

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92104079.2

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

B01J 23/80

[45]授权公告日 1996年2月7日

[24]颁证日 95.10.22

[21]申请号 92104079.2

[22]申请日 92.5.22

[30]优先权

[32]91.5.22 [33]JP[31]117592/91

[32]91.10.28[33]JP[31]281367/91

[73]专利权人 花王株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 森厚人 服部泰幸

塚田清 福冈纪明

B01J 21/06

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C07C 29/149

代理人 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备氢化反应催化剂前体的方法

[57]摘要

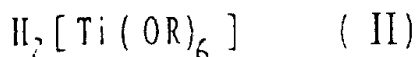
公开氢化反应催化剂前体的制法。催化剂前体制法包括：(i) 用经水解  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  或  $\text{H}_2[\text{Ti}(\text{OR})_6]$  (R 为 Cl-8 的烷基或芳基) 所得的氧化钛涂覆表面至少为  $15 \text{ 米}^2/\text{克}$  的氧化钛基体材料的外表面来制备催化剂载体 (A)；(ii) 将金属氧化物组合物 (B) 涂覆在催化剂载体 (A) 上，或将组合物 (B) 与催化剂载体 (A) 混合来制备氢化反应催化剂前体。

1. 制备氢化反应催化剂前体的方法, 该方法包括以下步骤:

(i) 用第二氧化钛和第二氢氧化钛中至少一种来涂覆外表面积至少为 $15 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的第一氧化钛和第一氢氧化钛中至少一种的外表面, 来制备催化剂载体(A), 其中第二氧化钛或第二氢氧化钛的涂覆量是以第一氧化钛或第一氢氧化钛的重量为基准计算的5至100%(重量); 所述的第二氧化钛和第二氢氧化钛是以式(I) 表示的烷氧基钛和以式(II) 表示的烷氧基代钛酸中至少一种水解而生成的:



其中R 代表含有1-18个碳原子的烷基,



其中R 的含义同上;

(ii) 将金属氧化物组合物(B) 涂覆到步骤(i) 所得到的催化剂载体(A) 上或将金属氧化物组合物(B) 与催化剂载体(A) 按重量比(B)/(A)=15/85-65/35 混合, 从而得到氢化反应催化剂前体, 所说金属氧化物组合物(B) 包括氧化铜和任选自氧化锌和至少一个选自周期表第IIa 族元素、周期表第IIIb 族元素、镧系元素和锕系元素的金属氧化物中的至少一种, 其重量比为100:(0-25):(0-25)。

2. 根据权利要求1 的制备氢化反应催化剂前体的方法, 其中第二氧化钛和第二氢氧化钛中至少一种的量为10-50%(重量), 该量是以第一氧化钛和第二氢氧化钛中至少一种的重量为基准计算的。

3. 根据权利要求1 的制备氢化反应催化剂前体的方法, 其中第一氧化钛和第一氢氧化钛中至少一种的外表面积至少为 $50 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。

4. 根据权利要求1 的制备氢化反应催化剂前体的方法, 其中金属

氧化物组合物(B) 包括氧化铜和任选自氧化锌和至少一个选自周期表IIa族元素、周期表IIIb族元素、铜系元素和铜系元素的金属氧化物中的至少一种, 其重量比为100:(1-20):(1-20)。

5. 根据权利要求1的制备氢化反应催化剂前体的方法, 其中金属氧化物(B) 还包括氧化钨和氧化钼中的至少一种。

6. 根据权利要求1的制备氢化反应催化剂前体的方法, 其中催化剂前体是粉末形式或丸状形式。

## 制备氢化反应催化剂前体的方法

本发明涉及制备氢化反应催化剂前体的方法，和使用此催化剂前体的制醇方法。

JP-A-1-305042(此处“JP-A”的含义是“未审查的已公开的日本专利申请”)，已提出使用载于氧化钛上的铜- 锌催化剂前体的制醇方法，但发现使用通常得到的氧化钛作载体，其催化功能常出现下述问题。

当使用的氧化钛表面积低时，就不能得到足够的反应活性，而当使用由硫酸钛或氯化钛制备的高纯氧化钛时，也观测到由于少量杂质( 硫酸根离子或氯离子的存在而造成反应选择性降低。

况且，使用通常得到的氧化钛作为载体的上述催化剂进行例如成丸加工时，催化剂的成型性和强度也很差。

上述问题通过用钛的醇盐水解得到的氧化钛和/ 或氢氧化钛作为载体以代替通常所得到的氧化钛载体可以克服。但是使用这种氧化钛和/ 或氢氧化钛作载体的催化剂前体带来高成本的问题。因为这种载体价格昂贵。

另一方面，在JP-A-52-48582 中描述了在由氧化钛瓷料组成的基体材料上涂覆活性氧化钛来制取氧化钛载体的方法。据此方法，为提供成型载体以足够的机械强度，必须使用在900 ℃至1300 ℃高温煅烧而得到的氧化钛基体材料，而且最好活性氧化钛的涂覆量以氧化钛基体材料的重量为基准计算至少为100%( 重量) 。但是由于在高温下煅烧，这种氧化钛基体材料的表面积极低，因而即使这种氧化钛基体材料用活性氧化钛涂覆所得产品也不能显示足够的反应性。

本申请发明人对上述问题进行各种研究的结果，发现本发明方法可解决上述问题。本发明的方法即为制备氢化反应催化剂前体的方法和制备醇的方法。所说制取氢化反应催化剂前体的方法包括如下步骤：

(i) 用第二氧化钛和第二氢氧化钛中的至少一种来涂覆外表面积至少为 $15 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的第一氧化钛和第一氢氧化钛中的至少一种的外表面来制备催化剂载体(A)，所述的第二氧化钛和第二氢氧化钛是由式(I)表示的烷氧基钛和式(II)表示的烷氧基代钛酸(titanium alkoxo acid)中的至少一种水解而生成的：



其中R 代表含有1-18个碳原子的烷基或芳基，



其中R 的含义同上；

(ii) 将金属氧化物组合物(B) 涂覆到步骤(i) 所得到的催化剂载体(A) 上，或将金属氧化物组合物(B) 与催化剂载体(A) 按重量比(B)/(A) =15/85 至65/35 混合，从而得到氢化反应催化剂前体；所说金属氧化物组合物(B) 包括氧化铜和任选自氧化锌和至少一种选自周期表第IIa 族元素，周期表第IIIb 族元素，镧系元素和锕系元素的金属氧化物中的至少一种，其重量比为100:(0-25):(0-25)；而制醇方法包括：在按上述方法制得的氢化反应催化剂前体经还原而得的催化剂存在下，用氢催化还原有机羧酸酯。

本发明的各步骤详述如下：

#### 步骤(1)

用于本发明的外表面至少为 $15 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的氧化钛和/ 或氢氧化钛( 以下称为氧化钛/ 氢氧化钛基体材料) 是这样制备的：在温度一般为 $50^\circ\text{C}$  至 $800^\circ\text{C}$ ，最好 $150^\circ\text{C}$  至 $600^\circ\text{C}$  干燥和/ 或煅烧硫酸钛或氯化钛。这样

制得的氧化钛/ 氢氧化钛基体材料一般含有来自原料的少量杂质，因此，这样的基体材料如果用作氢化催化剂载体，氢化反应的选择性就会降低。

根据本发明，上述的氧化钛/ 氢氧化钛基体材料不用作氧化催化剂载体，而是经式(I) 表示的烷氧基钛和/ 或式( II) 表示的烷氧基代钛酸的水解而生成的氧化钛和/ 或氢氧化钛( 以下称涂覆氧化钛/ 氢氧化钛) 涂覆的基体材料，这样就可以防止氢化反应选择性的降低。

式(I) 和或式( II) 表示的钛化合物的例子包括：四甲氧基钛 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、四乙氧基钛 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、四异丙氧基钛 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、四- 正- 丁氧基钛 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、四(2- 乙基己氧基) 钛 $\text{Ti}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]_4$ 、四( 十八烷氧基) 钛 $\text{Ti}(\text{OCH}_{18}\text{H}_{37})_4$ 、六异丙氧基代钛酸 $\text{H}_2[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_6]$ 、六甲氧基代钛酸 $\text{H}_2[\text{Ti}(\text{OCH}_3)_6]$ 、六乙氧基代钛酸 $\text{H}_2[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]$ 、六- 正- 丁氧基代钛酸 $\text{H}_2[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_6]$ 等。

涂覆氧化钛/ 氢氧化钛的量以氧化钛/ 氢氧化钛基体材料的重量为基准计算的5 至100%( 重量) 和最好为从10 至50%( 重量) 。如果涂覆氧化钛/ 氢氧化钛的量低于上述范围，氢化反应的选择性就会下降。另一方面，如果涂覆氧化钛/ 氢氧化钛的量高于上述范围，这样得到的催化剂载体从经济角度来看是不理想的。

用于本发明的氧化钛/ 氢氧化钛基体材料的外表面是决定催化活性的重要因素，从氢化反应性来看，一般要求有较大的外表面，用BET 方法测量，它至少为 $15 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，最好至少为 $50 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。如果外表面小于 $15 \text{ 米}^2/\text{克}$ 就不能得到所需的氢化反应性。

在本发明中，对在氧化钛/ 氢氧化钛基体材料上涂覆上述的涂覆氧化钛/ 氢氧化钛的方法并无特殊的限制，而适合的方法包括：在氧化钛/ 氢氧化钛基体材料存在下，使式(I) 和/ 或式( II) 的钛化合物水解，并沉淀涂覆氧化钛/ 氢氧化钛而涂覆于基体材料的外表面上的方

法，将式(I) 和或式( II) 的钛化合物吹送在氧化钛/ 氢氧化钛基体材料上，然后通蒸汽并使与基体材料接触而将钛化合物水解的方法；等。

### 步骤(2)

在步骤1 所得的催化剂载体(A) 在150 至600 °C 煅烧之后或是不进行这种煅烧，将作为催化活性组分的金属氧化物组合物(B) 涂覆在催化剂载体(A) 上或与催化剂载体(A) 混合，以制得氢化反应催化剂前体。

金属氧化物组合物(B) 对催化剂载体(A) 的重量比可以是15:85-65:35，最好为20:80-60:40，以制得高反应性和高选择性的催化剂。

金属氧化物组合物(B) 包括(a) 氧化铜，(b) 和(c) 中任选的至少一种，(b) 为氧化锌而(c) 为至少一种选自周期表等IIa 族元素、周期表第IIIb 族元素、镧系元素和锕系元素的金属氧化物，其重量比为100:(0-25):(0-25)，最好为100:(1-20):(1-20)。

如果(b) 和(c) 对(a) 的比值超过最大公开范围的上限，选择性是足够的，但其活性则变差。

用来本发明中的属于等IIa 族的元素是Be、Mg、Ca、Sr、Ba和Ra；适用于本发明的属于第IIIb 族的元素包括Sc和Y；可用于本发明的镧系元素是La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、和Lu而可用于本发明的锕系元素是Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、No和Lr，它们可单种或混合使用于制备这种催化剂。金属氧化物组合物(B) 的优选实例包括：CuO-ZnO-BaO、CuO-ZnO-MgO、CuO-ZnO-CaO、CuO-ZnO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO-ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO-BaO、CuO-MgO、CuO-CaO、CuO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CuO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

在本发明中，为改善催化剂的寿命可按JP-A-3-220143 所述将氧化钨(WO<sub>3</sub>) 和/ 或氧化钼(MoO<sub>3</sub>) 加入金属氧化物组合物中作为催化活性组分。

至于将金属氧化物组合物(B) 涂覆在催化剂载体(A) 式与它们混合

的方法，则无限制，但优选的是使用JP-A-1-305042 所述的方法。

这就是说，在催化剂载体(A) 存在下，最好在pH2-11，将沉淀剂加入到前述金属的一种盐(如硫酸盐、硝酸盐、铵配盐、醋酸盐、草酸盐、乙酰丙酮化物或氯化物)；接着煅烧所得的沉淀。上述方法中使用的沉淀剂的例子有碱性溶液如氨、脲、碳酸铵、碳酸钠、氢氧化钠和氢氧化钾。

另一种方法是，上述的金属盐在溶液中浸渍入并载于催化剂载体(A) 上，接着煅烧。

另外，催化剂载体(A) 和所说金属的诸如氧化物、氢氧化物和碳酸盐的化合物也可以均匀混合，然后再煅烧。

在上述方法中，煅烧步骤可以在氧化气氛中在300-600 °C 温度下进行。

为增加催化剂的强度，这样制得的催化剂前体还可以含有少量石墨、脂肪酸盐、淀粉、矿物油、滑石、膨润土、碱金属盐、等。

这样制得的催化剂前体可以以粉末形式使用，但也可将粉末压成丸状，以丸状形式使用，这代表本发明在成型性能和模压强度方面具有优异性能。

### 氢化反应

如上述所制得的催化剂前体被还原为可用作氢化反应的催化剂和用于例如氢化有机羧酸酯来制醇。

还原-活化催化剂前体中，可以使用汽相还原法或液相还原法于例如液态链烷烃等的烃类或于例如二噁烷、脂族醇、脂肪酸酯等溶剂中进行还原。例如使用氢气还原催化剂前体时，最好在100-800 °C 温度，更好在150-500 °C 下进行还原，直到看不到水生成或看不到氢吸收为止。详细地讲，在溶剂中进行还原的情况下，最好在150-350 °C 温度下进行还原，直到看不到氢的吸收为止。另外，在有机羧酸酯中还原催化剂前

体的普通活化方法也可以使用而不会出现任何问题。所说有机羧酸酯就是在高温下氢气还原气氛中使用此还原的催化剂前体进行氢化反应的原料。

用于还原催化剂前体的适宜还原剂包括：氢、一氧化碳、氨、肼、甲醛和低级醇(如甲醇等)，它们可单独或混合使用。还原剂也可以在用惰性气体如氮、氩、氙等稀释的状态下或在少量蒸汽存在下使用。

在本发明中用作制备醇的原料的有机羧酸酯的例子包括：脂环族羧酸酯、芳族羧酸酯；脂族羧酸酯，例如直链或支链饱和或不饱和脂肪酸酯。将这些酯氢化，其羧酸部分还原生成相应的醇。对于构成羧酸酯的醇部分没有什么特殊的限定，但它们典型的例子包括：具有1-24个碳原子的直链或支链和饱和或不饱和醇。具体例子包括：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-乙基己醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、环己醇、苯甲醇、二甘醇、丙三醇和三羟甲基丙烷。适于本发明的有机羧酸酯的具体例子包括：甲酸酯、乙酸酯、己酸酯、辛酸酯、十一烷酸酯、十二烷酸酯、十四烷酸酯、十六烷酸酯、十八烷酸酯、异十八烷酸酯、油酸酯、草酸酯、马来酸酯、己二酸酯、癸二酸酯、环己烷羧酸酯、苯甲酸酯和苯二酸酯。

在氢化上述羧酸酯时，视催化剂的形式而定可采用悬胶床反应体系、固定床反应体系或溶化反应体系。

例如，在使用悬胶床反应体系时，可采用粉末状催化剂。反应可以使用对反应不产生有害影响的溶剂如醇、二噁烷或烃类进行，但从产率考虑最好不使用溶剂。催化剂的用量以羧酸酯重量为基准计算的优选范围0.1-20%(重量)，但也可以选择达到实际反应速率的范围，这视反应温度和压力而定。反应温度为160-350℃，优选为180-280℃；反应压力为1-350公斤/厘米<sup>2</sup>，优选为30-300公斤/厘米<sup>2</sup>。

另外, 在使用固定床反应体系的情况下, 则采用适合这种体系的催化剂形式。反应温度从130-300 °C, 优选为160-270 °C, 而反应压力为0.1-300 公斤/厘米<sup>2</sup>。液体时空速度(LHSV)根据反应条件随意地确定, 但从产率和反应性考虑优选范围是0.5-5。

本发明方法制取的用于氢化反应的催化剂前体提供很好的活性和选择性, 在使催化剂前体压制成丸时, 催化剂前体有极好的成型性能, 而所得的丸粒显示极好的机械强度。

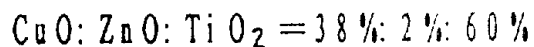
使用本发明的催化剂前体, 即使在较低温度和较低压力下, 用氢气以实际的反应速率催化还原相应的有机羧酸酯, 可以在高产率和高选择性的情况下生产高质量的醇。

本发明将通过下述实施例更详细地描述本发明, 但应指出本发明并不限于这些实施例。除非另有说明, 所述的份数、百分数和比值等均以重量计算。

### 实 施 例 1

#### 制备催化剂前体

以氧化钛(是由水解硫酸钛制备的, 氧化钛表面积为150 米<sup>2</sup>/克)作为载体的基体材料悬浮在异丙醇中, 加入钛酸四异丙基酯 $\{[(CH_3)_2CHO]Ti\}$ , 其浓度以基体材料重量为基准按氧化钛形式计算为10%(重量), 接着充分搅拌, 加入水解所需量的水, 在基体材料外表面形成氢氧化钛涂层。在水解完全完毕后, 蒸馏除去体系中的异丙醇。然后使残余物与硝酸铜和硝酸锌混合物的水溶液和10%(重量)的碳酸钠水溶液混合, 在98°C下搅拌, 得到催化剂前体的浆液。通过过滤从浆液中分离沉淀、用水充分洗涤, 然后干燥, 得催化剂前体。所得催化剂前体的重量组成如下:



这样得到的催化剂前体粉末制成直径3 毫米的小丸, 并在氧化气氛下在

450 °C 煅烧2 小时后进行催化剂活性的评价。

### 催化剂活性和选择性评价

将15 克制成小丸的催化剂前体置于压力釜型篮状反应器内, 加入200 克十二烷醇, 然后在氢气压力为10 公斤/ 厘米<sup>2</sup> (表压) 和温度200 °C 的氢气流内进行2 小时的催化剂前体的还原活化。

还原完毕后, 用200 克棕榈仁C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 脂肪酸甲酯[ 皂化值(SV)=250 毫克KOH/克, 碘值(IV)=177 克I /100 克] 替换十二烷醇, 在氢气流下进行反应, 氢气压力120 公斤/ 厘米<sup>2</sup> (表压), 温度230 °C 和搅拌速度900 r. p. m. 一级反应速度常数K 可从SV 随时间的变化按下式进行计算, 并作为催化剂活性的表示法, 该式为 $\ln[(SV_0 - SV_e) / (SV_t - SV_e)] = Kt$  (式中SV<sub>0</sub> 是开始时的SV, SV<sub>e</sub> 是平衡时的SV 和SV<sub>t</sub> 是经过时间t 后的SV) 。

另外, 在不同时间取样进行毛细管气相色谱分析。从分析值可得到当皂化值(SV) 为10 毫克KOH/克时甲醚和烃类的含量(%), 并作为催化剂选择性的表示法。

所得结果示于表I 。

### 实 施 例 2

将如同用于实施例I 中的作为载体的体材料的氧化钛悬浮在异丙醇中, 向悬浮液中加入钛酸四异丙基酯 $\{[(CH_3)_2CHO]_4Ti\}$ , 加入量以基体材料的重量为基准按氧化钛形式计算为5%(重量), 并通过水解, 在基体材料表面形成氢氧化钛涂层。然后, 按实施例I 的同样方法处理, 将催化剂前体制成丸状, 并按照实施例I 中所述的同样方式来评价它们的活性和选择性。所得结果也示于表I 。

### 实 施 例 3

除了用作载体的基体材料的氧化钛其煅烧温度为700 °C 和表面积20 米<sup>2</sup>/克外, 其它均按实施例I 的同样方法进行, 将此作为载体的基体材

料的氧化钛加入异丙醇中并在其中悬浮，从而得到催化剂的活性和选择性。所得结果也示于表1。

#### 实 施 例 4

将如同用于实施例1 的作载体的基体材料的氧化钛悬浮在异丙醇中，向悬浮液加入钛酸四异丙基酯 $\{[(CH_3)_2CHO]_4Ti\}$ ，加入量以基体材料为基准按氧化钛形式计算为2%(重量)，并通过水解，在基体材料表面形成氢氧化钛涂层。然后，按实施例1 的相同方法进行。得到成丸状的催化剂前体，并以实施例1 同样方式来评价催化剂前体的活性和选择性。所得结果示于表1。

#### 对 比 例 1

将如同用于实施例1 的作为载体的基体材料的氧化钛(煅烧温度350℃；表面积150米<sup>2</sup>/克)，硝酸铜和硝酸锌混合物的水溶液和10%(重量)的碳酸钠的水溶液在98℃搅拌这混合物，得到pH为9的浆液。通过过滤从浆液中回收沉淀，用水充分洗涤、干燥，然后在450℃煅烧2小时，得到载于氧化钛上的氧化铜—氧化锌的组合氧化物。所得的组合氧化物的重量组成如下：

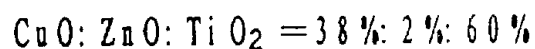
$$CuO:ZnO:TiO_2 = 38\%:2\%:60\%$$

然后按照实施例1 的同样方法进行，得到成型的催化剂前体。按实施例1 的方法来评价它们的活性和选择性。所得结果示于表1。

#### 对 比 例 2

将如同用于实施例1 作为载体基体材料的氧化钛在900℃氧化气氛下煅烧1小时，以得到外表面积为13米<sup>2</sup>/克的氧化钛粉末。此氧化钛粉末悬浮于异丙醇中，向此悬浮液中加入钛酸四异丙基酯，加入量以基体材料为基准按氧化钛形式计算为10%(重量)，并通过水解，在基体材料表面形成氢氧化钛涂层。然后按实施例1 相同方法进行，得到载于氧化钛上的氧化铜—氧化锌的组合氧化物。所得的组合氧化物的重量组成如

下:



然后, 按实施例1 的相同方法进行, 得到成型的催化剂前体, 并用实施例1 的相同方法评价它们的活性和选择性。所得结果示于表1 。

表 1

|      | CuO: ZnO: TiO <sub>2</sub><br>(重量比)<br>(%) | 基体材料<br>外表面积<br>(米 <sup>2</sup> /克) | 对基体材料<br>的涂覆量<br>(%) (重) | 速度<br>常数<br>K*2<br>小时 <sup>-1</sup> | *3<br>选 择 性 |           | *4<br>成型<br>能力 | *5<br>模压<br>强度<br>(公斤/丸) |
|------|--------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|-------------|-----------|----------------|--------------------------|
|      |                                            |                                     |                          |                                     | 烃<br>(%)    | 甲醚<br>(%) |                |                          |
| 实施例1 | 38:2:60                                    | 150                                 | 10                       | 1.0                                 | 0.12        | 0.10      | 0              | 3                        |
| 实施例2 | 38:2:60                                    | 150                                 | 5                        | 1.0                                 | 0.14        | 0.11      | 0-△            | 2                        |
| 实施例3 | 38:2:60                                    | 20                                  | 10                       | 0.5                                 | 0.12        | 0.07      | 0              | 3                        |
| 实施例4 | 38:2:60                                    | 150                                 | 2                        | 1.0                                 | 0.19        | 0.15      | △              | 2                        |
| 对比例1 | 38:2:60                                    | 150                                 | 0                        | 1.0                                 | 0.20        | 0.15      | △              | 1                        |
| 对比例2 | 38:2:60                                    | 13                                  | 10                       | 0.2                                 | 0.20        | 0.09      | 0              | 1                        |

\*1 外表面积是用BET 法测量的。

- \*2 当数值增大时, 催化剂的反应活性增大。
- \*3 当数值减小时, 催化剂的反应选择性增大。
- \*4 成型能力是这样测定的: 看在压丸时, 催化剂前体粉末的流动性和所得的小丸侧面有或没有粘附(stick)。

0: 很好; 原料粉末的流动性好且无粘附出现。

0-△: 好; 原料粉末的流动性不大好, 但无粘附出现。

△: 稍差; 原料粉末的流动性不好, 在小丸侧面形成粘附。

- \*5 反应回收后的压实强度用Kiya-型硬度测试计(由Kiya Seisakusho 制造) 进行十次以上测试所得的平均值。

### 实 施 例 5

将300 克异丙醇和135 克氧化钛(由水解硫酸钛制备;(煅烧温度为350 °C用BET 法测得表面积为150 米<sup>2</sup>/克) 放入10 升分液瓶中形成悬浮液, 向悬浮液中加入48.0 克钛酸四异丙基酯[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CHO)<sub>4</sub>Ti](按氧化钛形式计算为13.5 克), 按氧化钛计算的加入量是以上加入的氧化钛的10%(重量), 接着充分搅拌。然后, 在室温下向悬浮液滴加3 升离子交换水, 并将体系中钛酸四异丙基酯完全水解。

将体系中异丙醇用蒸馏法除去后, 搅拌残余物, 并升温至98 °C。然后在1 升离子交换水中溶解252.2 克三水合硝酸铜(按CuO 计为93 克), 24.7 克六水合硝酸锌(按ZnO 计为6.75 克) 和13.8 克硝酸钡(按BaO 计为8.1 克) 的溶液和10% 碳酸钠水溶液同时加入上述载体悬浮液中, 加热至98 °C, 得到pH为9 的催化剂前体浆液。过滤浆液, 回收沉淀, 用水充分洗涤, 干燥得到粉末。将所得粉末压制成直径3 毫米的小丸, 将小丸在氧化气氛中450 °C 温度下煅烧2 小时。所得催化剂前体的重量组成如下:

$$\text{CuO} : \text{ZnO} : \text{BaO} : \text{TiO}_2 = 33.7\% : 2.7\% : 3.3\% : 60\%$$

$$(\text{CuO} : \text{ZnO} : \text{BaO} = 1 : 0.08 : 0.10)$$

## 催化剂活性和选择性评价

将15克上述丸状催化剂前体和200克十二烷醇放入压力釜型篮状反应器内，在氢气压力为10公斤/厘米<sup>2</sup>（表压）和200℃温度的氢气流中进行催化剂前体的还原活化。

还原完毕后，用200克棕榈仁甲酯[皂化值(SV)=242毫克KOH/克]替代十二烷醇，在氢气压力230公斤/厘米<sup>2</sup>、反应温度250℃和搅拌速度900r.p.m的氢气流中进行反应，由SV随时间的变化关系计算一级反应速度常数K[小时<sup>-1</sup>]并作为催化剂活性的表示法。

另外，在不同时间取样进行毛细管气相色谱分析，从分析值可得到当皂化值(SV)为10毫克KOH/克时甲醚和烃的含量(%),并作为催化剂选择性的表示法。所得结果示于表2。

### 实施例6 和7 及对比例3

除硫酸钡的量按表2所示有变化外，其它均按实施例5的同样方法进行而得到催化剂前体，并按实施例5的方式评价各催化剂的活性和选择性。所得结果示于表2。

### 实施例8-13

除用作为第IIa族元素的Mg和Ca、作为第IIIb族元素的Y、作为镧系元素的La和Ce和作为锕系元素的Th的硝酸盐代替作为第IIa族元素的Ba的硝酸盐和使上述各个元素按氧化物计为3.3%的浓度引入每个催化剂前体中之外，其它均按实施例5的相同方法进行，得到含有用上述各元素代替Ba的各个催化剂前体。以各个催化剂前体，按实施例5的方式评价催化剂的活性和选择性。结果示于表2。

### 对 比 例 4

将300克异丙醇和22.2克氧化钛(煅烧温度:350℃;用BET法测得表面积:150米<sup>2</sup>/克)置于10升分液瓶中以形成悬浮液。向悬浮液中加入7.8克酞酸四异丙基酯[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO]<sub>4</sub>Ti](按氧化钛计为2.2克),其按氧

化钛计的浓度是以上述氧化钛基体材料重量为基准计算的10%(重量),接着充分搅拌。在室温下向其中加入3升离子交换水,并将体系中酞酸四异丙基酯完全水解。

蒸出体系中异丙醇之后,搅拌残余物,并升温度至98℃。然后将在1升离子交换水中溶解252.2克三水合硝酸铜(按CuO计为83克),24.7克六水合硝酸锌(按ZnO计为6.75克)和13.8克的硝酸钡(按BaO计为8.1克)生成的溶液和10%碳酸钠水溶液同时加入上述载体悬浮液中,加热至98℃,得到pH为9的催化剂前体浆液用过滤法从浆液中回收沉淀,用水充分洗涤,并干燥。将所得粉末压制成直径3毫米的小丸,并将小丸在氧化气氛中在450℃温度下煅烧2小时。所得催化剂前体的重量组成如下:

$$\text{CuO: ZnO: BaO: TiO}_2 = 67.9\%: 5.5\%: 6.6\%: 20.0\%$$

$$(\text{CuO: ZnO: BaO} = 1: 0.08: 0.10)$$

以上述催化剂前体按实施例5的方式进行催剂活性和选择性评价。结果见表2。

#### 对 比 例 5

除用BET法测定的表面积为13米<sup>2</sup>/克的氧化钛代替用BET法测定的表面积为150米<sup>2</sup>/克的氧化钛外,其它均用实施例5的相同方法进行,以得到催化剂前体。按实施例5对催化剂的活性和选择性进行评价、所得结果示于表2。

表 2

|      | 催化剂前体组成<br>(重量比)                                                                                 | 基体材料<br>外表面积<br>(米 <sup>2</sup> /克) | 对基体材料<br>涂覆量<br>(%) | 速度<br>常数<br>K <sub>1</sub><br>小时 <sup>-1</sup> | 反应选择性 <sup>*2</sup> |          |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|------------------------------------------------|---------------------|----------|
|      |                                                                                                  |                                     |                     |                                                | 甲醚<br>(%)           | 烃<br>(%) |
| 实施例5 | CuO: ZnO: BaO: TiO <sub>2</sub><br>=33.7%: 2.7%: 3.3%:<br>60.3%(CuO: ZnO: BaO=<br>1: 0.08: 0.10) | 150                                 | 10                  | 1.0                                            | 0.055               | 0.12     |
| 实施例6 | CuO: ZnO: BaO: TiO <sub>2</sub><br>=33.0%: 2.7%: 5.4%:<br>58.9%(CuO: ZnO: BaO=<br>1: 0.08: 0.16) | 150                                 | 10                  | 0.9                                            | 0.055               | 0.12     |
| 实施例7 | CuO: ZnO: BaO: TiO <sub>2</sub><br>=34.5%: 2.8%: 1.6%:<br>61.1%(CuO: ZnO: BaO=<br>1: 0.08: 0.05) | 150                                 | 10                  | 1.0                                            | 0.062               | 0.12     |
| 对比例3 | CuO: ZnO: BaO: TiO <sub>2</sub><br>=31.5%: 2.6%: 9.5%:<br>56.4%(CuO: ZnO: BaO=<br>1: 0.08: 0.30) | 150                                 | 10                  | 0.4                                            | 0.055               | 0.12     |

|       |                                                                                                                                                                 |     |    |     |       |      |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----|-----|-------|------|
| 实施例8  | $\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{MgO}:\text{TiO}_2$<br>$=33.7\%:2.7\%:3.3\%:$<br>$60.3\%(\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{MgO}=$<br>$1:0.08:0.10)$                       | 150 | 10 | 0.9 | 0.055 | 0.12 |
| 实施例9  | $\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{CaO}:\text{TiO}_2$<br>$=33.7\%:2.7\%:3.3\%:$<br>$60.3\%(\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{CaO}=$<br>$=1:0.08:0.10)$                      | 150 | 10 | 0.9 | 0.055 | 0.13 |
| 实施例10 | $\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{Y}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$<br>$=33.7\%:2.7\%:3.3\%:$<br>$60.3\%(\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{Y}_2\text{O}_3=$<br>$1:0.08:0.10)$   | 150 | 10 | 1.1 | 0.052 | 0.12 |
| 实施例11 | $\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{La}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$<br>$=33.7\%:2.7\%:3.3\%:$<br>$60.3\%(\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{La}_2\text{O}_3=$<br>$1:0.08:0.10)$ | 150 | 10 | 1.0 | 0.060 | 0.12 |
| 实施例12 | $\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{CeO}_2:\text{TiO}_2$<br>$=33.7\%:2.7\%:3.3\%:$<br>$60.3\%(\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{CeO}_2=$<br>$1:0.08:0.10)$                   | 150 | 10 | 1.0 | 0.058 | 0.12 |

|       |                                                                                                                                               |     |    |     |       |      |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----|-----|-------|------|
| 实施例13 | $\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{ThO}_2:\text{TiO}_2$<br>$=33.7\%:2.7\%:3.3\%:$<br>$60.3\%(\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{ThO}_2=$<br>$1:0.08:0.10)$ | 150 | 10 | 0.9 | 0.062 | 0.12 |
| 对比例4  | $\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{BaO}:\text{TiO}_2$<br>$=67.9\%:5.5\%:6.6\%:$<br>$20.0\%(\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{BaO}=$<br>$1:0.08:0.10)$     | 150 | 10 | 0.3 | 0.060 | 0.12 |
| 对比例5  | $\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{BaO}:\text{TiO}_2$<br>$=33.7\%:2.7\%:3.3\%:$<br>$60.3\%(\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{BaO}=$<br>$1:0.08:0.10)$     | 13  | 10 | 0.3 | 0.055 | 0.12 |

\*1 当数值增大时，催化剂的反应活性增大。

\*2 当数值减小时，催化剂的反应选择性增大。

根据表2 所示结果，可以看到对比例3、4 和5 的产品虽然催化选择性不错，但对催化活性的实际应用来说是不适用的。

虽然结合具体实施例对本发明作了详细的描述，但显然本领域技术人员可以在不偏离本发明的精神和范围内作业各种变化和修改。