



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110980750 B

(45) 授权公告日 2022. 10. 21

(21) 申请号 201911349783.3

B01J 21/16 (2006.01)

(22) 申请日 2019.12.24

B01J 35/10 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01J 20/10 (2006.01)

申请公布号 CN 110980750 A

B01J 20/28 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.04.10

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/48 (2006.01)

(73) 专利权人 福州大学

审查员 高李芳

地址 350002 福建省福州市鼓楼区工业路  
523号

(72) 发明人 江莉龙 赵思萌 骆盈盈 米金星  
刘福建

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限  
公司 35100

专利代理师 林文弘 蔡学俊

(51) Int. Cl.

C01B 33/22 (2006.01)

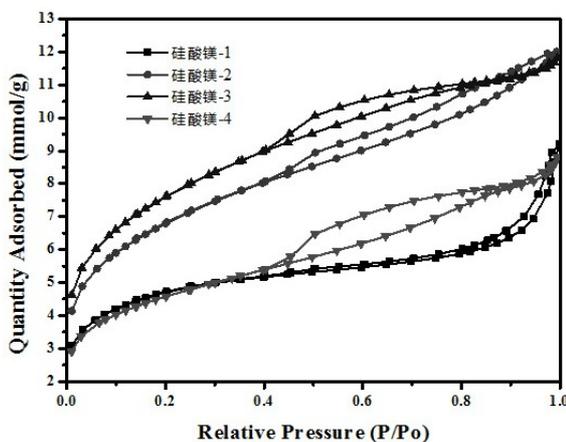
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种介孔硅酸镁的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种介孔硅酸镁的制备方法及其应用,其以镁盐和硅酸盐为原料,经过溶解、过滤、混合搅拌等处理步骤,调节pH值至8-14,并将所得混合碱液在60-110℃加热搅拌1-8 h,经过洗涤、干燥后得到大比表面积的介孔硅酸镁。该方法采用无模板剂合成方法,大大降低了制备成本,同时所制备的硅酸镁具有较大的比表面积,良好的孔道结构和丰富的表面羟基,在羰基硫催化水解过程中展示出优异的催化活性。



1. 一种介孔硅酸镁在COS催化水解反应中的应用,其特征在于:以COS和N<sub>2</sub>为原料气体,并通入水蒸气进行COS催化水解反应;

所述介孔硅酸镁的制备方法包括以下步骤:以镁盐和硅酸盐为原料,经过溶解、过滤、混合搅拌后得到混合溶液,再使用碱液调节pH值,然后进行热处理、洗涤、干燥后得到介孔硅酸镁;所述镁盐为氯化镁、硝酸镁、硫酸镁中的一种,所述硅酸盐为硅酸钠,所述镁盐与硅酸盐的摩尔比为0.5-2,所用碱液为氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液;所述热处理的温度为60-110℃,热处理的时间为1-8 h。

2. 根据权利要求1所述的介孔硅酸镁在COS催化水解反应中的应用,其特征在于:所述的溶解过程是以水为溶剂,并将镁盐和硅酸盐溶于水后剧烈搅拌溶解,溶解搅拌速度为500~800 rpm。

3. 根据权利要求1所述的介孔硅酸镁在COS催化水解反应中的应用,其特征在于:所述调节pH值是通过逐滴滴加碱液的方式进行调整,pH值为8-14。

4. 根据权利要求1所述的介孔硅酸镁在COS催化水解反应中的应用,其特征在于:所述洗涤过程是用热去离子水进行多次洗涤,洗至pH值为7。

## 一种介孔硅酸镁的制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于无机功能材料制备技术领域,具体涉及一种介孔硅酸镁的制备方法及其应用。

### 背景技术

[0002] 全球经济迅猛增长,对能源的需求与日俱增。然而,能源的低效率使用造成严重的污染,环境问题愈加严重。大气中的污染物严重影响空气质量和威胁人类健康。有毒害的含硫化物是造成大气污染的重要原因。羰基硫(COS)是硫化物的典型代表,但其化学性质不活泼,在脱除上比较困难。

[0003] 目前,工业上脱除COS的方法主要有加氢转化法、吸收法、氧化转化法、光解法、水解法。水解反应( $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ )是工业上应用最为广泛的反应之一。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是最常见的中低温COS水解催化剂载体,其本身具有一定的活性。进一步负载碱性组分后可明显增强碱性中心,进一步提高水解活性。但以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的催化剂稳定性一般,并且当原料气的含量高时,其转化率较低。活性炭因具有丰富的微孔结构和良好的电子传导性等特点,也被作为载体应用到COS水解反应中。但硫化物及硫酸盐的沉积易导致催化剂中毒,影响其寿命。专利CN106861665A公布了一种在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上负载草酸钾的水解催化剂,所公布的催化剂具有优良的催化水解性能,但催化剂载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备需要多种模板剂,制备成本高,过程繁琐。专利CN101703928A公布了一种活性炭载体的水解催化剂,其制备过程简单,水解催化活性良好,但其抗硫酸盐性能较差,催化寿命较短。

[0004] 基于上述问题,我们提出一种无模板制备大比表面介孔硅酸镁的制备方法。将镁盐和硅酸盐经过简单的溶解、过滤、混合搅拌处理后调节pH值至8-14,再进行简单热处理和洗涤后得到大比表面积的介孔硅酸镁。所制备的硅酸镁不仅比表面积大,且具有良好的孔道结构和丰富的表面羟基,可展示出优异的催化活性。

### 发明内容

[0005] 本发明提供了一种介孔硅酸镁的制备方法及其应用,通过无模板剂的合成条件下制备大比表面积的介孔硅酸镁,且具有丰富的表面羟基。所制备的介孔硅酸镁可应用于催化COS水解领域,在无需负载其他活性组分的条件下便可达到较高的催化转化率。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 以镁盐和硅酸盐为原料,经过溶解、过滤、混合搅拌,再通过碱液调节至一定的pH值,然后进行热处理、洗涤、干燥后得到介孔硅酸镁,可用于有机硫催化水解反应。

[0008] 进一步地,所述的镁盐为氯化镁、硝酸镁、硫酸镁中的一种,所述的硅酸盐为硅酸钠,所用的碱液为氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液中的一种,镁盐和硅酸盐的摩尔比为0.5-2。

[0009] 进一步地,所述的溶解过程是将可溶性镁盐和硅酸钠溶于水搅拌溶解,搅拌速率为500-800 rpm。

[0010] 进一步地,所述的pH调节过程是通过逐滴滴加碱溶液的方式,将pH值调节至8-14。

[0011] 进一步地,所述热处理的温度为60-110 °C,热处理的时间为1-8 h。

[0012] 进一步地,所述洗涤过程为用大量热去离子水洗涤至pH值为7。

[0013] 所述的硅酸镁在COS催化水解反应中的应用,具体以COS和N<sub>2</sub>为原料气体,并通入水蒸气进行COS催化水解反应。原料气体流速为20 mL/min,反应温度为30~170 °C,升温速率为3°C/min,反应中水蒸气温度为40°C。

[0014] 本发明的优势在于:

[0015] 1. 本发明制备的大比表面积硅酸镁,采用无模板法合成,与传统水热法和模板法相比,该方法制备工艺简单,制备过程无需模板即可得到大比表面积和介孔结构,成本更低,有利于大规模生产。

[0016] 2. 本发明制备的介孔硅酸镁,可应用于COS水解,无需负载其他活性组分,而达到较高的催化转化率。

## 附图说明

[0017] 图1为介孔硅酸镁的物理吸附的吸脱附曲线;

[0018] 图2为介孔硅酸镁的孔径分布图。

## 具体实施方式

[0019] 以下结合实施例进一步阐述本发明,但本发明的保护范围不限于下述实施例。为进一步说明本发明的实验操作及其实验结果,本部分结合发明的实施例进行更为详细的描述。

[0020] 实施例1

[0021] 称取6 g硫酸镁溶于17 ml去离子水中搅拌溶解,过滤并取其澄清液,得到硫酸镁溶液。称取5 g硅酸钠溶于13 ml去离子水中搅拌溶解,过滤并取其澄清液,得到硅酸钠溶液。将配制好的硅酸钠溶液逐滴加入配制好的硫酸镁溶液中。逐滴加入30 wt% 的氢氧化钠溶液,至体系pH为8。将得到的混合体系移入烧瓶中并于90 °C油浴锅中保持3小时,混合体系冷却后用大量热水洗涤并过滤。得到的产物于烘箱120°C干燥24小时。产物记为硅酸镁-1,该催化剂的比表面积为361 m<sup>2</sup>/g。

[0022] 实施例2

[0023] 称取7 g硫酸镁溶于17 ml去离子水中搅拌溶解,过滤并取其澄清液,得到硫酸镁溶液。称取5 g硅酸钠溶于13 ml去离子水中搅拌溶解,过滤并取其澄清液,得到硅酸钠溶液。将配制好的硅酸钠溶液逐滴加入配制好的硫酸镁溶液中。逐滴加入30 wt% 的氢氧化钠溶液,至体系pH为13。将得到的混合体系移入烧瓶中并于120°C油浴锅中保持5小时,混合体系冷却后用大量热水洗涤并过滤。得到的产物于烘箱120 °C干燥24小时。产物记为硅酸镁-2,该催化剂的比表面积为535 m<sup>2</sup>/g。

[0024] 实施例3

[0025] 称取10 g硫酸镁溶于17 ml去离子水中搅拌溶解,过滤并取其澄清液,得到硫酸镁溶液。称取5 g硅酸钠溶于13 ml去离子水中搅拌溶解,过滤并取其澄清液,得到硅酸钠溶液。将配制好的硅酸钠溶液逐滴加入配制好的硫酸镁溶液中。逐滴加入30 wt% 的氢氧化钾

溶液,至体系pH为14。将得到的混合体系移入烧瓶中并于100 °C油浴锅中保持5小时,混合体系冷却后用大量热水洗涤并过滤。得到的产物于烘箱120°C干燥24小时。产物记为硅酸镁-3,该催化剂的比表面积为599 m<sup>2</sup>/g。

[0026] 实施例4

[0027] 称取12 g硫酸镁溶于17 ml去离子水中搅拌溶解,过滤并取其澄清液,得到硫酸镁溶液。称取5 g硅酸钠溶于13 ml去离子水中搅拌溶解,过滤并取其澄清液,得到硅酸钠溶液。将配制好的硅酸钠溶液逐滴加入配制好的硫酸镁溶液中。逐滴加入30 wt% 的氢氧化钾溶液,至体系pH为9。将得到的混合体系移入烧瓶中并于90°C油浴锅中保持3小时,混合体系冷却后用大量热水洗涤并过滤。得到的产物于烘箱120 °C干燥24小时。产物记为硅酸镁-4,该催化剂的比表面积为356 m<sup>2</sup>/g。

[0028] 参比例1

[0029] 采用商业  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 脱硫催化剂(国药集团化学试剂有限公司),动态平衡水吸附量  $\geq 25\%$ (100% RH, 20 °C),堆积密度  $\leq 0.96$  g/ml,抗压强度  $\geq 50$  N,记为催化剂A。

[0030] 参比例2

[0031] 采用商业分子筛SBA-15(南京吉仓纳米科技有限公司),记为催化剂B。

[0032] 表征分析:

[0033] N<sub>2</sub>物理吸附:采用美国Micrometric公司的TriStar II 3020分析仪在液氮温度(-196 °C)下进行测定样品比表面积和孔尺寸,样品先在180°C下脱气6 h,用BET(Brunauer-Emmett-Teller)法计算样品的比表面积,孔径分布曲线根据BJH(Barrett-Joyner-Halenda)法求出。

[0034] 如图1所示,为本发明实例1~4的硅酸镁样品的N<sub>2</sub>物理吸脱附曲线。从N<sub>2</sub>物理吸脱附曲线中可以看出,硅酸镁-1的曲线均呈现I型吸脱附曲线,说明样品中微孔和大孔所占的比例较大,介孔含量相对较小。硅酸镁2~4样品的曲线均呈现IV型吸脱附曲线以及H2型滞后环,说明样品中均存在介孔结构。

[0035] 如图2所示,为本发明实施例1~4的硅酸镁样品的孔径分布图。孔径分布图主要显示了样品介孔的分布情况。从孔径分布图中可以看出样品均含有丰富的介孔,孔径分布主要集中在3-4 nm。

[0036] COS水解催化性能测试:

[0037] 催化性能测试条件:催化剂质量为0.2 g,原料气浓度为110 mg/cm<sup>3</sup> COS/N<sub>2</sub>,原料气浓度为20 ml/min<sup>-1</sup>,反应管内径为5 mm,反应物中的水蒸气温度为40°C,活性以COS的转化率(%)表示。测试结果由表1所示。

[0038] 表1为本发明实施例 1~4,对比例A和B的催化水解COS反应的COS转化率表。

催化剂	活性评价(COS 转化率, %)							
	30 °C	50 °C	70 °C	90 °C	110 °C	130 °C	150 °C	170 °C
硅酸镁-1	2.4	6.2	30.3	63.1	80.0	93.2	100	100
硅酸镁-2	3.5	10.4	45.8	75.1	89.6	100	100	100
硅酸镁-3	5.7	7.5	32.0	60.1	85.7	100	100	100
硅酸镁-4	1.2	2.0	15.8	28.0	70.1	90.7	100	100
催化剂 A	0.4	1.1	12.8	25.6	55.8	78.9	93.4	100
催化剂 B	0	0.7	1.3	1.0	2.3	4.2	5.5	5.9

[0039] 由表中数据可以看出,无模板法制备的大比表面积硅酸镁具有优异的COS催化效率。其中硅酸镁-2的COS转化率要明显高于其它硅酸镁材料和对比催化剂,硅酸镁-2在70°C时COS的转化率便可达到45.8%,在130°C时COS的转化率便可达到100%。且随着温度的进一步升高其活性保持不变。与对比样 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和SBA-15催化剂相比,硅酸镁-2在COS水解反应中的具有明显的催化性能优势,尤其在低温反应区域。

[0040] 以上所述的具体实施方式,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施方式而已,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

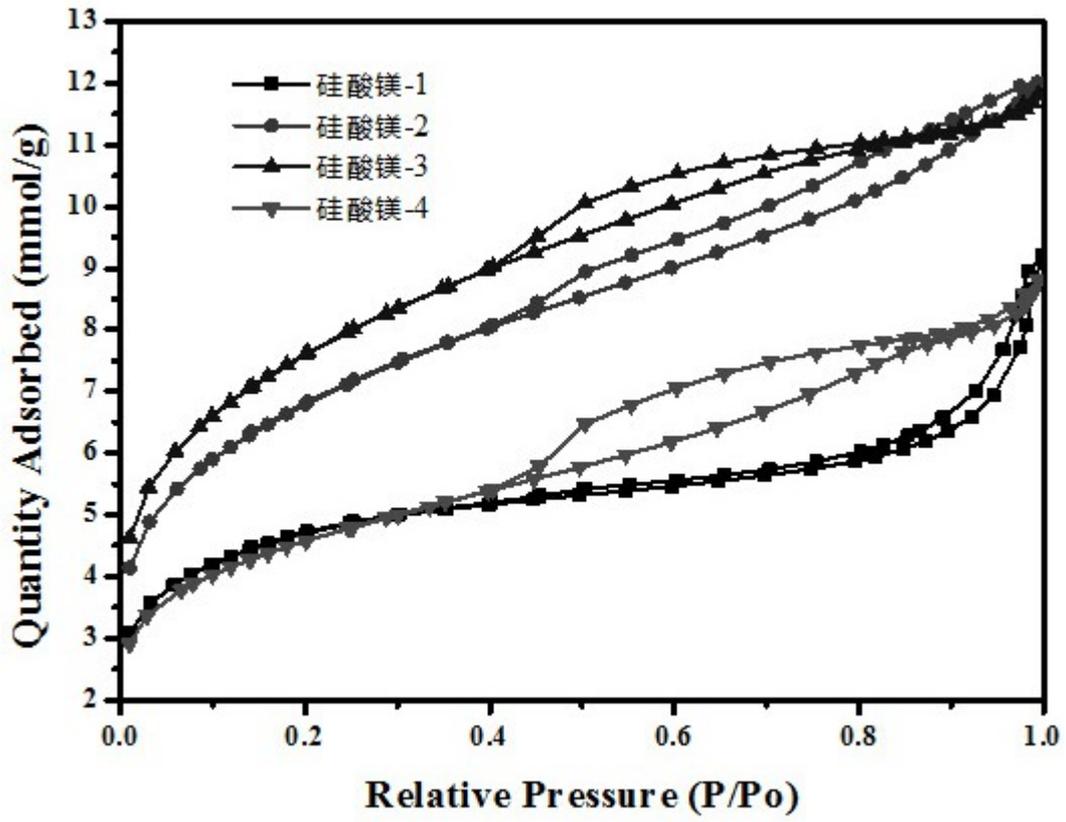


图1

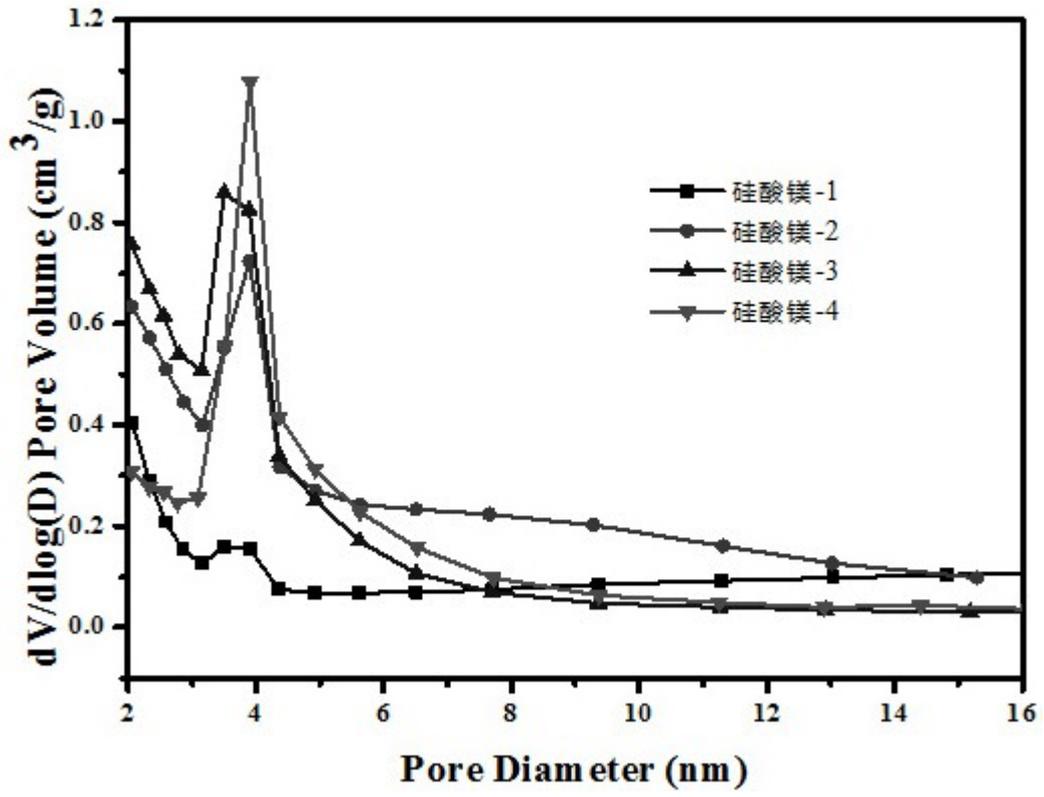


图2