



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 118477660 B

(45) 授权公告日 2024.09.24

(21) 申请号 202410947671.2

B01J 35/30 (2024.01)

(22) 申请日 2024.07.16

B01J 35/58 (2024.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01J 35/50 (2024.01)

申请公布号 CN 118477660 A

C07C 67/31 (2006.01)

C07C 69/675 (2006.01)

(43) 申请公布日 2024.08.13

(56) 对比文件

(73) 专利权人 内蒙古工业大学

CN 102553615 A, 2012.07.11

地址 010051 内蒙古自治区呼和浩特市新

CN 107469825 A, 2017.12.15

城区爱民街49号

审查员 吴桂莲

(72) 发明人 白杰 邢泽洲 李嫒 梁海欧

孙映晖 许瞳

(74) 专利代理机构 天津翰林知识产权代理事务

所(普通合伙) 12210

专利代理师 赵凤英

(51) Int. Cl.

B01J 23/89 (2006.01)

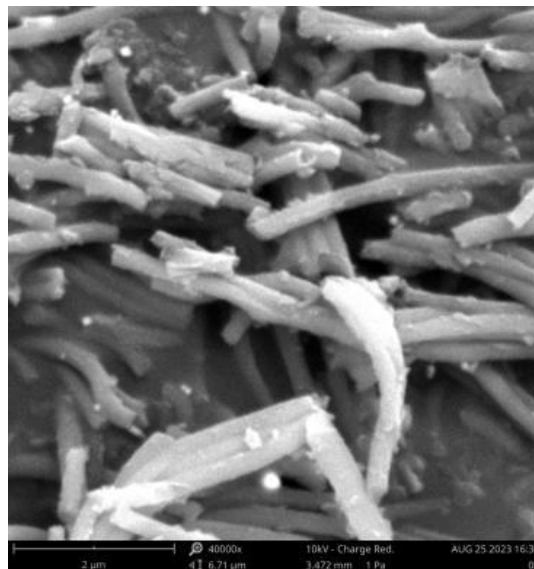
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种碳纳米管封装CuAg双金属催化剂的制备方法和应用

(57) 摘要

本发明为一种碳纳米管封装CuAg双金属催化剂的制备方法和应用。该方法将含有铜、银双金属盐的高分子聚合物溶作为纺丝液,利用静电纺丝-气相沉积法得到Cu、Ag掺杂的中空碳纳米管,然后通过气相沉积,在铜、银掺杂的中空碳纳米管外负载Cu纳米颗粒,得到碳纳米管负载CuAg双金属催化剂。本发明中,Ag的负载量仅为6wt%,在草酸酯加氢制乙醇酸酯反应中乙醇酸酯收率却高达90%以上,解决了现有技术中现有催化剂成本高,催化选择性低的技术问题。



1. 一种碳纳米管封装CuAg双金属催化剂的制备方法,其特征为该方法包括如下步骤:

(1) 将Ag源、第一Cu源、聚丙烯腈和N,N-二甲基甲酰胺混合,得到的混合溶液,然后进行静电纺丝,得到聚丙烯腈纳米纤维;

其中,Ag源和第一Cu源的质量比为4:1;每115-118 g N,N-二甲基甲酰胺加入1.00-2.08g纯Cu和纯Ag、12.88-13.14g聚丙烯腈;所述的纯Cu的质量为第一Cu源中Cu的含量,纯Ag的质量为Ag源中Ag的含量;

所述的静电纺丝的电压为14~18kV,接收距离为14~20cm;

(2) 将聚丙烯腈纳米纤维顺次进行预氧化、煅烧,得到Cu、Ag掺杂的中空碳纳米管;

(3) 通过气相沉积,在铜、银掺杂的中空碳纳米管外负载Cu纳米颗粒,制得碳纳米管负载CuAg双金属催化剂。

2. 如权利要求1所述的碳纳米管封装CuAg双金属催化剂的制备方法,其特征为所述步骤(1)中的第一Cu源为硝酸铜、硫酸铜、乙酰丙酮铜和醋酸铜中一种或几种;

所述步骤(1)中的Ag源包含硝酸银和醋酸银中一种或两种。

3. 如权利要求1所述的碳纳米管封装CuAg双金属催化剂的制备方法,其特征为所述步骤(2)中,预氧化的升温速率为1~3°C/min,温度为250~350°C,时间为1~4h;

所述步骤(2)中,煅烧的升温速率为1~5°C/min,温度为700~900°C,时间为1~4h,氮气气氛下。

4. 如权利要求1所述的碳纳米管封装CuAg双金属催化剂的制备方法,其特征为所述的步骤(3)的气相沉积包括如下步骤:在反应釜内的双层架中,将Cu、Ag掺杂的中空碳纳米管放入上层,第二Cu源放入下层,密闭反应釜、抽真空后,以1~20°C/min的速率升温至为500~600°C,保持1~4h;

其中,质量比为Cu、Ag掺杂的中空碳纳米管:第二Cu源=1:10~20。

5. 如权利要求4所述的碳纳米管封装CuAg双金属催化剂的制备方法,其特征为所述步骤(3)中,气相沉积所用的第二Cu源为氯化铜和氯化亚铜中的一种或两种。

6. 如权利要求1所述的碳纳米管封装CuAg双金属催化剂的制备方法,其特征为所述的碳纳米管封装CuAg双金属催化剂的银的负载量为5%~16%,铜的负载量为15%~30%,其中,碳纳米管外Cu的负载量为5~12%;粒径为200-900nm。

7. 如权利要求1所述方法制得的碳纳米管封装CuAg双金属催化剂的应用,其特征为用于作为草酸酯加氢制乙醇酸酯的催化剂。

8. 如权利要求7所述的应用,其特征为包括如下步骤:将草酸酯和氢气通入装有碳纳米管封装CuAg双金属催化剂的固定床反应器,在195-210°C、2-4MPa下,制得乙醇酸酯;

其中,氢气与草酸酯的摩尔比为60-120,草酸酯空速为0.5-2.5 h⁻¹。

一种碳纳米管封装CuAg双金属催化剂的制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及化学催化剂技术领域,具体为一种碳纳米管封装CuAg双金属催化剂、其制备方法及其作用草酸酯通过催化加氢反应制乙醇酸酯反应催化剂的应用。

背景技术

[0002] 乙醇酸酯(MG)是生产生物可降解塑料聚乙醇酸的前体,同时也是合成纤维素、树脂等的优良溶剂。近年来MG供不应求导致其价格持续上涨,因此亟待开发一条绿色可持续的MG生产路线。

[0003] 从煤出发,经草酸酯加氢制乙醇酸甲酯,乙醇酸甲酯水解制乙醇酸,进而生产聚乙醇酸成为一条目前备受关注的现代煤化工产业。因此实现初步加氢产物乙醇酸甲酯高效合成,是打通煤制聚乙醇酸工艺的关键和难点,也是提升煤制乙二醇工艺技术经济性与市场抗风险能力的重要方向之一。

[0004] 非均相草酸酯加氢反应已有多年的研究历史,但其目标产物多以乙二醇为主,对进一步加氢产物乙醇也有较多报导。但是,第一步加氢产物乙醇酸酯一直被看做副产物而未受到重视。初期草酸酯加氢合成乙醇酸酯的反应催化剂体系一般以有利于制备乙二醇的Cu基催化剂为主,因此乙醇酸酯的选择性较差,且反应稳定性也不高。Ag因其最外围电子结构是满d的结构,对H₂的解离吸附能力以及对草酸酯和乙醇酸酯的活化能均比Cu弱。所以,Ag基催化剂相比于Cu更适用于草酸酯加氢制乙醇酸酯的反应体系中。

[0005] 中国发明专利CN107442113A公布了一种以Ag为主要活性金属的草酸酯加氢制乙醇酸酯的催化剂,在Ag负载量为6%,200℃下,产物选择性在90%以上。但过高的贵金属负载量使其工业应用受到极大的限制。

[0006] 中国发明专利CN102463122A提供了一种用于草酸酯加氢的Cu-Ag/SiO₂催化剂,尽管在贵金属中掺入了非贵金属,但是200℃下,产物乙醇酸甲酯选择性大部分在80%以下。

[0007] 因此,对于草酸酯加氢制乙醇酸酯反应而言,提供一种高选择性、高稳定性且贵金属使用量低的催化剂是本领域亟待解决的难题。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于针对当前技术的局限,提供一种碳纳米管封装CuAg双金属催化剂的制备方法和应用。该方法将含有铜、银双金属盐的高分子聚合物溶作为纺丝液,利用静电纺丝-气相沉积法得到的得到Cu、Ag掺杂的中空碳纳米管,然后通过气相沉积,在铜、银掺杂的中空碳纳米管外负载Cu纳米颗粒,得到碳纳米管负载CuAg双金属催化剂。本发明中,Ag的负载量仅为6wt%,在草酸酯加氢制乙醇酸酯反应中乙醇酸酯收率却高达90%以上,解决了现有技术中现有催化剂成本高,催化选择性低的技术问题。

[0009] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0010] 一种碳纳米管封装CuAg双金属催化剂的制备方法,该方法包括如下步骤:

[0011] (1) 将Ag源、第一Cu源、聚丙烯腈和N,N-二甲基甲酰胺混合,得到的混合溶液,然后

进行静电纺丝,得到聚丙烯腈纳米纤维;

[0012] 其中,Ag源和第一Cu源的质量比为4:1;每115-118 g N,N-二甲基甲酰胺加入1.00-2.08g(纯Cu+纯Ag)、12.88-13.14g聚丙烯腈;所述的纯Cu的质量为第一Cu源中Cu的含量,纯Ag的质量为Ag源中Ag的含量;

[0013] 所述的静电纺丝的电压为14~18kV,接收距离为14~20cm;

[0014] (2)将聚丙烯腈纳米纤维顺次进行预氧化、煅烧,得到Cu、Ag掺杂的中空碳纳米管催化剂;

[0015] (3)通过气相沉积,在铜、银掺杂的中空碳纳米管外负载Cu纳米颗粒,制得碳纳米管负载CuAg双金属催化剂。

[0016] 所述步骤(1)中的第一Cu源为硝酸铜、硫酸铜、乙酰丙酮铜和醋酸铜中一种或几种。

[0017] 所述步骤(1)中的Ag源包含硝酸银和醋酸银中一种或两种。

[0018] 所述步骤(2)中,预氧化的升温速率为1~3°C/min,温度为250~350°C,时间为1~4h。

[0019] 所述步骤(2)中,煅烧的升温速率为1~5°C/min,温度为700~900°C,时间为1~4h,氮气气氛下。

[0020] 所述的步骤(3)的气相沉积包括如下步骤:在反应釜内的双层架中,将Cu、Ag掺杂的中空碳纳米管放入上层,第二Cu源放入下层,密闭反应釜、抽真空后,以1-20°C/min的速率升温至为500-600°C,保持1-4h。

[0021] 其中,质量比为Cu、Ag掺杂的中空碳纳米管:第二Cu源=1:10~20,

[0022] 所述步骤(3)中,气相沉积所用的第二Cu源为氯化铜和氯化亚铜中的一种或两种。

[0023] 所述步骤(3)中,气相沉积升温煅烧的升温速率为1~5°C/min,温度为500~800°C,时间为2~6h。

[0024] 所述的碳纳米管封装CuAg双金属催化剂的银的负载量为5%~16%,铜的负载量为15%~30%,其中,碳纳米管外Cu的负载量为5-12%;粒径为200-900nm;

[0025] 所述方法制得的碳纳米管封装CuAg双金属催化剂的应用,用于作为草酸酯加氢制乙醇酸酯的催化剂。

[0026] 具体包括如下步骤:将草酸酯和氢气通入装有碳纳米管封装CuAg双金属催化剂的固定床反应器,在195-210°C、2-4MPa下,制得乙醇酸酯;

[0027] 其中,氢气与草酸酯的摩尔比为60-120,草酸酯空速为0.5-2.5 h⁻¹。

[0028] 本发明的实质性特点为:

[0029] 当前技术中,非均相草酸酯加氢的催化剂以Cu基催化剂为主,容易生成乙二醇,对于乙醇酸酯选择性不高。Ag因其最外围电子结构是满d的结构,对H₂的解离吸附能力以及对草酸酯和乙醇酸酯的活化能均比Cu弱。所以,理论上Ag基催化剂相比于Cu更适用于草酸酯加氢制乙醇酸酯的反应体系中。

[0030] 本发明中,元素Cu和Ag是催化活性位点,通过静电纺丝技术,可以高度分散Cu、Ag,极大减小其颗粒的团聚,暴露活性位点,从而增强催化活性中心与草酸酯接触。静电纺丝制备了含金属的PAN膜,之后对其进行预氧化和高温煅烧。在预氧化过程中,PAN会发生交联反应,不仅增强自身结构的稳定性,同时将金属锚定在PAN膜中。随着温度的升高,PAN会膜被碳化,形成Cu、Ag掺杂的中空碳纳米管。这一步形成的催化剂中,碳纳米管是以单质形式的

无定形碳存在,Cu和Ag是以氧化态存在。与碳材料直接负载的金属氧化物催化剂相比,经过反应前的还原处理后,封装的金属能够更多的保持一价,并高度分散。此时大量的一价Cu、一价Ag是活化反应物羰基的活性位点。

[0031] 随后采用气相沉积法来进一步增加Cu的含量。在气相沉积的过程中,氯化铜会升华并附着到碳纳米管表面。经过反应前的氢气还原预处理后,这部分Cu会大量转变为零价Cu,提供了更多氢气解离位点。

[0032] 经过上述两步最终获得了同时包含氧化态和还原态的铜、银双金属催化,而碳以单质形式的无定形碳存在。与普通的负载相比,本发明专利制备了碳纳米管封装CuAg双金属催化剂,铜、银高度分散,在双金属协同催化作用下,可以极大地增强乙醇酸酯的选择性与产率。Ag的负载量仅为6wt%,乙醇酸酯收率却高达90%。

[0033] 本发明的有益效果:

[0034] 本发明的草酸酯加氢制备乙醇酸酯的方法,采用了静电纺丝-气相沉积法制备了碳纳米管封装CuAg双金属催化剂(样品1),可以有效地提高乙醇酸酯的收率。该催化剂的性能优于CuAg双金属浸渍于中空碳纳米管(对比样1)和相同金属含量的Ag封装于碳纳米管内(对比样2)。在相同的反应条件下,对比样1的乙醇酸酯收率为63.4%,对比样2的产物收率为72.1%,而样品1的产物收率为93.4%,表明成功降低了催化剂中贵金属的使用量。

附图说明

[0035] 图1为实施例1中得到的碳纳米管封装CuAg双金属催化剂样品1的SEM图。

[0036] 图2为实施例1中,通过气相沉积,在铜、银掺杂的中空碳纳米管外负载Cu纳米颗粒,制的碳纳米管负载CuAg双金属催化剂的SEM图。

具体实施方式

[0037] 下面结合实施例对本发明提供的技术方案进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0038] 实施例1: 催化剂的制备

[0039] 样品1的制备

[0040] (1)称取1.57g(即7.87 mmol,0.503g Cu)一水合乙酸铜、0.94g(即5.56 mmol,0.6g Ag)硝酸银、12.9g聚丙烯腈(相当于单体丙烯腈的总摩尔量为243.12mmol)和115.95g N,N-二甲基甲酰胺于锥形瓶中混合,以400 rpm的搅拌速率搅拌24 h,得到纺丝溶液。将所得前驱体溶液进行静电纺丝,正负极电压差为18 kv,纺丝管口与铝箔接收板之间的距离为19 cm,经过一段时间的收集,得到纤维膜。

[0041] (2)随后将所得纤维膜进行高温碳化:先以2 °C/min的速率升温至300°C,在300°C下预氧化2 h,预氧化完成后通入氮气,在氮气气氛下继续以2 °C/min的速率升温至850°C并在850°C下煅烧2 h,降温至200°C后结束氮气保护,从而得到含有掺杂Cu、Ag双金属的碳纳米管。催化剂的SEM图如图1所示。ICP(型号为Agilent5110)测试得封装后的金属铜含量为5wt%,银含量为6wt%,主要以氧化物形式存在。

[0042] (3)将所得含有的铜银碳纤维取(0.02g)放入石英杯上层(石英杯上层放置一个立柱片,碳纤维放在立柱中间,立柱片下有孔,便于通气),下层放置0.25g(1.86mmol)氯化铜。

在升温过程中,氯化铜会升华,通过立柱的通气孔附着到碳纤维上,在微观上氯化铜会附着在碳纤维的表面,如图2所示。将石英杯用铝箔包裹,并置于(气相沉积炉)。将反应釜封闭,用泵将反应釜内的气体抽空,用氮气置换空气三次,最后将氮气抽空。抽真空后,以5°C/min的速率升温至为550°C,保持2 h。待冷却后,得到碳纳米管封装CuAg双金属催化剂样品1。经ICP(型号为Agilent5110)测试得测得铜的质量含量为14wt%,银的含量为6 wt%,其中,碳纳米管外Cu的负载量为9%。

[0043] 实施例2-3:样品2-3的制备

[0044] 在其他条件与样品1的制备方法完全相同的条件下,仅将步骤(1)中的乙酸铜和硝酸银的添加量由1.57g(即7.87 mmol)乙酸铜0.94g(即5.56 mmol)硝酸银,分别改变为2.36g(即11.81 mmol)乙酸铜+1.42g(即8.34mmol)硝酸银(样品2),1.57g(即7.87 mmol)乙酸铜+1.88g(即11.12mmol)硝酸银(样品3)

[0045] 实施例4-5:样品4-5的制备

[0046] 在其他条件与样品1的制备方法完全相同的条件下,仅将铜的前驱体改变为(等摩尔量的)硝酸铜(样品4)和乙酰丙酮铜(样品5)。

[0047] 对比样1的制备

[0048] 对比例1中样品的具体步骤同样品1的制备,不同之处在于静电纺丝过程不添加铜银金属前驱体。铜银金属前驱体通过普通浸渍法负载于碳纳米管表面,最近进行气相沉积。

[0049] 对比样2的制备

[0050] 对比例2中样品的具体步骤同样品1的制备,不同之处在于静电纺丝过程中不添加铜前驱体,银前驱体的添加摩尔量与样品1中该步骤铜银总摩尔量相等。

[0051] 对比样3的制备

[0052] 对比例3中样品的具体步骤同样品1的制备,不同之处在于静电纺丝过程中不添加银前驱体,铜前驱体的添加摩尔量与样品1中该步骤铜银总摩尔量相等。

[0053] 实施例6:不同催化剂样品催化草酸酯加氢制乙醇酸酯反应性能

[0054] 将样品1-5(即实施例1-5的产物)及对比样1-2的产物作为催化剂,在固定床反应器中评价其对草酸酯加氢制乙醇酸酯反应的催化性能。取适量催化剂原粉压片成型,之后破碎、过筛,筛分出40~60目的催化剂颗粒用于之后的反应评价。将其0.5g装入内径为8 mm的微型固定床反应器的恒温段内后,首先对催化剂进行预处理,在H₂气氛下300 °C、2 MPa处理3 h,之后将草酸酯二甲酯、甲醇混合液通过微量进样泵、经过预热炉加热气化,与H₂混合进入反应管,在200°C,2MPa,H₂/DMO=80(摩尔比)下进行反应,草酸酯空速为1.5 h⁻¹。通过色谱检测结果,得到上述样品催化草酸酯加氢制乙醇酸酯反应的活性和选择性。反应稳定后的结果列于表1:

表 1 不同催化剂催化草酸酯加氢制乙醇酸酯反应性能

催化剂样品	乙醇酸酯收率 (%)
样品 1	93.4%
样品 2	92.9%
样品 3	91.7%
样品 4	92.8%
样品 5	92.4%
对比样 1	63.4%
对比样 2	72.1%
对比样 3	20.1%

[0055]

[0056] 从表1可以看出,本发明所制备的碳纳米管负载CuAg双金属催化剂能够大大提高草酸酯加氢制乙醇酸酯的收率。

[0057] 实施例7:在不同反应温度下草酸酯加氢制乙醇酸酯反应结果。

[0058] 所评价的催化剂为碳纳米管负载CuAg双金属催化剂样品1,将反应温度改为190 °C、195 °C、205 °C,其他反应条件与实施例1相同,催化剂评价结果见表2,可以看出随着反应温度升高,催化剂对反应物乙酸甲酯的收率先提高后降低,其降低的原因为高温发生过度加氢,乙醇酸酯选择性下降。

表 2 不同反应温度下样品 1 催化草酸酯加氢制乙醇酸酯反应结果

反应温度 (°C)	乙醇酸酯收率 (%)
190	64.9
195	81.5
200	93.4
205	87.1

[0059]

[0060] 实施例8:在不同液时空速下草酸酯加氢制乙醇酸酯反应结果。

[0061] 所评价的催化剂为碳纳米管负载CuAg双金属催化剂样品1,将反应物H₂/DMO摩尔比改为60、70、80、90,其他反应条件与实施例1相同。催化剂评价结果见表3,可以看出较高的H₂浓度有利于产物乙醇酸酯生成。

表 3 不同氢酯比下样品 1 催化草酸酯加氢制乙醇酸酯反应结果

	氢酯比	乙醇酸酯收率 (%)
[0062]	60	79.5
	70	87.4
	80	93.4
	90	93.1

[0063] 实施例9:在不同反应压力下草酸酯加氢制乙醇酸酯反应结果。

[0064] 所评价的催化剂为碳纳米管负载CuAg双金属催化剂样品1,将反应压力改为1 MPa、1.5MPa、2.0 MPa、2.5 MPa,原料气组成均与实施例6相同,其他反应条件与实施例1相同。催化剂评价结果见表4,可以看出提高反应压力。

表 4 不同原料气组成下样品 1 催化草酸酯加氢制乙醇酸酯反应结果

	反应压力 (MPa)	乙醇酸酯收率 (%)
[0065]	1	66.1
	1.5	84.9
	2	93.4
	2.5	85.1

[0066] 由以上实施例可知,本发明提供了一种碳纳米管负载CuAg双金属催化剂及其制备方法和应用,首先将Cu源、Ag源、聚丙烯腈和N,N-二甲基甲酰胺混合,得到的混合溶液进行静电纺丝,得到聚丙烯腈纳米纤维;然后将聚丙烯腈纳米纤维顺次进行预氧化、煅烧,得到Cu、Ag掺杂的中空碳纳米管催化剂;最后通过气相沉积,在铜、银掺杂的中空碳纳米管外负载Cu纳米颗粒,制的碳纳米管负载CuAg双金属催化剂。所述Cu源、Ag源、聚丙烯腈和N,N-二甲基甲酰胺的摩尔比为3~6:1~6:3~7:30~70。本发明提供的中空ZnO纳米管催化剂制备方法简单,成本低廉。使用碳纳米管负载CuAg双金属催化剂用于草酸酯加氢合成乙醇酸酯反应中,产物收率高达93.4%,拓展了碳纳米管负载CuAg双金属催化剂的应用领域。

[0067] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

[0068] 本发明未尽事宜为公知技术。

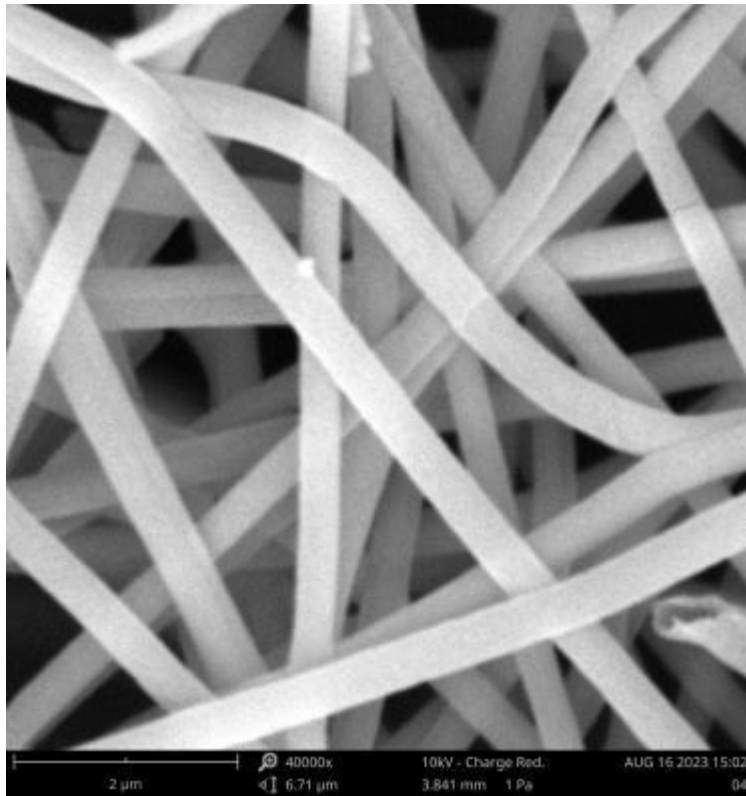


图 1

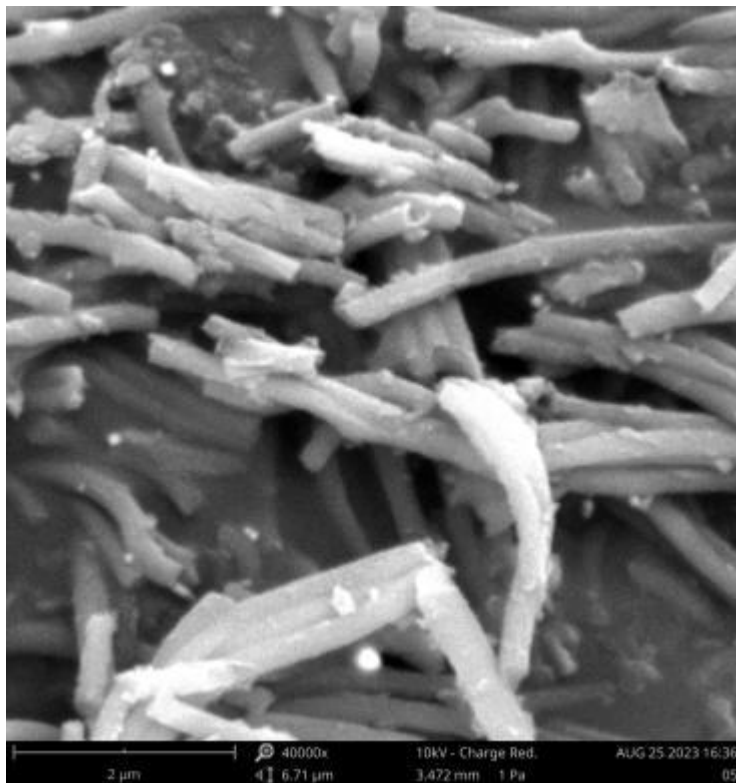


图 2