[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1027235C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91104168.0

[51]Int.Cl[5]

[45]授权公告日 1995 年 1 月 4 日

B01J 23／74

[24]颁证日 94.10.16

[21]申请号 91104168.0

[22]申请日 91.6.20

[30]优先权

[32]90.6.21 [33]JP[31]163620／90

[73]专利权人 花王株式会社 地址 日本东京都

[72]发明人 松田守生 堀尾政光 塚田清

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事 C07C 29／149

代理人 徐汝巽

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 氢化催化剂及其生产方法

[57]摘要

一种氢化催化剂，该催化剂包括铜、铁、铝和任选的锌以及选自氢氧化铝、氧化铝和氢氧化铝／氧化铝混合物的载体，其 Cu／Fe／Al／Zn 原子比的范围为 1／（0.4-2.5）／（0.5-5.0）／（0-1.0），其生产是在水介质中分散一物质作为载体，将铜和铁沉淀在分散体上，再进一步将铝沉淀其上，然后进行焙烧。此催化剂用于从甲酯生产高级醇，以提高的选择性和活性进行氢化反应。

权利要求书

1.一种生产氢化催化剂的方法，该氢化催化剂包括铜、铁、铝和任选的锌以及选自氢氧化铝、氧化铝和氢氧化铝／氧化铝的混合物的载体，其Cu／Fe／Al／Zn原子比为1／（0.4-2.5）／0.5-5.0）／（0-1.0），其特征是依次实施下述的第1、第2和第3步：

第1步：将氢氧化铝或氧化铝或它们的混合物（下称"载体"）悬浮于水介质中以制以取悬浮液，在所得到的悬浮液中加入水溶性铜盐、水溶性铁盐和选自碱金属碳酸盐和氢氧化物的一碱性物质，将混合物在60-120℃加热使之相互反应，在载体上沉淀铜化合物和铁化合物，得到颗粒；

第2步：在第1步制备的悬浮液中加入水溶性铝盐和选自碱金属碳酸盐或氢氧化物的水溶性碱性物质，将混合物在60-120℃加热反应，在颗粒上沉淀铝化合物；

第3步：自第2步制备的悬浮液中收集沉淀并洗涤、干燥、然后焙烧，其中焙烧温度为400-1200℃。

2.权利要求1的方法，其中在第2步中再加入水溶性铜盐和／或水溶性锌盐，使铝化合物和铜化合物和／或锌化合物沉淀在颗粒上。

3.一种生产氢化催化剂的方法，该氢化催化剂包括铜、铁、铝和任选的锌以及选自氢氧化铝、氧化铝和氢氧化铝／氧化铝的混合物的载体，其Cu／Fe／Al／Zn原子比为1／（0.4-2.5）／（0.5-5.0）／（0-0.1），其特征是依次实施下述的第1、第2和第3步：

第1步：将氢氧化铝、氧化铝或它们的混合物（下称载体）悬浮于水介质中，在所得到的悬浮液中将水溶性铜盐和水溶性铁盐与选自碱金属碳酸盐和氢氧化物的一碱性物质反应以将铜化合物及铁化合物沉淀在载体表面；其中反应温度为60-120℃；

第2步：将水溶性铝盐和水溶性铜盐或水溶性锌盐或它们的混合物与一选自碱金属碳酸盐和氢氧化物的碱性物质反应以将选自下列（a）至（d）的化合物经一次或二次或多次（二次或多次沉淀时无需一定次序）沉淀在第一步制备的悬浮液中的固体颗粒的表面：

（a）铝化合物和铜化合物；

（b）铝化合物和锌化合物；

（c）铝化合物和铜化合物和锌化合物；

其中反应温度为60-120℃；

第3步：自第2步制备的悬浮液中收集沉淀并洗涤、干燥，然后焙烧，焙烧温度为400-1200℃。

本发明涉及含铜、铁和铝原子的具有高活性和高选择性的氢化催化剂以及生产该催化剂的方法。

在高温和高氢压下将高级肪脂酸甲酯进行还原可以生产高级醇。

至今用于此反应的催化剂是铜-氧化铬催化剂，此催化剂常称之为铜-亚铬酸盐催化剂。使用该催化剂方法见"Industrial and Engineering Chemistry，Vol.26，878（1936），该方法至今未有任何有效的进展。

上述催化剂的一严重的缺陷是在生产催化剂的过程中有大量的六价铬离子被弃掉。为了防止对环境的污染，用适当的方法收集了重金属，但用这个方法所产生的重金属淤渣还没有建立一个最后处理方法。

用各种方法生产的铜-铁-铝催化剂已被推荐用来解决这一问题（见日本专利公开No.92395／1978；日本专利公开Np.8820／1980和日本专利公告No.50775／1983）。

在活性、选择性和耐久性方面，铜-铁-铝催化剂比常规铜-亚铬酸盐催化剂优越，但在生产上还存在一些问题，如在生产催化剂时从催化剂沉淀浆液中过滤收集催化剂的过滤率很低，需要大型的过滤设备（见日本专利公开No.S，92395／1978和8820／1980）；反应以后经高压阀自高压状态到大气压状态排放反应产物时催化剂的显著雾化使过滤产生困难；使用脲素作催化剂沉淀剂时对脲素水和氨水的大量处理（见日本专利公告No.50775／1983）。

本发明发明人对抑制上述催化剂形成过细颗粒的问题进行了广泛深入的研究，并从建立工业生产的观点考虑对生产无污染的催化剂以代替有环境污染问题的铜-亚铬酸盐催化剂的生产方法的合理化进行了研究，结果发现使用氢氧化铝或氧化铝或它

们的混合物，以及使用碱金属或碱土金属的氢氧化物或碳酸盐作为沉淀剂代替脲素能抑制过细催化剂颗粒的形成并能提供活性、选择性、耐久性和过滤性都得到显著改进的催化剂，也提供了步骤显著简化了的生产铜-铁-铝基催化剂的方法，使本发明得以完成。

因此，本发明涉及包括以氢氧化铝或氧化铝或它们的混合物作为载体和 Cu／Fe／Al／Zn 原子比（包括载体的整个催化剂的原子比）为 1／（0.4-2.5）／（0.5-5.0）／（0-1.0）的铜、铁和铝原子的氢化催化剂以及其生产方法。

本氢化催化剂包括铜、铁、铝和任选的锌，以及选自氢氧化铝、氧化铝和氢氧化铝／氧化铝的混合物载体，Cu／Fe／Al／Zn(包括载体)的原子比为 1／（0.4-2.5）／（0.5-5.0）／（0-1.0）。其生产是将载体物质分散在水介质中，将铜和铁沉积于分散体上，然后再将铝沉积其上并进行烧结。它是以提高的选择性和活性进行氢化反应自甲酯生产高级醇的催化剂。本发明的铜-铁-铝其催化剂可由下述的方法 1 和 2 来制备：

1.包括依次进行下述第 1、第 2 和第 3 步的方法

第 1 步：将氢氧化铝或氧化铝或它们的混合物（下称“载体”）悬浮于水介质中，并将水溶性铜盐或水溶性铁盐在所得到的悬浮液中与一碱性物质反应，以使铜化合物和铁化合物沉淀在载体的表面；

第 2 步：将水溶性铝在第 1 步制备的悬浮液中与一水溶性碱性物质反应使铝化合物沉淀在第 1 步制备的悬浮液中的固体颗粒的表面；

第 3 步：从第 1 步和第 2 步制备的悬浮液中收集沉淀，洗涤，干燥并将沉淀进行焙烧。

2.包括依次进行下述第 1、第 2 和第 3 步的方法：

第 1 步：将氢氧化铝或氧化铝或它们的混合物（下称“载体”）悬浮于水介质中，并将水溶性铜盐或水溶性铁盐在所得到的悬浮液中与一碱性物质反应，以使铜化合物与铁化合物沉淀在载体的表面；

第 2 步；

i）将水溶性铝盐与一碱性物质反应，或

ii）将水溶性铝盐或水溶性铜盐或水溶性锌盐或它们的混合物在第 1 步制备的悬浮液中与一碱性物质反应，以在第 1 步制备的悬浮液中的固体颗粒表面一次或两次或多次（两次或多次沉淀时没有特别的次序）沉淀一种选自下列（a）至（d）的化合物：

（a）铝化合物，

（b）铝化合物和铜化合物，

（c）铝化合物和锌化合物，

（d）铝化合物、铜化合物和锌化合物

第 3 步：自第 1 步和第 2 步制备的悬浮液中收集沉淀，洗涤，干燥，并将沉淀进行焙烧。

在本发明的铜-铁-铝基催化剂中，其组成中 Cu／Fe／Al／Zn 原子比（包括载体的催化剂原子比）为 1／（0.4-2.5）／（0.5-5.0）／（0-1.0）是十分重要的。如原子比超出上述范围，不仅所得催化剂的活性低于铜-亚铬酸盐催化剂，而且当其用于氢化反应时会产生大量的副产品。

现将本发明生产铜-铁-铝催化剂的方法的各步骤叙述如下：

第 1 步：

本发明方法的第 1 步如下：

开始时，将水溶性铜盐和水溶性铁盐溶于水澡，使 Cu／Fe 原子比为 1／（0.4-2.5）。将氢氧化铝或氧化铝或它们的混合物悬浮于所得到的水溶液中，使 Cu／Al 原子比为 1／（0.1-3.0）。将悬浮液加热至 60-120℃，加入一碱性物质的水溶液，碱性物质的量相应于铜和铁离子的总当量数，以使铜化合物和铁化合物沉淀在含氢氧化铝或氧化铝或它们的混合物的催化剂载体表面。

本发明所用的水溶性铜盐之例包括硫酸铜、氯化铜和硝酸铜，也可用它们的混合物。

本发明所用的水溶性铁盐之例包括氯化亚铁、硫酸亚铁和硝酸亚铁，也可使用它们的混合物。从利润观点考虑，使用硫酸亚铁是最为适合的。水溶性铁盐（亚铁盐，代理人注）与铁盐结合使用也是可行的。但在这种情况下应注意，过量加入铁盐会破坏催化剂的工作，特别是破坏催化剂的性能。

碱性物质之例包括碱金属或碱土金属的氢氧化物或碳酸盐等。虽然向悬浮液里加碱性物质的方法没有什么特别的限制，但从操作性的观点来考虑，碱性物质通常是以水溶液形式加入的。

以碱金属或碱土金属氢氧化物作为碱性物质时，从阻止沉淀的催化剂的过滤性的降低的观点，最好是缓慢滴加。本发明最优选使用的是碱金属碳

酸盐。上述的碱性物质的浓度是可以任意选择的。考虑到催化剂的生产性，也可使用高浓度的沉淀剂。例如，在用碳酸钠时，其浓度为20-23%的水溶液是适合的。

在第1步中使用氢氧化铝或氧化铝或它们的混合物作为载体时，可使用在反应容器中制备后的氢氧化铝或氧化铝或它们的混合物，也可以另外制备。载体的颗粒直径最好是均匀的，其平均颗粒直径为0.1-500μm，最好是0.4-50μm。当平均粒径小于或大于上述范围时，催化活性和过滤性不能同时保持在所需要的水平上。在反应容器中制备载体的方法之例包括这样一种方法，该方法包括将铝盐（如硫酸盐、硝酸盐或氢氯酸盐）以作为载体的用量溶于碱金属氢氧化物，例如氢氧化钠水溶液（其量相应于铝离子的当量数），或者以作为载体的量制备铝酸钠水溶液，然后再于60℃或更高的温度下滴加部分稀硫酸或铝盐。用此方法时，第1步可用连续法进行，是将铜盐和铁盐加入此浆液中，所形成的沉淀不需纯化。在这种情况下，当使用性质均匀的载体时，便可生产性能更稳定的催化剂。因此，以工业规模生产催化剂时，使用性质均匀的载体是较有利的。

第二步

在本发明方法中，第2步是按下述方法进行的：

特别是：

(i) 制备水溶性铝盐的水溶液（基于用于第1步的水溶性铝盐的铝含量应使Cu／Al原子比为1／（0.1-3.0），优先选择1／（(0.5-1.5)）；

(ii) 滴加碱性物质，其量相应于上述第（i）项中所述铝离子的当量数。将悬浮液的温度保持在60-100℃，铝化合物便沉淀出来。当悬浮液温度在上述范围以外时，便不能制备出有所需活性和选择性的催化剂。

上述第（i）项中所述的水溶性铝盐之例包括硫酸铝、氯化铝、硝酸铝和各种铝矾。其中硫酸铝是最优选择的。这些铝盐也可以其混合物的形式使用。

在上述第（i）项的水溶液中，为进一步改进还原反应的活性和选择性，可容许有水溶性铜盐或水溶性锌盐或其混合物存在，基于上述第（i）项中的水溶液所用的水溶性铝盐的含量应使Al／Cu／Zn原子比为1／（0-1）／（0-0.5），因而能使铝化合物与铜化合物或锌化合物或它们的混合物一起沉淀。

上述水溶性铜盐之例包括第1步中所说的铜盐。上述水溶性锌盐之例包括硫酸锌、氯化锌、硝酸锌等。从利润的观点考虑，其中最优先选择的是硫酸锌。

类似地，上述第（ii）项中所述的碱性物质之例包括第1步中所用的碱性物质。从操作性考虑，它们最好以水溶液的形式加入，碱性物质的浓度是没有特别限制的，但从利润观点看，其浓度最好是20%（重量）。

为防止悬浮液的pH值的迅速改变，最好是将第（i）项中的水溶液和第（ii）项中所述的碱性物质或它们的水溶液同时加入悬浮液。

再者，使用水溶性铝盐以外的水溶性盐时，第2步可于一个阶段中进行或分成2阶段或多阶段进行。

第2步之例如下：

1.仅有铝化合物沉淀

2.铝化合物和铜化合物同时沉淀

3.铝化合物和锌化合物同时沉淀

4.第1阶段铝化合物和铅化合物同时沉淀，然后在第2阶段铝化合物和锌化合物同时沉淀

5.第1阶段铝化合物和铜化合物同时沉淀，然后在第2阶段铝化合物沉淀

6.第1阶段铝化合物与锌化合物同时沉淀，然后在第2阶段铝化合物与铜化合物同时沉淀

7.第1阶段铝化合物与锌化合物同时沉淀，然后在第2阶段铝化合物沉淀

8.铝化合物、铜化合物和锌化合物同时沉淀

9.上述步骤的结合重复多次

将按上述方法制备的悬浮液调至pH7.0或以上，然后熟化0-8小时。

第3步

在本发明方法中，第3步是按下述方法进行。

将第2步制备的沉淀分离出来，以水洗涤，按常规方法干燥、干燥产品在100-1200℃焙烧，如果焙烧温度超出上述范围，便不能制备出本发明所需的有氢还原活性和选择性的催化剂。

用水洗涤后，沉淀用常规方法干燥并进行焙烧，焙烧温度通常为100-1200℃，最好是

400-900℃。焙烧时间没有特别的限制，但从利润观点出发最好是 10 小时或 10 小时以下。焙烧产品可立即用作催化剂而不需研磨。

虽然本发明的催化剂由于上述金属的结合而在活性、选择性等方面有极好的工作性能，但也可加入其他金属（例如贵金属）。就本发明的作用变劣而言，与其他金属结合使用是不排除在外的。

高级脂肪酸酯在上述催化剂存在下的氢化还原作用是在 130-350℃，最好是 180-300℃的温度下和 10-300kg / cm^2，最好是 100-250℃kg / cm^2 的氢压下进行的。催化剂的用量为 0.1-20%（重量），最好是 0.5-10%（重量），基于起始化合物高级脂肪酸酯计算。

在本发明催化剂存在下的进行氢化的高级脂肪酸酯之例包括在肪脂酸部分有 6 个或 6 个以上碳原子和至少一个酯基的高级脂肪酸酯。高级脂肪酸酯可以是任何直链、支链和不饱和脂肪酸酯，而且也可以使用它们的混合物。构成高级脂肪酸酯的醇最好是 1-4 个碳原子的低级醇，特别优先选择的是甲醇。

高级脂肪酸酯的特定例子有椰子油脂肪酸甲酯、棕榈油脂肪酸甲酯、棕榈核仁油脂肪酸甲酯、菜籽油脂肪酸甲酯、牛脂脂肪酸甲酯、鱼油脂肪酸甲酯和 Orange raffy（Hoplostethus atlanticus 脂肪酸甲酯。

（实例）

现以下面的实例对本发明进行比较详细的说明，但并不限于这些实例。

实例 1

在装有回流冷凝器的反应器中加入水（300g）、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$（48g）、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$（59g）和氢氧化铝（商品名：Higilite H-32，17.63g）于搅拌下将混合物温度升至 96℃。混合物在 95±2℃的温度下维持 1 小时。

然后，将混合物维持在该温度，滴加 Na_2CO_3（44.8g）于水（150g）中的溶液，历时 80 分钟。在反应中，原来是兰绿色的沉淀逐渐转变成棕色，最后变成黑色。滴加完毕后的 pH 值为 8.95。

把温度保持在 95±2℃，并同时滴加 $CuSo_4 \cdot 5H_2O$（4.8g）和 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$（46.8g）于水（109.2g）中的溶液和 Na_2CO_3（27.6g）于水（98.2g）中的溶液，在加入碱性物质水溶液（历时 30 分钟）的同时加入金属盐水溶液（历时 60 分钟）。碱性物质水溶液加毕后的 pH 值和金属盐水溶液加毕后的 pH 值分别为 8.71 和 8.00。

向其中加入 $ZnSO_4 \cdot 5H_2O$(3.0g)和 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$(23.4g)于水(53.5g) 中的溶液(历时 30 分钟),此时 pH 值为 4.10。

随后,向其中加入 Na_2CO_3(15.4g)于水(54.9g)中的溶液(历时 30 分钟)。继而滴加 10%NaOH 水溶液将 pH 值调至 10.5。熟化 1 小时,保持 pH 值 10.5。

熟化完成后，将反应混合物减压过滤，过滤能非常容易地进行，滤液无色。用每次 450ml 的水洗涤沉淀 3 次，用常规方法干燥，干沉淀稍微研磨，于 750℃在空气中焙烧 1 小时，以制备所需的催化剂。

所制得的催化剂的 Cu / Fe / Al / Zn 原子比为比 1 / 1 / 2.16 / 0.05。

实例 2 和 3

除氢氧化铝（商品名：Higilite H-32）用量为 5.86g 或 35.3g 外，按实例 1 的方法制备催化剂。

实例 4

在装有回流冷凝器的反应器中加入水(300g)、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$(48g)、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$(59g)和氢氧化铝(商品名:Higilite H-32,17.63g)于搅拌下将混合物温度升至 96℃。将温度保持在 95±2℃，滴加 Na_2CO_3（44.8g）于水（150g）中的溶液，反应中，沉淀由原来的兰绿色逐渐变为棕色，最后变为黑色，滴加完毕后的 pH 值为 8.95。

将温度保持在 95±2℃，并同时滴加 $ZnSO_4 \cdot 5H_2O$（3.0g）和 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$（46.8g）于水（109.2g）中的溶液和 Na_2CO_3（26.5g）于水（94.0g）中的溶液，在加入碱性物质水溶液（历时 30 分钟）的同时加入金属盐水溶液（历时 60 分钟）。碱性物质水溶液加毕后和金属盐水溶液加毕后的 pH 值分别为 8.71 和 8.00。

向其中加入 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$（3.8g）和 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$（23.4g）于水（53.5g）中的溶液(历时 30 分钟)，此时 pH 值为 4.10。

随后，向其中加入 Na_2CO_3（16.4g）于水(58.2g）中的溶液，历时 30 分钟。

此后，重复实例 1 的步骤制备催化剂。

实例 5

在装有回流冷凝器的反应器中加入水（300g）、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$（48g）、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$（59g）和氢氧化铝（商品名：Higilite H-32，17.63g）将温度升至96℃同时搅拌。将混合物的温度保持在95±2℃1小时。

将混合物维持在该温度，滴加Na_2CO_3(44.8g)于水（150g）中的溶液，历时约80分钟。在反应中，沉淀由原来的兰绿色逐渐变为棕色，最后变为黑色，滴加完毕后的pH值为8.95。

将温度保持在95±2℃，并同时滴加$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$（46.8g）于水（109.2g）中的溶液和$Na_2CO_3$（25.5g）于水（90.0g）中的溶液。加入碱性物质水溶液为时30分钟，加入金属盐溶液为时60分钟。碱性物质水溶液和金属盐水溶液加毕后的pH值分别为8.71和8.00。

向其中加入$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$（23.4g）于水（53.5g）中的溶液，历时30分钟。此时的pH值为4.10。

随之再向其中加入Na_2CO_3（14.4g）于水(53.5g)的溶液，历时30分钟。

此后，按实例1的步骤制备催化剂。

实例6

在装有回流冷凝器的反应器中加入水（300g）、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$（48g）、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$（59g）和氢氧化铝（商品名：Higilite H-32，17.63g）在搅拌下将混合物温度升至96℃。将混合物温度保持在95±2℃，1小时

将混合物维持在该温度，滴加Na_2CO_3(44.8g)于水（150g）中的溶液，历时80分钟。在反应中，沉淀由原来的兰绿色逐渐转变成棕色，最后变成黑色，滴加完毕后的pH值为8.95。

将温度保持在95±2℃，并同时滴加$ZnSO_4 \cdot 5H_2O$（4.8g）和$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$（46.8g）于水（109.2g）中的溶液和$Na_2CO_3$（27.6g）于水(98.2g)中的溶液，碱性物质水溶液的加入历时30分钟，金属盐水溶液的加入历时60分钟。碱性物质水溶液和金属盐水溶液加毕后的pH值分别为8.71和8.00。

然后，滴加10%的NaOH水溶液将混合物的pH值调至10.5。将pH值维持在10.5，同时进行熟化1小时。此后，按实例1的步骤制备催化剂。

实例7-13

除Cu/Fe/Al/Zn原子比（示于表1）不同外，按与实例1相同的方法制备催化剂。

对比实例1-3

除Cu/Fe/Al/Zn原了比（示于表1）不同外，按与实例1相同的方法制备催化剂。

实例14

除以13.72g勃姆石（AlO·OH）（在350℃烘烤H-32约1小时制备）代替氢氧化铝（商品名：Higilite H-32）外，按实例1的方法制备催化剂。

实例15

除以14.53g氧化铝（Al_2O_3）（于600℃烘烤H-32约1小时制备）代替氢氧化铝（Higilite H-32）外，按实例1的方法制备催化剂。

实例16

将$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$（44g）和NaOH(28.6)溶于水（200g）中。

将所得到的溶液置于装有回流冷凝器的反应器中，将其温度升至100℃。维持此温度，并向其中滴加$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$（26.0g）于水(75.8g)中的溶液，历时约2小时。

随之向其中滴加$CuSO_4 \cdot 5H_2O$（48g）和$FeSO_4 \cdot 7H_2O$（59g）于水（150g）中的溶液，历时约30分钟。

将反应器温度维持在95±2℃1小时。此后重复实例1的步骤制备催化剂。

对比实例4

在装有回流冷凝器的反应器中加入水（400g）、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$(37.0g)、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$（41.3g）、$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$（98.3g）和$ZnSO_4 \cdot 5H_2O$（2.1g），在搅拌下将混合物温度升到96℃，混合物维持在95+2℃1小时。

然后，将混合物维持在该温度，滴加Na_2CO_3(88.8g)于水（315g）中的溶液，历时约80分钟。在反应中，沉淀由原来的兰绿色逐渐转变成棕色，最后变成黑色。

再滴加10%NaOH水溶液将其pH值调至10.5。

此后，重复实例1的方法制备催化剂。

对比实例5

在装有回流冷凝器的反应器中加入水（210g）、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$（33.6g）和$FeSO_4 \cdot 7H_2O$（41.3g），在搅拌下将混合物温度升至

96℃。混合物的温度维持在95+2℃1小时。

将混合物维持在该温度1滴加Na_2CO_3(31.4g于水(105g)中的溶液，历时约80分钟。在反应中，沉淀由原来的兰绿色逐渐转变成棕色，最后变成黑色。

将温度保持在95+2℃，并同时滴加$CuSO_4 \cdot 5H_2O$（3.4g）和$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$（65.5g）于水（153g）中的溶液和$Na_2CO_3$（53.2g）于水（189g）中的溶液。

然后同时滴加$ZnSO_4 \cdot 5H_2O$（2.1g）和$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$（33g）于火（74.9g）中的溶液和$Na_2CO_3$（18.8g）于水（66g）中的溶液。

经熟化1小时后，重复实例1的步骤制备催化剂。

实例17-20

除烘烤温度为450℃、600℃、900℃和1050℃外，按实例1的方法制备催化剂。

实验例

将3.75g各实例和对比例所制备的催化剂加入150g椰子油脂肪酸甲酯（下称"ME"），在氢压为250kg／cm^2、反应温度为270℃和氢气流速为51／min的条件下在500ml高压釜中进行反应4小时。

反应过程中自反应开始后30、60、90、120、180和240分钟分别取样测定皂化值。

以ME作为起始化合物的皂化值、反应开始后七分钟取样反应产物的皂化值和在275℃、250kg／cm^2条件下的平衡皂化值假设为SVo、SVT和SVe。用这些皂化值按下述方程式决定了一级反应速率常数K($\times 10^3$／min)：

$K=(1/t)\ln(SVo-SVe)/SVt-SVe)$

此时反应的k值为7.2×10^3（在下面的实验实例中，$\times10^3$将被省略)。

反应完成后，将反应混合物冷却，打开高压釜，放出反应混合物。减压过滤出催化剂。用气相色谱法分析反应产物的组成。

然后测定过滤速率，方法是将7.50g催化剂加入150g的ME中，在250kg／cm^2氢压和275℃的反应温度下于-500ml的高压釜中反应1小时，通过高压釜在压力降至200kg／cm^2时无需冷却对整体取样。

称量放出的浆液（58g)，用25g十二烷醇稀释。稀释后的浆液用压滤器在给定条件下（过滤压力：3kg／cm^2，过滤温度：50℃）过滤（压滤器装有内径为3cm的外部加热温度控制器)，以测定单位时间的过滤速率常数F（m^3/m^2-hr)。

测定结果示于表1。

表 1

	载体	Cu / Fe / Al / Zn 原子比	催化剂烘烤温度(℃)	反应速率 K($X10^3$ / min)	过滤速率 F(m^3 / m^2-hr)	氢还原反应产物组成(%)				
						醇	ME	石蜡	烃	其他
实例 1	已用	1 / 1 / 2.16 / 0.05	750	7.20	1.27	97.5	0.05	1.65	0.50	0.30
实例 2	已用	1 / 1 / 3.25 / 0.05	750	6.90	0.38	96.5	0.07	1.69	1.25	0.49
实例 3	已用	1 / 1 / 1.44 / 0.05	750	6.88	0.82	97.2	0.10	1.75	0.78	0.17
实例 4	已用	1 / 1 / 2.16 / 0.05	750	6.25	0.31	96.2	0.10	1.65	1.50	0.54
实例 5	已用	1 / 1.1 / 2.36 / 0	750	6.05	0.95	95.7	0.15	1.65	2.01	0.45
实例 6	已用	1 / 1 / 1.81 / 0	750	5.52	0.35	94.0	0.13	1.72	3.39	0.76
实例 7	已用	1 / 0.9 / 2.16 / 0.05	750	6.82	0.55	96.5	0.10	1.67	1.55	0.30
实例 8	已用	1 / 1.2 / 2.16 / 0.05	750	6.95	1.05	97.2	0.07	1.69	0.69	0.35
实例 9	已用	1 / 1 / 1.69 / 0.05	750	5.98	1.35	94.5	0.12	1.75	2.88	0.75
实例 10	已用	1 / 1 / 3.19 / 0.05	750	7.50	0.38	97.6	0.10	1.65	0.43	0.22
实例 11	已用	1 / 1 / 2.38 / 0.2	750	7.33	0.36	94.7	0.15	1.65	3.05	0.45
实例 12	已用	1 / 1 / 2.38 / 0	750	5.95	1.32	94.5	0.15	1.75	2.98	0.62
实例 13	已用	1 / 0.5 / 2.38 / 0.05	750	7.20	0.65	96.5	0.13	1.72	1.09	0.56
实例 14	已用	1 / 1 / 2.16 / 0.05	750	6.82	0.55	96.5	0.10	1.67	1.55	0.38
实例 15	已用	1 / 1 / 2.16 / 0.05	750	6.95	1.05	97.2	0.07	1.69	0.69	0.35
实例 16	已用	1 / 1 / 2.16 / 0.05	750	5.98	1.35	95.0	0.12	1.76	2.28	0.85
实例 17	已用	1 / 1 / 2.16 / 0.05	450	4.98	1.65	94.7	0.25	1.83	2.85	0.39
实例 18	已用	1 / 1 / 2.15 / 0.05	600	5.95	1.55	96.7	0.15	1.80	1.00	0.35
实例 19	已用	1 / 1 / 2.16 / 0.05	900	7.20	0.58	97.8	0.05	1.60	0.35	0.25
实例 20	已用	1 / 1 / 2.16 / 0.05	1050	6.10	0.28	97.8	0.06	1.62	0.28	0.20
对比实例 1	已用	1 / 4 / 2.16 / 0.05	750	3.15	0.90	90.5	0.15	2.15	6.58	0.62
对比实例 2	已用	1 / 1 / 6.0 / 0.05	750	4.50	0.65	91.5	0.13	2.01	4.25	2.11
对比实例 3	已用	1 / 1.1 / 2.6 / 2.0	750	5.25	0.10	91.5	0.16	2.75	5.07	0.52
对比实例 4	未用过	1 / 1 / 2.16 / 0.05	750	6.25	0.01	94.2	0.12	1.65	3.55	0.48
对比实例 5	未已用	1 / 1 / 2.16 / 0.05	750	5.85	0.08	94.8	0.18	1.72	2.77	0.53