



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106861689 B

(45)授权公告日 2020.02.07

(21)申请号 201510908839.X

C07C 29/157(2006.01)

(22)申请日 2015.12.10

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106861689 A

Hao Feng et al., Palladium catalysts synthesized by atomic layer deposition for methanol decomposition.《Chem.Mater.》.2010,第22卷3133-3142.

(43)申请公布日 2017.06.20

(73)专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

于杨.含水滑石铜锌铝催化剂上CO<sub>2</sub>加氢制甲醇研究.《能源化工》.2015,第36卷(第4期),1-7.

(72)发明人 黄延强 续晶华 苏雄 段洪敏

张涛

李冰杰等.ZnAl水滑石负载钯催化剂的制备及催化性能.《化工进展》.2014,第33卷(第10期),2661-2664、2706.

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司

公司 21002

审查员 刘浩英

代理人 马驰

(51)Int.Cl.

B01J 23/60(2006.01)

C07C 31/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

一种Pd基催化剂及其制备和应用

(57)摘要

本发明涉及一种Pd基催化剂的制备方法及其在CO<sub>2</sub>加氢合成甲醇反应中的应用,具体说该催化剂以水滑石为前驱体制得载体ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,然后采用原子层沉积法在其表面负载金属Pd,制得Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。金属Pd的质量百分含量为0.1%-10.0%。ZnO与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔比为1:1-3:1。本发明催化剂具有高活性、高选择性的特点,其中甲醇选择性可以高达94.5%,为制备高选择性合成甲醇催化剂提供了一种方法,具有很好的应用前景。

1. 一种Pd基催化剂,其特征在于:以水滑石为前驱体制得载体ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,然后采用原子层沉积法制得Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂;Pd的质量含量为0.1%–10.0%;ZnO与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔比为1:1–3:1;

所述Pd基催化剂的制备方法如下:

(1) Zn–Al水滑石前驱体的制备

分别称取可溶性锌和铝的盐,Zn<sup>2+</sup>与Al<sup>3+</sup>的摩尔比为1:1–6:1,溶于去离子水中配成混合盐溶液A;另配制等体积的碱溶液B,并置于20–50℃水浴锅中,在剧烈搅拌下将A溶液滴加入B溶液中;滴加结束后,将悬浊液的pH值调至9–11;然后升高水浴温度至55–80℃,继续搅拌晶化3–20 h,然后用去离子水对沉淀进行2次以上洗涤、抽滤,至滤液的pH值为中性,将滤饼转移至烘箱干燥后,即制得具有层状结构的水滑石前驱体;

(2) Pd基催化剂的制备

以上述制得的Zn–Al水滑石为载体,采用原子层沉积法制备Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂;具体步骤为:a)将Zn–Al水滑石分散于无水乙醇中,经超声处理后得到颗粒分散开的悬浮液,然后将该悬浮液中的乙醇溶液蒸干,得到干燥的Zn–Al水滑石样品;将此样品转移至原子层沉积样品室中;b)用氮气清洗原子层沉积设备的样品室及管路;c)设置原子沉积的参数为:采用常温液体源前驱体,前驱体的脉冲进样和清洗时间分别设定为0.5 s和5 s;样品室沉积温度设定为300℃;O<sub>3</sub>源的脉冲进样、和清洗时间分别设定为1 s和5 s;循环沉积180–500次;d)将上述样品取出后稍作研磨,在还原性气氛中预处理后,即制得Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂;

所述催化剂用于二氧化碳加氢合成甲醇反应中;

所述催化剂的活性中心为PdZn合金以及部分被还原的ZnO<sub>x</sub>岛修饰的Pd;

所述碱溶液为碳酸钠和氢氧化钠的混合溶液。

2. 一种权利要求1所述的Pd基催化剂的制备方法,其特征在于:

(1) Zn–Al水滑石前驱体的制备

分别称取可溶性锌和铝的盐,Zn<sup>2+</sup>与Al<sup>3+</sup>的摩尔比为1:1–6:1,溶于去离子水中配成混合盐溶液A;另配制等体积的碱溶液B,并置于20–50℃水浴锅中,在剧烈搅拌下将A溶液滴加入B溶液中;滴加结束后,将悬浊液的pH值调至9–11;然后升高水浴温度至55–80℃,继续搅拌晶化3–20 h,然后用去离子水对沉淀进行2次以上洗涤、抽滤,至滤液的pH值为中性,将滤饼转移至烘箱干燥后,即制得具有层状结构的水滑石前驱体;

(2) Pd基催化剂的制备

以上述制得的Zn–Al水滑石为载体,采用原子层沉积法制备Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂;具体步骤为:a)将Zn–Al水滑石分散于无水乙醇中,经超声处理后得到颗粒分散开的悬浮液,然后将该悬浮液中的乙醇溶液蒸干,得到干燥的Zn–Al水滑石样品;将此样品转移至原子层沉积样品室中;b)用氮气清洗原子层沉积设备的样品室及管路;c)设置原子沉积的参数为:采用常温液体源前驱体,前驱体的脉冲进样和清洗时间分别设定为0.5 s和5 s;样品室沉积温度设定为300℃;O<sub>3</sub>源的脉冲进样、和清洗时间分别设定为1 s和5 s;循环沉积180–500次;d)将上述样品取出后稍作研磨,在还原性气氛中预处理后,即制得Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂;

所述碱溶液为碳酸钠和氢氧化钠的混合溶液。

3. 根据权利要求2所述Pd基催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述的碱溶液为碳酸钠和氢氧化钠的混合溶液,二者摩尔比为1:0.3–1:1,其中氢氧化钠的质量浓度为

0.05-0.30g mL<sup>-1</sup>;可溶性锌的质量浓度0.12-0.72 g mL<sup>-1</sup>。

4. 根据权利要求2所述Pd基催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述的常温液体源前驱体为Pd(thd)<sub>2</sub>。

5. 根据权利要求2所述Pd基催化剂的制备方法,其特征在于:催化剂在还原性气氛中预处理:还原过程为200-600℃、H<sub>2</sub>气氛中还原0.5-2h。

6. 一种权利要求1所述Pd基催化剂的应用,其特征在于:用于二氧化碳加氢合成甲醇反应中。

7. 根据权利要求6所述的Pd基催化剂的应用,其特征在于:反应温度为140-300℃。

## 一种Pd基催化剂及其制备和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种CO<sub>2</sub>加氢合成甲醇的催化剂,具体说是Pd基催化剂的制备方法及其在CO<sub>2</sub>加氢合成甲醇反应中的应用。

### 背景技术

[0002] CO<sub>2</sub>加氢合成甲醇反应再次引起人们的广泛兴趣,不仅因为甲醇是一种重要的清洁燃料和化学原料,更重要的是,通过该项技术即可实现可再生能源的存储,又可实现二氧化碳的资源化利用。若能突破二氧化碳在温和条件下高效固定,氢气又可大规模从可再生能源(风能,太阳能,生物质等)获得,将进一步提升CO<sub>2</sub>加氢合成甲醇反应的经济和技术可行性。

[0003]  $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = -49.43 \text{kJ mol}^{-1}$  (1)

[0004] 如方程(1)所示,从热力学角度分析,升高压力和降低反应温度有利于提高甲醇的收率。然而,从动力学角度分析,低温下反应速率非常缓慢。将反应温度升高至200℃之上,方可获得较高的二氧化碳活化速率。然而,高温下除了甲醇外,还会生成一氧化碳,烃类和醇类等副产物,从而降低了甲醇的选择性和收率。因此,制备高选择性的催化剂至关重要。目前,工业上采用的是Cu基催化剂,然而该催化剂存在热稳定性差的缺点。尤其在间歇式反应中,催化剂一旦接触微量氧气,由于Cu的自燃性,导致Cu纳米粒子发生烧结,催化剂的结构遭到破坏,从而降低了催化剂的使用寿命。与Cu基催化剂相比,Pd基催化剂具有良好的热稳定性和抗烧结性,因此被认为是一种具有潜在应用价值的催化剂体系。更具优势的是,在氧化环境中,Pd即使被氧化为PdO,在还原气氛下又可原位被还原,使得反应及时恢复到正常运转状态。

[0005] 载体的类型(SiO<sub>2</sub>,CeO<sub>2</sub>,ZnO,多壁碳纳米管等)、制备方法和预处理条件等因素可以改变Pd基催化剂的几何结构、电子性能等,从而显著影响了CO<sub>2</sub>加氢合成甲醇的活性和选择性。目前,在二氧化碳加氢合成甲醇的Pd基催化剂中,ZnO是已报道中最好的载体。但是其比表面积低,结构稳定性差。将Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂到ZnO中,制备一种ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合氧化物做载体,可以弥补ZnO的缺点,从而显著改进催化性能。然而,催化剂的制备方法至关重要。以水滑石为前驱体负载的金属催化剂经还原后具有比表面积大、氧化物载体组成均匀、金属活性中心分散度高等优点,在催化领域被广泛应用。传统负载型金属催化剂的制备方法有共沉淀法、沉积沉淀和浸渍法,上述制备方法存在金属负载不均匀,难以精确控制负载量,易发生二次团聚,且活性组分易流失等缺点,导致催化效果降低。原子层沉积法能够控制前体以单分子层厚度在薄膜表面生长,常被用于制备高度分散的异相催化剂。与传统非均相催化剂制备方法相比,原子层沉积技术具有原子水平上金属粒子尺寸可控、分散度高,重复性好,且金属与载体作用力更强等优点,从而促进了催化剂的催化性能。

### 发明内容

[0006] 本发明就是针对上述问题,提供了一种Pd基催化剂的制备及其在二氧化碳加氢合

成甲醇中的应用。

[0007] 为了实现本发明的上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 以锌铝水滑石为前驱体制得载体ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,然后采用原子层沉积法制得Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。Pd的质量含量为0.1%-10.0%。ZnO与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔比为1:1-3:1。催化剂还原温度为200-600℃。该催化剂的活性中心为PdZn合金以及部分被还原的ZnO<sub>x</sub>岛修饰的Pd。

[0009] 催化剂的制备方法,包含以下步骤:

[0010] 1 水滑石前驱体的制备

[0011] 分别称取一定量的可溶性锌和铝的盐溶液(Zn<sup>2+</sup>与Al<sup>3+</sup>的摩尔比为1:1-3:1),溶于50mL去离子水中配成混合盐溶液A。另配制等体积的混合碱溶液B,并至于20-50℃水浴锅中,剧烈搅拌下将A溶液滴加入B溶液中。滴加结束后,将上述悬浊液的pH值调至9-11。然后升高水浴温度至55-80℃,继续搅拌晶化3-20h,然后用去离子水对沉淀进行多次洗涤、抽滤,至滤液的pH值为中性,将滤饼转移至烘箱干燥后,即制得具有层状结构的水滑石前驱体。

[0012] 2 Pd基催化剂的制备

[0013] 以上述制得的Zn-Al水滑石为载体,采用原子层沉积法制备Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。具体步骤为:a)将Zn-Al水滑石分散于无水乙醇中,经超声处理一段时间后得到颗粒分散开的悬浮液,然后将该悬浮液中的乙醇溶液缓慢蒸干,得到干燥的Zn-Al水滑石样品。将此样品转移至原子层沉积样品室中;b)用氮气清洗原子层沉积设备的样品室及管路;c)设置原子沉积的参数为:采用常温液体源前驱体,前驱体的脉冲进样和清洗时间分别设定为0.5s和5s;样品室沉积温度设定为300℃;O<sub>3</sub>源的脉冲进样、和清洗时间分别设定为1s和5s;循环沉积180-500次;d)将上述样品取出后稍作研磨,在还原性气氛中预处理后,即制得Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。

[0014] (1)步骤1中所述的碱溶液为碳酸钠和氢氧化钠的混合溶液,二者摩尔比为1:0.3-1:1。

[0015] (2)步骤2中所述的金属前驱体为Pd(thd)<sub>2</sub>。

[0016] (3)催化剂的还原过程为200-600℃H<sub>2</sub>气氛中还原0.5-2h。

[0017] (4)可用于二氧化碳加氢合成甲醇反应中,反应温度为140-300℃。

[0018] (5)催化剂在使用前需要经过预处理,其过程为将催化剂在200-600℃下、H<sub>2</sub>气氛中还原0.5-2h。

[0019] 本发明的有益效果:

[0020] 本发明提供的催化剂具有很高的甲醇选择性和二氧化碳转化率,且活性组分稳定性高,具有很好的应用价值。

## 具体实施方式

[0021] 实施例1

[0022] 共沉淀法制备5wt%Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。具体过程如下:分别称取一定量的氯化钡、硝酸锌和硝酸铝(Zn<sup>2+</sup>与Al<sup>3+</sup>的摩尔比为2:1),溶于50mL去离子水中配成混合盐溶液A。另将一定量的碳酸钠和氢氧化钠(碳酸钠和氢氧化钠摩尔比为2:3)溶于50mL去离子水中,配成混合碱溶液B。在35℃恒温水浴下将A溶液以3mL min<sup>-1</sup>的速度滴加入B溶液中,滴加过程

中剧烈搅拌。滴加结束后,用NaOH溶液( $3\text{mol L}^{-1}$ )将上述悬浊液的pH值调至10。然后升高水浴温度至 $65^\circ\text{C}$ ,继续搅拌晶化18h,得到白色沉淀。用去离子水对沉淀进行多次洗涤、抽滤,至滤液的pH值为中性,将滤饼转移至 $60^\circ\text{C}$ 烘箱干燥12h,然后在 $300^\circ\text{C}$ 下用纯氢气还原1h,即制得5wt%Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。

[0023] 对比例1

[0024] 采用沉积沉淀法制得5wt%Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂:在超声波下,将1.0g Zn-Al水滑石分散到100mL去离子水中,水浴加热至 $60^\circ\text{C}$ 。然后把PdCl<sub>2</sub>溶液(4.39mL,含52.7mg Pd)逐滴加入上述悬浊液中,滴加过程中剧烈搅拌。滴加结束后,用Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液( $0.85\text{mol L}^{-1}$ )将上述悬浊液的pH值调至9,在 $60^\circ\text{C}$ 水浴中搅拌3h。然后用去离子水对沉淀进行洗涤、抽滤,至滤液中检测不到氯离子为止。将滤饼移至 $60^\circ\text{C}$ 烘箱干燥12h,然后在 $300^\circ\text{C}$ 下用纯氢气还原1h,即制得5wt%Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。

[0025] 对比例2

[0026] 采用浸渍法制备5wt%Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。具体过程如下:将1.0g Zn-Al水滑石加入到已配好的Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O溶液中(5mL,含52.5mg Pd),在室温下静置2h后,转入 $60^\circ\text{C}$ 烘箱干燥12h。干燥后将试样在 $300^\circ\text{C}$ 空气气氛下煅烧2h,然后再用纯氢气于 $300^\circ\text{C}$ 下还原1h。

[0027] 对比例3

[0028] 采用原子层沉积法制备5wt%Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。具体步骤为:a)将Zn-Al水滑石分散于无水乙醇中,经超声处理一段时间后得到颗粒分散开的悬浮液,然后将该悬浮液中的乙醇溶液缓慢蒸干,得到干燥的Zn-Al水滑石样品。将此样品转移至原子层沉积样品室中;b)用氮气清洗原子层沉积设备的样品室及管路;c)设置原子沉积的参数为:采用常温液体源前驱体Pd(thd)<sub>2</sub>,Pd(thd)<sub>2</sub>的脉冲进样和清洗时间分别设定为0.5s和5s;样品室沉积温度设定为 $300^\circ\text{C}$ ;O<sub>3</sub>源的脉冲进样、和清洗时间分别设定为1s和5s;循环沉积300次;d)将上述样品取出后稍作研磨,在还原性气氛中预处理后,即制得Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。

[0029] 实施例4

[0030] 催化性能评价:二氧化碳加氢合成甲醇反应中催化剂的活性评价是在固定床上进行的。具体实验过程如下:将0.5g催化剂(20~40目)、2g石英砂(20~40目)混合均匀后,装入直径为6mm的不锈钢反应管中。在大气压下向反应管内通入纯氢气( $20\text{mL min}^{-1}$ )后于 $300^\circ\text{C}$ 下将催化剂原位还原1h后,切换成氦气,吹扫降温至反应起始温度( $180^\circ\text{C}$ )。然后将反应管中气体切换为原料气( $V_{\text{H}_2}/V_{\text{CO}_2}/V_{\text{N}_2}=69/23/8,30\text{mL min}^{-1}$ ),升压至3.0MPa,待反应达到稳定后用色谱在线取样分析。原料气和产物的组成在Agilent 6890N色谱上在线检测分析,配置TCD和FID两个检测器,TDX-01(2.0m×2mm)和FFAP(30.0m×0.32mm×1.0μm)两根色谱柱,其中前一根柱子用于检测分析CO和CO<sub>2</sub>,后一根色谱柱用于检测分析CH<sub>4</sub>和CH<sub>3</sub>OH。

[0031] 表1 不同载体、制备方法获得的催化剂上活性测试结果,反应温度为 $180^\circ\text{C}$ 。

	催化剂	制备方法	还原温度	$C_{CO_2}$ %	$S_{CH_3OH}$ %
	5 wt% Pd/ZnO	沉积沉淀	300 °C	2.5	72.2
[0032]	5 wt% Pd/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	沉积沉淀	300 °C	2.9	79.4
	5 wt% Pd/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	浸渍	300 °C	0.6	65.9
	5 wt% Pd/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	共沉淀	300 °C	1.3	86.0
	5 wt% Pd/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	原子层沉积	300 °C	4.5%	85%

[0033] 由表1可以看出：利用锌铝水滑石前驱体制得的Pd/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂，其二氧化碳转化率和甲醇选择性均高于ZnO负载的Pd催化剂。与浸渍法、沉积沉淀和共沉淀法制得的催化剂相比，原子层沉积法制得的催化剂上二氧化碳转化率和甲醇选择性最高。以上实验结果表明原子层沉积法具有优势，提高了催化性能。