



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103084186 A

(43) 申请公布日 2013.05.08

(21) 申请号 201310053476.7

(22) 申请日 2013.02.19

(71) 申请人 新地能源工程技术有限公司

地址 065001 河北省廊坊市经济技术开发区
金源道1号清华科技园2311室

(72) 发明人 蒋建明 常俊石 苏海兰 高珠
张建祥 史立杰 马超 高丽

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 吴胜周

(51) Int. Cl.

B01J 23/89 (2006.01)

B01J 23/652 (2006.01)

C07C 31/08 (2006.01)

C07C 29/149 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

用于由乙酸直接制备乙醇的催化剂及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明提供了一种低成本醋酸制乙醇催化剂及其制备方法和应用。更具体地,本发明提供一种用于由乙酸直接制备乙醇的催化剂,所述催化剂包括负载在载体上的活性成分组合物,所述活性成分组合物包含铂和锡,以及选自由铜、钼、钨、镍、铈、铬、钒和锌组成的组中的任一种的非贵金属组分,其中所述催化剂中的铂的含量为0.01~0.09wt%并且铂和锡的重量比Pt/Sn为1,并且其中所述非贵金属组分的含量为0.01~20wt%。该催化剂可以在较低温度下选择性的制备乙醇,且催化剂中贵金属铂的负载量较低,催化剂成本较低,催化剂性能与同类产品水平相当或更好。

1. 一种用于由乙酸直接制备乙醇的催化剂,所述催化剂包括负载在载体上的活性成分组合物,所述活性成分组合物包含铂和锡,以及选自由铜、钼、钨、镍、铈、铬、钒和锌组成的组中的任一种的非贵金属组分,

其中所述催化剂中的铂的含量为 0.01 ~ 0.09wt% 并且铂和锡的重量比 Pt/Sn 为 1, 并且其中所述非贵金属组分的含量为 0.01 ~ 20wt%。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于,所述非贵金属组分是铜、钼或镍。

3. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于,所述载体选自由二氧化硅、氧化铝、硅酸钙、碳、氧化锆和氧化钛组成的组中的任一种。

4. 根据权利要求 3 所述的催化剂,其特征在于,所述载体是二氧化硅。

5. 一种制备根据权利要求 1-4 中任一项所述的催化剂的方法,所述方法包括:

将铂盐溶液、锡盐溶液和所述非贵金属组分的盐溶液混合以得到浸渍液;

将所述浸渍液浸渍到所述载体上以得到催化剂前体;和

将所述催化剂前体进行干燥并焙烧而得到所述催化剂。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述浸渍液通过等体积浸渍法浸渍到所述载体上。

7. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述浸渍液是氯铂酸的水溶液、草酸锡的稀硝酸溶液和所述非贵金属组分的硝酸盐水溶液的混合液。

8. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述催化剂前体在 100 ~ 130°C 下干燥 0.5 ~ 5 小时并在 400 ~ 600°C 下焙烧 1 ~ 8 小时。

9. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的催化剂在由乙酸直接制备乙醇中的用途,其中乙酸通过与氢气反应而被选择性加氢还原为乙醇。

10. 根据权利要求 9 所述的用途,其特征在于,所述由乙酸直接制备乙醇的反应在气相中并且在 200 ~ 300°C 的温度下进行。

11. 根据权利要求 10 所述的用途,其特征在于,作为反应物的乙酸和氢气的摩尔比为 100 : 1 ~ 1 : 100, 并且所述气相中的压力为 0.1 ~ 3MPa。

12. 根据权利要求 9 所述的用途,其特征在于,所述由乙酸直接制备乙醇的反应在 225 ~ 280°C 的温度下进行。

13. 根据权利要求 12 所述的用途,其特征在于,作为反应物的乙酸和氢气的摩尔比为 1 : 2 ~ 1 : 100, 并且所述气相中的压力为 1.0 ~ 2.5MPa。

用于由乙酸直接制备乙醇的催化剂及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明属于催化化学领域,更具体地,本发明涉及用于由乙酸直接制备乙醇的催化剂、及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 乙醇作为一种基本有机化工原料,在化工和其它工业领域的用途广泛,可作为消毒剂、溶剂,还可作为有机化工原料,用于油漆、涂料、染料、油墨和药品等的生产制造,另外还主要作为车用燃料。目前,中国化工用乙醇市场年需求量在 300 万吨左右,年增长率为 8% -10%。在燃料乙醇领域,中国市场目前需求约为 150 万吨/年,业内预计将迎来快速增长,2020 年有望达 1000 万吨。

[0003] 乙醇的生产方法有乙烯水合法和粮食发酵法,我国的工业乙醇 70% 以上以粮食发酵法生产为主,每年需要消耗大量的粮食,为了避免与民争粮,2006 年底,国家发改委下达紧急通知,我国燃料乙醇项目的原料应坚持以非粮为主。

[0004] 近几年中国新建醋酸(即,乙酸)装置陆续投产,国内醋酸产能急剧增加,而醋酸的表观消费量趋于平稳,造成产能严重过剩,醋酸加氢制乙醇工艺,既可以充分利用过剩的醋酸资源,又可以为燃料乙醇的发展提供新的原料来源。经济方面,醋酸制乙醇工艺 1.5 吨醋酸可生产 1 吨乙醇,工艺过程简单,产品纯度高,和当前的粮食发酵法制乙醇相比,具有较大的成本优势。

[0005] 目前,国内尚且没有由醋酸直接制乙醇的专利报道,国外已经有公开的专利报道,但大多数缺乏商业操作性。例如,专利 US 2,607,807 报道了在钨催化剂上,在 700 ~ 950 巴的压力下醋酸制乙醇的收率可以达到 88%,而在 200 巴的压力下乙醇的收率仅为 40%。

[0006] 美国塞拉尼斯公司近年来一直致力于醋酸制乙醇催化剂和工艺的研究,公开了一系列专利。

[0007] 例如,专利 US 2011/0245546 A1,以 Pt-Co 或 Pd-Co 为活性组分,以石墨、高纯 SiO₂ 和硅酸钙等为载体制备负载型催化剂,乙醇收率最高可达 68.2%,此时的催化剂组成为 Pt 1wt% -Co 10wt% /SiO₂。

[0008] 专利 US 2010/0029995 A1,以 Pt-Sn 为活性组分,以石墨、高纯 SiO₂ 和硅酸钙等为载体制备负载型催化剂,乙醇收率最高可达 79.4%,此时的催化剂组成为 Pt 1wt% -Sn 1wt% /SiO₂。

[0009] 专利 US 2011/0098501 A1,以 Pt-Sn 或 Re-Pd 为活性组分,以高纯 SiO₂ 为载体制备负载型催化剂,乙醇收率最高可达 54%,此时的催化剂组成为 Pt 0.5wt% -Sn 0.5wt% /SiO₂。

[0010] 专利 US 2011/0082322 A1,以 Pt 1.6wt% -Sn 1wt% 为活性组分,当以高纯 SiO₂-TiO₂(10wt%) 为载体,乙醇收率最高可达 73.6%,当以高纯 SiO₂-Al₂O₃(7wt%) 为载体,乙醇收率最高可达 86.8%。

[0011] 此外,还有在 SiO₂ 载体中加入硅酸钙、硅酸镁、氧化锌等载体改进剂的报道,其乙

醇的收率均较低。

[0012] 塞拉尼斯公司的醋酸制乙醇工艺简单,操作压力一般约为 2.2MPa,操作压力低,商业操作性大。然而,塞拉尼斯公司的催化剂中,贵金属铂(Pt)的负载量(即,含量)高,均在 0.1wt%以上,大多数在 0.5~2wt%以上,这使得制备的催化剂成本高。同时,现有的采用非贵金属的催化剂虽可降低成本,但其反应温度和反应压力要求高,条件苛刻,商业操作性大大降低。

发明内容

[0013] 为了克服用于乙酸直接制备乙醇的反应的现有催化剂的上述问题,本发明的目的是提供一种用于乙酸直接制备乙醇的低成本且可商业化的催化剂。

[0014] 在一方面,本发明提供一种用于由乙酸直接制备乙醇的催化剂,所述催化剂包括负载在载体上的活性成分组合物,所述活性成分组合物包含铂和锡,以及选自铜、钼、钨、镍、铈、铬、钒和锌组成的组中的任一种的非贵金属组分,其中所述催化剂中的铂的含量为 0.01~0.09wt%并且铂和锡的重量比 Pt/Sn 为 1,并且其中所述非贵金属组分的含量为 0.01~20wt%。

[0015] 在一个优选实施方式中,所述非贵金属组分是铜、钼或镍。

[0016] 在一个优选实施方式中,所述载体选自二氧化硅、氧化铝、硅酸钙、碳、氧化锆和氧化钛组成的组中的任一种,更优选是二氧化硅。

[0017] 在另一方面,本发明提供一种制备上述催化剂的方法,所述方法包括:将铂盐溶液、锡盐溶液和所述非贵金属组分的盐溶液混合以得到浸渍液;将所述浸渍液浸渍到所述载体上以得到催化剂前体;和将所述催化剂前体进行干燥并焙烧而得到所述催化剂。

[0018] 在一个优选实施方式中,所述浸渍液通过等体积浸渍法浸渍到所述载体上。

[0019] 在一个优选实施方式中,所述浸渍液是氯铂酸的水溶液、草酸锡的稀硝酸溶液和所述非贵金属组分的硝酸盐水溶液的混合液。

[0020] 在一个优选实施方式中,所述催化剂前体在 100~130℃下干燥 0.5~5 小时并在 400~600℃下焙烧 1~8 小时。

[0021] 在另一个方面,本发明提供上述催化剂在由乙酸直接制备乙醇中的用途,其中乙酸通过与氢气反应而被选择性加氢还原为乙醇。

[0022] 在一个优选实施方式中,所述由乙酸直接制备乙醇的反应在气相中并且在 200~300℃的温度下进行。

[0023] 在一个进一步的优选实施方式中,作为反应物的乙酸和氢气的摩尔比为 100:1~1:100,并且所述气相中的压力为 0.1~3MPa。

[0024] 在一个优选实施方式中,所述由乙酸直接制备乙醇的反应在 225~280℃的温度下进行。

[0025] 在一个进一步的优选实施方式中,作为反应物的乙酸和氢气的摩尔比为 1:2~1:100,并且所述气相中的压力为 1.0~2.5MPa。

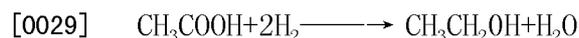
[0026] 本发明的催化剂通过使用一定比例的 Pt 和 Sn 与另外的非贵金属组分的组合物作为活性成分,将催化剂中的 Pt 含量降低至 0.01~0.09wt%,不仅降低了所获得的催化剂的成本,而且本发明的催化剂可以以高转化率和高收率由乙酸选择性地制备乙醇,其催化效

率优于或相当于现有的高成本贵金属催化剂。

具体实施方式

[0027] 本发明目的是提供一种用于乙酸直接制备乙醇的低成本且可商业化的催化剂。本发明的目的通过这样的催化剂而实现：所述催化剂包括负载在载体上的活性成分组合物，所述活性成分组合物包含铂和锡以及选自铜、钼、钨、镍、铈、铬、钒和锌组成的组中的任一种的非贵金属组分，其中所述催化剂中的铂的含量为 0.01 ~ 0.09wt% 并且铂和锡的重量比 Pt/Sn 为 1，并且其中所述非贵金属组分的含量为 0.01 ~ 20wt%。

[0028] 利用本发明的催化剂，在氢气气氛下，可以将乙酸直接选择性加氢生成乙醇。乙酸加氢生成乙醇的反应方程式如下：



[0030] 本发明的催化剂可以使用已知的各种用于催化剂的载体，其实例包括但不限于：沸石、氧化铁、二氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化镁、硅酸钙、碳、石墨及其混合物。本发明优选使用的载体是二氧化硅、氧化铝、硅酸钙、碳、氧化锆和氧化钛，更优选使用二氧化硅作为本发明的催化剂的载体。

[0031] 优选地，用于本发明催化剂的所述非贵金属组分可以选自以下金属构成的组：铜、钼、钨、镍、铈、铬、钒和锌，更优选地，所述非贵金属组分是铜、钼或镍。

[0032] 在本发明的催化剂中，锡的含量通常参考铂的含量，由于重量比 Pt/Sn 为 1，所以如果催化剂中铂的含量为 0.01 或 0.09wt%，则锡的含量也为 0.01 或 0.09wt%。

[0033] 本发明的催化剂可以通过本领域已知的方法制备。优选地，本发明的催化剂通过以下方法制备，所述方法包括：将铂盐溶液、锡盐溶液和所述非贵金属组分的盐溶液混合以得到浸渍液；将所述浸渍液浸渍到所述载体上以得到催化剂前体；和将所述催化剂前体进行干燥并焙烧而得到所述催化剂。

[0034] 在本发明的催化剂制备过程中，可以使用本领域内已知的任何方法进行金属浸渍。优选地，所述浸渍液通过等体积浸渍法浸渍到所述载体上，例如但不限于，通过使用氯铂酸的水溶液、草酸锡的稀硝酸溶液和所述非贵金属组分的硝酸盐水溶液的混合液作为浸渍液进行浸渍，例如通过等体积浸渍法进行浸渍。

[0035] 优选地，在本发明的催化剂制备过程中，通过所述催化剂前体在 100 ~ 130°C 下干燥 0.5 ~ 5 小时并在 400 ~ 600°C 下焙烧 1 ~ 8 小时而获得期望的催化剂。

[0036] 本发明的催化剂可以应用于许多应用，尤其可以用于乙酸通过与氢气反应而被选择性加氢还原为乙醇的由乙酸直接制备乙醇的反应中。由乙酸直接制备乙醇的反应可以在气相或液相条件下进行。优选地，该反应在气相（即所有反应物到达反应器时均为气态）中进行。可以使用的反应温度优选在约 200 ~ 300°C，更优选为 225 ~ 280°C。反应压力通常对该反应不是关键影响因素，因此该反应压力可以低于大气压、大气压或高于大气压。然而，优选地，将该反应的压力控制在 0.1 ~ 3MPa 的压力范围内，优选在约 1.0 ~ 2.5MPa 的范围内。

[0037] 尽管理论上，上述反应中每摩尔乙酸消耗 2 摩尔的氢气，但优选地，作为反应物的乙酸和氢气的进料摩尔比为约 100 : 1 ~ 1 : 100，更优选地为 1 : 2 ~ 1 : 100，例如乙酸与氢气的进料摩尔比为 1 : 5，以提高乙酸的转化率。

[0038] 对于由乙酸直接制备乙醇的反应,可以采用常规方法例如采用安捷伦-6890 气相色谱对产物进行定性和定量分析。分析之前,用已知组成的标准气体和标准液体标定气相色谱。其中,前通道 FID 检测器和 PLOT Q 毛细管色谱柱用于分析反应中可能的以下产物:甲烷、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、甲醇、乙醇、乙醛、丙酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯以及乙酸。后通道 TCD 检测器和 5A 分子筛色谱柱用于分析可能的以下产物:二氧化碳等。

[0039] 采集的数据按以下方法处理:

[0040] 转化率 X:表示发生转化的乙酸占作为原料的乙酸的摩尔百分比。乙酸的转化率是根据气相色谱数据按以下公式计算:

[0041]

$$\text{乙酸的转化率 X (\%)} = 100 * \frac{\text{流入的乙酸摩尔数} - \text{流出的乙酸摩尔数}}{\text{流入的乙酸摩尔数}}$$

[0042] 选择性 S:表示某一产物基于转化掉的乙酸的摩尔百分比。选择性是根据气相色谱数据按以下公式计算,以乙醇为例:

[0043]

$$\text{乙醇的选择性 S (\%)} = 100 * \frac{\text{流出的乙醇摩尔数}}{\text{流流入的乙酸摩尔数} - \text{流出的乙酸摩尔数}}$$

[0044] 收率 Y:表示某一产物基于原料乙酸的摩尔百分数。某一产物的收率按以下公式计算:

[0045]

$$\text{收率 Y (\%)} = \frac{\text{X} * \text{S}}{100}$$

[0046] 以下实施例描述了用于制备在本发明的方法中使用的各种催化剂的程序。

[0047] 实施例 A

[0048] 制备 Pt 0.01% -Sn0.01% /SiO₂ 催化剂(无非贵金属组分,用于比较)

[0049] 将氯铂酸(0.027g)的水溶液(0.67ml)和草酸锡(0.017g)的稀硝酸溶液(1ml)混合并加水配成 72.6ml 的浸渍液,加入到 100g 二氧化硅中,边加边搅拌,将得到的物料在逐渐加热到 110℃ 的烘箱中干燥 2 小时,然后在马弗炉中 500℃(升温速率,2℃/min)焙烧 4 小时,既得催化剂样品。

[0050] 实施例 B

[0051] 制备 Pt 0.09% -Sn0.09% /SiO₂ 催化剂(无非贵金属组分,用于比较)

[0052] 将氯铂酸(0.243g)的水溶液(6.03ml)和草酸锡(0.153g)的稀硝酸溶液(1ml)混合并加水配成 72.6ml 的浸渍液,加入到 100g 二氧化硅中,边加边搅拌,将得到的物料在逐渐加热到 120℃ 的烘箱中干燥 3 小时,然后在马弗炉中 500℃(升温速率,2℃/min)焙烧 4 小时,既得催化剂样品。

[0053] 实施例 C

[0054] 制备 Pt 0.09% -Sn0.09% -Ni15% /SiO₂ 催化剂(根据本发明的催化剂)

[0055] 将氯铂酸(0.243g)的水溶液(6.03ml)、草酸锡(0.153g)的稀硝酸溶液(1ml)和硝酸镍(74.17g)的水溶液(50ml)混合并加水配成 72.6ml 的浸渍液,加入到 100g 二氧化硅中,边加边搅拌,将得到的物料在逐渐加热到 110℃ 的烘箱中干燥 2 小时,然后在马弗炉中 600℃(升温速率,2℃/min)焙烧 3 小时,既得催化剂样品。

[0056] 实施例 D

[0057] 制备 Pt 0.09% -Sn0.09% -Cu15% /SiO₂ 催化剂 (根据本发明的催化剂)

[0058] 将氯铂酸 (0.243g) 的水溶液 (6.03ml)、草酸锡 (0.153g) 的稀硝酸溶液 (1ml) 和硝酸铜 (56.98g) 的水溶液 (50ml) 混合并加水配成 72.6ml 的浸渍液, 加入到 100g 二氧化硅中, 边加边搅拌, 将得到的物料在逐渐加热到 110℃ 的烘箱中干燥 2 小时, 然后在马弗炉中 400℃ (升温速率, 2℃ /min) 焙烧 4 小时, 既得催化剂样品。

[0059] 实施例 E

[0060] 制备 Pt 0.09% -Sn0.09% -Mo15% /SiO₂ 催化剂 (根据本发明的催化剂)

[0061] 将氯铂酸 (0.243g) 的水溶液 (6.03ml)、草酸锡 (0.153g) 的稀硝酸溶液 (1ml) 和钼酸铵 (193.24g) 的水溶液 (50ml) 混合并加水配成 72.6ml 的浸渍液, 加入到 100g 二氧化硅中, 边加边搅拌, 将得到的物料在逐渐加热到 130℃ 的烘箱中干燥 2 小时, 然后在马弗炉中 500℃ (升温速率, 2℃ /min) 焙烧 4 小时, 既得催化剂样品。

[0062] 催化剂样品评价

[0063] 所用的反应器为不锈钢管式反应器, 将实施例 A ~ E 制得的催化剂和前面提及的塞拉尼斯公司的催化剂 (分别编号为塞拉尼斯 1 ~ 5) 置于反应器恒温区中部, 上下用不锈钢网和石英砂做支撑物。反应原料为乙酸和氢气, 乙酸由计量泵输送和计量, 氢气由高压钢瓶输出并用质量流量计计量, 乙酸和氢气的摩尔比为 1 : 5, 乙酸和氢气在反应器之前混合并一起进入反应器中, 在 275℃ 和 2.2MPa 的压力下进行反应, 采出一部分反应流出物经过气相色谱分析组成及含量。

[0064] 催化剂评价结果参见表 1。

[0065] 表 1

[0066]

实施例编号	催化剂组成	乙酸转化率 (%)	乙醇收率 (%)	乙酸乙酯收率 (%)
实施例 A	Pt 0.01%-Sn0.01%/SiO ₂	34.87	12.02	8.53
实施例 B	Pt 0.09%-Sn0.09%/SiO ₂	65.24	48.35	15.14
实施例 C	Pt 0.09%-Sn0.09%-Ni15%/SiO ₂	97.84	82.17	10.25
实施例 D	Pt 0.09%-Sn0.09%-Cu15%/SiO ₂	96.26	84.38	8.34
实施例 E	Pt 0.09%-Sn0.09%- Mo15%/SiO ₂	97.58	85.54	8.79
塞拉尼斯 1	Pt 1wt%-Co 10wt%/SiO ₂	-	68.2%	-
塞拉尼斯 2	Pt 1wt%-Sn 1wt%/SiO ₂	-	79.4%	-
塞拉尼斯 3	Pt 0.5wt%-Sn 0.5wt%/SiO ₂	-	54%	-
塞拉尼斯 4	Pt 1.6wt%-Sn 1wt%/ SiO ₂ -TiO ₂	-	73.6%	-
塞拉尼斯 5	Pt 1.6wt%-Sn 1wt%/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	-	86.8%	-

[0067] 从表 1 的催化剂评价结果可以看出: (1) 根据实施例 A ~ E 的催化剂 (其中铂的含量为 0.01 ~ 0.09wt% 并且铂和锡的重量比 Pt/Sn 为 1) 都可以催化乙酸制备乙醇; 然而活性成分中不含根据本发明的非贵金属组分的催化剂 (实施例 A ~ B) 无论是在乙酸转化率方面还是在乙醇收率方面都大大低于根据本发明的催化剂 (实施例 D ~ E 的催化剂, 其活性成分中含有根据本发明的非贵金属组分); (2) 根据本发明的催化剂 (实施例 D ~ E 的催化剂) 在由乙酸选择性地制备乙醇反应中, 乙酸的转化率高 (96% 以上), 乙醇的收率高 (82% 以上); (3) 根据本发明的催化剂 (实施例 D ~ E 的催化剂) 在乙醇收率方面与现有

的塞拉尼斯公司的高贵金属含量催化剂（塞拉尼斯 1 ~ 5）的水平相当或更高。

[0068] 另外，从催化剂成本来看，塞拉尼斯的催化剂中铂的负载量为 0.5wt% 以上，粗略地按 1% 铂负载量计算，每克铂按 400 元（人民币）计算，则每吨催化剂的成本至少为 400 万元。而在根据本发明的催化剂中，由于贵金属 Pt 的含量低（最高为整个催化剂的 0.09wt%），同时负载量较高的非贵金属成本本身较低，对催化剂成本不会造成太大影响，这里以铂的负载量为 0.09wt% 计算，则每吨催化剂的成本不到 40 万元，低于塞拉尼斯催化剂成本的十分之一，因此具有较大成本优势，从经济角度来说更适合工业化应用。

[0069] 以上已对本发明进行了详细描述，但本发明并不局限于本文所描述具体实施方式。本领域技术人员理解，在不背离本发明范围的情况下，可以作出其他更改和变形。本发明的范围由所附权利要求限定。