



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102259002 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 08

(21) 申请号 201110157424. 5

(22) 申请日 2011. 06. 13

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 210048 江苏省南京市六合区葛关路
699 号

专利权人 南化集团研究院

(72) 发明人 仇冬 陈海波 黄金钱 殷惠琴
王琼 毛春鹏

(74) 专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任
公司 32112

代理人 汤志武

(56) 对比文件

CN 101733109 A, 2010. 06. 16,

CN 1356166 A, 2002. 07. 03,

CN 101185894 A, 2008. 05. 28,

CN 1397484 A, 2003. 02. 19,

US 6576217 B1, 2003. 06. 10,

US 4762959 A, 1988. 08. 09,

审查员 张宁

(51) Int. Cl.

B01J 23/80 (2006. 01)

B01J 35/10 (2006. 01)

C07C 31/04 (2006. 01)

C07C 29/154 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种提高合成甲醇催化剂性能的母体制备方法

(57) 摘要

本发明属催化剂技术领域,涉及一种提高合成甲醇催化剂性能的母体制备方法。它主要包括以下步骤,将浓度为 0.8~1.5mol/l 的 NaHCO₃ 加热到 60℃~70℃ 作为沉淀剂,再将浓度为 1L 中含有 140~180gCu(NO₃)₂、40~60gZn(NO₃)₂和 8~40gZr(NO₃)₄的混合溶液加热到 60℃~70℃,在搅拌速度为 600~1200r/min 情况下加入到沉淀剂中,加料速度为 0.01~0.025L/min,以 pH 值达到 6.5~7.5 为中和结束,再经沉降洗涤,去除多余的 NaNO₃,即得母体。用本发明方法制备的甲醇合成催化剂母体和传统方法制备的催化剂相比,可提高催化剂的比表面积,降低 ZnO/CuO 晶粒尺寸,提高催化剂的活性和稳定性。本发明方法制备的催化剂,适用于以含有 CO、CO₂和 H₂的合成气制造甲醇。

CN 102259002 B

1. 一种提高合成甲醇催化剂性能的母亲制备方法,其特征在于包括以下步骤:将浓度为 $0.8\sim 1.5\text{mol/l}$ 的 NaHCO_3 加热到 $60^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$ 作为沉淀剂,再将浓度为 1L 中含有 $140\sim 180\text{g}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $40\sim 60\text{g}$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $8\sim 40\text{g}$ $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 的混合溶液加热到 $60^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$,在搅拌速度为 $600\sim 1200\text{r/min}$ 情况下加入到沉淀剂中,加料速度为 $0.01\sim 0.025\text{L/min}$,以 pH 值达到 $6.5\sim 7.5$ 为中和结束,再经沉降洗涤,去除多余的 NaNO_3 ,即制得合成甲醇催化剂母体。

一种提高合成甲醇催化剂性能的母体制备方法

技术领域

[0001] 本发明属催化剂技术领域,具体涉及一种提高合成甲醇催化剂性能的母体制备方法。

背景技术

[0002] 甲醇是一种重要的有机化工原料,也是清洁代用燃料。近年来,受需求拉动煤化工国产化技术装备相继取得突破,我国甲醇需求量不断提高,推动甲醇产能迅猛提高。2010年我国甲醇产能已超过 38400kt/a,产能、产量、消费量均为世界第一。预计至 2015 年,产能将达到 50000kt/a。

[0003] 甲醇行业已发展成为对国民经济具有重要影响的行业,而甲醇企业的经济效益除受市场因素影响外,很大程度上取决于所使用的甲醇催化剂性能的好坏。因此,研发生产性能优良的合成甲醇催化剂对推动甲醇行业的技术进步和经济效益的提升意义非常显著。

[0004] 目前甲醇合成催化剂主要由铜、锌和铝等氧化物所组成。通常的催化剂制备方法是先制备铜锌母体,然后使它负载在氧化铝载体上,经洗涤,过滤,烘干,焙烧和成型等工序,制得催化剂。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提出一种提高合成甲醇催化剂性能的母体制备方法。

[0006] 用本发明方法制备的甲醇合成催化剂母体和传统方法制备的催化剂相比,可提高催化剂的比表面积,降低 ZnO/CuO 晶粒尺寸,提高催化剂的活性和稳定性。

[0007] 本发明是这样来实现的:它主要包括以下步骤,将浓度为 0.8~1.5mol/l 的 NaHCO₃ 加热到 60℃~70℃作为沉淀剂,再将浓度为 1L 中含有 140~180g Cu(NO₃)₂、40~60g Zn(NO₃)₂ 和 8~40g Zr(NO₃)₄ 的混合溶液加热到 60℃~70℃,在搅拌速度为 600~1200r/min 情况下加入到沉淀剂中,加料速度为 0.01~0.025L/min,以 pH 值达到 6.5~7.5 为中和结束,再经沉降洗涤,去除多余的 NaNO₃,即制得本高性能合成甲醇催化剂的母体。

[0008] 具体实施方式:以下的实施例用以进一步说明本发明的内容:

[0009] 参比例 1-1

[0010] 将 3.5L 浓度为 1.0mol/l 的 NaHCO₃ 加热到 60℃~70℃作为沉淀剂,再将浓度为 1L 中含有 180gCu(NO₃)₂、60gZn(NO₃)₂ 和 40gZr(NO₃)₄ 的混合溶液 D 加热到 60℃~70℃,在搅拌速度为 1000r/min 情况下加入到沉淀剂中,加料速度为 0.05L/min,以 pH 值达到 6.5~7.5 为中和结束。

[0011] 实施例 1-2

[0012] 制备过程同 1-1,加料速度为 0.025L/min。

[0013] 实施例 1-3

[0014] 制备过程同 1-1,加料速度为 0.02L/min。

[0015] 实施例 1-4

- [0016] 制备过程同 1-1,加料速度为 0.01L/min。
- [0017] 参比例 1-5
- [0018] 制备过程同 1-1,加料速度为 0.005L/min。
- [0019] 参比例 2-1
- [0020] 将 3.5L 浓度为 1.0mol/l 的 NaHCO_3 加热到 $60^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 作为沉淀剂,再将浓度为 1L 中含有 150g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、50g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 的混合溶液 A 加热到 $60^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$,在搅拌速度为 1000r/min 情况下加入到沉淀剂中,加料速度为 0.02L/min,以 pH 值达到 6.5~7.5 为中和结束。
- [0021] 实施例 2-2
- [0022] 制备过程同 2-1,混合溶液为 B,即浓度为 1L 中含有 150g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、50g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 6.7g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$
- [0023] 实施例 2-3
- [0024] 制备过程同 2-1,混合溶液为 C,即浓度为 1L 中含有 150g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、50g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 16.7g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$
- [0025] 实施例 2-4
- [0026] 制备过程同 2-1,混合溶液为 D,即浓度为 1L 中含有 150g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、50g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 33.3g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 。
- [0027] 参比例 2-5
- [0028] 制备过程同 2-1,混合溶液为 D,即浓度为 1L 中含有 150g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、50g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 45.6g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$
- [0029] 上述实施例制得的高性能母体与氧化铝载体进行打浆混合,经洗涤、过滤、烘干、焙烧、成型等工序制成合成甲醇催化剂。
- [0030] 对上述实施例制得的合成甲醇催化剂母体和催化剂成品进行综合性能测试。
- [0031] 催化剂活性检测条件如下:
- [0032] 催化剂样品:粒度为 0.425 mm ~ 1.180mm;
- [0033] 催化剂装填量:2ml;
- [0034] 样品活化:样品在检测活性之前,用还原气($\text{H}_2:\text{N}_2=3:97$)还原,温度从室温以 $20^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率程序升温至 230°C ,并保持 2h。
- [0035] 活性检测:还原后的样品,通入合成气(合成气浓度,%(v/v): CO 3.8~4.2, CO_2 0.7~1.0, H_2 55~65)在压力 5.0MPa,一定温度和空速条件下,测定初活性(以 CO 转化率表示)。然后样品经受 350°C 、20h 的耐热处理,再恢复到上述同一条件下,测定耐热后的活性,以表征样品热稳定性的高低。
- [0036] 采用美国 Quantachrome 公司 Nova 2200e 型孔结构分析仪和 CHEMBET-3000 型全自动比表面积分析仪测定催化剂表面积、孔容与孔径分布。
- [0037] 采用日本理学 Dmax III A 型 X 光射线衍射仪,扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 60^\circ$,电压 40kV,电流 30mA, Cu 靶,测定催化剂物相,以宽化法计算晶粒大小。
- [0038] 性能测试结果列于表 1-3。
- [0039] 表 1 催化剂母体物化检测结果
- [0040]

样品 编号	比表面积 $/(m^2/g)$	粒度分布/ μm		
		d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)
1-1	0.77	4.8	10.0	18.1
1-2	1.00	3.3	9.0	20.2
1-3	1.28	2.7	6.0	13.2
1-4	1.53	2.5	6.4	13.8
1-5	0.88	4.0	10.1	18.8

[0041] 由此可见,采用本发明方法制备的催化剂母体的比表面较大,同时母体料浆粒度较小,催化剂活性中心数目较多,分散均匀,催化剂性能较好。

[0042] *: d(0.1)=4.8 表示粒子粒度在 $4.8 \mu m$ 以下的催化剂占全部催化剂的 10%(wt),其余类推。

[0043] 表 2 催化剂物化检测结果

[0044]

样品编号	比表面积 $/(m^2/g)$	孔容 $/ml$	平均孔径 $/mm$	晶粒尺寸/ nm	
				CuO	ZnO
2-1	96.9	0.293	6.04	6.3	4.6
2-2	126.8	0.342	5.39	5.3	4.1
2-3	136.1	0.380	5.58	4.3	2.9
2-4	148.7	0.269	3.62	4.2	0.7
2-5	101.2	0.245	3.32	4.7	1.9

[0045] 表 3 活性检测结果

[0046]

样品编号	相对活性, %	
	初活性	热后活性
2-1	100	75
2-2	107	94
2-3	115	99
2-4	131	108
2-5	101	93

[0047] 由测试结果可看出, 实施例与参比样相比, 母体制备过程中, 混合液中添加一定量的 $Zr(NO_3)_4$ 能提高催化剂的物化性能和活性。

[0048] 采用本发明方法制备的催化剂的比表面积较大, 组分 ZnO/CuO 晶粒尺寸较小, 从而使催化剂具有较佳的催化性能和较好的耐热性能。表明本发明与现有方法相比有明显的进步。

[0049] 本发明方法制备的催化剂, 适用于以含有 CO、CO₂ 和 H₂ 的合成气制造甲醇。