

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91103253.3

[51]Int.Cl⁵

B01J 23/84

[45]授权公告日 1994年12月21日

[24]颁证日 94.10.9

[21]申请号 91103253.3

[22]申请日 88.3.31

[30]优先权

[32]87.3.31 [33]GB[31]8707595

[73]专利权人 英国石油公司

地址 英国伦敦

共同专利权人 BP化学有限公司

[72]发明人 马勒尼亚·克森

B01J 23/89

[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

C07C 29/149 C07C 27/04

C07C 67/00

代理人 陈季壮

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 由羧酸及其酐生成醇和/或酯的加氢催化
剂

[57]摘要

一种由2—12个碳原子的羧酸或其酐生产醇和/或羧酸酯的加氢催化
剂,其中组分(α)是一种由(i)元素周期表VIII族贵金属中选自钨和钨的至少一种
贵金属与(ii)能与上述VIII族贵金属合金化的选自银、金、铜、镍、钴和铁的一种金属的合金;组分
(b)是镍;组分(c)是一种选自高表面积的石墨化碳、石墨、活性炭、二氧化硅、氧化铝和二氧化硅/
氧化铝的载体。

权利要求书

一种由 2—12 个碳原子的羧酸或其酐生产醇和 / 或羧酸酯的加氢催化剂, 其中组分 (a) 是一种由 (i) 元素周期表Ⅷ族贵金属中选自钯和钌的至少一种贵金属与 (ii) 能与上述Ⅷ族贵金属合金化的选自银、金、铜、镍、钴和铁的一种金属的合金; 组分 (b) 是铈; 组分 (c) 是一种选自高表面积的石墨化碳、石墨、活性炭、二氧化硅、氧化铝和二氧化硅 / 氧化铝的载体。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂, 其中贵金属是钯, 能与该贵金属合金化的金属选自银、金和铜。

3. 根据权利要求 2 所述的催化剂, 其中能与贵金属合金化的金属是银。

4. 根据前面任一权利要求所述的催化剂, 其中载体是高表面积的石墨化碳、石墨或活性炭。

本发明所涉及羧酸及其酐的催化氢化作用以生产相应的醇和 / 或羧酸酯, 以及在上述氢化作用中应用的催化剂。

在非均相催化剂存在下羧酸加氢生成相应的醇, 在以下专利中是已知的, 例如, 美国专利-A-4524225, 美国专利-A-4104478, 英国专利-A-1534232, 英国专利-A-1551741, 西德专利-A-3221077 和欧洲专利-A-147219。

美国专利-A-4524225 阐述了 C_6-C_{24} 脂肪酸加氢, 该反应是在 100—300℃, 100—300Psig (磅 / 英寸²) 在零价金属存在下, 通过脂肪酸与氢接触进行的, 该零价金属选自 Cu, Cr, Ru, Pt, Pd, Re 和其混合物, 并分布在一载体上, 该载体可以是 α , θ 或钛酸氧化铝, 二氧化钛, $AlPO_4$ 或它们的混合物。

美国专利-A-4104478 阐述了 C_4-C_{24} 脂肪族醇的生产, 它是在 170—250℃, 20—140 大气压下对相应的脂肪酸进行催化加氢, 通过一催化剂系统, 其含量为 (a) 1 单位重的活性铈, 和 (b) 0.25—1.5 单位的选自钌、铈、铂和钯的外来金属催化剂。

英国专利-A-1534232 阐述了醇的制备, 它是用载有 Pd / Re 的催化剂在高温高压, 水和 / 或溶

剂存在情况下通过羧酸的催化加氢, 该催化剂中 Pd : Re 的重量比为 0.01 到 5 : 1。

英国专利-A-1551741 阐述了 1, 4-丁二醇的一步法制备, 反应是在催化剂存在下对马来酸加氢进行的。该催化剂含有 (A) 第七族中的元素, 理想的有锰、铈或它们的化合物, (B) 第八族中的元素, 理想的有钌、铈、钯、铱、铱或铂, 更为理想的是钯、铂或它们的化合物或混合物。

西德专利-A-3221079 阐述了乙醇的连续生产, 在高温高压下, 采用以钌为基的催化剂通过乙酸进行氢化作用。

欧洲专利-A-147219, 在产品申请已要求优先权日之后发表, 在一要求较早优先权日的申请上, 阐述了用 Pd / C 催化剂的马来酸加氢。

我们现时未决的欧洲申请公开号 No.0198682 (BP 案卷号 6347) 提供了从 C_2-C_{12} 羧酸生产醇和 / 或羧酸酯的方法, 它是在高温高压非均相催化剂存在下使羧酸与氢接触, 其特征在于催化剂含第一种成份可以是钨或钼, 第二种成份是元素周期表中第Ⅷ族中的一种贵金属。

最后, 我们现时未决的欧洲申请公开号 0198681 (BP 柜 No.5930) 透露了从乙酸中获得乙醇或从丙酸中获得丙醇的生产方法, 该方法包括在高温和压力在 1—150bar 大气压范围内在催化剂存在下, 使气相的乙酸或丙酸与氢接触。该催化剂的主要成份是 (I) 元素周期表第Ⅷ族中的一种贵金属, 和 (II) 铈。

在上述反应中由于采用非均相加氢催化剂而带来的问题是产生了不需要的烷烃, 例如甲烷和乙烷, 这种副反应降低了所需产品的选择性。

目前我们已发现采用合金催化剂可以减少烷烃形成这一问题。

所以一方面, 本发明提供了以羧酸或酐生产相应醇或羧酸酯的生产方法, 该方法包括在高温和在组合物催化剂存在下使羧酸或酐与氢反应, 该组合物催化剂的成份含有一种 (I) 元素周期表第Ⅷ族中至少一种贵金属的合金, 和 (II) 至少一种可与第Ⅷ族贵金属熔合构成合金的金属。

氢是可以大量获得的, 可以要或者不要进一步的净化, 需要的净化, 可以是除去一氧化碳。

本发明的方法适用于羧酸和羧酸酐, 羧酸或羧酸酐可以是饱和的或不饱和的, 一元、二元或多元

酸和其酐的衍生物都可被采用。合适的羧酸或酐可含有 2—12 个碳原子。

合适的一元酸包括分子式为 $R-COOH$ 的酸类，其中 R 可以是取代的或不可取代的脂肪族、芳族或芳脂族基。该酸被氢化生成分子式为 RCH_2OH 的醇类。合适的 R 基可以是 C_2-C_{12} 烷基。例如合适的一价酸包括乙酸、丙酸、丁酸和庚酸。较为理想的一价酸是乙酸。

关于催化剂的成分，元素周期表第 VIII 族的贵金属是钨、铂、钨、钨、钨和钨，其中钨、钨、钨更为理想。能与钨形成合金的金属有银、金、铜、镍、钨、锡、钴、铝、锰、镓、铁、铬和铂。

其中银、金、铜更为理想，最好的是银。能与钨形成合金的金属有铁、钴、锰、钨、钨。

虽然一种催化剂组合物含有一种 (I) 和 (II) 的合金，其中 (I) 至少是元素周期表中第 VIII 族的一种贵金属，(II) 是至少一种能与上述第 VIII 族的贵金属熔合成合金的金属 (此后称为组份 (A))，该催化剂在一价羧酸的加氢中用作催化剂，但最好在催化剂中并入一种或更多种组份。

建议并入 (作为组份 (B)) 至少金属铌、钨或钨金属中的一种金属。

建议并入一个载体 (作为组份 (C))，适合的载体包括高表面积石墨化碳 (HSAG)、石墨、活性炭、二氧化硅、氧化铝和二氧化硅/氧化铝，其中以 HSAG 碳和高表面积二氧化硅为好。

特别适合的载体是高表面积石墨化碳 (在 GB-A-2136704 中有说明)，它可以是粉末和药丸状。理想的碳应为粉末状，其尺寸取决于所用反应器的类型。

碳为多孔碳。碳的 BET 法一表面积，底平面和边缘表面积决定了碳的特征。BET 一表面积是由氮的吸附作用决定的，采用的是 Brunauer Emmett 和 Teller J. Am. 化工协会 bo. 309 (1938) 的方法。

底平面面积是由正一三十二 (碳) 烷吸附正庚烷的吸附热来确定的。其方法叙述在英国皇家学会学报 A314 第 475—498 页，尤其值得参考 489 页。边缘表面积是由正丁醇的碳吸附正庚烷的吸附热来确定，其方法在英国皇家学会学报上披露过上面所提到的工艺，尤其可参考 495 页。

本发明中使用的碳，其 BET-比表面积至少为

$100m^2/g$ ， $200m^2/g$ 更好，最理想的是 $300m^2/g$ 。BET 一表面积最好不大于 $1000m^2/g$ ，尤其以不超过 $750m^2/g$ 为最佳。

较为理想的 BET 一表面积与底平面表面积之比应不大于 4:1，最好不大于 2.5:1，最佳状态为 1.5:1。

较为理想的底平面表面积与边缘表面积之比至少应为 10:1，最好 50:1。尽管在实际中通常不超过 200:1，但是我们并不认为有上限比率。

较为理想的碳载体可用含碳的原材料经过热处理来制备。这种原材料可以是亲油石墨，如英国专利 1, 168, 785 中透露的。也可为碳黑。

然而，亲油石墨含的碳呈极细的片状微粒，不是做催化剂载体的合适材料，应尽量避免使用它，类似的考虑也适用于碳黑，因为它也具有很细小的颗粒。

理想的材料是从植物材料衍生的活性炭，如椰子碳或来自泥煤、煤或从碳化的聚合物。这些材料经过热处理形成理想的颗粒，其大小不小于上述要求的理想的碳载体的要求。

理想的原材料具有下列特性：BET-比表面积至少 100，更为理想的是至少 $500m^2/g$ 。

制备碳载体较为理想的热处理步骤具有明确的特征：(1) 在惰性气体中加热碳，温度从 $900^\circ C$ 到 $3300^\circ C$ ，(2) 碳氧化的温度从 $300^\circ C$ 到 $1200^\circ C$ ，(3) 在惰性气体中加热，温度从 $900^\circ C$ 到 $3000^\circ C$ 。

当氧 (例如是空气) 作为氧化媒介物时，氧化步骤理想的温度在 $300^\circ C$ 到 $600^\circ C$ 之间。

在惰性气体中加热的时间长短不是关键的，加热碳到所要求的最高温度所需的时间要足以使碳发生所要求的变化。

很自然，在碳充分燃烧时，氧化过程不一定非要进行。建议采用气态氧化媒介物，按一定的控制比率送给，以避免过氧。气态氧媒介物的实例有蒸汽、二氧化碳，和一些含有分子氧的气体，如空气。较为理想的氧化是以氧化过程中碳的重量为基础的，重量损失至少为 10%，15% 更好。

氧化过程中碳的重量损失最好不超过 40%，不超过碳的重量的 25% 为更好。

氧化媒介物提供的速度最好在至少 2 小时后出现所需的重量损失，更为理想的情况是至少 4 小

时。

在需要惰性气体可使用氮或某种惰性气体。

理想的硅载体具有高表面积，典型的要大于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

适合的催化剂成分包括，组分 (A) 的重量从 0.1 到 20%，理想的重量是从 1 到 10%，组分 (B) 的重量从 0.1~20%，理想的情况是从 1~10%，剩余的催化剂包括载体。

催化剂的成分通过并入 IA 族或 II A 族的一种金属或多种金属可以进一步改性。

构成本发明催化剂组成的组分 (A) 的合金用各种适当的方法生产，例如用热的方法或胶体的方法，然后成份 (A) 也可与成份 (B) 混合，成份 (A) 和 (B) 可通过传统的方法单独的或组合的应用于载体。

上述载体催化剂组成可通过一种方法生产出来，该方法包括 (I) 在载体上沉积至少一种贵金属化合物，及至少一种能与 VIII 族贵金属形成一种合金的一种金属的化合物，所说的化合物用热的方法可分解 / 还原成金属，(II) 在一定的温度和条件下加热在步骤 (I) 中得到的组合物，使化合物热分解 / 还原成金属，并形成其合金，(III) 在步骤 (II) 中得到的组合物上沉积一种化合物，该化合物至少有铼、钨或钼这些金属中的一种金属。

用于生产上述载体催化剂组合物的理想方法包含的步骤为：

(I) 用一种溶液或溶液 (i) 和 (ii) 浸渍载体，溶液 (i) 至少一种可溶解第 VIII 族贵金属化合物，该化合物可热解 / 还原成贵金属，溶液 (ii) 可溶解化合物，该化合物可热分解 / 还原成金属，该金属至少是一种能与第 VIII 族贵金属形成合金金属，然后除去溶液。

(II) 在一定的条件和温度下，加热在步骤 (I) 中得到的组合物，使化合物能分解 / 还原成金属，同时形成其合金。

(III) 用一种化合物浸透在步骤 (II) 中得到的组合物，该化合物至少有铼、钨或钼金属中的一种金属，然后除去这种溶剂。

本方法步骤 (I) 和步骤 (III) 中所用的溶剂可以相同，也可以不同，最好相同，还可以用任何适合的溶剂，例如水。

用金属化合物溶液浸透载体技术，然后再除去

溶剂在现有技术中是已知的，无需再作详尽叙述，这种技术包括开始的湿度技术和过量溶液技术。

在步骤 (II) 中，组合物适合于在 600°C 以上的温度下加热达到热分解 / 还原，加热 / 还原的金属化合物成为元素金属并生成其合金。这种加热步骤适合于在惰性气体存在下完成，如氮气，虽然大约 600°C 是预示的温度，在此温度下钯与银受热形成合金，但是最佳温度还取决于所含金属的专门组合特性。

最好，在步骤 (I) 和步骤 (II) 之间插入一进一步的步骤，并且可任意选择其后的步骤 (III)，在该步骤中将浸透的载体干燥，加热的温度适合在 $50-150^\circ\text{C}$ 范围内。通过熟悉现有技术的技术人员把这一步骤并入步骤 (II) 中，将是有益的。

接着，步骤 (III) 后是步骤 (VI)，在该步骤中可热解的 / 可还原的铼，钨或钼金属中至少一种金属的化合物，被热解 / 还原成金属形态。换言之，这也可以在催化剂活化步骤中完成。

适合的钼、钨或铼化合物 (可分解 / 还原成金属或氧化物) 包括金属盐和多种盐，其中的金属是存在于阴离子的部分中，例如钼酸铵或钨酸铵。

适合的贵金属化合物 (可分解 / 还原成贵金属) 包括：如贵金属盐，像羧化物，卤化物、硝酸盐，阴离子部分中含有贵金属的铵盐，例如四羧钼铵。适合的具有与贵金属熔合能力的金属化合物金属盐，如硝酸盐、羧酸盐和卤化物。

元素周期表第 I A 族，II A 族或 IV A 族的金属可在它制备的任何时候加入到催化剂组合物中，这样载体的合金组合物就可用一种可溶性金属化合物溶液来浸泡。换言之，可溶性金属化合物可加到浸渍溶液中。

较为理想的催化剂包括 (i) 一种钯 / 银合金，(ii) 将铼载于英国专利-A-2136704 中讲到的高表面积石墨化碳的载体上。

在进行本发明生产步骤前，最好让催化剂在高温条件下与氢或氢 / 惰性气体，例如氮混合物接触进行活化，适合的时间为 1—20 小时。温度适合在 $200-350^\circ\text{C}$ 范围内，换言之，在反应剂存在时催化剂可通过加热到反应温度进行活化。

采用一价酸时，本发明的方法适于在温度为 $100-300^\circ\text{C}$ 范围内操作，最好从 150 到 250°C ，压

力低于 50 巴。

本方法可在液相或气相条件下进行。

本方法可断续，也可连续进行，最好是连续的。催化剂可采用固定床，移动床或流化床的形式，气体时空时速适于在每小时 50—50000 时⁻¹范围内，最好从 2,000 到 30,000 时⁻¹。

除去醇外在本发明的生产过程中还通常产生出相应的副产品酯，例如乙酸的氢化作用通常产生出乙酸乙酯，丙酸的氢化作用通常产生出丙酸丙酯。产生出来的酯的比例取决于催化剂的特性。如果需要，酯的含量还可以进一步增加，可加入额外的羧酸和将一种酸的作用引入到催化剂中以促进就地酯化作用。因而有可能产生出一种产品主要含有羧酸酯。特别是在液相低转换中操作，例如少于 50%。

本发明生产过程的一个优点是一价酸氢化作用的选择性可通过消耗不需要的产品（烷烃）而增加所需要的产品（醇/酯）。

本发明的方法可用于二元羧酸及其酐的氢化作用，尤其是不饱和二元羧酸及其酐的氢化作用。适合的二元羧酸及其酐的戊二酸、戊二酐、己二酸、己二酐、丁二酸、丁二酐、马来酸和马来酐。

马来酸或马来酐的氢化作用产生 *r*-丁内酯通常是较难完成的，因为 *r*-丁内酯会与氢进一步反应产生出 1,4-丁二醇和四氢呋喃。除了减少不希望有的烷烃外，本发明中的合金催化剂还可以进一步阻止 *r*-丁内酯的反应生产副产品，例如 1,4-丁二醇和四氢呋喃。

因而在另一方法，本发明提供了一种从马来酸或马来酐生产 *r*-丁内酯的方法，该方法包括在前述组份 (A) 的催化剂存在下使马来酸或马来酐加热与氢起反应。

理想的组份 (A) 包括：或钨、或钨或钨，更理想的情况钨作为贵金属 (i) 或银、金或铜，更为理想的是银作为 (ii) 具有与钨成合金的能力的金属。特别理想的合金是钨和银的合金。组份 (A) 可以用作催化剂或带或不带有前面所讲到的组份 (B) 和 (C)，尽管组份 (C) 是一个很理想的载体。理想的载体就是前面讲到的 HSAG 碳。

催化剂用于生产过程之前最好被活化，其方法如前所述。

生产过程可以是断续的，也可以是连续的而且

马来酸或酐可被引入或液相或汽相。在液相中，对马来酸酐还是采用溶剂为好，溶剂可以或水或惰性有机溶剂，例如 1,4-二氧烷，水适合于作马来酸的溶剂，1,4-二氧烷适于作马来酐溶剂。

关于反应的条件，适合的温度范围为 50—350℃，理想的情况是 150—300℃，压力在 1—300bar 范围内，理想的情况是 10—150bar。连续操作的液态时空速度 (LHSV) 适宜的范围为 0.05—10，理想的情况为 0.1—5。在液相操作中，适宜的气体与液体之比范围为 1:300，理想的情况是 1:100。

本发明提供的最后一种情况是催化剂成分适于用在羧酸及其酐的氢化作用中，其成分包括前面讲到的组份 (A) 和 (C)。

催化剂成分适于并入前面讲到的组份 (B)。

尤为理想的催化剂成分是钨和银的合金以及前面讲到的 HSAG 碳，还可任意并入钨。

现在本发明将参考下列实例和比较实验作进一步的说明。

在下例实例和比较实验中项目“HSAG 碳”表示高表面积石墨化的碳，其制备与特点如下：

用作载体的碳是 CeCa 公司出卖的标有活性炭 ACL40 制备成载体。对活性炭作如下热处理。让碳在氮气中从室温加热到 1700—1800℃，大约一小时，在 1700—1800℃ 温度时保持 20 分钟，然后将碳冷却到室温。冷却热交换器的水用来降温约一小时，然后在一个旋转的窑炉中将碳加热到 520℃，所需的时间可根据每小时的重量损失率为 5% 时重量损失了 20% 这一经验来确定。

然后将碳放入温度为 1700—1800℃ 的氮中加热，并在氮中冷却到室温，然后将产生的含石墨的碳碾成 16—30 目，根据美国工业技术标准规格。

经过处理的碳有如下特征：

BET-比表面积	628m ² /g
底平面表面积	460m ² /g
边缘表面积	8m ² /g
BET-比/底平面表面积之比	1.36
底平面/边缘表面积之比	58

然后将碳在含有 5% 的盐酸水溶液中回流 2—3 个小时，过滤和用蒸馏水冲洗，在蒸馏水中回流 2—3 小时，过滤并在 100℃ 的真空炉中干燥一夜。

催化剂的制备——以钯为主的催化剂

在下述步骤中标称载量是根据加到载体的金属的重量来确定的，用载体重量的百分比来表示。

实例 1

将含有可溶解的硝酸钯和硝酸银水溶液加到 HSAG 碳中，水在一个旋转的蒸发器中除去水，然后将经过浸透的碳放入 100℃ 的真空炉中干燥过夜。选择出各种成分的含量，得之组合物给出的载量如下：1.7% 银，2.5% 钯，然后将组合物冷却，转换到一个玻璃管内，再在氮气中加热，条件如下：

——由室温加热到 600℃，时间为 8 小时，在 600℃ 温度下保持 8 小时，然后在氮气中冷却到室温，所产生的催化剂组合物标为催化剂 A。

实例 2

然后让催化剂 A 与铈七氧化物的水溶液混合，使溶剂在旋转的蒸发器中去除，并将组合物在 100℃ 的真空炉中干燥过夜，给出的载量的催化剂——1.7% 银，2.5% 钯，5% 铈，所产生的催化剂标为催化剂 B。

比较实验 1

除了把硝酸盐从制备中去掉外，重复实例 1 的步骤。选择出不同成分的含量，给出组合物的载量如下：——2.5% 钯。第二个不同点就是其组合物在下述条件下在氮气中加热：

——从室温加热到 300℃，时间需超过 6 小时，然后在 300℃ 保持 10 小时，接着在氮气中冷却至室温。

所产生的催化剂组合物，该组合物是不依据本发明，标为催化剂 C。

比较实验 2

重复实例 2 的步骤，用比较实验 1 中的催化剂 C 代替催化剂 A，给出组合物的载量：——2.5% 钯，5% 铈。

所产生的催化剂组合物不依据本发明，标为催化剂 D。

比较实验 2A

除了组合物加热的温度用 600℃ 取代 300℃ 外，重复实验 1。接着进行比较实验 2 的步骤，催化剂标为催化剂 D1。

实例 3—6

用与实例 1 和 2 相类似的步骤生产

Ag / Pd / Re / HSAG 催化剂，银载量的范围如下：——

实例 3, 催化剂 E— —
0.8% Ag / 2.5% Pd / 5% Re / HSAG

实例 4, 催化剂 F— —
3.3% Ag / 2.5% Pd / 5% Re / HSAG 不同的 Pd 载量如下：——

实例 5, 催化剂 G— —
1.7% Ag / 1.25% Pd / 10% Re / HSAG

实例 6, 催化剂 H— —
1.7% Ag / 1.25% Pd / 10% Re / HSAG

详细的制备过程和催化剂的组合物列在表 1 中。

实例 7—9

除了用硝酸铜代替硝酸银外，用与实例 1 和 2 相类似的步骤，以生产下述 Cu / Pd / Re / HSAG 催化剂：——

实例 7, 催化剂 I— —
0.6% Cu / 2.5% Pd / 5% Re / HSAG

实例 8, 催化剂 J— —
1.0% Cu / 2.5% Pd / 5% Re / HSAG

实例 9, 催化剂 K— —
0.5% Cu / 1.25% Pd / 10% Re / HSAG

详细的制备过程和催化剂组合物列在表 1 中。

实例 10

用与实例 1 和 2 相类似的步骤，除了用氯化金代替硝酸银，生产出催化剂 (L)，其组合物为：——1.7% Au / 2.5% Pd / 5% Re / HSAG

详细的制备过程和组合物列在表 1 中。

实例 11

除了用硝酸镍代替硝酸银外，用与实例 1 和 2 相类似的步骤，以生产催化剂 (M)，其组合物为：——0.5% Ni / 2.5% Pd / 5% Re / HSAG

详细的制备过程和催化剂的组合物列在表 1 中。

比较实验 3

除了有关比例作了修改外，重复比较实验 2 的步骤，生产出催化剂 (N)，其组合物为：——1.25% Pd / 10% Re / HSAG

详细的制备过程和催化剂的组合物列在表 1 中。(表 1 见文后)

用 X 射线衍射合金催化剂的特点

在铈浸透以确定出它们的化学计量和平均晶格尺寸之前，合金是通过 X 射线衍射 (XRD) 检验的。

合金及其成份是面心立方系结构，而且在它们的母体元素之间合金具有晶格参数。用内部标准精确地测量合金的晶格参数，可用内插法对其组合物进行估算，假定在组合物与晶格参数之间存在着线性关系，而在某些催化剂中一些相态不可能用足够精确的方法来测量晶格参数，进行组合物分析。对只含钯的催化剂来说合金的平均晶体尺寸在一定范围被观察了，其数据连同催化剂的组合物用 XRD 来测量，列在表 2 中。

钯 / 银

绝大多数的钯和银合并成一种合金，而且除了一个实例外在所有的实例中只形成一种合金。从 XRD (x 射线衍射) 获得的组合物信息来看，在某种程度上与用 XRD 测的组合物很一致。

钯 / 铜

有些铜对 X 射线衍射 (XRD) 是看不见的，使人联想到存在着作为高分散的和无定形的情况。其余的铜合并成钯 / 铜合金，在样件中也含有相当的钯金属含量。

钯 / 金

这一样件包含一种加了钯金属的合金组合物的混合物。建议在更为特殊的条件下有必要发展更好的合金以及尽可能好的催化剂。

钯 / 镍

似乎是需要更长的加热时间或更高的温度，以便更好的促使形成镍 / 钯合金。

钯 / 铈

其催化剂类似于催化剂 D 的组合物，且制备方法也类似，唯一的不同之处在于 HSAG 热处理不同以及用 XRD 法分析时略有不同的性能。这种催化剂只含有一种晶状的钯相金属，其平均晶体的尺寸大于 100 埃。(表 2 见文后)

催化剂实验

(1) 乙酸的氢化作用

实验时大气压在 1—11bar 范围内，把 2.5mls 的催化剂加入一个内径为 6—7mm 的耐腐蚀不锈钢管中，反应器管装在一个管状炉内，然后使催化剂在氢气中加热活化，温度或为 280℃，或为 300℃，时间 2 小时，然后在上述温度中持续 1 小

时。活化后将催化剂在氢中冷却至所需要反应的温度。再把羧酸气和氢的混合物通过催化剂，用一个反压调节器把大气压调整到需要的值上，气 / 氢混合物则在一个气化区域中形成。对乙酸液和氢气要分开计量，离开反应器的产品，汽和气体在管线上取样，并用气——液色层分离法 (gLC) 分析。

温度是通过一支热电偶插入催化剂床层中来测量的。

典型的产品混合物含有一定的醇和酯 (后者是由醇与未反应的酸酯化形成的)，还有一定量的二烷基醚微量，以及醛和副产品甲烷、乙烷、(只含丙醇) 丙烷。一般来说碳硅载体的催化剂其主要产品是醇、特别是经过高度转换。

对上述实例的目的、转换及选择性已经分别作了计算。加氢的羧酸比例没有转化成烷烃，由此，其选择性表明了催化剂在完成氢化作用时没有烷化能力。在所有的实例中 (除另有说明的外) 只有很小量 (<2%) 的二烷基醚和醛形成。

定义:

WHSV = 重量时空速度 = 公斤液体进料 / 公斤催化剂 / 每小时

LHSV = 液体时空速度 = 立升液体进料 / 立升催化剂 / 每小时

所产生的烷基 = 公斤酸转换成所有的产品，除了每公斤催化剂每小时的烷烃副产品外。

实例 12—15

乙酸经过实例 2 的催化剂组合物 B 进行加氢，WHSV 约 3.8，(LHSV = 1.34h⁻¹)，氢对乙酸之比约为 10:1 克分子，压力为 10.3bar。在所有情况下催化剂的活化温度为 280℃。其结果收集在表 3 中，并绘制在图 1 中。

运转 24 小时没有观察到失活现象。

比较实验 4—7

除了用催化剂组合物 D 代替催化剂组合物 B 之外，重复实例 2—5 的步骤。

结果收集在表 3 中并看图 1。(表 3 见文后)

其结果表明钯与银的合金提高了选择性，同时使所产生的烷基略有下降。

出于比较的目的包括了 D，它不是依据本发明而来的。从图中可以看到由钯和银的合金而得到的优点。借助于适合的温度可以通过具有较高选择性的组分 B 来获得相同的生产能力 (P₁) (S₁ 大于

S₂)。同样较高的生产能力也可以在恒定的选择性(S₂)使用组分 B 来获得 (P₂>P₁)。

实例 16—19

除了用实例 3 中的催化剂 E 代替实例 2 中的催化剂 B 外, 重复实例 12—15 的过程。

结果表示在表 4 中。

实例 20—23

除了用实例 4 中的催化剂 F 代替实例 2 中的催化剂 B 外, 重复实例 12—15 的过程。

其结果表示在表 4 中。

比较实验 8—11

除了用比较实验 2A 中的催化剂 D₁ 代替实例 2 中的催化剂 B 外, 重复实例 12—25 的过程。

其结果表示在表 4 中。(表 4 见文后)

表 4 中所提供的结果以图表的形式表示在图 2 中。由图 2 可以看出加入的银作为合金与钯形成钯/铈/HSAG 催化剂来改变生产率和选择性的操作线。通过选择适当的操作温度催化剂性能的改善可用二种方法中的一种来进行。在生产能力为 1Kg/Kg 催化剂/h 时, 催化剂的选择性由于采用含银合金而可以从 92% 提高到 94%。换句话说, 在选择性为 92% 时, 其生产能力可以从 1.0 提高到 1.6Kg/Kg 催化剂/h。一般说来操作线上有较多的发散, 因而在高温下可以从合金中获得更多的好处, 即高的生产能力和低的选择性。

实例 24—27

除了用实例 7 中的催化剂 I 代替实例 2 中的催化剂 B 外, 重复实例 12—15 的步骤。

其结果表示在表 5 中。

实例 28—31

除了用实例 8 的催化剂 J 代替实例 2 催化剂 B 外, 重复实例 12—15 的步骤。

结果见表 5。

实例 32—35

除了用实例 10 的催化剂 L 代替实例 2 催化剂 B 外, 重复实例 12—15 的步骤。

结果见表 5。

实例 36—39

除了用实例 11 中的催化剂 M 代替实例 2 中的催化剂 B 外, 重复实例 12—15 的步骤。

结果见表 5。(表 5 见文后)

表 5 中所提供的结果以图表的形式表示在图 3

中, 由此可以看出铜的选择性比银有较大的提高, 甲烷的选择性至少减少了 55%, 乙烷的选择性减少了 15%, 但随之而来生产率也有较大的降低。由此可见铜合金与银合金相比总的来说好处少些。

由图 3 可看出生产率为 1.0Kg/kg 催化剂/h 时选择性可从 95% 提高到 93%。

金具有与银相同的活性。

镍合金的选择性增加了。

实例 40—43

除了用实例 5 中的催化剂 G 代替实例 2 中的催化剂 B 外, 重复实例 12—15 的步骤。

其结果表示在表 6 中。

实例 44—47

除了用实例 6 中的催化剂 H 代替实例 2 中的催化剂 B 外, 重复实例 12—15 的步骤。

其结果表示在表 6 中。

实例 48—51

除了用实例 9 的催化剂 K 代替实例 2 中的催化剂 B 外, 重复实例 12—15 的步骤。

比较实验 12—15

除了用比较实验件的催化剂 N 代替实例 2 中的催化剂 B 外, 重复实例 12—15 的步骤。

其结果表示在表 6 中并绘制成图 4。(表 6 见文后)

(2) 马来酸和马来酐的氢化作用

催化剂制备

以下名义上的载量规定为加入到载体上的金属的重量(不是盐)以载体重量的百分比来表示。

比较实验 16—催化剂 P

把含有可溶解的硝酸钯的水溶液加入到 HSAG, 在一个旋转的蒸发器中除去水, 使浸透的碳在 150℃ 的温度下干燥一夜。选择硝酸钯的名义上的载量为 30% 钯, 然后将催化剂冷却, 转移到一个玻璃管中, 并在下述条件下在氮气流中加热: 从室温加热到 300℃, 温升时间 8 小时, 在 300℃ 下保持 8 小时, 再在氮气中冷却至室温。

然后将这种组合物与铈七氧化物水溶液混合, 再将这种溶剂放入一个旋转的蒸发器中去除。在 150℃ 的炉内干燥一夜, 得到名义上的载量为-3% 钯和-3% 铈的催化剂。

实例 52—催化剂 Q

除了把硝酸银加入到硝酸钯溶液外, 重复比较

实验 16 的步骤, 选出各种成分总量就得到名义上的如下载量: 1.54% 银, 3% 钯 3% 铈, 第二个不同点是其组合物在加铈之前, 使用下述条件, 将成份在氮气流中加热。从室温加热到 600℃, 升温时间为 8 小时, 然后在 600℃ 下保持 8 小时, 再在氮气中冷却到室温。

实例 53—催化剂 R

重复实例 52 的步骤, 得到一组合物, 名义上的载量: 3% 钯, 3.07% 银, 3% 铈。

实例 54—催化剂 S

重复实例 52 的步骤, 得出一组合物, 名义上的载量: 3% 钯, 6.14% 银, 3% 铈。

催化剂实验

(1) 一般间歇反应方法

比较实验 17 和 18 以及实例 55—60。

用氮清洗一个 30 毫升的不锈钢高压釜, 然后装入催化剂 (一般为 1.0g) 和适量的溶液。为了酞的加氢, 这种溶液是由 20g 的马来酞溶解于 120g 1, 4-二氧烷中所组成。为了马来酸的加氢这种溶液是由 20g 的马来酞加入 120g 的去离子水中。然后用氢清洗高压釜, 再用氢加压到 80barg (5℃ / min, 1000rpm), 加热和搅拌直到温度达到 230℃ 为止, 在此温度下保持 12 个小时并连续地搅拌, 在这个周期完成后停下来让高压釜冷却到室温。气态和液态的取样及分析采用气-液色层分离法, 其结果表示在表 7、表 8 中。

(2) 连续研究

比较实验 19 和实例 61

马来酸加氢催化剂的连续实验 (在去离子水中含 13% 金的马来酞) 采用一个 0.1dm³ 中试技术装置。实验在 725psig 下, 100mls 催化剂加入内径为 25mm 的不锈钢反应器中, 该反应器可以在三个分开的区域加热 (顶部、催化剂床、底部)。催化剂在 500psig、在气流氢与氮之比为 50:50, 加热到 280℃, 升温速率为每小时 15℃ 的条件下活化, 然后持续 6 小时。活化后, 将催化剂在氢中冷却到所要求的反应温度。然后让马来酸液体和氢的混合物通过催化剂, 通过一个空气操作自动压力控制阀将压力调整到要求的值。(表 7、8 见文后)

催化剂的性能是在 10 小时的预运行和 10 小时的物料衡算进行评估的, 以获得稳态的情况。产物蒸气、气体和液体取样。气/液分离及分析采用

线气-液色层法, 温度的测量是把一个热电偶插入催化剂床的顶部, 中间层和底部。

其结果表示在表 9 中。(表 9 见文后)

对比实验 20

重复实例 55 至 60 的马来酸酞的加氢步骤, 除了以 3%Pd 附着于氧化铝的催化剂外, 制备用比较实验 16 的中间体 3%Pd / HSAG 的方法。

结果表示在表 10 中。

实例 62

重复比较实验 20, 除了以催化剂 3%Pd / 6%AgAl₂O₃ 代替 3%Pd / Al₂O₃ 外, 前者是用实例 52 中的催化剂 Q 同样的方法制备的 (省略铈)

结果表示在表 10 中。

实例 63

重复比较实验 20, 除了以催化剂 3%Pd / 6%Ag / 3%Re / Al₂O₃ 代替 3%Pd / Al₂O₃ 外, 前者是用实例 52 中催化剂 Q 的方法制备的。

结果表示在表 10 中 (表 10 见文后)。

比较实验 21

除 3%Pd 附着于氧化铝的催化剂外, 重复实例 55 至 60 中马来酸氧化的步骤。该氧化铝用制备比较实验 16 的 3%Pd / HSAG 中间体同样的方法制备的。

结果表示于表 11 中。

实例 64

除了以 3%Pd / 6%Ag / Al₂O₃ 的催化剂代替 3%Pd / Al₂O₃ 催化剂外, 重复比较实验 21, 前者是用制备实例 52 中的催化剂 Q 同样的方法制备的 (省略铈)。

结果表示在表 11 中。

实例 65

除了以 3%Pd / 6%Ag / 3%Re / Al₂O₃ 催化剂代替 3%Pd / Al₂O₃ 催化剂外, 重复比较实验 21, 前者是以实例 53 中催化剂 R 的方法制备的。

结果表示在表 11 中。(表 11 见文后)

催化剂的制备—钌基催化剂

比较实验 22—催化剂 T

高表面积石墨化碳 (5g) 浸泡于用蒸馏水稀释到 50ml 的 Ru (No) (No₂) 溶液 (7.3 重量 % Ru) (1.61g) 中, 该溶液在 70℃ 和 -800 毫巴 (mbar) 压力下旋转蒸发干燥, 试样在 120℃ 真空

炉中干燥 16 小时，然后在流动的 1 大气压氢气流下 300℃ 还原 4 小时。气流转换成氮，催化剂在该气体下冷却。被钌化的石墨浸泡于含有 Re_2O_7 (0.65g) 的水溶液 (50ml) 中，在 70℃ 和 -800mbar 压力下旋转干燥，然后在真空炉中于 120℃ 下干燥 16 小时。

名义上的催化剂载量:

2.35 重量% Ru-5 重量% Re / 高表面积石墨化碳。

实例 66—催化剂 U

高表面积石墨化碳浸泡于蒸馏水 (100ml) 的 $\text{Ru}(\text{NO})_3(\text{CO})_3$ 溶液 (7.3 重量% Ru) (1.61g) 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.47g) 中。将该溶液旋转蒸发干燥，并在真空炉中干燥，同催化剂 T 法。然后同催化剂 T 一样还原，不过，要将气流转换成氮气，试样温度上升到 800℃。试样在氮气流下冷却。 Re_2O_7 用如催化剂 T 同样的方法浸泡于试样中。

名义上的催化剂载量:

2.35 重量% Ru-1.3 重量% Fe-5 重量% Re / 高表面积石墨化碳。

实例 67—催化剂 V

除了以 $\text{CO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.30g) 代替 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 外，该催化剂用与催化剂 U 的同样方法制备。

名义上的催化剂载量:

2.35 重量% Ru-1.2 重量% Co-5 重量% Re / 高表面积石墨化碳。

实例 69—催化剂 X

除了用只有 0.15g 钴盐与钌在共浸泡步骤中外，该催化剂用催化剂 V 的同样方法制备。

名义上的催化剂载量:

2.35 重量% Ru-0.60 重量% Co-5 重量% Re / 高表面积石墨化碳。

合金催化剂的 X 射线衍射分析

所有的试样检查表明有非合金的第二种金属 (铁或钴)，但对非合金的钌的存在没有提供任何证据。所有的试样，即催化剂 U、V、W 和 X 也表明有显著量的未鉴定的结晶材料。在 Ru-Fe 和 Ru-Co 合金的 X 射线衍射研究文献中没有多少可利用的信息。但是，在原子数上，这些催化剂的钌的含量总是至少等于第二个金属，可能未鉴定的材

料是一种富钌的 Ru-Fe 和 Ru-Co 合金。

催化剂试验

乙酸的加氢

步骤

反应是在用一个 2.5ml 催化剂装料一次通过活塞式流动微型反应器中完成。总反应剂压力维持在 10barg。LHSV 大约为 1.35，并且氢和乙酸的比率为 10:1。反应产物用火焰电离检测和热传导检测气相色谱仪分析。

结果在三个不同温度即大约 230℃，约 210℃ 和约 190℃ 下得到。

比较实验 23

催化剂 T 使用如同上步骤。

结果在表 12 中给出。

实例 70—73

催化剂 U、V、W 和 X 使用如同上面的步骤。

结果在表 12 中给出。(表 12 见文后)

表 1

实例	催化剂	标称催化剂含量	钯 重量%	铈 重量%	银 重量%	铜 重量%	金 重量%	镍 重量%	合金条件
CT2	D	2.5%Pd/ 5%Re/HSAG	1.91	4.6	—	—	—	—	氮,600℃持续 8 小时,升热时间 6—8 小时。
CT2	D1	2.5%Pd/ 5%Re/HSAG	1.99	4.67	—	—	—	—	
3	E	0.8%Ag/ 2.5%Pd/ 5%Re/HSAG	1.96	4.55	0.71	—	—	—	
2	B	1.7%Ag/ 2.5%Pd/ 5%Re/HSAG	1.9	4.3	1.3	—	—	—	
4	F	3.3%Ag/ 2.5%Pd/ 5%Re/HSAG	1.95	4.54	2.50	—	—	—	

表 1(续 1)

实例	催化剂	标称催化剂含量	钯 重量%	铈 重量%	银 重量%	铜 重量%	金 重量%	镍 重量%	合金条件
7	I	0.6%Cu/ 2.5%Pd/ 5%Re/HSAG	1.89	4.1	—	0.58	—	—	氢,300℃持续 3 小时,(升热时间 4 小时)。然后,氮,650℃持续 8 小时,(升热时间 6 小时)。
8	J	1%Cu/ 2.5%Pd/ 5%Re/HSAG	1.84	4.00	—	0.92	—	—	
10	L	1.7%Au/ 2.5%Pd/ 5%Re/HSAG	1.92	4.3	—	—	1.67	—	氢,300℃持续 3 小时,(升热时间 4 小时)。然后,氮,650℃持续 8 小时,(升热时间 6 小时)。 氢,300℃持续 3 小时,(升热时间 4 小时)。然后,氮,700℃持续 8 小时,(升热时间 6 小时)。
11	M	0.5%Ni/ 2.5%Pd/ 5%Re/HSAG	1.97	4.0	—	—	—	0.44	

表 1(续 2)

实例	催化剂	标称催化剂含量	钨 重量%	铼 重量%	银 重量%	铜 重量%	金 重量%	镍 重量%	合金条件
CT3	N	1.25%Pd / 10%Re / HSAG	0.88	8.04	—	—	—	—	氮,600℃持续 8小时,升热时间 10小时.
5	G	1.7%Ag / 1.25%Pd / 10%Re / HSAG	0.93	8.58	1.39	—	—	—	
6	H	1.77%Ag / 1.25%Pd / 10%Re / HSAG	1.05	8.91	1.23	—	—	—	
9	K	0.5%Cu / 1.25%Pd / 10%Re / HSAG							氢,300℃持续 3小时(升热时间 4小时),然后, 氮,650℃持续 8小时(升热时间 6小时)

表 2

催化剂	名义上的组合物	XRF 分析的克分子比例	X 射线衍射数据	
			合金组合物	平均晶体尺寸(A)
E 实例 3	0.8%Ag/ 2.5%Pd/ 5%Re / HSAG	1(Pd) : 0.36 (Ag)	合金 1(Pd) : 0.67(Ag)	115
			合金 1(Pd) : 0.27(Ag)	70
B 实例 2	1.7%Ag/ 2.5%Pd/ 5%Re / HSAG	1(Pd) : 0.67 (Ag)	合金 1(Pd) : 0.92(Ag)	140
F 实例 4	3.3%Ag/ 2.5%Pd/ 5%Re / HSAG	1(Pd) : 1.26 (Ag)	合金 1(Pd) : 1.38(Ag) +银金属(微量)	130
G 实例 5	1.7%Ag/ 1.25%Pd/ 10%Re / HSAG	1(Pd) : 1.47 (Ag)	合金(1(Pd) : 1.44(Ag)	35
H 实例 6	1.7%Ag/ 1.25%Pd/ 10%Re / HSAG	1(Pd) : 1.28 (Ag)	合金 1(Pd) : 1.5(Ag) +氯化银(微量)	

表 2(续)

催化剂	名义上的组合物	XRF 分析的克分子比例	X 射线衍射数据	
			合金组合物	平均晶体尺寸(A)
I 实例 7	0.6%Cu / 2.5%Pd 5%Re / HSAG	1(Pd) : 0.51(Cu)	钯+可能的合金数据	120
J 实例 8	1.0%Cu / 2.5%Pd / 5%Re / HSAG	1(Pd) : 0.84 (Cu)	合金 1(Pd) : 0.25 (Cu)	110
K 实例 9	0.5%Cu / 1.25%Pd / 10%Re / HSAG		合金 1(Pd) : 0.27 (Cu)	95
L 实例 10	1.7%Au / 1.25%Pd / 5%Re / HSAG	1(Pd) : 0.47 (Au)	几种含有钯金属的不同的钯 / 金混合物	150
M 实例 11	0.5%Ni / 1.25%Pd / 5%Re / HSAG	1(Pd) : 0.40 (Ni)	钯金属+少量合金的某些参数	135

表 3

实例	催化剂	温度℃	所生产的烷基 (公斤 / 公斤 / 小时)	选择性 %
12	B	249	1.69	91.4
13	B	231	0.98	94.5
14	B	215	0.69	95.7
15	B	194	0.37	97.0
比较实验 4	D	251	1.70	86.5
比较实验 5	D	232	1.07	91.7
比较实验 6	D	217	0.80	93.5
比较实验 7	D	196	0.43	95.6

表 4

钯/银/铼/HSAG

催化剂 代码	名义上的催化 剂组合物	温度 ℃	所产生的乙基 (公斤/公斤/小时)	选择性(%)		
				乙基	甲烷	乙烷
D	2.5%Pd / 5%Re / HSAG	251	1.70	86.5	7.9	5.6
		232	1.07	91.7	4.3	4.0
		217	0.80	93.5	3.2	3.3
		196	0.43	95.6	1.8	2.5
D1	2.5%Pd / 5% Re / HSAG	250	1.96	87.2	6.5	6.2
		231	1.14	92.2	3.7	4.2
		220	0.83	93.8	2.7	3.5
		195	0.43	95.7	1.7	2.7
E	0.8%Ag / 2.5%Pd / 5% Re / HSAG	249	1.82	88.7	5.4	5.9
		231	1.18	92.7	3.1	4.2
		213	0.78	94.6	2.2	3.3
		191	0.37	96.2	1.4	2.5
B	1.7%Ag / 2.5%Pd / 5% Re / HSAG	249	1.69	91.4	3.6	5.1
		231	0.98	94.5	1.9	3.6
		215	0.69	95.7	1.4	2.9
		194	0.37	97.0	0.8	2.2
F	3.3%Ag / 2.5%Pd / 5% Re / HSAG	251	1.77	90.2	4.5	5.3
		231	1.01	94.2	2.3	3.5
		218	0.78	95.2	1.8	3.1
		196	0.41	96.7	1.0	2.3

表 5

钨 / 铜(金或镍) / 铈 / HSAG

催化 剂	名义上的催化 剂组合物	温度 ℃	所产生的乙基 (公斤 / 公斤 / 小时)	选择性(%)		
				乙基	甲烷	乙烷
D	2.5%Pd / 5%Re / HSAG	251	1.70	86.5	7.9	5.6
		232	1.07	91.7	4.3	4.0
		217	0.80	93.5	3.2	3.3
		196	0.43	95.6	1.8	2.5
I	0.6%Cu / 2.5%Pd / 5%Re / HSAG	248	1.53	89.6	5.7	4.8
		230	0.86	93.9	2.8	3.2
		218	0.64	95.3	2.1	2.6
		204	0.34	96.9	1.1	2.0
J	1%Cu / 2.5%P / 5%Re / HSAG	245	1.04	92.7	2.8	3.6
		230	0.72	94.7	1.9	3.4
		212	0.43	96.0	1.3	2.8
		191	0.22	96.9	0.8	2.3
L	1.7%Au / 2.5%Pd / 5%Re / HSAG	249	1.65	89.9	4.3	5.8
		231	1.11	93.3	2.7	4.1
		214	0.67	95.2	1.7	3.2
		195	0.37	96.6	1.1	2.3
H	0.5%Ag / 2.5%Pd / 5%Re / HSAG	250	1.29	89.3	5.9	4.8
		230	0.84	93.6	3.2	3.2
		218	0.54	95.0	2.3	2.7
		198	0.26	96.4	1.5	2.2

表 6

催化 剂	名义上的催化 剂组合物	温度 ℃	所产生的乙基 (公斤/公斤/小时)	选择性(%)		
				乙基	甲烷	乙烷
N	1.25%Pd/ 10%Re/HSAG	246	2.34	90.8	3.8	5.0
		231	1.65	93.6	2.2	4.1
		212	1.01	95.4	1.5	3.2
		190	0.54	96.7	0.8	2.5
G	1.7%Ag/ 1.25%Pd/ 10%Re/HSAG	251	2.52	90.1	3.0	7.0
		231	1.64	94.0	1.6	4.4
		214	1.09	95.6	1.1	3.3
		196	0.52	96.8	0.7	2.5
H	1.7%Ag/ 1.25%Pd/ 10%Re/HSAG	253	2.36	89.6	3.3	7.2
		230	1.43	93.7	1.7	4.7
		212	0.97	95.3	1.2	3.7
		191	0.49	96.7	0.8	2.6
K	0.5%Cu/ 1.25%Pd/ 10%Re/HSAG	245	1.64	91.9	2.2	5.9
		230	1.09	94.1	1.5	4.4
		212	0.64	95.7	1.0	3.3
		190	0.32	96.9	0.7	2.4

表 7
银合金在马来酸酐 / 含水体系加氢中的效果

实例	催化 剂	Ag 载量	Pd: Ag 比率	生产能力 ¹ Kg / Kg 催化剂 / h	选择性(%) rBLO,BDO, THF	选择性(%)				
						rBLO	THF	BDO	BuOH	甲烷
CT17	P	0	—	0.24	97.2	95.9	<0.6%	1.3	0.4	1.87
54	Q	1.54%	1 : 0.5	0.66	99.6	91.0	7.6	1.0	0	0.3
55	R	3.07%	1 : 1	0.33	100	96.5	1.7	1.8	0	0
56	S	6.14%	1 : 2	0.27	99.3	98.1	1.2	0.7	0	0.1

1.BLO, BDO 和 THF 的生产能力

缩写: rBLO—r-丁内酯

THF—四氢呋喃

BDO—1, 4-丁二醇

表 8
银合金在马来酸酐(非水体系)加氢中的效果

实例	催化 剂	Ag 载量	Pd: Ag 比率	生产能力 ¹ Kg / Kg 催化剂 / h	选择性(%) rBLO,BDO,THF	选择性(%)				
						rBLO	THF	BDO	BuOH	Methar
CT18	P	0	—	1.19	97.8	88.9	7.6	1.3	0.4	1.8
58	Q	1.54%	1 : 0.5	0.89	99.0	95.9	1.8	1.3	0.9	0
59	R	3.07%	1 : 1	0.92	98.6	94.9	2.1	1.6	1.1	0.3
60	S	6.14%	1 : 2	0.97	99.4	96.4	2.1	0.9	0.5	0.1

1.BLO, BDO 和 THF 的生产能力

缩写: rBLO—r-丁内酯

THF—四氢呋喃

BDO—1, 4-丁二醇

表 9

催化剂	3%Pd-0.3%Re / HSAG (P)	3%Pd-3%Ag-3%HSAG (R)
例子	CT-19	61
温度℃	200—260*	250—260
转化率	95%	93%
生产能力(Kg / Kg 催化剂 / h)	0.34	0.33
产物		
选择性%		
甲烷	11	0
醇	46	2
(BuOH+ProH)		
丁醇+丙醇		
THF	2	6
r-BLO	36	89
BDO	5	1
琥珀酸	—	2

条件:LHSV = 1, GHSV = 2000, P = 725 磅 / 平方英寸

H₂ : 马来酸 = 60 : 1

* 由于反应产生的温度变化范围缩写: THF-四氢呋喃

-rBLO-r-丁内酯

-BDO-1,4-丁二醇

表 10

实例	生产能力 Kg / Kg 催化剂 / 时	总的 C ₄ 溶剂 的选择性(%)	选择性(%)		总转化率 (%)
			甲烷(%)		
比较实验					
20	0.85	99.6	0.2	0.2	50
62	1.52	99.7	0.0	0.3	92

表 11

实例	生产能力 (Kg / Kg 催化剂(%))	总的 C ₄ 溶剂 的选择性(%)	选择性(%)		总转化率 (%)
			甲烷	OH	
比较实验					
21	0.4	97.7	1.9	0.4	14
64	0.38	99.6	0.3	0.1	23
65	0.54	99.0	0.4	0.6	32

表 12

	T	U	V	W	X
催化剂					
实际温度(℃)	234	233	235	230	230
转化率(%)	41.32	55.40	56.67	43.46	36.08
选择性(CH ₄)(%)	33.04	16.89	14.21	18.80	12.85
选择性(C ₂ H ₆)(%)	14.19	7.77	7.11	9.18	6.99
选择性(EtOH)(%)	47.80	54.83	64.80	62.07	71.90
选择性(EtOAc)(%)	4.34	18.03	13.28	8.42	7.45

	T	U	V	W	X
催化剂					
实际温度(℃)	215	210	215	210	210
转化率(%)	26.01	32.05	32.21	27.14	25.26
选择性(CH ₄)(%)	26.25	11.42	8.03	13.64	9.66
选择性(C ₂ H ₆)(%)	11.28	6.25	4.88	7.61	5.63
选择性(EtOH)(%)	57.25	66.30	68.51	70.65	67.29
选择性(EtOAc)(%)	4.81	11.45	18.19	6.40	15.72

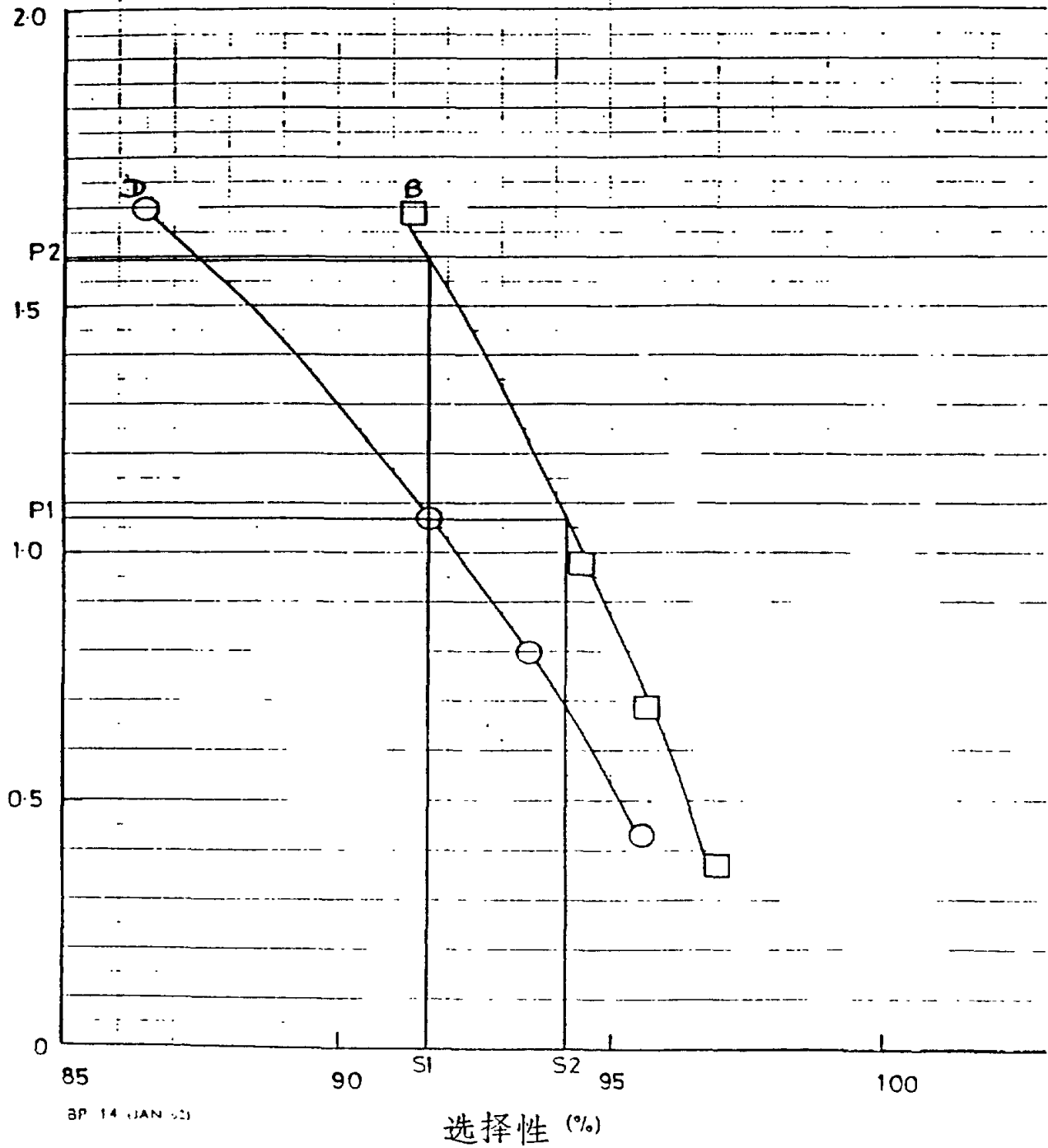
	T	U	V	W	X
催化剂					
实际温度(℃)	194	191	192	195	192
转化率(%)	14.45	19.99	13.52	19.41	14.91
选择性(CH ₄)(%)	18.79	7.80	6.40	10.69	5.61
选择性(C ₂ H ₆)(%)	8.96	4.87	4.79	6.39	4.05
选择性(EtOH)(%)	66.83	72.02	77.01	40.83	63.85
选择性(EtOAc)(%)	4.91	9.67	10.58	40.24	23.74

图.1 实例 2-9



烷基生产能力

kg/kg/h



BP 14 (JAN 52)

选择性 (%)

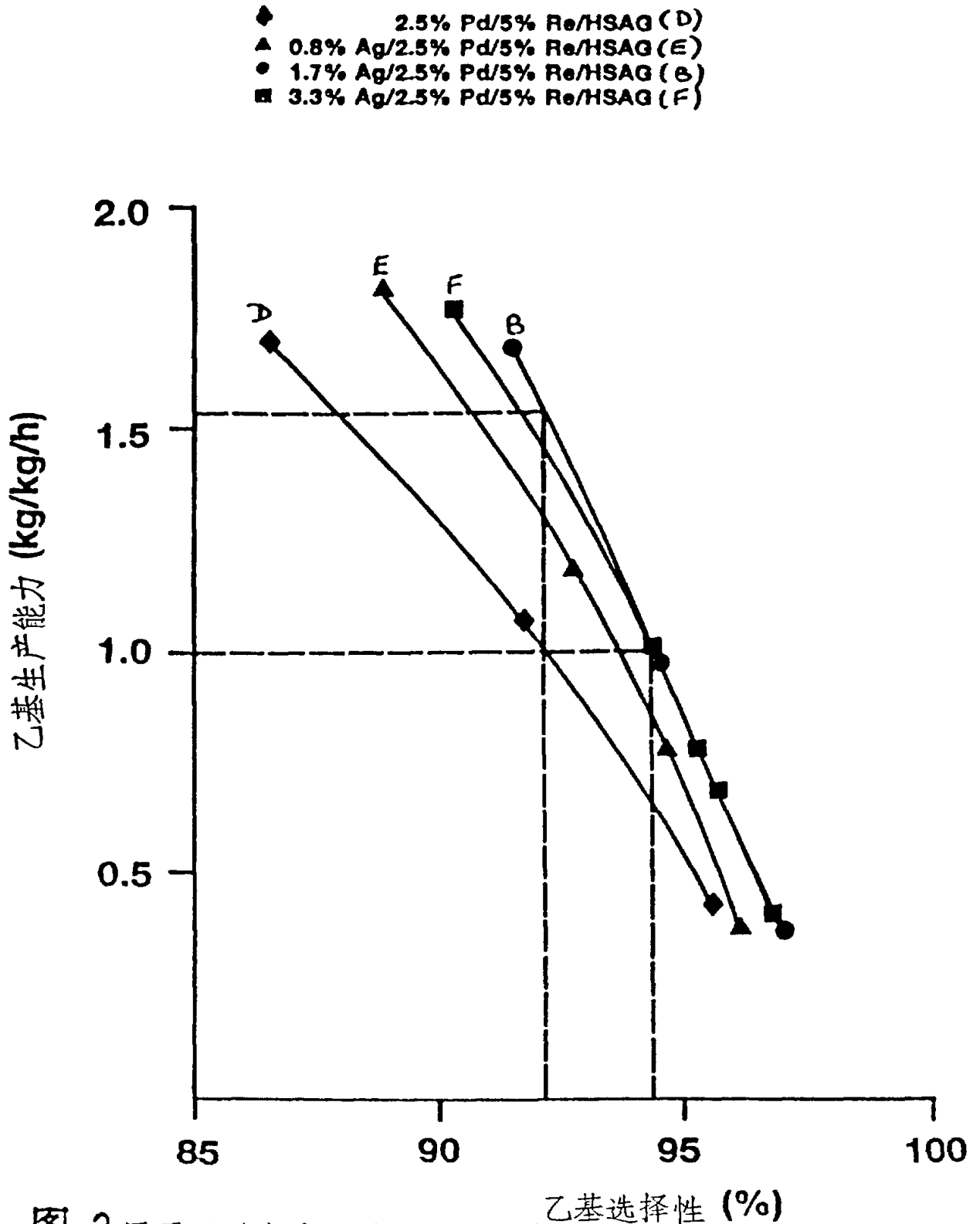


图. 2 用于乙酸加氢熔合的钯/铑/HSAG 催化剂

- ◆ 2.5% Pd/5% Re/HSAG (D)
- ▲ 0.6% Cu/2.5% Pd/5% Re/HSAG (I)
- 1.0% Cu/2.5% Pd/5% Re/HSAG (J)
- 1.7% Au/2.5% Pd/5% Re/HSAG (L)
- 0.5% Ni/2.5% Pd/5% Re/HSAG (M)

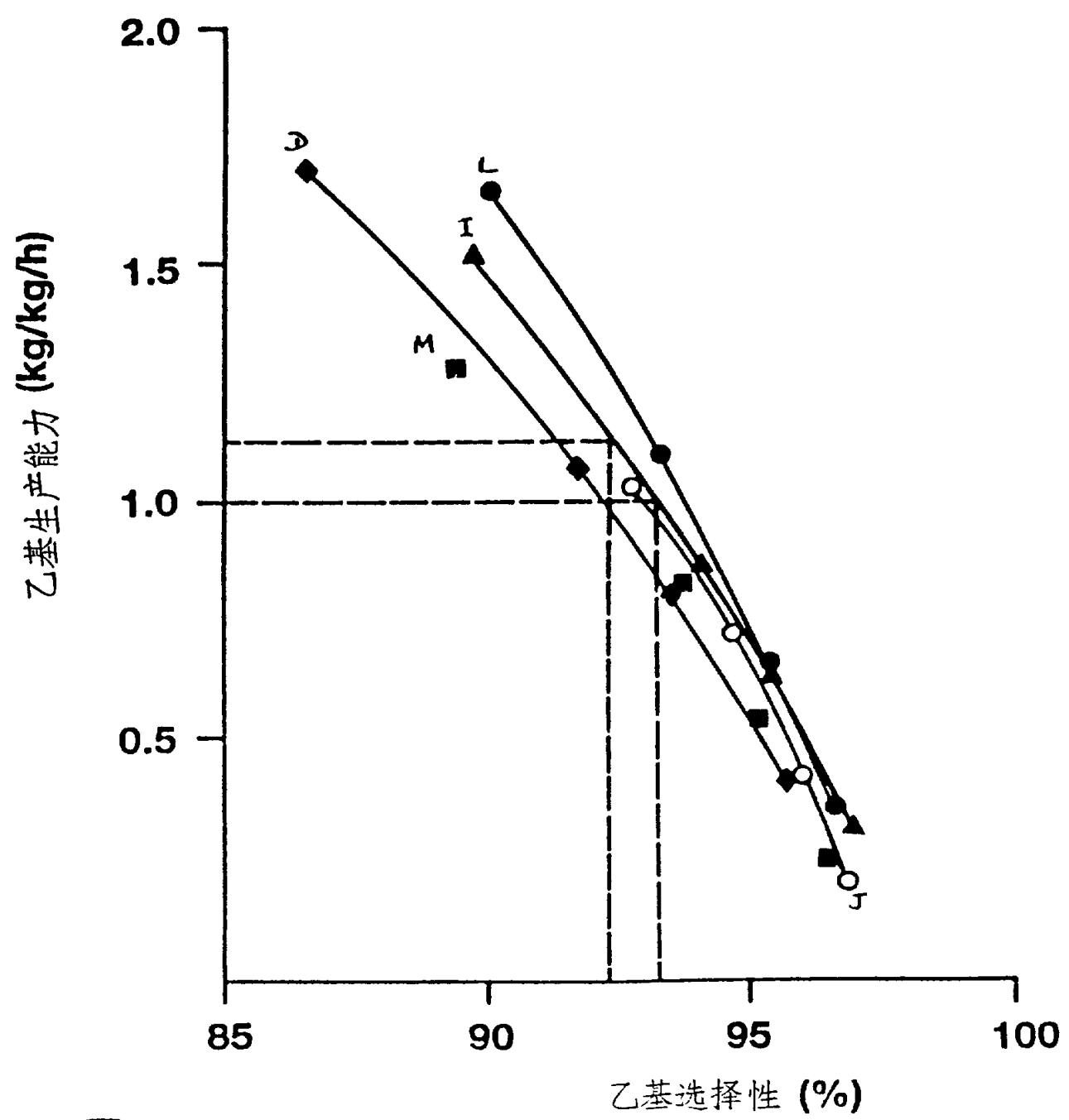


图.3 用于乙酸加氢融合的钯/铼/HSAG 催化剂

- ◆ 1.25% Pd/10% Re/HSAG (H)
- ▲ 1.7% Ag/1.25% Pd/10% Re/HSAG (G)
- 1.7% Ag/1.25% Pd/10% Re/HSAG (H)
- 0.5% Cu/1.25% Pd/10% Re/HSAG (K)

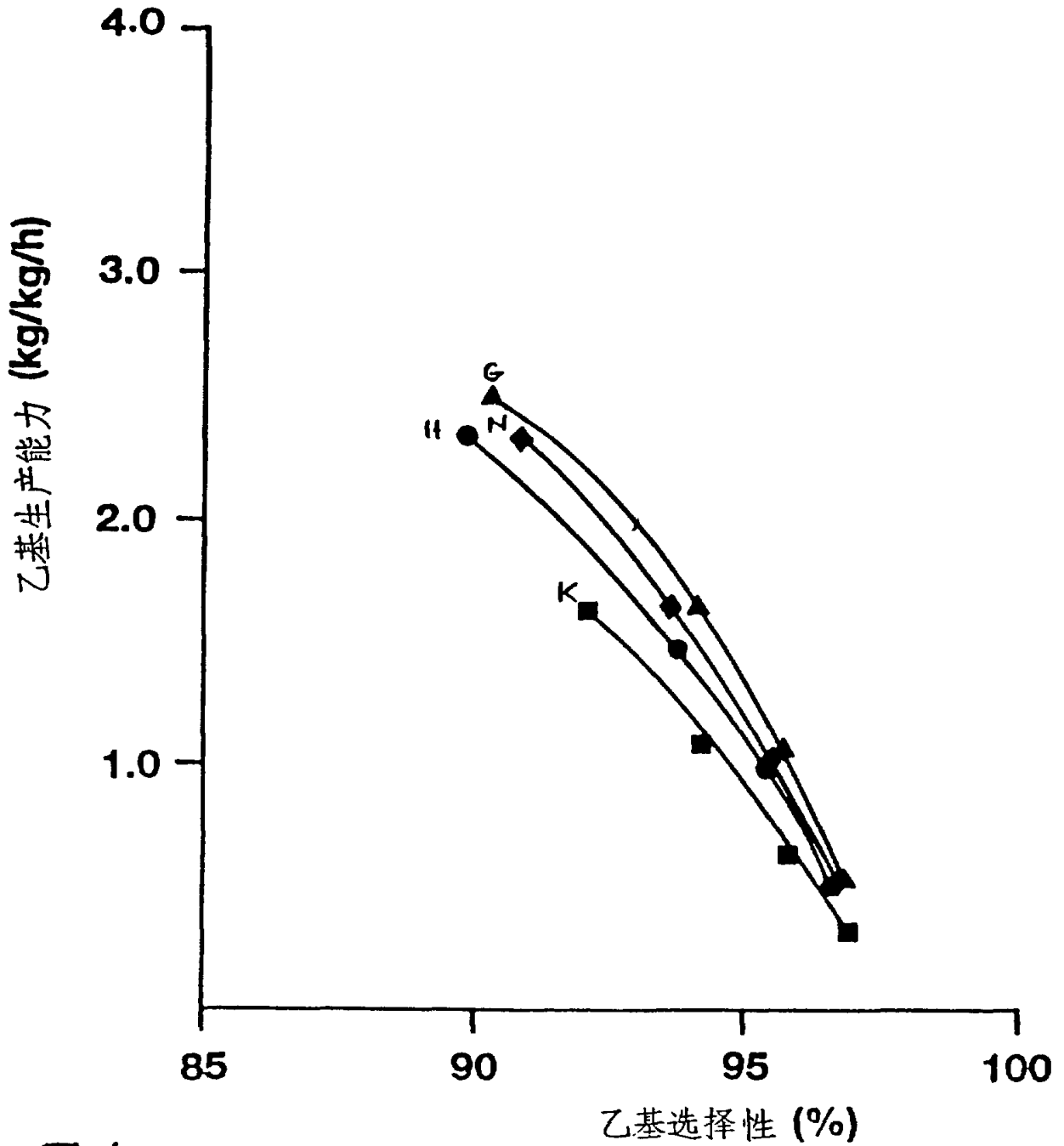


图.4 用于乙酸加氢熔合的钯/铼/HSAG 催化剂