



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113559934 B

(45) 授权公告日 2022.06.17

(21) 申请号 202110822665.0

(22) 申请日 2021.07.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113559934 A

(43) 申请公布日 2021.10.29

(73) 专利权人 南京工业大学
地址 211816 江苏省南京市浦口区浦珠南路30号

(72) 发明人 亓士超 王连锋 陆筱杰 杨智慧
孙林兵 刘晓勤

(74) 专利代理机构 南京苏科专利代理有限责任公司 32102
专利代理师 姚姣阳

(51) Int. Cl.
B01J 31/22 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
C07C 29/154 (2006.01)
C07C 31/08 (2006.01)
C07C 1/12 (2006.01)
C07C 9/04 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 110327988 A, 2019.10.15

CN 110327933 A, 2019.10.15

US 2018274013 A1, 2018.09.27

Lei Wang et al..Integration of Copper (II)-Porphyrin Zirconium Metal-Organic Framework and Titanium Dioxide to Construct Z-Scheme System for Highly Improved Photocatalytic CO₂ Reduction.《ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING》.2019,第7卷(第18期),15660-15670.

Bing An et al..Cooperative copper centres in a metal-organic framework for selective conversion of CO₂ to ethanol.《NATURE CATALYSIS》.2019,第2卷(第8期),709-717.

Lingzhi Zeng et al..Photoactivation of Cu Centers in Metal-Organic Frameworks for Selective CO₂ Conversion to Ethanol.《JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY》.2019,第142卷(第1期),75-79.

审查员 刘志芳

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

一种二氧化碳加氢制乙醇用催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种二氧化碳加氢制乙醇用催化剂制备方法,该催化剂具有转化率高、乙醇选择性好等优点。该方法步骤如下:在反应容器中加入中-四(4-羧基苯基)卟啉,滴加N,N-二甲基甲酰胺,得到紫色混合溶液;向紫色混合溶液中加入CuCl₂·2H₂O,至有红色沉淀生成;将混合溶液冷却至室温,使红色沉淀完全生成;再将高速离心除去杂质得到前驱体;将前驱体研磨后加入含有N,N-二甲基甲酰胺的容器中,超声处理后得到含有前驱体溶液;再加入ZrOCl₂·8H₂O后超

声处理,再加入苯甲酸后超声处理,得到反应液;将反应液冷却至室温,过滤得到滤饼;将滤饼加入二氯甲烷浸泡后过滤,再经干燥即得到二氧化碳加氢制乙醇用催化剂。

CN 113559934 B

1. 一种卟啉MOF络合二价铜催化剂在二氧化碳加氢制乙醇中的应用,其特征在于,所述催化剂的制备方法包括以下步骤:

(1) 在反应容器中加入中-四(4-羧基苯基)卟啉,然后滴加N,N-二甲基甲酰胺,得到紫色混合溶液;

(2) 向上述紫色混合溶液中加入 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,将温度稳定在50-100 °C下密封搅拌,至紫色混合溶液中有红色沉淀生成;

(3) 将混合溶液冷却至室温,加入蒸馏水使红色沉淀完全生成;

(4) 再将混合溶液高速离心除去杂质,洗涤后,在100-140 °C真空干燥箱中干燥20-30小时,得到前驱体;

(5) 将上述前驱体研磨后加入含有N,N-二甲基甲酰胺的容器中,超声处理后使得前驱体完全溶解,得到含有前驱体溶液;

(6) 在含有前驱体溶液中加入 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 后超声处理,再加入苯甲酸后超声处理,在100-140 °C干燥箱中反应20-30小时,得到反应液;

(7) 将反应液冷却至室温,加入N,N-二甲基甲酰胺后过滤,再将滤饼加入四氢呋喃浸泡10-20 h后过滤,得到滤饼;

(8) 将滤饼加入二氯甲烷浸泡10-15 h后过滤,再经干燥即得到二氧化碳加氢制乙醇用催化剂。

2. 根据权利要求1所述的卟啉MOF络合二价铜催化剂在二氧化碳加氢制乙醇中的应用,其特征在于,所述催化剂的制备方法包括以下步骤:

(1) 在反应容器中加入0.2-0.3 g中-四(4-羧基苯基)卟啉,然后滴加20-30 mL N,N-二甲基甲酰胺,得到紫色混合溶液;

(2) 向上述紫色混合溶液中加入0.01-0.1 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,将温度稳定在50-100°C下密封搅拌,至紫色混合溶液中有红色沉淀生成;

(3) 将混合溶液冷却至室温,加入20-80 mL蒸馏水使红色沉淀完全生成;

(4) 再将混合溶液高速离心除去杂质,用去离子水洗涤3次以上,在100-140 °C真空干燥箱中干燥20-30小时,得到前驱体;

(5) 将上述前驱体研磨后称取0.01-0.1 g加入含有5-10 mL N,N-二甲基甲酰胺的容器中,超声处理20-30分钟使得前驱体完全溶解,得到含有前驱体溶液;

(6) 在含有前驱体溶液中加入0.1-0.15 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 后超声处理20-30分钟,再加入1.0-1.5 g苯甲酸后超声处理20-40分钟,在100-140 °C干燥箱中反应20-30小时,得到反应液;

(7) 将反应液冷却至室温,加入10-20 mL N,N-二甲基甲酰胺后过滤,再将滤饼加入10-20 mL四氢呋喃浸泡10-20 h后过滤,得到新的滤饼;

(8) 将新的滤饼加入10-20 mL二氯甲烷浸泡10-15 h后过滤,再经干燥即得到二氧化碳加氢制乙醇用催化剂。

3. 根据权利要求2所述的卟啉MOF络合二价铜催化剂在二氧化碳加氢制乙醇中的应用,其特征在于,所述催化剂的制备方法包括以下步骤:

(1) 在反应容器中加入0.25 g中-四(4-羧基苯基)卟啉,然后滴加25 mL N,N-二甲基甲酰胺,得到紫色混合溶液;

(2) 向上述紫色混合溶液中加入0.053 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 将温度稳定在70-90℃下密封搅拌8 h, 至紫色混合溶液中有红色沉淀生成;

(3) 将混合溶液冷却至室温, 加入50 mL蒸馏水使红色沉淀完全生成;

(4) 再将混合溶液高速离心除去杂质, 用去离子水洗涤3次, 在120 °C真空干燥箱中干燥24小时, 得到前驱体;

(5) 将上述前驱体研磨后称取0.04 g加入含有8 mL N,N-二甲基甲酰胺的容器中, 超声处理25分钟使得前驱体完全溶解, 得到含有前驱体溶液;

(6) 在含有前驱体溶液中加入0.12 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 后超声处理25分钟, 再加入1.2 g苯甲酸后超声处理30分钟, 在120 °C干燥箱中反应24小时, 得到反应液;

(7) 将反应液冷却至室温, 加入16 mL N,N-二甲基甲酰胺后过滤, 再将滤饼加入16 mL四氢呋喃浸泡12 h后过滤, 得到新的滤饼;

(8) 将新的滤饼加入16 mL二氯甲烷浸泡12 h后过滤, 再经干燥即得到二氧化碳加氢制乙醇用催化剂。

一种二氧化碳加氢制乙醇用催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化剂制备方法,更具体地说涉及一种二氧化碳加氢制乙醇用催化剂制备方法。

背景技术

[0002] 乙醇是化工行业常用的有机溶剂、基础有机合成原料,在医药、农药及香料生产上都有广泛的应用。现阶段,乙醇的生产方法主要有生物发酵法和乙烯水合法,生物发酵法存在农产品消耗量大、成本高等缺点,乙烯水合法制乙醇的主要原料来自于石油,但仍然无法摆脱对石油资源的依赖。于是以CO、CO₂气体作为碳源,通过催化加氢制乙醇被认为是最具有应用前景的新方法。目前CO加氢制乙醇的催化剂主要有两大类,第一类是贵金属基催化剂,如Rh基催化剂,但Rh属于贵金属,稀缺昂贵。第二类是非贵金属催化剂,如费托Cu-Co或Cu-Fe基催化剂。费托催化剂的优点在于反应条件较温和,但产物种类分布广泛,乙醇选择性不高。随着全球变暖等环境问题的日益突出以及节能减排呼声的高涨,CO₂催化加氢已经成为新的研究热点,因此需要开发一种二氧化碳加氢制乙醇用新型催化剂的制备方法,使二氧化碳的转化率更大、乙醇的选择性更高。

发明内容

[0003] 本发明的目的是解决现有技术中催化剂昂贵、乙醇选择性低的问题与不足,提供一种二氧化碳加氢制乙醇用催化剂制备方法,该方法是利用单体卟啉络合二价金属铜离子作为前驱体,然后通过加入二氯化锆金属盐水热合成法制备Cu基金属有机骨架材料。此催化剂可以充分利用卟啉有机骨架材料的多孔结构,并以Cu-卟啉环作为高活性位点,在适宜的温度和压力下通入绿色环保的氢气,将CO₂催化还原生成乙醇实现高效催化二氧化碳加氢直接制乙醇。该催化剂具有合成方法简单、转化率高、乙醇选择性好等优点,这是一项十分具有应用前景的技术。

[0004] 本发明通过以下技术方案实现:

[0005] 本发明的二氧化碳加氢制乙醇用催化剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0006] (1) 在反应容器中加入中-四(4-羧基苯基)卟啉,然后滴加N,N-二甲基甲酰胺,得到紫色混合溶液;

[0007] (2) 向上述紫色混合溶液中加入CuCl₂·2H₂O,将温度稳定在50-100℃下密封搅拌,至紫色混合溶液中有红色沉淀生成;

[0008] (3) 将混合溶液冷却至室温,加入蒸馏水使红色沉淀完全生成;

[0009] (4) 再将混合溶液高速离心除去杂质,洗涤后,在100-140℃真空干燥箱中干燥20-30小时,得到前驱体;

[0010] (5) 将上述前驱体研磨后加入含有N,N-二甲基甲酰胺的容器中,超声处理后使得前驱体完全溶解,得到含有前驱体溶液;

[0011] (6) 在含有前驱体溶液中加入ZrOCl₂·8H₂O后超声处理,再加入苯甲酸后超声处

理,在100-140℃干燥箱中反应20-30小时,得到反应液;

[0012] (7)将反应液冷却至室温,加入N,N-二甲基甲酰胺后过滤,再将滤饼加入四氢呋喃浸泡10-20h后过滤,得到滤饼;

[0013] (8)将滤饼加入二氯甲烷浸泡10-15h后过滤,再经干燥即得到二氧化碳加氢制乙醇用催化剂。

[0014] 本发明上述的二氧化碳加氢制乙醇用催化剂的制备方法,其进一步的技术方案是包括以下步骤:

[0015] (1)在反应容器中加入0.2-0.3g中-四(4-羧基苯基)卟啉,然后滴加20-30mL N,N-二甲基甲酰胺,得到紫色混合溶液;

[0016] (2)向上述紫色混合溶液中加入0.01-0.1g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,将温度稳定在50-100℃下密封搅拌,至紫色混合溶液中有红色沉淀生成;

[0017] (3)将混合溶液冷却至室温,加入20-80mL蒸馏水使红色沉淀完全生成;

[0018] (4)再将混合溶液高速离心除去杂质,用去离子水洗涤3次以上,在100-140℃真空干燥箱中干燥20-30小时,得到前驱体;

[0019] (5)将上述前驱体研磨后称取0.01-0.1g加入含有5-10mL N,N-二甲基甲酰胺的容器中,超声处理20-30分钟使得前驱体完全溶解,得到含有前驱体溶液;

[0020] (6)在含有前驱体溶液中加入0.1-0.15g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 后超声处理20-30分钟,再加入1.0-1.5g苯甲酸后超声处理20-40分钟,在100-140℃干燥箱中反应20-30小时,得到反应液;

[0021] (7)将反应液冷却至室温,加入10-20mL N,N-二甲基甲酰胺后过滤,再将滤饼加入10-20mL四氢呋喃浸泡10-20h后过滤,得到新的滤饼;

[0022] (8)将新的滤饼加入10-20mL二氯甲烷浸泡10-15h后过滤,再经干燥即得到二氧化碳加氢制乙醇用催化剂。

[0023] 本发明上述的二氧化碳加氢制乙醇用催化剂的制备方法,其更进一步的技术方案是包括以下步骤:

[0024] (1)在反应容器中加入0.25g中-四(4-羧基苯基)卟啉,然后滴加25mL N,N-二甲基甲酰胺,得到紫色混合溶液;

[0025] (2)向上述紫色混合溶液中加入0.053g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,将温度稳定在70-90℃下密封搅拌8h,至紫色混合溶液中有红色沉淀生成;

[0026] (3)将混合溶液冷却至室温,加入50mL蒸馏水使红色沉淀完全生成;

[0027] (4)再将混合溶液高速离心除去杂质,用去离子水洗涤3次,在120℃真空干燥箱中干燥24小时,得到前驱体;

[0028] (5)将上述前驱体研磨后称取0.04g加入含有8mL N,N-二甲基甲酰胺的容器中,超声处理25分钟使得前驱体完全溶解,得到含有前驱体溶液;

[0029] (6)在含有前驱体溶液中加入0.12g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 后超声处理25分钟,再加入1.2g苯甲酸后超声处理30分钟,在120℃干燥箱中反应24小时,得到反应液;

[0030] (7)将反应液冷却至室温,加入16mL N,N-二甲基甲酰胺后过滤,再将滤饼加入16mL四氢呋喃浸泡12h后过滤,得到新的滤饼;

[0031] (8)将新的滤饼加入16mL二氯甲烷浸泡12h后过滤,再经干燥即得到二氧化碳加氢

制乙醇用催化剂。

[0032] 本发明与现有技术相比具有以下有益效果：

[0033] 利用此方法制备的催化剂经X-射线衍射检测，结果表明已经成功合成了具有高结晶度的MOF，热重分析结果表明该催化剂在200℃内其骨架保持良好的稳定性，同时扫描电镜和高倍透射电镜拍摄图片说明催化剂颗粒大小为300nm，证明制备成功。二氧化碳的催化加氢实验结果表明此催化剂作用下二氧化碳加氢制乙醇的产率为85%，同时乙醇的选择性高达到97%，利用此方法制备的催化剂回收率可达百分之百，操作简便且重复性高，且制备过程对实验设备无腐蚀，可进行工业化生产。所得产品孔道结构完善，活性位点高度暴露且分散度高，提高了二氧化碳加氢的催化效率和产物的选择性，达到本发明的目的。

[0034] 本发明制备卟啉MOF络合二价铜的二氧化碳加氢制乙醇用催化剂操作简便，制备时间短，同时活性位点独特、高度分散，稳定性强，显著提高二氧化碳加氢制乙醇的产率和选择性。此催化剂稳定性强，自身拥有超高比表面积活性组分，独特的多孔结构使其拥有较大的比表面积，其活性位点独特且分散度高，催化效率显著提高，且操作容易，制备过程绿色环保。

具体实施方式

[0035] 通过下述实施例，对本发明作进一步的详细说明，但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实例。

[0036] 实施例1

[0037] 二氧化碳加氢制乙醇用催化剂制备方法、操作条件以及催化剂的性能指标和催化效果：

[0038] 1、催化剂的制备：

[0039] (1) 在三口烧瓶中加入0.25g中-四(4-羧基苯基)卟啉，然后滴加25mL的N,N-二甲基甲酰胺，得到紫色混合溶液；

[0040] (2) 向上述混合溶液中加入0.053gCuCl₂·2H₂O。将温度稳定在80℃下密封搅拌8h，紫色溶液中有红色沉淀生成；

[0041] (3) 等待溶液冷却至室温后，加入50mL的蒸馏水使红色沉淀完全；

[0042] (4) 将上述混合溶液高速离心洗去杂质。随后用25mL的去离子水洗涤3次，然后在120℃真空干燥箱中干燥24小时，得到前驱体产物；

[0043] (5) 将上述前驱体研磨后称取0.04g加入含有8mL的N,N-二甲基甲酰胺的20mL样品瓶中，超声25分钟使得前驱体溶解完全；

[0044] (6) 在上述溶液中加入0.12g的ZrOCl₂·8H₂O后超声25分钟，接着加入1.2g苯甲酸后超声30分钟在120℃干燥箱中反应24h；

[0045] (7) 将上述反应液冷却至室温，加入16mL的N,N-二甲基甲酰胺后过滤，将滤饼加入16mL的四氢呋喃浸泡12h后过滤；

[0046] (8) 将上述滤饼加入16mL的二氯甲烷浸泡12h后过滤，干燥，即得到卟啉络合金属的二氧化碳加氢制乙醇用催化剂；

[0047] 2、催化剂的性能指标和催化效果：

[0048] 利用此方法制备的二氧化碳加氢制乙醇用催化剂即卟啉MOF络合二价铜的催化剂

比表面积为 $2185\text{m}^2/\text{g}$,其比表面积和孔隙率较同类型的卟啉配体合成的MOFs高,利用X射线光电子能谱技术确认铜离子的价态为二价铜,通过电镜观察发现催化剂颗粒平均粒径达到 200nm 。首先将 10mL 的四氢呋喃和 0.05g 催化剂装入不锈钢高压反应釜中,然后用纯氮气对高压反应釜装置进行吹扫,通入质量比为 $7.27:1$ 的二氧化碳和氢气混合气使得反应釜内压力达 3.0MPa ,在 180°C 下反应8小时,乙醇的转化率为 76% ,主要有效产物为乙醇和甲烷,乙醇选择性达到 100% 。与其他制备方法获得的催化剂相比,本方法制备的催化剂催化活性更好、选择性更高。

[0049] 实施例2

[0050] 二氧化碳加氢制乙醇用催化剂制备方法、操作条件以及催化剂的性能指标和催化效果:

[0051] 1、催化剂的制备:

[0052] (1) 在三口烧瓶中加入 0.25g (0.316mmol) 中-四(4-羧基苯基)卟啉,然后滴加 35mL 的N,N-二甲基甲酰胺,得到紫色混合溶液;

[0053] (2) 向上述混合溶液中加入 0.53g (3.16mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。将温度稳定在 100°C 下密封搅拌8h,紫色溶液中有红色沉淀生成;

[0054] (3) 等待溶液冷却至室温后,加入 90mL 的蒸馏水使红色沉淀完全;

[0055] (4) 将上述混合溶液高速离心洗去杂质。随后用 35mL 的去离子水洗涤3次,然后在 120°C 真空干燥箱中干燥24小时,得到前驱体产物;

[0056] (5) 将上述前驱体研磨后称取 0.08g 加入含有 8mL 的N,N-二甲基甲酰胺的 40mL 样品瓶中,超声50分钟使得前驱体溶解完全;

[0057] (6) 在上述溶液中加入 0.24g 的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 后超声50分钟,接着加入 2.4g 苯甲酸后超声60分钟在 120°C 干燥箱中反应24h;

[0058] (7) 将上述反应液冷却至室温,加入 32mL 的N,N-二甲基甲酰胺后过滤,将滤饼加入 32mL 的四氢呋喃浸泡16h后过滤;

[0059] (8) 将上述滤饼加入 32mL 的二氯甲烷浸泡16h后过滤,干燥。即得到卟啉络合金属的二氧化碳加氢制乙醇用催化剂;

[0060] 2、催化剂的性能指标和催化效果:

[0061] 利用此方法制备的二氧化碳加氢制乙醇用催化剂即卟啉MOF络合二价铜的催化剂比表面积为 $2060\text{m}^2/\text{g}$,其比表面积和孔隙率较同类型的卟啉配体合成的MOFs高,利用X射线光电子能谱技术确认铜离子的价态为二价铜,通过电镜观察发现催化剂颗粒平均粒径达到 280nm 。首先将 10mL 的四氢呋喃和 0.05g 催化剂装入不锈钢高压反应釜中,然后用纯氮气对高压反应釜装置进行吹扫,通入质量比为 $7.27:1$ 的二氧化碳和氢气混合气使得反应釜内压力达 3.0MPa ,在 180°C 下反应8小时,乙醇的转化率为 80% ,主要有效产物为乙醇和丙醇,乙醇选择性达到 90% 。与其他制备方法获得的催化剂相比,本方法制备的催化剂催化活性更好、选择性更高。

[0062] 实施例3

[0063] 二氧化碳加氢制乙醇用催化剂制备方法、操作条件以及催化剂的性能指标和催化效果:

[0064] 1、催化剂的制备:

[0065] (1) 在三口烧瓶中加入0.50g中-四(4-羧基苯基)卟啉,然后滴加70mL的N,N-二甲基甲酰胺,得到紫色混合溶液;

[0066] (2) 向上述混合溶液中加入1.06g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。将温度稳定在120℃下密封搅拌16h,紫色溶液中有红色沉淀生成;

[0067] (3) 等待溶液冷却至室温后,加入180mL的蒸馏水使红色沉淀完全;

[0068] (4) 将上述混合溶液高速离心洗去杂质。随后用70mL的去离子水洗涤3次,然后在120℃真空干燥箱中干燥24小时,得到前驱体产物;

[0069] (5) 将上述前驱体研磨后称取0.16g加入含有16mL的N,N-二甲基甲酰胺的80mL样品瓶中,超声50分钟使得前驱体溶解完全;

[0070] (6) 在上述溶液中加入0.48g的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 后超声100分钟,接着加入4.8g苯甲酸后超声120分钟在120℃干燥箱中反应28h;

[0071] (7) 将上述反应液冷却至室温,加入64mL的N,N-二甲基甲酰胺后过滤,将滤饼加入64mL的四氢呋喃浸泡20h后过滤;

[0072] (8) 将上述滤饼加入64mL的二氯甲烷浸泡20h后过滤,干燥。即得到卟啉络合金属的二氧化碳加氢制乙醇用催化剂;

[0073] 2、催化剂的性能指标和催化效果:

[0074] 利用此方法制备的二氧化碳加氢制乙醇用催化剂即卟啉MOF络合二价铜的催化剂比表面积为 $1985\text{m}^2/\text{g}$,其比表面积和孔隙率较同类型的卟啉配体合成的MOFs高,利用X射线光电子能谱技术确认铜离子的价态为二价铜,通过电镜观察发现催化剂颗粒平均粒径达到450nm。首先将10mL的四氢呋喃和0.05g催化剂装入不锈钢高压反应釜中,然后用纯氮气对高压反应釜装置进行吹扫,通入质量比为7.27:1的二氧化碳和氢气混合气使得反应釜内压力达3.0MPa,在180℃下反应8小时,乙醇的转化率为92%,主要有效产物为乙醇和丙醇,乙醇选择性达到85%。与其他制备方法获得的催化剂相比,本方法制备的催化剂催化活性更好、选择性更高。