

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 7 月 5 日 (05.07.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/120576 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 29/08 (2006.01) **B01J 29/72** (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01) **B01J 29/85** (2006.01)
B01J 29/46 (2006.01) **C10G 2/00** (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/083680

(22) 国际申请日: 2017 年 5 月 10 日 (10.05.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201611252854.4 2016 年 12 月 30 日 (30.12.2016) CN

(71) 申请人: 中国科学院上海高等研究院
(SHANGHAI ADVANCED RESEARCH INSTITUTE,
CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国
上海市浦东新区海科路 99 号, Shanghai
201210 (CN)。

(72) 发明人: 孙予罕(SUN, Yuhuan); 中国上海市浦东新区海科路 99 号, Shanghai 201210 (CN)。 党闪闪(DANG, Shanshan); 中国上海市浦东新区海科路 99 号, Shanghai 201210 (CN)。 高鹏(GAO, Peng); 中国上海市浦东新区海科路 99 号, Shanghai 201210 (CN)。 卜宪呢(BU, Xianni); 中国上海市浦东新区海科路 99 号, Shanghai 201210 (CN)。 刘子玉(LIU, Ziyu); 中国上海市浦东新区海科路 99 号, Shanghai 201210 (CN)。 王慧(WANG, Hui); 中国上海市浦东新区海科路 99 号, Shanghai 201210 (CN)。 钟良枢(ZHONG, Liangshu); 中国上海市浦东新区海科路 99 号, Shanghai 201210 (CN)。 邱明煌(QIU, Minghuang); 中国上海市浦东新区海科路 99 号, Shanghai 201210 (CN)。

石志彪(SHI, Zhibiao); 中国上海市浦东新区海科路 99 号, Shanghai 201210 (CN)。

(74) 代理人: 上海光华专利事务所 (J.Z.M.C. PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国上海市杨浦区国定路 335 号 5022 室余明伟, Shanghai 200433 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条 (3))。

(54) Title: CATALYST FOR PREPARING HYDROCARBONS FROM CARBON DIOXIDE BY ONE-STEP HYDROGENATION AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 发明名称: 一种用于二氧化碳一步加氢制备烃类的催化剂及其制备方法

(57) Abstract: Disclosed are a catalyst for preparing hydrocarbons from carbon dioxide by one-step hydrogenation and a method for preparing same. The catalyst comprises nano-metal oxides and zeolite molecular sieves with hierarchical pores, wherein the mass fraction of the nano-metal oxides in the catalyst is 10%-90%, and the mass fraction of the molecular sieves with hierarchical pores in the catalyst is 10%-90%. The catalyst has an excellent catalytic performance, a good reaction stability and a high selectivity for target products, and in the hydrocarbon products, C₂-C₄ accounts for up to 80%, C₅₊ accounts for 80%, and aromatic hydrocarbons account for up to 65%.

(57) 摘要: 一种用于二氧化碳一步加氢制备烃类的催化剂及其制备方法。催化剂包括纳米金属氧化物和多级孔沸石分子筛, 纳米金属氧化物占催化剂的质量分数为 10%-90%, 多级孔沸石分子筛占催化剂质量分数为 10%-90%。催化剂具有优良的催化性能, 反应稳定性好, 目标产物选择性好, 烃类产物中的 C₂-C₄ 最高达 80%、C₅₊ 最高达 85%、芳烃最高达 65%。



WO 2018/120576 A1

一种用于二氧化碳一步加氢制备烃类的催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及催化剂技术领域，特别是涉及一种用于二氧化碳一步加氢制备烃类的催化剂及其制备方法。

背景技术

二氧化碳(CO_2)作为一种自然界大量存在的“碳源”化合物，将其转化为有价值的化学品或燃料，不仅能解决过多 CO_2 排放导致的环境问题，还能够缓解化石燃料过度依赖的问题。采用新能源制得的氢气对 CO_2 进行加氢转化，可以将 CO_2 转化为化学品（甲醇、甲酸和二甲醚等）、合成气、材料和液体燃料等产物。在众多产物中，由于经济价值和应用广泛性等原因，烃类化合物被认为是更具潜力的目标产物，如低碳烯烃($\text{C}_2^=\sim\text{C}_4^=$)、高碳烃类(C_{5+})或芳烃等。由于 CO_2 的化学惰性， CO_2 加氢转化为甲烷、甲醇和一氧化碳等碳一分子相对容易，但是很难转化为含有两个以上碳原子的化合物。

CO_2 加氢生成烃类方面的研究主要分为两类：一种是不经过甲醇类似费托合成(FTS)的反应；另一种是经过甲醇中间物种的反应。目前，大部分的研究工作采用不经过甲醇的类 FTS 反应路径， CO_2 先通过反水煤气变换(RWGS)反应生成 CO，然后 CO 加氢再发生 FTS 反应。 CO_2 基 FTS 的催化组分通常与传统 FTS 类似，工业 FTS 合成催化剂主要有钴基和铁基催化剂两类，钴基催化剂在 CO_2 加氢气氛下一般作为甲烷化催化剂而不是 FTS 催化剂，且钴基催化剂对 RWGS 反应没有活性，铁基催化剂对 WGS 和 RWGS 变化反应均具有活性，因此， CO_2 基 FTS 的研究集中在对铁基催化剂的改性，尤其是对合成烯烃类产物具有很高的活性。然而，铁基催化剂物相结构复杂、链增长能力较差、寿命短，且费托活性较低导致副产物 CO 的选择性较高，这些因素使得铁基催化剂在合成长链烃类方面不具有优势，另外，尽管铁基催化剂对 CO_2 甲烷化的活性比钴基催化剂低很多，但是仍有不少副产物甲烷生成，甲烷选择性通常高于 20%。对于经甲醇或相应中间物种一步转化生成烃类的过程， CO_2 与 H_2 在铜锌基等金属催化剂上先生成甲醇或相应中间物种，继而再转化为其他烃类化合物。生成烃类化合物的反应是吸热反应，温度越高越有利，然而，生成甲醇或相应中间物种的反应是放热反应，温度越高越不利于甲醇的生成，因而如何突破热力学平衡，在保证较低甲烷选择性的前提下，高选择性的得到目标烃类化合物是关键。

发明内容

鉴于以上所述现有技术的缺点，本发明的目的在于提供一种用于二氧化碳一步加氢制备烃类的催化剂及其制备方法，该催化剂具有优良的催化性能，反应稳定性好，目标产物选择性高。

为实现上述目的及其他相关目的，本发明提供一种用于二氧化碳一步加氢制备烃类的催化剂，包括纳米金属氧化物和多级孔沸石分子筛，所述纳米金属氧化物占所述催化剂的质量分数为 10%~90%，所述多级孔沸石分子筛占所述催化剂的质量分数为 10%~90%。

优选地，所述纳米金属氧化物选用 MgO 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 Fe_3O_4 、 MnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 和 CeO_2 中的任意一种或多种。与常规的金属氧化物相比，纳米金属氧化物颗粒尺寸小，粒径为 10~30 nm，比表面积大，比表面积为 70~150 m^2/g ，反应活性更高。

优选地，多级孔沸石分子筛是由微孔沸石分子筛进行碱处理后获得的具有微孔和介孔的双重孔结构沸石分子筛。通过碱处理引入介孔可极大地缩短分子在沸石微孔道中的扩散距离，有利于物质的传递，从而增强表观催化反应活性及提高催化剂的稳定性，微孔作为一种微反应器，不仅提供了反应活性中心或吸附位，还对分子的形状和大小具有选择性。

更优选地，所述微孔沸石分子筛选用 Y、ZSM-5、ZSM-22、Beta、MCM-22 和 SAPO-34 型沸石分子筛中的任意一种或多种。

更优选地，所述碱处理可采用现有技术中工艺进行。比如：（1）以 0.15~0.25 mol/L 的 NaOH 为碱源，处理温度为 60~75℃，处理时间为 25~35 min。（2）以 0.15~0.30 mol/L 有机碱（四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵和四甲基氢氧化铵）作为碱源，处理温度为 60~75℃，处理时间为 25~50 min。

优选地，所述多级孔沸石分子筛比表面积为 100~1000 m^2/g 。

优选地，所述多级孔沸石分子筛包括微孔和介孔，其中，介孔孔径为 2~40 nm，介孔孔容为 0.1~0.9 cm^3/g 。

本发明还公开一种制备如上述所述的催化剂的方法，包括以下步骤：

- 1) 将金属盐溶解在溶液中配制成金属盐溶液；
- 2) 将沉淀剂溶解在溶液中配制成沉淀剂溶液；
- 3) 将步骤 2) 得到的所述沉淀剂溶液逐滴加到步骤 1) 得到的所述金属盐溶液中，经反应生成沉淀母液；
- 4) 将所述沉淀母液老化、洗涤，然后干燥、焙烧，得到金属氧化物；

5) 按照催化剂组成配比, 将步骤 4) 得到的所述金属氧化物与所述多级孔分子筛混合, 制备获得复合催化剂。

优选地, 在步骤 1) 中, 所述金属盐选用盐酸盐、硝酸盐、溴化盐、乙酸盐、草酸盐和铵盐中的任意一种或多种。

优选地, 在步骤 1) 中, 所述溶液选用水和醇中的一种或两种。

更优选地, 在步骤 1) 中, 所述溶液选用醇和水两者的组合, 所述醇与所述水的体积比为 (1~3):(1~4)。进一步优选地, 所述醇选用甲醇、乙醇或丙醇。

优选地, 在步骤 1) 中, 所述金属盐溶液的浓度为 0.1~1 mol/L。

优选地, 在步骤 2) 中, 所述沉淀剂选用氨水、碳酸铵、碳酸钠、氢氧化钠和乙酸钠的任意一种或多种。

优选地, 在步骤 2) 中, 所述溶液选用水和醇中的一种或两种。

更优选地, 在步骤 2) 中, 所述溶液选用醇和水两者的组合, 所述醇与所述水的体积比为 (1~3):(1~4)。进一步优选地, 所述醇选用甲醇、乙醇或丙醇。

优选地, 在步骤 2) 中, 所述沉淀剂溶液的浓度为 0.1~2 mol/L。

优选地, 在步骤 3) 中, 反应温度为 10~40℃; 在反应完成后, 所述沉淀母液的 pH 为 7~11。

优选地, 在步骤 4) 中, 沉淀母液在一定温度下老化, 使得沉淀颗粒进一步变大。老化的条件为: 老化温度为 60~100℃, 老化时间为 0.1~10 h。

优选地, 在步骤 4) 中, 干燥温度为 60~120℃, 干燥时间 6~24 h。

优选地, 在步骤 4) 中, 焙烧温度为 250~600℃, 焙烧时间 1~8 h。

优选地, 在步骤 5) 中, 混合的方式选用机械混合、研磨混合或球磨混合中的任意一种。

优选地, 所述机械混合包括以下步骤: 将所述金属氧化物与所述多级孔分子筛进行压片、过筛的得到 20~80 目的纳米颗粒, 装入玻璃容器中, 通过震动实现均匀混合。

优选地, 所述研磨混合包括以下步骤: 将所述金属氧化物与所述多级孔分子筛置于玛瑙研钵中研磨 0.1~4 h, 然后压片、过筛, 得到 20~80 目的纳米颗粒。

优选地, 所述球磨混合包括以下步骤: 将所述金属氧化物与所述多级孔分子筛置于球磨机中球磨 0.1~24 h, 然后压片、过筛, 得到 20~80 目的纳米颗粒。

本发明还公开一种如上述所述催化剂的用途, 为使所述催化剂用于进行二氧化碳一步加氢制备烃类反应。

优选地, 在将所述催化剂用于进行二氧化碳一步加氢制备烃类前先将所述催化剂进行

活化,活化条件为:在惰性气体 Ar、N₂ 或 He 氛围中,或者还原气 H₂ 氛围中,梯度升温至 250~600℃,活化时间为 1~10 h。

优选地,所述二氧化碳一步加氢制备烃类反应的条件为:反应压力为 0.3~5.0 MPa,反应温度为 300~450℃,体积空速为 1000~12000 h⁻¹,H₂/CO₂ 摩尔比 = 1~5。

优选地,所述二氧化碳一步加氢制备烃类反应在固定床上进行。

如上所述,本发明提供的用于二氧化碳一步加氢制备烃类的催化剂及其制备方法,具有以下有益效果:

本发明将反应物金属盐和沉淀剂按比例充分混合,生成易分解的固相前驱物,经多次洗涤、煅烧、研磨得到纳米金属氧化物,将纳米金属氧化物与多级沸石分子筛进行复配制,备成复合催化剂,纳米金属氧化物催化剂颗粒尺寸小、CO₂ 活化能力高,且加氢能力适中;多级孔沸石分子筛催化剂具有的介孔有利于反应过程中中间物种的传质扩散,有助于反应平衡的拉动、获得较高的目标产物选择性,还有助于减少积碳,提升催化剂稳定性。

本发明获得的催化剂具有优良的催化性能,反应稳定性好,目标产物选择性高,烃类产物中的 C₂~C₄ 最高达 80%、C₅₊ 最高达 85%、芳烃最高达 65%;副产物甲烷选择性低,CH₄ 选择性低于 5%。

本发明中催化剂的制备过程简单可控,提高生产效率,大大降低生产成本。

具体实施方式

以下通过特定的具体实例说明本发明的实施方式,本领域技术人员可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点与功效。本发明还可以通过另外不同的具体实施方式加以实施或应用,本说明书中的各项细节也可以基于不同观点与应用,在没有背离本发明的精神下进行各种修饰或改变。

实施例 1

将 40.4 g Fe(NO₃)₃·9H₂O 加入到 1 L 去离子水中,配制成金属离子浓度为 0.1 mol/L 混合金属盐溶液,将 5.30 g 碳酸钠加入到 0.25 L 去离子水与 0.25 L 无水乙醇的混合溶液中配成 0.1 mol/L 的沉淀剂溶液,在 20℃ 温度下将沉淀剂溶液逐滴加入到金属盐溶液中,滴加过程需充分搅拌,最终 pH 值保持在 9,沉淀反应结束后将所得产物在 70℃ 搅拌条件下老化 4 h,随后将所得沉淀用去离子水洗涤数次,然后在 80℃ 下干燥 12 h,再经 350℃ 焙烧 4 h,得到金属氧化物,经表征得知其粒径为 20 nm、比表面积为 75 m²/g。将比表面积为 500 m²/g、介孔孔径为 4.1 nm、介孔孔容为 0.41 cm³/g 的多级孔沸石分子筛 h-ZSM-5。以催化剂总质

量计, 金属氧化物的含量为 10%, 多级孔沸石分子筛含量为 90%, 按该比例将金属氧化物与多级孔分子筛一起在玛瑙研钵中研磨 2 h, 然后压片、过筛, 得到 40~60 目的复合催化剂。

二氧化碳加氢合成烃类反应在 8 mm 内径的不锈钢反应器中进行。反应前先将催化剂在惰性气体 Ar 氛围中梯度升温至 350℃, 活化 4 h, 然后通入 H_2/CO_2 摩尔比=3:1 的混合气进行反应, 反应条件为: $P=5.0\text{ MPa}$, $T=300^\circ\text{C}$, $GHSV=4000\text{ h}^{-1}$, 以冰水浴收集液相产物, 气相色谱分析产物组成, 评价结果见表 1。

实施例 2

分别将 13.32 g $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 与 28.62 g $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 加入到 0.1 L 水与 0.025 L 无水乙醇的混合溶液中, 配制成金属离子浓度为 0.8 mol/L 混合金属盐溶液, 将 3.3 mL 氨水加入到 0.05 L 无水乙醇的混合溶液中配成 1 mol/L 的沉淀剂溶液, 在 25℃ 温度下将沉淀剂溶液逐滴加入到金属盐溶液中, 滴加过程需充分搅拌, 最终 pH 值保持在 10, 沉淀反应结束后将所得产物在 60℃ 搅拌条件下老化 6 h, 随后将所得沉淀用去离子水洗涤数次, 然后在 60℃ 下干燥 18 h, 再经 300℃ 焙烧 3 h, 得到金属氧化物, 经表征得知其粒径为 10 nm、比表面积为 $136\text{ m}^2/\text{g}$, 压片过筛成 20~40 目。将比表面积为 $340\text{ m}^2/\text{g}$ 、介孔孔径为 28 nm、介孔孔容为 $0.19\text{ cm}^3/\text{g}$ 的多级孔沸石分子筛 h-SAPO-34 压片成 40~60 目。以催化剂总质量计, 金属氧化物的含量为 50%, 多级孔沸石分子筛含量为 50%, 按该比例将金属氧化物与分子筛的颗粒装入玻璃容器中, 通过震动实现均匀混合获得复合催化剂。

二氧化碳加氢合成烃类反应在 8 mm 内径的不锈钢反应器中进行, 反应前先将催化剂在惰性气体 Ar 氛围中梯度升温至 400℃, 活化 2 h, 然后通入 H_2/CO_2 摩尔比=2:1 的混合气进行反应, 反应条件为: $P=3.0\text{ MPa}$, $T=400^\circ\text{C}$, $GHSV=9000\text{ h}^{-1}$, 以冰水浴收集液相产物, 气相色谱分析产物组成, 评价结果见表 1。

实施例 3

将 41.79 g $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 加入到 0.12 L 水与 0.08 L 无水乙醇的混合溶液中, 配制成金属离子浓度为 0.5 mol/L 混合金属盐溶液, 将 3.3 mL 氨水加入到 0.01 L 去离子水与 0.02 L 无水乙醇的混合溶液中配成 1.67 mol/L 的沉淀剂溶液, 在 15℃ 下将沉淀剂溶液逐滴加入到金属盐溶液中, 滴加过程需充分搅拌, 最终 pH 值保持在 11, 沉淀反应结束后将所得产物在 100℃ 搅拌条件下老化 1.5 h, 随后将所得沉淀用去离子水洗涤数次, 然后在 60℃ 下干燥 24 h, 再经 300℃ 焙烧 7 h, 得到金属氧化物, 经表征得知其粒径为 23 nm、比表面积为 $112\text{ m}^2/\text{g}$ 。分子筛使用比表面积为 $445\text{ m}^2/\text{g}$ 、介孔孔径为 4.39 nm、介孔孔容为 $0.49\text{ cm}^3/\text{g}$ 多级孔沸石

分子筛 h-ZSM-22。以催化剂总质量计，金属氧化物的含量为 33.3%，多级孔沸石分子筛含量为 66.7%，按该比例将金属氧化物与多级孔分子筛一起在球磨机中球磨 24 h，然后压片、过筛，得到 60~80 目的复合催化剂。

二氧化碳加氢合成烃类反应在 8 mm 内径的不锈钢反应器中进行，反应前先将催化剂在惰性气体 N₂ 氛围中梯度升温至 350℃，活化 5 h，然后通入 H₂/CO₂ 摩尔比=4:1 的混合气进行反应，反应条件如下：P=0.5 MPa，T=350℃，GHSV=2000 h⁻¹，以冰水浴收集液相产物，气相色谱分析产物组成，评价结果见表 1。

实施例 4

将 38.3 g Y(NO₃)₄·6H₂O 加入到 0.125 L 去离子水和 0.125 L 无水乙醇的混合溶液中，配制成金属离子浓度为 0.4 mol/L 混合金属盐溶液，将 7.86 g 碳酸铵加入到 0.067 L 去离子水与 0.033 L 无水乙醇的混合溶液中配成 0.5 mol/L 的沉淀剂溶液，在 30℃ 下将沉淀剂溶液逐滴加入到金属盐溶液中，滴加过程需充分搅拌，最终 pH 值保持在 10，沉淀反应结束后将所得产物在 80℃ 搅拌条件下老化 5 h，随后将所得沉淀用去离子水洗涤数次，然后在 65℃ 下干燥 16 h，再经 500 °C 焙烧 5 h 得到金属氧化物，经表征得知其粒径为 16 nm、比表面积为 98 m²/g。分子筛使用比表面积为 650 m²/g、介孔孔径为 13.5 nm、介孔孔容为 0.55 cm³/g 的多级孔沸石分子筛 h-Beta。以催化剂总质量计，金属氧化物的含量为 25%，多级孔沸石分子筛含量为 75%，按该比例将金属氧化物与多级孔分子筛一起在球磨机中球磨 11 h，然后压片、过筛，得到 20~40 目的复合催化剂。

二氧化碳加氢合成烃类反应在 8 mm 内径的不锈钢反应器中进行，反应前先将催化剂在惰性气体 N₂ 氛围中梯度升温至 600℃，活化 3 h，然后通入 H₂/CO₂ 摩尔比=5:1 的混合气进行反应，反应条件如下：P=2 MPa，T=450℃，GHSV=12000 h⁻¹，以冰水浴收集液相产物，气相色谱分析产物组成，评价结果见表 1。

实施例 5

分别将 9.91 g Zn(NO₃)₂·6H₂O 与 28.64 g Zr(NO₃)₄·5H₂O 加入到 0.025 L 去离子水与 0.1L 无水乙醇的混合溶液中，配制成金属离子浓度为 0.8 mol/L 混合金属盐溶液，将 5.30 g 碳酸钠加入到 0.015 L 去离子水与 0.01 L 无水乙醇的混合溶液中配成 2 mol/L 的沉淀剂溶液，在 40℃ 下将沉淀剂溶液逐滴加入到金属盐溶液中，滴加过程需充分搅拌，最终 pH 值保持在 8，沉淀反应结束后将所得产物在 100℃ 搅拌条件下老化 2 h，随后将所得沉淀用去离子水洗涤数次，然后在 100℃ 下干燥 10 h，再经 500℃ 焙烧 2.5 h 得到金属氧化物，经表征得知其粒径为 27 nm、比表面积为 70 m²/g，压片过筛成 40~60 目。将比表面积为 580 m²/g、介孔孔

径为 7 nm、介孔孔容为 $0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的多级孔沸石分子筛 h-Y 压片过筛成 40~60 目。以催化剂总质量计，金属氧化物的含量为 20%，多级孔沸石分子筛含量为 80%，按该比例将金属氧化物与分子筛压片、过筛得到的 40~60 目颗粒装入玻璃容器中，通过震动实现均匀混合获得复合催化剂。

二氧化碳加氢合成烃类反应在 8 mm 内径的不锈钢反应器中进行，反应前先将催化剂在惰性气体 N_2 氛围中梯度升温至 600°C ，活化 1.5 h，然后通入 H_2/CO_2 摩尔比=3:1 的混合气进行反应，反应条件为：P=3MPa，T= 450°C ，GHSV= 7000 h^{-1} ，以冰水浴收集液相产物，气相色谱分析产物组成，评价结果见表 1。

实施例 6

分别将 9.91 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 28.64 g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入到 0.1 L 去离子水中，配制成金属离子浓度为 1mol/L 混合金属盐溶液，将 5.30 g 碳酸钠加入到 0.05 L 去离子水中配成 1 mol/L 的沉淀剂溶液，在 40°C 下将沉淀剂溶液逐滴加入到金属盐溶液中，滴加过程需充分搅拌，最终 pH 值保持在 7，沉淀反应结束后将所得产物在 80°C 搅拌条件下老化 2 h，随后将所得沉淀用去离子水洗涤数次，然后在 100°C 下干燥 7 h，再经 350°C 焙烧 5 h，得到金属氧化物，经表征得知其粒径为 15 nm、比表面积为 $131 \text{ m}^2/\text{g}$ ，压片过筛成 40~60 目。将比表面积为 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 、介孔孔径为 15.3 nm、介孔孔容为 $0.46 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的多级孔沸石分子筛 h-ZSM-5 压片过筛成 40~60 目。以催化剂总质量计，金属氧化物的含量为 80%，多级孔沸石分子筛含量为 20%，按该比例将金属氧化物与分子筛压片、过筛的得到 40~60 目颗粒装入玻璃容器中，通过震动实现均匀混合获得复合催化剂。

二氧化碳加氢合成烃类反应在 8 mm 内径的不锈钢反应器中进行，反应前先将催化剂在惰性气体 N_2 氛围中梯度升温至 500°C ，活化 1.5 h，然后通入 H_2/CO_2 摩尔比=2:1 的混合气进行反应，反应条件如下：P=3.0 MPa，T= 450°C ，GHSV= 9000 h^{-1} ，以冰水浴收集液相产物，气相色谱分析产物组成，评价结果见表 1。

实施例 7

将 38.18 g $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 加入到 0.4 L 去离子水与 1.6 L 无水乙醇的混合溶液中，配制成金属离子浓度为 0.05 mol/L 混合金属盐溶液，将 7.86 g 碳酸铵加入到 0.1 L 去离子水与 0.15 L 无水乙醇的混合溶液中配成 0.2 mol/L 的沉淀剂溶液，在 20°C 下将沉淀剂溶液逐滴加入到金属盐溶液中，滴加过程需充分搅拌，最终 pH 值保持在 8.5，沉淀反应结束后将所得产物在 80°C 搅拌条件下老化 2.5 h，随后将所得沉淀用去离子水洗涤数次，然后在 90°C 下干燥 13 h，再经 400°C 焙烧 3 h，得到金属氧化物，经表征得知其粒径为 16 nm、比表面积为 131

m^2/g 。分子筛使用比表面积为 $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 、介孔孔径为 5.6 nm 、介孔孔容为 $0.57 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的多级孔沸石分子筛 h-ZSM-5。以催化剂总质量计，金属氧化物的含量为 50%，多级孔沸石分子筛含量为 50%，按该比例将金属氧化物与多级孔分子筛一起在玛瑙研钵中研磨 0.2 h，然后压片、过筛，得到 20~40 目的复合催化剂。

二氧化碳加氢合成烃类反应在 8 mm 内径的不锈钢反应器中进行，反应前先将催化剂在惰性气体 H_2 氛围中梯度升温至 450°C ，活化 2 h，然后通入 H_2/CO_2 摩尔比=3:1 的混合气进行反应，反应条件如下：P=4 MPa，T= 340°C ，GHSV= 3000 h^{-1} ，以冰水浴收集液相产物，气相色谱分析产物组成，评价结果见表 1。

实施例 8

将 38.18 g $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 加入到 0.05 L 去离子水与 0.05 L 无水乙醇的混合溶液中，配制成金属离子浓度为 1 mol/L 混合金属盐溶液，将 3.3 mL 氨水加入到 0.025 L 去离子水与 0.025 L 无水乙醇的混合溶液中配成 1 mol/L 的沉淀剂溶液，在 25°C 温度下将沉淀剂溶液逐滴加入到金属盐溶液中，滴加过程需充分搅拌，最终 pH 值保持在 11，沉淀反应结束后将所得产物在 75°C 搅拌条件下老化 0.5 h，随后将所得沉淀用去离子水洗涤数次，然后在 100°C 下干燥 15 h，再经 250°C 焙烧 8 h 得到金属氧化物，经表征得知其粒径为 13 nm、比表面积为 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 。分子筛使用比表面积为 $340 \text{ m}^2/\text{g}$ 、介孔孔径为 28 nm、介孔孔容为 $0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的多级孔沸石分子筛 h-SAPO-34。以催化剂总质量计，金属氧化物的含量为 75%，多级孔沸石分子筛含量为 25%，按该比例将金属氧化物与多级孔分子筛一起在球磨机中球磨 0.2 h，然后压片、过筛，得到 60~80 目的复合催化剂。

二氧化碳加氢合成烃类反应在 8 mm 内径的不锈钢反应器中进行，反应前先将催化剂在惰性气体 Ar 氛围中梯度升温至 300°C ，活化 10 h，然后通入 H_2/CO_2 摩尔比=1:1 的混合气进行反应，反应条件如下：P=3 MPa，T= 380°C ，GHSV= 6000 h^{-1} ，以冰水浴收集液相产物，气相色谱分析产物组成，评价结果见表 1。

实施例 9

将 40.4 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到 0.14 L 去离子水与 0.06 L 无水乙醇的混合溶液中，配制成金属离子浓度为 0.5 mol/L 混合金属盐溶液，将 5.30 g 碳酸钠加入到 0.036 L 去离子水与 0.009 L 无水乙醇的混合溶液中配成 1.1 mol/L 的沉淀剂溶液，在 18°C 温度下将金属盐溶液逐滴加入到沉淀剂溶液中，滴加过程需充分搅拌，最终 pH 值保持在 9，沉淀反应结束后将所得产物在 70°C 搅拌条件下老化 10 h，随后将所得沉淀用去离子水洗涤数次，然后在 80°C 下干燥 12 h，再经 400°C 焙烧 5 h 得到金属氧化物，经表征得知其粒径为 13 nm、比表面积

为 $119 \text{ m}^2/\text{g}$ 。催化剂使用比表面积为 $650 \text{ m}^2/\text{g}$ 、介孔孔径为 13.5 nm 、介孔孔容为 $0.55 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的多级孔沸石分子筛 h-Beta。以催化剂总质量计，金属氧化物的含量为 10%，多级孔沸石分子筛含量为 90%，按该比例将金属氧化物与多级孔分子筛一起在玛瑙研钵中研磨 4 h，然后压片、过筛，得到 40~60 目的复合催化剂。

二氧化碳加氢合成烃类反应在 8 mm 内径的不锈钢反应器中进行，反应前先将催化剂在惰性气体 H_2 氛围中梯度升温至 500°C ，活化 3 h，然后通入 H_2/CO_2 摩尔比=3:1 的混合气进行反应，反应条件如下：P=4 MPa，T=370 $^\circ\text{C}$ ，GHSV=10000 h^{-1} ，以冰水浴收集液相产物，气相色谱分析产物组成，评价结果见表 1。

表 1 实施例 1 至 9 获得的催化剂的反应结果

实施例编 号	CO ₂ 转化率 %	烃类产物分布 C-mol%					失活速 率%/d
		CH ₄	C ₂ ^o ~C ₄ ^o	C ₂ ⁼ ~C ₄ ⁼	C ₅₊		
					C ₅₊ 脂肪烃	芳烃	
1	8.7	2.3	16.3	1.5	78.2	2.1	1.7
2	26.9	3.3	12.4	80.2	4.1	0	0.9
3	9.1	4.7	32.1	27.6	32.5	3.1	3.1
4	21.2	2.3	51.3	25.1	20.2	1.1	1.2
5	38.7	4.8	37.4	20.3	36.7	0.8	1.4
6	45.6	4.6	14.8	4.4	11.5	64.7	1.1
7	18.9	1.0	11.9	2.4	59.4	25.3	2.2
8	19.2	2.1	15.9	78.8	3.2	0	2.1
9	14.3	4.6	63.1	17.4	14.9	0	0.9

由表 1 可以看出，采用本专利所述催化剂用于二氧化碳一步加氢反应中在适当的条件下可提高目标产物选择性，降低甲烷的选择性。具体地：实施例 1 至 9 获得的催化剂在 P=0.3~5.0 MPa、T=300~450 $^\circ\text{C}$ 、GHSV=1000~12000 h^{-1} 和 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}_2)=1\sim5$ 的条件下，目标产物选择性高，烃类产物中的 $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$ 最高达 80.2%、 C_{5+} 最高达 84.7%、芳烃最高达 64.7%；主要副产物甲烷选择性低， CH_4 选择性低于 5%；催化剂的失活速率低，不高于 2.2%。因此，实施例 1 至 9 获得催化剂反应活性高，主要副产物 CH_4 选择性低，目标产物低碳烯烃、高碳烃类或芳烃化合物选择性高，失活速率低。

上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效，而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下，对上述实施例进行修饰或改变。因此，举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变，仍应由本发明的权利要求所涵盖。

权利要求书

- 1、一种用于二氧化碳一步加氢制备烃类的催化剂，其特征在于，包括纳米金属氧化物和多级孔沸石分子筛，所述纳米金属氧化物占所述催化剂的质量分数为 10%~90%，所述多级孔沸石分子筛占所述催化剂的质量分数为 10%~90%。
- 2、如权利要求 1 所述的用于二氧化碳一步加氢制备烃类的催化剂，其特征在于，所述纳米金属氧化物选用 MgO 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 Fe_3O_4 、 MnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 和 CeO_2 中的任意一种或多种；所述多级孔沸石分子筛选用 Y、ZSM-5、ZSM-22、Beta、MCM-22 和 SAPO-34 型分子筛中的任意一种或多种。
- 3、一种制备如权利要求 1 或 2 所述的催化剂的方法，其特征在于，包括以下步骤：
 - 1) 将金属盐溶解在溶液中配制成金属盐溶液；
 - 2) 将沉淀剂溶解在溶液中配制成沉淀剂溶液；
 - 3) 将步骤 2) 得到的所述沉淀剂溶液逐滴加到步骤 1) 得到的所述金属盐溶液中，经反应生成沉淀母液；
 - 4) 将所述沉淀母液老化、洗涤，然后干燥、焙烧，得到金属氧化物；
 - 5) 按照催化剂组成配比，将步骤 4) 得到的所述金属氧化物与所述多级孔分子筛混合，制备获得复合催化剂。
- 4、如权利要求 3 所述的方法，其特征在于，还包括以下特征中任一项或多项：
 - 1) 在步骤 1) 中，所述金属盐选用盐酸盐、硝酸盐、溴化盐、乙酸盐、草酸盐和铵盐中的任意一种或多种；
 - 2) 在步骤 1) 中，所述溶液选用水和醇中的一种或两种；
 - 3) 在步骤 1) 中，所述金属盐溶液的浓度为 0.1~1 mol/L；
 - 4) 在步骤 2) 中，所述沉淀剂选用氨水、碳酸铵、碳酸钠、氢氧化钠和乙酸钠的任意一种或多种；
 - 5) 在步骤 2) 中，所述溶液选用水和醇中的一种或两种；
 - 6) 在步骤 2) 中，所述沉淀剂溶液的浓度为 0.1~2 mol/L；
 - 7) 在步骤 3) 中，反应温度为 10~40℃；在反应完成后，所述沉淀母液的 pH 为 7~11；
 - 8) 在步骤 4) 中，老化的条件为：老化温度为 60~100℃，老化时间为 0.1~10 h；
 - 9) 在步骤 4) 中，干燥温度为 60~120℃，干燥时间 6~24 h；
 - 10) 在步骤 4) 中，焙烧温度为 250~600℃，焙烧时间 1~8 h。
- 5、如权利要求 4 所述的方法，其特征在于，在步骤 5) 中，混合的方式选用机械混合、研

磨混合或球磨混合中的任意一种。

6、如权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述机械混合包括以下步骤：将所述金属氧化物与所述多级孔分子筛进行压片、过筛的得到 20~80 目的纳米颗粒，装入玻璃容器中，通过震动实现均匀混合。

7、如权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述研磨混合包括以下步骤：将所述金属氧化物与所述多级孔分子筛置于玛瑙研钵中研磨 0.1~4 h，然后压片、过筛，得到 20~80 目的纳米颗粒。

8、如权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述球磨混合包括以下步骤：将所述金属氧化物与所述多级孔分子筛置于球磨机中球磨 0.1~24 h，然后压片、过筛，得到 20~80 目的纳米颗粒。

9、一种如权利要求 1 至 2 任一所述催化剂的用途，为使所述催化剂用于进行二氧化碳一步加氢制备烃类反应。

10、如权利要求 9 所述的用途，其特征在于，在将所述催化剂用于进行二氧化碳一步加氢制备烃类前先将所述催化剂进行活化，活化条件为：在惰性气体 Ar、N₂ 或 He 氛围中，或者还原气 H₂ 氛围中，梯度升温至 250~600℃，活化时间为 1~10 h。

11、如权利要求 9 所述的用途，其特征在于，所述二氧化碳一步加氢制备烃类反应的条件为：反应压力为 0.3~5.0 MPa，反应温度为 300~450℃，体积空速为 1000~12000 h⁻¹，H₂/CO₂ 摩尔比 = 1~5。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/083680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 29/08 (2006.01) i; B01J 29/40 (2006.01) i; B01J 29/46 (2006.01) i; B01J 29/70 (2006.01) i; B01J 29/72 (2006.01) i; B01J 29/85 (2006.01) i; C10G 2/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 29/-, C10G 2/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, CNTXT, VEN, Google scholar: 多级孔, 中孔, 介孔, 沸石, 分子筛, 二氧化碳, 加氢, 烃, 低碳, 纳米, hierarchical, multi level pore, meso, zeolite, molecular sieve, CO2, carbon dioxide, hydroge- nat+, hydrocarbon, low carbon, light, nano

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106311317 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 11 January 2017 (11.01.2017), claims 1-11	1-8
X	JIAO, F. et al., "Selective Conversion of Syngas to Light Olefins", Science, 351(6277), 04 March 2016 (04.03.2016), page 1065, column 3, paragraph 2, supplementary materials for selective conversion of syngas to light olefins, and page 2, lines 3-15 and 19-21, and figures 2 and S1	1-8
A	CN 1127240 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 24 July 1996 (24.07.1996), entire document	1-11
A	JP 01190638 A (NIPPON KOKAN KK), 31 July 1989 (31.07.1989), entire document	1-11
A	DAI, C.Y. et al., "Facile One-step Synthesis of Hierarchical Porous Carbon Monoliths as Superior Supports of Fe-based Catalysts for CO2 Hydrogenation", RSC Adv, no. 6, 18 January 2016 (18.01.2016), pages 10831-10836	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 12 September 2017	Date of mailing of the international search report 11 October 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer PAN, Hui Telephone No. (86-10) 62084769

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/083680

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106311317 A	11 January 2017	WO 2017000427 A1	05 January 2017
CN 1127240 A	24 July 1996	CN 1045283 C	29 September 1999
JP 01190638 A	31 July 1989	JP H0637401 B2	18 May 1994
		JP H01190638 A	31 July 1989

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/083680

A. 主题的分类

B01J 29/08(2006.01)i; B01J 29/40(2006.01)i; B01J 29/46(2006.01)i; B01J 29/70(2006.01)i; B01J 29/72(2006.01)i; B01J 29/85(2006.01)i; C10G 2/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01J 29/-, C10G 2/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNKI, CNTXT, VEN, Google Scholar: 多级孔, 中孔, 介孔, 沸石, 分子筛, 二氧化碳, 加氢, 烃, 低碳, 纳米, hierarchical, multi level pore, meso, zeolite, molecular sieve, CO₂, carbon dioxide, hydrogenation, hydrocarbon, low carbon, light, nano

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 106311317 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2017年 1月 11日 (2017 - 01 - 11) 权利要求1-11	1-8
X	Feng Jiao等. "Selective conversion of syngas to light olefins" SCIENCE, 第351卷, 第6277期, 2016年 3月 4日 (2016 - 03 - 04), 第1065页第3栏第2段, supplementary materials for selective conversion of syngas to light olefins, 第2页第3-15行, 19-21行, 图2, 图S1	1-8
A	CN 1127240 A (中国科学院大连化学物理研究所) 1996年 7月 24日 (1996 - 07 - 24) 全文	1-11
A	JP 01190638 A (NIPPON KOKAN KK) 1989年 7月 31日 (1989 - 07 - 31) 全文	1-11
A	Chengyi Dai等. "Facile one-step synthesis of hierarchical porous carbon monoliths as superior supports of Fe-based catalysts for CO ₂ hydrogenation" RSC Adv, 第6期, 2016年 1月 18日 (2016 - 01 - 18), 第10831-10836页	1-11

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2017年 9月 12日

国际检索报告邮寄日期

2017年 10月 11日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10) 62019451

受权官员

潘慧

电话号码 (86-10) 62084769

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/083680

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106311317	A	2017年 1月 11日	WO	2017000427	A1	2017年 1月 5日
CN	1127240	A	1996年 7月 24日	CN	1045283	C	1999年 9月 29日
JP	01190638	A	1989年 7月 31日	JP	H0637401	B2	1994年 5月 18日
				JP	H01190638	A	1989年 7月 31日

表 PCT/ISA/210（同族专利附件）（2009年7月）