



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111420689 A

(43)申请公布日 2020.07.17

(21)申请号 202010221448.1

(22)申请日 2020.03.26

(71)申请人 内蒙古大学

地址 010021 内蒙古自治区呼和浩特市赛罕区大学西街235号内蒙古大学

(72)发明人 苏海全 孙健 亢彬 苏越 屈皓  
贺思慧

(51)Int.Cl.

*B01J 27/22*(2006.01)

*B01J 27/232*(2006.01)

*B01J 37/34*(2006.01)

*C07C 29/153*(2006.01)

*C07C 29/156*(2006.01)

*C07C 31/08*(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

### (54)发明名称

一种合成气制低碳醇催化剂的制备方法及应用

### (57)摘要

本发明目的在于提供一种高效便捷的射频感应低温等离子体制备碳化钼(MoC)基催化剂的方法及其在合成气制低碳醇反应中的催化应用,涉及材料制备、工业催化剂制造工程技术领域。碳源、钼源及MA源经过水热法制得催化剂前驱体(MA是碱金属、碱土金属及过渡金属中的一种或几种元素的组合),前驱体经过低温热等离子体制得MoC基催化剂,再通过进一步浸渍引入MA中的碱金属类盐或碱助剂后,制得目标催化剂。该目标催化剂表现出优异的合成气制低碳醇活性、选择性和运行稳定性,成本低廉制作方便,具有很好的实际应用价值,易于大规模生产。

1. 一种碳化钼 (MoC) 基催化剂的制备方法与应用条件, 其特征在于: 通过水热法制得催化剂前驱体, 再通过射频感应低温热等离子体制得 MoC 基催化剂, 加入助剂后, 在特定条件下催化合成气制备低碳醇。

2. 根据权利要求 1 所述的 MoC 基催化剂, 其特征在于催化剂前驱体的元素摩尔百分比组成: C: 50%~100%; Mo: 0%~50%; MA: 0~50%, MA 是碱金属、碱土金属及过渡金属中的一种或几种元素的组合, MA 选自 Li、Na、K、Cs、Fe、Co、Ni、Mg、Al、Ca、Ba、Rh、Pt 中的一种或几种, MA 优选 K 和 Co。

3. 根据权利要求 2 所述的 MoC 基催化剂前驱体元素组成, 其特征在于组成元素的来源种类: 钼源和 MA 源为所指元素的碳酸盐、硝酸盐、醋酸盐、氯酸盐, 碳源指含碳化合物, 如葡萄糖、三聚氰胺。

4. 根据权利要求 1 所述的 MoC 基催化剂, 其特征在于催化剂的助剂种类和用量: 添加的助剂为碱金属类或碱土金属类盐或碱, 例如碳酸钾、醋酸钾、碳酸钠等, 加入量为占总催化剂比例的 5%~50%。

5. 根据权利要求 1 所述的 MoC 基催化剂, 其特征在于催化剂的制备方法: 包括以下步骤: a. 将钼源、碳源和 MA 源以一定比例与溶剂充分混合; b. 将配制的溶液在高压反应釜中反应, 温度为 50℃~500℃, 反应时间为 5h~50h; c. 将反应完成后的混浊液离心分离得到固体, 干燥后得到催化剂前驱体; d. 将前驱体加入射频感应低温热等离子体进料器中, 打开等离子体设备运行后得到 MoC 基催化剂; e. 将 MoC 基催化剂与一定比例的助剂浸渍, 得到非负载型合成气制备低碳醇催化剂; f. 将催化剂压片造粒成形。

6. 根据权利要求 1 所述的 MoC 基催化剂, 其特征在于催化剂的应用条件: 催化剂用于合成气制低碳醇反应, 温度 280~400℃, 压力 5~15MPa, 原料合成气 H<sub>2</sub>/CO 摩尔比为 0.5/1~3/1, 空速为 500~10000h<sup>-1</sup>。

## 一种合成气制低碳醇催化剂的制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及材料制备和化工催化剂技术领域,具体涉及合成气制低碳醇碳化钼基催化剂的制备方法、反应条件以及应用,特别是涉及一种射频感应低温热等离子体方法制备碳化钼技术。

### 背景技术

[0002] 近年来出现的能源供给不足、液体燃料短缺、化石燃料严重污染环境等能源安全与环境问题日益成为制约各国可持续发展的焦点,能源危机的愈发严重致使越来越多的国家加快了开发传统能源替代品的步伐,寻找高效清洁的绿色能源迫在眉睫。当前,生产技术已较为成熟的甲醇是重要的基础化学品及燃料,但它作为燃料与传统的化石燃料相比,在性能上还存在很多不足,如作为车用燃料却存在相分离、对材料腐蚀等重要缺陷。低碳醇相比甲醇有着较大优势,低碳醇是指碳数为2~6的醇构成的液态混合物,因其高热值、高辛烷值、低污染等特性使低碳醇成为一种优良的汽油替代品,并且低碳醇是很多医药等精细化工产业的化工中间体,潜在经济价值极高。

[0003] 低碳醇可由合成气催化转化制备得到。合成气是指由CO和H<sub>2</sub>按一定比例混合组成的气体,合成气的原料取用范围广泛,可由煤或焦炭等固体燃料气化产生,也可由天然气和石脑油等轻质烃类制取,还可由重油部分氧化法生产,因而由合成气制低碳醇是一条由低级制品向高级制品转化的具有重大意义的合成路线。

[0004] 到目前为止,科研工作者在合成气制低碳醇领域做了大量的研究,其代表性催化剂体系有四类:(1) Rh催化剂体系,这类催化剂大都为负载Rh催化剂中加入过渡金属助剂,如US4014913和US4096164,该催化剂产物C<sub>2</sub>产物选择性较高,但该催化剂价格昂贵,转化率较低。(2) 改性甲醇合成催化剂(Cu-Zn、Zn-Cr等),典型的专利有EP34338A2和US4513100,此催化剂由甲醇合成催化剂加入适量的碱金属或碱土金属化合物改性而得,但其催化剂的产物中甲醇含量较高。(3) 改性费托合成Co-Cu催化剂,过渡金属和碱金属作为助剂,这类催化剂的专利有US4122110、GB2118061,此类催化剂上产物主要为C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>直链醇类和烃类。(4) 钼基催化剂,钼基催化剂具有独特的抗硫性和抗积碳性,在合成气制低碳醇催化体系中最具发展前景。美国DOW公司开发的MoS<sub>2</sub>催化剂(US4882360),这类催化剂中的S易与产物醇形成硫醇化合物,造成硫的流失,致使催化剂稳定性及寿命受到限制。发明人课题组研发了一系列钼基催化剂,代表性催化剂有MoO<sub>2</sub>催化剂(CN106311260)和Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N催化剂(CN110560137),两者都表现出较高的催化活性与醇选择性,且有较高的热稳定性,不易烧结积碳。碳化钼基催化剂具有类贵金属特性,但目前对于合成气制低碳醇高活性高选择性的碳化钼催化剂的成功研制还没有相关专利报道。

[0005] 工业生产碳化钼一般用程序升温法由碳、钼两种元素直接化合或由钼的氧化物、钼酸盐在还原气氛下于800℃左右时反应制备。程序升温法的“局部规整反应”是目前合成碳化钼的主要手段,利用这种方法可以成功合成粉末状催化剂和负载型碳化钼基催化剂,但是得到的催化剂分散性较差,活性和稳定性均不佳。射频感应低温热等离子体具有高达

3000K的温度,其快速淬灭的特点可以形成高度分散的纳米粒子,且粒子表面形成钝化层,阻止纳米粒子团聚,提高粒子的热稳定性。因而通过低温热等离子体制备的催化剂应具有独特的活性和热稳定性。对于合成气制低碳醇的反应,研究表明一氧化碳在催化剂表面发生的解离吸附和非解离吸附的有效协同是高选择性生成醇的关键,因而通过在催化剂中加入过渡金属来构筑催化剂的双活性位可有效提高催化剂对醇类产物的选择性。因此,本发明使用简单便捷的低温热等离子体法合成MoC基催化剂作为催化剂活性组分,并添加一定比例过渡金属或碱金属助剂制备得到目标催化剂,该类催化剂在合成气催化转化制备低碳醇反应中展现出优异的催化活性与醇类选择性。

## 发明内容

[0006] 本发明目的在于提供一种MoC基催化剂的新型合成方法,即用射频感应低温热等离子体法制备MoC基催化剂,并将其用于合成气制低碳醇催化反应。该催化剂具有优异的合成气制低碳醇活性、选择性和运行稳定性,成本低廉制作方便,具有很好的实际应用价值。

[0007] 本发明主要包括催化剂前驱体的制备、等离子体仪器调控和催化剂反应评价等步骤。以下为本发明的操作步骤及原理性说明:

### (1) 催化剂的制备:

将碳源、钼源及MA源化合物以不同比例与溶剂充分混合,C:Mo原子摩尔比值为1~40,Mo:MA原子摩尔比值为0~5,将溶液在水热高压反应釜中反应,温度为50℃~500℃,反应时间为1h~50h,生成的沉淀干燥后,得到MoC基催化剂前驱体(该前驱体保证了催化剂各组分分布均匀),然后将前驱体加入到射频感应低温热等离子体加料器中。

[0008] 射频感应低温热等离子体设备参数:边气、中气、冷却气和载气均为高纯氩气,其流量分别为1.0~10.0 m<sup>3</sup>/h、0.1~2.0 m<sup>3</sup>/h、0.1~3.0 m<sup>3</sup>/h、0~2.0 m<sup>3</sup>/h,进料速度约为0~30g/min,设备运行功率为5~25kW。

[0009] 前驱体在上述设备参数及条件下制备得到产物,通过射频感应低温热等离子体制备的过程中快速淬灭使催化剂形成高度分散且表面钝化的纳米粒子。将所得产物与一定比例的碱金属类或碱土金属类盐或碱助剂浸渍得到催化剂。催化剂造粒,收集40~60目催化剂。

[0010] (2) 催化合成气制低碳醇工艺条件:

催化剂活性评价采用不锈钢固定床分段式催化剂评价装置,反应器恒温段用同等粒度的石英砂与催化剂混合填装。本发明的合成气催化合成低碳醇反应条件为:温度200~400℃,压力1~20MPa,原料气H<sub>2</sub>/CO比为0.5/1~3/1,空速500~10000h<sup>-1</sup>。催化剂在所述条件下反应,采用在线气相色谱仪进行产物监测分析。

[0011] 本发明提供的催化剂有如下特点:

(1) 本发明首次采用低温热等离子体法制备MoC基催化剂,方法新颖、便捷高效、易于大规模生产。

[0012] (2) 本发明的催化剂在合成气制低碳醇应用中表现出高活性、高总醇和C<sub>2+</sub>醇选择性、抗烧结、抗积碳等特点。

[0013] (3) 本发明的催化剂在合成气制低碳醇应用中稳定性良好,运行300小时活性依然稳定,未失活。

#### [0014] 具体实施的方式

下面结合具体实施例对本发明做进一步说明,本发明包括但不限于下面的实施例。

#### [0015] 实施例1:

将1.236g钼酸铵与3.963g葡萄糖溶于60ml去离子水中,充分搅拌溶解混合,将溶液移入100mL高压反应釜,在200℃下反应10h,生成沉淀,过滤、洗涤、干燥后,得到MoC前驱体。将前驱体加入射频感应低温热等离子体进料器中。

[0016] 射频感应低温热等离子体设备参数:边气、中气、冷却气和载气均为高纯氩气,其流量分别为4.5 m<sup>3</sup>/h、0.5 m<sup>3</sup>/h、1 m<sup>3</sup>/h、0.3 m<sup>3</sup>/h,进料速度约为5 g/min,设备运行功率为10kW。

[0017] 前驱体在上述设备参数及条件下制得黑色产物,将所得产物与无水碳酸钾(n(K):n(Mo)=1)浸渍得到催化剂。催化剂造粒,收集40~60目催化剂。

[0018] 将上述方法制备的K-MoC催化剂用于合成气制低碳醇反应,催化剂装填量0.4g。反应条件:温度300℃,压力8.0MPa,空速3000h<sup>-1</sup>,合成气H<sub>2</sub>/CO=1。反应产生的产物与尾气均使用气相色谱检测。

[0019] 对上述催化剂进行性能评价后结果显示,此反应条件下,CO转化率为21.5%,总醇选择性为51.7%,C<sub>2+</sub>醇选择性为69.7%,总醇时空产率为109.3mg/g/h。同时,对比反应后催化剂,其没有发现明显的结炭,展现出优良的催化稳定性。以上数据综合体现MoC基催化剂在合成气制低碳醇领域展现出优异的催化性能。

#### 附图说明

[0020] 附图1为实施例1中催化剂的X射线衍射(XRD)图谱

附图2为实施例1中催化剂反应300小时的活性数据图

#### 实施例2:

将实施例1催化反应温度调整为330℃,其他条件同实施例1。催化活性评价结果为:CO转化率为44.4%,总醇选择性为45.4%,C<sub>2+</sub>醇选择性为77.0%,总醇时空产率为188.3mg/g/h。

#### [0021] 实施例3:

将实施例1催化反应温度调整为350℃,其他条件同实施例1。催化活性评价结果为:CO转化率为59.0%,总醇选择性为37.9%,C<sub>2+</sub>醇选择性为83.0%,总醇时空产率为189.5mg/g/h。

#### [0022] 实施例4:

按照实施例1的方法制备催化剂,不同之处在于:将1.236g钼酸铵、0.025g乙酸钴与3.963g葡萄糖溶于60ml去离子水中,充分搅拌溶解混合,其余同实施例1。

[0023] 将上述方法制备的K-Co-MoC催化剂进行性能评价后结果显示,温度为300℃时,CO转化率为33.0%,总醇选择性为55.6%,C<sub>2+</sub>醇选择性为81.4%,总醇时空产率为86.5mg/g/h。

#### [0024] 实施例5:

将实施例4催化反应温度调整为330℃,其他条件同实施例1。催化活性评价结果为:CO转化率为42.9%,总醇选择性为47.2%,C<sub>2+</sub>醇选择性为77.3%,总醇时空产率为188.0mg/g/h。

#### [0025] 实施例6:

将实施例4催化反应温度调整为350℃,其他条件同实施例1。催化活性评价结果为:CO转化率为60.5%,总醇选择性为42.4%,C<sub>2+</sub>醇选择性为81.3%,总醇时空产率为226.9mg/g/h。

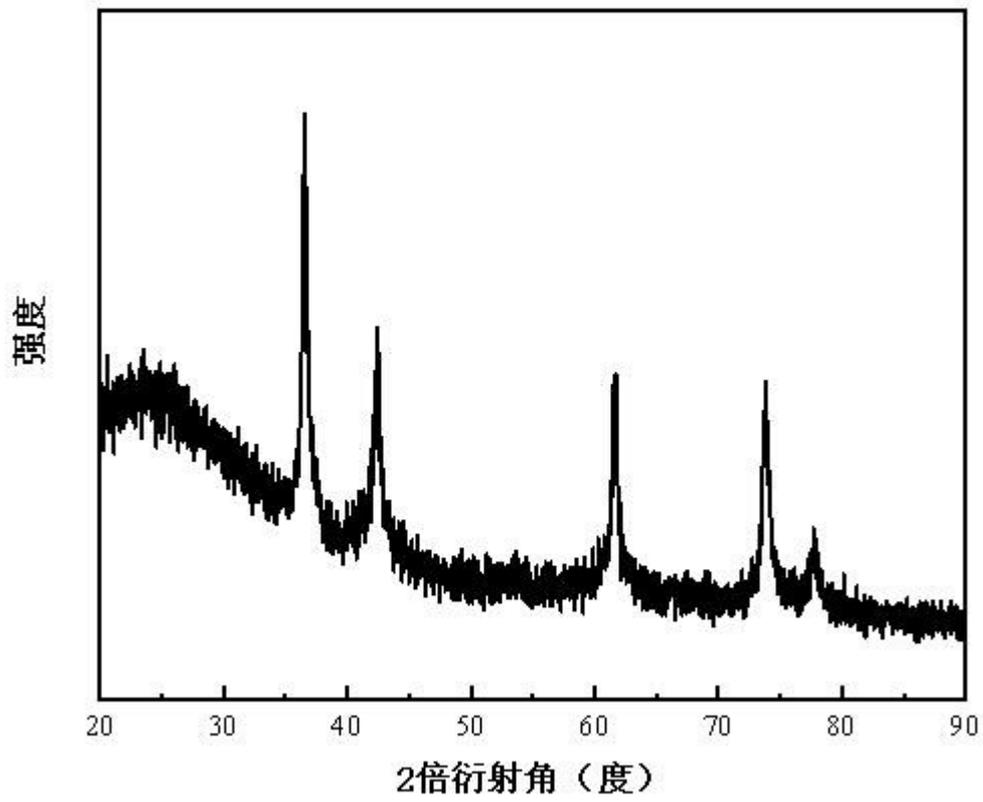


图1

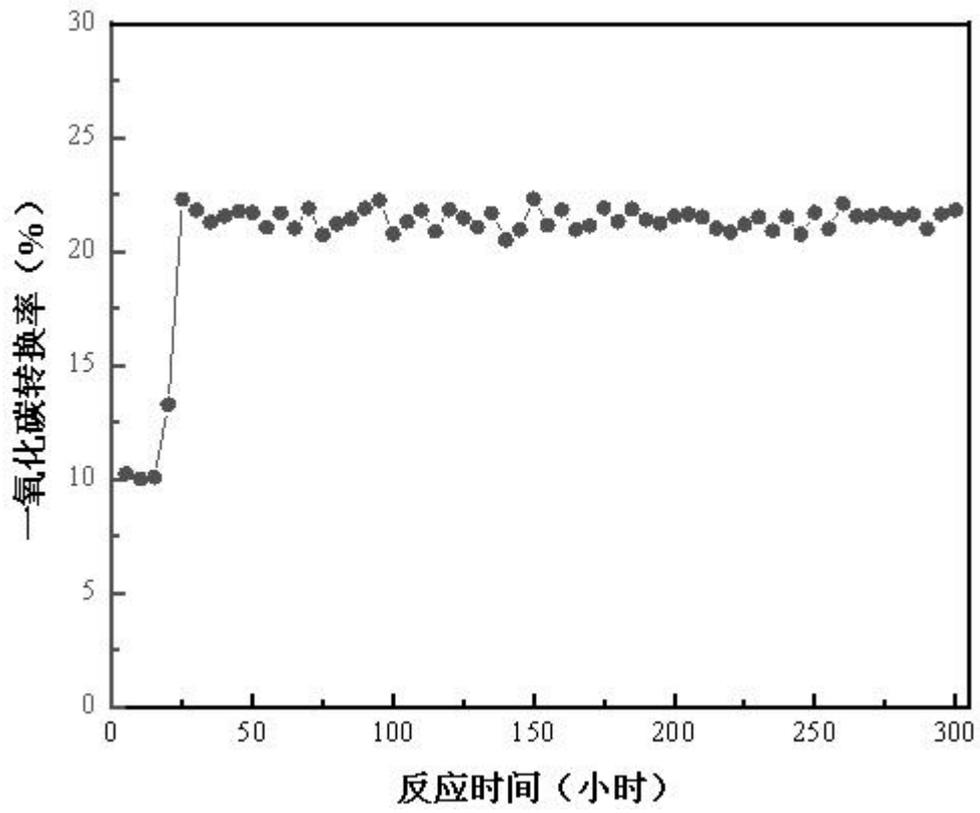


图2