

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 27/24 (2006.01)

C07C 209/36 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410067866.0

[45] 授权公告日 2008年2月13日

[11] 授权公告号 CN 100368085C

[22] 申请日 2004.11.5

[21] 申请号 200410067866.0

[73] 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

[72] 发明人 沈之芹 肖景娴 姚 晖

[56] 参考文献

US2891094A 1959.6.16

审查员 马 玉

[74] 专利代理机构 上海浦东良风专利代理有限责任公司

代理人 张惠明

权利要求书2页 说明书10页

[54] 发明名称

硝基苯气相加氢制苯胺流化床催化剂的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种硝基苯气相加氢制苯胺流化床催化剂的制备方法，主要解决现有技术中铜氨液来源少、催化剂制备复杂、一次性寿命短等问题。本发明通过采用以铜为原料，二氧化硅为载体，以化学式为 $\text{Cu}_x(\text{NH}_3)_y\text{X}_z$ 的铜氨液为浸渍液，其中 x 选自 OH^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 、 HCOO^- 或 $(\text{CO}_2)_2^{2-}$ 中的至少一种，同时添加了铬、铝等及非强制性加入的活性组份的技术方案，较好地解决了该问题，可用于硝基苯加氢制苯胺的工业生产中。

1、一种硝基苯气相加氢制苯胺流化床催化剂的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在空气和氨源存在下，反应温度为 40~65℃，氧化金属铜成铜氨液，铜氨液以摩尔组成表示包括以下通式： $Cu_a(NH_3)_bX_c$

其中，a 的取值范围为 1~2；

b 的取值范围为 1~5；

c 的取值范围为 0.5~4；

x 选自 OH^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 、 $HCOO^-$ 或 $(CO_2)_2^{2-}$ 中的至少一种；

(2) 将载体二氧化硅与含选自 Cr、Mo、Ba、Zn、Ce、Ni、V、Pb 或 Pt 中至少一种的金属盐水溶液等体积浸渍，烘干，焙烧；

(3) 将经上述处理过的二氧化硅载体与铜氨液混合浸渍，得到催化剂。

2、根据权利要求 1 所述的硝基苯气相加氢制苯胺流化床催化剂的制备方法，其特征在于 a 的取值范围为 1 或 2；b 的取值范围为 2~4；c 的取值范围为 1~2；x 选自 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 、或 $(CO_2)_2^{2-}$ 中的至少一种。

3、根据权利要求 1 所述的硝基苯气相加氢制苯胺流化床催化剂的制备方法，其特征在于铜氨液中，铜的摩尔浓度为 1.70~2.20 摩尔/升；铜氨液的 PH 值为 9~11；铜氨液的比重为 1.10~1.20。

4、根据权利要求 1 所述的硝基苯气相加氢制苯胺流化床催化剂的制备方法，其特征在于所述金属盐为硝酸盐或铵盐。

5、根据权利要求 1 所述的硝基苯气相加氢制苯胺流化床催化剂的制备方法，其特征在于以重量计，铜氨液与经处理的二氧化硅载体的液固比为 0.9~2.0，浸渍温度为 45~95℃，浸渍压力为 $2.66 \times 10^{-3} \sim 0.25 \text{MPa}$ 。

6、根据权利要求 5 所述的硝基苯气相加氢制苯胺流化床催化剂的制备方法，其特征在于浸渍压力为 $2.66 \sim 3.99 \times 10^{-3} \text{MPa}$ 的负压。

7、根据权利要求 5 所述的硝基苯气相加氢制苯胺流化床催化剂的制备方法，其特征在于浸渍压力为 0.11~0.25 MPa 的正压。

8、根据权利要求 1 所述的硝基苯气相加氢制苯胺流化床催化剂的制备方法，其特征

在于铜氨液与载体的浸渍方式为分段浸渍或恒温浸渍。

9、根据权利要求8所述的硝基苯气相加氢制苯胺流化床催化剂的制备方法，其特征在于分段浸渍为45~60℃浸渍2~5小时、60~80℃浸渍1~4小时、85~95℃浸渍3~8小时。

10、根据权利要求8所述的硝基苯气相加氢制苯胺流化床催化剂的制备方法，其特征在于恒温浸渍为60~95℃浸渍5~12小时。

硝基苯气相加氢制苯胺流化床催化剂的制备方法

技术领域

本发明涉及一种硝基苯气相加氢制苯胺流化床催化剂的制备方法。

技术背景

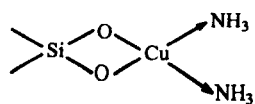
苯胺(Aniline; Benzenamine; Aminobenzene), 俗称阿尼林油, 是一种重要的有机化工原料和精细化工中间体, 由苯胺生产的较重要产品达 300 多种, 是塑料、香料、服装、医药及橡胶促进剂、防老剂的重要原料, 还用于炸药中的稳定剂, 汽油中的防爆剂等, 并可作溶剂。由于对合成革、聚氨酯等产品的需求不断增加, 全球苯胺产量的 80%用于二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的生产。

1826 年苯胺首次由化学家 O.Unverdorben 干馏靛蓝时制得, 1854 年 Bechamp 开发了硝基苯在铁粉和醋酸存在下还原成苯胺的工业化生产方法, 并由 Perkin 于 1857 年进行工业生产。

苯胺工业生产主要采用硝基苯 (NB) 还原和苯酚氨解工艺。目前, 世界各苯胺生产厂大都用硝基苯还原路线。硝基苯的还原又分为铁粉还原和加氢还原。加氢还原又分为气相加氢法和液相加氢法。气相加氢又有流化床工艺和固定床工艺。

根据已发表的文献, 用于硝基苯气相加氢的催化剂体系有铜系、镍系及贵金属钯等。催化剂载体有硅胶、沸石、活性氧化铝及硅藻土等。铜催化剂具有较高的活性和选择性; 镍催化剂往往制成多元素复合催化剂, 以保持反应的高选择性和活性, 避免苯环加氢。具体生产中, 通常采用固定床或流化床反应器。

已发表的文献报道称, 铜系催化剂的制备方法通常有等体积浸渍法和离子交换法, 后者通过铜氨络离子 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 与微球硅胶表面的羟基 H 交换后, 形成稳定的



结构, 均匀分布在硅胶表面, 具有很好的分散度, 从而具有很高的活性和选择性。

铜氨液是一种存在多种化学平衡、有多种离子与较多游离氨组成的复杂碱性溶液。根

据已发表的文献介绍,当铜氨液中酸根离子相对应的酸为非氧化性酸,即X为 OH^- , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , HCOO^- , $(\text{CO}_2)_2^{2-}$,铜不能直接溶于这类酸,需通空气、过氧化氢等氧化剂,才能被氧化溶解,同时与含氨溶液作用形成相应的铜氨液;当酸根离子相对应的酸为强氧化性酸,即X为 NO_3^- , SO_4^{2-} ,铜可直接溶于酸成可溶性铜盐,再与含氨溶液络合成相应的铜氨液。

澳大利亚学者在文献 Applied Catalysis[1987(31)]中报道以硝酸铜和氨水为原料制得铜氨液(PH = 8~10),以此溶液为原料、采用离子交换法制得 Cu/SiO₂ 催化剂,并与等体积浸渍法制得的催化剂相比较,前者具有更好的反应活性。

文献美国氰胺公司专利 US 2891094 报道以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与浓氨水为起始原料,制得铜氨液,以此溶液制得的催化剂用于硝基苯气相加氢制苯胺反应,苯胺的选择性和硝基苯的转化率均长时间高于 99.5%。

美国联合化学公司的专利 US 2822397 以镍/铝系列催化剂,采用固定床气相加氢法,硝基苯与氢气的摩尔比为 1:9,负荷达每小时每升催化剂,硝基苯的进料量为 300 克,其硝基苯空速约为 0.5 小时⁻¹,反应温度为 300℃,苯胺初始收率为 99.5%。

专利 US 4265834 以 Pd-V-Mo-Cr-Pb-Bi-Zn/ α -Al₂O₃ 为催化剂,采用管式反应器,反应温度 260~270℃,氢比 1:6,苯胺初始收率 99.85%。缺点是固定床撤热较困难,需频繁停车。

专利 GB 1385454 以 Cu-Cr-Ba-Mg 为催化剂,固定床反应器,反应温度 200~300℃,压力为 0.2~0.4MPa,采用氢气、氮气混合气体,比例为 $\text{NB}:\text{H}_2:\text{N}_2=1:7\sim 19:1.8\sim 2.9$,催化剂经多次再生后总寿命达一年。但该工艺硝基苯转化率为 85~90%而需循环套用,且氢气使用量较大。

专利 US 3504035 以 Cu-Si 或 Cu-Al 为催化剂,Cr、Ba、Zn 等进行改性,催化剂粒径 200~400 微米。采用流化床气相加氢法,反应温度 250~300℃,反应压力 0.4~1.0Mpa,硝基苯与氢气的摩尔比为 1:3,苯胺初始收率大于 99%。

以上文献只报道了一、两种铜氨液的制备方法,且有的虽然苯胺初始收率较高,可达 99.85%,但是均没有公开其具体一次寿命数据。上述文献中的催化剂经本发明人在硝基苯空速为 5.0 小时⁻¹,采用氢气、氮气混合气体,摩尔比为 $\text{NB}:\text{H}_2:\text{N}_2=1:9\sim 18:1.4\sim 2.0$ 条件下,以产物中检测到硝基苯 NB 的浓度达到 0.1%作为试验终点,催速老化试验测定催化剂一次寿命发现,一次寿命均小于 50 小时,即反应装置需对催化剂进行频繁再生,

才能满足生产要求。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是现有技术中提供的制备催化剂的铜氨液来源少、制备复杂、催化剂一次性寿命短，造成催化剂再生频繁，影响生产的问题，提供一种新的硝基苯气相加氢制苯胺流化床催化剂的制备方法。使用该方法制备的催化剂用于硝基苯加氢制苯胺过程中具有苯胺初始收率高，催化剂一次性寿命长的特点。

为解决上述技术问题，本发明采用的技术方案如下：一种硝基苯气相加氢制苯胺流化床催化剂的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在空气和氨源存在下，反应温度为 40~65℃，氧化金属铜成铜氨液，铜氨液以摩尔组成表示包括以下通式： $\text{Cu}_a(\text{NH}_3)_b\text{X}_c$

其中，a 的取值范围为 1~2；

b 的取值范围为 1~5；

c 的取值范围为 0.5~4；

x 选自 OH^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 、 HCOO^- 或 $(\text{CO}_2)_2^{2-}$ 中的至少一种；

(2) 将载体二氧化硅与含选自 Cr、Mo、Ba、Zn、Ce、Ni、V、Pb 或 Pt 中至少一种的金属盐水溶液等体积浸渍，烘干，焙烧；

(3) 将经上述处理过的二氧化硅载体与铜氨液混合浸渍，得到催化剂。

上述技术方案中，a 的取值优选范围为 1 或 2；b 的优选取值范围为 2~4；c 的优选范围为 1~2；x 的优选范围为 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 或 $(\text{CO}_2)_2^{2-}$ 中的至少一种。铜氨液中，铜含量优选范围为 1.70~2.20 摩尔/升；铜氨液的 PH 值优选范围为 9~11；铜氨液比重的优选范围为 1.10~1.20。所述金属盐优选为硝酸盐或铵盐。以重量计，铜氨液与经处理的载体二氧化硅的液固比为 0.9~2.0，浸渍温度为 45~95℃，浸渍压力为 2.66×10^{-3} ~0.25MPa，优选为 $2.66 \sim 3.99 \times 10^{-3}$ MPa 的负压或 0.11~0.25 MPa 的正压。铜氨液与载体的浸渍方式优选为分段浸渍或恒温浸渍。分段浸渍优选条件为 45~60℃浸渍 2~5 小时、60~80℃浸渍 1~4 小时、85~95℃浸渍 3~8 小时。恒温浸渍优选条件为 60~95℃浸渍 5~12 小时。

本发明的制备方法如下：

a) 将金属铜放入反应锅内，先纯化去除少量的其它金属及其表面的氧化物、氯化物等杂质，最终铜含量需大于 99.0%（重量）。加水后，再加入氨、相应的酸或含铵盐后通空气，金属铜不断被氧化而成铜氨液；

b)将含 Cr、Mo、Ba、Zn、Ce、Ni、V、Pb 或 Pt 中的至少一种的金属盐配成溶液与载体二氧化硅混合，干燥，焙烧；

c)将经上述处理的二氧化硅与铜氨液浸渍数小时，过滤，洗涤，烘干，焙烧后得催化剂成品。

制备硝基苯加氢制苯胺流化床催化剂的原料为：

铜为电解铜或铜粉；

酸为硫酸、冰醋酸（重量百分比浓度为 36~100%）、蚁酸、草酸、碳酸或二氧化碳等；

氨为氨气或浓氨水（重量百分比浓度为 25%）；

含铵盐为铵盐或氢铵盐，盐的阴离子为上述酸的酸根离子；

铬源为硝酸铬、铬酸钾、铬酸铵、铬酐或草酸铬；

钼源为钼酸铵；

钡源为硝酸钡或氢氧化钡；

锌源为硝酸锌、醋酸锌或氢氧化锌；

铈源为硝酸铈或草酸铈；

镍源为硝酸镍。

使用本发明方法制备的催化剂比表面积为 200~500 米²/克，孔容为 0.2~1.5 厘米³/克，平均孔径大于 5 纳米，平均粒径为 40~200 微米。

本发明的考评装置为 φ38×1800 毫米不锈钢流化床反应器，内装 250 毫升催化剂。

考评工艺条件为：反应温度 180~300℃，比较好的范围 220~270℃，硝基苯与氢气的摩尔比为 1：4~12，比较好的范围 1：6~9，反应压力通常为常压，也可在加压条件操作。

反应后的气流经冷凝器冷却，进行气液分离，产品收集于接收器中。每次取样为一小时，气相色谱分析硝基苯的转化率和苯胺的收率。

计算公式：

$$\text{硝基苯转化率(\%)} = \frac{\text{反应中消耗的 NB 摩尔数}}{\text{进料的 NB 摩尔数}} \times 100$$

$$\text{苯胺收率(摩尔\%)} = \frac{\text{产物中苯胺的摩尔数}}{\text{进料的 NB 摩尔数}} \times 100$$

本发明由于采用新型铜氨液为浸渍液制备铜基催化剂，同时添加了铬、钼等及非强制性加入的活性组份，本发明人意外地发现，催化剂不但能保持较高的苯胺初始收率，且一次性寿命可达 176 小时，取得了较好的技术效果。

下面通过实施例对本发明作进一步的阐述。

具体实施方式

【实施例 1】

将回收的电解铜块置于 5~10% 氢氧化钠溶液中煮沸 3 小时后，去碱液，再以 3% 稀硝酸或稀硫酸浸泡 8 小时，去酸液，水洗至中性，得到的纯化铜，含量大于 99.5% (重量)，备用。

1 升四口烧瓶分别配机械搅拌、温度计和冷凝管，加入水 418 克，冰醋酸 113 克，搅拌下通氨气至 PH 大于 7.0，加入上述铜块 63.6 克，通空气和氨气，保持温度在 70℃ 以下，约 4 小时后再加入上述铜块 21.8 克，继续通空气、氨气至铜粉反应完全，约需 7 小时，冷却，过滤去少量残渣，得到铜氨液 (1)。经分析，总铜含量 (摩尔浓度) 为 2.14 摩尔/升，比重 1.15，PH 值为 10.9。

称取 1.8 克 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 、1.1 克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 450 克热水中，趁热投入 160 克二氧化硅，搅拌 30 分钟后，于 100℃ 烘干 8 小时，再于 500℃ 焙烧 4 小时，得载体 (A)。

1 升三口烧瓶内配温度计、机械搅拌，称取铜氨液 (1) 530 克与载体 (A) 混合搅拌，先于 50~60℃ 浸渍 2 小时，升温至 70~80℃ 浸渍 4 小时，再升至 85~90℃ 浸渍 4 小时，冷却，过滤，以 2.5% 稀氨水 500 毫升洗涤两次，再以去离子水洗涤至无蓝色，于 100℃ 烘干 12 小时，再于 400℃ 焙烧 4 小时。在本发明的工艺条件下，考察结果见【实施例 12】。

【实施例 2】

铜氨液 (1) 的制备方法同【实施例 1】。

称取 4.6 克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、1.2 克 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 2.7 克 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 450 克热水中，趁热投入 160 克二氧化硅，搅拌 30 分钟后，于 100℃ 烘干 8 小时，再于 500℃ 焙烧 4 小时，得载体 (B)。

1 升三口烧瓶内配温度计、机械搅拌，称取铜氨液（1）450 克与载体（B）混合搅拌，先于 50~60℃浸渍 2 小时，升温至 70~80℃浸渍 2 小时，再升至 85~90℃浸渍 8 小时，冷却，过滤，以 2.5%稀氨水 500 毫升洗涤两次，再以去离子水洗涤至无蓝色，于 100℃烘干 12 小时，再于 400℃焙烧 4 小时。在本发明的工艺条件下，考察结果见【实施例 12】。

【实施例 3】

铜氨液（1）的制备方法同【实施例 1】。

称取 4.6 克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、1.1 克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、1.2 克 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和 2.7 克 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3.0 克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 450 克热水中，趁热投入 160 克二氧化硅，搅拌 30 分钟后，于 100℃烘干 8 小时，再于 500℃焙烧 4 小时，得载体（C）。

1 升三口烧瓶内配温度计、机械搅拌，称取铜氨液（1）485 克与载体（C）混合搅拌，先于 50~60℃浸渍 2 小时，升温至 70~80℃浸渍 3 小时，再升至 85~90℃浸渍 5 小时，冷却，过滤，以 2.5%稀氨水 500 毫升洗涤两次，再以去离子水洗涤至无蓝色，于 100℃烘干 12 小时，再于 400℃焙烧 4 小时。在本发明的工艺条件下，考察结果见【实施例 12】。

【实施例 4】

铜氨液（1）的制备方法同【实施例 1】。

称取 3.1 克 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 450 克热水中，趁热投入 160 克二氧化硅，搅拌 30 分钟后，于 100℃烘干 8 小时，再于 500℃焙烧 4 小时，得载体（D）。

1 升三口烧瓶内配温度计、机械搅拌，称取铜氨液（1）530 克与载体（D）混合搅拌，其余操作同【实施例 1】。在本发明的工艺条件下，考察结果见【实施例 12】。

【实施例 5】

1 升四口烧瓶分别配机械搅拌、温度计和冷凝管，加入水 364 克，冰醋酸 77.3 克，搅拌下通氨气至 PH 大于 7.5，一次性加入铜粉（重量 99.7%，100 目）68.2 克（1.07 摩尔），通空气和氨气，保持温度在 70℃以下，至铜粉溶解完全约需 4~5 小时，冷却，过滤去少量残渣，得到铜氨液（2）。经分析，总铜含量（摩尔浓度）为 2.07 摩尔/升，比重 1.17，PH 值为 10.5。

称取 7.2 克 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 、4.4 克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 450 克热水中，趁热投入 160

克二氧化硅，搅拌 30 分钟后，于 100℃烘干 8 小时，再于 500℃焙烧 4 小时，得载体 (E)。

1 升三口烧瓶内配温度计、机械搅拌，称取铜氨液 (2) 485 克与载体 (E) 混合搅拌，其余操作同【实施例 3】。在本发明的工艺条件下，考察结果见【实施例 12】。

【实施例 6】

1 升四口烧瓶分别配机械搅拌、温度计和冷凝管，加入水 350 克，碳酸氢铵 122 克(1.55 摩尔)，搅拌下通氨气至盐全溶，加入铜粉 65.6 克(1.03 摩尔) (重量 99.7%，100 目)，通空气和氨气，保持温度在 65℃以下，至铜粉溶解完全，约需 5~6 小时，冷却，过滤去少量残渣，得到铜氨液 (3)。经分析，总铜含量 (摩尔浓度) 为 1.87 摩尔/升，比重 1.13，PH 值为 10.5。

载体 (A) 制备同【实施例 1】。

1 升三口烧瓶内配温度计、机械搅拌，称取铜氨液 (3) 520 克与载体 (A) 混合搅拌，其余操作同【实施例 1】。在本发明的工艺条件下，考察结果见【实施例 12】。

【实施例 7】

铜的预处理同【实施例 1】。

1 升四口烧瓶分别配机械搅拌、温度计和冷凝管，加入 435 克水，冰醋酸 (重量 36%) 70.5 克(0.38 摩尔)、草酸 $C_2H_2O_4 \cdot H_2O$ 49.0 克(0.38 摩尔)，搅拌下通氨气至 PH 大于 7.5，加入上述铜块 54.5 克(0.86 摩尔)，通空气和氨气，保持温度在 60℃以下，至铜粉反应完全，约需 8~10 小时，冷却，过滤去少量残渣，得到铜氨液 (4)。经分析，总铜含量 (摩尔浓度) 为 1.79 摩尔/升，比重 1.18，PH 值为 11.0。

载体 (A) 制备同【实施例 1】。

1 升三口烧瓶内配温度计、机械搅拌，称取铜氨液 (4) 540 克与载体 (A) 混合搅拌，其余操作同【实施例 1】。在本发明的工艺条件下，考察结果见【实施例 12】。

【实施例 8】

铜的预处理同【实施例 1】。

1 升四口烧瓶分别配机械搅拌、温度计和冷凝管，加入水 435 克，草酸 49.0 克(0.38 摩尔)，碳酸铵 37.3 克(0.38 摩尔)，其余操作同实施例 7，得到铜氨液 (5)。经分析，总铜含量 (摩尔浓度) 为 1.85 摩尔/升，比重 1.12，PH 值为 10.5。

载体(A)制备同【实施例1】。

1升三口烧瓶内配温度计、机械搅拌,称取铜氨液(5)523克与载体(A)混合搅拌,其余操作同【实施例1】。在本发明的工艺条件下,考察结果见【实施例12】。

【实施例9】

铜氨液(1)的制备方法同【实施例1】。

称取4.6克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、1.2克 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 和2.7克 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于450克热水中,趁热投入160克二氧化硅,搅拌30分钟后,于 100°C 烘干8小时,再于 500°C 焙烧4小时,得载体(B)。

称取铜氨液(1)450克入1升耐压反应瓶(配压力表)与载体(B)混合搅拌,先于 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 浸渍2小时,升温至 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 浸渍2小时,再升至 $85\sim 90^\circ\text{C}$ 浸渍8小时,浸渍压力为0.2MPa。其余操作同【实施例2】。在本发明的工艺条件下,考察结果见【实施例12】。

【实施例10】

铜氨液(1)的制备方法同【实施例1】。

1升三口烧瓶内配温度计、机械搅拌,称取铜氨液(1)450克与160克二氧化硅混合搅拌,在体系压力 $3 \times 10^{-3}\text{MPa}$ 浸渍,其余操作同【实施例1】。在本发明的工艺条件下,考察结果见【实施例12】。

【实施例11】

铜氨液(1)的制备方法同【实施例1】。

1升三口烧瓶内配温度计、机械搅拌,称取铜氨液(1)530克与160克二氧化硅混合搅拌,于 $80\sim 85^\circ\text{C}$ 浸渍10小时,其余操作同【实施例1】。在本发明的工艺条件下,考察结果见【实施例12】。

【比较例1】

将139克 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,加水400克溶解成蓝色液体,于 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 加入160克二氧化硅等体积浸渍,搅拌30分钟后, 110°C 烘干10小时,再于 400°C 焙烧4小时。在本发

明的工艺条件下，考察结果见【实施例 12】。

【比较例 2】

将 139 克 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、1.8 克 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 、1.1 克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加热水 400 克溶解，趁热加入 160 克二氧化硅等体积浸渍，搅拌 30 分钟后，于 110°C 烘干 8 小时，再于 400°C 焙烧 4 小时。在本发明的工艺条件下，考察结果见【实施例 12】。

【比较例 3】

称取 4.6 克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、1.1 克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、1.2 克 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、2.7 克 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.0 克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 139 克 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于 400 克热水中，趁热投入 160 克二氧化硅；搅拌 30 分钟后， 110°C 烘干 8 小时，再于 400°C 焙烧 4 小时。在本发明的工艺条件下，考察结果见【实施例 12】。

【比较例 4】

铜氨液制备同【实施例 5】。

称取 10.8 克 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 、6.6 克 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 450 克热水中，趁热投入 160 克二氧化硅，搅拌 30 分钟后，于 100°C 烘干 8 小时，再于 500°C 焙烧 4 小时，得载体 (F)。

1 升三口烧瓶内配温度计、机械搅拌，称取铜氨液 (2) 485 克与载体 (F) 混合搅拌，其余操作同【实施例 3】。在本发明的工艺条件下，考察结果见【实施例 12】。

【比较例 5】

操作同【实施例 1】，不同之处以二氧化硅替代载体 (A)。

【实施例 12】

【实施例 1~11】和【比较例 1~5】制备的催化剂，采用流化床气相加氢工艺，硝基苯空速为 5.0 小时^{-1} ，采用氢气、氮气混合气体，摩尔比为 $\text{NB} : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 9 \sim 18 : 1.4 \sim 2.0$ ，以 NB 在产物中浓度达 0.1% (GC 分析法，面积归一法) 作为试验终点，催化剂的物性及一次性寿命如表 1 所示。

表 1

序号	催化剂组成%(重量)								比表面 米 ² /克	孔体积 厘米 ³ /克	平均孔径 纳米	一次性寿命 小时	苯胺初始 收率%
	Cu	Cr	Mo	Ni	Ba	Zn	Ce						
实施例 1	19.0	0.3	0.3	0	0	0	0	0	435.28	0.71	6.81	148	99.92
实施例 2	18.1	0.3	0	0	0.3	0.3	0	0	427.84	0.76	7.10	160	99.94
实施例 3	17.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0	0	415.90	0.78	7.02	176	99.96
实施例 4	18.3	0	0	0	0	0	0	0.5	418.37	0.74	7.05	140	99.94
实施例 5	17.2	1.2	1.2	0	0	0	0	0	395.24	0.77	7.21	108	99.92
实施例 6	19.9	0.3	0.3	0	0	0	0	0	450.74	0.71	6.50	124	99.94
实施例 7	19.3	0.3	0.3	0	0	0	0	0	441.63	0.73	6.42	132	99.92
实施例 8	19.6	0.3	0.3	0	0	0	0	0	440.82	0.72	6.34	116	99.90
实施例 9	15.4	0.3	0	0	0.3	0.3	0	0	375.38	0.83	7.32	100	99.91
实施例 10	18.8	0	0	0	0	0	0	0	451.32	0.69	8.21	92	99.90
实施例 11	17.7	0	0	0	0	0	0	0	412.41	0.79	6.93	88	99.85
比较例 1	18.5	0	0	0	0	0	0	0	60.34	0.45	5.38	26	99.51
比较例 2	18.0	0.3	0.3	0	0	0	0	0	65.49	0.31	5.01	38	99.62
比较例 3	18.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0	0	69.88	0.28	4.96	44	99.78
比较例 4	17.4	1.8	1.8	0	0	0	0	0	405.13	0.74	7.21	82	99.88
比较例 5	19.1	0	0	0	0	0	0	0	430.74	0.75	7.13	74	99.83