(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118804797 A
(43)申请公布日 2024.10.18

(21)申请号 202380024077.X

(22)申请日 2023.03.31

(30)优先权数据
2206338.2 2022.04.29 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2023/050856 2023.03.31

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/209328 EN 2023.11.02

(71)申请人 庄信万丰股份有限公司
地址 英国伦敦

(72)发明人 M·加西亚 P·E·格伦
N·麦克劳德 M·T·尼克尔森

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
专利代理师 郭怡 刘芳

(51)Int.Cl.
B01J 23/06(2006.01)
B01J 20/10(2006.01)
B01J 35/61(2024.01)
B01J 35/50(2024.01)
B01J 37/00(2006.01)
B01J 37/03(2006.01)
C01G 9/02(2006.01)

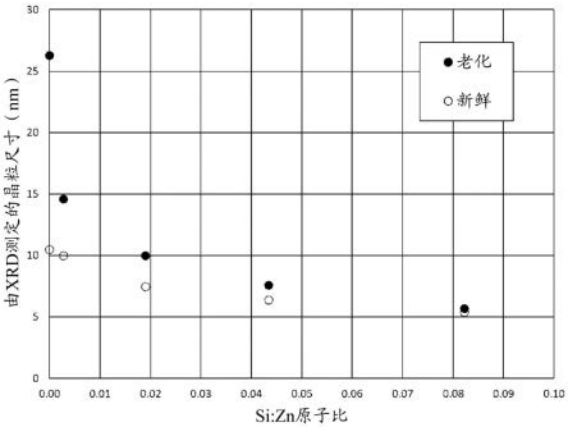
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

稳定型氧化锌材料

(57)摘要

描述了一种硅改性氧化锌材料,其中该硅改性氧化锌材料:(i)具有至少50m2/g的BET表面积,(ii)具有在0.001至0.5:1范围内的Si:Zn原子比,以及(iii)呈选自粒料、挤出物或颗粒料的成型单元的形式,或呈整料载体上的载体涂料的形式。该硅改性氧化锌材料具有改善的耐热烧结性,并且可用作催化剂或吸着剂材料。



CN 118804797 A

1.一种适合用于催化剂或吸着剂材料中的硅改性氧化锌材料,其中所述硅改性氧化锌材料:(i)具有至少50m^2/g的BET表面积,(ii)具有在0.001至0.5:1范围内的Si:Zn原子比,以及(iii)呈选自粒料、挤出物或颗粒料的成型单元的形式或呈整料载体上的载体涂料的形式。

2.根据权利要求1所述的硅改性氧化锌材料,其中所述Si:Zn原子比在0.01至0.1:1的范围内。

3.根据权利要求1或权利要求2所述的硅改性氧化锌材料,其中以SiO_2表示的Si含量为最高至10重量%。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的硅改性氧化锌材料,其中将所述硅结合到氧化锌晶格中。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的硅改性氧化锌材料,所述硅改性氧化锌材料还包含氧化铝或水合氧化铝,其量最高至所述材料的20重量%。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的硅改性氧化锌材料,其中所述粒料、挤出物或颗粒料具有各自在1mm至25mm范围内的长度和宽度,其中长径比≤4。

7.根据权利要求1至5中任一项所述的硅改性氧化锌材料,所述硅改性氧化锌材料呈整料载体上的载体涂料的形式,其中所述整料载体具有各自在10cm至100cm范围内的长度和宽度。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的硅改性氧化锌材料,其中所述BET表面积≥55m^2/g,优选≥60m^2/g,更优选≥65m^2/g。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的硅改性氧化锌材料,所述硅改性氧化锌材料具有以处于-91.2ppm的高岭石为基准在约-60ppm至-80ppm范围内的一个或多个^{29}Si固态核磁共振(SSNMR)信号。

10.一种用于制备根据权利要求1至9中任一项所述的硅改性氧化锌材料的方法,所述方法包括以下步骤:

(i)在水性介质中形成包含锌化合物的沉淀物和二氧化硅的紧密混合物,其中所述二氧化硅由可溶性硅酸盐或胶态二氧化硅提供,

(ii)回收、洗涤并且干燥所述紧密混合物以形成干燥组合物,以及

(iii)通过煅烧并且经由制粒、挤出或造粒对所述干燥组合物成型,

或通过将所述干燥组合物或煅烧组合物作为载体涂料施加到整料载体上,形成成型单元。

11.根据权利要求10所述的方法,其中锌化合物的所述沉淀物和二氧化硅通过在沉淀容器中混合含有锌化合物的酸性水性溶液和碱性沉淀剂水性溶液来制备。

12.根据权利要求11所述的方法,其中所述锌化合物是硝酸锌,并且所述碱性沉淀剂包括碱金属碳酸盐。

13.根据权利要求11或权利要求12所述的方法,其中所述沉淀是在40℃至80℃范围内,优选50℃至80℃,尤其是60℃至80℃的温度下执行的。

14.根据权利要求11至13中任一项所述的方法,其中所述沉淀物在单独的老化容器中在10℃至80℃范围内,优选在40℃至80℃范围内,更优选50℃至80℃,尤其是60℃至80℃的温度下老化。

15.根据权利要求10至14中任一项所述的方法,其中所述二氧化硅来源于二氧化硅溶胶;和/或来源于水溶性硅化合物,诸如碱金属硅酸盐;

或来源于有机硅酸酯。

16.根据权利要求11或权利要求14所述的方法,其中将二氧化硅溶胶添加到所述酸性水性溶液中,和/或添加到所述沉淀容器和/或所述老化容器中。

17.根据权利要求11或权利要求14所述的方法,其中将碱金属硅酸盐添加到所述碱性沉淀剂溶液和/或所述沉淀容器和/或所述老化容器中。

18.根据权利要求11至17中任一项所述的方法,其中将氧化铝溶胶或可溶性铝化合物添加到所述沉淀容器中。

19.根据权利要求10至18中任一项所述的方法,其中所述干燥步骤是在90℃至150℃范围内的温度下执行的。

20.根据权利要求10至19中任一项所述的方法,其中所述煅烧是在225℃至450℃范围内,优选250℃至400℃,更优选275℃至350℃的温度下执行的。

21.根据权利要求10至20中任一项所述的方法,其中所述煅烧是在通过制粒、挤出或造粒进行成型之前执行的。

22.一种催化剂,所述催化剂包含负载催化活性金属或金属化合物的根据权利要求1至9中任一项所述的或根据权利要求10至21中任一项所制备的硅改性氧化锌。

23.一种使用根据权利要求22所述的催化剂的催化方法。

24.一种吸着剂或吸着剂前体,所述吸着剂或吸着剂前体包含根据权利要求1至9中任一项所述的或根据权利要求10至21中任一项所制备的硅改性氧化锌。

25.一种使用根据权利要求24的吸着剂或吸着剂前体从工艺流体中捕获硫化合物或氯化物化合物或从污染的气态或液态流体料流中捕获重金属的吸着剂方法。

稳定型氧化锌材料

[0001] 本发明涉及稳定型氧化锌材料,特别是可用于催化剂或吸收剂的硅改性氧化锌材料。

[0002] 氧化锌是有用的催化剂材料并且已经在甲醇合成和费-托催化剂中用作催化活性金属的载体材料,该催化活性金属通常分别是铜或钴。EP0261867A1公开了硅酸锌催化剂在甲醇脱氢中的用途。氧化锌也已经用作用于从天然气和炼油厂烃中除去硫化氢的吸收剂材料。在这些使用中,已经发现氧化锌的表面积是其有效性的重要因素。然而,这些材料在使用中可能遭受热烧结,通过该热烧结,氧化锌晶粒凝结,由此减小它们的表面积,这影响材料的性能。

[0003] 申请人已经令人惊讶地发现通过沉淀制备的硅改性氧化锌材料具有改善的热稳定性。

[0004] 因此,本发明提供一种适合用于催化剂或吸着剂材料中的硅改性氧化锌材料,其中该硅改性氧化锌材料:(i)具有至少50m^2/g的BET表面积,(ii)具有在0.001至0.5:1范围内的Si:Zn原子比,以及(iii)呈选自粒料、挤出物或颗粒料的成型单元的形式或呈整料载体上的载体涂料的形式。

[0005] 本发明还提供包含该硅改性氧化锌材料的催化剂或吸着剂材料,制备该硅改性氧化锌材料和催化剂或吸着剂材料的方法,以及使用该催化剂或吸着剂材料的方法。

[0006] 已知硅掺杂的氧化锌材料用于制备透明导电薄膜。例如,此类材料描述于Darr,J.A.等人Si掺杂的氧化锌透明导电氧化物(Si-doped zinc oxide transparent conducting oxides);纳米粒子优化、放大和薄膜沉积(nanoparticle optimisation,scale-up and thin film deposition),《材料化学杂志C(J.Mater.Chem.C)》,(2017),5,8796,Potter,D.B.等人通过气溶胶辅助CVD制备的掺杂Si的ZnO的透明导电氧化物薄膜(Transparent conducting oxide thin films of Si doped ZnO prepared by aerosol assisted CVD).《RSC进展(RSC Adv.)》7(2017)和Luo,J.T.等人Si掺杂的ZnO膜的电、光学和磁特性(The electrical,optical and magnetic properties of Si doped ZnO films).《应用表面科学(Appl.Surf.Sci.)》258,2177 2181(2012)。在此类材料中,包含硅以增加材料中的相对电荷载流子密度,其中小心地控制掺杂剂水平以优化导电性。该材料用作透明薄膜,并且因此该材料的热稳定性和表面积不是重要因素。此外,本发明提供了呈成型颗粒形式的催化剂或吸着剂,该催化剂或吸着剂是不透明的,并且其中导电特性是不相关的。

[0007] 被提高的稳定性提供的优点包括改善的催化剂或吸着剂稳定性、更长的催化剂或吸着剂寿命、减小的催化剂或吸着剂体积和改善的工艺效率的潜力。

[0008] 所谓“吸着剂”包括吸附剂和吸收剂。

[0009] 用硅改性的氧化锌材料可以是锌和硅的任何混合氧化物。硅可作为与氧化锌的混合氧化物存在,但优选地将硅结合到氧化锌晶格中。Si:Zn原子比在0.001至0.5:1的范围内,但优选地在0.01至0.1:1的范围内。以SiO_2表示的硅改性氧化锌材料的Si含量可最高至约10重量%。适当稳定型氧化锌材料可具有0.019:1、0.021、0.037、0.044:1或0.083:1的

Si:Zn原子比。

[0010] 硅改性氧化锌可仅由Si和Zn的氧化物组成。然而,如果需要,可存在其他氧化物以适应催化剂或吸着剂材料的物理特性。例如,可呈水合形式存在的氧化铝可以材料的最高至约20重量%的量存在。

[0011] 材料中的金属氧化物含量在无损的基础上适当地测定,以去除由残余碳酸盐化合物和水分的量的差异引起的可变性。用于在无损的基础上确定氧化硅含量的特别合适的方法是,在测量氧化物含量之前,将材料在空气中加热到900℃持续2小时,以去除挥发性物质。材料的硅含量可使用任何合适的元素分析技术(诸如使用已知技术的X射线荧光光谱法(XRF))来测定。

[0012] 硅改性氧化锌材料呈选自粒料、挤出物或颗粒料的成型单元的形式,或者硅改性氧化锌可作为施加在整料载体上的载体涂料。

[0013] 粒料、挤出物或颗粒料优选地具有在1mm至25mm的范围内的长度和宽度,其中长径比(最长尺寸除以最短尺寸)≤4。当粒料和挤出物用作催化剂或吸着剂容器中的成型单元的固定床时,该粒料和挤出物可有用地在它们的外周周围具有两个或更多个沟槽、凹槽或凸起以改善几何表面积并降低压降。除此之外,粒料可具有一个或多个通孔,以进一步改善几何表面积并降低压降。

[0014] 整料载体是包含多个平行通道的挤出形状或结构。整料可包含数十、数百或甚至数千个平行通道或通孔,该平行通道或通孔由薄壁限定和分离,诸如在蜂窝结构中。通道可以是正方形、六边形、圆形或其他形状。孔密度可以是30/cm^2至200/cm^2,并且分隔壁可以是0.05mm至1.0mm厚。整料可具有在10cm至100cm范围内的宽度或横截面和在10cm至100cm范围内的长度。与在工艺流体通过的随机填充固定床中使用的粒料、颗粒料和挤出物相反,整料被设置在容器中,使得该工艺流体被引导通过通道。横截面积中的开放空间可以是正面面积的70%至87%,因此对通过孔的气体流动的阻力是低的,这使得迫使气体通过该结构所消耗的能量最小化。将硅改性氧化锌作为涂料施加在整料载体的表面上。

[0015] 不同的成型方法对成型制品内的表面积、孔隙率和孔结构有影响,并且这又常常对吸着特征和体密度有影响。因此,呈模制粒料形式的成型单元床可表现出相对宽的吸收前沿,而颗粒状凝聚物床可具有更尖锐的吸收前沿:这使得能够更接近理论吸收容量。另一方面,凝聚物通常具有比制粒或挤出组合物更低的体密度。

[0016] 成型单元优选地是粒料,因为这提供了制备高强度材料的能力。因此,硅改性氧化锌可经受制粒,任选地在预压实该粉末之后(这可改善制粒过程)。粒料可适当地为圆柱形粒料。圆柱形粒料具有在2.5mm至10mm范围内,优选3mm至10mm的直径和在0.5至2.0范围内的长径比(即长度/直径)。另选地,成型单元可呈环的形式。在特别合适的实施方案中,成型单元呈圆柱体的形式,该圆柱体具有沿着其长度延伸的两个或更多个,优选3个至7个凹槽。

[0017] 粒料(特别是具有平坦或穹顶形端部的圆柱形粒料)有利地被制成具有在1.8g/cm^3至2.4g/cm^3范围内,优选1.9g/cm^3至2.3g/cm^3的粒料密度。粒料密度可通过由粒料尺寸计算体积并测量其重量来容易地测定。随着密度增加,成型单元中的空隙体积减小,这继而降低了反应气体的渗透性。因此,对于>2.4g/cm^3的密度,反应性可能不是最佳的。对于<1.8g/cm^3的密度,压碎强度可能不足以长期使用。

[0018] 硅改性氧化锌材料的BET表面积是至少50m^2/g,并且优选地≥55m^2/g、更优选≥

60m^2/g、最优选≥65m^2/g。可实现最高至约130m^2/g的BET表面积。BET表面积使用已建立的方法(诸如ASTM方法D 3663-03)通过氮物理吸附测定。BET表面积在压碎的粒料上适当地测定。未成型粉末上的BET表面积较高,并且可在60m^2/g至150m^2/g的范围内。据信,此类非常高的BET表面积部分上是由于制备方法的结果而产生的,并且为高度分散的催化剂和高容量吸着剂提供稳定载体。

[0019] 硅改性氧化锌可具有以处于-91.2ppm的高岭石为基准在-60ppm至-80ppm范围内的一个或多个^{29}Si固态核磁共振(SSNMR)信号。

[0020] 通过XRD测定,硅改性氧化锌可具有10nm或更小、优选8nm或更小的晶粒尺寸。

[0021] 硅改性氧化锌可通过使用沉淀法沉淀可溶性锌前体来生产。因此,本发明包括用于制备硅改性氧化锌材料的方法,该方法包括以下步骤:

[0022] (i)在水性介质中形成包含锌化合物的沉淀物和二氧化硅的紧密混合物,其中该二氧化硅由可溶性硅酸盐或胶态二氧化硅提供,

[0023] (ii)回收、洗涤并且干燥紧密混合物以形成干燥组合物,以及

[0024] (iii)通过煅烧并且经由制粒、挤出或造粒对该干燥组合物成形,或通过将该干燥组合物或煅烧组合物作为载体涂料施加到整料载体上,

[0025] 形成成型单元。

[0026] 可溶性锌前体可以是任何合适的可溶性锌盐,但优选地是硝酸锌,使得沉淀的副产物可通过煅烧容易地去除。

[0027] 硅可来源于二氧化硅溶胶,或来源于水溶性硅化合物,诸如碱金属硅酸盐,例如,硅酸钾。也可使用有机硅酸酯,包括烷基硅酸酯,诸如原硅酸四甲酯和原硅酸四乙酯。与不含二氧化硅的催化剂或吸着剂相比,二氧化硅在用于抵抗热烧结的过程中稳定氧化锌晶粒,并由此改善催化剂或吸着剂中氧化锌的长期活性。

[0028] 可通过将含有一种或多种可溶性锌化合物的酸性水性溶液与碱性沉淀剂水性溶液混合来制备沉淀物。碱性沉淀剂可以是碱金属碳酸盐、碱金属氢氧化物或它们的混合物。碱性沉淀剂优选地包括碱金属碳酸盐。可使用钾或钠沉淀剂,但钾沉淀剂是优选的,因为它比钠更容易通过洗涤从所沉淀的组合物中去除。碱性沉淀剂与酸性溶液中锌化合物的反应引起含锌沉淀物的沉淀。沉淀可在10℃至80℃范围内的温度下执行,但优选地在高温下(即在40℃至80℃范围内,更优选50℃至80℃,尤其是60℃至80℃)执行,因为已发现这产生小晶粒,这些小晶粒在煅烧后提供较高的表面积。

[0029] 酸性溶液和碱性溶液可在沉淀容器中先后添加,但优选地同时添加到沉淀容器中,使得该沉淀容器中的pH维持在6和9之间、优选地在6和8之间,之后使所得共沉淀物浆液,优选地在单独的老化容器中,在10℃至80℃范围内,优选在40℃至80℃范围内,更优选50℃至80℃,尤其是60℃至80℃的温度下老化,以形成锌的结晶碱式碳酸盐化合物。沉淀物浆液的老化可以分批或半连续程序进行,由此使所沉淀的材料的水性浆液在一个或多个搅拌的容器中保持选定的时间段。沉淀物在液体中的悬浮可仅通过搅拌进行,搅拌的力度取决于粒子沉降的趋势和粘度。另选地,沉淀物浆液可在如WO2008/047166(以引用方式并入本文)中所述的脉冲流反应器中老化。可选择共沉淀物浆液的反应和后处理条件以产生例如红锌矿(ZnO)或硅锌矿(Zn_2SiO_4)类型的确定的结晶化合物,该确定的结晶化合物可通过X射线衍射(XRD)测定。

[0030] 如果二氧化硅溶胶用作二氧化硅源,则可将其添加到酸性金属溶液中,和/或添加到沉淀容器和/或老化容器中。特别合适的二氧化硅溶胶包含具有在10nm至20nm范围内的粒度的胶态分散的二氧化硅的水性分散体。分散体的pH可<7,优选地在2至4的范围内。溶胶中的二氧化硅浓度可以是100g/L至400g/L。此类溶胶可作为例如Nissan Chemicals Snowtex-O和Grace Ludox HSA商购获得。

[0031] 如果使用水溶性硅酸盐(诸如碱金属硅酸盐)作为二氧化硅源,则可将其添加到碱性沉淀剂溶液中,和/或添加到沉淀容器和/或老化容器中。合适的碱金属硅酸盐是可溶性硅酸钠和可溶性硅酸钾。此类碱金属硅酸盐可作为PQ Corporation Kasil™1、PQ Corporation Kasolv™16、Zaclon LLC Zacsil™18或Evonik Zeopol™商购获得。当碱金属硅酸盐用作二氧化硅源时,碱金属硅酸盐中的碱金属优选地与沉淀剂溶液中的碱金属匹配,因为这改善了洗涤、回收和废液大规模的再处理。碱金属硅酸盐溶液中SiO_2的量可在15重量%至35重量%的范围内。

[0032] 如果有机硅酸酯(诸如式$Si(OR)_4$(其中R=C1-C4烷基)的烷基硅酸酯)用作二氧化硅源,因为其在与水接触时将发生水解,则一旦在沉淀容器和/或老化容器中形成,就将其直接添加到沉淀物中。

[0033] 如果需要,在沉淀物中可任选地包含氧化铝溶胶。氧化铝溶胶是氢氧化铝的水性胶态分散体,包括勃姆石和拟薄水铝石。分散体的pH可适当地<7,优选地在3至4的范围内。氧化铝溶胶可适当地添加到沉淀容器中。氧化铝溶胶可与酸性金属溶液或碱性沉淀剂溶液分开地添加到沉淀容器中。氧化铝溶胶可商购获得或可通过已知方法制备。溶胶中的氧化铝浓度可以是30g/升至200g/升。特别合适的氧化铝溶胶包括胶态分散的勃姆石的分散体,该胶态分散的勃姆石在分散时具有在5nm至200nm范围内,优选5nm至100nm,更优选5nm至50nm的D50平均粒度。此类溶胶可商购获得。

[0034] 除了氧化铝溶胶之外或者另选地,如果需要,可将可溶性铝化合物(诸如硝酸铝或铝酸钠)添加到沉淀容器中。例如,硝酸铝可包含在酸性含锌水性溶液中,而铝酸钠可包含在碱性沉淀剂溶液中。

[0035] 如果需要,选自Fe、Co、K、Cs、Mg、Ti、V、Cr、Mn、Mo或Ni的金属的一种或多种可溶性化合物可包含在酸性含锌水性溶液或碱性沉淀剂溶液中。

[0036] 在沉淀和老化之后,例如通过使用已知方法(诸如过滤、滗析或离心)分离母液来回收紧密混合物,并且将该紧密混合物洗涤,以去除残余可溶性盐。

[0037] 紧密混合物的洗涤可使用常规设备(诸如板框式压滤机),例如通过在无盐水中将混合物再浆化一次或多次,或通过在回收之前使用Artisan增稠剂或Shriver增稠剂的动态错流过滤来执行。对于某些催化剂(诸如甲醇合成催化剂),所回收并干燥的混合物中的碱金属含量应理想地降低至低于0.2重量%、优选地低于0.1重量%(该重量%是在无损的基础上以干燥材料上的相应碱金属氧化物计算的),因为碱金属可能不利于催化剂的性能。将所回收的紧密混合物干燥以形成干燥组合物。干燥可包括在离散阶段或连续地在延长的时间段内加热潮湿的混合物,直到达到最高温度。干燥步骤可在90℃至150℃范围内,优选地90℃至130℃的温度处,在空气或惰性气体中,使用常规干燥设备诸如在烘箱、旋转干燥器、喷雾干燥器或类似设备中执行。如果需要,干燥步骤可被包括作为煅烧步骤的第一部分。

[0038] 干燥组合物通常呈粉末的形式。平均粒度(如由筛分级分所测定的,即重均粒度)

可在10μm值1000μm(微米)的范围内。

[0039] 干燥组合物可包含锌、二氧化硅和任选的氧化铝的一种或多种碳酸氢盐,该一种或多种碳酸氢盐可呈水合形式。

[0040] 可将干燥组合物可煅烧并成型,以形成催化剂或吸着剂材料。可将干燥组合物煅烧(即加热),以在成型之前将所沉淀的锌化合物转化成氧化锌,或次优选地,可将干燥组合物在煅烧之前成型为成型单元。后一种方法是次优选的,因为成型单元的煅烧通常降低它们的强度,并且使得更难以控制粒料密度。因此,煅烧产物优选地呈粉末形式,然后将其成型以形成粒料、挤出物或颗粒料。

[0041] 煅烧可在225℃至450℃范围内,优选250℃至400℃,更优选275℃至350℃的温度处执行。较低的温度提供较低的稳定性,而较高的温度可减小初始表面积。煅烧可在空气或惰性气体(诸如氮气)中执行,但空气或另一含游离氧气体是优选的。

[0042] 粒料、挤出物或颗粒料由粉末状组合物形成。成型单元的成型可通过制粒、挤出或造粒进行。因此,成型可包括以下步骤:(i)将粉末状材料,任选地与制粒助剂(诸如石墨、硬脂酸铝或硬脂酸镁)一起进料至制粒模具中,(ii)将该粉末压缩以形成成型单元。另选地,可通过迫使由粉末状组合物与水和挤出助剂形成的糊剂通过模具,随后将从该模具出来的材料切割成短长度来形成挤出物。另选地,可通过将粉末组合物与不足以形成浆液或糊剂的少量液体(诸如水)混合,并且然后使该组合物在造粒机中凝聚成大致球形的颗粒料来形成颗粒料。所添加的液体量将根据组分的孔隙率和润湿性而变化,但可以是0.1ml/g至0.5ml/g混合物。可使用水性液体或非水性液体,但优选水。合适的制粒、挤出和造粒装置可商购获得。

[0043] 另选地,可将干燥组合物或煅烧组合物作为载体涂料施加到整料载体上。可使用已知方法由干燥或煅烧的硅改性氧化锌粉末制备载体涂料,例如通过将粉末分散在水性介质中以形成浆液,然后通过用浆液浸渍或喷涂整料载体以形成涂覆的整料来将浆液施加到整料载体上,随后干燥并任选地煅烧涂覆的整料。

[0044] 硅改性氧化锌可用作催化剂载体。因此,本发明包括一种催化剂,该催化剂包含负载催化活性金属或金属化合物的硅改性氧化锌的催化剂。催化活性金属或金属化合物可浸渍到成型催化剂载体中和/或沉积在成型催化剂载体上。催化活性金属可以是Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、La、Hf、W、Re、Ir、Pt、Au、Pb或Ce中的一种或多种,或它们的化合物。

[0045] 可使用已有的浸渍或沉积方法制造催化剂。

[0046] 在一些实施方案中,催化剂包含一种或多种过渡金属,诸如镍、铜、钴或铁,和/或贵金属,诸如铂、钯、铑、铱或钌,一种或多种过渡金属和/或贵金属已经被浸渍到或沉积在二氧化硅改性氧化锌上。

[0047] 此类催化剂中的过渡金属和贵金属含量可以是最高至85重量%,但优选地在1重量%至60重量%的范围内。

[0048] 可对含有催化活性金属或金属化合物的催化剂进行各种处理,诸如煅烧以形成金属氧化物,用含氢气和/或含一氧化碳的气体料流还原以将金属氧化物还原成元素形式,或者硫化(例如用硫化氢)以形成金属硫化物,并使它们在使用中呈现活性。后处理可在非原位或原位进行,即在安装到使用它的反应器中之前或之后进行。

[0049] 根据本发明制备的催化剂可应用于任何非均相催化方法,但优选地应用于固定床方法,更优选地使用气态反应物的固定床方法。因此,催化方法包括使反应物混合物(优选地气态反应物混合物)与催化剂在实现催化反应的条件下接触。催化方法可选自加氢处理(包括加氢脱硫)、氢化、蒸汽重整(包括预重整)、催化蒸汽重整、自热重整和二次重整以及用于铁的直接还原的重整方法、催化部分氧化、水煤气变换(包括等温变换反应、酸变换反应、低温变换反应、中间温度变换反应、中等温度变换反应和高温变换反应)、甲烷化、通过费托反应的烃合成、甲醇合成、氨合成、氨氧化和一氧化二氮分解反应。优选的气态反应物包括氢气,例如包含氢气以及二氧化碳和一氧化碳中的一者或多者的合成气。

[0050] 硅改性氧化锌可用作吸着剂,或用作吸着剂或吸着剂前体的组分。硅改性氧化锌吸着剂可用于从工艺流体(诸如天然气)中捕获硫化合物(诸如硫化氢)。任选地用碱金属化合物处理的硅改性氧化锌吸着剂可用于从工艺流体(诸如炼油厂料流)中捕获氯化物化合物(诸如氯化氢)。在用硫化合物(诸如硫化氢或元素硫)处理后,硅改性氧化锌可用于从污染的气态或液态流体料流中捕获重金属(诸如汞和砷)。

[0051] 在一些实施方案中,吸着剂可包含一种或多种碱金属、碱土金属或过渡金属,诸如镍、铜、钴或铁,其已经被浸渍到二氧化硅改性氧化锌中或沉积在二氧化硅改性氧化锌上。

[0052] 现在通过参考以下实施例以及通过参考图1和图2进一步描述本发明。

[0053] 图1是描绘硅改性氧化锌在老化之前和之后的晶粒尺寸对Si:Zn原子比绘制的图;并且

[0054] 图2描绘了根据本发明的硅改性氧化锌的^{29}Si NMR光谱。

[0055] 在实施例中,使用压制到X射线透明样品夹持器中并装载到Bruker D8Advance粉末衍射仪中的精细研磨样品进行XRD。该仪器在Bragg-Brentano(反射)模式下操作,使用在40kV和40mA下操作的铜X-射线管,具有0.2mm Ni过滤器以除去CuKβ线。通常在10°至130°2θ范围内以0.02°步长和每步1秒收集衍射图。使用Bruker Eva v4.2.1软件和ICDD PDF4+结构数据库完成相鉴定。使用Pawley拟合(Bruker Topas v4.2)计算基于所选择的相的已知反射的模型。晶粒尺寸测量基于假定各向同性峰增宽的积分宽度法。

[0056] 在实施例中,根据ASTM方法D 3663-03(表面积的标准试验),使用Micromeritics 2420ASAP物理吸附分析仪,通过氮气物理吸附测定干燥后压碎的砂粒(0.6mm至1.0mm的粒子)上的BET表面积。氮气用作吸附物,并且测量在液氮温度(77K)下进行。氮气分子的横截面积取为16.2Å^2。在分析之前,通过在最佳温度下用干燥氮气吹扫最少1小时来对样品进行脱气。在0.05P/Po至0.20P/Po(包括端值在内)的相对压力区域内获得五个相对压力/容积数据对。每个点的平衡时间为10秒。

[0057] 在实施例中,使用TopSpin 4.0软件在Bruker Advance Neo控制台上在9.4T的静态磁场强度(400MHz)下获得固态^{29}Si SSNMR光谱。使用宽孔Bruker 4mm BB/1H WVT MAS探针,将其调谐到79.51MHz并以处于-91.2ppm的高岭石为基准。将粉末状样品填充到具有Kel-F盖的氧化锆MAS转子中。

[0058] 实施例1:硅改性氧化锌的制备

[0059] 在6.3至6.8的pH和65℃至70℃之间的温度下,通过用碳酸钾溶液沉淀含有所需量的二氧化硅溶胶的硝酸锌溶液来制备原子比Si:Zn为0.004:1的硅改性氧化锌样品。将所得沉淀物在65℃至70℃下老化至多2小时,过滤,用去离子水洗涤,干燥,并且在空气中于300

℃下煅烧6小时。将所得粉末压实成粒料,随后将该粒料压碎成适用于测试的砂粒粒子。

[0060] 实施例2

[0061] 如实施例1所述制备原子比Si:Zn为0.019:1的硅改性氧化锌样品催化剂。

[0062] 实施例3

[0063] 如实施例1所述制备原子比Si:Zn为0.044:1的硅改性氧化锌样品催化剂。

[0064] 实施例4

[0065] 如实施例1所述制备原子比Si:Zn为0.083:1的硅改性氧化锌样品催化剂。

[0066] 比较例1

[0067] 在6.3至6.8的pH和65℃至70℃之间的温度下,通过用碳酸钾溶液沉淀硝酸锌溶液来制备氧化锌样品。不包含硅化合物。将所得沉淀物在65℃至70℃下老化2小时,过滤,用去离子水洗涤,干燥,并且在空气中于300℃下煅烧6小时。将所得粉末压实成粒料,随后将该粒料压碎成适用于测试的砂粒粒子。

[0068] 实施例5:稳定性测试

[0069] 将来自实施例1至4和比较例1的粒状材料中的每种粒状材料压碎并筛分至0.6mm至1.0mm的粒度级分。老化实验使用加载到高压反应器系统中并用含合成气的料流处理的新鲜样品。这些实验在305℃和85巴下用流动的合成气进料进行330小时,该合成气进料具有以下近似组成:77.8体积%的H_2、3.7体积%的CO、4.4体积%的CO_2、2.6体积%的H_2O和3.2体积%的CH_3OH。老化后,将样品排出,并使用粉末X射线衍射(XRD)、^{29}Si固态核磁共振(SSNMR)和BET表面积测量进行表征。

[0070] 使用下文讨论的方法,使用XRD谱线增宽分析来同时评价新鲜状态和老化后的各种样品的晶粒尺寸。所得结果列于表1并示于图1中,图1示出了根据新鲜样品和老化样品两者的Si:Zn原子比作图的晶粒尺寸。对于未改性的ZnO样品,作为所述老化处理的结果,晶粒尺寸从10nm增加到26nm。然而,随着Si的添加,发现观察到的烧结程度显著降低。在所评价的负载量范围内,耐烧结性随着增加的负载量而改善,使得当比较新鲜样品和老化样品时,在最高测试负载量下观察到晶粒尺寸的非常小的变化。

[0071] 除了晶粒尺寸测量之外,还使用BET法测量表面积。这些结果与相应的XRD数据一起列于表1中。表面积测量再次示出Si改性样品的显著更高的耐烧结性,其中稳定性随着增加的负载量而提高,这与XRD数据非常一致。

[0072] 老化的0.019:1Si:ZnO样品(实施例2)的相应^{29}Si SSNMR光谱示于图2中。在-66ppm处观察到信号,这与将Si原子结合到ZnO晶格中以形成硅酸锌物质一致。

[0073] 表1:

[0074]

样品	Si:Zn 原子比	XRD 域尺寸 新鲜(nm)	XRD 域尺寸 老化(nm)	BET 新鲜 (m^2/g)	BET 老化 (m^2/g)
实施例 1	0.004	10.0	14.6	53	27
实施例 2	0.019	7.5	10.0	70	47
实施例 3	0.044	6.4	7.6	70	59
实施例 4	0.083	5.4	5.7	71	62
比较例 1*	-	10.3	26.2	43	16

[0075] *两次测量的平均值

[0076] 实施例6

[0077] 在6.3至6.9的pH和65℃至70℃之间的温度下,通过用含有所需量的硅酸钠的碳酸钠溶液沉淀硝酸锌溶液来制备Si:Zn原子比为0.021:1的硅改性氧化锌样品。将所得沉淀物在65℃至70℃下老化至多2小时,过滤,用去离子水洗涤,干燥,并且在空气中于300℃下煅烧6小时。将所得粉末压实成粒料,随后将该粒料压碎成适用于测试的砂粒粒子。

[0078] 实施例7

[0079] 如实施例6所述制备原子比Si:Zn为0.037:1的硅改性氧化锌样品催化剂。

[0080] 实施例8:稳定性测试

[0081] 将来自实施例6和7和比较例1的粒状材料压碎并筛分至0.6mm至1.0mm的粒度级分。老化实验使用加载到高压反应器系统中并用含合成气的料流处理的新鲜样品。这些实验在220℃和27.5巴下用流动的合成气进料进行330小时,该合成气进料具有以下近似组成:36.7体积%的H_2、2.6体积%的CO、10.6体积%的CO_2、33.3体积%的H_2O和余量N_2。老化后,将样品排出并使用粉末X射线衍射(XRD)表征。

[0082] 使用上文讨论的方法,使用XRD谱线增宽分析来同时评价新鲜状态和老化后的各种样品的晶粒尺寸。所获得的结果在表2中列出。对于未改性的ZnO样品,作为所述老化处理的结果,晶粒尺寸从10nm增加到23nm。然而,在添加Si的情况下,材料在老化处理之后能够保持小得多的晶粒尺寸。在所评价的负载量范围内,耐烧结性随着增加的负载量再次改善。

[0083] 表2:

[0084]

样品	Si:Zn 原子比	XRD 域尺寸新鲜(nm)	XRD 域尺寸老化(nm)
实施例 6	0.021	5.5	10
实施例 7	0.037	4.0	7.4
比较例 1	-	10.3	22.6

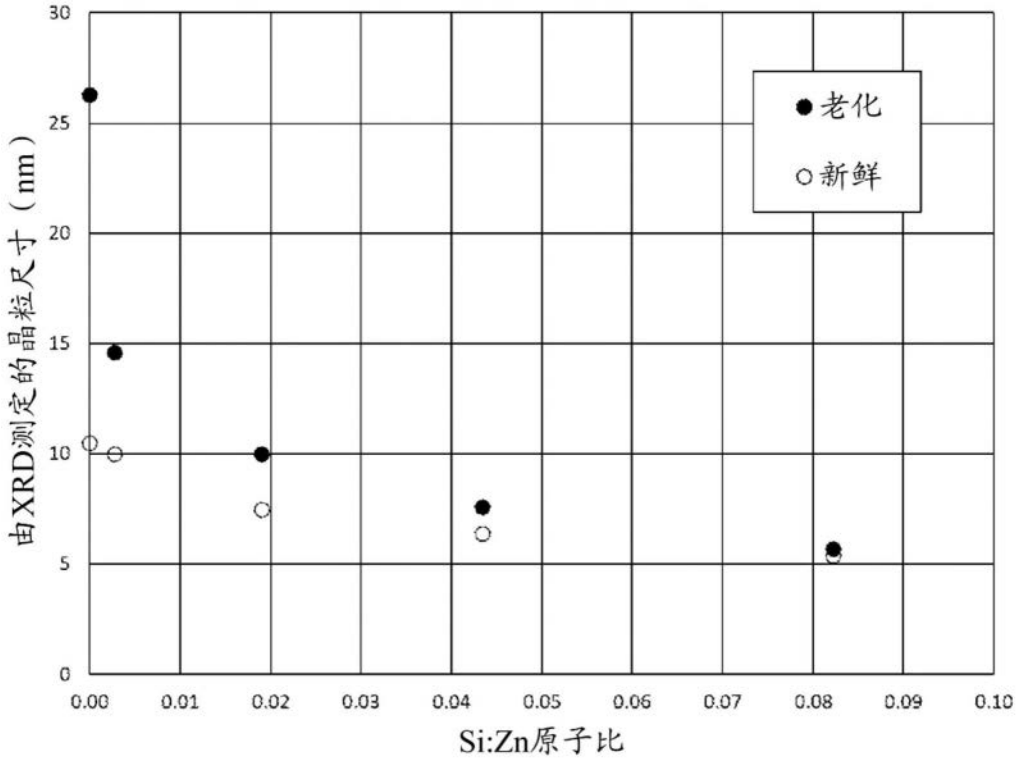

30
25
20
15
10
5
0
由XRD测定的晶粒尺寸（nm）
老化
新鲜
0.00
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
0.06
0.07
0.08
0.09
0.10
Si:Zn原子比

图1

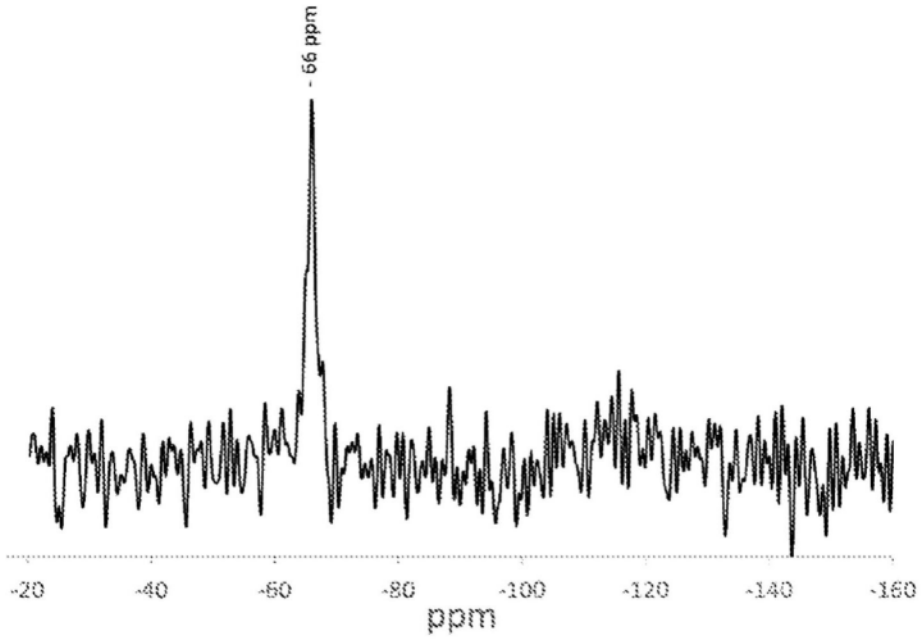

-66 ppm
-20
-40
-60
-80
-100
-120
-140
-160
ppm

图2