



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113996337 B

(45) 授权公告日 2023.08.22

(21) 申请号 202111475153.8

B01J 29/68 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.06

B01J 21/18 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C07C 51/10 (2006.01)

申请公布号 CN 113996337 A

C07C 53/08 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.02.01

(56) 对比文件

(73) 专利权人 陕西延长石油(集团)有限责任公司

CN 102211034 A, 2011.10.12

地址 710000 陕西省西安市高新区唐延路61号

CN 103157478 A, 2013.06.19

CN 109908947 A, 2019.06.21

(72) 发明人 郭淑静 葛元征 张磊 张玉娟
吴小园 陈佑涛

CN 111774070 A, 2020.10.16

CN 111889132 A, 2020.11.06

US 2018370896 A1, 2018.12.27

(74) 专利代理机构 西安亿诺专利代理有限公司
61220

Momina Khannam等.Cerium doped TiO₂photoanode for an efficient quasi-solid state dye sensitized solar cells based on polyethylene oxide/multiwalled carbon nanotube/polyaniline gel electrolyte.《Solar Energy》.2017,第55-65页.

专利代理师 王转

审查员 师蕙

(51) Int.Cl.

B01J 29/76 (2006.01)

B01J 23/83 (2006.01)

B01J 23/86 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

选择性。

一种催化高碳氢比合成气制乙酸的催化剂及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开一种催化高碳氢比合成气制乙酸的催化剂,由独立的催化层A、隔绝层和催化层B组成;所述催化层A由碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物与金属改性含八元环分子筛组成;所述隔绝层为石英砂;所述催化层B为金属改性含八元环分子筛;所述碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物为CuO、CeO₂、MO_x、CNTs组成的复合物;所述金属改性含八元环分子筛为金属改性的H-MOR分子筛或ZSM-35分子筛,且所述金属为Cu、Zn中的至少一种。同时,本发明还公开了所述催化剂的制备方法及其在制乙酸中的应用。所述催化剂制备方法简单,在用于催化高碳氢比合成气直接转化制乙酸反应时,能够兼顾CO转化率和目标产物

CN 113996337 B

1. 一种催化高碳氢比合成气制乙酸的催化剂,其特征在于:由独立的催化层A、隔绝层和催化层B组成;

所述催化层A由碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物与金属改性含八元环分子筛组成;

所述隔绝层为石英砂;

所述催化层B为金属改性含八元环分子筛;

所述碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物为 CuO 、 CeO_2 、 MO_x 、CNTs组成的复合物,标记为 $\text{CuO-CeO}_2\text{-MO}_x\text{-CNTs}$,其中,M为金属Ti、Mg、Al、Cr、Zr或Zn中的至少一种;所述CNTs占所述碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物重量的5-15%;所述Cu、Ce、M的总重量按照100%计,各组分的含量如下:Cu 15-50%,Ce 10-30%、余量为M,x为满足金属元素M氧化态所需的氧原子数;

所述金属改性含八元环分子筛为金属改性的H-MOR分子筛或ZSM-35分子筛,且所述金属为Cu、Zn中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述催化高碳氢比合成气制乙酸的催化剂,其特征在于:所述催化层A中,碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物与金属改性含八元环分子筛的质量比为(1-6):1;所述催化层A中的碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物与催化层B的质量比为1:(0.5-5);所述催化层A中的碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物与隔绝层的比例为(1.5-2)g:(0.5-2)mL。

3. 权利要求1或2所述催化剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 制备碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物:

(11) 将碳纳米管加入水中超声混合,得到碳纳米管悬浊液;

(12) 在60-90°C下,将金属Cu、Ce、M的盐溶液和沉淀剂溶液同时滴加至碳纳米管悬浊液中,通过控制沉淀剂溶液的滴加速度,控制体系的pH值至7.0-9.5;(13)继续在60-90°C下老化反应2h,然后经过洗涤、烘干、焙烧、压片成型、筛分,得到碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物;

(2) 制备金属改性含八元环分子筛:

(21) 按照1g:(10-50)mL的比例将H-MOR分子筛或ZSM-35分子筛加入金属盐溶液中,超声混合,在60-90°C下回流3h,过滤洗涤,烘干;

(22) 将烘干后的分子筛重复步骤(21)1-3次,焙烧,压片,筛分;

(3) 制备催化剂:

按照比例称取碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物、金属改性含八元环分子筛,混合,得到催化层A;称取石英砂,得到隔绝层;称取金属改性含八元环分子筛,得到催化层B。

4. 根据权利要求3所述制备方法,其特征在于:步骤(12)中所述金属Cu、Ce、M的盐溶液为对应金属的硝酸盐或者氯化盐溶液,且金属Cu、Ce、M离子总浓度为0.1-1 mol/L。

5. 根据权利要求4所述制备方法,其特征在于:步骤(12)中所述沉淀剂溶液为0.1-1mol/L的NaOH溶液、 Na_2CO_3 溶液或KOH溶液。

6. 根据权利要求5所述制备方法,其特征在于:步骤(13)中所述烘干的条件为在90-150°C烘干5-15h,所述焙烧的条件为在300-500°C焙烧3-10h,所述筛分为过20-80目筛。

7. 根据权利要求6所述制备方法,其特征在于:步骤(21)中所述金属盐溶液为对应金属的硝酸盐或者氯化盐溶液,且所述金属离子总浓度为0.1-1mol/L。

8. 根据权利要求6所述制备方法,其特征在于:步骤(21)中所述烘干的条件为在90-150

℃烘干5-15h;步骤(22)中所述焙烧的条件为在350-600℃焙烧3-10h,所述筛分为过20-80目筛。

9. 权利要求1或2所述催化剂在催化高碳氢比合成气制乙酸中的应用,其特征在于:将所述催化剂中的催化层B、隔绝层、催化层A由下至上依次分层装填入固定床反应器中,通入含氢气体进行还原活化,调节反应温度为190-280℃,然后切换通入合成气升压至1-5MPa进行反应。

10. 根据权利要求9所述应用,其特征在于:所述含氢气体由体积占比5-50%的氢气和余量的平衡气组成,所述平衡气为氮气、氦气或氩气;

所述还原活化的条件为还原温度250-350℃,还原时间1-8h,还原压力为常压,含氢气体的流量为20-100 mL/min;

所述合成气中CO:H₂的体积比为(2-4):1;所述合成气相对于催化剂中碳纳米管掺杂铜钨基固溶体氧化物的空速为100-5000h⁻¹。

一种催化高碳氢比合成气制乙酸的催化剂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于乙酸制备技术领域,具体涉及一种催化高碳氢比合成气制乙酸的催化剂及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 乙酸是一种重要的基础有机化工原料,用途广泛,不仅可以用于食品加工,还可以作为乙酸乙烯、乙酸酐、精对苯二甲酸、乙酸酯、乙酸纤维等重要化学品的原料。

[0003] 目前,工业上生产乙酸的主流技术有Co催化的高压合成法和Rh(Ir)催化的低压合成法甲醇液相羰基化技术。这两种工艺催化剂羰基化物成本高、反应体系腐蚀性强,且分离能耗大。近年来,工业界和学术界对甲醇气相羰基化合成乙酸和合成气直接制乙酸也进行了大量研究。Fujimoto等(Chem. Lett., 1984,2047)报道了酸性分子筛催化甲醇气相羰基化反应合成乙酸,但是该过程乙酸选择性和催化剂稳定性都需要改进。Iglesia等(Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 1617)报道了MOR分子筛可以催化甲醇和二甲醚羰基化合成乙酸和乙酸甲酯。CN 109908947 A公开了一种合成气高选择性制乙酸的催化剂和方法,催化剂由锆基固溶体氧化物和含八元环的改性沸石分子筛组成。该方法能够实现合成气一步制乙酸,但是催化剂制备过程复杂、合成气中CO占比小且CO转化率低(低于10%)。CN 109574839 A报道了一种合成气直接生产乙酸甲酯和/或乙酸的方法,CO/H₂比为2时,CO转化率18.7%,乙酸选择性只有21.8%,合成气占比高时目标产物选择性偏低。

[0004] 目前合成气制乙酸研究原料合成气中CO占比较低,大部分CO:H₂=0.5,少部分为1。工业上需要通过水煤气变换提高氢碳比,而水煤气变换过程中CO₂排放量大,能耗高,不利于双碳目标实现;并且低碳氢比合成气制备乙酸反应过程中,CO转化率仍偏低,这就带来原料气循环量大、能耗高等问题。

发明内容

[0005] 针对现有技术的缺陷,本发明提供一种催化高碳氢比合成气制乙酸的催化剂及其制备方法与应用,所述催化剂制备方法简便,在催化高碳氢比合成气直接转化制乙酸反应时能同时兼顾CO转化率和目标产物选择性。

[0006] 一种催化高碳氢比合成气制乙酸的催化剂,由独立的催化层A、隔绝层和催化层B组成;

[0007] 所述催化层A由碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物与金属改性含八元环分子筛组成;

[0008] 所述隔绝层为石英砂;

[0009] 所述催化层B为金属改性含八元环分子筛;

[0010] 所述碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物为CuO、CeO₂、MO_x、CNTs组成的复合物,标记为CuO-CeO₂-MO_x-CNTs,其中,M为金属Ti、Mg、Al、Cr、Zr或Zn中的至少一种;所述CNTs占所述

碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物重量的5-15%；所述Cu、Ce、M的总重量按照100%计，各组分的含量如下：Cu 15-50%，Ce 10-30%、余量为M，x为满足金属元素M氧化态所需的氧原子数；

[0011] 所述金属改性含八元环分子筛为金属改性的H-MOR分子筛或ZSM-35分子筛，且所述金属为Cu、Zn中的至少一种。

[0012] 优选地，所述催化层A中，碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物与金属改性含八元环分子筛的质量比为(1-6):1；所述催化层A中的碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物与催化层B的质量比为1:(0.5-5)；所述催化层A中的碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物与隔绝层的比例为(1.5-2)g:(0.5-2)mL。

[0013] 所述催化剂的制备方法，包括以下步骤：

[0014] (1) 制备碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物：

[0015] (11) 将碳纳米管加入水中超声混合，得到碳纳米管悬浊液；

[0016] (12) 在60-90℃下，将金属Cu、Ce、M的盐溶液和沉淀剂溶液同时滴加至碳纳米管悬浊液中，通过控制沉淀剂溶液的滴加速度，控制体系的pH值至7.0-9.5；(13) 继续在60-90℃下老化反应2h，然后经过洗涤、烘干、焙烧、压片成型、筛分，得到碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物；

[0017] (2) 制备金属改性含八元环分子筛：

[0018] (21) 按照1g:(10-50)mL的比例将H-MOR分子筛或ZSM-35分子筛加入金属盐溶液中，超声混合，在60-90℃下回流3h，过滤洗涤，烘干；

[0019] (22) 将烘干后的分子筛重复步骤(21)1-3次，焙烧，压片，筛分；

[0020] (3) 制备催化剂：

[0021] 按照比例称取碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物、金属改性含八元环分子筛，混合，得到催化层A；称取石英砂，得到隔绝层；称取金属改性含八元环分子筛，得到催化层B。

[0022] 优选地，步骤(12)中所述金属Cu、Ce、M的盐溶液为对应金属的硝酸盐或者氯化盐溶液，且金属Cu、Ce、M离子总浓度为0.1-1 mol/L。

[0023] 优选地，步骤(12)中所述沉淀剂溶液为0.1-1mol/L的NaOH溶液、Na₂CO₃溶液或KOH溶液。

[0024] 优选地，步骤(13)中所述烘干的条件为在90-150℃烘干5-15h，所述焙烧的条件为在300-500℃焙烧3-10h，所述筛分为过20-80目筛。

[0025] 优选地，步骤(21)中所述金属盐溶液为对应金属的硝酸盐或者氯化盐溶液，且所述金属离子总浓度为0.1-1mol/L。

[0026] 优选地，步骤(21)中所述烘干的条件为在90-150℃烘干5-15h；步骤(22)中所述焙烧的条件为在350-600℃焙烧3-10h，所述筛分为过20-80目筛。

[0027] 所述催化剂在催化高碳氢比合成气制乙酸中的应用，其特征在于：将所述催化剂中的催化层B、隔绝层、催化层A由下至上依次分层装填入固定床反应器中，通入含氢气体进行还原活化，调节反应温度为190-280℃，然后切换通入合成气升压至1-5MPa进行反应。

[0028] 优选地，所述含氢气体由体积占比5-50%的氢气和余量的平衡气组成，所述平衡气为氮气、氦气或氩气；

[0029] 所述还原活化的条件为还原温度250-350℃，还原时间1-8h，还原压力为常压，含

氢气体的流量为20-100 mL/min;

[0030] 所述合成气中CO:H₂的体积比为(2-4):1;所述合成气相对于催化剂中碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物的空速为100-5000h⁻¹。

[0031] 本发明的优点:

[0032] (1)本发明提供的催化剂制备方法简单、制备过程环境友好;

[0033] (2)用于催化高碳氢比合成气直接转化制乙酸反应时,反应过程反应条件温和、过程简洁,催化层A、催化层B的协调作用实现接力催化,能够兼顾CO转化率和目标产物选择性,使得高碳氢比合成气定向转化过程的实现能够有效降低该过程CO₂排放。

具体实施方式

[0034] 实施例1

[0035] 1. 一种催化高碳氢比合成气制乙酸的催化剂,由独立的催化层A、隔绝层和催化层B组成;

[0036] 所述催化层A由1.5g碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物与0.5g金属改性含八元环分子筛组成;

[0037] 所述隔绝层为1mL石英砂;

[0038] 所述催化层B为2.0g金属改性含八元环分子筛;

[0039] 所述碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物为CuO、CeO₂、ZrO₂、ZnO、Al₂O₃、CNTs组成的复合物,标记为CuO-CeO₂-ZrO₂-ZnO-Al₂O₃-CNTs,其中,所述CNTs占所述碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物重量的12.5%;各金属元素的重量比如下:Cu:Ce:Zr:Zn:Al=40:25:10:20:5;

[0040] 所述金属改性含八元环分子筛为金属Cu改性的H-MOR分子筛。

[0041] 2. 所述催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0042] (1)制备碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物:

[0043] (11)将碳纳米管加入50mL水中,然后定容至100mL,超声混合,得到碳纳米管悬浊液;

[0044] (12)将硝酸铜、硝酸铈、硝酸锆、硝酸锌和硝酸铝配制成总金属离子总浓度为1mol/L的盐溶液,同时配制0.1mol/L碳酸钠溶液作为沉淀剂;在75℃下,将所述盐溶液和沉淀剂同时滴加至碳纳米管悬浊液中,通过控制沉淀剂溶液的滴加速度,控制体系的pH值至7.0-8.0;

[0045] (13)继续在75℃下老化反应2h,然后经过洗涤、110℃烘干干燥10h、马弗炉中350℃焙烧4h、压片成型、筛分过40-60目筛,即碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物;

[0046] (2)制备金属改性含八元环分子筛:

[0047] (21)按照1g:25mL的比例将H-MOR分子筛加入0.1mol/L硝酸铜溶液中,超声混合,在75℃下回流3h,过滤洗涤,110℃烘干干燥6h;

[0048] (22)将烘干后的分子筛重复步骤(21)1次,马弗炉中530℃焙烧4h,压片,筛分过40-60目筛;

[0049] (3)制备催化剂:

[0050] 按照比例称取碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物、金属改性含八元环分子筛,混

合,得到催化层A;称取石英砂,得到隔绝层;称取金属改性含八元环分子筛,得到催化层B。

[0051] 3. 所述催化剂在催化高碳氢比合成气制乙酸中的应用:将所述催化剂中的催化层B、隔绝层、催化层A由下至上依次分层装填入固定床反应器中,以30mL/min的流量通入含氢气体在250℃下常压还原活化2h,所述含氢气体由体积占比10%的氢气和余量的氮气组成;然后调节反应温度为210℃,然后切换通入合成气升压至2MPa进行反应,所述合成气中CO:H₂的体积比为2:1;所述合成气相对于催化剂中碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物的空速为1500h⁻¹,气相色谱全组分进行在线分析,结果见表1。

[0052] 实施例2

[0053] 1. 一种催化高碳氢比合成气制乙酸的催化剂,由独立的催化层A、隔绝层和催化层B组成;

[0054] 所述催化层A由2.0g碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物与0.4g金属改性含八元环分子筛组成;

[0055] 所述隔绝层为0.5mL石英砂;

[0056] 所述催化层B为3.0g金属改性含八元环分子筛;

[0057] 所述碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物为CuO、CeO₂、ZrO₂、ZnO、CNTs组成的复合物,标记为CuO-CeO₂-ZrO₂-ZnO-CNTs,其中,所述CNTs占所述碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物重量的5%;各金属元素的重量比如下:Cu:Ce:Zr:Zn=50:15:10:25;

[0058] 所述金属改性含八元环分子筛为金属Cu改性的H-MOR分子筛。

[0059] 2. 所述催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0060] (1) 制备碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物:

[0061] (11) 将碳纳米管加入50mL水中,然后定容至100mL,超声混合,得到碳纳米管悬浊液;

[0062] (12) 将硝酸铜、硝酸铈、硝酸锆、硝酸锌配制成总金属离子总浓度为0.5mol/L的盐溶液,同时配制1mol/L氢氧化钠溶液作为沉淀剂;在90℃下,将所述盐溶液和沉淀剂同时滴加至碳纳米管悬浊液中,通过控制沉淀剂溶液的滴加速度,控制体系的pH值至8.0-9.0;

[0063] (13) 继续在90℃下老化反应2h,然后经过洗涤、90℃烘干干燥15h、马弗炉中450℃焙烧4h、压片成型、筛分过40-60目筛,即碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物;

[0064] (2) 制备金属改性含八元环分子筛:

[0065] (21) 按照1g:15mL的比例将H-MOR分子筛加入0.5mol/L硝酸铜溶液中,超声混合,在80℃下回流3h,过滤洗涤,90℃烘干干燥15h;

[0066] (22) 将烘干后的分子筛重复步骤(21)1次,马弗炉中550℃焙烧5h,压片,筛分过40-60目筛;

[0067] (3) 制备催化剂:

[0068] 按照比例称取碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物、金属改性含八元环分子筛,混合,得到催化层A;称取石英砂,得到隔绝层;称取金属改性含八元环分子筛,得到催化层B。

[0069] 3. 所述催化剂在催化高碳氢比合成气制乙酸中的应用:将所述催化剂中的催化层B、隔绝层、催化层A由下至上依次分层装填入固定床反应器中,以50mL/min的流量通入含氢气体在300℃下常压还原活化3h,所述含氢气体由体积占比50%的氢气和余量的氮气组成;然后调节反应温度为220℃,然后切换通入合成气升压至3MPa进行反应,所述合成气中

CO:H₂的体积比为3:1;所述合成气相对于催化剂中碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物的空速为2000h⁻¹,气相色谱全组分进行在线分析,结果见表1。

[0070] 实施例3

[0071] 1. 一种催化高碳氢比合成气制乙酸的催化剂,由独立催化层A、隔绝层和催化层B组成;

[0072] 所述催化层A由1.5g碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物与0.25g金属改性含八元环分子筛组成;

[0073] 所述隔绝层为2mL石英砂;

[0074] 所述催化层B为6.0g金属改性含八元环分子筛;

[0075] 所述碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物为CuO、CeO₂、ZnO、Al₂O₃、MgO、CNTs组成的复合物,标记为CuO-CeO₂-ZnO-Al₂O₃-MgO-CNTs,其中,所述CNTs占所述碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物重量的15%;各金属元素的重量比如下:Cu:Ce:Zn:Al:Mg=15:30:34:15:6;

[0076] 所述金属改性含八元环分子筛为金属Cu、Zn改性的H-MOR分子筛。

[0077] 2. 所述催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0078] (1) 制备碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物:

[0079] (11) 将碳纳米管加入50mL水中,然后定容至100mL,超声混合,得到碳纳米管悬浊液;

[0080] (12) 将硝酸铜、硝酸铈、硝酸锌、硝酸铝和氯化镁配制成总金属离子总浓度为0.1mol/L的盐溶液,同时配制0.5mol/L氢氧化钾溶液作为沉淀剂;在60℃下,将所述盐溶液和沉淀剂同时滴加至碳纳米管悬浊液中,通过控制沉淀剂溶液的滴加速度,控制体系的pH值至8.5-9.5;

[0081] (13) 继续在60℃下老化反应2h,然后经过洗涤、150℃烘干干燥6h、马弗炉中500℃焙烧3h、压片成型、筛分过20-40目筛,即碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物;

[0082] (2) 制备金属改性含八元环分子筛:

[0083] (21) 按照1g:10mL的比例将H-MOR分子筛加入金属离子总浓度为1mol/L的氯化铜和氯化锌溶液中,超声混合,在90℃下回流3h,过滤洗涤,150℃烘干干燥6h;

[0084] (22) 将烘干后的分子筛重复步骤(21)3次,马弗炉中600℃焙烧3h,压片,筛分过20-40目筛;

[0085] (3) 制备催化剂:

[0086] 按照比例称取碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物、金属改性含八元环分子筛,混合,得到催化层A;称取石英砂,得到隔绝层;称取金属改性含八元环分子筛,得到催化层B。

[0087] 3. 所述催化剂在催化高碳氢比合成气制乙酸中的应用:将所述催化剂中的催化层B、隔绝层、催化层A由下至上依次分层装填入固定床反应器中,以100mL/min的流量通入含氢气体在350℃下常压还原活化1h,所述含氢气体由体积占比5%的氢气和余量的氩气组成;然后调节反应温度为280℃,然后切换通入合成气升压至5MPa进行反应,所述合成气中CO:H₂的体积比为4:1;所述合成气相对于催化剂中碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物的空速为4000h⁻¹,气相色谱全组分进行在线分析,结果见表1。

[0088] 实施例4

[0089] 1. 一种催化高碳氢比合成气制乙酸的催化剂,由独立催化层A、隔绝层和催化层B

组成;

[0090] 所述催化层A由2.0g碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物与0.5g金属改性含八元环分子筛组成;

[0091] 所述隔绝层为1mL石英砂;

[0092] 所述催化层B为3.5g金属改性含八元环分子筛;

[0093] 所述碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物为CuO、CeO₂、Cr₂O₃、ZnO、TiO₂、CNTs组成的复合物,标记为CuO-CeO₂-Cr₂O₃-ZnO-TiO₂-CNTs,其中,所述CNTs占所述碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物重量的6%;各金属元素的重量比如下:Cu:Ce:Cr:Zn:Ti=50:18:6:22:4;

[0094] 所述金属改性含八元环分子筛为金属Cu改性的ZSM-35分子筛。

[0095] 2. 所述催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0096] (1) 制备碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物:

[0097] (11) 将碳纳米管加入50mL水中,然后定容至100mL,超声混合,得到碳纳米管悬浊液;

[0098] (12) 将硝酸铜、硝酸铈、硝酸铬、硝酸锌和四氯化钛配制成总金属离子总浓度为0.8mol/L的盐溶液,同时配制0.8mol/L碳酸钠溶液作为沉淀剂;在80℃下,将所述盐溶液和沉淀剂同时滴加至碳纳米管悬浊液中,通过控制沉淀剂溶液的滴加速度,控制体系的pH值至7.0-8.0;

[0099] (13) 继续在80℃下老化反应2h,然后经过洗涤、120℃烘干干燥6h、马弗炉中300℃焙烧10h、压片成型、筛分过40-60目筛,即碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物;

[0100] (2) 制备金属改性含八元环分子筛:

[0101] (21) 按照1g:50mL的比例将ZSM-35分子筛加入0.2mol/L硝酸铜溶液中,超声混合,在60℃下回流3h,过滤洗涤,120℃烘干干燥6h;

[0102] (22) 将烘干后的分子筛重复步骤(21)1次,马弗炉中350℃焙烧10h,压片,筛分过40-60目筛;

[0103] (3) 制备催化剂:

[0104] 按照比例称取碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物、金属改性含八元环分子筛,混合,得到催化层A;称取石英砂,得到隔绝层;称取金属改性含八元环分子筛,得到催化层B。

[0105] 3. 所述催化剂在催化高碳氢比合成气制乙酸中的应用:将所述催化剂中的催化层B、隔绝层、催化层A由下至上依次分层装填入固定床反应器中,以20mL/min的流量通入含氢气体在280℃下常压还原活化2h,所述含氢气体由体积占比30%的氢气和余量的氮气组成;然后调节反应温度为230℃,然后切换通入合成气升压至3MPa进行反应,所述合成气中CO:H₂的体积比为2:1;所述合成气相对于催化剂中碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物的空速为2000h⁻¹,气相色谱全组分进行在线分析,结果见表1。

[0106] 实施例5

[0107] 1. 一种催化高碳氢比合成气制乙酸的催化剂,由独立的催化层A、隔绝层和催化层B组成;

[0108] 所述催化层A由0.5g碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物与0.5g金属改性含八元环分子筛组成;

[0109] 所述隔绝层为0.5mL石英砂;

- [0110] 所述催化层B为0.25g金属改性含八元环分子筛；
- [0111] 所述碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物为同实施例1；
- [0112] 所述金属改性含八元环分子筛同实施例1。
- [0113] 2. 所述催化剂的制备方法,同实施例1。
- [0114] 3. 所述催化剂在催化高碳氢比合成气制乙酸中的应用:将所述催化剂中的催化层B、隔绝层、催化层A由下至上依次分层装填入固定床反应器中,以30mL/min的流量通入含氢气体在250℃下常压还原活化8h,所述含氢气体由体积占比10%的氢气和余量的氮气组成;然后调节反应温度为190℃,然后切换通入合成气升压至1MPa进行反应,所述合成气中CO:H₂的体积比为2:1;所述合成气相对于催化剂中碳纳米管掺杂铜铈基固溶体氧化物的空速为5000h⁻¹,气相色谱全组分进行在线分析,结果见表1。
- [0115] 对比例1
- [0116] 1. 一种催化高碳氢比合成气制乙酸的催化剂,由独立催化层A、隔绝层和催化层B组成;
- [0117] 所述催化层A由1.5g碳纳米管掺杂铜基固溶体氧化物与0.5g金属改性含八元环分子筛组成;
- [0118] 所述隔绝层为1mL石英砂;
- [0119] 所述催化层B为2.0g金属改性含八元环分子筛;
- [0120] 所述碳纳米管掺杂铜基固溶体氧化物为CuO、ZrO₂、ZnO、Al₂O₃、CNTs组成的复合物,标记为CuO-ZrO₂-ZnO-Al₂O₃-CNTs,其中,所述CNTs占所述碳纳米管掺杂铜基固溶体氧化物重量的12.5%;各金属元素的重量比如下:Cu:Zr:Zn:Al=40:20:30:10;
- [0121] 所述金属改性含八元环分子筛为金属Cu改性的H-MOR分子筛。
- [0122] 其制备方法中,步骤(12)中不添加硝酸铈,其他同实施例1。
- [0123] 所述催化剂在催化高碳氢比合成气制乙酸中的应用同实施例1。
- [0124] 对比例2
- [0125] 催化剂只含有催化层A,所述催化层A同实施例1。
- [0126] 所述催化剂在催化高碳氢比合成气制乙酸中的应用:将所述催化剂直接固定床反应器中,其他同实施例1。
- [0127] 对比例3
- [0128] 催化剂只含有催化层B,所述催化层B同实施例1。
- [0129] 所述催化剂在催化高碳氢比合成气制乙酸中的应用:将所述催化剂直接固定床反应器中,其他同实施例1。
- [0130] 表1 色谱检测结果

催化剂 [□]	CO 转化率% [□]	产物分布% [□]					
		甲醇 [□]	二甲醚 [□]	乙酸 [□]	乙酸甲酯 [□]	乙烷 [□]	其它 [□]
实施例 1 [□]	15.37 [□]	0.67 [□]	0.6 [□]	72.6 [□]	8.9 [□]	14.8 [□]	2.43 [□]
实施例 2 [□]	12.6 [□]	0.78 [□]	1.03 [□]	76.09 [□]	10.7 [□]	8.7 [□]	2.7 [□]
实施例 3 [□]	10.64 [□]	0.34 [□]	1.58 [□]	66.5 [□]	14.4 [□]	15.9 [□]	1.28 [□]
实施例 4 [□]	18.79 [□]	0.51 [□]	0.7 [□]	74.2 [□]	14.2 [□]	7.8 [□]	2.59 [□]
实施例 5 [□]	6.41 [□]	0.54 [□]	0.8 [□]	69.1 [□]	15.78 [□]	9.62 [□]	4.16 [□]
对比例 1 [□]	8.9 [□]	0.89 [□]	0.45 [□]	21.2 [□]	58.3 [□]	15.2 [□]	3.96 [□]
对比例 2 [□]	6.92 [□]	3.92 [□]	0 [□]	6.29 [□]	1.68 [□]	84.1% [□]	4.01 [□]
对比例 3 [□]	0 [□]	0 [□]	0 [□]	0 [□]	0 [□]	0 [□]	0 [□]

[0132] 备注：其它 为乙烷之外的各类碳氢化合物。