



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101822987 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 201010153599. 4

(22) 申请日 2010. 04. 22

(73) 专利权人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路  
38 号

(72) 发明人 周俊虎 岑可法 刘建忠 王智化  
黄镇宇 程军 周志军 杨卫娟  
张彦威

(74) 专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公  
司 33212

代理人 金祺

(51) Int. Cl.

B01J 23/755(2006. 01)

B01J 23/75(2006. 01)

B01J 21/18(2006. 01)

C01B 3/04(2006. 01)

(56) 对比文件

王志超等. 碘化氢分解用 Pt/ 活性碳催化剂  
制备与表征. 《太阳能学报》. 2009, 第 30 卷 (第  
4 期), 558-560 页.

张彦威. 热化学硫碘开路循环联产氢气和硫  
酸系统的基础问题研究. 《中国博士学位论文全  
文数据库工程科技 I 辑》. 2009, (第 4 期), 53 页  
第 4 段.

审查员 赵伟

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

碘化氢催化分解用活性炭的添加活性金属改  
性的方法

(57) 摘要

本发明涉及催化技术领域,旨在提供一种碘  
化氢催化分解用活性炭的添加活性金属改性的  
方法。该方法包括步骤:(1)先将活性炭加入酸  
的水溶液中恒温搅拌,再以去离子水过滤洗涤,  
烘干备用;(2)根据金属负载量配制相应浓度  
的过渡金属盐溶液作为浸渍液;(3)将步骤(1)  
处理后的活性炭抽真空后立即投入前述浸渍液  
中,等量浸渍 24h,然后烘干;(4)将步骤(3)  
中烘干后的活性炭置于气氛炉中,在保护气的  
保护下加热至 400 ~ 1000℃后,保温,随炉冷  
却至常温,即得改性活性炭。本发明对活性炭  
进行改性处理,并将负载改性活性炭作为碘化  
氢催化分解中的催化剂,可以显著提高其在碘  
化氢催化分解中的催化性能,避免了贵金属的  
使用,降低成本。

1. 一种碘化氢催化分解用活性炭的添加活性金属改性的方法,包括步骤:

(1) 先将活性炭加入浓度为 2 ~ 10mol/L 的酸的水溶液中,在 20 ~ 90℃温度下恒温搅拌 1 ~ 3h,再以去离子水过滤洗涤,110℃烘干备用;

(2) 根据金属负载量配制相应浓度的过渡金属盐溶液作为浸渍液;

(3) 将步骤 (1) 处理后的活性炭抽真空 0.5h 后,立即投入前述浸渍液中,等量浸渍 24h,然后在 110℃下烘干;

(4) 将步骤 (3) 中烘干后的活性炭置于气氛炉中,在保护气的保护下加热至 400 ~ 1000℃后,保温 1 ~ 3h,随炉冷却至常温,即得改性活性炭;

所述过渡金属盐是下述的任意一种: Ni 或 Co 的硝酸盐、硫酸盐、卤化盐或醋酸盐;在改性活性炭中,金属的质量百分含量为 1 ~ 10%。

2. 根据权利要求 1 所述方法,其特征在于,所述的酸是下述任意一种: 盐酸、硝酸、磷酸、次氯酸或氢氟酸。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述保护气是 N<sub>2</sub>、He 或 Ar 中的任意一种。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述活性炭是下述活性炭中的任意一种: 椰壳活性炭、杏壳活性炭、竹质活性炭或木质粉炭;煤为原料、石油及煤为原料、或石油加工产物为原料制成的活性炭;废橡胶或废塑料制成的活性炭。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述活性炭是通过下述制备方法中的任意一种方法得到的: 化学法、物理法或物理 - 化学组合法。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,所述活性炭是粉状活性炭、颗粒状活性炭、活性炭纤维、蜂窝状活性炭或活性炭板中的任意一种。

## 碘化氢催化分解用活性炭的添加活性金属改性的方法

### 技术领域

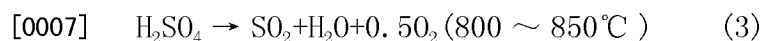
[0001] 本发明属于催化技术领域,具体涉及碘化氢催化分解用活性炭的添加活性金属改性的方法。

### 背景技术

[0002] 大规模低成本制氢是发展氢能经济的基础,传统的制氢方法都是以化石燃料为原料,随着化石燃料的减少,人们转而寻求以水作为制氢原料。水的分解有电分解、热分解和光分解等几种方法。水的电分解成本太高,光分解离实用距离尚远,因此水的热化学分解引起了广泛注意。水的直接热分解至少需要 2773K 的高温,在这样的温度下,装置材料和分离氢、氧的膜材料都无法正常工作。能否通过一系列的化学反应在较温和的条件下实现水的高效分解呢?热化学循环水分解制氢方法正是基于以上设想,采用一系列反应物可循环使用的化学反应,最终实现水的分解,能量利用效率可望达到 50% 以上。

[0003] 热化学循环制氢方法的研究自上世纪 60 年代开始起步,其最大特点是能量转化效率高、所需热能温度较低、反应物质循环利用、能够实现大规模的连续制氢。2002 年,美国 GA (General Atomics)、Sandia 国家实验室和肯塔基大学联合对 115 种热化学循环进行了筛选,在众多的循环中,热化学硫碘循环 (sulfur-iodine thermochemical cycle, 简写为 SI 或 IS) 由于其反应步骤简化、反应条件温和、循环效率高,最终选定该循环作为制氢的理想循环。近年在美国、日韩和欧洲得到高度重视,成为当前国际上本领域研究的学术前沿和热点问题,各国纷纷投入大量人力、物力竞相开展相关研究。因此,开展热化学硫碘循环制氢的基础研究不仅具有十分重大的科学意义,而且具有广泛的、现实的应用背景。

[0004] 热化学硫碘循环由三个化学反应组成:



[0008] 反应 (2) 为碘化氢的分解,在 300-500°C 温度下生成  $H_2$  和  $I_2$ ,是热化学硫碘循环产生氢气的关键步骤。考虑到设备材料的承受能力及能耗问题,碘化氢气体分解的温度不应太高,但中低温下均相化学反应的速率有限,因此,普遍使用催化剂来加快碘化氢气体分解的速率。在碘化氢催化分解的早期研究中,铂、金等贵金属是研究最多的催化剂。国内清华大学发明专利 200710121484.5 (一种碘化氢催化分解用催化剂的制备方法,2008 年 3 月 12 日) 提出将贵金属负载到载体上,其中载体可以是碳载体。但贵金属价格昂贵,因此研究新的廉价而且高效的催化剂成为热化学水分解硫碘循环制氢的关键科学问题。英国发明专利 British Talent796,049 (Process for the recovery of iodine from hydrogen iodide, 1958 年 6 月 4 日) 提供了一种碘化氢中回收碘单质的工艺,采用不定型碳作为碘化氢催化分解的催化剂。但直接购买的商业活性炭可能由于各种因素造成催化性能并不十分理想。

[0009] 发明内容

[0010] 本发明要解决的技术问题是,克服目前存在的碘化氢分解用贵金属催化剂价格昂

贵、非贵金属催化剂活性普遍不好、部分损耗、批量制备工艺复杂的缺点,提供一种碘化氢催化分解用活性炭的添加活性金属改性的方法。

[0011] 在传统碘化氢分解用催化剂中,活性炭只是作为催化剂的载体来负载贵金属。为了解决传统碘化氢分解用催化剂存在的价格昂贵问题,本发明直接将活性炭作为碘化氢催化分解用催化剂,并采用添加活性金属改性处理以提高催化性能。

[0012] 为解决上述技术问题,本发明提供的碘化氢催化分解用活性炭的添加活性金属改性的方法,包括步骤:

[0013] (1) 先将活性炭加入浓度为 2 ~ 10mol/L 的酸的水溶液中,在 20 ~ 90℃ 温度下恒温搅拌 1 ~ 3h,再以去离子水过滤洗涤,110℃ 烘干备用;

[0014] (2) 根据金属负载量配制相应浓度的过渡金属盐溶液作为浸渍液;

[0015] (3) 将步骤 (1) 处理后的活性炭抽真空 0.5h 后,立即投入前述浸渍液中,等量浸渍 24h,然后在 110℃ 下烘干;

[0016] (4) 将步骤 (3) 中烘干后的活性炭置于气氛炉中,在保护气的保护下加热至 400 ~ 1000℃ 后,保温 1 ~ 3h,随炉冷却至常温,即得改性活性炭。

[0017] 本发明中,所述的酸是下述任意一种:盐酸、硝酸、磷酸、次氯酸、双氧水或氢氟酸。

[0018] 本发明中,所述过渡金属盐是下述的任意一种: Ni 或 Co 的硝酸盐、硫酸盐、卤化盐或醋酸盐;在改性活性炭中,金属的质量百分含量为 1 ~ 10%。

[0019] 本发明中,所述的保护气可以是 N<sub>2</sub> 或者 He、Ar。

[0020] 本发明中,所述活性炭是下述活性炭中的任意一种:

[0021] 木质活性炭:椰壳活性炭、杏壳活性炭、竹质活性炭或木质粉炭;矿物质原料活性炭:煤为原料、石油及煤为原料、或石油加工产物为原料制成的活性炭;废橡胶或废塑料制成的活性炭。

[0022] 本发明中,所述活性炭通过下述制备方法中的任意一种方法得到的:化学法、物理法、物理-化学组合法或化学-物理组合法。

[0023] 本发明中,所述活性炭是粉状活性炭、颗粒状活性炭、活性炭纤维、蜂窝状活性炭、活性炭板中的任意一种。

[0024] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0025] 本发明对活性炭进行改性处理,并将负载改性活性炭作为碘化氢催化分解中的催化剂,可以显著提高其在碘化氢催化分解中的催化性能,避免了贵金属的使用,降低成本。

## 具体实施方式

[0026] 下面结合具体实施方式对本发明进一步详细描述:

[0027] 实施例 1:

[0028] 先将椰壳活性炭加入浓度为 2mol/L 的盐酸溶液中,在 20℃ 温度下恒温搅拌 1h,再以去离子水过滤洗涤,110℃ 烘干备用。根据金属负载量配制硝酸镍溶液作为浸渍液,将酸洗烘干后的活性炭抽真空 0.5h 后,立即投入浸渍液中,等量浸渍 24h,然后在 110℃ 下烘干。将浸渍烘干后活性炭置于气氛炉中,在 N<sub>2</sub> 保护下加热至 400℃ 后,保温 1h,随炉冷却至常温,所得改性活性炭的 Ni 负载含量为 1%。

[0029] 实施例 2：

[0030] 先将煤质活性炭加入浓度为 10mol/L 的氢氟酸溶液中，在 90℃ 温度下恒温搅拌 3h，再以去离子水过滤洗涤，110℃ 烘干备用。根据金属负载量配制氯化镍溶液作为浸渍液，将酸洗烘干后的活性炭抽真空 0.5h 后，立即投入浸渍液中，等量浸渍 24h，然后在 110℃ 下烘干。将浸渍烘干后活性炭置于气氛炉中，在 Ar 保护下加热至 1000℃ 后，保温 3h，随炉冷却至常温，所得改性活性炭的 Ni 负载含量为 10%。

[0031] 实施例 3：

[0032] 先将木质磷酸法活性炭加入浓度为 5mol/L 的次氯酸溶液中，在 60℃ 温度下恒温搅拌 1h，再以去离子水过滤洗涤，110℃ 烘干备用。根据金属负载量配制醋酸钴溶液作为浸渍液，将酸洗烘干后的活性炭抽真空 0.5h 后，立即投入浸渍液中，等量浸渍 24h，然后在 110℃ 下烘干。将浸渍烘干后活性炭置于气氛炉中，在 He 保护下加热至 700℃ 后，保温 2h，随炉冷却至常温，所得改性活性炭的 Ni 负载含量为 5%。

[0033] 前述实施例中，活性炭可以选用下述活性炭：木质活性炭（包括椰壳活性炭、杏壳活性炭、竹质活性炭或木质粉炭等）、矿物质原料活性炭（包括煤或石油及煤或石油加工产物为原料制成的活性炭）、废橡胶或废塑料制成的活性炭。所述活性炭可以通过化学法、物理法、物理-化学组合法或化学-物理组合法制备而来。所述活性炭可以是粉状活性炭、颗粒状活性炭、活性炭纤维、蜂窝状活性炭或活性炭板。所述的酸可以是下述任意一种：盐酸、硝酸、磷酸、次氯酸、双氧水或氢氟酸；所述过渡金属盐可以是下述的任意一种：Ni 或 Co 的硝酸盐、硫酸盐、卤化盐或醋酸盐。

[0034] 本发明对活性炭及实施例所制得改性活性炭进行了碘化氢催化分解的性能测试与对比，实验方案及结果如下：

[0035] 本发明测试平台为碘化氢分解实验系统。所用氢碘酸由蠕动泵匀速输入，氢碘酸在碘化氢蒸发装置中加热，蒸发出的碘化氢蒸汽进入石英管反应器，同时流速为 60ml/min 的氮气也进入石英管反应器内与碘化氢蒸汽混合后一起进入反应段，反应器由管式炉加热，反应后的气体经过冷凝器和洗气瓶后为氢气和氮气的混和气体，然后由氢分析仪测定氢气浓度，计算得到碘化氢分解率。测试与对比结果见表 1。

[0036] 表 1：实施例测试与对比结果

[0037]

催化剂	300℃ 温度下 HI 分解率		400℃ 温度下 HI 分解率		500℃ 温度下 HI 分解率	
	改性前	改性后	改性前	改性后	改性前	改性后
不加催化剂	0		0.08		0.12	
实施例 1	5.8	6.3	15.1	16.4	20.2	23.2
实施例 2	5.7	6.9	13.1	15.2	19.1	21.3
实施例 3	4.7	7.8	15.4	18.1	22.7	25.4

[0038] 从表 1 可以看出，将活性炭直接作为碘化氢催化分解用催化剂，碘化氢分解率比没用催化剂时的分解率提高很多，活性炭催化剂采用负载活性金属改性方法处理后，也可显著提高其催化性能，避免了贵金属的使用，降低成本。

[0039] 最后，还需要注意的是，以上列举的仅是本发明的具体实施例。显然，本发明不限

于以上实施例,还可以有许多变形。本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形,均应认为是本发明的保护范围。