

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 29/00 (2006.01)

B01J 27/22 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510083841.4

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100363103C

[22] 申请日 2005.7.14

[21] 申请号 200510083841.4

[73] 专利权人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15 号

[72] 发明人 季生福 吴平易 胡林华 李成岳

[56] 参考文献

US6013849A 2000.1.11

JP2005144360A 2005.6.9

US6461539B1 2002.10.8

CN1356265A 2002.7.3

CN1446631A 2003.10.8

Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂用于甲烷部分氧化 (POM) 制合成气的研究. 朱全力, 杨建, 季生福, 王嘉欣, 汪汉卿. 分子催化, 第 17 卷第 2 期. 2003

W - SBA - 15 介孔分子筛的直接合成及其对环己烯环氧化反应的催化性能. 陈杨英, 韩秀文, 包信和. 催化学报, 第 26 卷第 5 期. 2005

审查员 董斌琦

[74] 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理有限公司

代理人 霍京华

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称

一种组装碳化物的介孔分子筛催化剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种组装碳化物的介孔分子筛催化剂及其制备方法。将碳化物颗粒组装到介孔分子筛的孔中,使碳化物活性组分高度隔离和分散,由于分子筛孔壁的隔离作用,反应过程中碳化物活性组分颗粒不容易团聚在一起。从而提高碳化物催化剂的稳定性和活性。

1. 一种组装碳化物的介孔分子筛催化剂，由碳化钨或碳化钼与介孔分子筛组成，其特征是 SBA-15 介孔分子筛的孔中组装有碳化钨或碳化钼的纳米颗粒，其中碳化钨或碳化钼的质量为介孔分子筛质量的 10-64%。

2. 一种权利要求 1 所述的组装碳化钨或碳化钼的介孔分子筛催化剂的制备方法，依次包括下列步骤：

(1) 将模板剂  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 、浓度为 4M 的盐酸和水混合，在 40-50℃ 下充分搅拌，配制成均匀的酸性乳液；

(2) 在搅拌条件下，将正硅酸乙酯缓慢加入到步骤 (1) 的乳液中，继续搅拌不少于 20 小时；

(3) 将步骤 (2) 的乳液，在密闭的反应器中，于 85-100℃ 下晶化 24-32 小时；

(4) 将步骤 (3) 得到的固体沉淀，经洗涤、干燥后，在 500-600℃ 焙烧 6-7 小时，得 SBA-15 介孔分子筛；

(5) 在室温下将 SBA-15 介孔分子筛浸渍到质量浓度为 2%-15% 的仲钨酸铵或钼酸铵溶液中 24-36 小时，自然干燥后，在 550-600℃ 焙烧 4-5 小时，得 SBA-15 介孔分子筛孔中有组装碳化钨或碳化钼前体的固体产物；

(6) 将上述固体产物装入固定床反应器中，用体积比为 1:4 的  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  混合气体，进行程序升温还原碳化，然后用  $\text{H}_2$  吹扫至室温，制得催化剂产品。

3. 根据权利要求 2 的制备方法，其特征是：模板剂  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  的用量为正硅酸乙酯质量的 1-6%；盐酸的用量为正硅酸乙酯质量的 1-6 倍；水的用量为正硅酸乙酯质量的 4-15 倍；正硅酸乙酯和仲钨酸铵或钼酸铵的用量为使 Si/W 或 Mo 的摩尔比为 5-30。

4. 根据权利要求 2 或 3 的制备方法，其特征是：步骤 (6) 中所说的程序升温还原碳化是指，室温至还原碳化温度的升温速度控制在，室温至 350℃，升温速率为 5℃/min；350 至 800℃，升温速率为 1℃/min；在 800℃ 恒温 2 小时。

## 一种组装碳化物的介孔分子筛催化剂及其制备方法

### **技术领域:**

本发明涉及一种组装碳化物的介孔分子筛催化剂及其制备方法。属于催化技术领域。

### **背景技术:**

过渡金属碳化物（特别是碳化钨、碳化钼等）是一类具有类似于贵金属催化性能的催化剂材料，已在油、气加氢脱硫、脱氮、炔类异构化等反应中表现出了优异的催化性能，近年来引起了人们的极大关注（Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing, *Applied Catalysis A: General*, 2003, Vol. 240 (1-2): pp.1-28）。最近，我们的研究表明， $\text{Mo}_2\text{C}$  和  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂对于NO的催化分解具有与Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相近的活性（Shengfu Ji, et al.  $\text{Mo}_2\text{C}$  and  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for NO direct decomposition, *Catalysis Communications*, 2005, Vol. 6 (6) : pp. 389-393）；过渡金属离子改性的 $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有很好的甲烷部分氧化制合成气的催化性能（Shengfu Ji, et al. The effect of secondary metal on  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst for the partial oxidation of methane to syngas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, Vol. 213 (2): pp. 199-205；Shengfu Ji, et al. The promotion of nickel to  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst for the partial oxidation of methane to syngas, *New Journal of Chemistry*, 2003, Vol. 27(11): pp. 1633-1638）。然而，碳化物催化剂最大的缺点是反应过程中碳化物活性组分颗粒容易团聚在一起，从而使催化活性下降较快。同时，碳化物对潮湿的空气非常敏感，使用时不大方便。

### **发明内容:**

本发明的目的是提供一种组装碳化物的介孔分子筛催化剂及其制备方法，将碳化物颗粒组装到介孔分子筛的孔中，使碳化物活性组分高度隔离和

分散，从而提高碳化物催化剂的稳定性和活性。

本发明的产品为一种组装碳化钨或碳化钼的介孔分子筛催化剂，由碳化钨或碳化钼与介孔分子筛组成，其特征是 SBA-15 介孔分子筛的孔中组装有碳化钨或碳化钼的纳米颗粒，其中碳化钨或碳化钼的质量为介孔分子筛质量的 10-64%。

本发明组装碳化物的介孔分子筛催化剂的制备方法以三嵌段共聚物  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  [— $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}$ — $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{70}$ — $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}$ —] 为模板剂，以正硅酸乙酯为硅源，在酸性条件下，合成出 SBA-15 介孔分子筛产物，然后，在仲钨酸铵或钼酸铵水溶液中浸渍，将碳化钨或碳化钼前体组装入 SBA-15 介孔分子筛孔中，经干燥、焙烧、脱除模板剂，制得 SBA-15 介孔分子筛孔中组装碳化物前体的固体产物；最后，用  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  混合气体进行程序升温还原碳化，制得碳化物/SBA-15 催化剂产品。

具体的制备方法依次包括下列步骤：

- (1) 将模板剂  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 、盐酸和水混合，在 40-50℃ 下充分搅拌，配制成均匀的酸性乳液；
- (2) 在搅拌条件下，将正硅酸乙酯缓慢加入到步骤 (1) 的乳液中，继续搅拌不少于 20 小时；
- (3) 将步骤 (2) 的乳液，在密闭的反应器中，于 85-100℃ 下晶化 24-32 小时；
- (4) 将步骤 (3) 得到的固体沉淀，经洗涤、干燥后，在 500-600℃ 焙烧 6-7 小时，得 SBA-15 介孔分子筛；
- (5) 在室温下将 SBA-15 介孔分子筛浸渍到质量浓度为 2%-15% 的仲钨酸铵或钼酸铵溶液中 24-36 小时，自然干燥后，在 550-600℃ 焙烧 4-5 小时，得 SBA-15 介孔分子筛孔中组装碳化钨或碳化钼前体的固体产物；
- (6) 将上述固体产物装入固定床反应器中，用体积比为 1:4 的  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  混合气体，进行程序升温还原碳化，然后用  $\text{H}_2$  吹扫至室温，制得催化剂产品。

所说的程序升温还原碳化是指，室温至还原碳化温度的升温速度控制在，室温至 350℃，升温速率为 5℃/min；350 至 800℃，升温速率为 1℃/min；在 800℃ 恒温 2 小时。

上述制备方法中，模板剂 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 的用量为正硅酸乙酯质量的1-6%，最好为1-4%；盐酸的用量为正硅酸乙酯质量的1-6倍，最好为1-5倍；水的用量为正硅酸乙酯质量的4-15倍，最好为6-12倍；正硅酸乙酯和仲钨酸铵或钼酸铵的用量为使Si/W或Mo的摩尔比为5-30。

SBA-15介孔分子筛是一种孔径尺寸大、热稳定性好的多孔材料，将碳化钨颗粒组装到SBA-15介孔分子筛孔中，可以将纳米尺度的碳化物活性组分高度隔离和分散，并且由于分子筛孔壁的隔离作用，反应过程中碳化钨活性组分颗粒也不容易团聚在一起，这对提高碳化物催化剂的稳定性和活性有重要的意义，迄今为止，还未见这方面的报道。

本发明具有如下优点：

(1) 本发明的催化剂中，碳化物活性组分可以高度隔离和分散，有利于催化剂的性能和稳定性的提高。

(2) 本发明将碳化钨和碳化钼纳米颗粒组装在 SBA-15 介孔分子筛孔中，方法简单，操作条件温和。 $\text{W}_2\text{C}$  和  $\text{Mo}_2\text{C}$  在 SBA-15 介孔分子筛孔中，分子筛的结构有序性很好，含 W 和 Mo 的催化剂对噻吩都有很好的低温催化活性。

(3) 本发明所用的模板剂为生物可降解的非离子型表面活性剂，对环境友好，并且模板剂的成本低。

#### 附图说明：

图 1 为实施例 1 的电子显微镜照片。

图 2 为实施例 3 的电子显微镜照片。

图 3 为实施例 1 的 X-射线粉末衍射 (XRD) 谱图。

图 4 为实施例 2 的 X-射线粉末衍射 (XRD) 谱图。

图 5 为实施例 3 的 X-射线粉末衍射 (XRD) 谱图。

图 6 为实施例 4 的 X-射线粉末衍射 (XRD) 谱图。

#### 具体实施方式：

##### 实施例 1

(1) 将 0.43g  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  (分子量为 5800) 模板剂溶解于 167ml 去离子水中，在 50℃ 水浴、搅拌条件下加入 41.67g 盐酸 (4M)，继续搅拌 3 小

时，再加入正硅酸乙酯 41.67g (含 Si 0.2 摩尔)，继续搅拌 24 小时，然后，转移到 Teflon 衬里的高压反应釜中，于 100℃ 下晶化 24 小时，经过滤、洗涤、抽滤，将得到的固体在室温下自然干燥后，放入加热炉中，以 2℃/min 的升温速率升温到 600℃，并恒温 6 小时，即为制备的 SBA-15 介孔分子筛。称取仲钨酸铵 ( $5(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 12\text{WO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 1.30g (含钨 0.005 摩尔) 溶于 30ml 去离子水中，然后，将此溶液浸渍于 9.01g (含 Si 0.15 摩尔) SBA-15 介孔分子筛中 36 小时，自然干燥后放入加热炉中，以 2℃/min 的升温速率升温到 550℃，并恒温 6 小时，即为制备的 SBA-15 介孔分子筛孔中组装碳化钨前体的固体产物。

(2) 将 2.0g SBA-15 介孔分子筛孔中组装碳化钨前体的固体产物放入固定床反应器中，用体积比为 1:4 的  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  混合气体，以 30ml/min 的流速进行程序升温还原碳化，其中室温升到 350℃，升温速率为 5℃/min，从 350℃ 到 800℃，升温速率为 1℃/min，并在 800℃ 恒温 2 小时，用  $\text{H}_2$  吹扫至室温，即制得  $\text{W}_2\text{C}/\text{SBA-15}$  催化剂 (其  $\text{Si}/\text{W}=30$ )。

催化剂的电子显微镜照片如图 1 所示，从图中可以看出，组装碳化钨的介孔分子筛催化剂的孔径大小是纳米级的，并且碳化钨是高度分散的。催化剂的 XRD 谱图如图 3 所示。由图可见，XRD 谱图在低角度范围内的三个衍射峰反映出所得产物为高度有序的 SBA-15 结构类型材料；XRD 谱图在高角度范围内的碳化钨衍射峰反映出所得催化剂 SBA-15 介孔分子筛孔中组装的碳化钨的结构为  $\text{W}_2\text{C}$  晶相。催化剂对噻吩的催化活性结果见表 1。

## 实施例 2

(1) 将 1.35g  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  (分子量为 5800) 模板剂溶解于 312ml 去离子水中，在 40℃ 水浴、搅拌条件下加入 125.0g 盐酸 (4M)，继续搅拌 5 小时，再加入正硅酸乙酯 20.83g (含 Si 0.1 摩尔)，继续搅拌 30 小时，然后，转移到 Teflon 衬里的高压反应釜中，于 85℃ 下晶化 32 小时，经过滤、洗涤、抽滤，将固体在室温下自然干燥后，放入加热炉中，以 2℃/min 的升温速率升温到 500℃，并恒温 7 小时，即为制备的 SBA-15 介孔分子筛。称取仲钨酸铵 ( $5(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 12\text{WO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 2.61g (含钨 0.01 摩尔) 溶于 15ml 去离子水中，然后，将此溶液浸渍于 3.00g (含 Si 0.05 摩尔) SBA-15 介孔分子筛中 24 小时，

自然干燥后，然后放入加热炉中，以 2°C/min 的升温速率升温到 600°C，并恒温 5 小时，即为制备的 SBA-15 介孔分子筛孔中组装有碳化钨前体的固体产物。

(2) 将 2.0g 上述 SBA-15 介孔分子筛孔中组装碳化钨前体的固体产物放入固定床反应器中，用体积比为 1:4 的 CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> 混合气体，以 30ml/min 的流速进行程序升温还原碳化，其中室温升到 350°C，升温速率为 5°C/min，从 350°C 到 800°C，升温速率为 1°C/min，并在 800°C 恒温 2 小时，用 H<sub>2</sub> 吹扫 3 至室温，即制得 W<sub>2</sub>C/SBA-15 催化剂 (其 Si/W=5)。

催化剂的 XRD 晶相谱图如图 4 所示。由图可见，XRD 谱图在低角度范围内的三个衍射峰反映出所得产物为高度有序的 SBA-15 结构类型材料；XRD 谱图在高角度范围内的碳化钨衍射峰反映出所得催化剂 SBA-15 介孔分子筛孔中组装的碳化钨的结构为 W<sub>2</sub>C 晶相。催化剂对噻吩的催化活性结果见表 1。

### 实施例 3

(1) 将 0.43g EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub> (分子量为 5800) 模板剂溶解于 167ml 去离子水中，在 50°C 水浴、搅拌条件下加入 41.67g 盐酸 (4M)，继续搅拌 3 小时，再加入正硅酸乙酯 41.67g (含 Si 0.2 摩尔)，继续搅拌 24 小时，然后，转移到 Teflon 衬里的高压反应釜中，于 100°C 下晶化 24 小时，经过滤、洗涤、抽滤，将得到的固体在室温下自然干燥后放入加热炉中，以 2°C/min 的升温速率升温到 600°C，并恒温 6 小时，即为制备的 SBA-15 介孔分子筛。称取钼酸铵 ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) 0.88g (含钼 0.005 摩尔) 溶于 30ml 去离子水中，然后，将此溶液浸渍于 9.01g (含 Si 0.15 摩尔) SBA-15 介孔分子筛中 36 小时，自然干燥后，放入加热炉中，以 2°C/min 的升温速率升温到 550°C，并恒温 6 小时，即为制备的 SBA-15 介孔分子筛孔中组装碳化钼前体的固体产物。

(2) 将 2.0g 上述 SBA-15 介孔分子筛孔中组装碳化钼前体的固体产物放入固定床反应器中，用体积比为 1:4 的 CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> 混合气体，以 30ml/min 的流速进行程序升温还原碳化，其中室温升到 350°C，升温速率为 5°C/min，从 350°C 到 800°C，升温速率为 1°C/min，并在 800°C 恒温 2 小时，用 H<sub>2</sub> 吹

扫至室温，即制得  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-15}$  催化剂 (其  $\text{Si}/\text{Mo}=30$ )。

催化剂的电子显微镜照片如图 2 所示，从图中可以看出，组装碳化钼的介孔分子筛催化剂的孔径大小是纳米级的，并且碳化钼是高度分散的。催化剂的 XRD 晶相谱图如图 5 所示。由图可见，XRD 谱图在低角度范围内的三个衍射峰反映出所得产物为高度有序的 SBA-15 结构类型材料；XRD 谱图在高角度范围内的碳化钼衍射峰反映出所得催化剂 SBA-15 介孔分子筛孔中组装的碳化钼的结构为  $\text{Mo}_2\text{C}$  晶相。催化剂对噻吩的催化活性结果见表 1。

#### 实施例 4

(1) 将 1.35g  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  (分子量为 5800) 模板剂溶解于 312ml 去离子水中，在  $40^\circ\text{C}$  水浴、搅拌条件下加入 125.0g 盐酸 (4M)，继续搅拌 5 小时，再加入正硅酸乙酯 (TEOS) 20.83g (含 Si 0.1 摩尔)，继续搅拌 30 小时，然后，转移到 Teflon 衬里的高压反应釜中，于  $85^\circ\text{C}$  下晶化 32 小时，经过滤、洗涤、抽滤，将得到的固体产物在室温下自然干燥后，放入加热炉中，以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温到  $500^\circ\text{C}$ ，并恒温 7 小时，即为制备的 SBA-15 介孔分子筛。称取钼酸铵 ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 1.76g (含钼 0.01 摩尔) 溶于 30ml 去离子水中，然后，将此溶液浸渍于 4.51g (含 Si 0.075 摩尔) SBA-15 介孔分子筛中 24 小时，自然干燥后放入加热炉中，以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温到  $600^\circ\text{C}$ ，并恒温 5 小时，即为制备的 SBA-15 介孔分子筛孔中组装碳化钼前体的固体产物。

(2) 将 2.0g SBA-15 介孔分子筛孔中组装碳化钼前体的固体产物放入固定床反应器中，用体积比为 1:4 的  $\text{CH}_4:\text{H}_2$  混合气体，以 30ml/min 的流速进行程序升温还原碳化，其中室温升到  $350^\circ\text{C}$ ，升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，从  $350^\circ\text{C}$  到  $800^\circ\text{C}$ ，升温速率为  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ，并在  $800^\circ\text{C}$  恒温 2 小时，用  $\text{H}_2$  吹扫至室温，即制得  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-15}$  催化剂 (其  $\text{Si}/\text{Mo}=7.5$ )。

催化剂的 XRD 晶相谱图如图 6 所示。由图可见，XRD 谱图在低角度范围内的三个衍射峰反映出所得产物为高度有序的 SBA-15 结构类型材料；XRD 谱图在高角度范围内的碳化钼衍射峰反映出所得催化剂 SBA-15 介孔分子筛孔中组装的碳化钼的结构为  $\text{Mo}_2\text{C}$  晶相。催化剂对噻吩的催化活性结

果见表 1。

本发明催化剂的脱硫活性测试以噻吩的催化转化作为模型反应。将含有 1000 ppm 噻吩的  $H_2$  通过本发明的催化剂，在不同温度下进行催化反应，用气相色谱仪在线检测检测反应尾气中噻吩的含量，从而计算出催化剂对噻吩的转化率，评价催化剂的脱硫活性。

催化剂对噻吩的催化活性结果见表 1。

表 1 催化剂对噻吩的催化活性评价结果

条件 实施例	不同反应温度下噻吩的转化率 (mol%)				
	250°C	275°C	300°C	325°C	350°C
实施例 1	5.68	36.51	60.23	95.63	100
实施例 2	11.03	43.85	63.57	95.04	100
实施例 3	5.76	39.86	66.25	95.92	100
实施例 4	12.87	45.15	69.38	96.89	100

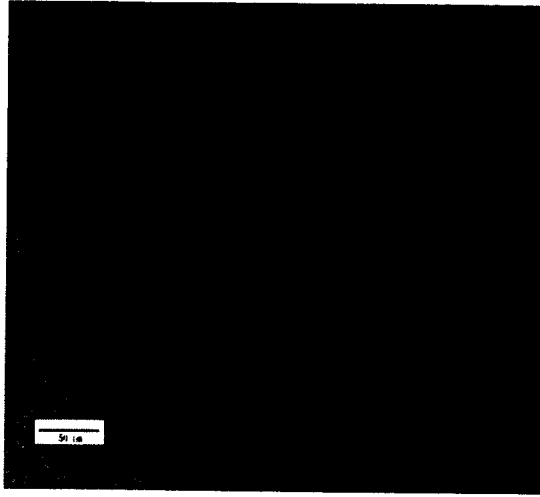


图 1： 实施例 1 的电子显微镜照片

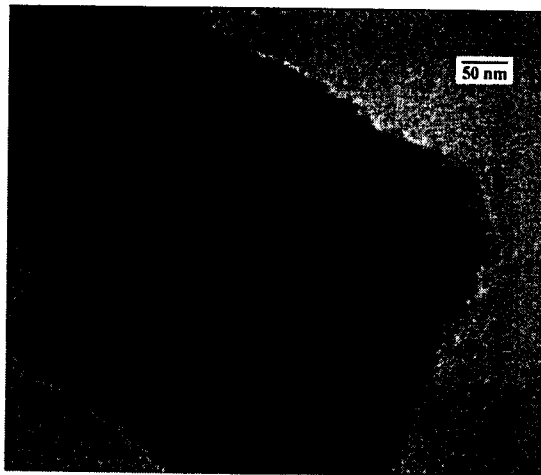


图 2： 实施例 3 的电子显微镜照片

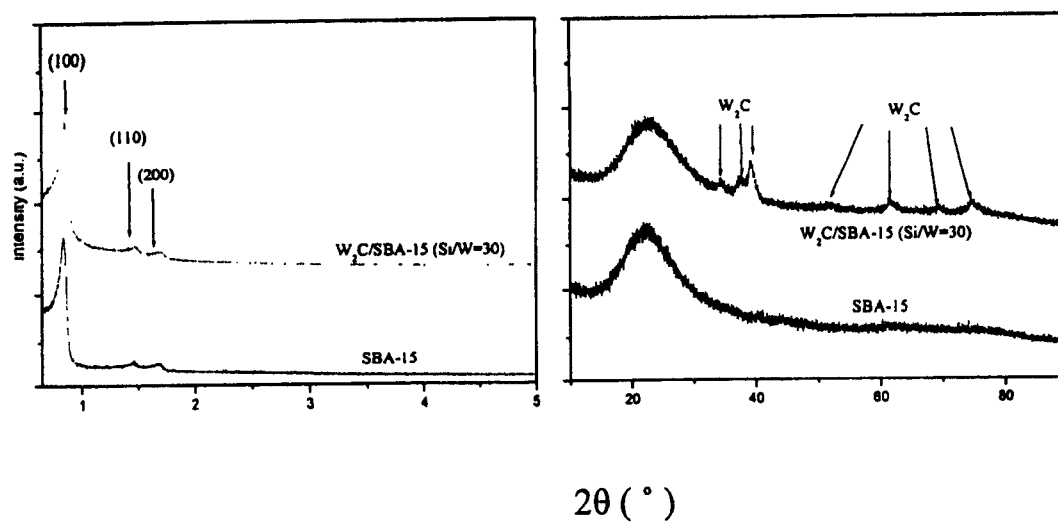


图 3: 实施例 1 的 XRD 谱图

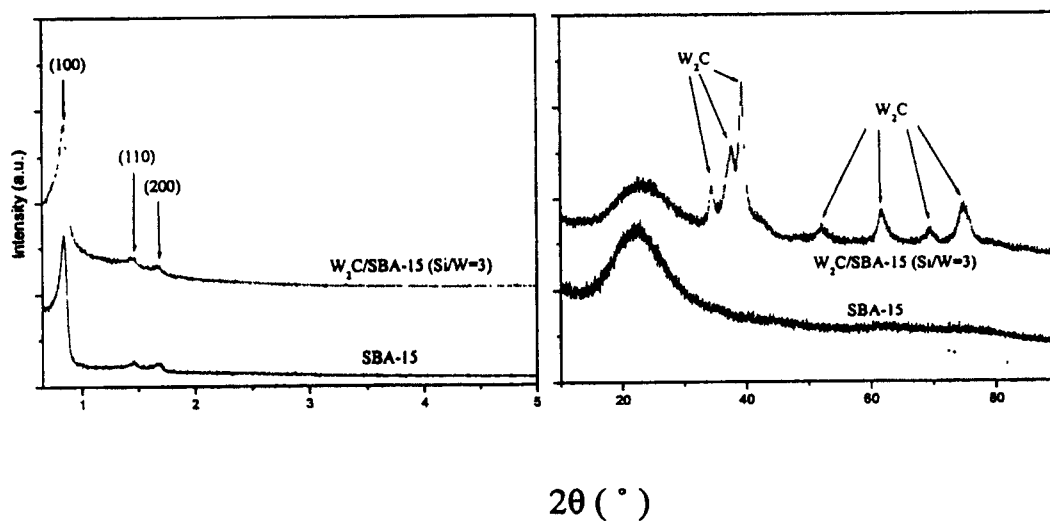


图 4: 实施例 2 的 XRD 谱图

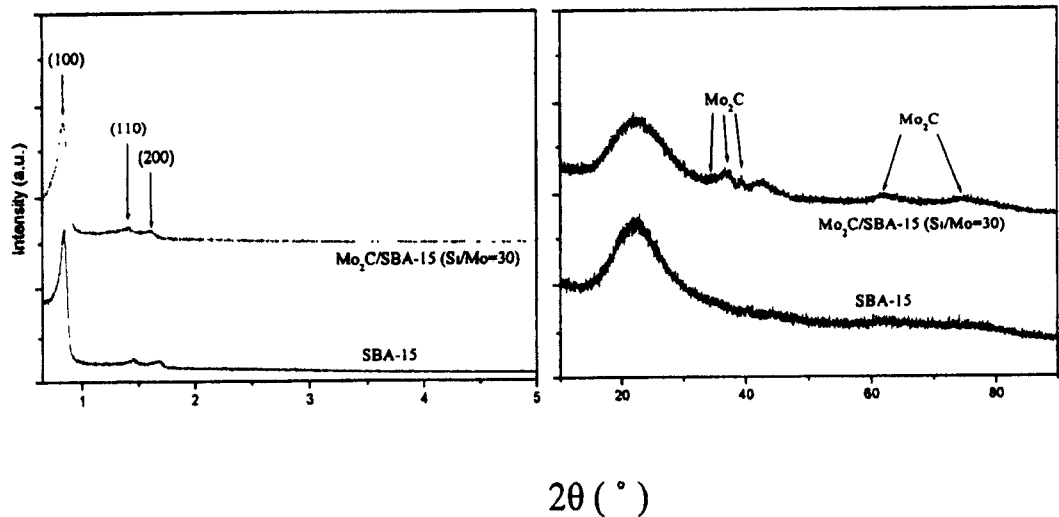


图 5: 实施例 3 的 XRD 谱图

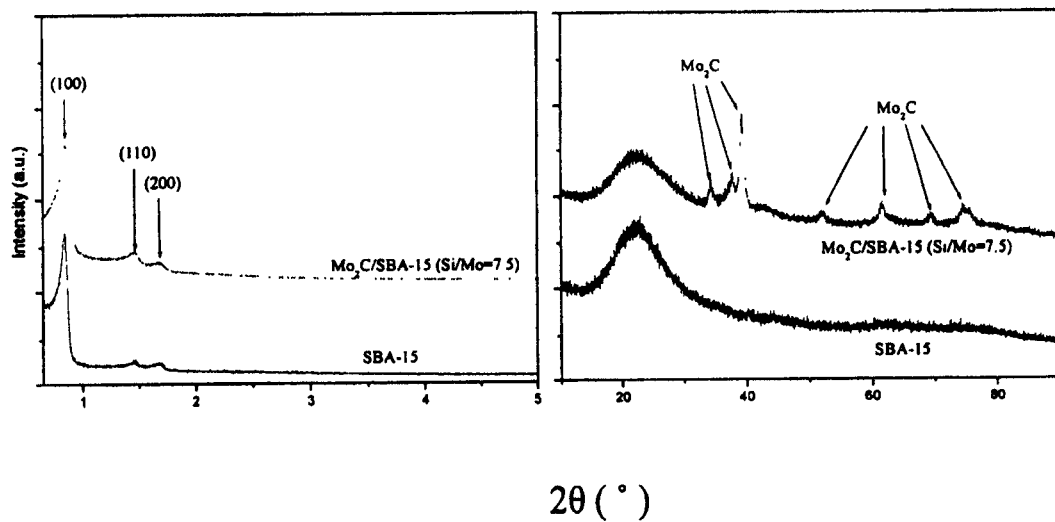


图 6: 实施例 4 的 XRD 谱图