

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>  
**C07C 29/156**  
C07C 1/04 B01J 23/889  
B01J 23/75



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98810549.7

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1154629C

[22] 申请日 1998.9.25 [21] 申请号 98810549.7  
[30] 优先权  
[32] 1997. 9.26 [33] GB [31] 9720593.4  
[86] 国际申请 PCT/GB1998/002896 1998.9.25  
[87] 国际公布 WO1999/016732 英 1999.4.8  
[85] 进入国家阶段日期 2000.4.25  
[71] 专利权人 埃克森美孚化学专利公司  
地址 美国得克萨斯  
[72] 发明人 P·布斯 R·F·I·卡尔斯  
A·弗伦内特 E·吉恩尼  
C·休伯特 N·克鲁斯  
审查员 韩 平

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所  
代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 催化剂及使用它们的方法  
[57] 摘要  
共沉积的 CoCuMn 和 CoCuMg 催化剂用于费 - 托合成。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种由一氧化碳和氢生产醇类和烯烃的方法，该法在含有改进的费-托催化剂、至少一种选自镁和锰的金属以及任选的碱金属或碱土金属的催化剂组合物存在下进行，该催化剂组合物通过作为草酸盐的改进费-托催化剂和选自镁和锰的金属的共沉积制得。

2. 根据权利要求1的方法，其中改进的费-托催化剂含钴和铜。

3. 根据权利要求2的方法，其中催化剂组合物含有 Co : Cu : Mn 原子比为 1 : 1—10 : 0.1—5 的钴、铜和锰。

4. 根据权利要求1的方法，其中催化剂组合物含有 Co : Cu : Mn 原子比为 1 : 1—10 : 0.15—5 的钴、铜和锰，以催化剂中金属的总重为基准，催化剂还含有至多 1%(重量)的碱金属和碱土金属。

5. 根据权利要求2的方法，其中催化剂组合物含有 Co : Cu : Mg 原子比为 1 : 1—10 : 0.1—10 的钴、铜和镁。

6. 根据权利要求1—5 中任一项的方法，其中催化剂组合物含有钾。

7. 根据权利要求1的方法，其中催化剂组合物含有 Co : Cu : Mg 原子比为 1 : 1—10 : 0.15—10 的钴、铜和镁，以催化剂中金属的总重为基准，催化剂还含有至多 1%(重量)的碱金属和碱土金属。

8. 根据权利要求1的方法，其中催化剂组合物含有 Co : Cu : Mn 原子比为 1 : 1—10 : 0.1—5 的钴、铜和锰，或含有 Co : Cu : Mg 原子比为 1 : 1—10 : 0.1—10 的钴、铜和镁，其中以混合相存在于催化剂中的所有钴和铜的摩尔比率至少为 25%。

9. 根据权利要求1—8 中任一项的方法，其中催化剂是未负载的。

10. 根据权利要求1—9 中任一项的方法，其中使用摩尔比为 1 : 1 至 3 : 1 的氢和一氧化碳。

11. 根据权利要求1—10 中任一项的方法，其中该法在 200—350 °C 的温度下进行。

12. 根据权利要求1—11 中任一项的方法，其中该法在 10—150

巴的压力下进行。

13. 根据权利要求 1—12 中任一项的方法, 其中该法在 2000—9000 小时<sup>-1</sup>的体时空速下进行。

14. 一种将第一类碳质能源转化成第二类碳质能源的方法, 其中第一类碳质能源不同于第二类碳质能源, 第二类碳质能源为液体的或可液化的醇类和/或烯烃, 该方法包括将第一类碳质能源转化成合成气, 并通过权利要求 1—13 中任一项所述的方法将合成气转化成第二类碳质能源。

15. 根据权利要求 14 的方法, 其中第一类能源为气体或液化气。

16. 根据权利要求 14 或 15 的方法, 其中第一类能源含有硫, 该法包括除去硫。

17. 制备权利要求 2—6 中任一项所述的催化剂组合物的方法, 该法包括制成钴盐、铜盐和至少一种选自锰和镁的金属的盐的溶液; 通过加入草酸根离子, 使上述金属作为草酸盐从溶液中同时沉积。

18. 根据权利要求 17 的方法, 其中通过加入草酸铵来提供草酸根离子。

19. 根据权利要求 17 或 18 的方法, 其中得到的草酸盐被加热处理。

## 催化剂及使用它们的方法

本发明涉及一种由合成气生产醇类和烃类的方法，以及涉及用于这一方法的催化剂。更具体地说，本发明提供这样一种方法，在这一方法中，由一氧化碳和氢得到有两个或更多碳原子，特别是有四个或更多碳原子的分子。

在 *Angew. Chem. Int., Ed. Eng.*, 15 (1976) 136 中，Henrici-Olivé 和 Olivé 发表了一篇有关费-托合成及其工业价值早期历史的评述。正如在这篇文章中所述，这一合成是多用途的，其原因在于它与催化剂、温度和压力都有关；如果需要，这一方法可主要生产气体或液体烃类、蜡类或醇类，直链  $\alpha$ -烯烃和直链醇类是最初的反应产物。视催化剂和反应条件而定，主要产品是可变化的。例如它们可为直链烷烃和醇类，也可生产支链的异构体和其他官能化合物。这些产品中有许多本身就是有价值的，但是其他一些产物例如二氧化碳的生成通常应尽可能避免。

许多专利，例如 US 4122110、4291626、4477594、4562174 和 4659742 公开了生产具有这样的分子量范围的醇类混合物的方法，这一分子量范围使所述的醇类混合物适合于加到汽油中；在这些方法中，使用通常含有铜、钴、碱金属或碱土金属以及至少一种其他金属元素的催化剂。

目前，许多燃料和其他能源以气体或液化气形式长距离运输。这样的运输是费钱的，这不只是由于需要安全措施，包括与高压有关的安全措施。能有效地将气体能源转化成在常温下或甚至在高达 40℃ 下至少部分为液体产品的方法是有价值的，即使需要中等压力来维持产品处于液体形式。任何一种能有效转化这样一种可易于运输的能源例如液体烃或煤的方法同样也是有价值的，当这种能源燃烧时，例如由于它的硫含量，它在环境上是有污染的，将这种能源转化或再转化

成液体有机材料以前,通过一个能除去污染物的步骤(例如生产合成气)来有效转化它。所以,这些方法中产物的加权平均分子量越高,这一方法就越是希望的。

因此,仍然需要这样一种方法,在这一方法中,得到的有机材料的分子量范围的加权平均值高于现有技术方法得到的,并优选在这一方法中生成的二氧化碳的比率低。

在第一方面,本发明提供一种由一氧化碳和氢生产有机材料特别是醇类和烯烃类的方法,该法在含有高碳醇合成催化剂(也称为“改进的费-托催化剂”)、至少一种选自镁和锰的金属元素以及任选的碱金属或碱土金属的催化剂组合物存在下进行,这一催化剂可通过其基本组分金属元素作为草酸盐的共沉积制得。作为高碳醇合成催化剂,优选使用含有钴和铜的催化剂,钴是“费-托合成”催化剂元素,而铜是“醇合成”元素。应当理解,在这种催化剂中,金属元素可处于元素形式,或它们也可处于化合物形式,例如其氧化物,或作为处于元素形式的金属与金属化合物的混合物。所谓高碳醇是指分子量分布超过某一范围的醇类混合物。

在第二方面,本发明提供一种制备催化剂的方法,该法包括制成钴盐、铜盐和至少一种选自锰和镁的金属的盐的溶液;以及通过加入草酸根离子使金属作为草酸盐从溶液中共沉积出来。

溶剂优选为水,虽然也可使用有机溶剂,例如甲醇、乙醇、丙酮或丙醇或丁醇;如果希望的话,还可使用它们与水的混合物。

在第三方面,本发明提供一种含有 Co : Cu : Mn 的原子比为 1 : 1—10 : 0.1—5 的钴、铜和锰的催化剂。有利的是,催化剂含有至多 1%(重量)的碱金属。有利的是,上述原子比为 1 : 1—5 : 0.15—3、更有利的是 1 : 1—5 : 0.2—3,优选 1 : 1—5 : 0.5—3,最优选 1 : 1 : 0.5—1。当 Co : Cu 比为 1 : 1 和 Co : Mn 比为 1 : < 1 时,催化剂可有利地通过第二方面的方法制得,并优选通过第二方面的方法制得。

在第四方面,本发明提供一种含有 Co : Cu : Mg 的原子比为 1 : 1—10 : 0.1—10 的钴、铜和镁的催化剂。有利的是,催化剂含有至多 1%的碱金属。有利的是,上述原子比为 1 : 1—10 : 0.15—10,更有利

的是 1:3—7:0.5—5, 优选约 1:4:2.5。当 Co:Cu 比为 1:<2 和 Co:Mg 比为 1:<1.5 时, 催化剂可有利地通过第二方面的方法制得, 并优选通过第二方面的方法制得。

第五方面, 本发明还提供一种含有 Co:Cu:Mn 的原子比为 1:1—10:0.1—5 的钴、铜和锰的催化剂。或一种含有 Co:Cu:Mg 的原子比为 1:1—10:0.1—10 的钴、铜和镁的催化剂。在催化剂中, 以混合相存在于催化剂中的所有钴和铜的摩尔比率至少为 25%, 有利地至少 50%, 优选至少 65%, 并可高达 95%或更高。

在第六方面, 本发明提供一种用于第一类碳质能源例如气体或液化气或有污染的能源即含有不希望的分特别是硫的能源转化的方法, 该法包括将这种能源转化成合成气(一氧化碳和氢), 然后在本发明催化剂即按本发明生产的催化剂存在下, 将合成气转化成液体的或可液化的醇类和/或烯烃。如果第一类能源是有污染的, 那么本法还包括在将能源转化或再转化成液体的或可液化形式的能源以前除去污染物。

有利的是, 本发明第二方面的方法用来制备第三方面、第四方面和第五方面的催化剂, 而第三方面、第四方面或第五方面的催化剂可有利地用于第一方面和第六方面的方法中。

在本发明第二方面的改进中, 目前并不是优选的, 可使用其他低分子量的有机酸, 特别是二元酸, 如果相关的盐的 pKs 值适于保证快速同时沉积的话。草酸是优选的, 因为它易于分解, 不会留下残留物。

如上所述, 作为高碳醇合成催化剂, 优选使用这样的催化剂, 其中含有两种金属组分, 虽然本发明不受任何理论考虑的限制, 据认为其中一种组分主要负责产物的链增长, 例如钴、铁和钨, 而另一种组分主要负责醇的生成, 例如铜、钼、铈、钨和铬。虽然本发明不受任何理论考虑的限制, 但据认为, 通过两种金属的草酸盐的共沉积, 生成混合相材料, 得到有良好的生成醇类选择性的催化剂。这一效果是令人吃惊的, 因为虽然 Bland 在 US 3876557 中主张镍-钴加氢催化剂的共沉积, 但 Sugier 等在 US 4122110 中表明, 用沉积法制备的催化

剂在由 CO 和 H<sub>2</sub> 生产醇类中的催化活性比通过溶剂从含柠檬酸的溶液中蒸发得到的催化剂要差。

不受任何理论的限制，据认为，借助锰或镁在草酸盐共沉积的介质中的存在，使钴-铜混合相更高度地分散在生成的催化剂中；与不含锰或镁的情况相比，得到更大的比表面积和更高的催化活性。

在天然气化学杂志，(1997)，6(1)，45 中，Li 等描述了这样一种共沉积的钴-铜催化剂，第三种金属氧化物进一步沉积到这种催化剂上，得到 Co : Cu : 金属的原子比为 1 : 1 : 0.12 的催化剂。作为第三种金属可提到的是，尤其是锰和镁。与含镁的材料相比含锰的材料对生成 C<sub>2</sub> 和 C<sub>3</sub> 醇类有良好的选择性。据认为，通过所描述的两步法制得的催化剂不可能有通过本发明优选的三金属共沉积法制得的混合相材料分散的优点。

由于本发明催化剂更高的催化活性和更大的表面积，因此不必使用催化剂载体，从而避免了惰性载体产生的某些困难，虽然这样的载体的存在并不超出本发明的范围。例如，常用的催化剂载体氧化铝常常在催化剂的制备和使用过程中生成一些铝酸钴，从而使活性下降。到目前为止，为了减缓活性下降，在铜-钴催化剂中常常含有锌，虽然含锌是在本发明的范围内，但本发明允许制备基本上不含锌的催化剂。本发明还提供一种未负载的催化剂。

如上所述，除了高碳醇合成催化组分特别是铜和钴，以及镁或锰外，本催化剂还可含有碱金属或碱土金属，在本说明书中使用的术语“碱土”金属不包括镁。所述的金属可为 Li、Na(目前不是优选的)、K(优选的)、Rb、Cs、Ca、Sr 或 Ba，这些金属称为助催化剂。有利的是，以催化剂中金属的重量为基准，催化剂含有总量至多 1%(重量)的碱金属和碱土金属。

此外，催化剂还可含有其他金属，例如 V、Cr、Mo、Zr、Y、La、Zn、Nb、Re、W 和 Ti。

在本发明的第一方面和第二方面中，通过基本金属从含有相应离子的溶液中作为草酸盐的共沉积制成催化剂，为了简便，下文中基本

金属被认为是铜、钴以及镁和锰中的一个或两个，相应的离子都优选处于+2价氧化态。溶液可为水溶液或有机溶剂例如异丙醇的溶液。最好使用每种金属的硝酸盐，因为它易于溶于水中或适合的极性有机溶剂中，例如异丙醇、乙醇或丙酮中，而且硝酸根离子例如比氯离子或硫酸根离子更不易吸附在沉积物上。通过剧烈搅拌以确保反应介质迅速均质化，有利于快速且同时沉积。有利的是，至多使用化学计量的草酸盐/总金属比。因为在约40℃以下草酸镁的沉积相当慢，而在约60℃以上草酸钴是可溶的，因此当镁存在时，对于共沉积来说，40—60℃的温度是优选的；如果只有锰存在，可使用室温的溶液。作为沉积剂，优选使用草酸铵或草酸，最好以溶液形式加入，优选水溶液，或极性有机溶剂，例如异丙醇、丙酮、丁醇或乙醇的溶液。有利的是，如果溶剂为水，为了确保快速且同时生成草酸盐沉积物，生成液相的pH值应为5—7。现已发现，如果使用有机溶剂，可达到更完全的金属元素的沉积。

在共沉积的材料经过滤、洗涤、干燥和焙烧以后，使用开始润湿技术，将硝酸盐或其他盐形式的所需助催化剂金属的溶液加到经焙烧的材料中，可方便地将任选的碱金属或碱土金属组分结合到催化剂中，如在C.N. Satterfield, “工业实践中的多相催化作用”，第2版，McGraw-Hill, 1991, 第107页中描述的。溶液的浓度优选是这样的，以致以催化剂中金属的总重为基准，碱金属或碱土金属的比率为0.01—1.0%、优选0.05—0.2%、最优选约0.1%(重量)。现已发现，虽然随着助催化剂的比率增加，生成醇而不是生成烃类的选择性增加，但生成CO<sub>2</sub>的比率也增加；正如从以下实施例看出的，因此必须考虑所选的助催化剂含量。虽然不是优选的，但可通过草酸钾的沉积来引入钾。

方便的是，可称为催化剂前体的共沉积的材料经过滤、在蒸馏水中洗涤和例如在90—150℃、优选105—115℃下、在常压下干燥。催化剂继续进行热处理，例如在400—600℃下在空气中焙烧例如1—5小时，生成金属氧化物。如果需要的话，在反应以前，可通过使用氢

或富氢的合成气或其他含氢的气体，在升温下，例如在 300—400℃ 下，在常压下进行催化剂的预处理，通常使草酸盐和金属同时存在。

有利的是，使用  $H_2/CO$  摩尔比在 3:1 至 1:1、优选 2.5:1 至 1:1。最优选 2.1:1 至 1.5:1 范围的气体作为合成气来进行第一方面的方法。如果需要的话，其他物种，例如  $C_2H_4$ 、 $C_2H_2$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$  也可存在。

有利的是，反应在 200—350℃ 的温度范围内进行；对于含锰的催化剂，优选 220—260℃；对于含镁的催化剂，优选 250—290℃。

有利的是，反应在 10—150 巴、优选 50—100 巴、最优选约 60 巴的压力范围内进行。

有利的是，反应在 2000—9000 小时<sup>-1</sup>、优选 4000—7000 小时<sup>-1</sup>、最优选 4800 小时<sup>-1</sup>（即气体的标准体积/催化剂体积·小时）的体时空速范围内进行。

反应最好以这样的方式进行，以致在转化的一氧化碳中至多有 30%，更有利至多有 20%、优选至多 10%、最优选至多 5% 的碳转化成二氧化碳。

反应可在混合相反应器中进行，例如在液相例如重质醇或烃类的浆液反应器中进行，重质醇或烃类例如可由反应产物的塔底馏分提供。未反应的材料可循环；如果需要，每次通过的转化率可在宽范围内变化，例如通过改变空速来变化。

现在更具体地涉及本发明的第三方面、第四方面和第五方面，现已发现，生成醇类的选择性随着具有混合相的催化剂，即钴和铜以原子水平紧密混合的催化剂的比率的增加而增加。可通过观测草酸盐前体程序升温分解 (TPD) 成催化剂来确定混合相的存在。在氢/氩气流下，将少量样品（约 30 毫克）以 9℃/分的速率加热。用质谱法分析出口气体流，以测定  $H_2$ 、Ar、CO、 $CO_2$ 、 $CH_4$  和  $H_2O$  的比率。将“碳量”（即 CO、 $CO_2$  和  $CH_4$  的总量）对温度作图，得到草酸盐分解的峰。如果出现一个或多个不属于仅含钴的相或仅含铜的相的峰，那么它就属于一个或多个混合相。可用物理方法例如扩展的 X 射线吸收时间结构 (EXAFS) 和能量散射谱 (EDS) 来证实混合相的存在。正如在本说明书中使用的，

混合相的比率指相应于混合相的碳峰面积与 TPD 中所有碳峰面积的总和的比。

现已确定，用本发明第二方面的共沉积在前体阶段也就是在焙烧以前提供了极好的混合，有助于催化剂的稳定性，正如催化剂活性的持久性所表明的。现有技术的其他方法例如络合法依靠在后阶段的焙烧中的固相反应和预先使用的还原。

现已发现，许多组成因素影响混合相的比率。在本发明的第四方面中，Co : Cu : Mg 的催化剂体系，当 Cu : Co 比增加，混合相的比率也增加，而当 Mg 对 Cu 和 Co 的比增加，混合相的比率下降，至少当催化剂用第二方面的方法制得时是这样。但是，在含 Mg 的体系中，因为 Mg 含量的增加使比表面积增加，所以有一最佳的 Mg 含量，已发现在 Co : Cu : Mg 原子组成接近 1 : 4 : 2.5 下有最佳的 Mg 含量。

本发明的方法和组合物有可能得到比这一领域以前报导的工作得到的有更高平均分子量的费-托合成反应的产物混合物。正如在上述 Olivé 的文章中详述的(其全部公开内容在这里作为参考并入)，费-托合成法产物的分子量分布服从 Schulz-Flory 分布定律，它可预测一定平均分子量的产物在一定分子量范围内的最大可能的比率；该定律也可预期，平均分子量越高，分子量分布越宽。对于一定的催化剂体系，在一定的反应条件下， $\alpha$  值(链增长概率)提供了一种可得到平均分子量的手段，较高的  $\alpha$  值对应于较高的平均分子量(即使在一定的分子量范围内，有较低的总产物的理论上可能的最大比率)。

根据这一分布定律， $\alpha$ 、一定数值碳数和超过一定数值碳数的产物的重量百分数以及重均平均碳数的相关性可表示如下：

表 1

| $\alpha$ | % C <sub>2</sub> 醇 | 平均碳数 |
|----------|--------------------|------|
| 0.26     | 45.2               | 1.7  |
| 0.40     | 64.0               | 2.3  |
| 0.45     | 69.7               | 2.6  |
| 0.55     | 79.7               | 3.4  |
| 0.65     | 87.7               | 4.8  |

下表 2 列出在可得到不同 Schulz-Flory  $\alpha$  值的不同反应条件下操作的费-托合成得到的各组醇产物以重量百分数表示的计算分子量分布。

表 2

| $\alpha$             | 0.4   | 0.6   | 0.65  | 0.7   |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| CH <sub>3</sub> OH   | 36.00 | 16.00 | 12.25 | 9.00  |
| C <sub>2</sub> 至 4   | 55.30 | 50.39 | 44.91 | 38.18 |
| C <sub>5</sub> 至 11  | 8.67  | 31.74 | 38.60 | 44.32 |
| C <sub>12</sub> 至 16 | 0.03  | 1.75  | 3.57  | 6.58  |
| C <sub>17+</sub>     | 0.00  | 0.21  | 0.67  | 1.93  |

C<sub>5</sub>—C<sub>11</sub> 醇类的比率从  $\alpha$  为 0.4 时的约 8.7% 提高到  $\alpha$  为 0.65 时的约 39%。

例如，在一定的反应条件下，使用 Zn 作为第三种共沉积金属的 CoCu 催化剂，典型的  $\alpha$  值可达到 0.4，表示平均碳数为 2.3；而使用 Cr 为第三种金属的 CoCu 催化剂， $\alpha$  值可达到 0.45，表示平均碳数为 2.6。但是，根据本发明，使用 Mg 作为第三种金属的 CoCu 催化剂， $\alpha$  值可达到 0.55，表示平均碳数为 3.4；而使用 Mn 作为第三种金属的 CoCu 催化剂， $\alpha$  值达到 0.65，表示平均碳数为 4.8，表明产品的平均分子量比现有技术方法得到的明显提高。

本发明第一方面的方法得到的含氧产品和烃类产品有各种用途。

例如，醇类特别适用在酯类生产中作为溶剂和中间体，例如用于增塑剂和润滑剂，包括合成润滑剂基础油或润滑剂添加剂。酯类还适用作溶剂、可聚合的单体(例如(甲基)丙烯酸酯)、粘度改进剂以及氯乙烯聚合物的稳定剂(例如磷酸酯类)和十六烷值改进剂(例如硝酸盐类)。可将醇类特别是 $C_8$ 和 $C_8$ 以上的那些醇类转化成烷氧基化物特别是乙氧基化物、硫酸酯或其他硫酸酯，用作表面活性剂。醇类脱氢成醛类得到例如在胺类和酸类生产中另外一些适用的中间体。

胺类本身可用作表面活性剂，或在烷氧基化特别是乙氧基化后用作表面活性剂。酸类可烷氧基化特别是乙氧基化，制成表面活性剂；或者与一元醇和/或多元醇酯化，得到增塑剂和润滑剂基础油或润滑剂添加剂。醛类可醛醇缩合，如果需要，再加氢制得醇，进一步在酸、胺或酯的生产中用作原料或中间体。

不饱和烃类是有价值的原料，可用作可聚合的或可低聚的单体，或在羰基合成法中用作反应物，其产物可加氢成醇或醛醇缩合生成更高分子量的不饱和醛，后者可再加氢成本身可衍生成各种化合物的醇，例如酯类，它们有如上所述的用途以及在化妆品中用作软化剂。

因此，本发明还提供用本发明上述方面的方法和产物制得的所有这些产品。

以下实施例用来说明本发明。

### 实施例 1—3，催化剂的制备

#### 实施例 1

将 1.21 克六水合硝酸钴(II)、1.00 克三水合硝酸铜(II)和 2.13 克四水合硝酸锰(II)溶于 8 毫升水中，得到一种 Co : Cu : Mn 的原子比接近 1 : 1 : 2 的混合摩尔溶液。将 2.39 克一水合草酸铵(其量使总金属 : 草酸盐的摩尔比为 1 : 1)溶解在 55 毫升水中；在剧烈搅拌下将混合的硝酸盐溶液倒入。立即出现沉积。将沉积物过滤出，用蒸馏水洗涤，在 110℃ 下在空气中干燥，然后在 450℃ 下在空气中焙烧。通过加入水溶液将硝酸钾作为助催化剂加到一部分经焙烧的材料中，直到第一个润湿信号出现为止(开始润湿技术)。用相同的方法制备 Co : Cu :

Mn 组成为 1:1:1 和 1:1:3 的催化剂。对草酸盐的 TPD 观测表明, 高达 95% 的材料为混合相 CoCuMn。

### 实施例 2

在 40—50℃ 下, 将 0.51 克硝酸钴、2.02 克硝酸铜(使用象实施例 1 中的水合物)和 0.5 克六水合硝酸镁溶于 10 毫升水中, 得到 Co:Cu:Mg 原子比接近 1:4:1 的溶液。在 40—50℃ 下, 将 1.72 克一水合草酸铵(得到等摩尔比的草酸盐与总金属)溶于 18 毫升水中; 在剧烈搅拌下, 将处于相同温度范围的硝酸盐溶液倒入。沉积立即发生。一部分沉积物按实施例 1 所述进行处理, 制得钾助催化的催化剂。对草酸盐沉积物的 TPD 观测表明, 有 CoCu 和  $\text{MgCoO}_x\text{Cu}$  两种混合相。用相同的方法制备 Co:Cu:Mg 组成为 1:4:2.5 的催化剂。

### 实施例 3

该实施例说明在催化剂制备中有机溶剂的应用。将 3.04 克硝酸钴、2.52 克硝酸铜和 1.31 克硝酸锰(使用象实施例 1 中的水合物)溶于 300 毫升 2-丙醇中, 得到 Co:Cu:Mn 的原子比为 1:1:0.5 的溶液。将 3.3 克二水合草酸溶于 120 毫升 2-丙醇中; 并在剧烈搅拌下, 将该溶液倒入硝酸盐溶液中。立即沉积得到浆液, 将沉积物过滤出, 在 110℃ 下在空气中干燥, 然后在 450℃ 下在空气中焙烧。

### 实施例 4—8, 醇的合成

将按实施例 1 中制备的, 一些无助催化的和一些用钾助催化的催化剂在 350℃ 下通过氢还原进行活化。在气时空速(GHSV)为 4800 小时<sup>-1</sup>和 60 巴下, 将不同  $\text{H}_2/\text{CO}$  比的合成气通过每一种催化剂。其他反应条件和结果列入下表 3。

表中所示的% K 为以催化剂重量为基准的钾重量的百分数。三个主要元素的组成以原子比给出。

“Surf CO”表示按催化剂中每克 CoCu 吸附的 CO 分子数计催化剂的比表面积。

通常使催化剂维持 3 天操作, 没有催化活性的损失。

表 3

| 实施例                                  | 4         | 5         | 6         | 7         | 8         |
|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Co : Cu : Mn                         | 1 : 1 : 3 | 1 : 1 : 3 | 1 : 1 : 2 | 1 : 1 : 2 | 1 : 1 : 1 |
| % K                                  | —         | 0.3       | —         | 0.1       | —         |
| Surf CO x 10 <sup>19</sup>           | 91        | —         | 86        | —         | 96        |
| H <sub>2</sub> : CO                  | 2.1       | 1.8 : 1   | 1.8 : 1   | 1.5 : 1   | 1.8 : 1   |
| 温度, °C                               | 250       | 250       | 240       | 240       | 240       |
| 转化率, CO, %                           | 20        |           | 8         |           | 10.5      |
| 生成 RH 的 $\alpha$ 值                   | 0.52      | 0.61      | 0.66      | 0.65      | 0.59      |
| 生成 RH= 的 $\alpha$ 值                  | 0.67      | 0.59      | 0.61      | 0.57      | 0.55      |
| 生成 ROH 的值                            | 0.60      | 0.61      | 0.61      | 0.54      | 0.61      |
| 生成 CO <sub>2</sub> 的选择性 <sup>9</sup> | 3         | 1         | 3         | 5         | 4         |
| 选择性%, 除去 CO <sub>2</sub>             |           |           |           |           |           |
| 生成 RH                                | 68        | 23        | 21        | 20        | 25        |
| 生成 RH=                               | 13        | 47        | 45        | 45        | 41        |
| 生成 ROH                               | 19        | 30        | 34        | 35        | 34        |
| 活性微摩尔/克催<br>化剂/分钟                    | 690       |           | 440       |           | 452       |

表 3 的结果表明, 与表 2 相比, 有良好的生成醇类和烯烃的选择性、有良好的有价值的 C<sub>5</sub>—C<sub>11</sub> 范围材料的产率。

#### 实施例 9—18, 醇的合成

在 350°C 下, 将按实施例 2 制备的, Co : Cu : Mg 原子比为 1 : 4 : 2.5 的, 一些未助催化的和一些用钾助催化的催化剂通过氢还原进行活化。在 60 巴和 280°C 下, 将不同 H<sub>2</sub> : CO 比的合成气通过该催化剂。其他反应条件和结果列入下表 4。

表 4

| 实施例                     | 9    | 10    | 11    | 12   | 13    | 14   | 15    | 16    | 17   | 18    |
|-------------------------|------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|------|-------|
| % K                     | 0    | 0     | 0     | 0.1  | 0.1   | 0.3  | 0.3   | 0.3   | 0.7  | 0.7   |
| H <sub>2</sub> : CO     | 2:1  | 1.8:1 | 1.5:1 | 2:1  | 1.8:1 | 2:1  | 1.8:1 | 1.5:1 | 2:1  | 1.8:1 |
| 气时空速小时 <sup>-1</sup>    | 6600 | 6600  | 6600  | 4800 | 4800  | 4800 | 4800  | 4800  | 4800 | 4800  |
| 转化率, CO, %              | 7.6  | 6.4   | 3.2   | 4.0  | 2.6   | 3.8  | 3.2   | 3.1   | 3.9  | 3.4   |
| 生成 RH 的 $\alpha$ 值      | 0.63 | 0.59  | 0.60  | 0.63 | 0.67  | 0.65 | 0.63  | 0.64  | 0.57 | 0.64  |
| 生成 RH= 的 $\alpha$ 值     | 0.53 | 0.47  | 0.48  | 0.54 | 0.53  | 0.49 | 0.53  | 0.53  | 0.43 | 0.51  |
| 生 ROH 原 $\alpha$ 值      | 0.57 | 0.59  | 0.56  | 0.52 | 0.57  | 0.58 | 0.59  | 0.59  | 0.62 | 0.66  |
| 选择性%                    |      |       |       |      |       |      |       |       |      |       |
| 生成 CO <sub>2</sub>      | 3    | 4     | 5     | 18   | 27    | 42   | 50    | 48    | 68   | 65    |
| 选择性%, 除 CO <sub>2</sub> |      |       |       |      |       |      |       |       |      |       |
| 生成 RH                   | 41   | 43    | 39    | 35   | 34    | 40   | 36    | 35    | 50   | 46    |
| 生成 RH=                  | 45   | 39    | 39    | 26   | 22    | 19   | 18    | 17    | 3    | 9     |
| 生成 ROH                  | 14   | 18    | 22    | 39   | 44    | 41   | 46    | 48    | 47   | 45    |

结果表明, 在包括 CO<sub>2</sub> 的基础上, 在约 0.1%(重量)的钾下, 生成醇的选择性达到最大值; 在大大高于这一浓度下, 出现不能接受的 CO<sub>2</sub> 生成量。  $\alpha$  值还表明生成 C<sub>5</sub>—C<sub>11</sub> 材料的选择性是有价值的。

#### 实施例 19 和 20

这些实施例研究了催化剂中混合相的比率与生成醇的选择性之间的关系。用实施例 1 和 2 中描述的步骤制备了一系列含镁的催化剂和一个含锰的催化剂, 并通过与 TPO 数据的关联测定了混合相的比率。用气相色谱法测定了这些催化剂催化的合成气反应生成醇类的选择性。(在产物流中测定出的其他物质包括烷烃、链烯烃、醛类、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、N<sub>2</sub> 和 He) 结果列入表 5。

表 5

| 实施例 | 组合物    | 原子比         | %混合相 | 生成醇的选择性% |
|-----|--------|-------------|------|----------|
| 对比  | CoCuMg | 1 : 0 : 7.5 | 0    | 0        |
| 19  | CoCuMg | 1 : 1 : 2.5 | 15   | 5        |
| 20  | CoCuMg | 1 : 1 : 1.2 | 26   | 10       |
| 21  | CoCuMg | 1 : 4 : 2.5 | 64   | 21       |
| 8   | CoCuMn | 1 : 1 : 1   | 95   | 33       |

表现出混合相含量与醇的生成之间确实的关联。

#### 实施例 21

该实施例研究了在类似实施例 6 的反应条件下，使用相同的催化剂进行的反应得到的产物，使选择性十分接近在这一实施例中得到的选择性，RH : 20, RH= : 42, ROH : 32 和 CO<sub>2</sub> : 2。如用色谱法分析的，每一产物中的重量百分数如下：

表 6

| 碳数 | 烷烃 | 链烯烃 | 醇  |
|----|----|-----|----|
| 1  | 17 | —   | 11 |
| 2  | 18 | 36  | 25 |
| 3  | 16 | 28  | 12 |
| 4  | 13 | 12  | 19 |
| 5  | 11 | 8   | 12 |
| 6  | 8  | 7   | 7  |
| 7  | 7  | 3   | 5  |
| 8  | 4  | 2   | 4  |
| 9  | 3  | 2   | 2  |
| 10 | 2  | 1   | 1  |
| 11 | 1  | 1   | 1  |
| 12 | 0  | 0   | 1  |

### 实施例 22

按实施例 3 所述制备的, 原子比为 1 : 1 : 0.5 的 Co : Cu : Mn 催化剂通过氢还原进行活化。在 50 巴下, 将  $H_2$  : CO 比为 2 : 1 的合成气在催化剂上通过。结果列入表 7。

表 7

|                     |      |
|---------------------|------|
| 转化率 CO, %           | 14   |
| 生成 RH 的 $\alpha$ 值  | 0.61 |
| 生成 RH=的 $\alpha$ 值  | 0.55 |
| 生成 ROH 的 $\alpha$ 值 | 0.63 |
| 生成 $CO_2$ 的选择性, %   | 8    |
| 生成 RH 的选择性, %       | 25   |
| 生成 RH=的选择性, %       | 26   |
| 生成 ROH 的选择性, %      | 41   |

结果表明, 有良好的生成醇的选择性; 与表 2 相比, 有良好的有价值的  $C_5-C_{11}$  材料的产率。