应的上下文中,在本发明的一个实施方案中,所述一种或多种惰性载体包含氧化硅 (SiO_2)。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种惰性载体基本上由氧化硅 (SiO_2) 组成。在本发明的另一个实施方案中,所述氧化硅选自无定形二氧化硅、石英、磷石英、方石英、斜硅石、柯石英、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述氧化硅为无定形二氧化硅。在本发明的另一个实施方案中,所述氧化硅具有小于约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

[0313] 制备脱水催化剂的方法包括使所述脱水催化剂前体混合物与包含水蒸气的气体混合物接触。在本发明的一个实施方案中,所述气体混合物中的水分压等于或大于约 0.4 巴。在本发明的另一个实施方案中,所述气体混合物中的水分压等于或大于约 0.8 巴。在本

发明的另一个实施方案中,所述气体混合物中的水分压等于或大于约4巴。在本发明的另一个实施方案中,所述气体混合物中的水分压介于约5巴与约35巴之间。在本发明的另一个实施方案中,所述接触步骤在等于或大于约1巴的总压力下进行。在本发明的另一个实施方案中,所述接触步骤在等于或大于约4巴的总压力下进行。在本发明的另一个实施方案中,所述接触步骤在介于约4巴与约35巴之间的总压力下进行。

[0314] 在本发明的另一个实施方案中,所述脱水催化剂前体混合物与所述气体混合物之间的所述接触步骤在等于或大于约250°C的温度下进行。在本发明的另一个实施方案中,所述脱水催化剂前体混合物与所述气体混合物之间的所述接触步骤在介于约300°C与约450°C之间的温度下进行。

[0315] 制备脱水催化剂的方法可包括使两种或更多种不同的材料混合。该混合步骤可通过本领域的技术人员已知的任何方法进行,例如以举例的方式但不限于:固体混合、浸渍、或共沉淀。在固体混合方法中,采用本领域技术人员已知的任何方法将各种组分物理混合在一起,并且任选地研磨,所述方法以举例的方式但不限于剪切、压延、捏合、挤出、球磨等,并且另选地随后进行任何附加处理或活化步骤。在浸渍方法中,用催化剂可溶性成分处理不溶性材料(例如惰性载体)的悬浮液,并且然后在将混合物转化成更具活性或优选状态的条件处理或活化所得的材料。在共沉淀方法中,通过添加附加成分来沉淀催化剂成分的均相溶液,然后任选地过滤并且加热,以去除溶剂和挥发性物质(例如水、硝酸、二氧化碳、氨、或乙酸)。

[0316] 将催化剂组分与表面活性剂混合后加热可增大催化剂表面积。在本发明的一个实施方案中,制备脱水催化剂的方法还包括在与所述气体混合物的所述接触步骤之前,使一种或多种表面活性剂与所述一种或多种无定形磷酸盐前体、所述一种或多种结晶磷酸盐、所述一种或多种非磷酸盐、或所述脱水催化剂前体混合物混合。在本发明的另一个实施方案中,所述一种或多种表面活性剂是阳离子表面活性剂或两性离子表面活性剂。表面活性剂的非限制性示例为十四烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基溴化铵、癸基三甲基溴化铵、和十八烷基三甲基溴化铵。

[0317] 加热可促进化学反应、热分解、相变和/或去除挥发性物质。在本发明的一个实施方案中,制备脱水催化剂的方法还包括在与所述气体混合物的所述接触步骤之前,将所述一种或多种无定形磷酸盐前体、所述一种或多种结晶磷酸盐、所述一种或多种非磷酸盐、或所述脱水催化剂前体混合物在等于或大于180°C的温度下进行加热。在本发明的另一个实施方案中,制备脱水催化剂的方法还包括在与所述气体混合物的所述接触步骤之前,将所述一种或多种无定形磷酸盐前体、所述一种或多种结晶磷酸盐、所述一种或多种非磷酸盐、或所述脱水催化剂前体混合物在等于或大于300°C的温度下进行加热。在本发明的另一个实施方案中,制备脱水催化剂的方法还包括在与所述气体混合物的所述接触步骤之前,将所述一种或多种无定形磷酸盐前体、所述一种或多种结晶磷酸盐、所述一种或多种非磷酸盐、或所述脱水催化剂前体混合物在介于约350°C和约650°C之间的温度下进行加热。在本发明的另一个实施方案中,制备脱水催化剂的方法还包括在与所述气体混合物的所述接触步骤之前,将所述一种或多种无定形磷酸盐前体、所述一种或多种结晶磷酸盐、所述一种或多种非磷酸盐、或所述脱水催化剂前体混合物在介于约400°C和约450°C之间的温度下进行加热。通常采用本领域技术人员已知的任何方法实施所述加热步骤,诸如以举例的方式但

不限于对流、传导、辐射、微波加热等。加热步骤采用诸如以下设备进行：以举例的方式但不限于各种设计的加热炉、喷雾器、或反应器，包括竖式炉、回转窑、床式反射炉 (hearth furnaces)、流化床反应器、喷雾干燥器。在本发明的一个实施方案中，所述加热步骤的持续时间为约一小时至约七十二小时。在另一个实施方案中，所述加热步骤的持续时间介于约两小时和约十二小时之间。在另一个实施方案中，所述加热步骤的持续时间为约四小时。在一个实施方案中，所述加热步骤中的温度斜坡介于约 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和约 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之间。在另一个实施方案中，所述加热步骤中的温度斜坡为约 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0318] 在本发明的一个实施方案中，制备脱水催化剂的方法还包括在与所述气体混合物的所述接触步骤之前，对所述一种或多种无定形磷酸盐前体、所述一种或多种结晶磷酸盐、所述一种或多种非磷酸盐、或所述脱水催化剂前体混合物的颗粒进行模塑。模塑操作的非限制性示例为粒化、附聚、压实、制粒、和挤出。在本发明的另一个实施方案中，制备脱水催化剂的方法还包括在与所述气体混合物的所述接触步骤之前，使所述一种或多种无定形磷酸盐前体、所述一种或多种结晶磷酸盐、所述一种或多种非磷酸盐、或所述脱水催化剂前体混合物的颗粒的尺寸减小或进行研磨。在本发明的一个实施方案中，制备脱水催化剂的方法还包括在与所述气体混合物的所述接触步骤之前，对所述一种或多种无定形磷酸盐前体、所述一种或多种结晶磷酸盐、所述一种或多种非磷酸盐、或所述脱水催化剂前体混合物的颗粒进行筛分，以选择特定粒度分布的材料。在本发明的另一个实施方案中，制备脱水催化剂的方法还包括将所述一种或多种无定形磷酸盐前体、所述一种或多种结晶磷酸盐、所述一种或多种非磷酸盐、或所述脱水催化剂前体混合物的颗粒筛分至约 $50\mu\text{m}$ 至约 $500\mu\text{m}$ 的中值粒度。在本发明的另一个实施方案中，制备脱水催化剂的方法还包括将所述一种或多种无定形磷酸盐前体、所述一种或多种结晶磷酸盐、所述一种或多种非磷酸盐、或所述脱水催化剂前体混合物的颗粒筛分至约 $100\mu\text{m}$ 至约 $200\mu\text{m}$ 的中值粒度。

[0319] 在另一个实施方案中，通过如下步骤制备脱水催化剂，其包括：(a) 使 KH_2PO_4 、 BaSO_4 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 和无定形二氧化硅混合，以产生脱水催化剂前体混合物，(b) 将所述脱水催化剂前体混合物在约 200°C 与约 650°C 之间加热约一小时至约十二小时，以产生经煅烧的脱水催化剂前体混合物，(c) 任选地对所述经煅烧的脱水催化剂前体混合物进行研磨和筛分，以产生研磨脱水催化剂前体混合物，并且(d) 使所述经煅烧的脱水催化剂前体混合物或所述研磨脱水催化剂前体混合物与包含氮气和水蒸气的气体混合物接触；其中所述气体混合物中的水分压介于约5巴与约15巴之间，并且其中所述接触步骤在介于约 325°C 与约 425°C 之间的温度下进行，以产生所述脱水催化剂。

[0320] 在制备后，所述催化剂可用于催化若干化学反应。反应的非限制性示例为：使乳酸脱水成丙烯酸(如下文进一步所详述)；使3-羟基丙酸或3-羟基丙酸衍生物，或它们的混合物脱水成丙烯酸；使甘油脱水成丙烯醛；在水存在下使乳酸异构化为3-羟基丙酸；在氢气存在下使羟基丙酸还原为丙酸或1-丙醇；使脂族醇脱水成烯烃或链烯；使脂族醇脱氢成醚；其它脱氢反应、水解反应、烷化反应、脱烷基化反应、氧化反应、歧化反应、酯化反应、环化反应、异构化反应、缩合反应、芳构化反应、聚合反应；以及对本领域普通技术人员而言可显而易见的其它反应。

[0321] IV. 制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法

[0322] 发明人意料不到地发现，当根据本发明制备脱水催化剂并且在大于约0.4巴的水

分压下进行脱水反应时,使羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物脱水的方法可产生较高收率的和选择率的丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。不希望被理论所束缚,发明人认为升高的水分压因为从较少质子化催化剂前体形成(或保存)布朗斯台德酸位点而增强催化剂活性。因此,发明人还出乎意料地发现,与本领域通常优选的较低水分压或大气条件相比,在升高的水分压存在下使羟基丙酸脱水的方法可更为有效。

[0323] 提供了将羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物脱水成丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法。在本发明的一个实施方案中,所述羟基丙酸选自乳酸(2-羟基丙酸)、3-羟基丙酸、以及它们的混合物;并且所述羟基丙酸衍生物选自乳酸衍生物、3-羟基丙酸衍生物、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述羟基丙酸是乳酸并且所述羟基丙酸衍生物是乳酸衍生物。

[0324] 乳酸可为D-乳酸、L-乳酸、或它们的混合物。乳酸衍生物可为乳酸的金属盐或铵盐、乳酸的烷基酯、乳酸低聚物、乳酸的环状二酯、乳酸酐、2-烷氧基丙酸或它们的烷基酯、2-芳氧基丙酸或它们的烷基酯、2-酰氧基丙酸或它们的烷基酯、或它们的混合物。乳酸的金属盐的非限制性示例为乳酸钠、乳酸钾、和乳酸钙。乳酸的烷基酯的非限制性示例为乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸2-乙基己酯、以及它们的混合物。乳酸的环状二酯的非限制性示例为二丙交酯。2-烷氧基丙酸的非限制性示例为2-甲氧基丙酸和2-乙氧基丙酸。2-芳氧基丙酸的非限制性示例为2-苯氧基丙酸。2-酰氧基丙酸的非限制性示例为2-乙酰氧基丙酸。在本发明的一个实施方案中,所述乳酸衍生物为乳酸甲酯。乳酸甲酯可以是纯净的,或者与水、甲醇、或它们的混合物处于溶液中。

[0325] 3-羟基丙酸衍生物可为3-羟基丙酸金属盐或铵盐、3-羟基丙酸的烷基酯、3-羟基丙酸低聚物、3-烷氧基丙酸或其烷基酯、3-芳氧基丙酸或其烷基酯、3-酰氧基丙酸或其烷基酯、或它们的混合物。3-羟基丙酸金属盐的非限制性示例为3-羟基丙酸钠、3-羟基丙酸钾、和3-羟基丙酸钙。羟基丙酸烷基酯的非限制性示例为3-羟基丙酸甲酯、3-羟基丙酸乙酯、3-羟基丙酸丁酯、3-羟基丙酸2-乙基己酯、以及它们的混合物。3-烷氧基丙酸的非限制性示例为3-甲氧基丙酸和3-乙氧基丙酸。3-芳氧基丙酸的非限制性示例为3-苯氧基丙酸。3-酰氧基丙酸的非限制性示例为3-乙酰氧基丙酸。

[0326] 丙烯酸衍生物可为丙烯酸的金属盐或铵盐、丙烯酸烷基酯、丙烯酸低聚物、或它们的混合物。丙烯酸的金属盐的非限制性示例为丙烯酸钠、丙烯酸钾、和丙烯酸钙。丙烯酸的烷基酯的非限制性示例为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、或它们的混合物。

[0327] 在本发明的一个实施方案中,制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括使以下接触:a)羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物;b)水蒸气;以及c)本发明公开于部分II(“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)的任意脱水催化剂或公开于部分III(“催化剂制备方法”)的任意脱水催化剂前体混合物;其中所述接触步骤期间的水分压等于或大于所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物中的所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点水分压;其中所述接触步骤在等于或大于所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物中的所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点温度的温度下进行;并且由此作为所述水蒸气以及所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它

们的混合物与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物接触的结果,产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,在制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的所述方法中,所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物是乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物。

[0328] 在本发明的另一个实施方案中,制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括使以下接触:a)羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物;b)水蒸气;以及c)本发明公开于部分II(“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)的任意脱水催化剂或公开于部分III(“催化剂制备方法”)的任意脱水催化剂前体混合物;其中所述接触步骤期间的水分压等于或大于约4巴;其中所述接触步骤在等于或大于约250°C的温度下进行;并且由此作为所述水蒸气以及所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物接触的结果,产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,在制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的所述方法中,所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物是乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物。

[0329] 在本发明的另一个实施方案中,制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括使以下接触:a)羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物;b)水蒸气;以及c)本发明公开于部分II(“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)的任意脱水催化剂或公开于部分III(“催化剂制备方法”)的任意脱水催化剂前体混合物,其中所述一种或多种一价阳离子选自 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、以及它们的混合物;其中所述接触步骤期间的水分压等于或大于约0.8巴;其中所述接触步骤在等于或大于约250°C的温度下进行;并且由此作为所述水蒸气以及所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物接触的结果,产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,在制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的所述方法中,所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物是乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物。

[0330] 在本发明的一个实施方案中,制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括使以下接触:a)羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物;b)水蒸气;c)实质上化学惰性气体或实质上化学惰性液体;以及d)本发明公开于部分II(“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)的任意脱水催化剂或公开于部分III(“催化剂制备方法”)的任意脱水催化剂前体混合物;其中所述接触步骤期间的水分压等于或大于所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物中的所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点水分压;其中所述接触步骤在等于或大于所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物中的所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点温度的温度下进行;并且由此作为所述水蒸气以及所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物接触的结果,产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,在制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的所述方法中,所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物是乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物。

[0331] 在本发明的另一个实施方案中,制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方

法包括使以下接触：a) 羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物；b) 水蒸气；c) 实质上化学惰性气体或实质上化学惰性液体；以及d) 本发明公开于部分II（“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”）的任意脱水催化剂或公开于部分III（“催化剂制备方法”）的任意脱水催化剂前体混合物；其中所述接触步骤期间的水分压等于或大于约4巴；其中所述接触步骤在等于或大于约250℃的温度下进行；并且由此作为所述水蒸气以及所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物接触的结果，产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中，在制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的所述方法中，所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物是乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物。

[0332] 在本发明的另一个实施方案中，制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括使以下接触：a) 羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物；b) 水蒸气；c) 实质上化学惰性气体或实质上化学惰性液体；以及d) 本发明公开于部分II（“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”）的任意脱水催化剂或公开于部分III（“催化剂制备方法”）的任意脱水催化剂前体混合物，其中所述一种或多种一价阳离子选自 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、以及它们的混合物；其中所述接触步骤期间的水分压等于或大于约0.8巴；其中所述接触步骤在等于或大于约250℃的温度下进行；并且由此作为所述水蒸气以及所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物接触的结果，产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中，在制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的所述方法中，所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物是乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物。

[0333] 在本发明的一个实施方案中，所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物在与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间，至少部分地呈气相。在本发明的另一个实施方案中，所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物在与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间，至少部分地呈液相。

[0334] 在本发明的一个实施方案中，提供了制备丙烯酸的方法。该方法包括使以下接触：(a) 气体混合物，该气体混合物包含：i) 羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物；以及ii) 水蒸气；与(b) 本发明公开于部分II（“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”）的任意脱水催化剂或公开于部分III（“催化剂制备方法”）的任意脱水催化剂前体混合物；其中所述接触步骤期间所述气体混合物中的水分压等于或大于所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物中的所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点水分压；其中所述接触步骤在等于或大于所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物中的所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点温度的温度下进行；并且由此作为所述水蒸气以及所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物接触的结果，产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中，在制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的所述方法中，所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物是乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物。

[0335] 在本发明的一个实施方案中，提供了制备丙烯酸的方法。该方法包括使以下接触：(a) 气体混合物，该气体混合物包含：i) 羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物；以及

ii) 水蒸气;与 (b) 本发明公开于部分II (“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)的任意脱水催化剂或公开于部分III (“催化剂制备方法”)的任意脱水催化剂前体混合物;其中所述接触步骤期间所述气体混合物中的水分压等于或大于约4巴;其中所述接触步骤在等于或大于约250°C的温度下进行;并且由此作为所述水蒸气以及所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物接触的结果,产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,在制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的所述方法中,所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物是乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物。

[0336] 在本发明的一个实施方案中,制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括使以下接触:(a) 气体混合物,该气体混合物包含:i) 羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物;以及ii) 水蒸气;与 (b) 本发明公开于部分II (“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)的任意脱水催化剂或公开于部分III (“催化剂制备方法”)的任意脱水催化剂前体混合物,其中所述一种或多种一价阳离子选自 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、以及它们的混合物;其中所述接触步骤期间所述气体混合物中的水分压等于或大于约0.8巴;其中所述接触步骤在等于或大于约250°C的温度下进行;并且由此作为所述水蒸气以及所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物接触的结果,产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,在制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的所述方法中,所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物是乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物。

[0337] 在本发明的一个实施方案中,制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括使以下接触:(a) 液体混合物,该液体混合物包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物;以及 (b) 包含水蒸气的气体混合物;与 (c) 本发明公开于部分II (“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)的任意脱水催化剂或公开于部分III (“催化剂制备方法”)的任意脱水催化剂前体混合物;其中所述接触步骤期间所述气体混合物中的水分压等于或大于所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物中的所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点水分压;其中所述接触步骤在等于或大于所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物中的所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点温度的温度下进行;并且由此作为所述水蒸气以及所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物接触的结果,产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,在制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的所述方法中,所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物是乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物。

[0338] 在本发明的一个实施方案中,制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括使以下接触:(a) 液体混合物,该液体混合物包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物;以及 (b) 包含水蒸气的气体混合物;与 (c) 本发明公开于部分II (“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)的任意脱水催化剂或公开于部分III (“催化剂制备方法”)的任意脱水催化剂前体混合物;其中所述接触步骤期间所述气体混合物中的水分压等于或大于约4巴;其中所述接触步骤在等于或大于约250°C的温度下进行;并且

由此作为所述水蒸气以及所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物接触的结果，产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中，在制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的所述方法中，所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物是乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物。

[0339] 在本发明的一个实施方案中，制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括使以下接触：(a) 液体混合物，该液体混合物包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物；以及 (b) 包含水蒸气的气体混合物；与 (c) 本发明公开于部分II (“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”) 的任意脱水催化剂或公开于部分III (“催化剂制备方法”) 的任意脱水催化剂前体混合物，其中所述一种或多种一价阳离子选自 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、以及它们的混合物；其中所述接触步骤期间所述气体混合物中的水分压等于或大于约0.8巴；其中所述接触步骤在等于或大于约250°C的温度下进行；并且由此作为所述水蒸气以及所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物接触的结果，产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中，在制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的所述方法中，所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物是乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物。

[0340] 在本发明的另一个实施方案中，所述气体混合物还包含实质上化学惰性气体。在本发明的上下文中，实质上化学惰性气体是对所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物，但不必对所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物呈实质上化学惰性的任何气体。实质上化学惰性气体的非限制性示例为氮气、氦气、氩气、二氧化碳、一氧化碳、空气、水蒸气、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中，所述实质上化学惰性气体包括氮气。在本发明的另一个实施方案中，所述实质上化学惰性气体基本上由氮气组成。

[0341] 在另一个实施方案中，包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的所述液体混合物还可包含一种或多种实质上化学惰性液体。实质上化学惰性液体的非限制性示例为水、烃、氯化烃、氟化烃、溴化烃、酯、醚、酮、醛、酸、醇、或它们的混合物。烃的非限制性示例为C5至C8直链和支链烷烃。酯的非限制性示例为乙酸乙酯。醚的非限制性示例为二苯基醚。酮的非限制性示例为丙酮。醇的非限制性示例为甲醇、乙醇、以及C3至C8直链和支链醇。在本发明的一个实施方案中，所述一种或多种实质上化学惰性液体包括水。在本发明的一个实施方案中，所述一种或多种实质上化学惰性液体基本上由水组成。

[0342] 在本发明的一个实施方案中，将包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的液体混合物在接触所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物之前，进料到用于液体混合物的催化反应器的蒸发器上游，以至少部分地变为气体混合物。在本发明的另一个实施方案中，将包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的液体混合物直接进料到催化反应器中并与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物接触。在本发明的另一个实施方案中，将实质上化学惰性气体或实质上化学惰性液体进料到蒸发器中或催化反应器中。可将包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的液体混合物以及实质上化学惰性气体或实质上化学惰性液体共同地或单独地进料到所述蒸发器或所述催化反应器中。实质上化学惰性气体的非限制性示例为氮气、氦气、空气、氩气、二氧化碳、一氧化碳、水蒸气、以及它们的混合物。实质上化学惰性液体的非限制性示例为水、烃、氯化烃、氟化烃、溴化

烃、酯、醚、酮、醛、酸、醇、或它们的混合物。

[0343] 在本发明的一个实施方案中,制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括:a)提供液体混合物,该液体混合物包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物;b)将所述液体混合物与实质上化学惰性气体任选地混合,以形成液体/气体共混物;并且c)使所述液体混合物或所述液体/气体共混物与公开于部分II(“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)的任意脱水催化剂或公开于部分III(“催化剂制备方法”)的任意脱水催化剂前体混合物在约0.4巴或更大的水分压下接触,以产生包含所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的丙烯酸混合物。

[0344] 在本发明的一个实施方案中,制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括:a)提供液体混合物,该液体混合物包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的水性溶液;b)将所述液体混合物与实质上化学惰性气体任选地混合,以形成液体/气体共混物;并且c)使所述液体混合物或所述液体/气体共混物与公开于部分II(“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)的任意脱水催化剂或公开于部分III(“催化剂制备方法”)的任意脱水催化剂前体混合物在约0.4巴或更大的水分压下接触,以产生包含所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的丙烯酸混合物。

[0345] 在本发明的一个实施方案中,制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括:a)提供液体混合物,该液体混合物包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的水性溶液;b)将所述液体混合物与实质上化学惰性气体任选地混合,以形成液体/气体共混物;c)使所述液体混合物或所述液体/气体共混物蒸发,以产生气体混合物;并且d)使所述所述气体混合物与公开于部分II(“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)的任意脱水催化剂或公开于部分III(“催化剂制备方法”)的任意脱水催化剂前体混合物在约0.4巴或更大的水分压下接触,以产生包含所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的丙烯酸混合物。

[0346] 在本发明的一个实施方案中,制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括:a)提供液体混合物,该液体混合物包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的水性溶液,其中羟基丙酸在水性溶液中基本上呈单体形式;b)将所述液体混合物与实质上化学惰性气体任选地混合,以形成液体/气体共混物;c)使所述液体混合物或所述液体/气体共混物蒸发,以产生气体混合物;并且d)使所述所述气体混合物与公开于部分II(“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)的任意脱水催化剂或公开于部分III(“催化剂制备方法”)的任意脱水催化剂前体混合物在约0.4巴或更大的水分压下接触,以产生包含所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的丙烯酸混合物。

[0347] 在本发明的另一个实施方案中,制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括:a)提供液体混合物,该液体混合物包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的水性溶液,其中羟基丙酸在水性溶液中基本上呈单体形式,并且其中羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物占水性溶液的约10重量%和约25重量%之间;b)将所述液体混合物与实质上化学惰性气体任选地混合,以形成液体/气体共混物;c)使所述液体混合物或所述液体/气体共混物蒸发,以产生气体混合物;并且d)使所述所述气体混合物与公开于部分II(“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)的任意脱水催化剂或公开于部分III(“催化剂制备方法”)的任意脱水催化剂前体混合物在约0.4巴或更大

的水分压下接触,以产生包含所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的丙烯酸混合物。

[0348] 在本发明的另一个实施方案中,制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括:a)提供液体混合物,该液体混合物包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的水性溶液,其中羟基丙酸在水性溶液中包含低聚物;b)将所述液体混合物在介于约50℃与约100℃之间的温度下加热,以水解羟基丙酸的低聚物并且产生包含单体羟基丙酸的液体混合物;c)任选地使包含单体羟基丙酸的所述液体混合物与实质上化学惰性气体混合,以形成液体/气体共混物;d)使包含单体羟基丙酸的所述液体混合物或所述液体/气体共混物蒸发,以产生气体混合物;并且e)使所述所述气体混合物与公开于部分II(“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)的任意脱水催化剂或公开于部分III(“催化剂制备方法”)的任意脱水催化剂前体混合物在约0.4巴或更大的水分压下接触,以产生包含所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的丙烯酸混合物。

[0349] 在本发明的另一个实施方案中,制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括:a)提供液体混合物,该液体混合物包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的水性溶液;b)任选地使液体混合物与实质上化学惰性气体混合,以形成液体/气体共混物;c)使所述液体混合物或所述液体/气体共混物蒸发,以产生气体混合物;d)使所述所述气体混合物与公开于部分II(“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)的任意脱水催化剂或公开于部分III(“催化剂制备方法”)的任意脱水催化剂前体混合物在约0.4巴或更大的水分压下接触,以产生包含丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的丙烯酸混合物;并且e)对所述丙烯酸混合物进行冷却,以产生包含丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的液体丙烯酸组合物。

[0350] 在本发明的一个实施方案中,所述液体混合物中的羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的浓度介于约2重量%与约95重量%之间。在本发明的另一个实施方案中,所述液体混合物中的羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的浓度介于约5重量%与约60重量%之间。在本发明的另一个实施方案中,所述液体混合物中的羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的浓度介于约10重量%与约40重量%之间。在本发明的另一个实施方案中,所述液体混合物中的羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的浓度为约20重量%。

[0351] 在本发明的一个实施方案中,液体混合物包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的水性溶液。在本发明的另一个实施方案中,液体混合物包含乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物的水性溶液。在本发明的另一个实施方案中,所述水性溶液中的所述乳酸衍生物选自乳酸的金属盐或铵盐、乳酸的烷基酯、乳酸低聚物、乳酸的环状二酯、乳酸酐、2-烷氧基丙酸或它们的烷基酯、2-芳氧基丙酸或它们的烷基酯、2-酰氧基丙酸或它们的烷基酯、或它们的混合物。

[0352] 在本发明的一个实施方案中,所述水性溶液中乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物的浓度介于约2重量%和约95重量%之间。在本发明的另一个实施方案中,所述水性溶液中乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物的浓度介于约5重量%和约60重量%之间。在本发明的另一个实施方案中,所述水性溶液中乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物的浓度介于约10重量%和约40重量%之间。在本发明的另一个实施方案中,所述水性溶液中乳酸、乳酸衍生

物、或它们的混合物的浓度为约20重量%。在本发明的另一个实施方案中，液体混合物包含乳酸以及乳酸衍生物的水性溶液。在本发明的另一个实施方案中，液体混合物包含基于液体混合物的总重量计小于约30重量%的乳酸衍生物。在本发明的另一个实施方案中，液体混合物包含基于液体混合物的总重量计小于约10重量%的乳酸衍生物。在本发明的另一个实施方案中，液体混合物包含基于液体混合物的总重量计小于约5重量%的乳酸衍生物。

[0353] 乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物的所述水性溶液中，乳酸可为单体形式或低聚物。在本发明的一个实施方案中，乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物的所述水性溶液中的乳酸的低聚物基于乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物的总量计小于约30重量%。在本发明的另一个实施方案中，乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物的所述水性溶液中的乳酸的低聚物基于乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物的总量计小于约10重量%。在本发明的另一个实施方案中，乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物的所述水性溶液中的乳酸的低聚物基于乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物的总量计小于约5重量%。在本发明的另一个实施方案中，乳酸在乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物的所述水性溶液中基本上为单体形式。

[0354] 从乳酸、乳酸衍生物、以及它们的混合物的水性溶液去除低聚物的方法可包括纯化步骤或通过加热步骤水解。在本发明的一个实施方案中，加热步骤可涉及在介于约50°C和约100°C之间的温度下加热乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物的水性溶液，以水解乳酸的低聚物。在本发明的另一个实施方案中，加热步骤可涉及在介于约95°C和约100°C之间的温度下加热乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物的水性溶液，以水解乳酸的低聚物。在本发明的另一个实施方案中，加热步骤可涉及在介于约50°C和约100°C之间的温度下加热乳酸，乳酸衍生物，或它们的混合物的水性溶液，以水解乳酸的低聚物，并且产生单体乳酸水性溶液，所述单体乳酸水性溶液包含基于乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物的总量计至少80重量%的单体形式的乳酸。在本发明的另一个实施方案中，加热步骤可涉及在介于约50°C和约100°C之间的温度下加热乳酸，乳酸衍生物，或它们的混合物的水性溶液，以水解乳酸的低聚物，并且产生单体乳酸水性溶液，所述单体乳酸水性溶液包含基于乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物的总量计至少95重量%的单体形式的乳酸。在本发明的另一个实施方案中，用水对约88重量%的乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物的水性溶液进行稀释，并且使低聚物水解以产生约20重量%乳酸的水性溶液。乳酸低聚物可因其较高沸点而导致丙烯酸选择率损失。随着水性溶液中水含量的降低，由于蒸发步骤中的损失，催化剂反应进料的损失增加。另外，乳酸低聚物可造成焦化、催化剂失活、和反应器堵塞。

[0355] 在本发明的另一个实施方案中，包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的液体混合物还可包含一种或多种抗氧化剂。在本发明的另一个实施方案中，包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的液体混合物还包含丁基化羟基甲苯(BHT)、丁基化羟基苯甲醚(BHA)、或它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中，包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的液体混合物还包含乙二醇、乙二硫醇、甲醇、甲硫醇、或它们的混合物。

[0356] 可采用简单管道或通过雾化喷嘴将液体混合物引入蒸发器或催化反应器中。雾化喷嘴的非限制性示例包括扇形喷嘴、压力-旋流喷雾器、气动喷雾器、双流体喷雾器、旋转喷雾器、和超临界二氧化碳喷雾器。在本发明的一个实施方案中，水性溶液的液滴直径小于约500 μm 。在本发明的另一个实施方案中，水性溶液的液滴直径小于约200 μm 。在本发明的另一

个实施方案中,水性溶液的液滴直径小于约100 μm 。

[0357] 在蒸发步骤中,将所述液体混合物或所述液体/气体共混物加热,以产生气体混合物。在本发明的一个实施方案中,蒸发步骤期间的温度介于约165 $^{\circ}\text{C}$ 和约450 $^{\circ}\text{C}$ 之间。在本发明的另一个实施方案中,蒸发步骤期间的温度介于约200 $^{\circ}\text{C}$ 和约400 $^{\circ}\text{C}$ 之间。在本发明的另一个实施方案中,蒸发步骤期间的温度介于约250 $^{\circ}\text{C}$ 和约375 $^{\circ}\text{C}$ 之间。在本发明的一个实施方案中,在所述蒸发步骤期间蒸发器内的停留时间介于约0.5s和约10s之间。在本发明的另一个实施方案中,在所述蒸发步骤期间蒸发器内的停留时间介于约1s和约5s之间。

[0358] 蒸发步骤可在真空、大气压、或高于大气压下进行。在本发明的一个实施方案中,蒸发步骤在至少约1巴的总压力下进行。在本发明的另一个实施方案中,蒸发步骤在介于约5巴和约40巴之间的总压力下进行。在本发明的另一个实施方案中,蒸发步骤在介于约10巴和约35巴之间的压力下进行。在本发明的另一个实施方案中,蒸发步骤在约25巴的总压力下进行。

[0359] 蒸发步骤可在多种类型的蒸发器中进行,例如但不限于喷雾器、板式热交换器、空流反应器、和固定床流动反应器。蒸发步骤可在液体混合物向下流动或向上流动或水平流动的蒸发器中进行。在本发明的一个实施方案中,蒸发步骤在液体向下流动的蒸发器中进行。而且,蒸发步骤可以间歇形式进行。

[0360] 在本发明的一个实施方案中,蒸发器内表面的材料选自无定形二氧化硅、石英、其它氧化硅、硼硅酸盐玻璃、硅、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,蒸发器内表面的材料是无定形二氧化硅或硼硅酸盐玻璃。

[0361] 在本发明的一个实施方案中,蒸发和接触步骤合并成一步。在本发明的另一个实施方案中,蒸发和接触步骤在单个反应器中相继进行。在本发明的另一个实施方案中,蒸发和接触步骤在串联反应器中相继进行。

[0362] 通过使所述混合物与脱水催化剂接触,使包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的气体混合物或包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的液体混合物转化为丙烯酸、丙烯酸衍生物、以及它们的混合物。脱水催化剂可选自磷酸盐、硫酸盐、钼酸盐、金属氧化物、铝酸盐、硅酸盐、硅铝酸盐(例如沸石)、砷酸盐、硝酸盐、钒酸盐、铈酸盐、硒酸盐、砷磷酸盐、磷铝酸盐、磷硼酸盐、磷铬酸盐、磷钼酸盐、磷硅酸盐、磷硫酸盐、磷钨酸盐、以及它们的混合物、以及对本领域普通技术人员而言可显而易见的其它物质。脱水催化剂可包含一种或多种惰性载体。惰性载体的非限制性示例为二氧化硅或硅酸盐、氧化铝或铝酸盐、铝硅酸盐、二氧化钛或钛酸盐、氧化锆或锆酸盐、碳(诸如活性炭、金刚石、石墨、或富勒烯)、硫酸盐、磷酸盐、钼酸盐、二氧化铈、其它金属氧化物、以及它们的混合物。在本发明的一个实施方案中,脱水催化剂是公开于部分II(“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)中的任意脱水催化剂或公开于部分III(“催化剂制备方法”)中的任意脱水催化剂前体混合物。

[0363] 在本发明的上下文中,“接触”是指所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物表面的紧密靠近作用。羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物必须以慢到足以使脱水反应发生,但快到足以避免羟基丙酸、丙烯酸、或它们的衍生物在所述接触步骤的温度下降解为不期望产物的速率接触脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的表面。几种参数可用于描述所述接触步骤的速率,诸如以举例的

方式但不限于WHSV、GHSV、LHSV、以及每单位可触及催化剂表面积的重量时空速(WVSA),所述WVSA可计算为WHSV与脱水催化剂比表面积(SA)的比率($WVSA=WHSV/SA$);其中单位为: $g/m^2 \cdot h$;其中g是指羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的g数。多种基于惰性气体的吸附的方法可用于测定可触及表面积,包括但不限于本领域的技术人员公知的静态体积测定和重量测定法以及动态法。

[0364] 在本发明的一个实施方案中,使羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物以介于约 $10^4 g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ 和约 $10^{-4} g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ 之间的WVSA接触脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物。在本发明的另一个实施方案中,使羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物以介于约 $10^2 g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ 和约 $10^{-2} g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ 之间的WVSA接触脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物。在本发明的另一个实施方案中,使羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物以介于约 $10 g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ 和约 $0.1 g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ 之间的WVSA接触脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物。

[0365] 在本发明的一个实施方案中,使羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物以介于约 $0.02 h^{-1}$ 和约 $10 h^{-1}$ 之间的WHSV接触脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物。在本发明的另一个实施方案中,使羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物以介于约 $0.2 h^{-1}$ 和约 $1 h^{-1}$ 之间的WHSV接触脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物。在本发明的另一个实施方案中,使羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物以介于约 $0.4 h^{-1}$ 和约 $0.7 h^{-1}$ 之间的WHSV接触脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物。在本发明的另一个实施方案中,使羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物以约 $0.5 h^{-1}$ 的WHSV接触脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物。

[0366] 并且在本发明的另一个实施方案中,当羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物在与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间呈气相时,使包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的气体混合物以介于约 $720 h^{-1}$ 和约 $36,000 h^{-1}$ 之间的GHSV接触脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物。在本发明的另一个实施方案中,使包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的气体混合物以介于约 $1,800 h^{-1}$ 和约 $9,000 h^{-1}$ 之间的GHSV接触脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物。在本发明的另一个实施方案中,使包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的气体混合物以介于约 $3,600 h^{-1}$ 和约 $6,000 h^{-1}$ 之间的GHSV接触脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物。在本发明的另一个实施方案中,使包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的气体混合物以约 $4,500 h^{-1}$ 的GHSV接触脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物。

[0367] 并且在本发明的一个实施方案中,当羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物在与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间呈气相时,羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物在脱水反应之前的浓度基于气体混合物的总摩尔数(在STP条件下计算)计介于约0.5摩尔%和约50摩尔%之间。在本发明的另一个实施方案中,羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物在脱水反应之前的浓度基于气体混合物的总摩尔数(在STP条件下计算)计介于约1摩尔%和约10摩尔%之间。在本发明的另一个实施方案中,羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物在脱水反应之前的浓度基于气体混合物的总摩尔数(在STP条件下计算)计介于约1.5摩尔%和约3.5摩尔%之间。在本发明的另一个实施方案中,羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物在脱水反应之前的浓度基于气体混合物的总摩尔数(在STP条件下计算)计为约2.5摩尔%。

[0368] 在本发明的一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触

步骤期间的温度大于约150℃。在本发明的另一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的温度大于约250℃。在本发明的另一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的温度介于约300℃和约500℃之间。在本发明的另一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的温度介于约325℃和约400℃之间。在本发明的另一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的温度介于约350℃和约375℃之间。

[0369] 在本发明的一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的温度等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种前体磷酸盐中至少一种的三相点温度。在本发明的另一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的温度等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种前体磷酸盐的最低三相点温度。在本发明的另一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的温度等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种前体磷酸盐的最高三相点温度。在本发明的另一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的温度等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种前体磷酸盐的最低三相点温度与最高三相点温度之间的平均温度。在本发明的另一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的温度比所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种前体磷酸盐中至少一种的三相点温度高至少10℃。在本发明的另一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的温度比所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种前体磷酸盐中至少一种的三相点温度高至少50℃。在本发明的另一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的温度比所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种前体磷酸盐中至少一种的三相点温度高至少100℃。

[0370] 在本发明的另一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的所述水分压等于或大于约0.4巴。在本发明的另一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的所述水分压等于或大于约0.8巴。在本发明的另一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的所述水分压等于或大于约4巴。在本发明的另一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的所述水分压介于约5巴和约35巴之间。

[0371] 在本发明的一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的水分压等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种前体磷酸盐中至少一种的三相点水分压。在本发明的另一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的水分压等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种前体磷酸盐的最低三相点水分压。在本发明的另一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的水分压等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种前体磷酸盐的最高三相点水分压。在本发明的另一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的水分压等于或大于所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种前体磷酸盐的最低三相点水分压与最高三相点水分压之间的平均水分压。在本发明的一个实施方案中,与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的水分压比所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一

种或多种前体磷酸盐中至少一种的三相点水分压高至少1巴。在本发明的一个实施方案中，与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的水分压比所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种前体磷酸盐中至少一种的三相点水分压高至少2巴。在本发明的一个实施方案中，与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤期间的水分压比所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种前体磷酸盐中至少一种的三相点水分压高至少5巴。

[0372] 与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的接触步骤可在真空、大气压、或高于大气压下进行。在本发明的一个实施方案中，与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的接触步骤在至少约1巴的总压力下进行。在本发明的另一个实施方案中，与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的接触步骤在介于约5巴和约40巴之间的总压力下进行。在本发明的另一个实施方案中，与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的接触步骤在介于约10巴和约35巴之间的总压力下进行。在本发明的另一个实施方案中，与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的接触步骤在约25巴的总压力下进行。

[0373] 并且在本发明的另一个实施方案中，当羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物呈气相时，与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的接触步骤在气体混合物向下流动、向上流动、或水平流动的催化反应器中进行。在本发明的另一个实施方案中，与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的接触步骤在气体混合物向下流动的催化反应器中进行。而且，与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的接触步骤可以分批形式进行。在本发明的另一个实施方案中，使脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物悬浮于实质上化学惰性液体中。与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的接触步骤可使用本领域的技术人员已知的不同催化反应器进行，诸如以举例的方式但不限于静态反应器、搅拌反应器、循环反应器、填充床流动反应器、以及它们的组合。

[0374] 在本发明的一个实施方案中，与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的接触步骤在被加压以确保所有主要组分均呈液相的设备中进行。在本发明的另一个实施方案中，与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的接触步骤在低温操作以确保所有主要组分均呈液相的设备中进行。在本发明的另一个实施方案中，液体混合物包含实质上化学惰性液体。当所有主要组分均呈液相时，与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的接触步骤可使用本领域的技术人员已知的不同催化反应器进行，诸如以举例的方式但不限于静态反应器、固定床反应器、单级搅拌槽反应器、多级搅拌槽反应器、多级蒸馏塔、以及它们的组合。接触步骤可间歇或连续进行。与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的接触步骤可在包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的液体混合物向下流动、向上流动、或水平流动的催化反应器中进行。在本发明的另一个实施方案中，与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的接触步骤在包含羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的液体混合物向上流动的催化反应器中进行。

[0375] 在本发明的一个实施方案中，羟基丙酸、羟基丙酸衍生物或它们的混合物的脱水或异构化反应至少部分地在水相中发生，并且反应的pH介于约3和约8之间。在本发明的另一个实施方案中，水相中反应的pH介于约4和约7之间。在本发明的另一个实施方案中，水相中反应的pH介于约5和约6之间。

[0376] 在本发明的一个实施方案中，在内表面材料选自无定形二氧化硅、石英、其它氧化

硅、硼硅酸盐玻璃、硅、以及它们的混合物的催化反应器中,使羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物以及水蒸气接触脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物。在本发明的另一个实施方案中,在内表面材料选自无定形二氧化硅、石英、硼硅酸盐玻璃、以及它们的混合物的催化反应器中,使羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物以及水蒸气接触脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物。在本发明的另一个实施方案中,在内表面材料基本上由硼硅酸盐玻璃组成的催化反应器中,使羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物以及水蒸气接触脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物。

[0377] 对在与脱水催化剂或脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤中产生的包含丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的丙烯酸混合物进行冷却,以作为产物流给出液体丙烯酸组合物。必须控制冷却丙烯酸混合物所需的时间,以使丙烯酸聚合或分解为乙烯有所降低。在本发明的一个实施方案中,冷却步骤中丙烯酸混合物的停留时间小于约30s。在本发明的一个实施方案中,冷却步骤中丙烯酸混合物的停留时间介于约0.1s和约10s之间。

[0378] 可使用US20130274518A1(以引用方式并入本文)中所述的萃取、干燥、蒸馏、冷却、部分熔融和漉析方法中的一些或全部,对根据本发明制备的包含丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的液体丙烯酸组合物进行纯化,以制备粗制冰丙烯酸。在纯化之后,使用类似于描述于US20130274697A1(以引用方式并入本文)中的那些的方法使粗制冰丙烯酸聚合,以产生超吸收聚合物。

[0379] 在本发明的一个实施方案中,用醇对所述粗制丙烯酸进行酯化,以产生丙烯酸酯单体。醇的非限制性示例为甲醇、乙醇、丁醇(正丁醇)、2-乙基己醇、异丁醇、叔丁醇、己醇、辛醇、异辛醇、月桂醇、丙醇、异丙醇、羟乙基醇、羟丙基醇、以及多元醇,诸如羟烷基和烷基烷醇胺。在本发明的另一个实施方案中,将所述粗制丙烯酸用甲醇、乙醇、正丁醇、或2-乙基己醇酯化,以分别产生丙烯酸甲酯单体、丙烯酸乙酯单体、丙烯酸正丁酯单体、或丙烯酸2-乙基己酯单体。在本发明的另一个实施方案中,使所述丙烯酸甲酯单体、丙烯酸乙酯单体、丙烯酸正丁酯单体、或丙烯酸2-乙基己酯单体聚合,以分别产生丙烯酸甲酯聚合物、丙烯酸乙酯聚合物、丙烯酸正丁酯聚合物、或丙烯酸2-乙基己酯聚合物。在本发明的甚至另一个实施方案中,使所述丙烯酸甲酯单体、丙烯酸乙酯单体、丙烯酸正丁酯单体、或丙烯酸2-乙基己酯单体与其它单体进行共聚,以分别产生丙烯酸甲酯共聚物、丙烯酸乙酯共聚物、丙烯酸正丁酯共聚物、或丙烯酸2-乙基己酯共聚物。其它单体的非限制性示例为乙酸乙烯酯和乙烯。在本发明的一个实施方案中,使所述丙烯酸甲酯聚合物、丙烯酸乙酯聚合物、丙烯酸正丁酯聚合物、或丙烯酸2-乙基己酯聚合物与甲基丙烯酸甲酯(MMA)共混,以分别产生MMA与丙烯酸甲酯聚合物的共混物、MMA与丙烯酸乙酯聚合物的共混物、MMA与丙烯酸正丁酯聚合物的共混物、MMA与丙烯酸2-乙基己酯聚合物的共混物。聚合物、共聚物、或共混物的非限制性应用为表面涂料、漆、树脂、粘合剂、塑料和分散体。在本发明的另一个实施方案中,所述醇为生物基醇。在本发明的另一个实施方案中,所述其它单体为生物基单体。在本发明的甚至另一个实施方案中,所述MMA为生物基MMA。

[0380] 在本发明的一个实施方案中,制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括使所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、以及它们的混合物和所述水蒸气与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物在足以以至少50%的收率产生丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的条件下接触。在本发明的另一个实施方案中,该方法包括使所述羟基丙酸、

羟基丙酸衍生物、以及它们的混合物和所述水蒸气与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物在足以以至少约70%的收率产生丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的条件下接触。在本发明的另一个实施方案中，该方法包括使所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、以及它们的混合物和所述水蒸气与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物在足以以至少约80%的收率产生丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的条件下接触。在本发明的另一个实施方案中，所述方法条件足以以至少约50%的选择率产生丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中，所述方法条件足以以至少约70%的选择率产生丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中，所述方法条件足以以至少约80%的选择率产生丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中，所述方法条件足以产生丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物，以及为杂质的丙酸，其中所述丙酸的选择率小于约5%。在本发明的另一个实施方案中，所述方法条件足以产生丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物，以及为杂质的丙酸，其中所述丙酸的选择率小于约1%。在本发明的另一个实施方案中，所述方法条件足以以大于约50%的所述所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的转化率，产生丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中，所述方法条件足以以大于约80%的所述所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的转化率，产生丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。

[0381] 在所述有益效果中，由前述实施方案可获得的是低副产物收率。在本发明的一个实施方案中，所述条件足以以小于约5%的收率由羟基丙酸产生丙酸。在本发明的另一个实施方案中，所述条件足以以小于约1%的收率由羟基丙酸产生丙酸。在本发明的一个实施方案中，所述条件足以以各自小于约2%的收率由气态混合物中存在的羟基丙酸产生乙酸、丙酮酸、1,2-丙二醇、羟基丙酮、丙烯酸二聚体、和2,3-戊二酮。在本发明的另一个实施方案中，所述条件足以以各自小于约0.5%的收率由气态混合物中存在的羟基丙酸产生乙酸、丙酮酸、1,2-丙二醇、羟基丙酮、丙烯酸二聚体、和2,3-戊二酮。在本发明的一个实施方案中，所述条件足以以小于约8%的收率由气态混合物中存在的羟基丙酸产生乙醛。在本发明的另一个实施方案中，所述条件足以以小于约4%的收率由气态混合物中存在的羟基丙酸产生乙醛。在本发明的另一个实施方案中，所述条件足以以小于约3%的收率由气态混合物中存在的羟基丙酸产生乙醛。在此之前，据信这些收率是达不到如此之低的。然而这些有益效果实际上是可获得的，由下文所示实施例进一步展示。

[0382] 在本发明的一个实施方案中，制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括：a) 用水对约88重量%乳酸水性溶液进行稀释，以形成约20重量%乳酸水性溶液；b) 在约95°C至约100°C的温度下加热约20重量%的乳酸水性溶液，以水解乳酸的低聚物，从而制得包含基于乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物的总量计至少约95重量%单体形式的乳酸的单体乳酸溶液；c) 将单体乳酸溶液与氮气混合，以形成液体/气体共混物；d) 在具有硼硅酸盐玻璃内表面的蒸发器中，在约0.5s至约0.6s停留时间内，在介于约300°C和约375°C之间的温度下蒸发液体/气体共混物，以产生包含约2.5摩尔%乳酸和约50摩尔%水的气体混合物；e) 在具有硼硅酸盐玻璃内表面的蒸发器中，在约4,500h⁻¹GHSV、在约325°C至约400°C温度在约10巴至约25巴总压力下，使所述所述气体混合物与公开于部分II (“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)的任意脱水催化剂或公开于部分III

(“催化剂制备方法”)的任意脱水催化剂前体混合物接触,产生丙烯酸;以及f)在介于约0.1s和约10s之间的停留时间内冷却丙烯酸。

[0383] 在本发明的一个实施方案中,提供了制备丙烯酸的方法。该方法包括使以下接触:(a)气体混合物,该气体混合物包含:i)乳酸,ii)水,以及iii)氮气,其中所述乳酸以基于所述气体混合物的总摩尔数计约2.5摩尔%的量存在,并且其中所述水以约50摩尔%的量存在,与(b)脱水催化剂前体混合物,该脱水催化剂前体混合物包含:(KPO_3)_n、BaSO₄、Ba₂P₂O₇和SiO₂;其中所述气体混合物与所述脱水催化剂前体混合物的所述接触步骤在具有选自无定形二氧化硅和硼硅酸盐玻璃的内表面材料的反应器中,在约325°C至约400°C的温度下、介于约0.15(g乳酸/g催化剂·h)和约1.0(g乳酸/g催化剂·h)之间的WHSV,以及介于约10巴和约25巴之间的总压力下进行;由此作为所述水和所述乳酸与所述脱水催化剂前体混合物接触的结果,产生丙烯酸。

[0384] 在本发明的另一个实施方案中,制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括使以下接触:a)乳酸烷基酯或包含乳酸烷基酯和溶剂的溶液;b)水蒸气;以及c)本发明公开于部分II(“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)的任意脱水催化剂或公开于部分III(“催化剂制备方法”)的任意脱水催化剂前体混合物;其中所述接触步骤期间的水分压等于或大于所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物中的所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点水分压;其中所述接触步骤在等于或大于所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物中的所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点温度的温度下进行;并且由此作为所述水蒸气和所述乳酸烷基酯与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物接触的结果,产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,乳酸烷基酯选自乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸2-乙基己酯、以及它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中,所述溶剂选自水、甲醇、乙醇、丁醇、2-乙基己醇、异丁醇、异辛醇、以及它们的混合物。

[0385] 在本发明的另一个实施方案中,制备丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物的方法包括:a)提供乳酸烷基酯或包含乳酸烷基酯和溶剂的溶液;b)任选地将乳酸烷基酯或包含乳酸烷基酯和溶剂的溶液与实质上化学惰性气体混合,以形成液体/气体共混物;c)使所述乳酸烷基酯、或包含乳酸烷基酯和溶剂的所述溶液、或所述液体/气体共混物蒸发,以产生气体混合物;并且d)使所述所述气体混合物与公开于部分II(“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)的任意脱水催化剂或公开于部分III(“催化剂制备方法”)的任意脱水催化剂前体混合物在约0.4巴或更大的水分压下接触,以产生所述丙烯酸、丙烯酸衍生物、或它们的混合物。

[0386] 提供了将甘油脱水成丙烯醛的方法。该方法包括使以下接触:(a)甘油,(b)水蒸气,以及(c)本发明公开于部分II(“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”)的任意脱水催化剂或公开于部分III(“催化剂制备方法”)的任意脱水催化剂前体混合物;其中所述接触步骤期间的水分压等于或大于所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物中的所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点水分压;其中所述接触步骤在等于或大于所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物中的所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种无定形磷酸盐前体中

至少一种的三相点温度的温度下进行；并且由此作为所述水蒸气和所述甘油与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物接触的结果，产生所述丙烯醛。

[0387] 提供了用于将乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物异构化成3-羟基丙酸、3-羟基丙酸衍生物、或它们的混合物的方法。该方法包括使以下接触：(a) 3-羟基丙酸、3-羟基丙酸衍生物、或它们的混合物，(b) 水蒸气，以及(c) 本发明公开于部分II（“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”）的任意脱水催化剂或公开于部分III（“催化剂制备方法”）的任意脱水催化剂前体混合物；其中所述接触步骤期间的水分压等于或大于所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物中的所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点水分压；其中所述接触步骤在等于或大于所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物中的所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点温度的温度下进行；并且由此作为所述水蒸气和所述乳酸、乳酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物接触的结果，产生所述3-羟基丙酸、3-羟基丙酸衍生物、或它们的混合物。

[0388] 提供了用于将羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、以及它们的混合物还原成丙酸、丙酸衍生物、1-丙醇、1-丙醇衍生物、或它们的混合物的方法。该方法包括使以下接触：(a) 羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、以及它们的混合物；(b) 水蒸气，(c) 氢气，以及(d) 本发明公开于部分II（“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”）的任意脱水催化剂或公开于部分III（“催化剂制备方法”）的任意脱水催化剂前体混合物；其中所述接触步骤期间的水分压等于或大于所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物中的所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点水分压；其中所述接触步骤在等于或大于所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物中的所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点温度的温度下进行；并且由此作为所述水蒸气、所述氢气、以及所述羟基丙酸、羟基丙酸衍生物、或它们的混合物与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物接触的结果，产生所述丙酸、丙酸衍生物、1-丙醇、1-丙醇衍生物、或它们的混合物。在本发明的另一个实施方案中，所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物还包含一种或多种过渡金属，所述过渡金属选自元素周期表的第8族至第12族。丙酸的衍生物可为丙酸的金属盐或铵盐、丙酸的烷基酯、或它们的混合物。丙酸的金属盐的非限制性示例为丙酸钠、丙酸钾、和丙酸钙。丙酸的烷基酯的非限制性示例为丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯、丙酸2-乙基己酯、或它们的混合物。1-丙醇的衍生物可为1-烷氧基丙醇。

[0389] 提供了将醇脱水成烯烃的方法。该方法包括使以下接触：(a) 一种或多种脂族醇，(b) 水蒸气，以及(c) 本发明公开于部分II（“用于将羟基丙酸或其衍生物转化成丙烯酸或其衍生物的催化剂”）的任意脱水催化剂或公开于部分III（“催化剂制备方法”）的任意脱水催化剂前体混合物；其中所述接触步骤期间的水分压等于或大于所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物中的所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点水分压；其中所述接触步骤在等于或大于所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物中的所述一种或多种无定形磷酸盐或所述一种或多种无定形磷酸盐前体中至少一种的三相点温度的温度下进行；并且由此作为所述水蒸气和所述一种或多种脂族醇与所述脱水催化剂或所述脱水催化剂前体混合物接触的结果，产生一种或多种烯

烃。醇的非限制性示例为乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、叔丁醇、戊醇、乙二醇、丙二醇、甘油、其它多元醇、以及脂环醇。

[0390] V. 实施例

[0391] 实施例1

[0392] 将磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、磷酸氢钡 (BaHPO_4)、硫酸钡 (BaSO_4) 和无定形氧化硅 (SiO_2) 混合并使用行星式球磨机在一起研磨,以获得细小固体。将该固体转移到玻璃烧杯中并在介于约450°C和约450°C之间的温度下煅烧4h至12h。将经煅烧的固体研磨并筛分,以获得粒度介于106 μm 和212 μm 之间的脱水催化剂前体混合物。脱水催化剂前体混合物主要由 $\text{T}-(\text{KPO}_3)_n$ 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 BaSO_4 和无定形 SiO_2 构成。

[0393] 就乳酸向丙烯酸转化而言,测试如上所述制备的脱水催化剂前体混合物。在玻璃衬里不锈钢管的底部装填玻璃棉,然后在中部和顶部自由空间装填脱水催化剂前体混合物。将管以顺流排列置入铝块和蛤壳式加热炉内,并且使用熔融二氧化硅衬里的不锈钢管将反应器底部连接至收集罐。在360psig (25巴) 下用 N_2 气流 (45mL/min) 吹扫反应器。然后,将反应器加热直至达到约375°C (管壁温度) 的最终温度。将乳酸在水中的液体溶液 (20.0重量%) 利用泵通过聚醚醚酮 (PEEKTM) 管以0.045mL/min在反应器的顶部进料。在接触脱水催化剂之前,气相浓度为:氮气:47.9摩尔%;乳酸:2.5摩尔%;以及水:49.6摩尔%,并且水分压为186psi (12.8巴)。在接触脱水催化剂之后,使反应器流出物冷却并将包含丙烯酸的液体收集在收集罐中。排出未冷凝的气体流出物。

[0394] 给出以上描述仅用于理解清楚,并且不应从中理解为不必要的限制,因为本发明范围内的修改对本领域普通技术人员而言是显而易见的。

[0395] 本文所公开的量纲和值不应理解为严格限于所引用的精确数值。相反,除非另外指明,否则每个这样的量纲旨在表示所述值以及围绕该值功能上等同的范围。例如,公开为“40mm”的量纲旨在表示“约40mm”。

[0396] 除非明确排除或换句话讲有所限制,否则将本文引用的每篇文献,包括任何交叉引用或相关专利或申请,全文均以引用方式并入本文。任何文献的引用不是对其作为与本发明任何公开或本文受权利要求书保护的现有技术的认可,或不是对其自身或与任何其它参考文献或多个参考文献的组合提出、建议或公开了此发明任何方面的认可。此外,当本发明中术语的任何含义或定义与以引用方式并入的文件中相同术语的任何含义或定义矛盾时,应当服从在本发明中赋予该术语的含义或定义。

[0397] 虽然已举例说明和描述了本发明的具体实施方案,但是对于本领域技术人员来说显而易见的是,在不脱离本发明实质和范围的情况下可作出多个其它变化和修改。因此,本文旨在所附权利要求中涵盖属于本发明范围内的所有这些变化和修改。

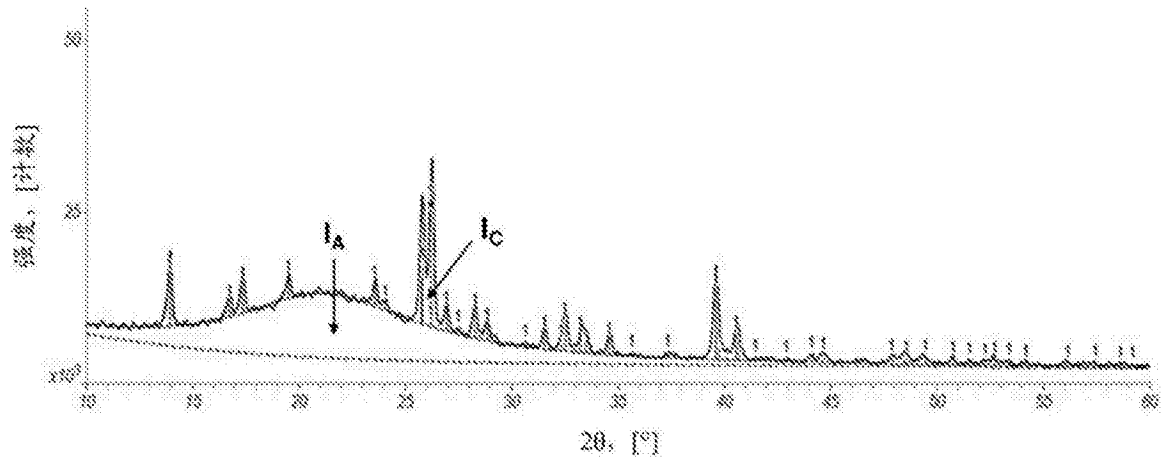


图1

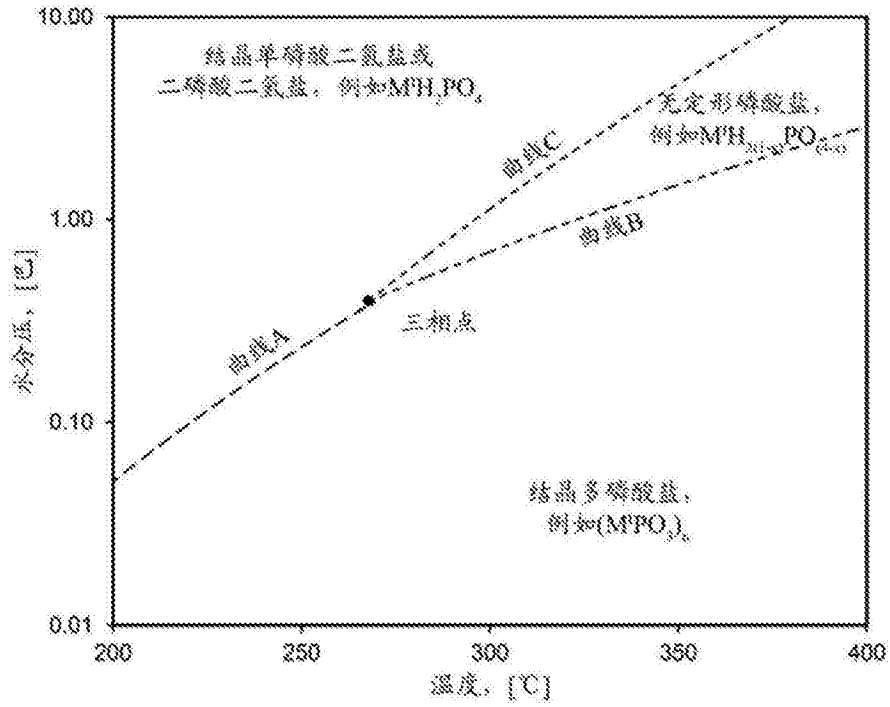


图2