



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114029064 A

(43) 申请公布日 2022.02.11

(21) 申请号 202111446523.5

(22) 申请日 2021.11.30

(71) 申请人 内蒙古鄂尔多斯电力冶金集团股份
有限公司

地址 016064 内蒙古自治区鄂尔多斯市鄂
托克旗棋盘井工业园区内

(72) 发明人 夏杭琦 代元元 解荣永 牛强

(74) 专利代理机构 北京精金石知识产权代理有
限公司 11470

代理人 朱宝莉

(51) Int. Cl.

B01J 23/825 (2006.01)

B01J 29/03 (2006.01)

C07C 29/154 (2006.01)

C07C 31/04 (2006.01)

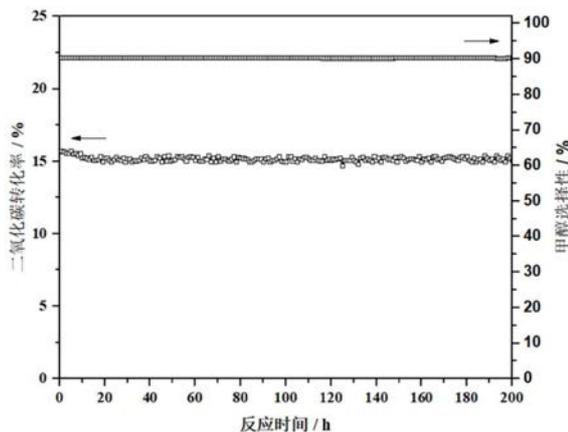
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种超疏水型多孔铜铜催化剂的制备方法
及应用

(57) 摘要

本发明提供了一种超疏水型多孔铜铜催化剂的制备方法及应用,涉及二氧化碳资源化利用技术领域,该催化剂的制备方法包括以下步骤:(1)将氟化铵、硅基分子筛和水混合后,搅拌,而后进行水热处理,再经过滤、干燥后焙烧,得到超疏水硅基分子筛;(2)将模板剂与前驱体混合后,共沉淀得到沉淀物,过滤、干燥并焙烧;(3)将步骤(2)焙烧后的材料经水洗后,干燥,得到铜铜混合氧化物;(4)将步骤(1)得到的超疏水硅基分子筛和步骤(3)得到的铜铜混合氧化物分别研磨后混合,再次研磨后,即得。该催化剂成本低廉、制备方法简单,且具有催化活性高、催化稳定性高以及甲醇选择性高等的特点。



1. 一种多孔铜铟催化剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将氟化铵、硅基分子筛和水混合后,搅拌,而后进行水热处理,再经过滤、干燥后焙烧,得到超疏水硅基分子筛;

(2) 将模板剂与前驱体混合后,共沉淀并过滤得到沉淀物,随后将其干燥并焙烧;

(3) 将步骤(2)焙烧后的材料经水洗后,干燥,得到铜铟混合氧化物;

(4) 将步骤(1)得到的超疏水硅基分子筛和步骤(3)得到的铜铟混合氧化物分别研磨后混合,再次研磨后,即得。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述硅基分子筛包括SBA-15、MCM-41和MSU-X中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述氟化铵和硅基分子筛的质量比为0.18-0.92:1。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述模板剂包括氯化钠、氯化钾和氯化铯中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述前驱体包括铜的可溶性盐和/或铟的可溶性盐。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于:所述铜的可溶性盐包括硝酸铜、氯化铜和硫酸铜中的一种或多种;所述铟的可溶性盐包括硝酸铟、氯化铟和硫酸铟中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述共沉淀使用的沉淀剂包括氨水、碳酸铵和碳酸氢铵中的一种或多种。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)和步骤(2)中所述焙烧过程条件一直,焙烧温度为300-500℃,焙烧时间为2-6h。

9. 如权利要求1-8任一项所述的制备方法制备得到的多孔铜铟催化剂。

10. 如权利要求1-8任一项所述的制备方法制备得到的催化剂在二氧化碳加氢制甲醇中的应用。

一种超疏水型多孔铜铟催化剂的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及二氧化碳资源化利用技术领域,具体涉及一种超疏水型多孔铜铟催化剂的制备方法及应用。

背景技术

[0002] 甲醇是一种重要的化学原料和燃料。此外,甲醇还可以作为氢气的转化储存介质,大大提高氢气的储存和运输能力,并在使用端高效在线制氢。

[0003] 因此,二氧化碳加氢制甲醇技术作为CCUS技术的重要组成部分,既能够解决温室效应等环境问题,又能有效提高资源的利用率,具有重要的研究和应用价值。二氧化碳加氢催化转换途径包括热催化、光催化、电催化和生物催化等,其中热催化可在高温高压下进行,效率相对较高。目前世界及我国已有完善的热催化化工产业链,因此该路径最具有工业化前景,其核心是发展高效的二氧化碳加氢转化催化剂。近年来大量研究表明,通常用于一氧化碳加氢的铜基催化剂对二氧化碳加氢也具有高于其他催化剂体系的性能,但其活性和甲醇选择性仍然较低。另一方面,铟基催化剂在最近的研究中表现出优秀的二氧化碳转化活性和甲醇选择性,但其性能仍有很大的提升空间。因此,通过掺杂改性、负载、形貌控制等方式设计并制备高性能铜铟二氧化碳加氢制甲醇催化剂具有巨大潜力和重要意义。

[0004] 相关现有技术如专利CN200910163236.6公开了二氧化碳加氢合成甲醇的催化剂及其制备方法和应用,以HZSM-5分子筛为载体、铈锆作助剂,采用并流共沉淀浸渍法制备出二氧化碳加氢合成甲醇Cu-Zn-Ce-Zr-HZSM-5催化剂,该催化剂制备工艺简单,无污染,制备过程能耗和生产成本低且具有强度高、寿命长的特点。但该催化剂整体而言,甲醇的选择性仍旧偏低,同时该专利也并未考察制甲醇的反应稳定性问题。

[0005] 专利CN201210568038.X公开了一种用于二氧化碳直接合成二甲醚的催化剂的制备方法及应用,所涉及的催化剂是对现有甲醇合成催化剂的拓展,该催化剂采用共沉淀法制备,将硝酸铜、硝酸铁、硝酸锆按比例配成混合溶液,掺杂ZrO₂进行修饰,与沉淀剂碳酸钠制备得到甲醇合成活性催化剂Cu-Fe-Zr复合氧化物;再将HZSM-5分子筛与Cu-Fe-Zr复合氧化物混合,即得。该发明制备得到的催化剂可以提高二氧化碳的转化率和二甲醚的选择性。但该发明主要以甲醇合成催化剂、甲醇脱水催化剂为主要原料进行双功能复合催化剂的制备,重点仍在于二氧化碳加氢合成二甲醚的应用,对于甲醇的合成未做重点考察。

[0006] 针对现有技术存在的二氧化碳转化率低或者甲醇选择性低的问题,寻找一种成本低廉、制备方法简单,且催化活性高、催化稳定性高、甲醇选择性高的催化剂的制备方法及应用十分必要。

发明内容

[0007] 本发明针对现有技术存在的问题,提供了一种超疏水型多孔铜铟催化剂的制备方法及应用,该催化剂成本低廉、制备方法简单,且催化活性高、催化稳定性高、甲醇选择性高、反应压力低、反应温度低,是十分有效的二氧化碳加氢制甲醇催化剂,可应用于碳中和

背景下工业尾气中二氧化碳的资源化利用,获得附加值产品,具有较好的应用前景。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0009] 本发明提供了一种多孔铜铟催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 将氟化铵、硅基分子筛和水混合后,搅拌,而后进行水处理,再经过滤、干燥后焙烧,得到超疏水硅基分子筛;

[0011] (2) 将模板剂与前驱体混合后,共沉淀得到沉淀物,过滤、干燥并焙烧;

[0012] (3) 将步骤(2)焙烧后的材料经水洗后,干燥,得到铜铟混合氧化物;

[0013] (4) 将步骤(1)得到的超疏水硅基分子筛和步骤(3)得到的铜铟混合氧化物分别研磨后混合,再次研磨后,即得。

[0014] 进一步地,步骤(1)中所述硅基分子筛包括SBA-15、MCM-41和MSU-X中的一种或多种。

[0015] 进一步地,步骤(1)中所述氟化铵和硅基分子筛的质量比为0.18-0.92:1,优选为0.62:1。

[0016] 进一步地,步骤(2)中所述模板剂包括氯化钠、氯化钾和氯化铯中的一种或多种。

[0017] 进一步地,步骤(2)中所述前驱体包括铜的可溶性盐和/或铟的可溶性盐。

[0018] 进一步地,所述铜的可溶性盐包括硝酸铜、氯化铜和硫酸铜中的一种或多种;所述铟的可溶性盐包括硝酸铟、氯化铟和硫酸铟中的一种或多种。

[0019] 进一步地,步骤(2)中所述共沉淀使用的沉淀剂包括氨水、碳酸铵和碳酸氢铵中的一种或多种。优选为氨水。

[0020] 进一步地,步骤(1)和步骤(2)中所述焙烧的温度为300-500℃,焙烧时间为2-6h。优选为温度400℃,时间4h。

[0021] 进一步地,步骤(1)和步骤(2)中所述干燥均在鼓风烘箱中进行,干燥温度为60-150℃,干燥时间为6-18h。优选为温度110℃,时间为12h。

[0022] 进一步地,步骤(4)中所述分别研磨的时间为5-30min;优选为15min,所述再次研磨的时间为0.5-3h,优选为1h。

[0023] 进一步地,所述多孔铜铟催化剂中铜和铟在分子筛上的总负载量为5%-35%;优选地为20%。

[0024] 本发明还提供了上述的制备方法制备得到的多孔铜铟催化剂。

[0025] 本发明上述的制备方法制备得到的催化剂能够应用在二氧化碳加氢制甲醇中。

[0026] 进一步地,所述二氧化碳加氢制甲醇具体包括以下步骤:将所述多孔铜铟催化剂加入到固体床反应器中,在一定床层温度下使氢气与氮气的混合气体通过固体床反应器,原位还原催化剂;随后,在一定的床层温度和压力下使二氧化碳和氢气的混合气体通过固体床反应器,转化为甲醇。

[0027] 进一步地,所述氢气氮气的混合气体中氢气的体积分数为1%-10%,气流线速度为0.4-14m/s;床层温度为300-400℃,还原时间为1-3h。优选地,氢气和氮气的混合气体中氢气的体积分数为5%,气流线速度为4m/s,床层温度为350℃,还原时间为2h。

[0028] 进一步地,所述二氧化碳和氢气的体积比为1-5:1,气流线速度为0.4-14m/s;反应压力为1-5MPa,床层温度为150-350℃。优选地,二氧化碳和氢气体积比为3:1,气流线速度为4m/s,反应压力为3.0MPa,床层温度为280℃。

[0029] 本发明所取得的技术效果是：

[0030] (1) 本发明的用于二氧化碳加氢制甲醇的超疏水型铜铟催化剂，能将二氧化碳和氢气的混合气体，通过气固反应选择性地合成甲醇。本发明的催化剂成本低廉、制备方法简单，且催化活性高、催化稳定性高、甲醇选择性高、反应压力低、反应温度低，是十分有效的二氧化碳加氢制甲醇催化剂，结合绿色制氢技术，可应用于碳中和背景下工业尾气中二氧化碳的资源化利用，获得附加值产品，具有较好的应用前景。

[0031] (2) 本发明的用于二氧化碳加氢制甲醇的超疏水型铜铟催化剂的应用方法简单、条件温和、效率高。

附图说明

[0032] 图1为实施例1制得的催化剂的反应稳定性测试结果。

具体实施方式

[0033] 以下通过特定的具体实例说明本发明的实施方式，本领域技术人员可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点与功效。本发明还可以通过另外不同的具体实施方式加以实施或应用，本说明书中的各项细节也可以基于不同观点与应用，在没有背离本发明的精神下进行各种修饰或改变。

[0034] 在进一步描述本发明具体实施方式之前，应理解，本发明的保护范围不局限于下述特定的具体实施方案；还应当理解，本发明实施例中使用的术语是为了描述特定的具体实施方案，而不是为了限制本发明的保护范围。

[0035] 当实施例给出数值范围时，应理解，除非本发明另有说明，每个数值范围的两个端点以及两个端点之间任何一个数值均可选用。除非另外定义，本文中使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解의相同意义。

[0036] 值得说明的是，本发明中使用的原料均为普通市售产品，因此对其来源不做具体限定。

[0037] 实施例1

[0038] 在100mL水热反应釜中加入3.10g氟化铵、5.00g SBA-15分子筛和75mL去离子水，搅拌30min后将水热反应釜置于120℃烘箱中处理12h；过滤水热反应釜中混合物，将所得固体置于110℃鼓风烘箱中干燥12h后于马弗炉中400℃空气氛围下焙烧4h，获得超疏水SBA-15分子筛；以氯化钠为模板剂，配制其与0.95g三水合硝酸铜、2.44g四水合硝酸铟的混合溶液，对应铜和铟的物种的量比为1:3，在搅拌条件下向混合溶液滴加氨水至完全沉淀后进行过滤；将所得沉淀置于110℃鼓风烘箱中干燥12h后于马弗炉中400℃空气氛围下焙烧4h，并用去离子洗涤以脱除模板剂氯化钠，获得多孔铜铟混合氧化物；使用球磨机分别对所得的超疏水SBA-15分子筛和多孔铜铟混合氧化物进行研磨，研磨时间为15min；将两者混合，再次进行研磨使其发生固相负载，研磨时间为1h，得到催化剂。

[0039] 实施例2

[0040] 按照实施例1的方法，使用的分子筛变更为MCM-41，其余条件不变。

[0041] 实施例3

[0042] 按照实施例1的方法，使用的分子筛变更为MSU-X，其余条件不变。

[0043] 实施例4

[0044] 按照实施例1的方法,使用的模板剂变更为氯化钾,其余条件不变。

[0045] 实施例5

[0046] 按照实施例1的方法,使用的模板剂变更为氯化铯,其余条件不变。

[0047] 实施例6

[0048] 按照实施例1的方法,三水合硝酸铜的使用量变更为1.90g,四水合硝酸铜的使用量变更为1.63g,对应铜和铜的物种的量比为1:1,其余条件不变。

[0049] 实施例7

[0050] 按照实施例1的方法,三水合硝酸铜的使用量变更为2.85g,四水合硝酸铜的使用量变更为0.81g,对应铜和铜的物种的量比为3:1,其余条件不变。

[0051] 实施例8

[0052] 按照实施例1的方法,所使用的铜的可溶性盐变更为二水合氯化铜,使用量为0.67g;

[0053] 所使用的铜的可溶性盐变更为四水合氯化铜,使用量为1.92g。对应铜和铜的物种的量比为1:3,其余条件不变。

[0054] 实施例9

[0055] 按照实施例1的方法,所使用的铜的可溶性盐变更为五水合硫酸铜,使用量为0.98g;

[0056] 所使用的铜的可溶性盐变更为九水合硫酸铜,使用量为2.22g。对应铜和铜的物种的量比为1:3,其余条件不变。

[0057] 对比例1

[0058] 与实施例1的区别仅在于,将纯硅分子筛替换为硅铝分子筛ZSM-5。

[0059] 对比例2

[0060] 与实施例1的区别仅在于,将氟化铵替换为等物质的量的氟化氢。

[0061] 一、催化剂对二氧化碳加氢制甲醇的反应性能

[0062] 将所有实例制得的催化剂对二氧化碳加氢制甲醇的反应性能测试实验在石英固定床反应器(内径3mm)内进行,反应温度用K型热电偶控制。设置催化剂量为0.2g,气流线速度为4m/s。用于催化剂原位还原的气流为氢气和氮气的混合气体,氢气体积分数为5%。催化剂在350℃还原2h后,气流切换为二氧化碳和氢气的混合反应气流,氢气与二氧化碳体积比为3,在3.0MPa的反应压力和280℃的反应温度下进行反应。反应器出口气体通过配备有FID检测器和TCD检测器的气相色谱进行在线分析,以获得二氧化碳转化率和甲醇选择性等结果。在不同实施例制得的催化剂上,二氧化碳转化率、甲醇选择性如表1所示。

[0063] 表1不同实施例制得的催化剂上二氧化碳转化率、甲醇选择性

催化剂	二氧化碳转化率/%	甲醇选择性/%
实施例1	15.2	90.5
实施例2	14.6	88.9
实施例3	13.1	82.0
实施例4	9.3	78.6
实施例5	10.5	79.7

实施例6	13.6	84.2
实施例7	10.3	79.1
实施例8	8.7	78.0
实施例9	5.4	72.4
对比例1	7.5	80.0
对比例2	5.9	88.4

[0065] 由表1可知,在上述实施例制得的催化剂中,实施例1制得的催化剂上的二氧化碳转化率和甲醇选择性均为最高,分别为15.2%和90.5%。表中结果还说明,所使用分子筛种类对应催化剂反应性能从高到低为SBA-15、MCM-41、MSU-X;所使用模板剂种类对应催化剂反应性能从高到低为氯化钠、氯化铯、氯化钾;铜和铟的物质的量比对应催化剂反应性能从高到低为1:3、1:1、3:1;所使用可溶性盐的种类对应催化剂反应性能从高到低为硝酸盐、氯盐、硫酸盐。

[0066] 综上,所有实施例制得的催化剂对二氧化碳加氢制甲醇具有优秀的反应性能,其中以实施例1制得的催化剂为最佳。

[0067] 另一方面,通过对比例1可以发现,仅改变纯硅分子筛五为硅铝分子筛ZSM-5,反应中二氧化碳转化率和甲醇选择性均大幅度下降;而通过对比例2可以发现,仅将氟化铵变更为氟化氢,反应中甲醇选择性虽仅小幅度下降,但二氧化碳选择性显著降低。这体现了本申请的新创性和有效性。

[0068] 二、实施例1制得的催化剂对二氧化碳加氢制甲醇的反应稳定性

[0069] 优选的实施例1制得的催化剂对二氧化碳加氢制甲醇的反应稳定性测试实验按照实施例10的方法进行,考察二氧化碳转化率、甲醇选择性与反应时间的关系,其结果如图1所示。

[0070] 由图可知,甲醇的选择性在200h内始终保持在约90%,二氧化碳的转化率在反应的前20h发生小幅度降低(约1%),随后保持稳定于约15%。上述结果表明实施例1制得的催化剂在二氧化碳加氢制甲醇的反应过程中具有优秀的反应稳定性。

[0071] 最后应当说明的是,以上内容仅用以说明本发明的技术方案,而非对本发明保护范围的限制,本领域的普通技术人员对本发明的技术方案进行的简单修改或者等同替换,均不脱离本发明技术方案的实质和范围。

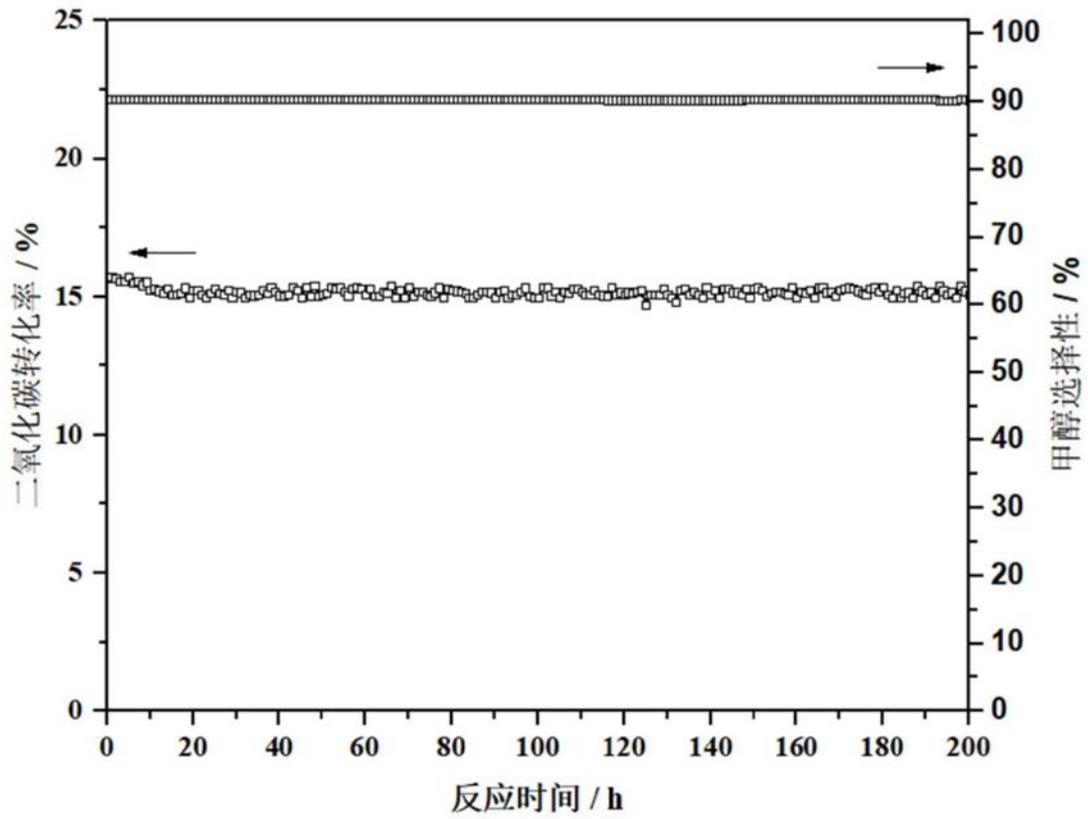


图1