



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102000578 A

(43) 申请公布日 2011.04.06

(21) 申请号 201010502152.3

C07C 29/154 (2006.01)

(22) 申请日 2010.09.29

(71) 申请人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市甘井子区凌工路
2 号

(72) 发明人 张永春 张鲁湘

(74) 专利代理机构 大连理工大学专利中心
21200

代理人 侯明远

(51) Int. Cl.

B01J 23/80 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

C07C 31/04 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种二氧化碳催化加氢制甲醇的催化剂及制备方法

(57) 摘要

一种二氧化碳催化加氢制甲醇的催化剂及制备方法,属于催化剂技术领域。其特征是所述二氧化碳催化加氢制甲醇催化剂组分质量比: $\text{CuO} : \text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 3 : 6 : 1 : \text{X}$ ($\text{X} = 0.001 \sim 0.2$),采用共沉淀方法制得。制备步骤:(1)将称量后铜、锌、铝、镁的硝酸盐溶解在无水乙醇或水中,并用草酸乙醇溶液或草酸水溶液滴入上述混合溶液中,加热、搅拌,制得催化剂前驱体;(2)将催化剂前驱体烘干,在一定温度下焙烧一定时间,降温后研磨、压片、破碎、筛分即制得二氧化碳催化加氢制甲醇催化剂。本发明的效果和益处是相对于不含 MgO 的同组分质量比 $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,具有更好的活性、稳定性和甲醇选择性,制备方法简单、成本低、污染小,是二氧化碳催化加氢制甲醇的高效催化剂。

1. 一种二氧化碳催化加氢制甲醇的催化剂及制备方法,其特征在于:所述二氧化碳催化加氢制甲醇催化剂的组分质量比为 $\text{CuO} : \text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = \text{A} : \text{B} : \text{C} : \text{D}$,其A : B 的范围在 $1/5 \sim 5/1$ 之间,C 的范围在 $1 \sim 10\%$ 之间,D 的范围在 $0.1 \sim 20\%$ 之间,采用共沉淀法制得。

2. 根据权利要求 1 所述的一种二氧化碳催化加氢制甲醇的催化剂的制备方法,其特征在于催化剂制备包括以下步骤:

步骤(1):将铜、锌、铝、镁的硝酸盐溶解在无水乙醇或水中,得到浓度为 $0.1 \sim 5\text{mol/L}$ 的混合溶液,其中 MgO 的加入量,控制在 $0.1 \sim 20\%$ 之间;

步骤(2):配置草酸乙醇溶液或草酸水溶液 $0.1 \sim 3\text{mol/L}$,其中草酸可用碳酸钠、尿素、碳酸钾、碳酸氨其中一种代替;

步骤(3):将步骤(2)的草酸乙醇溶液或草酸水溶液在加热和搅拌的条件下,滴入步骤(1)的混合溶液中,温度控制在 $50 \sim 80^\circ\text{C}$,反应直至乙醇完全蒸发,如果溶剂为水,反应 4 小时,老化 1 小时,然后将沉淀物前驱体过滤、洗涤、控制滤液 PH 值在 $7 \sim 8$ 之间,之后将剩余催化剂前驱体或滤得的催化剂前驱体放入烘箱干燥过夜,然后以 $3.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 的程序升温至 350°C 焙烧 4 小时,降至室温,研磨、压片、破碎、筛分即得到二氧化碳催化加氢制甲醇催化剂。

3. 根据权利要求 1 所述的一种二氧化碳催化加氢制甲醇的催化剂,其特征在于所述的二氧化碳催化加氢合成甲醇催化剂还包括助催化剂 MgO,其质量百分含量为 $0.1 \sim 20\%$ 。

4. 根据权利要求 2 所述的一种二氧化碳催化加氢制甲醇的催化剂的制备方法,其特征在于所述的载体沉淀剂为硝酸铝 / 硝酸镁混合溶液 $0.1 \sim 0.2\text{mol/L}$ 。

5. 根据权利要求 2 所述的一种二氧化碳催化加氢制甲醇的催化剂的制备方法,其特征在于所述的沉淀剂是草酸或碳酸钠、碳酸钾、尿素、碳酸氨其中一种。

6. 根据权利要求 2 所述的一种二氧化碳催化加氢制甲醇的催化剂的制备方法,其特征在于 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 共沉淀,滴定结束后继续搅拌至乙醇蒸发完,催化剂前驱体在 110°C 下干燥 12 小时,以 $3.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 的程序升温至 350°C 焙烧 4 小时。

一种二氧化碳催化加氢制甲醇的催化剂及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂技术领域,涉及一种二氧化碳催化加氢制甲醇催化剂及制备方法。

背景技术

[0002] 随着工业化发展速度的加快,特别是石油化工行业的迅猛发展,二氧化碳温室气体超标准排放,所引起的“温室效应”和“臭氧空洞”日益影响人类与大自然的和谐相处,已经引起全世界范围的广泛关注,2009年哥本哈根会议,再一次把世人的目光会聚到温室气体的排放上。二氧化碳气体的随意排放不仅造成严重的环境问题,而且造成碳资源的严重浪费。二氧化碳催化加氢,则可生成高附加值的化工产品如甲醇、甲烷、甲酸、二甲醚、乙醇等,这些产物进一步转化,可生产汽油和其它有机聚合物等,可以缓解目前资源紧缺的局面,具有化工、环保、经济等多重意义。

[0003] 二氧化碳催化加氢制甲醇是目前研究的热点,1923年世界上第一个甲醇工厂在BASF公司建立,所用催化剂是 ZnO/Cr_2O_3 ,反应条件为 $300^{\circ}C$ 、20MPa。目前采用最多的是高活性、高选择性的 $CuO-ZnO-Al_2O_3$ 催化剂,该催化剂在 $200^{\circ}C$ 就具有较好的活性和甲醇选择性。但是随着研究的进一步深入,新的高效催化剂和更缓和的反应条件不断呈现。 $CuO-ZnO-Al_2O_3$ 催化剂的制备技术不断推陈出新,超细颗粒催化剂具有较高的比表面积、高分散度、热稳定性好、高表面能和表面活性点多等特点,表现出不同于常规材料的独特催化性能,同时超细催化剂具有副产物少和甲醇选择性高等特点。载体选择更加新颖化,常见的载体有 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、活性炭(AC)等,目前已出现用碳纳米管(CNTs)作为载体和用复合载体的催化剂,表现出更高的活性、甲醇选择性和热稳定性。目前对二氧化碳催化加氢制甲醇铜基催化剂的研究主要集中在制备方法的进一步优化和改进上,目的是提高催化剂的活性、甲醇选择性和稳定性,通过添加助剂来改善催化剂的性能是研究者追求的目标之一。

[0004] 中国专利CN1660490所涉及的甲醇合成催化剂,由 $CuO/ZnO/Al_2O_3$,摩尔比为6/3/1,并加入一定量的表面活性剂组成,采用共沉淀法或分步沉淀法制得。

[0005] 中国专利CN1329938所涉及的甲醇合成催化剂, $CuO/ZnO/Al_2O_3$ 按一定配比组成,在制备方法上与其它方法不同,将催化剂母料制备分为两部分,一是用共沉淀法制成含铜、锌、铝的共沉淀前驱体,二是采用共沉淀法制备不含铝的铜、锌共沉淀前驱体。

[0006] 专利CN1660490所加入表面活性剂不能提高对二氧化碳的吸附,甲醇选择性提高不大,专利CN1329938在制备方法上较为复杂,本发明与以上两种专利相比,既没有加入表面活性剂,又不必为两部分制备催化剂前驱体,只需加入助催化剂 MgO 即可,制备工艺简单,环境污染小,成本低。

发明内容

[0007] 本发明提供一种二氧化碳催化加氢制甲醇催化剂及制备方法,通过添加一种助催化剂 MgO 来改善催化剂的性能,解决的技术问题是提高催化剂的活性、甲醇选择性和催化

剂的稳定性。

[0008] 本发明的技术方案是：

[0009] 本发明所述的二氧化碳催化加氢制甲醇催化剂包括下述质量分数的组分： $\text{CuO} : \text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = \text{A} : \text{B} : \text{C} : \text{D}$ ，其 A : B 的范围在 1/5 ~ 5/1 之间，C 的范围在 1 ~ 10% 之间，D 的范围在 0.1 ~ 20% 之间，CuO : 20 ~ 70% (W/W%)，ZnO : 20 ~ 70% (W/W%)， Al_2O_3 : 5 ~ 10% (W/W%)，MgO : 0.1 ~ 20% (W/W%)。

[0010] 本发明催化剂的制备采用共沉淀法，包括以下步骤：

[0011] 步骤 (1)：将铜、锌、铝、镁的硝酸盐溶解在无水乙醇或水中，得到浓度为 0.1 ~ 5mol/L 的混合溶液，其中氧化镁加入量，控制在 0.1 ~ 20% 之间；

[0012] 步骤 (2)：配置草酸乙醇溶液或草酸水溶液 0.1 ~ 3mol/L，其中草酸可用碳酸钠、尿素、碳酸钾、碳酸氨其中一种代替。

[0013] 步骤 (3)：将步骤 (2) 的草酸乙醇溶液或草酸水溶液在加热和搅拌的条件下，滴入步骤 (1) 的混合溶液中，温度控制在 50 ~ 80℃，加热、搅拌、反应直至乙醇完全蒸发，如果溶剂为水，反应 4 小时，老化 1 小时，然后将沉淀物前驱体过滤、洗涤、控制滤液 PH 值在 7 ~ 8 之间，将催化剂前驱体在 110℃ 下干燥过夜，然后以 3.0℃ /min 的程序升温至 350℃ 焙烧 4 小时，降至室温，研磨、压片、破碎、筛分即得到二氧化碳催化加氢制甲醇的催化剂。

[0014] 本发明的效果和益处是所述方法制备的二氧化碳催化加氢制甲醇催化剂，活性、甲醇选择性和稳定性，均优于不添加 MgO 助剂的同比例 CuO-ZnO- Al_2O_3 催化剂，符合节能降耗和环保要求，适用于二氧化碳和氢气在较低温度和压力下反应。

具体实施方式

[0015] 以下结合技术方案详细叙述本发明的具体实施方式。

[0016] 实施例 1

[0017] 称取 4.55g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，10.95g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，3.68g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，0.64g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100ml 乙醇中，溶液记为 A 液，称取 8.91g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 50ml 乙醇中，溶液记为 B 液，在 70℃ 和搅拌条件下，把 B 液滴入 A 液中共沉淀反应，得到沉淀液 (1)，在 70℃ 和搅拌条件下直至乙醇完全蒸发，然后把得到的催化剂前驱体在 110℃ 下烘干 12 小时，以 3.0℃ /min 的程序升温至 350℃ 焙烧 4 小时，降至室温，研磨、压片、破碎、筛分得一定粒径颗粒，即得到二氧化碳催化加氢制甲醇催化剂。

[0018] 实施例 2

[0019] 称取 4.55g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，10.95g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，3.68g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，0.64g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100ml 水中，溶液记为 A 液，称取 8.91g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 50ml 水中，溶液记为 B 液，在 70℃ 和搅拌条件下，把 B 液滴入 A 液中共沉淀反应，得到沉淀液 (1)，在 70℃ 和搅拌条件下反应 4 小时，老化 1 小时，然后把得到的催化剂前驱体沉淀过滤、洗涤，控制滤液 PH 值在 7 ~ 8 之间，把滤饼在 110℃ 下烘干 12 小时，以 3.0℃ /min 的程序升温至 350℃ 焙烧 4 小时，降至室温，研磨、压片、破碎、筛分得一定粒径颗粒，即得到二氧化碳催化加氢制甲醇催化剂。

[0020] 实施例 3

[0021] 称取 4.55g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，10.95g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，3.68g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，

0.64gMg(NO₃)₂·6H₂O 溶于 100ml 水中,溶液记为 A 液,称取 8.22gNa₂CO₃ 溶于 50ml 水中,溶液记为 B 液,在 70℃和搅拌条件下,把 B 液滴入 A 液中共沉淀反应,得到沉淀液(1),在 70℃和搅拌条件下反应 4 小时,老化 1 小时,然后把得到的催化剂前驱体沉淀过滤、洗涤,控制滤液 PH 值在 7~8 之间,把滤饼在 110℃下烘干 12 小时,以 3.0℃/min 的程序升温至 350℃焙烧 4 小时,降至室温,研磨、压片、破碎、筛分得一定粒径颗粒,即得到二氧化碳催化加氢制甲醇催化剂。

[0022] 实施例 4

[0023] 称取 4.55gCu(NO₃)₂·3H₂O, 10.95gZn(NO₃)₂·6H₂O, 3.68gAl(NO₃)₃·9H₂O, 0.64gMg(NO₃)₂·6H₂O 溶于 100ml 水中,溶液记为 A 液,称取 11.12gK₂CO₃ 溶于 50ml 水中,溶液记为 B 液,在 70℃和搅拌条件下,把 B 液滴入 A 液中共沉淀反应,得到沉淀液(1),在 70℃和搅拌条件下反应 4 小时,老化 1 小时,然后把得到的催化剂前驱体沉淀过滤、洗涤,控制滤液 PH 值在 7~8 之间,把滤饼在 110℃下烘干 12 小时,以 3.0℃/min 的程序升温至 350℃焙烧 4 小时,降至室温,研磨、压片、破碎、筛分得一定粒径颗粒,即得到二氧化碳催化加氢制甲醇催化剂。

[0024] 附表:催化剂催化性能(g·cat)

[0025] 催化剂:CuO-ZnO-Al₂O₃/MgO, CuO/ZnO/Al₂O₃/MgO = 3/6/1/X(质量比,其中 X = 0.001~0.2)

[0026] 反应条件:T = 195℃,P = 3.2MPa,SV = 3600h⁻¹,H₂/CO₂ = 3 : 1(体积比),反应前用 10% H₂/N₂ 程序升温至 250℃还原 2 小时。

	MgO 质量百分含量 (wt.%)	CO ₂ 转化率(%)	甲醇选择性(%)	甲醇收率(%)
	0 wt.%	1.93	49.20	0.95
	2 wt.%	4.18	59.85	2.50
[0027]	4 wt.%	2.94	68.70	2.02
	6 wt.%	2.26	70.54	1.59
	8 wt.%	1.83	70.91	1.30