



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114160117 A

(43) 申请公布日 2022.03.11

(21) 申请号 202111492078.6

(22) 申请日 2021.12.08

(71) 申请人 上海簇睿低碳能源技术有限公司
地址 201616 上海市松江区鼎源路300号11
幢5楼506室

申请人 中国科学院上海高等研究院

(72) 发明人 孙子罕 王慧 吴兆萱 王浩渺
黄超杰 夏林

(74) 专利代理机构 上海光华专利事务所(普通
合伙) 31219

代理人 金彦 许亦琳

(51) Int. Cl.

B01J 23/10 (2006.01)

C07C 29/153 (2006.01)

C07C 31/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种CO₂加氢制备甲醇的催化剂及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明提供一种CO₂加氢制备甲醇的催化剂及其制备方法和用途。该催化剂为金属氧化物固溶体,所述金属氧化物固溶体的通式为Zn_xM_{1-x}O,其中,x为0.05~0.3,M选自Ce、Cr和Ga中的至少一种。该制备方法包括如下步骤:1)将锌盐和M元素的盐共沉淀;2)将步骤1)得到的产物进行过滤和焙烧,得到所述催化剂。该催化剂在二氧化碳加氢制备甲醇中的用途。CO₂和H₂在该催化剂存在下进行反应,获得甲醇。本发明催化剂可在高温即高于300℃条件下运行,并具有较高的甲醇选择性,为后续工业应用以及耦合甲醇后续转化过程(MTO,MTG)提供了广泛前景。

1. 一种CO₂加氢制备甲醇的催化剂,其特征在于,所述催化剂为金属氧化物固溶体,所述金属氧化物固溶体的通式为Zn_xM_{1-x}O,其中,x为0.05~0.3,M选自Ce、Cr和Ga中的至少一种。

2. 如权利要求1所述的催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 将锌盐和M元素的盐共沉淀;

2) 将步骤1)得到的产物进行过滤、洗涤、干燥和焙烧,得到所述催化剂。

3. 如权利要求2所述的催化剂的制备方法,其特征在于,还包括如下技术特征中的至少一项:

11) 步骤1)中,所述锌盐选自硝酸锌和硫酸锌中的至少一种;

12) 步骤1)中,所述M元素的盐选自硝酸亚铈、硝酸铬和硝酸镓中的至少一种;

13) 步骤1)中,所述共沉淀具体包括如下步骤:含有锌盐和M元素的盐的水溶液与碱溶液反应;

14) 步骤1)中,共沉淀的温度为60~80℃;

21) 步骤2)中,干燥的温度为50~80℃;

22) 步骤2)中,焙烧温度为450~550℃。

4. 如权利要求3所述的催化剂的制备方法,其特征在于,特征13)中,还包括如下技术特征中的至少一项:

131) 所述碱溶液为碳酸铵水溶液;

132) 所述碱溶液的浓度为0.30~0.32mol/L;

133) 含有锌盐和M元素的盐的水溶液中总金属元素与碱的摩尔比为1:1.4~1:1.6。

5. 如权利要求3所述的催化剂的制备方法,其特征在于,特征13)中,含有锌盐和M元素的盐的水溶液中总金属元素的浓度为0.190~0.204mol/L。

6. 如权利要求1所述的催化剂在二氧化碳加氢制备甲醇中的用途。

7. 如权利要求6所述的催化剂的用途,其特征在于,在用于二氧化碳加氢制备甲醇之前,将所述催化剂进行加氢还原。

8. 如权利要求7所述的催化剂的用途,其特征在于,还包括如下技术特征中的至少一项:

1) 加氢还原的温度为300~400℃;

2) 加氢还原的时间为6~16h;

3) 加氢还原的压力为0.01~0.5MPa;

4) 加氢还原的氢气空速为2500~3500ml/g/h。

9. 一种CO₂加氢制备甲醇的方法,其特征在于,CO₂和H₂在权利要求1所述的催化剂存在下进行反应,获得甲醇。

10. 如权利要求9所述的CO₂加氢制备甲醇的方法,其特征在于,还包括如下技术特征中的至少一项:

1) CO₂与H₂的体积比为1:2~1:7;

2) 反应温度为300~400℃;

3) 反应压力为2~7Mpa;

4) 反应空速为5000~24000ml/g/h。

一种CO₂加氢制备甲醇的催化剂及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及CO₂加氢催化转化技术领域,特别是涉及一种CO₂加氢制备甲醇的催化剂及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 用于发电的碳基化石燃料(石油、煤和天然气)的燃烧伴随着大量人为温室气体(GHG)排放到大气中,主要以CO₂的形式排放。2018年全球CO₂排放约33亿吨,CO₂的大气浓度从工业革命到之前的280ppm增加到410ppm。所导致的温室效应导致了重大的环境影响,例如全球变暖、海洋酸化、海平面上升和气候变化。因此,包括高效碳资源加工、利用和循环利用在内的绿色碳科学对于闭合碳循环、减少排放、缓解温室效应、减少对化石燃料的依赖具有重要意义。与碳捕获和封存(CCS)技术相比,通过热催化、电催化和光催化过程不仅可以减少温室气体排放和化石资源消耗,还可以回收CO₂制取高附加值燃料、化学品和材料。目前,直接利用CO₂化学工业作为原料包括合成尿素、甲醇(合成气的添加剂)、碳酸盐、羧酸等。其中多相催化在稳定性、分离、催化剂回收和反应器设计方面具有多个优势。特别是CO₂的多相催化加氢可制备多种高附加值的燃料和化学品,例如甲醇、二甲醚(DME)、碳氢化合物(低级烯烃、汽油、芳烃等)、甲烷、一氧化碳、甲酸盐和甲酸。

[0003] 甲醇是一种重要的化工中间原料,可作为内燃机和燃料电池的燃料,随着不可再生能源的逐渐减少,甲醇作为一种可替代的化工原料可以合成多种化学品以及汽油等燃料。甲醇脱水产物二甲醚具有55-60的高十六烷值,是一种优良的柴油燃料替代品和家用燃气。在大多数应用中,二甲醚还可以替代液化石油气(LPG)和液化天然气(LNG)。除了作为甲醛、甲基各种化学品的关键原料外叔丁基醚(MTBE)、乙酸和卤代烷等,甲醇还可以进一步转化烃类以及多种石化和从化石资源中获得的化学产品。近年来随着分子筛催化剂,甲醇制烯烃(MTO),甲醇制芳烃(MTG)等技术的发展,国际市场对于由甲醇所得燃料的需求呈快速增长(Johnson,D.Global Methanol Demand Growth;IHS Inc.,2016)。传统工业上制取甲醇采用合成气转化的方法,但是主要面临催化剂(Cu/ZnO/Al₂O₃)活性位在反应条件下容易烧结所导致的稳定差的问题,此外该过程的原料合成气的产出往往伴随着煤、天然气等化石资源的消耗以及其转化过程造成的CO₂排放和环境污染。

[0004] 目前CO₂加氢制甲醇主要采用负载型金属或金属氧化物催化剂,例如传统Cu/ZnO/Al₂O₃,Cu/ZrO₂,传统的Cu基催化剂在高于300℃条件下甲醇选择性很低。

发明内容

[0005] 鉴于以上所述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种CO₂加氢制备甲醇的催化剂及其制备方法和用途,可在高温即高于300℃条件下运行,并具有较高的甲醇选择性,为后续工业应用以及耦合甲醇后续转化过程(MTO,MTG)提供了广泛前景。

[0006] 为实现上述目的及其他相关目的,本发明第一方面提供一种CO₂加氢制备甲醇的催化剂,所述催化剂为金属氧化物固溶体,所述金属氧化物固溶体的通式为Zn_xM_{1-x}O,其中,

x为0.05~0.3,如0.05~0.1、0.1~0.15、0.15~0.2、0.2~0.25或0.25~0.3,M选自Ce、Cr和Ga中的至少一种。

[0007] 本发明第二方面提供上述催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0008] 1) 将锌盐和M元素的盐共沉淀;

[0009] 2) 将步骤1)得到的产物进行过滤、洗涤、干燥和焙烧,得到所述催化剂。

[0010] 优选地,还包括如下技术特征中的至少一项:

[0011] 11) 步骤1)中,所述锌盐选自硝酸锌和硫酸锌中的至少一种;

[0012] 12) 步骤1)中,所述M元素的盐选自硝酸亚铈、硝酸铬和硝酸镓中的至少一种;

[0013] 13) 步骤1)中,所述共沉淀具体包括如下步骤:含有锌盐和M元素的盐的水溶液与碱溶液反应;

[0014] 14) 步骤1)中,共沉淀的温度为60~80℃,如60~70℃或70~80℃,可以为60℃、65℃、70℃、75℃或80℃。

[0015] 21) 步骤2)中,干燥的温度为50~80℃,如50~60℃或60~80℃;

[0016] 22) 步骤2)中,焙烧温度为450~550℃,如450~500℃或500~550℃。

[0017] 更优选地,特征13)中,还包括如下技术特征中的至少一项:

[0018] 131) 所述碱溶液为碳酸铵水溶液;

[0019] 132) 所述碱溶液的浓度为0.30~0.32mol/L,如0.30~0.315mol/L或0.315~0.32mol/L;

[0020] 133) 含有锌盐和M元素的盐的水溶液中总金属元素与碱的摩尔比为1:1.4~1:1.6,如1:1.4~1:1.5或1:1.5~1:1.6。

[0021] 更优选地,特征13)中,含有锌盐和M元素的盐的水溶液中总金属元素的浓度为0.190~0.204mol/L,如0.190~0.192mol/L、0.192~0.193mol/L、0.193~0.195mol/L、0.195~0.196mol/L、0.196~0.198mol/L或0.198~0.204mol/L。

[0022] 本发明第三方面提供上述催化剂在二氧化碳加氢制备甲醇中的用途。

[0023] 优选地,在用于二氧化碳加氢制备甲醇之前,将所述催化剂进行加氢还原。

[0024] 更优选地,还包括如下技术特征中的至少一项:

[0025] 1) 加氢还原的温度为300~400℃,如300~320℃、320~360℃或360~400℃,可以为300℃、350℃、400℃;

[0026] 2) 加氢还原的时间为6~16h,如6~12h或12~16h,可以为6h、7h、8h、9h、10h、11h、12h、13h、14h、15h或16h;

[0027] 3) 加氢还原的压力为0.01~0.5Mpa,如0.01~0.1Mpa或0.1~0.5Mpa,可以为0.05MPa、0.1MPa、0.15MPa、0.2MPa、0.25MPa、0.3MPa、0.35MPa、0.4MPa、0.45MPa或0.5Mpa;

[0028] 4) 加氢还原的氢气空速为2500~3500ml/g/h,如2500~3000ml/g/h或3000~3500ml/g/h。

[0029] 本发明第四方面提供一种CO₂加氢制备甲醇的方法,CO₂和H₂在上述催化剂存在下进行反应,获得甲醇。

[0030] 优选地,还包括如下技术特征中的至少一项:

[0031] 1) CO₂与H₂的体积比为1:2~1:7,如1:2~1:3或1:3~1:7;更优选地,CO₂与H₂的体积比为1:3;

[0032] 2) 反应温度为300~400℃,如300~320℃或320~400℃;更优选地,反应温度为320℃;

[0033] 3) 反应压力为2~7Mpa,如2~5Mpa或5~7Mpa;更优选地,反应压力为5Mpa;

[0034] 4) 反应空速为5000~24000ml/g/h。

[0035] 如上所述,发明具有以下有益效果中的至少一项:

[0036] 1) 本发明将金属Zn掺杂入 MO_x 晶格当中,利用ZnO解离 H_2 性能强的特点,提高催化剂的反应活性,利用 M^{3+}/M^{4+} 比例的调控,使得氧化物固溶体晶格发生扩张应变,有效调控了氧化物固溶体的催化性能,同时Zn能帮助氧化铈抗烧结,产生更多氧空位。

[0037] 2) 本发明的催化剂具有优异的催化性能,具有优异的甲醇选择性,特别在较高温度和压力下催化剂结构稳定,长时间稳定运行,为后续工业应用以及耦合甲醇后续转化过程(MTO,MTG)提供广泛前景。

[0038] 3) 本发明的催化剂可在高温条件下运行,并具有较高的甲醇选择性。

[0039] 4) 本发明的催化剂通过对M掺杂量的调控,造成 $Zn_xM_{1-x}O$ 固溶体氧空位数量的变化,从而改变甲醇选择性,证明提高M的掺杂量在反应中具有更好的 CO_2 转化率和甲醇收率,利于大规模工业应用。

[0040] 5) 本发明催化剂的制备过程简单、易于重复,可大规模制备。

附图说明

[0041] 图1为实施例1至6的催化剂的XRD谱图。

[0042] 图2为实施例3的催化剂的电子显微镜照片。

具体实施方式

[0043] 下面结合实施例进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明,而非限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法及未说明配方的试剂均为按照常规条件或者制造商建议的条件进行或配置。

[0044] 实施例1

[0045] 采用共沉淀法制备ZnCe氧化物固溶体($Zn_xCe_{1-x}O$)。将硝酸锌、硝酸亚铈摩尔比为0.05:0.95溶于240mL的去离子水中形成盐溶液A(加入两种硝酸盐质量分别为0.5g,14g),于30℃下搅拌1h。再将6.660g碳酸铵溶于220mL去离子水中充分搅拌溶解形成碱溶液B。将A溶液转移至圆底烧瓶中,并在70℃油浴中预热,然后在氮气的吹扫下用蠕动泵将B溶液以3ml/min速度加入圆底烧瓶,之后在70℃下继续搅拌3h。所得沉淀物冷却至室温,在高速离心下分离沉淀与溶液,将沉淀用去离子水洗涤后再次离心,重复三次后将沉淀在60℃下烘干12h,然后在空气中500℃焙烧3小时,即得到ZnCe氧化物固溶体($Zn_xCe_{1-x}O$)催化剂($x=0.05$)。

[0046] 将所得ZnCe氧化物固溶体($Zn_xCe_{1-x}O$)催化剂置于固定床高压微型反应器中,通入氢气在常压下进行还原,还原空速为3000ml/g/h,还原温度为400℃,还原时间为12h,还原过程结束后,反应炉降至室温,通入 H_2/CO_2 比为3的反应气进行反应,反应压力5MPa,反应空速为5000ml·g⁻¹·h⁻¹,反应温度为320℃,活性评价结果见表1。

[0047] 实施例2

[0048] 采用共沉淀法制备ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$)。将硝酸锌、硝酸亚铈摩尔比为0.1:0.9溶于240mL的去离子水中形成盐溶液A(加入两种硝酸盐质量分别为1g,13.3g),于30℃下搅拌1h。再将6.660g碳酸铵溶于220mL去离子水中充分搅拌溶解形成碱溶液B。将A溶液转移至圆底烧瓶中,并在70℃油浴中预热,然后在氮气的吹扫下用蠕动泵将B溶液以3ml/min速度加入圆底烧瓶,之后在70℃下继续搅拌3h。所得沉淀物冷却至室温,在高速离心下分离沉淀与溶液,将沉淀用去离子水洗涤后再次离心,重复三次后将沉淀在60℃下烘干12h,然后在空气中500℃焙烧3小时,即得到ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$) 催化剂 ($x=0.1$)。

[0049] 将所得ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$) 催化剂置于固定床高压微型反应器中,通入氢气在常压下进行还原,还原空速为3000ml/g/h,还原温度为400℃,还原时间为12h,还原过程结束后,反应炉降至室温,通入 H_2/CO_2 比为3的反应气进行反应,反应压力5MPa,反应空速为5000ml·g⁻¹·h⁻¹,反应温度为320℃,活性评价结果见表1。

[0050] 实施例3

[0051] 采用共沉淀法制备ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$)。将硝酸锌、硝酸亚铈摩尔比为0.15:0.85溶于240mL的去离子水中形成盐溶液A(加入两种硝酸盐质量分别为1.5g,12.5g),于30℃下搅拌1h。再将6.660g碳酸铵溶于220mL去离子水中充分搅拌溶解形成碱溶液B。将A溶液转移至圆底烧瓶中,并在70℃油浴中预热,然后在氮气的吹扫下用蠕动泵将B溶液以3ml/min速度加入圆底烧瓶,之后在70℃下继续搅拌3h。所得沉淀物冷却至室温,在高速离心下分离沉淀与溶液,将沉淀用去离子水洗涤后再次离心,重复三次后将沉淀在60℃下烘干12h,然后在空气中500℃焙烧3小时,即得到ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$) 催化剂 ($x=0.15$)。

[0052] 将所得ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$) 催化剂置于固定床高压微型反应器中,通入氢气在常压下进行还原,还原空速为3000ml/g/h,还原温度为400℃,还原时间为12h,还原过程结束后,反应炉降至室温,通入 H_2/CO_2 比为3的反应气进行反应,反应压力5MPa,反应空速为5000ml·g⁻¹·h⁻¹,反应温度为320℃,活性评价结果见表1。

[0053] 实施例4

[0054] 采用共沉淀法制备ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$)。将硝酸锌、硝酸亚铈摩尔比为0.2:0.8溶于240mL的去离子水中形成盐溶液A(加入两种硝酸盐质量分别为2g,11.8g),于30℃下搅拌1h。再将6.660g碳酸铵溶于220mL去离子水中充分搅拌溶解形成碱溶液B。将A溶液转移至圆底烧瓶中,并在70℃油浴中预热,然后在氮气的吹扫下用蠕动泵将B溶液以3ml/min速度加入圆底烧瓶,之后在70℃下继续搅拌3h。所得沉淀物冷却至室温,在高速离心下分离沉淀与溶液,将沉淀用去离子水洗涤后再次离心,重复三次后将沉淀在60℃下烘干12h,然后在空气中500℃焙烧3小时,即得到ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$) 催化剂 ($x=0.2$)。

[0055] 将所得ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$) 催化剂置于固定床高压微型反应器中,通入氢气在常压下进行还原,还原空速为3000ml/g/h,还原温度为400℃,还原时间为12h,还原过程结束后,反应炉降至室温,通入 H_2/CO_2 比为3的反应气进行反应,反应压力5MPa,反应空速为5000ml·g⁻¹·h⁻¹,反应温度为320℃,活性评价结果见表1。

[0056] 实施例5

[0057] 采用共沉淀法制备ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$)。将硝酸锌、硝酸亚铈摩尔比为0.25:0.75溶于240mL的去离子水中形成盐溶液A(加入两种硝酸盐质量分别为2.5g, 11.05g),于30℃下搅拌1h。再将6.660g碳酸铵溶于220mL去离子水中充分搅拌溶解形成碱溶液B。将A溶液转移至圆底烧瓶中,并在70℃油浴中预热,然后在氮气的吹扫下用蠕动泵将B溶液以3ml/min速度加入圆底烧瓶,之后在70℃下继续搅拌3h。所得沉淀物冷却至室温,在高速离心下分离沉淀与溶液,将沉淀用去离子水洗涤后再次离心,重复三次后将沉淀在60℃下烘干12h,然后在在空气中500℃焙烧3小时,即得到ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$) 催化剂 ($x=0.25$)。

[0058] 将所得ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$) 催化剂置于固定床高压微型反应器中,通入氢气在常压下进行还原,还原空速为3000ml/g/h,还原温度为400℃,还原时间为12h,还原过程结束后,反应炉降至室温,通入 H_2/CO_2 比为3的反应气进行反应,反应压力5MPa,反应空速为5000ml·g⁻¹·h⁻¹,反应温度为320℃,活性评价结果见表1。

[0059] 实施例6

[0060] 采用共沉淀法制备ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$)。将硝酸锌、硝酸亚铈摩尔比为0.3:0.7溶于240mL的去离子水中形成盐溶液A(加入两种硝酸盐质量分别为3g, 10.3g),于30℃下搅拌1h。再将6.660g碳酸铵溶于220mL去离子水中充分搅拌溶解形成碱溶液B。将A溶液转移至圆底烧瓶中,并在70℃油浴中预热,然后在氮气的吹扫下用蠕动泵将B溶液以3ml/min速度加入圆底烧瓶,之后在70℃下继续搅拌3h。所得沉淀物冷却至室温,在高速离心下分离沉淀与溶液,将沉淀用去离子水洗涤后再次离心,重复三次后将沉淀在60℃下烘干12h,然后在在空气中500℃焙烧3小时,即得到ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$) 催化剂 ($x=0.3$)。

[0061] 将所得ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$) 催化剂置于固定床高压微型反应器中,通入氢气在常压下进行还原,还原空速为3000ml/g/h,还原温度为400℃,还原时间为12h,还原过程结束后,反应炉降至室温,通入 H_2/CO_2 比为3的反应气进行反应,反应压力5MPa,反应空速为5000ml·g⁻¹·h⁻¹,反应温度为320℃,活性评价结果见表1。

[0062] 实施例1至实施例6的催化剂的XRD谱图见图1,XRD谱图如果把XRD谱图中25-30度范围放大,可以看到随着Zn含量从0提高到15%, CeO_2 衍射峰向高角度发生偏移,说明Zn原子掺入 CeO_2 的晶格中使得晶面间距降低,同时实施例3的催化剂的电子显微镜照片见图2,可以看到 CeO_2 晶面间距的改变,可见,实施例1至实施例6的催化剂为固溶体,催化剂结构稳定。

[0063] 实施例7

[0064] 采用共沉淀法制备ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$)。将硝酸锌、硝酸亚铈摩尔比为0.05:0.95溶于240mL的去离子水中形成盐溶液A(加入两种硝酸盐质量分别为0.5g, 14g),于30℃下搅拌1h。再将6.660g碳酸铵溶于220mL去离子水中充分搅拌溶解形成碱溶液B。将A溶液转移至圆底烧瓶中,并在70℃油浴中预热,然后在氮气的吹扫下用蠕动泵将B溶液以3ml/min速度加入圆底烧瓶,之后在70℃下继续搅拌3h。所得沉淀物冷却至室温,在高速离心下分离沉淀与溶液,将沉淀用去离子水洗涤后再次离心,重复三次后将沉淀在60℃下烘干12h,然后在在空气中500℃焙烧3小时,即得到ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$) 催化剂 ($x=0.05$)。

[0065] 将所得ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$) 催化剂置于固定床高压微型反应器中, 通入氢气在常压下进行还原, 还原空速为3000ml/g/h, 还原温度为300℃, 还原时间为12h, 还原过程结束后, 反应炉降至室温, 通入 H_2/CO_2 比为3的反应气进行反应, 反应压力5MPa, 反应空速为5000ml · g⁻¹ · h⁻¹, 反应温度为320℃, 活性评价结果见表1。

[0066] 实施例8

[0067] 采用共沉淀法制备ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$)。将硝酸锌、硝酸亚铈摩尔比为0.05:0.95溶于240mL的去离子水中形成盐溶液A(加入两种硝酸盐质量分别为0.5g, 14g), 于30℃下搅拌1h。再将6.660g碳酸铵溶于220mL去离子水中充分搅拌溶解形成碱溶液B。将A溶液转移至圆底烧瓶中, 并在70℃油浴中预热, 然后在氮气的吹扫下用蠕动泵将B溶液以3ml/min速度加入圆底烧瓶, 之后在70℃下继续搅拌3h。所得沉淀物冷却至室温, 在高速离心下分离沉淀与溶液, 将沉淀用去离子水洗涤后再次离心, 重复三次后将沉淀在60℃下烘干12h, 然后在在空气中500℃焙烧3小时, 即得到ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$) 催化剂 (x = 0.05)。

[0068] 将所得ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$) 催化剂置于固定床高压微型反应器中, 通入氢气在常压下进行还原, 还原空速为3000ml/g/h, 还原温度为320℃, 还原时间为12h, 还原过程结束后, 反应炉降至室温, 通入 H_2/CO_2 比为3的反应气进行反应, 反应压力5MPa, 反应空速为5000ml · g⁻¹ · h⁻¹, 反应温度为320℃, 活性评价结果见表1。

[0069] 实施例9

[0070] 采用共沉淀法制备ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$)。将硝酸锌、硝酸亚铈摩尔比为0.05:0.95溶于240mL的去离子水中形成盐溶液A(加入两种硝酸盐质量分别为0.5g, 14g), 于30℃下搅拌1h。再将6.660g碳酸铵溶于220mL去离子水中充分搅拌溶解形成碱溶液B。将A溶液转移至圆底烧瓶中, 并在70℃油浴中预热, 然后在氮气的吹扫下用蠕动泵将B溶液以3ml/min速度加入圆底烧瓶, 之后在70℃下继续搅拌3h。所得沉淀物冷却至室温, 在高速离心下分离沉淀与溶液, 将沉淀用去离子水洗涤后再次离心, 重复三次后将沉淀在60℃下烘干12h, 然后在在空气中500℃焙烧3小时, 即得到ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$) 催化剂 (x = 0.05)。

[0071] 将所得ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$) 催化剂置于固定床高压微型反应器中, 通入氢气在常压下进行还原, 还原空速为3000ml/g/h, 还原温度为360℃, 还原时间为12h, 还原过程结束后, 反应炉降至室温, 通入 H_2/CO_2 比为3的反应气进行反应, 反应压力5MPa, 反应空速为5000ml · g⁻¹ · h⁻¹, 反应温度为320℃, 活性评价结果见表1。

[0072] 实施例10

[0073] 采用共沉淀法制备ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$)。将硝酸锌、硝酸亚铈摩尔比为0.05:0.95溶于240mL的去离子水中形成盐溶液A(加入两种硝酸盐质量分别为0.5g, 14g), 于30℃下搅拌1h。再将6.660g碳酸铵溶于220mL去离子水中充分搅拌溶解形成碱溶液B。将A溶液转移至圆底烧瓶中, 并在70℃油浴中预热, 然后在氮气的吹扫下用蠕动泵将B溶液以3ml/min速度加入圆底烧瓶, 之后在70℃下继续搅拌3h。所得沉淀物冷却至室温, 在高速离心下分离沉淀与溶液, 将沉淀用去离子水洗涤后再次离心, 重复三次后将沉淀在60℃下烘干12h, 然后在在空气中500℃焙烧3小时, 即得到ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$) 催化剂 (x = 0.05)。

[0074] 将所得ZnCe氧化物固溶体 ($Zn_xCe_{1-x}O$) 催化剂置于固定床高压微型反应器中, 通入氢气在常压下进行还原, 还原空速为3000ml/g/h, 还原温度为400℃, 还原时间为12h, 还原过程结束后, 反应炉降至室温, 通入 H_2/CO_2 比为3的反应气进行反应, 反应压力5MPa, 反应空速为24000ml · g⁻¹ · h⁻¹, 反应温度为320℃, 活性评价结果见表1。

[0075] 表1实施例1至10中的催化性能数据

实施例	CO ₂ conv. (%)	Product selectivity (%)	
		CH ₃ OH	CO
1	1.6	92.5	7.5
2	2.7	83.3	14.4
3	2.9	81	18.4
4	4	74.3	24.5
5	4.9	71.8	27.2
6	4.8	70.8	28.7
7	1.4	70.5	29.5
8	1.1	76.1	23.9
9	0.9	80.7	19.3
10	1.0	94.1	5.9

[0076] [0077] 以上的实施例是为了说明本发明公开的实施方案, 并不能理解为对本发明的限制。此外, 本文所列出的各种修改以及发明中方法、组合物的变化, 在不脱离本发明的范围和精神的前提下对本领域内的技术人员来说是显而易见的。虽然已结合本发明的多种具体优选实施例对本发明进行了具体的描述, 但应当理解, 本发明不应仅限于这些具体实施例。事实上, 各种如上所述的对本领域内的技术人员来说显而易见的修改来获取发明都应包括在本发明的范围内。

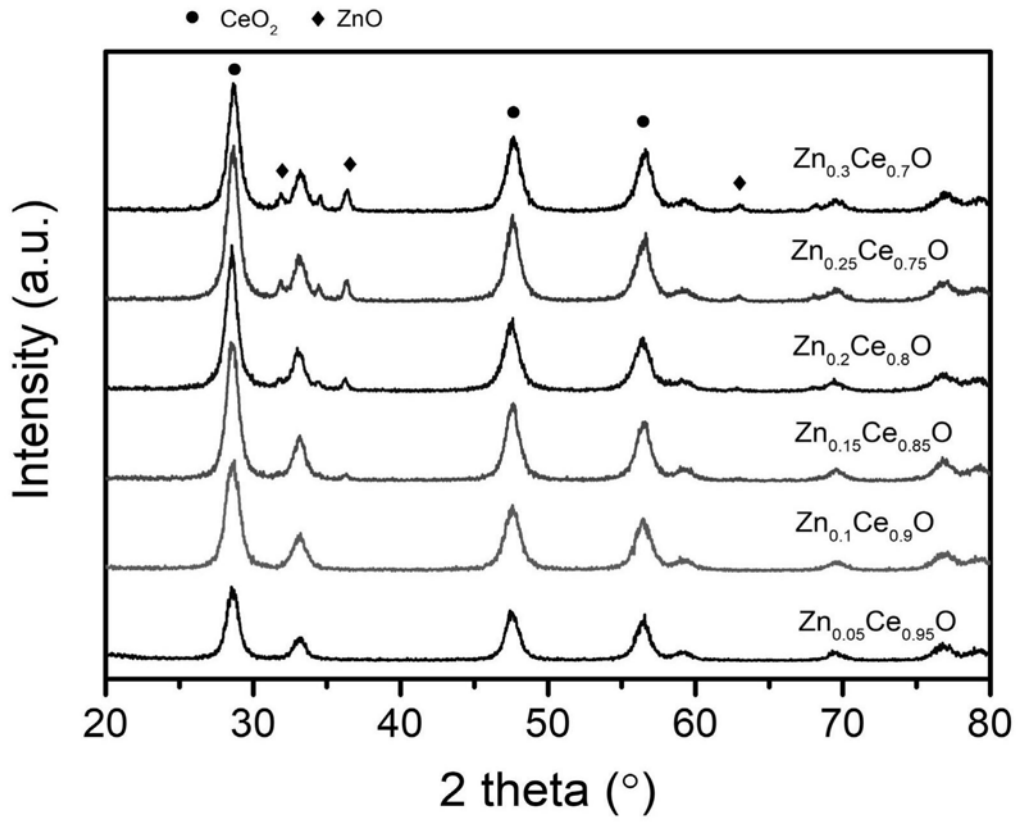


图1

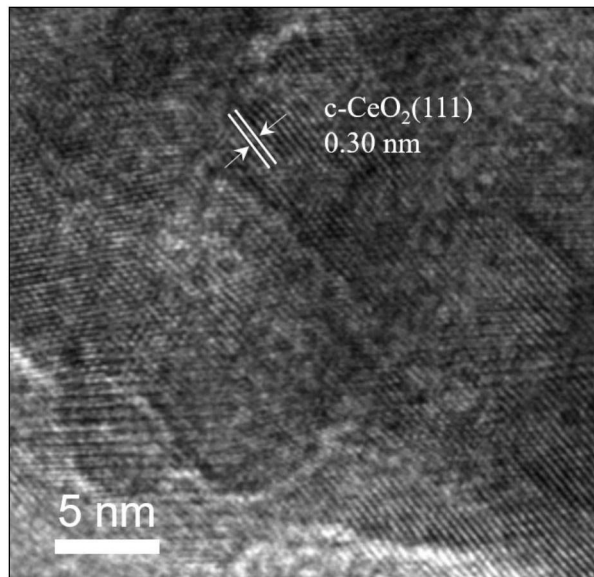


图2