

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01J 23/889 (2006.01)
C01B 3/16 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410103559.3

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1304111C

[22] 申请日 2004.12.31

[21] 申请号 200410103559.3

[73] 专利权人 内蒙古工业大学

地址 010062 内蒙古自治区呼和浩特市新城区爱民路 221 号

[72] 发明人 刘全生 何润霞 崔协力 张前程
牟占军

[56] 参考文献

JP63 - 77546A 1988.4.7

审查员 孙瑞丰

[74] 专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有限公司
代理人 倪 骏

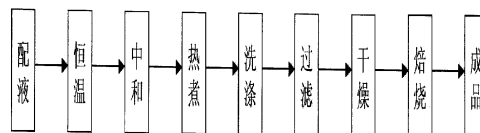
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

铜锰基高温变换催化剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种铜锰基高温变换催化剂及其制备方法，该催化剂的通式为： $Cu_a(Mn)_bO_4 - M$ ，其中 a 为 1.0 - 1.5，b 为 1.5 - 2.0，活性组分为 $Cu_a(Mn)_bO_4$ ，M 为热稳定助剂；该活性组分 $Cu_a(Mn)_bO_4$ 的含量以重量计为 95% - 98%，热稳定助剂 M 的含量以重量计为 2% - 5%；上述催化剂的制备方法包括配制铜、锰水溶液、制备催化剂的前驱体、制备铜、锰沉淀混合物、制备铜锰基催化剂等步骤，该方法工艺简单，成本低，所制得的催化剂耐热性好，低温活性高。



1、铜锰基高温变换催化剂，其通式为： $\text{Cu}_a(\text{Mn})_b\text{O}_4\text{-M}$ ，其中 a 为 1.0-1.5，b 为 1.5-2.0，活性组分为 $\text{Cu}_a(\text{Mn})_b\text{O}_4$ ，M 为热稳定助剂；所述热稳定助剂 M 选自 CeO_2 或 Al_2O_3 中的一种或两种；所述活性组分 $\text{Cu}_a(\text{Mn})_b\text{O}_4$ 的含量以重量计为 95%-98%，热稳定助剂 M 的含量以重量计为 2%-5%。

2、根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于 $\text{Cu}_a(\text{Mn})_b\text{O}_4\text{-M}$ 具有单一倒尖晶石结构。

3、权利要求 1 所述催化剂的制备方法，包括以下步骤：

(a) 配制铜-锰水溶液

按铜与锰的用量比以摩尔计为 1:1-1:3 的比例取铜、锰可溶盐混合并溶于水中，使溶液的浓度为 0.1-0.5mol/l，以搅拌速度为 240 转 / 分钟的速度搅拌加热到 40-60℃，并恒温保持 0.5-1.0 小时，使其完全溶解并充分混合；

(b) 制备铜锰基高温变换催化剂的前驱体

将碱性溶液逐渐加入到已配制好的水溶液中，调节溶液的 pH 值至 9-10，并在中和过程中逐渐加入以成品重量计的 2.5%-5.5% 的热稳定助剂，在常压下，温度为 60-75℃ 热煮所得溶液 30~60 分钟，得到主要结构为层状水合晶体的催化剂前驱体；

(c) 制备铜-锰沉淀混合物

用水洗涤热煮后所得到的水合晶体，去除 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 CO_3^{2-} 杂质，采用离心过滤的方法使固液分离，所得固体为铜-锰沉淀混合物，再通过加热除去铜-锰沉淀混合物中的物理结合水；

(d) 制备铜锰基催化剂

在温度为 500-650℃、常压条件下焙烧已除去物理结合水的铜-锰沉淀混合物 3-5 小时，焙烧时的升温速率控制在 3℃-5℃/分钟，制得晶相为 $\text{Cu}_a(\text{Mn})_b\text{O}_4\text{-M}$ 的铜锰基高温变换催化剂。

4、根据权利要求 3 所述的催化剂制备方法，其特征在于所述铜可溶盐选自硫酸铜、硝酸铜中的一种。

5、根据权利要求 3 所述的催化剂制备方法，其特征在于所述锰可溶盐选自硫酸锰、

硝酸锰中的一种。

6、根据权利要求3所述催的化剂制备方法，其特征在于所述步骤(b)中热稳定助剂的粒径为60-140目。

7、根据权利要求3所述的催化剂制备方法，其特征在于所述步骤(b)中的碱性溶液选自NaOH、KOH、Na₂CO₃、K₂CO₃中的一种。

8、根据权利要求3所述的催化剂制备方法，其特征在于所述步骤(b)中的催化剂的前驱体的通式为： $[\text{Cu}_{6-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_{12}]^{x+}[(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ ，其中 $0.9 \leq x \leq 4.2$ ，Aⁿ⁻为阴离子。

铜锰基高温变换催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种高温变换催化剂，尤其涉及铜锰基高温变换催化剂及其制备方法。

背景技术

CO 变换反应在制氢及合成气的精制净化中占有重要地位，自从 1921 年该反应工业化应用以来，铁铬系高温变换催化剂一直扮演着重要的角色。该型催化剂具有活性温度宽，热稳定性好，抗毒性能强等优点，多年来其基本组成改变甚少。但铁铬系催化剂除存在环境污染外，在使用中的主要技术问题是需要大量的过剩水蒸气，以防止催化剂中的活性组分(Fe_3O_4)被过度还原，造成催化剂活性降低，更为严重的是导致 Fischer-Tropsh (费-托反应)等一系列副反应的发生，以至不能满足新型节能流程的要求。即使是改进型的铁铬高温变换催化剂抗 Fischer-Tropsh(费-托反应)副反应的能力仍有一定限度，在水碳比($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$)较低条件下仍会产生大量的 F-T 副反应产物，造成一系列严重后果，如氢产量的减少，低变催化剂的中毒、操作状态恶化等，因此消除 Fischer-Tropsh 副反应的根本方法是开发不含铁的催化剂。

最早报道为克服铁基高温变换催化剂存在 Fischer-Tropsh 副反应的问题而进行非铁基高温变换催化剂研究的是丹麦托普索公司报道的 Cu 基变换催化剂 LK-811 和 KK142，这两种催化剂的最高耐热温度约为 350°C - 390°C ，虽然比 Cu-Zn 低温变换催化剂的耐热温度(250°C)提高许多，但与铁基高温变换催化剂耐热温度(480 - 500°C)相比，其耐热性仍然有一定差距。日本和南非几乎同时报道了采用水热合成反应制备的铜锰系高变催化剂，但这两种催化剂的最高耐热温度也在 400°C 以下。

上述报道几乎都是采用了比较苛刻的制备工艺条件(催化剂中和沉淀的温度在 150°C 左右)。

发明内容

本发明的目的之一在于提供一种铜锰基高温变换催化剂。

本发明提供的铜锰基高温变换催化剂，其通式为： $\text{Cu}_a(\text{Mn})_b\text{O}_4\text{-M}$ ，其中 a 为 1.0-1.5，b 为 1.5-2.0，活性组分为 $\text{Cu}_a(\text{Mn})_b\text{O}_4$ ，M 为热稳定助剂；所述活性组分 $\text{Cu}_a(\text{Mn})_b\text{O}_4$ 的含量以重量计为 95% -98%，热稳定助剂 M 的含量以重量计为 2%-5%。

上述热稳定助剂 M 选自 CeO_2 或 Al_2O_3 中的一种或两种；该催化剂 $\text{Cu}_a(\text{Mn})_b\text{O}_4\text{-M}$ 具有单一倒尖晶石结构。

本发明的另一目的在于提供一种制备上述催化剂的方法，该方法包括以下步骤：

(a) 配制铜、锰水溶液

按铜与锰的用量比以摩尔计为 1:1-1:3 的比例取铜、锰可溶盐混合并溶于水中使溶液的浓度为 0.1-0.5M, 以搅拌速度为 240 转/分钟的速度搅拌加热到 40-60°C, 并恒温保持 0.5-1.0 小时, 使其完全溶解并充分混合;

(b) 制备铜锰基催化剂的前驱体

将碱性溶液逐渐加入到已配制好的水溶液中, 调节溶液的 pH 值至 9-10, 并在中和过程中逐渐加入成品量以重量计的 2.5%-5.5% 的热稳定助剂, 在常压下, 温度为 60-75°C 热煮所得溶液 30~60 分钟, 得到主要结构为层状水合晶体的催化剂前驱体;

(c) 制备铜、锰沉淀混合物

用水洗涤热煮后所得到的水合晶体, 去除 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 CO_3^{2-} 杂质, 采用离心过滤的方法使固液分离, 所得固体为铜-锰沉淀混合物, 再通过加热方法除去铜、锰沉淀混合物中的物理结合水;

(d) 制备铜锰基催化剂

在温度为 500-650°C、常压条件下焙烧已除去物理结合水的铜、锰沉淀混合物 3-5 小时, 焙烧时的升温速率控制在 3°C-5°C/分钟, 制得晶相为 $\text{Cu}_a(\text{Mn})_b\text{O}_4\text{-M}$ 的铜锰基催化剂。

上述铜可溶盐选自硫酸铜、硝酸铜中的一种; 锰可溶盐选自硫酸锰、硝酸锰中的一种; 步骤(b)中的热稳定助剂选自 CeO_2 或 Al_2O_3 中的一种或两种, 热稳定助剂的粒径为 60-140 目; 碱性溶液选自 NaOH 、 KOH 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 中的一种; 催化剂的前驱体的通式为: $[\text{Cu}_{6-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_{12}]^{x+}[(\text{A}^-)_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^x$, 其中 $0.9 \leq x \leq 4.2$, A^- 为阴离子。

本发明的催化剂因不含铁, 从而消除了 Fischer-Tropsch 副反应, 耐热性及低温活性都较现有同类催化剂得到了显著提高; 本发明的制备方法, 因采用常规沉淀法, 通过控制中和过程中溶液的 pH 值及碱性溶液的滴加量使催化剂前驱体的形态得到控制, 从而得到催化剂的最终结构, 工艺简单, 成本低, 所制备的铜锰基变换催化剂的耐热性与铁铬系高温变换催化剂相近, 但其低温活性要比铁铬系高温变换催化剂有大幅度提高。

附图说明

附图为本发明催化剂的工艺流程图。

具体实施方式

下面的具体实施方式仅为了进一步说明本发明, 而不是限制本发明。

实施例 1 制备 40 克铜锰基催化剂

(a) 制备铜、锰水溶液

称量 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 45.1 克, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为 61.1 克, 将其混合并放入 2000 ml 烧杯中, 配成 1200 ml 混合液, 将混合液放在电炉上, 边搅拌边加热到 45°C , 搅拌速率约保持在 240 转/分钟, 之后恒温 30 分钟, 使其充分混合溶解。

(b) 制备铜锰基催化剂前驱体

称量 NaOH 48 克, 配成溶液 300ml, 然后移到球形漏斗中。称量 Al_2O_3 0.8 克, CeO_2 0.8 克, 用研钵将 Al_2O_3 、 CeO_2 固体颗粒研磨成粉末, 粒径为 60~80 目; 将 NaOH 溶液按约 10ml/分钟的速率滴入铜锰水溶液中, 边滴加边观察 pH 值的变化, 同时添加研磨好的 Al_2O_3 、 CeO_2 粉末, 当 pH 值恒定在 9.5 时停止滴加, 而后在 65°C 的温度下热煮 30 分钟; 静置, 待沉淀完全后, 移去上层清液, 所得沉淀物为铜锰催化剂的前驱体, 通过粉末 XRD 和透射电子显微镜(TEM)选区衍射计算可得到该前驱体的化学通式为 $[\text{Cu}_{6-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_{12}]^{x+}[(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, 其中 $0.9 \leq x \leq 4.2$, A^{n-} 为 SO_4^{2-} , 结构为层状水合晶体。

(c) 制备铜、锰基催化剂混合物

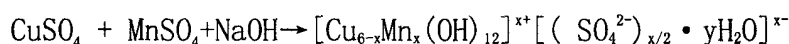
将铜、锰基催化剂的前驱体置入 5000ml 的烧杯中用自来水反复洗涤, 去除 SO_4^{2-} 杂质, 在洗涤初期要对溶液进行搅拌, 当取其上层清液滴入 10% BaCl_2 溶液观察不到有白色沉淀生成时便可以认为洗涤彻底; 对沉淀物进行过滤, 使固液分离, 将得到的滤饼放入烧杯中, 把混合物放入烘箱中在 120°C 下干燥 4 小时, 烘箱的升温速率控制在 $3^\circ\text{C}/\text{分钟}$, 得到去除物理结合水的铜锰沉淀混合物。

(d) 制备铜锰基催化剂

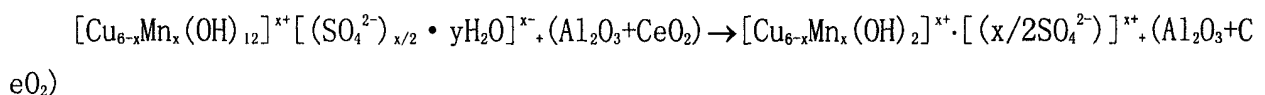
将烘干的物质研磨后放入马弗炉中在 550°C 下焙烧 4 小时, 马弗炉的升温速率控制在 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$, 焙烧后的物质即为铜锰基高温变换催化剂: $\text{Cu}_{1.46}\text{Mn}_{1.54}\text{O}_4 - (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2)$ 。

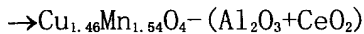
通过粉末 XRD 和透射电子显微镜(TEM)选区衍射计算可确定催化剂成品为 $\text{Cu}_{1.46}\text{Mn}_{1.54}\text{O}_4 - (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2)$ 且具有单一倒尖晶石结构。

中和过程中的溶液反应:



干燥过程中的分解反应及焙烧过程中的结合反应:





其中 $0.9 \leq x \leq 4.2$ 。

实施例 2 制备 10 克铜锰基催化剂

(a) 制备铜锰水溶液

称量 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为 10.0 克, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为 15.3 克, 将其混合并放入 2000 ml 烧杯中, 配成 500 ml 混合液, 将混合液放在电炉上, 边搅拌边加热到 45°C , 搅拌速率约保持在 240 转/分钟, 之后恒温 30 分钟, 使其充分溶解。

(b) 制备铜锰基催化剂前驱体

称量 KOH 15 克, 配成溶液 75 ml, 然后移到球形漏斗中。称量 CeO_2 0.3 克, 用研钵将 CeO_2 固体颗粒研磨成粉末, 粒径为 80~100 目; 将 NaOH 溶液按约 8ml/分钟的速率滴入铜锰水溶液中, 边滴加边观察 pH 值的变化, 同时添加研磨好的 CeO_2 粉末, 当 pH 值恒定在 10 时停止滴加, 然后在 60°C 的温度下热煮 30 分钟; 静置, 待沉淀完全后, 移去上层清液, 所得沉淀物为铜锰催化剂的前驱体; 通过粉末 XRD 和透射电子显微镜 (TEM) 选区衍射计算可得到该前驱体的化学结构为 $[\text{Cu}_{6-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_{12}]^{x+}[(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, 其中 A^{n-} 为 NO_3^- 、 SO_4^{2-} , $0.9 \leq x \leq 4.2$, 结构为层状水合晶体。

(c) 制备铜、锰基催化剂混合物

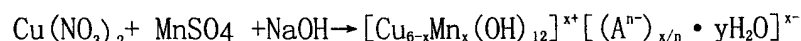
将铜、锰基催化剂的前驱体置入 5000ml 的烧杯中用自来水反复洗涤, 去除 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 杂质, 在洗涤初期要对溶液进行搅拌, 当取其上层清液滴入 10% BaCl_2 溶液观察不到有白色沉淀生成时便可以认为洗涤彻底; 对沉淀物进行过滤, 使固液分离, 将得到的滤饼放入烧杯中, 把混合物放入烘箱中在 120°C 下干燥 4 小时, 烘箱的升温速率控制在 $3^\circ\text{C}/\text{分钟}$, 得到去除物理结合水的铜锰沉淀混合物。

(d) 制备铜锰基催化剂

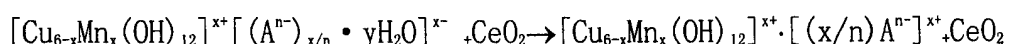
将烘干的物质研磨后放入马弗炉中在 550°C 下焙烧 5 小时, 马弗炉的升温速率控制在 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。焙烧后的物质即为所需要的催化剂: $\text{Cu}_{1.36}\text{Mn}_{1.64}\text{O}_4 - \text{CeO}_2$ 。

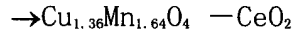
通过粉末 XRD 和透射电子显微镜 (TEM) 选区衍射计算可确定催化剂成品为 $\text{Cu}_{1.36}\text{Mn}_{1.64}\text{O}_4 - \text{CeO}_2$ 并具有单一倒尖晶石结构。

中和过程中的溶液反应:



干燥过程中的分解反应及焙烧过程中的结合反应:





其中 $0.9 \leq x \leq 4.2$, A^{n-} 为 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 。

实施例 3 制备 100 克铜锰基高温变换催化剂

(a) 制备铜锰水溶液

称量 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 110 克, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 300 克, 将其混合并放入 3000 ml 烧杯中, 配成 1200 ml 混合液, 将混合液放在电炉上, 边搅拌边加热到 45°C , 搅拌速率约保持在 240 转/分钟, 之后恒温 30 分钟, 使其充分溶解。

(b) 制备铜锰基催化剂前驱体

称量 NaOH 110 克, 配成溶液 800ml, 然后移到球形漏斗中。称量 Al_2O_3 4.8 克, 用研钵将 Al_2O_3 固体颗粒研磨成粉末, 粒径为 80~100 目; 将 NaOH 溶液按约 30ml/分钟的速率滴入铜锰水溶液中混合液中, 边滴加边观察 pH 值的变化, 同时添加研磨好的 Al_2O_3 粉末, 当 pH 值恒定在 9 时停止滴加, 而后在 70°C 的温度下热煮 30 分钟; 静置, 待沉淀完全后, 移去上层清液, 所得沉淀物为铜锰催化剂的前驱体; 通过粉末 XRD 和透射电子显微镜 (TEM) 选区衍射计算可得到该前驱体的化学通式为 $[\text{Cu}_{6-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_{12}]^{x+}[(A^{n-})_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, 其中 $0.9 \leq x \leq 4.2$, 结构为层状水合晶体, A^{n-} 为 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 。

(c) 制备铜、锰基催化剂混合物

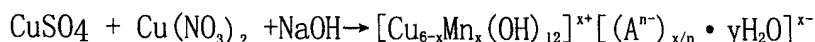
将铜、锰基催化剂的前驱体置入 5000ml 的烧杯中用自来水反复洗涤, 去除 NO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 杂质, 在洗涤初期要对溶液进行搅拌, 当取其上层清液滴入 10% BaCl_2 溶液观察不到有白色沉淀生成时便可以认为洗涤彻底; 对沉淀物进行过滤, 使固液分离, 将得到的滤饼放入烧杯中, 把混合物放入烘箱中在 120°C 下干燥 4 小时, 烘箱的升温速率控制在 $3^\circ\text{C}/\text{分钟}$, 得到去除水相的铜锰沉淀混合物。

(d) 制备铜锰基催化剂

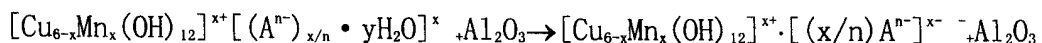
将烘干的物质研磨后放入马弗炉中在 600°C 下焙烧 3 小时, 马弗炉的升温速率控制在 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$, 焙烧后的物质即为所要的催化剂: $\text{Cu}_{1.42}\text{Mn}_{1.58}\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 。

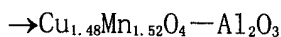
通过粉末 XRD 和透射电子显微镜 (TEM) 选区衍射计算可确定催化剂成品为 $\text{Cu}_{1.42}\text{Mn}_{1.58}\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 且具有单一倒尖晶石结构。

中和过程中的溶液反应:



干燥过程中的分解反应及焙烧过程中的结合反应:





其中 $0.9 \leq x \leq 4.2$, A^{n-} 为 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 。

活性测试实验

按照本发明方法制备的铜锰基高温变换催化剂, 其活性较现有技术的高温变换催化剂具有显著提高, 根据国标 ZBG74001-89 的测试方法和标准, 本发明的催化剂与国产优质高温变换催化剂 B113-2 型 (由盘锦南方化学辽河催化剂有限公司提供) 及铁基高温变换催化剂 C12-4 (由美国 United Catalysts Inc. 提供) 的活性数据比较如下 (350°C 的 CO 转化率%):

催化剂 \ 温度 °C		温度 °C									
		200	250	300	350	400	530	350	300	250	200
Cu-Mn 基	10g	6.7	66.4	80.9	71.3	59.8	41.1	63.0	48.8	23.4	11.7
	40g	0	52.8	79.6	69.8	57.4	48.4	68.9	84.9	39.9	18.0
	100g	—	—	79.9	77.2	67.6	51.7	75.7	82.8	63.4	—
B113-2		5.5	15.2	41.8	57.1	59.3	38.6	45.1	16.7	6.2	1.0
C12-4		6.5	17.2	56.3	61.7	70.5	42.6	58.2	19.1	5.7	—

*在反应气氛下, 530°C 恒温 15 小时

表中数据说明: 本发明的催化剂在 530°C 耐热 15 小时后, 350°C 活性明显高于 B113-2, 比 C12-4 也要高, 本发明的催化剂在 250-300°C 的活性要比 B113-2 和 C12-4 要高出许多, 说明该催化剂的耐热性好, 低温活性明显高出 B113-2 和 C12-4。

综上所述, 本发明的高温变换催化剂活性较现有铁基高温变换催化剂具有显著提高, 因此可以成为铁基高温变换催化剂的替代品, 从而消除 Fischer-Tropsch (费-托反应) 副反应所造成一系列严重后果如氢产量的减少, 低变催化剂的中毒、操作状态恶化等。

