



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101850253 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201010174296. 0

CN 1660493 A, 2005. 08. 31, 说明书第 1 页第 24- 第 5 页第 4 行.

(22) 申请日 2010. 05. 11

CN 101219382 A, 2008. 07. 16, 说明书第 7 页实施例 6 和说明书第 2 页第 14-15 行.

(73) 专利权人 大唐国际化工技术研究院有限公司

地址 100070 北京市丰台区南四环西路 188 号 12 区 20 号

专利权人 厦门大学

审查员 龙涛

(72) 发明人 杨意泉 丁雯 李春启 忻仕河  
周帅林 陈爱平 王丽丽 刘迎伟  
方维平 邱波

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

代理人 刘丹妮 郭广迅

(51) Int. Cl.

B01J 23/80 (2006. 01)

B01J 23/72 (2006. 01)

C07C 31/04 (2006. 01)

C07C 29/154 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101020139 A, 2007. 08. 22, 说明书第 1 页倒数第 2 行-第 4 页第 13 行.

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

含无机物扩孔剂的铜基催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种用于合成气反应合成甲醇的铜基催化剂的成型扩孔剂及其制备方法和应用、铜基催化剂及其制备方法。所述成型扩孔剂为碱式碳酸铜和氢氧化铝的混合物,所述铜基催化剂包含铜、锌、铝的氧化物。所述成型扩孔剂能够提高铜基催化剂的孔径、活性和热稳定性。

1. 一种制备用于合成气反应合成甲醇的铜基催化剂的方法,其特征在于,该方法包括:制备铜基催化剂母体并煅烧;将煅烧后的铜基催化剂母体和成型扩孔剂均匀混合,共同研磨至充分混匀,压片成型;

所述成型扩孔剂为碱式碳酸铜锌和氢氧化铝的混合物;

所述成型扩孔剂的添加量为铜基催化剂母体量的 1% -8% 重量;

所述铜基催化剂包含 Cu、Zn 和 Al 的氧化物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述成型扩孔剂中各成分的含量分别为:碱式碳酸铜 60% -75% 重量,碱式碳酸锌 20% -25% 重量,氢氧化铝 5% -15% 重量。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述成型扩孔剂的制备方法包括如下步骤:

将 Cu、Zn 的可溶性盐溶于去离子水中分别制成溶液,将无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶于去离子水中制成溶液;

将前述步骤中制备的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液加热后在快速搅拌下加入 Cu、Zn 的可溶性盐溶液,之后经老化得到铜锌碱式碳酸盐混合液;

将拟薄水铝石加入到前述步骤制备的铜锌碱式碳酸盐混合溶液中并搅拌,将所得物料用去离子水洗涤到无  $\text{Na}^+$ ,过滤抽干,将物料烘干后碾碎为粉末,即得所述成型扩孔剂。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于,在所述成型扩孔剂的制备方法中,所述  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的加热温度优选为 65-82°C,加入 Cu、Zn 的可溶性盐溶液优选控制 pH 值 = 8.0-9.0 为终点,老化时间优选为 1 小时,老化温度优选为 80-85°C。

5. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于,在所述成型扩孔剂的制备方法中,所述 Cu、Zn 的可溶性盐优选为 Cu、Zn 的硝酸盐。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的方法,其特征在于,所述煅烧温度为 300-400°C。

7. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的方法,其特征在于,所述煅烧温度为 350°C;所述成型扩孔剂的添加量为铜基催化剂母体量的 2% -4% 重量。

8. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的方法,其特征在于,在催化剂母体中,Cu 含量为 25% -45% 重量,Zn 含量为 10% -15% 重量,Al 含量为 5% -8% 重量。

9. 一种用于合成气反应合成甲醇的铜基催化剂,其特征在于,该催化剂按照权利要求 1 至 8 中任一项所述的制备方法制备。

## 含无机物扩孔剂的铜基催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及铜基催化剂领域。具体涉及一种用于合成气反应制备甲醇的铜基催化剂的成型扩孔剂及其制备方法和应用,以及铜基催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 甲醇是一种重要的有机化工原料,广泛应用于农药、医药、染料、涂料和国防工业。随着科学技术的发展和当今世界能源结构的改变,用甲醇作为新的石化原料来源已经成为一种趋势。由合成气合成甲醇已经工业化,目前世界上普遍采用的是中、低压气相法合成甲醇,所使用的催化剂主要为铜、锌、铝的混合氧化物。但由于合成1摩尔甲醇的发热量为93KCal,是合成氨的4倍,因此针对这种高发热量,存在提高铜基催化剂耐热性的要求。研究表明:催化剂的孔径增加,催化剂的热交换速率和甲醇脱附速率随之增加,可以减少催化剂因局部过热而烧结的可能,从而提高催化剂的耐热性和活性。因此对现有铜基催化剂进行扩孔,是提高其耐热性的有效方法。

[0003] 在催化剂的制备过程中加入扩孔剂是常用的催化剂扩孔方法。中国专利 ZL 200310103035. X 介绍了一些含有有机扩孔剂的拟薄水铝石组合物,其中含有 0.5-8% 重量的有机扩孔剂,经过高温焙烧后可得到大孔容、大孔径的氧化铝。美国专利 US 4535071 涉及通过改进氧化铝加入方式而制备具有良好活性和选择性的催化剂,其中,氧化铝在该专利中作为一种稳定剂并兼有调节孔径分布的作用,从而提高催化剂的热阻性和热稳定性。调节催化剂的孔径分布,发现当孔径在 75nm 的孔在 80% 左右时催化剂具有较好的活性。日本关西电力研究所的辰巳雅彦以及三菱重工业研究所的安武聪信和小棕和正发现在合成甲醇催化剂的成型过程中添加乙烯树脂,硅胶溶液和石墨等可以使催化剂的孔径变大并提高催化剂的活性(The Society of Chemical Engineers, Japan, 化学工学论文集, 第 35 卷, 第 6 号, pp. 618-622, 2009)。

[0004] 但以往的扩孔剂一般使用有机化合物,在催化剂成型后高温煅烧,使有机扩孔剂燃烧分解,留下的位置即成孔道。但这种处理方法存在局部过热导致催化剂局部烧结的危险。也有使用无机化合物作为扩孔剂的催化剂,但其制备方法和使用方法比较复杂,不能适应大规模工业生产的需要。

### 发明内容

[0005] 因此,本发明的目的是提供一种用于铜基催化剂的无机成型扩孔剂,其能够提高铜基催化剂的孔径,提高其活性和耐热性。

[0006] 本发明的另一个目的是提供一种该成型扩孔剂的制备方法。

[0007] 本发明的另一个目的是提供该成型扩孔剂在制备用于合成气反应合成甲醇的铜基催化剂中的应用。

[0008] 本发明的另一个目的是提供一种制备用于合成气反应合成甲醇的铜基催化剂的方法,其无需扩孔剂燃烧即可成孔,避免了催化剂局部过热的的问题,可提高催化剂的热交换

速度和甲醇的脱附速率,增加催化剂的活性。

[0009] 本发明的另一个目的是提供一种用于合成气反应合成甲醇的铜基催化剂。

[0010] 根据上述目的,本发明提供以下技术方案:

[0011] 一种用于合成气反应合成甲醇的铜基催化剂的成型扩孔剂,所述铜基催化剂包含 Cu、Zn 和 Al 的氧化物,所述成型扩孔剂为碱式碳酸铜锌和氢氧化铝的混合物。

[0012] 优选地,扩孔剂中各成分的含量分别为:碱式碳酸铜 60% -75% 重量,碱式碳酸锌 20% -25% 重量,氢氧化铝 5% -15% 重量。

[0013] 一种制备上述成型扩孔剂的方法,其包括如下步骤:

[0014] 将 Cu、Zn 的可溶性盐溶于去离子水中分别制成溶液,将无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶于去离子水中制成溶液;

[0015] 将前述步骤制备的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液加热后在快速搅拌下加入 Cu、Zn 的可溶性盐溶液,之后经老化得到铜锌碱式碳酸盐混合液;

[0016] 将拟薄水铝石加入到前述步骤制备的铜锌碱式碳酸盐混合液中并搅拌,将所得物料用去离子水洗涤到无  $\text{Na}^+$ ,过滤抽干,将物料烘干后碾碎为粉末,即得所述成型扩孔剂。

[0017] 优选地,所述  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的加热温度优选为 65-82°C,加入 Cu、Zn 的可溶性盐溶液优选控制 pH 值 = 8.0-9.0 为终点,老化时间优选为 1 小时,老化温度优选为 80-85°C。

[0018] 优选地,所述 Cu、Zn 的可溶性盐优选为 Cu、Zn 的硝酸盐。

[0019] 所述成型扩孔剂制备方法具体可包括如下步骤:

[0020] 将 Cu、Zn 各自的可溶性盐溶于去离子水中,分别配成 1mol/L 溶液;将无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶于去离子水中,配成 0.5mol/l 的溶液;

[0021] 将前述步骤制备的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液加热至 65-82°C,在快速搅拌下加入 Cu、Zn 的可溶性盐溶液,控制 pH = 8.0-9.0 为终点,在 80-85°C 下老化 1 小时,得到铜锌碱式碳酸盐混合液;

[0022] 将拟薄水铝石加入到前述步骤制备的铜锌碱式碳酸盐混合液中,搅拌 35-45 分钟后,将所得物料用去离子水洗涤到无  $\text{Na}^+$ ,过滤抽干,在 110°C -120°C 下烘干 2 小时,将烘干后的物料碾碎为粉末,即得所述成型扩孔剂。

[0023] 上述成型扩孔剂在制备用于合成气反应合成甲醇的铜基催化剂中的应用。

[0024] 一种制备用于合成气反应合成甲醇的铜基催化剂的方法,其包括:制备铜基催化剂母体并煅烧;将煅烧后的铜基催化剂母体和上述成型扩孔剂均匀混合,共同研磨至充分混匀,压片成型。

[0025] 优选地,所述煅烧温度优选为 300-400°C,更优选为 350°C;所述成型扩孔剂的添加量为铜基催化剂母体量的 1% -8% 重量,优选为 2% -4% 重量。

[0026] 优选地,在催化剂母体中,Cu 含量为 25% -45% 重量,Zn 含量为 10% -15% 重量,Al 含量为 5% -8% 重量。

[0027] 上述催化剂母体的制备方法具体可包括如下步骤:

[0028] 将 Cu、Zn 各自的可溶性盐溶于去离子水中,分别配成 1mol/L 溶液;将无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶于去离子水中,配成 0.5mol/l 的溶液;

[0029] 将前述步骤制备的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液加热至 65-82°C,在快速搅拌下加入 Cu、Zn 的可溶性盐溶液,控制 pH = 7.0-9.0 为终点,在 70-85°C 下老化 1 小时,得到铜锌母液;

[0030] 将拟薄水铝石加入到前述步骤制备的铜锌母液中, 搅拌 35-45 分钟后, 所得物料用去离子水洗涤到无  $\text{Na}^+$ , 过滤抽干, 在  $110^\circ\text{C}$  -  $120^\circ\text{C}$  下烘干 2 小时, 于  $300$ - $400^\circ\text{C}$  下煅烧 2-3 小时, 制得铜锌铝混合氧化物催化剂母体, 所述煅烧温度优选为  $350^\circ\text{C}$ 。

[0031] 一种用于合成气反应合成甲醇的铜基催化剂, 该催化剂按照上述铜基催化剂制备方法制备。

[0032] 相比于传统方法制备的甲醇合成催化剂, 本发明的成型扩孔剂可提高甲醇合成催化剂的孔径、活性和耐热性。添加 2% -4% 重量本发明扩孔剂的催化剂与没有添加扩孔剂的催化剂相比, 孔径由  $6.55\text{nm}$  扩孔到  $7.02$ - $7.34\text{nm}$ , 提高了 7-11%, 初始活性提高了 5-8%, 热处理后活性提高 7-12%。本发明的扩孔剂加工用料简单, 以结构调整的方式达到扩孔的目的, 又避免了有机扩孔剂燃烧时局部过热的危险, 从而提高了催化剂的耐热性和活性。

### 具体实施方式

[0033] 下面结合具体实施例, 进一步阐述本发明。这些实施例仅限于说明本发明而不用限制本发明的范围。

[0034] 在下述实施例中, 催化剂在使用前采用低浓度氢 ( $\text{H}_2/\text{N}_2 = 3/97$ ) 的氢氮混合气还原 16-20h, 最高还原温度为  $235^\circ\text{C}$ 。催化剂的活性评价在微型固定床反应装置上进行, 该反应装置的主要部件包括 SK2-1-8 型管式电阻炉 (中国上海实研电路有限公司生产, 额定功率 1kw, 额定电压 220v), 内置的直径 8mm 和长 60cm 的石英反应管, 阀门 (来自熊川公司), 流量计 (来自北京七星华创公司) 以及压力计 (来自北京七星华创公司)。催化剂装填量为  $0.5\text{ml}$ , 原料气组成为  $\text{CO}/\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 14 : 76 : 5 : 5$  (体积比), 反应压力为  $5.0\text{MPa}$ , 空速为  $10000\text{h}^{-1}$ , 评价温度为  $230^\circ\text{C}$  或  $240^\circ\text{C}$ , 测定结果称为初始活性; 然后催化剂在合成气氛中经  $400^\circ\text{C}$  热处理 5h, 再降到  $230^\circ\text{C}$  或  $240^\circ\text{C}$  测定的结果称为热处理后活性。产物用气相色谱仪分析, 催化剂的活性以甲醇时空产率 ( $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{cat} \cdot \text{h}^{-1}$ ) 表示, 该时空产率定义为:

$$[0035] \quad STY = \frac{A \times C^0 \times V^0 \times S}{A^0 \times L} \quad (\text{g} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{cat} \cdot \text{h}^{-1})$$

[0036] A- 产物中甲醇的峰面积 A<sup>0</sup>- 一定体积的甲醇标准溶液的峰面积

[0037] C<sup>0</sup>- 甲醇标准溶液的浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) V<sup>0</sup>- 甲醇标准溶液的体积

[0038] S- 空速 L- 色谱内置十通自动进样阀中进样管

[0039] 的体积

[0040] 实施例中所用拟薄水铝石为自制备, 制备方法为: 将  $18\text{ml}$   $1\text{mol}/\text{L}$   $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液加热到  $82^\circ\text{C}$ , 快速搅拌下将体积比 1 : 5 的氨水溶液  $45\text{ml}$  加入到  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液中, 搅拌 1 小时后烘干得到拟薄水铝石。

#### [0041] 实施例 1

[0042] 铜锌铝混合氧化物催化剂母体的制备

[0043] 1. 取  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液  $140\text{mL}$  和  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  溶液  $60\text{mL}$ , 置于  $400\text{mL}$  烧杯中, 搅拌混合;

[0044] 2. 取  $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液  $440\text{mL}$  置于  $1000\text{mL}$  烧杯中, 加热到  $78^\circ\text{C}$ , 在搅拌下把步骤 1 所得的混合液以  $25\text{mL}/\text{min}$  的速率加到  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中, 加料完毕后控制  $\text{pH} = 8.2$ ,  $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$  母料在  $82^\circ\text{C}$  下老化 1 小时后停止加热搅拌;

[0045] 3. 将 1.6g 拟薄水铝石加入到老化后的 Cu、Zn 母料中, 搅拌 20 分钟后, 所得物料用去离子水洗涤到无  $\text{Na}^+$ ;

[0046] 4. 过滤抽干, 滤饼在  $110^\circ\text{C}$  下烘干 2 小时, 碾碎, 于  $380^\circ\text{C}$  下在马弗炉焙烧 3 小时, 取出备用。

[0047] 碱式碳酸铜锌和氢氧化铝混合物扩孔剂的制备

[0048] 1. 取  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液 65mL,  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  溶液 30mL 置于 400mL 烧杯中, 搅拌混合;

[0049] 2. 取  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液 220mL 置于 500mL 烧杯中, 加热到  $80^\circ\text{C}$ , 在搅拌下把步骤 1 所得的混合液以  $25\text{mL}/\text{min}$  的速率加到  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中, 加料完毕后控制  $\text{pH} = 8.0$ , Cu、Zn 母料在  $75^\circ\text{C}$  下老化 1 小时后停止加热搅拌;

[0050] 3. 将 0.8g 拟薄水铝石加入到老化后的 Cu、Zn 母料中, 搅拌 20 分钟后, 所得物料用去离子水洗涤到无  $\text{Na}^+$ ;

[0051] 4. 过滤抽干, 滤饼在  $110^\circ\text{C}$  下烘干 2 小时, 碾碎备用。

[0052] 取上述所制备的碱式碳酸铜锌和氢氧化铝混合物扩孔剂 0.1 克与 5 克铜锌铝混合氧化物催化剂母体混合, 共同研磨 20 分钟至混合均匀。压片后碾碎过筛为 20-40 目, 此催化剂中扩孔剂的添加量为 2% 重量, 记为 cat 1。

[0053] 实施例 2-4

[0054] 取实施例 1 所制备的碱式碳酸铜锌和氢氧化铝混合物扩孔剂 0.15 克, 0.2 克和 0.3 克, 分别与 5 克铜锌铝混合氧化物催化剂母体混合, 共同研磨 20 分钟至混合均匀, 压片后碾碎过筛为 20-40 目。在所制备的催化剂中, 扩孔剂的添加量分别为 3% 重量, 4% 重量, 6% 重量, 记为 cat 2, cat 3, cat 4。

[0055] 对比实施例 1

[0056] 对比实施例 1 催化剂的制作与实施例 1 铜锌铝混合氧化物催化剂母体制作步骤一样。不加入扩孔剂直接研磨 20 分钟, 压片成型, 碾碎过筛为 20-40 目备用。

[0057] 对比实施例 2

[0058] 对比实施例 2 催化剂的制作与实施例 1 铜锌铝混合氧化物催化剂母体制作步骤一样。只是在制备催化剂母体时, 在加入拟薄水铝石的同时加入甲基纤维素扩孔剂 0.2 克, 其余做法和实施例 1 催化剂母体制作方法相同。如此制作的催化剂母体直接研磨 20 分钟后, 压片成型, 碾碎过筛为 20-40 目备用。在本对比实施例中, 甲基纤维素的添加量为 4% 重量。

[0059] 实施例 5 本发明的成型扩孔剂对催化剂影响

[0060] 采用微型固定床反应装置测试实施例 1-4 以及对比实施例 1 和 2 所制备的催化剂的初始活性和热处理后活性, 结果见表 1。采用全自动物理化学吸附测试仪 Micromeritics Tristar3000 (由美国麦克仪器公司生产) 测试实施例 1-4 以及对比实施例 1 和 2 所制备的催化剂的 BET 表征效果, 结果见于表 2, 该测试以高纯氮为吸附质, 于液氮温度下 (77k) 进行测试, 测试前样品在真空  $120^\circ\text{C}$  下处理 1h, 再在  $300^\circ\text{C}$  处理 3h, 样品用量约 0.1g。

[0061] 表 1: 本发明的铜基催化剂、不加扩孔剂的铜基催化剂以及添加 4% 甲基纤维素扩孔剂的铜基催化剂的活性比较

[0062]

催化剂	添加剂	反应温度 ℃	CO 转化率** (%)		甲醇时空产率 (g.ml <sup>-1</sup> <sub>cat</sub> .h <sup>-1</sup> )	
			初始	耐热后	初始	耐热后
Cat1	2%扩孔剂	230	56	50	1.83	1.58
		240	55	49	1.70	1.45
Cat2	3%扩孔剂	230	54	50	1.80	1.55
		240	53	49	1.63	1.42
Cat3	4%扩孔剂	230	56	50	1.83	1.55
		240	54	49	1.69	1.50
Cat4	6%扩孔剂	230	54	46	1.68	1.50
		240	52	45	1.58	1.40
对比实施 例 1	无	230	54	46	1.68	1.40
		240	52	45	1.58	1.35
对比实施 例 2	4%甲基纤维素扩 孔剂	230	54	47	1.72	1.35
		240	53	46	1.53	1.30

[0063] \*\*CO 转化率按照如下方式计算：

$$[0064] \quad X_{CO}(\%) = \frac{n_{CO}^0 - n_{CO}}{n_{CO}^0} \times 100\% = \left(1 - \frac{C_{CO}V}{C_{CO}^0V^0}\right) \times 100\%$$

$$[0065] \quad \text{由于} \quad C_{N_2}^0 = \frac{n_{N_2}^0}{V^0}, C_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{V}, \quad \text{且} \quad n_{N_2}^0 = n_{N_2}, \quad \text{则} \quad X_{CO}(\%) = \left(1 - \frac{C_{CO}/C_{N_2}}{C_{CO}^0/C_{N_2}^0}\right) \times 100\% \quad \text{— 反应装}$$

置入口 CO 的物质的量  $n_{CO}$ — 反应装置出口 CO 的物质的量

[0066]  $C_{CO}^0$ — 反应装置入口 CO 的体积百分含量  $C_{CO}$ — 反应装置出口 CO 体积百分含量

[0067]  $n_{N_2}^0$ — 反应装置入口  $N_2$  的物质的量  $n_{N_2}$ — 反应装置出口  $N_2$  的物质的量

[0068]  $C_{N_2}^0$ — 反应装置入口  $N_2$  的体积百分含量  $C_{N_2}$ — 反应装置出口  $N_2$  的体积百分含量

[0069]  $V^0$ — 反应装置入口气体的体积  $V$ — 反应装置出口气体的体积

[0070] 表 2：本发明的铜基催化剂、不加扩孔剂的铜基催化剂以及添加 4% 甲基纤维素扩孔剂的铜基催化剂的 BET 表征结果

[0071]

催化剂	添加剂	比表面积 $\text{m}^2/\text{g}$	孔容 $\text{cm}^3/\text{g}$	孔径 nm
Cat1	2%扩孔剂	100.9	0.18	7.02
Cat2	3%扩孔剂	99.4	0.18	7.20
Cat3	4%扩孔剂	97.4	0.18	7.34
Cat4	6%扩孔剂	96.5	0.18	7.10
对比实施例 1	无	107.7	0.19	6.55
对比实施例 2	4%甲基纤维素扩孔剂	85.7	0.17	8.20