



(12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88109239.8

[51] Int.Cl⁴

B01J 23/74

[43] 公开日 1989年8月9日

[22]申请日 88.12.10

[30]优先权 87.12.11 NL 8703602

[71]申请人 恩格尔哈德迪米恩公司

地址 荷兰迪米恩

[72]发明人 约翰内斯·范拜南姆

阿德里安纳斯·雅各布斯·范迪伦

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 杨厚昌

B01J 37/00 C07B 31/00

C07B 33/00

说明书页数: 17

附图页数: 2

[54]发明名称 化学反应及适用于该化学反应的催化剂

[57]摘要

本发明是关于一种进行化学反应的方法, 在该化学反应中, 有加氢和/或脱氢反应发生, 其中使用以铜作活性组分、铁为助催化剂的载体催化剂。按照本发明, 催化剂中铁的比率不超过铜铁总量的 25% (at.)。本发明还涉及一种实施上述反应的催化剂和一种制备载体催化剂的方法。

权 利 要 求 书

1. 一种进行化学反应的方法, 在该化学反应中, 发生加氢和/或脱氢反应, 使用的一种载体催化剂包括活性组分铜, 助催化剂铁和载体材料, 在该催化剂中, 铁的比率, 不大于铜和铁总量的 25% (at.)。

2. 按权利要求 1 的方法, 其特征是铁的比率不小于 6% (at.)。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其特征是铁的比率为 10%—20%。

4. 按权利要求 1—3 的方法, 其特征是用于进行加氢反应、脱氢反应、胺化反应和/或氢解反应。

5. 按权利要求 1—4 的方法, 其特征是载体占催化剂总重量的 15—99% (wt)。

6. 按权利要求 5 的方法, 其特征是催化剂包括 50%—80% 的载体材料。

7. 按权利要求 1—6 的方法, 其特征是使用一种或多种金属氧化物载体。

8. 按权利要求 7 的方法, 其特征是金属氧化物从 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 、 ZnO 和 Cr_2O_3 组中选出。

9. 按权利要求 8 的方法, 其特征是载体为 SiO_2 或 Al_2O_3 , SiO_2 较好。

10. 一种适于实施权利要求 1—9 的方法的催化剂包括活性组分铜、助催化剂铁和载体, 其中铁的比率占铁铜总量的 6—25% (at.)。

11. 按权利要求 10 的催化剂, 其特征是铁的比率为 10—20% (at.)。

12. 按权利要求10或11的催化剂,其特征是催化剂的载体占15—99% (Wt)。

13. 按权利要求12的催化剂,其特征是催化剂的载体占60—90% (Wt)。

14. 按权利要求10—13的催化剂,其特征是载体为一种或多种金属氧化物。

15. 按权利要求14的催化剂,其特征是金属氧化物从 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 、 ZnO 和 Cr_2O_3 组中选出。

16. 按权利要求15的催化剂,其特征是载体为 SiO_2 或 Al_2O_3 , SiO_2 较好。

17. 一种制备包含铜和铁的载体催化剂的方法包括:把 Fe^{+3} 离子,有时与 Cu^{+2} 离子和/或载体材料的前体的溶液引入PH为4—7的搅拌溶液或悬浮液中,如果 Fe^{+3} 离子溶液是注入已含铜的载体材料的悬浮液中,则PH值最高为5.9。

18. 按权利要求17的方法,其特征是催化剂的铁含量为铜铁总量的6—25% (at.)。

19. 按权利要求18的方法,其特征是催化剂的铁含量为10—20%。

20. 按权利要求17—19的方法,其特征是把 Fe^{+3} 离子的水溶液注入激烈搅拌的载体材料的悬浮液的液面下,有时载体材料已含铜。

化学反应及适用于该化学反应的催化剂

本发明是关于在一种载铜催化剂存在下，进行加氢和／或脱氢的化学反应的方法。

本发明也是关于一种用于上述方法的催化剂。

本发明还涉及制备催化剂的方法。

催化剂常常在化学过程中使用。它一方面是加速热力学平衡的建立，另一方面是保证所需要的选择性，在下一情况下，其目的在于优先生成一种指定的可能的反应产物中的一种。

因此，在某些情况下，就使用催化活性组分。但在大多数情况下，一种催化活性组分或多种催化活性组分被载于所谓的载体上。多孔热稳定性载体能防止催化剂在热预处理及使用期间，活性组分的烧结。一般来说，并不希望载体表面显示出一种固有的催化活性。然而，在一些情况下，载体本身的活性也是重要的（如双功能催化剂）。

在加氢和脱氢反应过程中，铜催化剂起着重要的作用。通常铜催化剂的选择性是选择它们的决定因素。

然而，这些催化剂的缺点是，为得到适当的选择性，需要维持相当苛刻的反应条件。

许多其它金属如镍、铂和钯，对加氢和脱氢反应均显示出优异的活性。然而这些催化剂的选择性却很低。这就意味着，在有机化合物的功能团发生加氢或脱氢时，除了功能团或基团之外，起始产物的C—C键也发生反应，例如碳—碳双键、三键及芳烃的碳—碳键将受到影响。也可能影响到原料化合物的碳骨架，由此生成大量地甲烷。在许多情况下，从技术上看重要一点是希望只功能团反应，而其它的

反应则不予以考虑。

可参考的一些反应例就是醛类加氢生成相应的醇。用烯烃与 CO 和 H_2 作用发生氧化反应或醛化反应可以很容易地生成饱和的醛类。用铜催化剂的加氢反应也可能使醛类加氢而生成相应的醇。而活性更高的催化剂则主要用于饱和化合物如烷烃的制备。用这种方法，不仅可以从醛类生产短的无支链的醇，而且还可以生产长的无支链的醇 ($\text{C}_{12} - \text{C}_{15}$)，或有支链的醇，如 2-乙基己醇。此外，常可以由不饱和的醛类加氢而生成相应的含一个 $\text{C}=\text{C}$ 双键的或多个 $\text{C}=\text{C}$ 双键的不饱和醇，如糠醛加氢生成糠醇。用铜催化剂芳酮也可选择性地加氢生成芳香醇。如苯乙酮加氢生成甲基苯基甲醇，当使用铜催化剂时，芳基的 $\text{C}=\text{C}$ 键并不会被加氢。

另一类有意义的反应是有机氮化物的选择性加氢。如芳基硝基化合物加氢生成相应的芳族胺。用铜催化剂，腈的选择性加氢也可以生成胺。酯类加氢生成醇类，该醇类相应于酯的两个组分的反应同样具有重要意义。有时这个反应被定义为氢解反应。用这种方式，脂肪酸用甲醇酯化后可用于制备脂肪醇。而在铜催化剂存在下，在选择性地还原过程中，又重新生成甲醇。含两个以上的不饱和 $\text{C}=\text{C}$ 键的脂肪酸成分的甘油三酸酯，如亚麻酸可以用铜催化剂选择加氢，而那些包含两个不饱和的 $\text{C}=\text{C}$ 键成分，如亚油酸则不被加氢。

除上述讨论的加氢反应外，用铜催化剂，脱氢反应也可很好地进行。从热力学平衡观点看，在这些情况下，将使用较低的 H_2 压力和较高的温度。在脱氢反应中，铜催化剂并不促进付反应这一事实具有重大的意义。从环己醇生产环己酮，和从乙醇生产乙醛，都是脱氢反应的例子。另一重要的例子是由吡嗪脱氢生产吡啶。

上述反应的另一些例子是由醇与伯胺反应或仲胺与醇类反应，而生成仲胺和叔胺之类普通的胺类。

例如，在文献 A. Baiker et al. Catal. Rev. Sci. Eng. 27 (4) pp. 653 ff. (1985) 中，称该反应为“脱氢氨基化反应”。

用铜催化剂催化的另一个反应是酚类与醇类的烷基化反应。

在 Engelhard De Meern B.V. 所著的“亚铬酸铜催化剂”小册子中，有用铜催化剂进行反应的论述。

铜化合物易于还原为金属铜，但由于金属铜能迅速烧结为小面积的产物，其催化活性极差。在这里很重要的一点是铜氧化物与氢作用大量地放热。因此除非采取特殊的预防措施，否则在铜氧化物还原时温度将会大大地升高，而此高温下，烧结将更加严重，这是其缺点之一。

因此，对几乎所有的催化方面的应用，把铜载在一种载体上是不可能的。然而要以均匀地高度分散地方式把一种适当的铜化合物的“前身” (Precursor) 载在一多孔的载体上是很困难的。大多数的二价铜化合物在很宽的 PH 值范围内将沉淀，将生成 $1\ \mu\text{m}$ 大小的晶粒，在热处理时，这些稍粗的晶粒会进一步碎化成较小的晶粒。但是得到的晶体相互紧密接触，不能很好地分布在载体上。因此在还原时，会迅速地发生烧结，其结果使铜的表面积减小。催化活性变坏。因此在更多的情况下，铜催化剂是不完全还原的。然而这也没有导致更好地效果。因为可以被溶解的铜离子仍存在反应产品中，并且要将其除去是很困难的，特别是那些如人造黄油等供人们消费的产品，这是最不希望。由于铜离子的存在促使人造黄油组分的氧化，使产品

有一种恶臭味，此外铜本身也有毒。

用铜催化剂的最后一个困难是对一般载体来说，铜这种金属粘附性差。因此，导致载在载体上的铜粒子在较高温度时就较快地被烧结。

人们很早就认识到铜催化剂的这些问题。为此，采用特殊的载体。锌氧化物是金属铜粘附性较好的一种载体。在现代甲醇生产过程中，铜催化剂都是由载在锌氧化物上的铜粒子组成。这种催化剂也可用作低温 CO 转换催化剂。然而，尽管铜粒子对氧化锌具有良好的粘附性，但是 $\text{Cu}-\text{ZnO}$ 催化剂的热稳定性不尽人意。在 30 年代 Adkies 与其合作者发现，由以共沉淀铜氧化物和铬氧化物为基础的催化剂在加氢反应中具有较好的催化活性和选择性。他们还发现，添加钡、镁或钙化合物可提高催化剂的稳定性。

这种 Adkies 催化剂，由铜和/或铜氧化物及铬氧化物组成，具有较好的性能，仍成功地用于许多催化反应。但是在这种催化剂使用中，仍有两个缺陷：其一是通过共沉淀制备的铜/铬氧化物催化剂，孔结构不易控制；其二是使用铬就要求采取特殊的措施来防止铬污染。提供的沉积—沉淀法使制备优良活性和稳定性的铜催化剂成为可能。通过从均相溶液中沉淀，铜的“前身”均相且均匀地分布在适宜的载体表面上。制得的催化剂热稳性是如此高，以致于在高温还原反应中没有什么缺陷。由沉积—沉淀法制备的载铜催化剂的稳定性和活性均好，但在加氢反应中，其活性较低。这可能是由于氢对铜的离解吸附具有较高的活化能造成的结果。由于氢仅在较高温度时才离解吸附于铜上，然而，在较高温度下，吸附平衡处于不利的点，结果有时需要高到很高的 H_2 压力以保持技术上合理的加氢速度。诚然，在这样的加氢压力下，就使进行的过程需要更多的投资和更多的能量耗费。

这个问题也较早引起人们的关注。因此，业已提出了把镍加入铜中，以提高铜催化剂的活性。为了尽可能少地降低选择性，必须充分均匀地将镍分布于载铜细粒的载体上。

例如，美国专利 3 7 2 3 3 5 3 描述了一种以铜和镍为基础的催化剂。但这种镍作助催化剂的铜催化剂比纯铜催化剂的选择性明显地低，也显著提高了脱烷基化作用。该情形于高温时更甚。

英国专利 2045106A 描述了一种铜-铁-铝催化剂的制备方法，其中采用特殊的 pH 值条件。按照这篇文献而制得的催化剂至少含 28% (at.) 的铁，它适用于进行加氢反应。

按照这篇文献，其要点是使用二价铁盐溶液。从技术上讲，由于存在处理 $Fe(II)$ 的问题，该方法还不非常令人满意。事实上，当暴露在空气中时，二价铁都会迅速地氧化成三价铁。为防止其氧化，须采取大量的预防措施。

本发明的主要目的就是在甲烷的特殊生产过程中，提供一种用于加氢和/或脱氢反应的方法，其中使用具有特别好的选择性和活性，而不会引起过度裂解的铜催化剂。本发明是基于这样一种认识：有限的铁对铜催化剂来说是一种助催化剂，而不会有镍作助催化剂所有的缺点。

而且，本发明还涉及到进行加氢和/或脱氢的化学反应的方法。所使用的催化剂为以铜作活性组分，铁作助催化剂的载体催化剂。其中铁的量在铁铜的总量中不超过 25% (at.)。

人们已把载铁和铜的载体催化剂用于烃类裂解如 US 3 9 9 7 4 2 7 和 Fischer-Tropsch 反应如 EP-A-1 4 7 8 3 9。这些反应主要是由铁起催化作用，在这些已知文献中

描述的催化剂被认为是铜改性的铁催化剂，这在 EP-A- 1 4 7 8 3 9 的第二页中清楚地表明了。这里铁是活性组分。一般认为铁催化剂并不适宜于本发明的反应。按照本发明，铜为催化剂的活性组分，而铁为助催化剂。

使用铜作催化剂从腈制备酰胺已在 US 3 9 4 4 6 0 9 中公开。其中所述的催化剂用于有关的水合反应。该催化剂含 5 % 以下的铁（以铁和铜的总量计）。水合反应并没包含在本发明所给出的反应类型中。

可以设想，本发明所使用的催化剂与已知的 Cu—Ni 催化剂相比，具有更高的裂解程度。令人惊奇地是本发明的催化剂根本无需与已知的 Cu—Ni 催化剂相比。因为本发明所使用的催化剂具有高的活性和优良的选择性，而已知的 Cu—Ni 催化剂则只有很低的选择性。

本发明的催化剂的铁的含量可以有很大差别。以铜铁总量计，铁的最大含量不超过 25 % (at.) 较好地为 6 % (at.)—25 % (at.)，最好地为 10 % (at.) 到 20 % (at.)。

所使用的铁的比率部分地由载体吸附铁的程度决定。铁的作用还不完全清楚，它似乎是铁在催化剂的活性组分铜的附近进行。在这种情况下，所使用的载体大量吸附铁，由于铁从催化剂的活性位置除去，就有必要添加更多的铁以补偿之。当铬氧化物在催化剂中使用时，这种现象特别容易发生。在铁或一种以上的铁化合物和铬氧化物存在下，可形成热稳定性的铁铬氧化物，它对铜的催化活性没有促进作用。对其它的载体材料，也存在载体材料和一个或一个以上的其它催化组分之间生成没有活性或低活性组合物的问题。严格地说，计算铜对铁的

比率时，应当从总量中扣除生成组合物的那部分材料。

当然，反过来使用不消耗铁的载体材料时，用较少量的铁就足够了。

正如 US 3 9 9 7 4 7 7 中所指出的那样，铁无需以连续的一层复盖载体。实际上，在实用中这不是最佳的。在多数情况下，催化剂中的铁量比实现单层涂复载体所需的量少很多。

如果需要，催化剂可以包含一种或一种以上其它的共助催化剂。事实上已经惊奇地发现，钴和镍之类的金属或单个或组合起来对载 Cu—Fe 催化剂的活性均有好的影响（正效应）。

所使用的载体材料，可以从已知的载体材料中选择。这种催化剂确实有不使用铬做活性组分的优点，从保护环境观点出发，使用铬是最不希望的。本发明的催化剂适用的载体材料包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 和 ZnO ，当然铬氧化物也可以用。更一般地说，一种或多种金属氧化物均可被用作载体材料，最合适的载体材料是 Al_2O_3 和 SiO_2 ，而以 SiO_2 为最好。

由于上述原因，需要指出的是，不需要使用对于被催化的反应是惰性的金属氧化物作载体。载体材料可能表现出一定的催化效果，或提高或改进了铜铁催化剂的活性。

载体与催化活性金属的量的比率可以在很大范围内变化。一般来说，载体的量可以为整个催化剂量的 15—99%（wt），铜和铁的量 1—85%（wt）。但即使超出这些范围，也可制得适当的催化剂，这取决于反应的性质。催化剂中铜和铁的量 10%（wt）—40%（wt）为好。

因而一个较好的催化剂组合物可以定义组成为：Si, 60—

90% (Wt), Fe, 2—8% (Wt), 其余为铜。

就此而言, 还需指出所有的铜和铁的百分数均以金属计。

催化剂中的各组分可以各种价态存在, 铜可以零价。这就是说以金属铜或以合金铜存在。另一种可能则是全部或部分地以一价和/或二价存在。这里还需指出, 催化作用的机理还不完全清楚。

铜以一价和/或二价存在, 如以氧化物 (Cu_2O 或 CuO) 或其它化合物存在。

按照本发明所使用的催化剂, 铁可以为零价、二价或三价和以所有三种可能价态相互存在。

同样惊人地发现, 如果铁部分地以零价和部分地以二价和/或三价铁存在, 就可获得特别好的活性和选择性。

本发明也包含适用于进行化学反应的催化剂, 它包括把铜载于载体上和用铁作助催化剂。铁的比率为 6—25% (at.) 以铁和铜的总量计。

在活性催化剂中, 铁最好以零价形态存在。这可以在适当条件下, 通过催化剂的还原来实现。与铜离子一样, 铁离子可以氧化物或其它化合物的形式存在。

Fe (0) 对 Fe (II) 和/或 Fe (III) 的比值可以在很宽的范围内变化。如从 1—99 到 99—1。最好 Fe (0) 的量至少为 10%, 特别好 Fe (0) 占总铁量至少 20%。

一般说来, 零价铁至少部分地存在于零价铜的富相内, 如铜铁合金。如果零价铁并不直接与零价铜接触, 也就是说它以分离的金属铁相存在, 则可以认为将没有或基本上没有助催效果。

本方法的主要过程中所讨论的最佳实施例, 也适用于本发明的催

化剂。

用于本发明的方法的催化剂可以各种已知的方法制备。因此这也适用于本发明所使用的催化剂。就此而论，各种沉积—沉淀法都是较好的。例如，将载体材料悬浮在铜和助催化剂的水溶性盐的溶液中，然后以所希望的比例从悬浮液中沉淀金属化合物。催化剂也可以浸渍载体材料或吸附到载体材料上来制备。

鉴于所要求的用途，载体催化剂可被进一步还原，热处理和采用其它措施处理。从溶液中沉淀受所用溶液PH值影响。可以通过添加酸和碱、尿素分解或电化学手段来实现。A.J Van Dillen, J. W. Geus, L.A.M. Hermans 和 J. Van der Meijden 给出了各种方法的综述。(Proceedings 6th. International Conference on Catalysis London (1976). and L.A.M. Hermans and J.W. Geus 在“催化剂制备 II”一书中也有论述。(Preparation of Catalysis II (B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs and G. Poncelet, editors, PP. 113—130 Elsevier, Amsterdam, 1979)。

在 US 4 1 1 3 6 5 8 中也详细披露了沉积—沉淀法。在 EPA 7 1 9 8 3 和 EPA 1 0 0 5 1 2 中也进行了讨论。

应当指出，各种催化剂组分可以全部或部分地依次或同时地载在载体上。

例如一种方法就是把铜和铁化合物同时沉积—沉淀在已准备好的载体上。当然也可以把铁载在已制得的载铜催化剂上，如工业上用的铜铬催化剂。

制备催化剂的其它方法如共沉淀法也是可用的。其中载体至少与

其它组分中的一种共沉淀。

虽然这些方法都可提供合适的催化剂。但在许多情况下，需要使用二价铁盐溶液，这有上述讨论过的一些缺点。

本发明也涉及一种用于生产包含铜和铁的载体催化剂的方法。按照这个方法，通过喷涂或电化学制备把 Fe^{+2} 离子，有时与 Cu^{+2} 离子和/或载体材料的前体的溶液，引入pH值保持在4-7之间的搅拌溶液或悬浮溶液中。如果 Fe^{+2} 离子的溶液注入含铜的载体材料的悬浮液中，那么pH值最大为5.9。

人们惊奇地发现，这样制得的催化剂具有非常好的活性和选择性。以铁和铜的总量计，催化剂中铁的比率不超过25% (at.)，最小量可极低，但最好不要小于6% (at.)。铁量的较佳范围为10—20%。

在催化剂的这种制备过程中，原料可以是已制备好的载体，将其悬浮于水溶液中，铁沉积在该载体上。原料也可以是一个体系，其中铁，铜和载体用喷射法同时沉淀出来，喷射用的溶液含有 Fe^{+2} 离子。

按照本发明的一个较佳的实施例， Fe^{+2} 离子的水溶液被喷入激烈搅拌的载体材料的悬浮液液面下，有时载体材料的悬浮液已含有铜。

催化剂可以以微粒状和模制品例如环、丸、挤压成型品等形状存在。催化剂的形状基本取决于期望的应用，如反应的特性及进行该反应的介质。

本发明的催化剂可应用的反应为已知的铜催化剂所使用的反应。例如，可以是液相和/或气相反应。在现有技术中讨论过的那些反应

都是本发明所适用的例子。特别是醛类、酰胺类、脂肪酸、脂肪和油类、腈类、硝基芳烃、酮类和糖醛的加氢，以及酯类的氢解，醇与胺和酚与醇的烷基化反应，醇类的胺化反应，醇类的脱氢反应等。

这些反应还包括定义为加氢和/或脱氢的那些反应。这意味着反应的净结果只是加氢或脱氢，但是也可能加氢或脱氢是反应机理的几个步骤中的一个步骤。在某些情况下，如上述的醇类的脱氢胺化反应，因为反应机理同时包含加氢和脱氢反应，结果也可能并没有净的氢消耗或净氢的产出为零。

诚然，这个定义不包括烃类的裂解，甲烷气重整，转换反应或氮分解反应。

本发明由下述例子说明。

制备 I（比较例）

将 25.00 克 Degussa 出售的 Aerosil 380 悬浮于温度为 21℃ 的 2 升去离子水中，向该悬浮液中加入 40.74 克 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 50.75 克尿素，用浓 HNO_3 调节悬浮液的 PH 值为 3。激烈搅拌，升温至 90℃，20 小时后，过滤悬浮液，滤饼用 800 ml 去离子水洗涤，得到的产品在 120℃ 的空气中干燥 16 小时。在 150 MPa 压力下加压后，筛分得到 0.5—0.85 mm 的细粒，在 300℃ 含 20% H_2 的 N_2 气流中 (25 ml/min)，处理该筛分细粒 16 小时，得到催化剂 I。

制备 II

将 25.00 克 Degussa 出售的 Aerosil 悬浮于温度为 21℃ 的 2 升去离子水中，向该悬浮液中加入 34.63 克 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 43.27 克尿素，用浓 HNO_3 调节悬浮液

的PH值为3。激烈搅拌悬浮液，升温至90℃，20小时后，过滤悬浮液，滤饼在40℃，基本分散在1.5升的去离子水中，用浓HNO₃调PH至5.6。把11.63克Fe(NO₃)₃·9H₂O溶于200ml去离子水中，用浓HNO₃调PH为1.0，5小时内以恒定速度将配好的Fe(NO₃)₃溶液注入悬浮液中。在注入过程中，加入0.75M的NaOH溶液，以保持悬浮液的PH值为5.53—5.63。然后过滤悬浮液，滤饼并用800毫升去离子水洗涤，并在120℃空气中干燥16小时，在150MPa压力下加压后，得到0.5—0.85mm的筛分细粒。在300℃含20% H₂的N₂气流下(25ml/min)，处理该筛分细粒16小时，得到催化剂Ⅱ。

制备Ⅲ(比较例)

将25.00克 Degussa 出售的Aerosil 380悬浮于温度为21℃的2升去离子水中，向该悬浮液中加入40.52克Cu(NO₃)₂·3H₂O、0.265克Ni(NO₃)₂·6H₂O和50.75克的尿素，用浓HNO₃调悬浮液的PH值为3，激烈搅拌悬浮液，升温至90℃，20小时后，过滤悬浮液，滤饼用800ml去离子水洗涤后，在120℃空气中干燥16小时。在150MPa压力下加压后，得到0.5—0.85mm的筛分细粒。在300℃含20% H₂的N₂气流中(25ml/min)，处理筛分细粒16小时，得到催化剂Ⅲ。

制备Ⅳ

将10.0克的工业用的亚铬酸铜催化剂加入40℃、1.5升去离子水中，用浓HNO₃调节PH值为5.9。将10.0克

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 80 ml 去离子水中，用浓 HNO_3 调 pH 为 1.0。用 3 小时 20 分钟，以恒定速度把 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液注入悬浮液中。在注入过程中，用注入 0.75 M NaOH 溶液使悬浮液 pH 维持在 5.85—5.95，随后过滤悬浮液，滤饼用 1 升去离子水洗涤后，在 120 °C 的空气中干燥 16 小时，在 150 MPa 的压力下加压后，得到 0.5—0.85 mm 的筛分细粒。在 200 °C 在含 20% H_2 的 N_2 气流下 (25 ml/min)，处理该筛分细粒 16 小时，得到催化剂 IV。

制备 V (比较例)

将如例 IV 中的工业亚铬酸铜催化剂在 150 MPa 压力下压片，从这些颗粒中就得到 0.5—0.85 mm 的筛分细粒。在 300 °C 含 20% H_2 的 N_2 气流下 (25 ml/min) 处理该筛分细粒 16 小时，得到催化剂 V。

例 I—V

催化剂的活性和选择性的测定

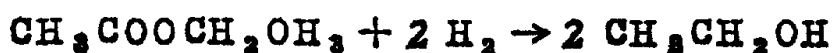
通过乙酸甲酯的氢解反应测定催化剂的活性：



在这个反应中生成的乙醇可与乙酸甲酯发生酯基交换反应：



在这个反应中生成的乙酸乙酯经氢解反应转化成醇。



这些反应是通过 H_2 气流 (45 ml/min) 与 8% (V) 乙酸甲酯通过一装有 0.5 克催化剂的反应器来实现。在温度为 200—290 °C，测定催化剂的活性，随温升来测量，转化率按下式计算：

$$\text{转化率}\% = (1 - c_2 / c_1) \times 100\%$$

其中 c_1 为乙酸甲酯在反应器入口处分压。

c_2 为乙酸甲酯在反应器出口处分压。

甲醇的选择性由下式计算：

$$\text{甲醇的选择性}\% = c_3 / (c_1 - c_2) \times 100\%$$

其中 c_1 、 c_2 意义同上。 c_3 为甲醇在反应器出口处的分压。

乙醇选择性的计算与甲醇的选择性计算相似。由于反应中生成的乙酸乙酯能与 H_2 反应生成所希望的反应产物乙醇，对乙醇+乙酸乙酯反应的选择性也由实验结果给出。乙醇+乙酸乙酯的选择性由下式计算：

$$\begin{aligned} \text{乙醇+乙酸乙酯的选择性}\% = & (c_4 + 2c_5) / (c_1 - c_2) \\ & \times 100\% \end{aligned}$$

其中 c_1 、 c_2 意义同上。 c_4 、 c_5 分别为乙醇和乙酸乙酯在反应器出口处的分压。

甲烷的比例由下式计算：

$$\text{甲烷比例} = c_6 / (c_1 - c_2)$$

其中 c_1 、 c_2 意义同上， c_6 为甲烷在反应器出口处分压。

这些实验的结果由图 1、2 所示。在反应温度为 250°C 时，催化剂的转化率和选择性由表 1 列出。

图 1 清楚地表明，铁作助催剂的催化剂 II 和 IV 比无助催剂的催化剂 I 和 V 大大地提高了催化活性。镍作助催剂的催化剂 III 则比无助催剂的催化剂 I 和 V 的活性低。

图 2 清楚地表明，镍作助催剂的催化剂 III 比其它催化剂可以生产更多的甲烷。因而这两个图表明，用铁作铜催化剂的助催剂显著地提高了催化活性，而选择性确没有明显的变化。另一方面，虽然镍作助

催化剂的催化活性没有明显提高，但是甲烷的生成有很大的增加，这并不是我们所希望的。

表 I
250℃时催化剂的活性和选择性

催化剂	转化率%	选择性%			甲烷比例
		甲醇	乙醇	乙醇+乙酸乙酯	
I*	19.2	100	30	94	0.006
II	51.3	100	41	92	0.010
III*	12.0	73	31	76	0.080
IV	44.8	96	38	90	0.008
V*	20.3	100	29	95	0.011

* 不是本发明的催化剂。

制备 VI (比较例)

催化剂 VI 用与制备例 I 中的催化剂相同的步骤制备。使用 25.03 克 Aerosil OX 50 载体， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和尿素的量分别为 10.54 克和 7.85 克。

制备 VII

催化剂 VII 用与制备例 II 中的催化剂相同的步骤制备。使用 25.00 克 Aerosil OX 50 载体， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和尿素的用量分别为 8.97 克、3.03 克和 6.69 克。

例 VI

催化剂 I、II 和 VI、VII 用可可甲基酯进行氢解反应试验。在每次

试验中，用 100 目的催化剂筛分细粒，悬浮于料液中，催化剂的总装量为 1.8 % (W)。以 1800 rpm 的速度搅拌此浆液，反应在 280 °C 和 204 bar H₂ 压力下进行。可可甲基酯的转化率以相同的时间间隔取样测定。随后测定没转化的甲基酯的皂化反应需用的 KOH 量。结果如表 2 所示。

表 2 用不同催化剂以相同的时间间隔取样测得的样品的皂化值。

表 II

催化剂	皂化值 (mg KOH / g 样品)			
	取样时间 (分)			
	0	20	40	60
I	265	209.7	117.8	130.5
II	265	163.0	115.0	86.7
VI	265	222.8	180.8	156.0
VII	265	189.4	131.5	105.5

表 2 清楚地表明了铁对载铜催化剂活性的有益影响。

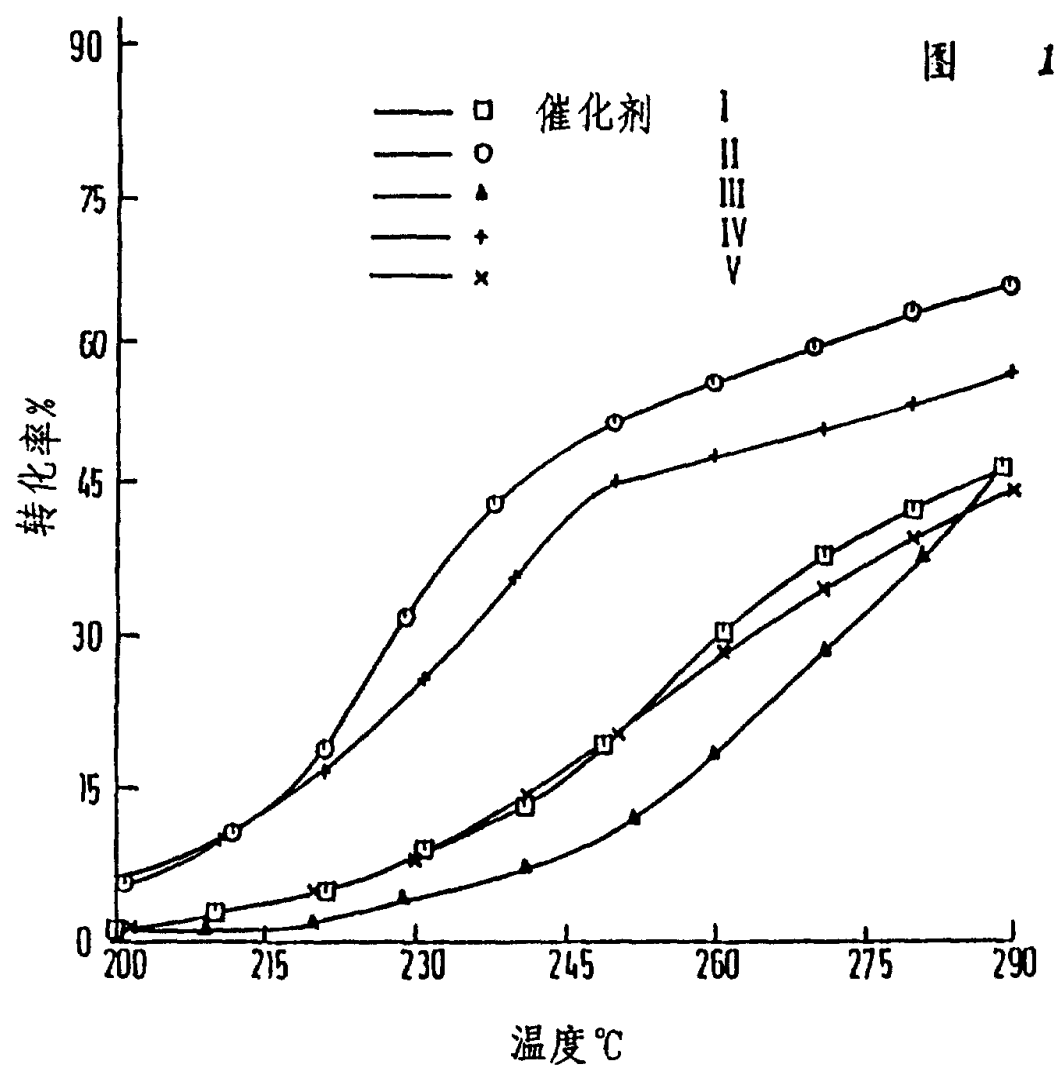
例 VII

为了论证铁量对催化剂活性的影响，制备了一系列不同含铁量的催化剂。制备与前面描述的制备 I 的制备步骤相一致。

表 3 表明了催化剂的铁含量对乙酸甲酯在 260 °C 氢解时的影响。

表 II

试验号	铁含量% (铁相对于铜的重量百分数)	转化率%
1	0	12.6
2	4.8	30.4
3	6.2	30.9
4	9.1	33.8
5	11.1	37.6
6	13.0	39.6
7	14.9	38.8
8	16.7	33.8



CH₄ 生成

图 2

