



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106040266 A

(43)申请公布日 2016.10.26

(21)申请号 201610454940.7

(22)申请日 2016.06.21

(71)申请人 中国科学院福建物质结构研究所  
地址 350002 福建省福州市鼓楼区杨桥西路155号

(72)发明人 姚元根 黄园园 潘鹏斌 张鑫  
覃业燕 陈健珊 郭荣

(74)专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司 11203

代理人 何俊玲

(51)Int.Cl.

*B01J 27/053*(2006.01)

*C07C 201/04*(2006.01)

*C07C 203/00*(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

一种固体酸催化剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种固体酸催化剂及其制备方法和应用,该催化剂的化学式为 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,其中铁和锆为活性组分,以载体质量计,锆的质量分数为0.1~5%,铁的质量分数为0.1~5%。该催化剂采用浸渍法制备,是将锆盐和铁盐分别浸渍到载体上再经高温处理而得到。该催化剂主要用于亚硝酸甲酯再生反应中,与未添加催化剂的体系相比催化活性明显,NO的转化率达95%,NO的选择性大于98%。

1. 一种固体酸催化剂,其化学式为 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,其中铁和锆为活性组分,以载体质量计,锆的质量分数为0.1~5%,铁的质量分数为0.1~5%。

2. 一种制备权利要求1所述的固体酸催化剂的方法,具体步骤如下:

A. 将硫酸锆加入pH值为1~4的硫酸溶液,配制锆离子的摩尔浓度为0.01~1.0mol/l的锆盐溶液;

B. 按照锆占载体的质量分数为0.1~5%,将氧化铝载体浸渍于步骤A的锆盐溶液中,浸渍12~36小时,取出烘干12~24h,再于温度为400~800℃焙烧6~12h,冷却至室温;

C. 将可溶性铁盐加入pH值为1~3的酸溶液中,制备铁离子的摩尔浓度为0.01~1.5mol/l的铁盐溶液;所述的可溶性铁盐为硝酸铁、草酸铁、醋酸铁或氯化铁;所述的酸溶液为盐酸、硝酸、硫酸或醋酸。

D. 按照铁占载体的质量分数为0.1~5%,将步骤B制备的含硫酸锆的氧化铝载体浸渍于步骤C的铁盐溶液中,浸渍12~36小时,取出烘干12~24h,再于温度为400~800℃热处理6~12h,冷却至室温,即得到所述的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

3. 根据权利要求2所述的固体酸催化剂的制备方法,其特征是所述的氧化铝载体是经过预处理后的球形氧化铝,其颗粒直径为1~10mm,预处理方法是,按照程序升温至400~1300℃,恒温4~10h后冷却至室温,再用pH值为1~4的盐酸在30~80℃浸泡6~12h,充分洗涤至中性,然后烘干。

4. 一种权利要求1所述的固体酸催化剂的应用,该催化剂用于亚硝酸甲酯再生反应过程。

## 一种固体酸催化剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于亚硝酸甲酯再生反应的催化剂及其制备方法,主要包括采用浸渍方法制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载型催化剂的相关技术。

### 背景技术

[0002] 亚硝酸甲酯再生反应是CO气相氧化偶联合成草酸二甲酯反应中重要的一环,再生反应方程式为: $4\text{NO}+\text{O}_2+4\text{CH}_3\text{OH}\rightarrow 4\text{CH}_3\text{ONO}+2\text{H}_2\text{O}$ ,反应过程中因为有水的生成和原料中存在的水分,会生成硝酸副产物,导致体系的氮源流失,为了维持整个反应系统的稳定,必须向系统补加亚硝酸甲酯或 $\text{NO}_x$ 来确保整个体系的亚硝酸甲酯的稳定。副产物硝酸的增多以及补充氮源的装置无疑增加了整个工艺的成本,因此需要一种更高效的亚硝酸甲酯再生技术来解决这一难题。

[0003] 目前涉及到亚硝酸甲酯再生反应的专利和文献较少,专利ZL90101447.8公开的气相催化合成草酸酯连续工艺中采用含醇量20%以上的醇水溶液进行亚硝酸甲酯的再生,体系含水量比较高,副产物硝酸较多。专利CN102964248A报道了一种一氧化氮制取并羰化合成草酸二甲酯的方法,此方法所需的硝酸浓度较高,对装置的耐腐蚀性要求严格,过高的硝酸浓度也存在一定的安全隐患。因此需要一种催化剂能将副产物硝酸再度利用转化为亚硝酸甲酯,进一步提高NO的转化率和选择性,不仅能缩减处理硝酸废液所产生的成本,也能减少硝酸废液对环境的污染。

[0004] 因此,如何选择一种合适的催化剂,对亚硝酸甲酯再生反应有着至关重要的作用。

### 发明内容

[0005] 本发明的主要目的是提供一种固体酸催化剂及其制备方法,该催化剂用于亚硝酸甲酯再生反应过程。

[0006] 本发明提供的固体酸催化剂,其化学式表示为 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,其中铁和锆为活性组分,以载体质量计,锆的质量分数为0.1~5%,铁的质量分数为0.1~5%。

[0007] 上述固体酸催化剂的制备方法,具体步骤如下:

[0008] A.将硫酸锆加入pH值为1~4的硫酸溶液,配制锆离子的摩尔浓度为0.01~1.0mol/l的锆盐溶液。

[0009] B.按照锆占载体的质量分数,将氧化铝载体在步骤A的锆盐溶液中浸渍12~36h,取出烘干12~24h,再于温度为400~800℃焙烧6~12h,冷却至室温;

[0010] 所述的氧化铝载体是经过预处理后的球形氧化铝,其颗粒直径为1~10mm,预处理方法是,按照程序升温至400~1300℃,恒温4~10h后冷却至室温,冷却后的氧化铝载体用pH值为1~4的盐酸在30~80℃浸泡6~12h,充分洗涤至中性,然后烘干。

[0011] C.将可溶性铁盐加入pH值为1~3的酸溶液中,制备铁离子的摩尔浓度为0.01~1.5mol/l的铁盐溶液,所述的可溶性铁盐为硝酸铁、草酸铁、醋酸铁或氯化铁;所述的酸溶液为盐酸、硝酸、硫酸或醋酸。

[0012] D按照铁占载体的质量分数,将步骤B浸渍有硫酸锆的氧化铝载体在步骤C的铁盐溶液中浸渍12~36小时,取出烘干12~24h,再于温度为400~800℃热处理6~12h,冷却至室温,即得所述的 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

[0013] 将该催化剂用于亚硝酸甲酯再生反应测定其催化性能。采用固体床反应器,一路原料气是 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{MN}$ 和 $\text{N}_2$ 的混合气,以 $500\sim 3000\text{h}^{-1}$ 的空速通过床层,另一路原料气是 $\text{O}_2$ , $\text{NO}/\text{O}_2=2\sim 4$ (流量比),反应溶液是 $\text{HNO}_3$ 和甲醇的混合溶液,液体的液空时速控制在 $0.1\sim 5$ ,在压力 $0.1\sim 1\text{MPa}$ 、室温条件下反应;原料气和产物是通过气相色谱在线监测分析;原料气 $\text{CO}:\text{NO}:\text{MN}:\text{N}_2=30:15:10:45$ (气体体积比), $\text{NO}/\text{O}_2=4$ (流量比),总空速为 $1000\text{h}^{-1}$ ,常温常压。其中 $\text{NO}$ 转化率和选择性通过原料气反应前后色谱数据的变化可以计算获得。

[0014] 根据图1~3的色谱数据分析得出,实施例1和实施例2中的 $\text{NO}$ 气体含量低于比较例1,同时亚硝酸甲酯气体含量高于比较例1。说明在催化剂的作用下,实施例1和实施例2中的 $\text{NO}$ 的转化率和选择性高于比较例1。

[0015] 本发明与现有技术相比,具有以下显著效果:

[0016] 1. 与传统亚硝酸甲酯再生工艺相比,本发明采用了固体酸催化剂将副产物硝酸再次转化为亚硝酸甲酯的方法。固体酸催化剂的引入能使亚硝酸甲酯的利用率提高和减少氮源的流失。

[0017] 2. 本发明的固体酸催化剂所用金属为非贵金属且用量较低,控制在载体质量的2%以内,催化剂的成本较低。

[0018] 3. 本发明的固体酸催化剂能在较低的硝酸浓度下将硝酸再次转化为亚硝酸甲酯, $\text{NO}$ 的转化率高达95%, $\text{NO}$ 的选择性大于98%。

## 附图说明

[0019] 图1为实施例1中制备的催化剂用于亚硝酸甲酯再生反应测试的色谱分析图。

[0020] 图2为比较例1的亚硝酸甲酯再生反应测试的色谱分析图。

[0021] 图3为实施例2中制备的催化剂用于亚硝酸甲酯再生反应测试的的色谱分析图。

[0022] 具体实施事例方式

[0023] 以下用实例进一步阐明本发明,但本发明不限于实例。

[0024] 实施例1:

[0025] 将15g直径为6~8mm的氧化铝颗粒放入马弗炉中600℃条件下焙烧6h后冷却至室温,冷却后的氧化铝载体用 $\text{pH}=1$ 的盐酸在60℃烘箱中浸泡2h后用去离子水洗涤至中性,放入烘箱中烘干后放置于干燥器中保存。

[0026] 称取0.59g  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 放入 $\text{pH}=1.5$ 体积为15ml的稀硫酸中,充分搅拌溶解后加入15g预处理过的氧化铝载体,浸渍12h后去掉溶液,将浸渍过的氧化铝载体放入150℃烘箱干燥12h,再放入马弗炉中400℃条件下焙烧4h后冷却至室温;

[0027] 称取0.39g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 放入 $\text{pH}=1$ 体积为15ml的盐酸中,充分搅拌溶解后加入负载过硫酸锆的15g氧化铝载体,浸渍12h后去掉溶液,将浸渍过的氧化铝载体放入150℃烘箱干燥12h,再放入马弗炉中500℃条件下焙烧4h后冷却至室温,即得所需的固体酸催化剂。其中 $\text{Zr}$ 含量为载体质量的1%, $\text{Fe}$ 含量为载体质量的0.6%。

[0028] 催化剂评价:将实施例1中的催化剂应用与亚硝酸甲酯再生反应中,催化剂用量为

5ml,原料气CO:NO:MN:N<sub>2</sub>=30:15:10:45(气体体积比),NO/O<sub>2</sub>=4(流量比),总空速为1000h<sup>-1</sup>,常温常压,原料气和产物是通过气相色谱在线监测,色谱分析图见图2,反应结果见表1。

[0029] 实施例2:

[0030] 同实施例1,不同之处是将Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O质量改为0.47g;将Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>质量改为0.65g。得到的催化剂中Zr含量为载体质量的0.8%,Fe含量为载体质量的1%。

[0031] 催化剂评价过程同实施例1,反应结果见表1。

[0032] 实施例3:

[0033] 同实施例1,不同之处是将0.59g Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O质量改为0.35g,将0.39gFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>改为0.26gFeCl<sub>3</sub>。得到的催化剂中Zr含量为载体质量的0.6%,Fe含量为载体质量的0.8%。

[0034] 催化剂评价过程同实施例1,反应结果见表1。

[0035] 实施例4:

[0036] 同实施例1,不同之处是将0.59g Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O质量改为0.47g,将0.39gFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>改为0.64gFe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>。得到的催化剂中Zr含量为载体质量的0.8%,Fe含量为载体质量的1.6%。

[0037] 催化剂评价过程同实施例1,反应结果见表1。

[0038] 实施例5:

[0039] 在实施例1中,将催化剂制备步骤中称取0.59g Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O质量改为0.47g,将0.39gFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>改为0.47gFe(OAc)<sub>3</sub>即成本例。其中Zr含量为载体质量的0.8%,Fe含量为载体质量的1.2%。

[0040] 催化剂评价过程同实施例1,反应结果见表1。

[0041] 从表1数据可以看出:本发明的催化剂能在较低的金属负载量下促进NO转化为亚硝酸甲酯,NO转化率和选择性与没有添加催化剂相比有显著提高,本发明的固体酸催化剂在亚硝酸甲酯再生反应中表现出优异的催化活性。

[0042] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

[0043] 对比例1:

[0044] 反应器中不装填催化剂。催化剂评价过程同实施例1,反应结果见表1。

[0045] 表1:催化剂在亚硝酸甲酯再生反应中的催化性能

[0046]

	液时空速	NO转化率 (%)	NO选择性 (%)
实施例1	2	96	99
实施例2	2	95	98
实施例3	2	93	97
实施例4	2	90	97
实施例5	2	92	96
对比例1	2	82	93

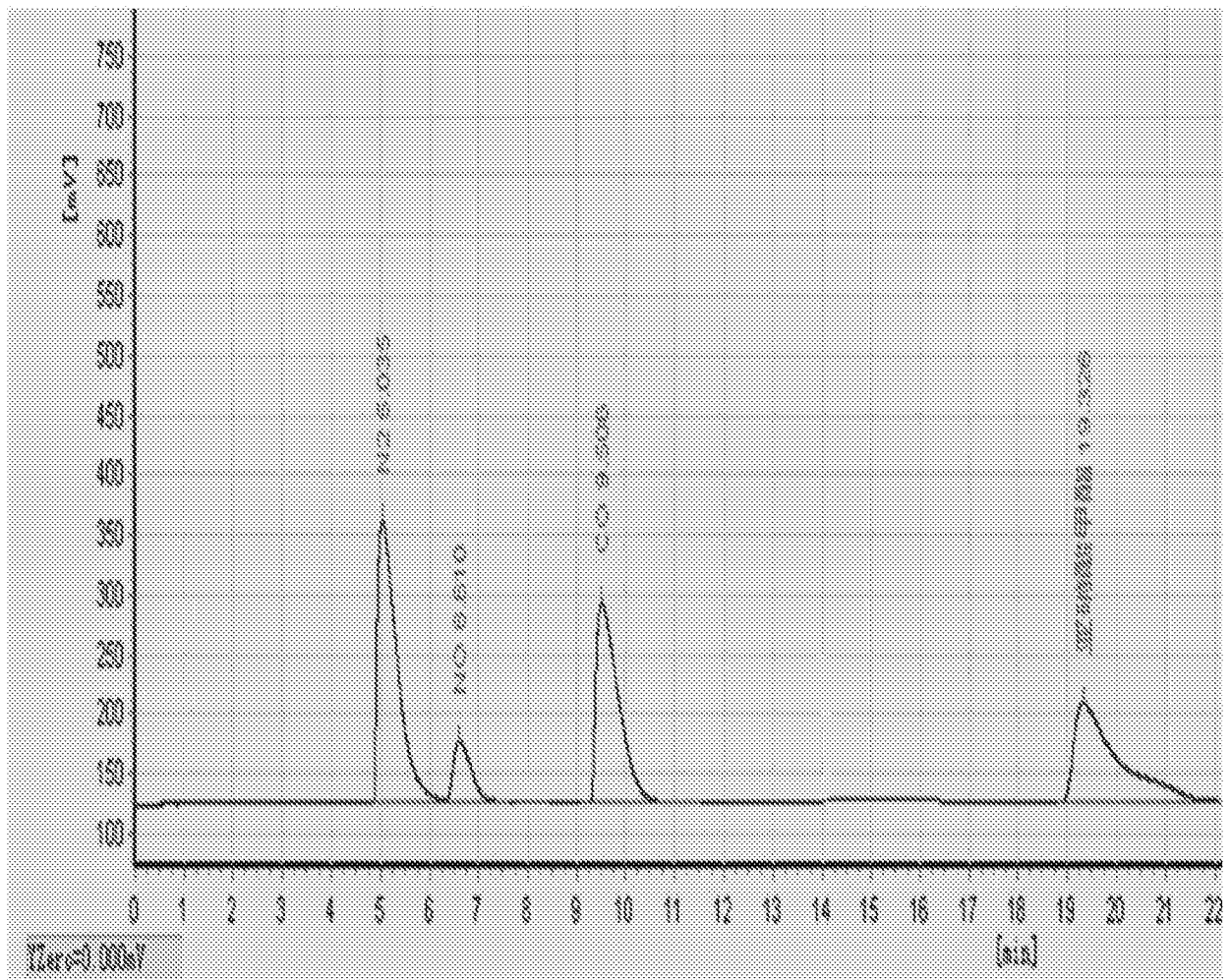


图1

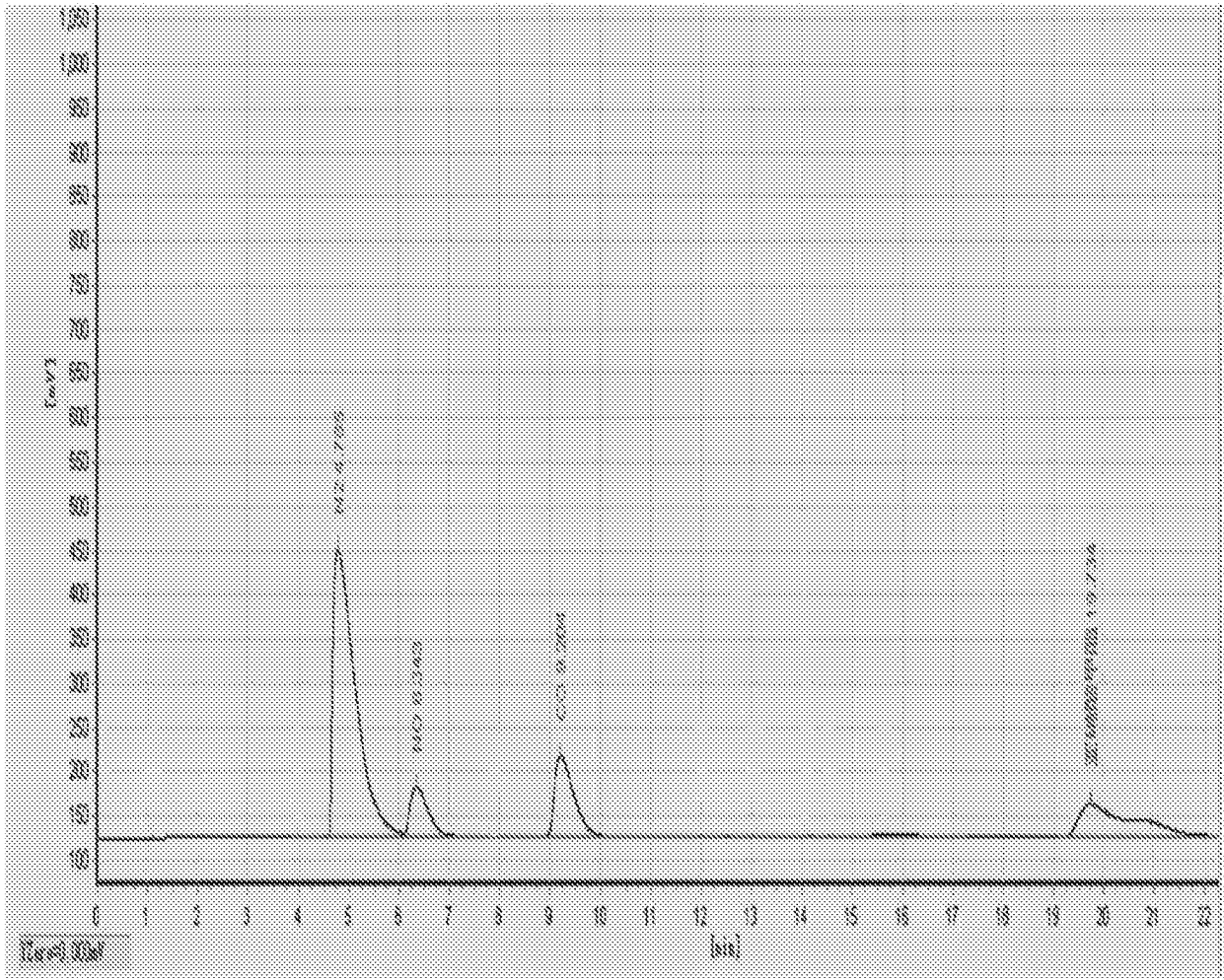


图2

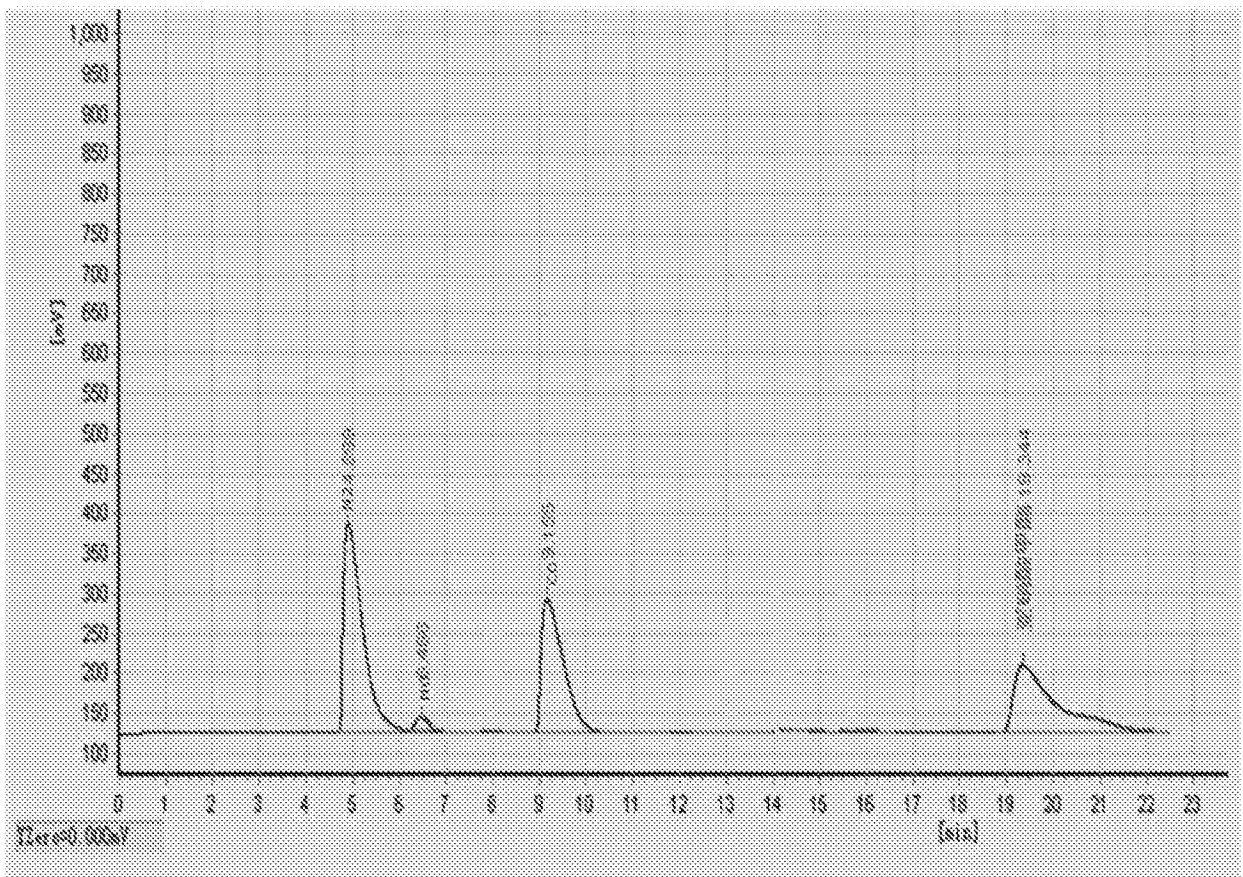


图3