



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107774262 B

(45)授权公告日 2019.11.15

(21)申请号 201610767818.5

(22)申请日 2016.08.31

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107774262 A

(43)申请公布日 2018.03.09

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺
石油化工研究院

(72)发明人 王海涛 徐学军 刘东香 冯小萍
王继峰

(51)Int.Cl.
B01J 23/80(2006.01)
B01J 35/10(2006.01)

(56)对比文件

CN 103372439 A,2013.10.30,
CN 103372441 A,2013.10.30,
CN 103372440 A,2013.10.30,
CN 103372444 A,2013.10.30,
CN 103372437 A,2013.10.30,
CN 1850331 A,2006.10.25,
CN 103372443 A,2013.10.30,

审查员 魏涛

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

铜锌催化剂的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种铜锌催化剂的制备方法,包括以下内容:(1)将Cu、Zn的可溶性盐溶于水中配成溶液A,配制偏铝酸钠溶液B;(2)、将溶液A、溶液B并流加入反应罐内成胶、老化;(3)、将步骤(2)所得浆液过滤,得到的物料用水蒸汽进行水热处理,其中水热处理时加入尿素;(4)、步骤(3)得到的物料经洗涤、过滤、干燥、焙烧、压片成型,得到催化剂。本发明铜锌催化剂表相中活性组分氧化铜密度大,活性金属铜的利用率高,活性组分铜与助催化剂锌分布的更加均匀,增强了活性金属铜和助剂锌的配合作用,同时催化剂孔结构合理,提高了合成甲醇催化剂的活性、选择性和热稳定性以及催化剂的使用寿命。

1. 一种铜锌催化剂的制备方法,其特征在于包括以下内容:(1)将Cu、Zn的可溶性盐溶于水配成溶液A,配制偏铝酸钠溶液B;(2)将溶液A、溶液B并流加入反应罐内成胶、老化;(3)将步骤(2)所得浆液过滤,得到的物料用水蒸汽进行水热处理,其中水热处理时加入尿素;(4)步骤(3)得到的物料经洗涤、过滤、干燥、焙烧、压片成型,得到催化剂;步骤(3)所述的水热处理条件如下:在密闭的容器下进行,温度为200~300℃,压力为1.0~8.0MPa,处理时间为0.5~10.0小时;水热处理时,尿素的加入量与催化剂中金属原子总摩尔比为0.5:1~10.0:1。

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)中所述的Cu、Zn可溶性盐为硝酸盐和/或醋酸盐,溶液A中铜离子浓度为1.0~6.0mol/L,锌离子浓度为0.5~5.0mol/L。

3. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)中溶液A中铜/锌原子摩尔比为0.1~10,溶液B中偏铝酸钠浓度为1.0~6.0mol/L;铜、锌原子之和与铝原子的摩尔比为0.1~10。

4. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)中所述成胶条件:反应温度为30~90℃,pH值为6.0~11.0,成胶时间为0.2~4.0小时;成胶后老化温度50~100℃,老化pH值控制为6.0~11.0,老化时间为0.5~5.0小时。

5. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(4)中所述的洗涤过程之后,将物料放入有机溶剂中浸泡处理,然后再进行过滤;其中所述的有机溶剂为聚乙二醇、聚乙烯醇中的一种或多种,其中聚乙二醇的分子量为200~10000,聚乙烯醇的分子量为5000~25000;所述有机溶剂的用量以氧化铜、氧化锌和氧化铝计占步骤(1)中生成含铜、锌、铝沉淀物总重量的5wt%~70wt%;用含有机化合物的溶液浸泡时的液固体积比为1.0~4.0,时间为0.5~12.0小时。

6. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:在步骤(1)和/或(2)过程中加入助剂,助剂为Mn、Mg、Cr、Mo、W、Li或Zr的一种或几种,以催化剂总重量计,助剂以氧化物计为1%~15%,催化剂各组分含量之和为100%。

7. 按照权利要求1~5任一权利要求所述方法制备的铜锌催化剂,其特征在于:催化剂组成包括活性金属组分Cu、Zn,氧化铝;其中表相活性金属组分CuO的重量含量与体相活性金属组分CuO的重量含量的比为2.0:1~7.0:1,表相活性金属组分ZnO的重量含量与体相活性金属组分ZnO的重量含量的比为1.2:1~4.5:1;以催化剂的重量为基准,催化剂的组成包括,以质量分数计:CuO为20%~65%,ZnO为15%~40%,Al₂O₃为5%~40%。

8. 按照权利要求1~5任一权利要求所述方法制备的铜锌催化剂,其特征在于:铜锌催化剂的性质如下:比表面积为100~450m²/g,孔容为0.20~0.60mL/g,孔径分布如下:直径为4nm以下的孔所占的孔容占总孔容的1%~17%,直径为4~8nm的孔所占孔容占总孔容的2%~20%,直径为8~15nm的孔所占的孔容占总孔容的45%~80%,直径为15nm以上的孔容占总孔容的为1%~20%。

9. 按照权利要求1~5任一权利要求所述方法制备的铜锌催化剂在合成甲醇反应中的应用,其特征在于工艺条件为:反应温度为210~320℃,压力为2~10MPa,体积空速为2000~15000h⁻¹。

铜锌催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种铜锌催化剂的制备方法,具体涉及一种具有高活性、高选择性、良好耐热性的铜锌催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 甲醇是一种极其重要的化工原料,广泛应用于有机合成、染料、燃料、医药、涂料和国防工业,其产量仅次于合成氨和乙烯,居世界第三,近年甲醇需求量及生产能力随着工业发展而持续增长。

[0003] 工业上甲醇一般用含有 H_2 、 CO 、 CO_2 的合成气在一定压力、温度和催化剂存在条件下生产。目前世界上普遍采用中、低压气相法合成甲醇,所用催化剂基本上为铜、锌、铝的混合氧化物。合成甲醇催化剂中 CuO 、 ZnO 、 Al_2O_3 三组分的作用各不同, CuO 为主活性组分, ZnO 和 Al_2O_3 为助剂。 ZnO 的加入可以使催化剂形成 Cu/Zn 协同体,大幅度提高了催化剂的活性和选择性, Al_2O_3 在催化剂中不但起骨架作用,而且能分散催化剂中活性组分,使 CO_2 的吸附和转化率提高,铜基催化剂中加入适量的 Al_2O_3 能提高催化剂 CO_2 加氢合成甲醇选择性。催化剂制备方法通常为先用共沉淀法(包括并流、反加、正加共沉淀法)生成铜锌的混合碱式碳酸盐,然后再打浆过程中加入氢氧化铝,所生成浆状物经水洗、干燥、焙烧、压片成型。 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 催化剂活性与其表面组分的分布和形貌紧密相关,在催化剂组成、含量不变时,催化剂表面上活性金属铜的相对含量和其分散性对催化活性和选择性起着至关重要的作用。催化理论认为, H_2 和 CO 合成甲醇的反应是在一系列活性中心上进行的,而这种活性中心存在于被还原的 $Cu-CuO$ 界面上。从合成的整个过程来看,随着还原表面相催化剂的内层深入,未还原的核心越来越小,作为被还原的 $Cu-CuO$ 界面的核心面积也越来越小,催化剂的活性降低,合成反应速率随之降低,催化剂的活性降低,如何提高催化剂表相的反应活性中心,这样既提高了催化剂活性,又提高了催化剂的使用寿命,已成为铜基催化剂的研究重点。

[0004] 合成甲醇催化剂具有高活性的同时,催化剂的选择性也具有重要作用,催化剂的孔分布对催化剂的选择性起着关键作用,所以如何让所制备的催化剂的孔分布有利于甲醇的生成,也是目前铜基催化剂的研究重点。

[0005] CN 1329938A公开了一种合成甲醇催化剂的制备方法,采用二步法制备含有铜、锌、铝化合物的共沉淀物。CN101502803A公开的马来酸二甲酯选择加氢制备1,4-丁二醇的催化剂的制备方法,在二步法的基础上加入助剂 Mn 、 Mg 、 Cr 等金属来提高金属 Cu 和 Zn 的分散性。上述方法通过改变铜基催化剂制备工艺或在此基础上加入助剂来改变催化剂上氧化铜的分散性,提高催化剂的活性,但没有提高催化剂表面的活性中心数量,活性没有明显提高。

[0006] CN 1660490A公开了一种合成甲醇催化剂的制备方法,共沉淀法制备过程中添加少量表面活性剂 OP 。CN101733109一种铜基甲醇合成催化剂制备方法,在沉淀过程中加入有机助剂(乙二醇、二乙胺、甘油、硬脂酸镁、活性炭的一种或几种)。上述方法均是在沉淀过程中加入有机试剂来提高了催化剂表面中 CuO 的含量,但有机试剂遇热容易分解,导致催化剂

局部烧结,影响催化剂热稳定性。

[0007] CN101850253公开一种含无机物扩孔剂的铜基催化剂及其制备方法。先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(碱式碳酸铜锌和氢氧化铝的混合物)均匀混合,共同研磨至充分混均,压片成型。该方法加入扩孔剂后增加了成型难度,不易成型。

[0008] CN101327431公开了一种合成甲醇催化剂的制备方法,首先制备铜锌共沉淀物,其次是制备具有尖晶石结构的锌铝共沉淀物,第三步制备铜铝共沉淀物,随后将上述三种共沉淀物混合陈化,然后经洗涤、干燥、焙烧,焙烧后的物料加入石墨压片制得合成甲醇催化剂。该方法主要目的是改善活性组分铜与助剂锌、载体铝分散性,但是方法复杂,三步沉淀制得沉淀物混合,导致产物中也存在着组成和结构不均匀,影响催化剂的性能。

[0009] CN 101574649A公开了一种合成甲醇催化剂的制备方法,步骤是将可溶性铝盐的水溶液与碱金属氢氧化物-碳酸盐的混合水溶液反应,生成一种透明的偏铝酸盐水溶液,然后将其与含有水溶性高分子化合物的铜、锌盐的透明水溶液进行共沉淀反应,生成一种铜、锌、铝的混合共沉淀,然后经过水洗、干燥、造粒处理、焙烧、打片成型,制得合成甲醇催化剂。该方法提高了铜基催化剂的低温活性和耐热性,但没有提高催化剂表面的活性组分含量,活性组分铜与助催化剂锌分布均匀,所以没有从根本上解决铜基催化剂活性和选择性较低的问题。

[0010] 上述专利介绍的合成甲醇催化剂方法通过加入新的助剂(无机助剂和有机助剂)、改变催化剂制备工艺(一步工艺改为两步或三步工艺)或改变Al的前驱体等方法,来增大催化剂的比表面积、改变CuO的晶粒大小、调变催化剂组分的比例,改善活性组分的分散程度,以此解决铜基催化剂活性和选择性较低和寿命短的问题,但都存在着工艺过程复杂,活性组分分散不够均匀、催化剂中表相活性金属含量较小和活性中心密度较低等缺点。

[0011] Al_2O_3 在铜基催化剂中不但起骨架作用,而且能分散催化剂中活性组分,如何利用助剂 Al_2O_3 的骨架作用,让主活性组分铜和助剂锌更多的出现在催化剂的表面,提高催化剂表面的活性中心数量,增加活性组分铜与助催化剂锌接触机率,使催化剂具有合适的孔分布,显著改善现有催化剂的活性、选择性或寿命,以上专利都没有涉及到。

发明内容

[0012] 针对上述现有技术中的不足,本发明提供了一种铜锌催化剂的制备方法。本发明方法制备的铜锌催化剂表相中活性组分氧化铜密度大,活性金属铜的利用率高,活性组分铜与助催化剂锌分布的更加均匀,增强了活性金属铜和助剂锌的配合作用,同时催化剂孔结构合理,提高了合成甲醇催化剂的活性、选择性和热稳定性以及催化剂的使用寿命。

[0013] 本发明的铜锌催化剂的制备方法,包括以下内容:(1)将Cu、Zn的可溶性盐溶于水中配成溶液A,配制偏铝酸钠溶液B;(2)、将溶液A、溶液B并流加入反应罐内成胶、老化;(3)、将步骤(2)所得浆液过滤,得到的物料用水蒸汽进行水热处理,其中水热处理时加入尿素;(4)、步骤(3)得到的物料经洗涤、过滤、干燥、焙烧、压片成型,得到催化剂。

[0014] 步骤(1)中所述的Cu、Zn可溶性盐为硝酸盐和/或醋酸盐,溶液A中铜离子(Cu^{2+})浓度为 $1.0\sim 6.0\text{mol/L}$,优选为 $2.0\sim 4.0\text{mol/L}$,锌离子(Zn^{2+})浓度为 $0.5\sim 5.0\text{mol/L}$,优选为 $1.0\sim 3.0\text{mol/L}$,溶液A中铜/锌原子摩尔比为 $0.1\sim 10$,优选为 $0.2\sim 5$,溶液B中偏铝酸钠浓

度为1.0~6.0mol/L,优选为2.0~4.0mol/L。铜、锌原子之和与铝原子的摩尔比为0.1~10,优选为3~8。

[0015] 步骤(2)中所述成胶条件:反应温度为30~90℃,优选为40~85℃,pH值为6.0~11.0,优选为7.0~9.0,成胶时间为0.2~4.0小时,优选为0.5~3.0小时。成胶后老化温度50~100℃,优选为60~90℃,老化pH值控制为6.0~11.0,优选为7.0~10.0,老化时间为0.5~5.0小时,最好为1~3.0小时。

[0016] 步骤(3)所述的水热处理条件如下:在密闭的容器下进行,温度为200~300℃,优选为210~260℃,压力为1.0~8.0 MPa,优选为3.0~6.0MPa,处理时间为0.5~10.0小时,优选为1.0~6.0小时。水热处理时,尿素的加入量与催化剂中金属原子总摩尔比为0.5:1~10.0:1,优选为2.0:1~8.0:1。

[0017] 步骤(4)所述洗涤用去离子水洗涤,洗涤温度控制在30~90℃,优选为40~70℃。洗涤次数在1~8次,优选为2~6次。滤饼在50~150℃条件下干燥,干燥温度最好是60~120℃,干燥时间0.5~24.0小时,干燥时间最好为1~16小时。所述焙烧的条件如下:在300~360℃焙烧1~16小时,最好为2~10小时。

[0018] 步骤(4)中所述的洗涤过程之后,优选将物料放入有机溶剂中浸泡处理,然后再进行过滤;其中所述的有机溶剂为聚乙二醇、聚乙烯醇中的一种或多种,其中聚乙二醇的分子量为200~10000,优选为1000~8000,聚乙烯醇的分子量为5000~25000,优选为12000~20000。所述有机溶剂的用量占步骤(1)中生成含铜、锌、铝沉淀物(以氧化铜、氧化锌和氧化铝计)总重量的5wt%~70wt%,优选为10wt%~60wt%。用含有机化合物的溶液浸泡时的液固体积比为1.0~4.0,优选为1.0~2.5,时间为0.5~12.0小时,优选2.0~10.0小时。

[0019] 本发明方法中可以根据需要在步骤(1)和/或(2)过程中加入助剂,助剂为Mn、Mg、Cr、Mo、W、Li或Zr等的一种或几种,助剂的可以按常规方法加入,以催化剂总重量计,助剂以氧化物计为1%~15%,优选为1%~10%,催化剂各组分含量之和为100%。

[0020] 本发明方法制备的铜锌催化剂,其组成包括活性金属组分Cu、Zn,氧化铝;其中表相活性金属组分CuO的重量含量与体相活性金属组分CuO的重量含量的比为2.0:1~7.0:1,优选为2.5:1~5.0:1,表相活性金属组分ZnO的重量含量与体相活性金属组分ZnO的重量含量的比为1.2:1~4.5:1,优选为1.8~3.0:1。以催化剂的重量为基准,催化剂的组成包括,以质量分数计:CuO为20%~65%,优选为25%~60%,ZnO为15%~40%,优选为15%~35%,Al₂O₃为5%~40%,优选为10%~35%。

[0021] 其中,表相活性金属组分CuO的重量含量为催化剂表相中CuO的重量含量,体相活性金属组分CuO的重量含量为催化剂中CuO的重量含量;表相活性金属组分ZnO的重量含量为催化剂表相中ZnO的重量含量,体相活性金属组分ZnO的重量含量为催化剂中ZnO的重量含量。

[0022] 本发明方法制备的铜锌催化剂的性质如下:比表面积为100~450m²/g,孔容为0.20~0.60ml/g,孔径分布如下:直径为4nm以下的孔所占的孔容占总孔容的1%~17%,直径为4~8nm的孔所占孔容占总孔容的2%~20%,直径为8~15nm的孔所占的孔容占总孔容的45%~80%,直径为15nm以上的孔容占总孔容的为1%~20%,优选的孔径分布如下:直径为4nm以下的孔所占的孔容占总孔容的5%~12%,直径为4~8nm的孔所占孔容占总孔容的为4%~15%,直径为8~15nm的孔所占的孔容占总孔容的50%~75%,直径为15nm以上的孔容占总孔容的为5%~15%。

[0023] 本发明方法制备的铜锌催化剂应用于合成甲醇反应,一般的工艺条件为:反应温度为210~320℃,更好是230~280℃;压力为2~10MPa,更好是2~7MPa;体积空速为2000~15000 h⁻¹,最好是4000~12000 h⁻¹。

[0024] 相比于现有技术中的方法,采用本发明的铜锌催化剂表面活性位密度大、活性金属分散更均匀、活性金属和助剂间的协调配合好、催化剂孔分布集中(主要集中在8~15nm),具有较高的活性、选择性、热稳定性好的特点。

[0025] 本发明催化剂的制备方法中,采用了偏铝酸钠做为铝源,得到的含有Cu、Zn的沉淀物中CuO的晶粒更小,有利于提高催化剂的活性,同时,沉淀得到的Cu、Zn、Al组分混合物料在适宜的条件下水蒸汽处理并加入尿素,尿素在高温环境下分解为NH₃和CO₂,NH₃和CO₂在水蒸汽存在的情况下生成NH₄⁺和HCO₃⁻离子,NH₄⁺和HCO₃⁻离子在高温高压下对物料的微观形态有显著影响,水热处理前物料相结构呈规则体,水热处理后转变为不规则片状堆积成的不规则体,这种结构的转变使活性金属在表相中的分布明显增加,有利于提高表面活性金属铜和助剂的密度,同时活性组分和助剂分散得更均匀,这样又增加了助剂对Cu分散分布的促进作用。此外,在水蒸汽处理时加入尿素,在物料形态的转变过程中还可以使催化剂的孔分布更加集中,有利于甲醇选择性和热稳定性的大幅度的提高。另外,助剂的添加有助于活性组分CuO和助剂组分ZnO在催化剂中表相中均匀分散。物料过滤后,加入有机试剂浸泡,防止了焙烧时金属发生均聚,使氧化铜在催化剂中均匀分布。

具体实施方式

[0026] 下面通过实施例进一步说明本发明的方案和效果。本发明中,比表面积和孔容、孔分布是采用低温液氮吸附法测定的。催化剂表相活性金属含量采用X-射线光电子能谱(XPS)测定,催化剂体相活性金属含量采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测定。wt%为质量分数。

[0027] 实施例1

[0028] 称取Cu(NO₃)₂·3H₂O 168g,Zn(NO₃)₂·6H₂O 95g溶解在850mL去离子水中配成工作溶液A,然后加入偏铝酸钠32克溶解在500mL去离子水中,配制碱性工作溶液B,向反应罐内加入500mL水,温度升至65℃。在搅拌的条件下,将溶液A和溶液B并流加入反应罐中,成胶时间为1小时,控制成胶浆液的pH值为7.6±0.2。搅拌的情况下开始老化,老化时pH为7.8±0.2,温度为72℃,老化2小时,老化后将物料过滤,滤饼在含有尿素的水蒸汽下进行水热处理,水热处理的条件为:尿素和活性金属原子总量的摩尔比为5:1,温度为240℃,压力为4.0MPa,处理时间为4小时,温度在50℃时,用净水洗涤3次,洗涤后在120℃干燥8小时,再在350℃焙烧4小时,焙烧后的物料加入适量石墨和水压成片,得到催化剂A。组成、孔分布及主要性质见表1。

[0029] 实施例2

[0030] 按照实施例1的方法,按表1中的催化剂B的组分含量配比,向溶解罐1内加入硝酸铜、硝酸锌、氯化镁配制工作溶液A,向溶液罐2内加入偏铝酸钠,溶解在1000mL去离子水中,配制成工作溶液B,向反应罐内加入600mL水,温度升至55℃。在搅拌的条件下,将溶液A和溶液B并流加入反应罐中,成胶时间为1.2小时,控制成胶浆液的pH值为8.0±0.2。搅拌的情况下开始老化,老化时pH为7.4±0.2,温度为75℃,老化2.5小时,老化后将物料过滤,滤饼在

含有尿素的水蒸汽下进行水热处理,水热处理的条件为:尿素和活性金属原子总量的摩尔比为6:1,温度为260℃,压力为6.0MPa,处理时间为5小时,温度在40℃时,用净水洗涤4次,洗涤后在80℃干燥14小时,再在380℃焙烧4小时,焙烧后的物料加入适量石墨和水压成片,得到催化剂B。组成、孔分布及主要性质见表1。

[0031] 实施例3

[0032] 按照实施例1的方法,按表1中的催化剂C的组分含量配比,向溶解罐1内加入硝酸铜、硝酸锌配制工作溶液A,向溶液罐2内加入偏铝酸钠,溶解在600mL去离子水中,配制成工作溶液B,向反应罐内加入800mL水,温度升至60℃。在搅拌的条件下,将溶液A和溶液B并流加入反应罐中,成胶时间为1.5小时,控制成胶浆液的pH值为 8.2 ± 0.2 。搅拌的情况下开始老化,老化时pH为 7.8 ± 0.2 ,温度为78℃,老化3.5小时,老化后将物料过滤,滤饼在含有尿素的水蒸汽下进行水热处理,水热处理的条件为:尿素和活性金属原子总量的摩尔比为4:1,温度为230℃,压力为3.5MPa,处理时间为5小时,温度在45℃时,用净水洗涤2次,洗涤后在120℃干燥12小时,再在330℃焙烧5小时,焙烧后的物料加入适量石墨和水压成片,得到催化剂C。组成、孔分布及主要性质见表1。

[0033] 实施例4

[0034] 按照实施例1的方法,按表1中的催化剂D的组分含量配比,向溶解罐1内加入硝酸铜、硝酸锌配制工作溶液A,向溶液罐2内加入33克偏铝酸钠,溶解在800mL去离子水中,配制成工作溶液B,向反应罐内加入650mL水,温度升至70℃。在搅拌的条件下,将溶液A和溶液B并流加入反应罐中,成胶时间为1.5小时,控制成胶浆液的pH值为 7.6 ± 0.2 。搅拌的情况下开始老化,老化时pH为 7.8 ± 0.2 ,温度为75℃,老化3小时,老化后将物料过滤,滤饼在含有尿素的水蒸汽下进行水热处理,水热处理的条件为:尿素和活性金属原子总量的摩尔比为5.5:1,温度为240℃,压力为5.0MPa,处理时间为4小时,温度在50℃时,用净水洗涤3次,洗涤后在120℃干燥6小时,再在340℃焙烧5小时,焙烧后的物料加入适量石墨和水压成片,得到催化剂D。组成、孔分布及主要性质见表1。

[0035] 实施例5

[0036] 按实施例1催化剂组成和制备方法,物料洗涤后加入有机试剂浸泡,将滤饼与分子量为6000的聚乙二醇混合10小时,聚乙二醇重量占步骤(1)中生成含铜、锌、铝沉淀物(以氧化铜、氧化锌和氧化铝计)重量的35%,液固体积比为1.0:1,制备催化剂E,组成、孔分布等主要性质见表1。

[0037] 实施例6

[0038] 按实施例2催化剂组成和制备方法,物料洗涤后加入有机试剂浸泡,将滤饼与分子量为14000的聚乙烯醇混合7小时,占步骤(1)中生成含铜、锌、铝沉淀物(以氧化铜、氧化锌和氧化铝计)重量的50wt%,液固体积比为1.2:1,制备催化剂F。组成、孔分布及主要性质见表1。

[0039] 对比例1

[0040] 按实施例1催化剂组成和制备方法,水热处理时不加入尿素,制备参比剂G,组成、孔分布等主要性质见表1。

[0041] 对比例2

[0042] 按实施例1催化剂组成和制备方法,水热处理时不加入尿素,而是加入 NH_3 ,水热处

理的条件为:氨气和活性金属原子总量的摩尔比为5:1,温度为240℃,压力为4.0MPa,处理时间为4小时,制备参比剂H,组成、孔分布等主要性质见表1。

[0043] 对比例3

[0044] 按实施例1催化剂组成和制备方法,水热处理时不加入尿素,而是加入CO₂,水热处理的条件为:CO₂和活性金属原子总量的摩尔比为5:1,温度为240℃,压力为4.0MPa,处理时间为4小时,制备参比剂I,组成、孔分布等主要性质见表1。

[0045] 实施例7

[0046] 将合成甲醇催化剂碾碎为16-40目,在使用前采用低浓度氢(H₂/N₂=3/97(体积比))的氢氮混合气还原16~20h,最高还原温度为235℃。在微型固定床反应装置上进行催化剂的活性评价。催化剂装填量为5ml,原料气组成为CO/H₂/CO₂/N₂=12/70/5/13(体积比),反应压力为5.0MPa,空速为10000h⁻¹,反应温度为250℃,测定CO和CO₂的转化率为催化剂初始活性。然后将催化剂在合成气氛中将450℃热处理5h,再降到250℃测定CO和CO₂的转化率为热处理后活性,即耐热性。产物用气相色谱仪分析,生成甲醇的时空产率g·mL⁻¹·h⁻¹即每小时每毫升催化剂产甲醇的克数,结果见表1。

[0047] 从表1和表2可以看出,本发明催化剂在活性金属量没有改变的情况下,催化剂表面活性金属原子浓度增加,加氢活性中心密度增大,孔结构分布更加集中,主要集中在8nm~15nm,在此孔分布范围内具有催化剂具有高活性和选择性,从试验结果看出,本发明甲醇合成催化剂具有高的活性、耐热性能和优异的选择性。

[0048] 表1 催化剂组成及性质

[0049]

催化剂编号	A	B	C	D	E	F
CuO,wt%	55	53	53	58	55	53
ZnO,wt%	25	20	22	20	25	20
Al ₂ O ₃ ,wt%	20	22	25	22	20	22
其它/wt%	-	MgO/5	-	-	-	MgO/5
比表面积,m ² /g	198	169	182	214	192	171
孔容,mL/g	0.395	0.357	0.398	0.415	0.391	0.362
孔分布,%						
<4nm	9.15	8.98	10.96	9.94	10.42	12.08
4nm~8nm	11.52	11.95	11.42	11.08	12.35	11.48
8nm~15nm	65.41	69.02	66.24	68.25	66.14	66.58
>15nm	13.92	10.05	11.38	10.73	11.09	9.86

[0050] 表1(续)

[0051]

催化剂编号	G	H	I
CuO,wt%	55	55	55
ZnO,wt%	25	25	25
Al ₂ O ₃ ,wt%	20	20	20
其它/wt%	-	-	-

比表面积, m ² /g	155	162	158
孔容, mL/g	0.325	0.336	0.348
孔分布, %			
<4nm	10.24	14.63	15.88
4nm~8nm	31.05	32.18	32.52
8nm~15nm	25.31	26.59	24.02
>15nm	33.4	26.6	27.58

[0052] 表2催化剂表相与体相活性金属氧化物的重量含量比

[0053]

催化剂编号	A	B	C	D	E	F
表相I _{Cu} /体相I _{Cu}	4.25	3.99	4.52	4.49	4.51	4.39
表相I _{Zn} /体相I _{Zn}	2.99	2.86	2.75	2.81	2.95	3.01

[0054] 表2(续)

[0055]

催化剂编号	G	H	I
表相I _{Cu} /体相I _{Cu}	1.35	1.41	1.29
表相I _{Zn} /体相I _{Zn}	1.12	1.09	1.18

[0056] 表3催化剂活性评价和耐热性能实验结果

[0057]

催化剂	初活性, %	初活性, %	耐热后活性, %	耐热后活性, %	甲醇时空产率, (g · mL ⁻¹ · h ⁻¹)	甲醇选择性, %
	CO	CO ₂	CO	CO ₂		
A	92.41	86.02	86.45	76.58	3.15	95.89
B	91.58	85.69	85.99	77.08	3.09	96.18
C	93.02	86.54	86.36	76.85	2.99	95.88
D	94.45	86.75	87.09	77.94	3.18	96.43
E	92.98	86.24	86.88	78.26	3.21	97.02
F	94.36	86.66	87.49	78.05	3.11	96.87
G	82.10	76.12	69.02	63.19	1.54	80.16
H	80.91	75.18	68.85	64.59	1.61	81.02
I	81.08	76.59	69.41	65.15	1.31	81.45