



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102302938 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 15

(21) 申请号 201110181697. 3

(22) 申请日 2011. 06. 30

(73) 专利权人 中国科学院福建物质结构研究所
地址 350002 福建省福州市杨桥西路 155 号

(72) 发明人 姚元根 周张锋 乔路阳 崔国静
潘鹏斌 林凌 覃业燕 李兆基

(51) Int. Cl.

B01J 23/89(2006. 01)

B01J 35/10(2006. 01)

C01B 31/18(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101543776 A, 2009. 09. 30, 说明书第 1 页
第 4 段至第 2 页第 4 段, 实施例 7.

EP 0519120 A1, 1992. 12. 23, 全文.

审查员 马小玲

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种双金属合成气脱氢净化催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种双金属合成气脱氢净化催化剂制备方法。本催化剂用浸渍法制备, 以铜和钨为活性组分, 活性氧化铝为载体。本法制备的催化剂的优点在于, 催化剂制备方法简单, 活性组分负载均匀, 所得催化剂催化性能优越, 可使工业 CO 气体中的少量 H₂ 和 O₂ 发生选择性反应, 使得反应尾气中 H₂ 含量低于 100ppm, 能有效解决羰基合成工业中对 CO 气体的净化问题。

1. 一种双金属合成气脱氢净化催化剂,以氧化铜和氧化钡为活性组分,以经过预处理的活性多孔氧化铝为载体,其组成式表示为:CuO-PdO/Al₂O₃,所述催化剂采用浸渍法制备,其制备过程如下:配制一定 pH 值的硝酸溶液,根据铜的负载量,往硝酸溶液中加入一定量的可溶性铜盐,搅拌溶解,然后将经过预处理的活性多孔氧化铝载体浸泡 4~24h,烘干 3~24h,再热处理 3~24h,冷却;配制一定 pH 值的硝酸溶液,根据钡的负载量,往硝酸溶液中加入一定量的可溶性钡盐,搅拌溶解,然后将上一步骤得到的氧化铝载体浸泡 4~24h,烘干 3~24h,再热处理 3~24h,冷却;所述的活性多孔氧化铝载体的预处理方法为:将颗粒直径为 1~6mm 的活性氧化铝颗粒进行焙烧,缓慢升温到 400~1000℃,恒温 2~10h 后冷却,冷却后的氧化铝载体用浓度为 1~5%的稀硝酸在 40~80℃浸泡 3~12h 后洗涤至中性,烘干。

2. 如权利要求 1 所述双金属合成气脱氢净化催化剂的制备方法,用浸渍法制备,其制备过程如下:配制一定 pH 值的硝酸溶液,根据铜的负载量,往硝酸溶液中加入一定量的可溶性铜盐,搅拌溶解,然后将经过预处理的活性多孔氧化铝载体浸泡 4~24h,烘干 3~24h,再热处理 3~24h,冷却;配制一定 pH 值的硝酸溶液,根据钡的负载量,往硝酸溶液中加入一定量的可溶性钡盐,搅拌溶解,然后将上一步骤得到的氧化铝载体浸泡 4~24h,烘干 3~24h,再热处理 3~24h,冷却;所述的活性多孔氧化铝载体的预处理方法为:将颗粒直径为 1~6mm 的活性氧化铝颗粒进行焙烧,缓慢升温到 400~1000℃,恒温 2~10h 后冷却,冷却后的氧化铝载体用浓度为 1~5%的稀硝酸在 40~80℃浸泡 3~12h 后洗涤至中性,烘干。

3. 如权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于:所述的硝酸溶液 pH 值为 1~5;控制浸泡液中铜或钡离子的总摩尔浓度为 0.01~1.0mol/l;热处理温度为 300~600℃。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的制备方法,其特征在于:所用的铜盐为硝酸铜、硫酸铜、磷酸铜、醋酸铜、卤化铜或乙酰丙酮铜,所用的钡盐为硝酸钡、醋酸钡、卤化钡或乙酰丙酮钡,硝酸溶液用盐酸、硫酸、磷酸或醋酸代替。

5. 如权利要求 1 所述的双金属合成气脱氢净化催化剂的用途,其特征在于:在该催化剂的作用下,使原料气中的 H₂和 O₂发生选择性反应去除工业 CO 气体中少量 H₂的目标,通过调节反应条件,使得尾气中 H₂的含量≤100ppm,得到满足通常羰基合成工艺要求的 CO 原料气体;该反应采用固定床反应器,含有少量 H₂的 CO 原料气以 500~4000h⁻¹的空速通过床层,在压力 0.1~3.0MPa、温度 80~200℃的条件下反应。

6. 如权利要求 5 所述的用途,其特征在于所述原料气中,H₂含量在 0.1%~10%之间,其余为 CO 和其他惰性气体。

一种双金属合成气脱氢净化催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂技术领域,特别是提供了一种双金属合成气脱氢净化催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 合成气是以一氧化碳和氢气为主要组分,用作化工原料的一种原料气。合成气的原料范围很广,可由煤或焦炭等固体燃料汽化产生,也可由天然气和石脑油等轻质烃类制取,还可通过重油经部分氧化法生产。

[0003] 合成气的生产和应用在化学工业中具有极为重要的地位,由合成气可以生产一系列的化学品,最主要的合成气化学品,是用合成气中的氢和空气中的氮在催化剂作用下加压反应制得的氨。氨加工产品有尿素、各种铵盐(如氮肥和复合肥料)、硝酸、乌洛托品、三聚氰胺等,它们都是重要的化工原料。甲醇是合成气化学品中第二大产品,是一氧化碳和氢气在催化剂作用下反应制得的,其用途和加工产品十分广泛。甲醇羰基化制得醋酸,是生产醋酸的主要方法;甲醇经氧化脱氢可得甲醛,进一步可制得乌洛托品,后两者都是高分子化工的重要原料。由醋酸甲酯羰基化生产醋酐,被认为是当前生产醋酐最经济的方法。正在开发的尚有通过二醋酸乙二醇酯制醋酸乙烯,由甲醇生产低碳烯烃,由甲醇同系化生产乙醇,由甲醇通过草酸酯合成乙二醇等工艺。合成气在铁催化剂作用下通过费托合成加压反应生成烃,也可发展为生产汽油和丙酮、醇等低沸点产品。此外,正在开发中的尚有用合成气直接合成乙二醇、乙醇、醋酸、1,4-丁二醇等重要化工产品。

[0004] 结合我国缺油、少气、煤炭资源相对丰富的资源现状,发展以煤为原料的化工技术意义十分重大。以合成气分离后的 CO 为原料制备多种大宗化工品,如甲醇、烯烃、芳烃、甲醛、醋酐、三聚甲醛、二甲醚、乙二醇、混合醇等近年来成为国内外研究的热点之一,其中,煤制乙二醇是近年来煤化工领域的一项新兴技术,有着重大的经济和社会效益。该技术中的 CO 催化偶联合成草酸酯的过程需要大量高度净化的 CO 气体原料。由水煤气变压吸附分离或深冷技术分离得到的工业 CO 原料气体不可避免带有一定量的 H₂ 残余,影响了后续的羰基合成反应,即使 1% 左右的 H₂ 残余也会对催化剂的性能产生严重负面影响,如副产物多、催化剂寿命短等等。因此,如何方便经济地去除工业 CO 气体中少量 H₂ 从而获得符合后续反应要求的 CO 气体是发展羰基合成工业的一个重要技术难题。

[0005] 目前国内外用于去除工业 CO 气体中少量 H₂ 的工艺和催化剂制备报道很少,本发明的目的是提供一种高效的双金属合成气脱氢净化催化剂及催化剂制备方法,经过催化脱氢后可把工业 CO 气体中少量 H₂ 脱除到 100 ppm 以下。

发明内容

[0006] 首先通过低温焙烧和预处理获得孔径合适、比表面积大的优质活性氧化铝载体,再负载金属铜和钨得到催化性能优越的合成气脱氢净化催化剂。

[0007] 本发明提高一种双金属合成气脱氢净化催化剂,以金属铜和金属钨为活性组分,

以经过预处理的活性氧化铝为载体,其组成式可表示为:CuO - PdO / Al₂O₃。

[0008] 所述的双金属合成气脱氢净化催化剂用浸渍法制备,其制备过程如下:配制一定 pH 值的硝酸溶液,根据铜的负载量,往硝酸溶液中加入一定量的可溶性铜盐,搅拌溶解,然后将经过处理的活性多孔氧化铝载体浸泡 4 ~ 24 h,烘干 3 ~ 24 h,再热处理 3 ~ 24 h,冷却;配制一定 pH 值的硝酸溶液,根据钯的负载量,往硝酸溶液中加入一定量的可溶性钯盐,搅拌溶解,然后将上一步骤得到的氧化铝载体浸泡 4 ~ 24 h,烘干 3 ~ 24 h,再热处理 3 ~ 24 h,冷却。

[0009] 所述的硝酸溶液 pH 值为 1 ~ 5;控制浸泡液中铜或钯离子的总摩尔浓度为 0.01 ~ 1.0 mol / l;热处理温度为 300 ~ 600 °C。

[0010] 所述的活性多孔氧化铝载体的预处理方法为:将颗粒直径为 1 ~ 6 mm 的活性氧化铝颗粒进行焙烧,缓慢升温到 400 ~ 1000 °C,恒温 2 ~ 10 h 后冷却,冷却后的氧化铝载体用浓度为 1 ~ 5 % 的稀硝酸在 40 ~ 80 °C 浸泡 3 ~ 12 h 后洗涤至中性,烘干。

[0011] 所用的铜盐可用硝酸铜、硫酸铜、磷酸铜、醋酸铜、卤化铜或乙酰丙酮铜,所用的钯盐可用硝酸钯、醋酸钯、卤化钯或乙酰丙酮钯,硝酸溶液可用盐酸、硫酸、磷酸或醋酸代替。

[0012] 本发明的双金属合成气脱氢净化催化剂的用途为,在该催化剂的作用下,使原料气中的 H₂ 和 O₂ 发生选择性反应去除工业 CO 气体中少量 H₂ 的目标,通过调节反应条件,可以使得尾气中 H₂ 的含量 ≤ 100 ppm,得到满足通常羰基合成工艺要求的 CO 原料气体;该反应采用固定床反应器,含有少量 H₂ 的 CO 原料气以 500 ~ 4000 h⁻¹ 的空速通过床层,在压力 0.1 ~ 3.0 MPa、温度 80 ~ 200 °C 的条件下反应。

[0013] 反应 CO 气体中, H₂ 含量在 0.1 % ~ 10 % 之间,其余为 CO 和其他惰性气体。

[0014] 本发明中,活性组分铜和钯以高分散形式负载于活性氧化铝上,催化剂的组成式可表示为:CuO - PdO / Al₂O₃。

[0015] 本发明的双金属合成气脱氢净化催化剂的具体制备步骤如下:

[0016] (1) 将颗粒直径为 1 ~ 6 mm 的活性氧化铝颗粒放入事先清洗干燥的刚玉坩锅中,置于马福炉中进行焙烧,从室温经程序升温缓慢升到 400 ~ 1000 °C,恒温 2 ~ 10 h 后冷却,冷却后的氧化铝载体用浓度为 1 ~ 5 % 的稀硝酸在 40 ~ 80 °C 浸泡 3 ~ 12 h 后用去离子水洗涤至中性,放入烘箱中烘干后置于干燥器中保存;

[0017] (2) 将活性组分铜盐的可溶性盐溶于 pH = 1 ~ 5 的稀硝酸中,控制铜离子的总摩尔浓度为 0.01 ~ 1.0 mol / l,搅拌均匀;

[0018] (3) 将步骤(1)的氧化铝颗粒放入配置好的步骤(2)溶液中,浸渍 3 ~ 24 h;

[0019] (4) 过滤掉步骤(3)的滤液,把经过浸渍的氧化铝颗粒放入烘箱中干燥 3 ~ 24 h,干燥后的样品再放入马福炉中,经程序升温到 300 ~ 600 °C,恒温 3 ~ 12 h 后冷却到室温;

[0020] (5) 将活性组分钯盐的可溶性盐溶于 pH = 1 ~ 5 的稀硝酸中,控制钯离子的总摩尔浓度为 0.01 ~ 1.0 mol / l,搅拌均匀;

[0021] (6) 将步骤(4)的氧化铝颗粒放入配置好的步骤(5)溶液中,浸渍 3 ~ 24 h;

[0022] (7) 过滤掉步骤(6)的滤液,把经过浸渍的氧化铝颗粒放入烘箱中干燥 3 ~ 24 h,干燥后的样品再放入马福炉中,经程序升温到 300 ~ 600 °C,恒温 3 ~ 12 h 后冷却到室温;得到所需的双金属合成气脱氢净化催化剂。

[0023] 本发明的催化剂制备方法简单,活性组分负载均匀,设备要求不高,制备工艺可实现规模化制备,所得催化剂催化性能优越,可使合成气中的少量 H_2 (1% ~ 10%) 经过反应后 H_2 含量低于 100 ppm,能有效解决羰基合成工业中对 CO 气体的净化问题。

具体实施方式

[0024] 本发明选用可溶性铜盐和钯盐活性组分,可溶性铜盐可以选用硝酸铜、硫酸铜、氯化铜、溴化铜、碘化铜、磷酸铜、醋酸铜、乙酰丙酮铜等,可溶性钯盐可以选用硝酸钯、氯化钯、溴化钯、醋酸钯、乙酰丙酮钯等。

[0025] 实例 1:

[0026] 将 15 g 直径为 2 ~ 3 mm 的活性氧化铝颗粒放入事先清洗干燥的刚玉坩锅中,置于马福炉中进行焙烧,从室温经程序升温缓慢升到 500 °C,恒温 6 h 后冷却,冷却后的氧化铝载体用浓度为 2 % 的稀硝酸在 60 °C 浸泡 10 h 后用去离子水洗涤至中性,放入烘箱中烘干后置于干燥器中保存;称取 0.101g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 倒入 15 ml 浓度为 1.0 % 的稀硝酸溶液中,搅拌至全部溶解后制得铜离子水溶液,往上述水溶液中加入 15 g 事先处理好的氧化铝载体,浸渍 8 h 后滤掉溶液,把浸渍过的催化剂样品放入烘箱内经 160 °C 烘干,冷却到室温后放入马福炉中,经程序升温到 450 °C,恒温 6 h 后冷却到室温;称取 0.188 g $PdCl_2$ 倒入 15 ml 浓度为 1.0 % 的稀硝酸溶液中,搅拌至全部溶解后制得钯离子水溶液,往上述水溶液中加入负载过铜盐的 15 g 氧化铝载体,浸渍 8 h 后滤掉溶液,把浸渍过的催化剂样品放入烘箱内经 160 °C 烘干,冷却到室温后放入马福炉中,经程序升温到 450 °C,恒温 6 h 后冷却到室温,得到所需的双金属脱氢净化催化剂。取 15 ml 催化剂样品,装入评价装置的反应管,上层预热段装填 15 ~ 20 ml 的空心瓷环。用氮气对反应床层吹扫 30 min 后,关闭氮气,原料气和 O_2 分两路气体以一定比例通入,两路气体经混合后通入反应管,原料气为经过标定的混合气体(CO : 98.5 %, H_2 : 1.5 %),空速为 1333 h^{-1} ,压力为 0.25 MPa,在反应温度为 130-151 °C,原料反应尾气中 H_2 含量低于 216 ppm,最低可把 H_2 含量脱除到 37 ppm,具体结果如下表:

[0027]

混合气流量(ml/min)	333	333	333	333
O_2 流量(ml/min)	6.9	4.5	4.0	3.6
反应温度(°C)	135.7	135.5	134.8	150.6
反应后 H_2 含量(ppm)	37	66	144	223

[0028] 实例 2:

[0029] 在实施例 1 中,将催化剂制备步骤中称取 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 重量改为 0.202g, $PdCl_2$ 重量改为 0.125g,即成本例。在空速为 1333 h^{-1} ,压力为 0.25 MPa,反应温度为 130-153 °C,原料反应尾气中 H_2 含量低于 1711 ppm,最低可把 H_2 含量脱除到 93 ppm,具体结果如下表:

[0030]

混合气流量(ml/min)	333	333	333	333
O_2 流量(ml/min)	6.9	4.5	4.0	3.6
反应温度(°C)	134.5	136.5	137.8	152.6
反应后 H_2 含量(ppm)	93	267	384	1711