

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 996 351**

21 Número de solicitud: 202390242

51 Int. Cl.:

B01J 23/75 (2006.01)

C07C 29/156 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

01.12.2022

30 Prioridad:

29.01.2022 CN 202210110026

43 Fecha de publicación de la solicitud:

12.02.2025

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.33%)
No.6 Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui
District
528137 Foshan, Guangdong CN;
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.33%) y
HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.
(33.33%)**

72 Inventor/es:

**CHANG, Shuai;
LI, Changdong;
RUAN, Dingshan;
CAI, Yong;
ZHOU, You y
LI, Qiang**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **Catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co, y método de preparación del mismo y uso de lo mismo**

En la presente solicitud se presenta un catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co, y un método de preparación del mismo y uso del mismo. La composición del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co de la presente solicitud comprende CuO , Al_2O_3 , Co_3O_4 y NiO . El método de preparación para el catalizador comprende los siguientes pasos: disolver la escoria de cobre y aluminio, que se genera durante un proceso de recuperación de la batería de iones de litio, en un ácido, luego agregar un alcalino para una reacción de co-precipitación, separar los precipitados obtenidos, y luego tostarlo para obtener un catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co. El catalizador tiene abundantes sitios alcalinos y sitios activos, tiene una preparación simple y respetuosa con el medio ambiente, tiene buena actividad catalítica y estabilidad, puede realizar aún más la regeneración cíclica de recursos, la adición de valor y la utilización integral de materiales de baterías de desecho y dióxido de carbono, y es adecuado para la popularización práctica y el uso.

ES 2 996 351 A2

DESCRIPCIÓN

Catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co, y método de preparación del mismo y uso de lo mismo

5 Campo Técnico

La presente divulgación se refiere al campo técnico del reciclaje de materiales de baterías, y en particular a un catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co, y un método de preparación y uso del mismo.

10

Antecedentes

Debido al rápido desarrollo industrial, la emisión de dióxido de carbono en la atmósfera está aumentando. La creciente concentración de dióxido de carbono en la atmósfera requiere un nuevo método para capturar, secuestrar y utilizar dióxido de carbono. En la actualidad, las tecnologías de reciclaje de dióxido de carbono han recibido amplia atención, entre las cuales se considera que la hidrogenación catalítica de dióxido de carbono para producir un producto de valor agregado como el metano, el gas de síntesis, el metanol y el éter de dimetilo (DME por sus siglas en inglés) es una forma eficiente de utilizar el dióxido de carbono. Sin embargo, un catalizador para la hidrogenación catalítica de dióxido de carbono para producir un producto de valor agregado debe prepararse con un alto costo y un proceso complicado, y tiene una selectividad deficiente. Es urgente desarrollar un método de preparación amigable con el medio ambiente, simple y de bajo costo.

Las baterías de iones de litio (LIBs por sus siglas en inglés) tienen una vida útil de aproximadamente 3 a 20 años. Con la creciente demanda de LIBs, una cantidad de baterías de desecho que se reciclan ha aumentado drásticamente. Sin embargo, las LIBs de desecho causan fácilmente contaminación ambiental, y la forma de eliminar las baterías de desecho a gran escala es un problema muy difícil. Además, un residuo de cobre-aluminio producido en un proceso de reciclaje de materiales de LIB de desecho generalmente incluye elementos tales como Cu, Al, Ni y Co, y un proceso de recuperación de estos elementos metálicos es generalmente complicado y costoso, lo que no es propicio para la eliminación a gran escala y la aplicación práctica.

Por lo tanto, existe una necesidad urgente de desarrollar un enfoque económico y respetuoso con el medio ambiente que no solo pueda reciclar el material de las baterías de desecho a

gran escala, sino que también utilice dióxido de carbono.

Breve Descripción de la Invención

5 Con el fin de desarrollar un enfoque económico y respetuoso con el medio ambiente que pueda reciclar el material de una batería de desecho a gran escala y utilizar dióxido de carbono, de modo que se logre el reciclaje tanto del dióxido de carbono como del material de una batería de desecho, un primer objetivo de la presente divulgación es proporcionar un catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co.

10

Un segundo objetivo de la presente divulgación es proporcionar un método de preparación del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co.

15

Un tercer objetivo de la presente divulgación es proporcionar un uso del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co.

La presente divulgación adopta las siguientes soluciones técnicas.

20

En un primer aspecto, la presente divulgación proporciona un catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co, que incluye: CuO, Al₂O₃, Co₃O₄, y NiO.

Preferiblemente, el CuO puede incluir un plano cristalino (-1 1 1), y el plano cristalino puede tener un espaciamiento interplanar de 2 nm a 3 nm.

25

Preferiblemente, el contenido porcentual de masa de los átomos de Cu, Al, Ni y Co en el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co puede ser el siguiente:

Cu: 20 % a 24 %;

30

Al: 22 % a 26 %;

Ni: 1 % a 2 %; y

Co: 13 % a 18 %.

35

Además, preferiblemente, el contenido porcentual de masa de los átomos de Cu, Al, Ni y Co

en el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co puede ser el siguiente:

Cu: 21 % a 23 %;

5 Al: 24 % a 25 %;

Ni: 1.2 % a 1.6 %; y

Co: 15 % a 16 %.

10

Preferiblemente, el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co puede incluir además MnO_2 , Li_2O , y Fe_2O_3 .

15 Específicamente, el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co incluye una variedad de componentes activos, por lo que hay abundantes sitios básicos y sitios de reacción de reducción, lo cual es propicio para la adsorción y desorción de hidrógeno y por lo tanto es adecuado para un sistema de reacción de hidrogenación catalítica.

20 En un segundo aspecto, la presente divulgación proporciona un método de preparación del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co, que incluye los siguientes pasos:

25 disolver un residuo de cobre-aluminio producido en un proceso de reciclaje de LIB en un ácido, agregar un alcalino para permitir una reacción de co-precipitación, separar un precipitado resultante y someter el precipitado resultante a calcinación para obtener el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co.

Preferiblemente, el método de preparación del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co puede incluir los siguientes pasos:

30 disolver un residuo de cobre-aluminio producido en un proceso de reciclaje de LIB en una solución ácida, agregar una solución alcalina para permitir una reacción de co-precipitación, separar un precipitado resultante y someter el precipitado resultante a calcinación para obtener el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co.

35 Preferiblemente, cobre, aluminio, cobalto y níquel en el residuo de cobre-aluminio pueden tener una relación de masa de (8-30):(10-30):(5-20):1.

Además, preferiblemente, el cobre, aluminio, cobalto y níquel en el residuo de cobre-aluminio pueden tener una relación de masa de (10-25):(15-26):(6-18):1.

- 5 Preferiblemente, el ácido puede ser uno o más del grupo formado por ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido fluorhídrico.

Además, preferiblemente, el ácido puede ser uno o más del grupo formado por ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico.

10

Preferiblemente, el alcalino puede ser uno o más del grupo que consiste en hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, bicarbonato de sodio y carbonato de sodio.

Además, preferiblemente, el alcalino puede ser uno o más del grupo que consiste en hidróxido de amonio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

15

Preferiblemente, la solución ácida puede tener una concentración de 1 mol/L a 3 mol/L, y la solución alcalina puede tener una concentración de 1 mol/L a 3 mol/L.

- 20 Preferiblemente, la reacción de co-precipitación se puede realizar durante 1 h a 5 h a una temperatura de 50 °C a 80 °C y un pH de 5 a 11.

Además, preferiblemente, la reacción de co-precipitación se puede realizar durante 2 h a 3 h a una temperatura de 30 °C a 90 °C y un pH de 5 a 8.

25

Preferiblemente, la agitación puede realizarse durante la reacción de co-precipitación.

Preferiblemente, después de la reacción de co-precipitación, puede incluir además la permanencia, y la permanencia puede ser conducida de 15 °C a 35 °C durante 1 h a 3 h.

30

Preferiblemente, la separación puede ser implementada específicamente por filtración de succión.

Preferiblemente, después de que el precipitado se separa, puede incluir además el lavado y el secado.

35

Preferiblemente, el secado puede realizarse de 50 °C a 100 °C.

Preferiblemente, la calcinación puede realizarse de 300 °C a 700 °C durante 0,5 h a 5 h.

- 5 Además, preferiblemente, la calcinación puede realizarse de 400 °C a 600 °C durante 1 h a 3 h.

Preferiblemente, la calcinación puede realizarse a una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹ a 10 °C·min⁻¹.

10

En un tercer aspecto, la presente divulgación proporciona un método para sintetizar el metanol con dióxido de carbono, que incluye los siguientes pasos:

- 1) llenar el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co de acuerdo con el primer aspecto en un reactor,
15 e introducir un gas reductor para la activación; y

2) introducir el dióxido de carbono y el hidrógeno en el reactor, y realizar una reacción catalítica para obtener el metanol.

- 20 Preferiblemente, el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co en el paso 1) puede necesitar ser tamizado, granulado y diluido antes de ser llenado en el reactor.

Preferiblemente, el tamizado puede realizarse con un tamiz de 10 a 100 mallas.

- 25 Preferiblemente, la dilución puede realizarse específicamente mezclando un diluyente con el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co.

Preferiblemente, una relación de masa del diluyente con el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co puede ser de 1:1 a 1:5.

30

Además, preferiblemente, una relación de masa del diluyente con el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co puede ser de 1:2 a 1:3.

Preferiblemente, el diluyente puede tener un número de malla de 10 a 100.

35

Preferiblemente, el diluyente puede ser al menos uno del grupo que consiste en arena de

cuarzo, tamiz molecular y carbón activado.

Además, preferiblemente, el diluyente puede ser arena de cuarzo.

- 5 Preferiblemente, un flujo del gas reductor en el paso 1) puede ser de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Además, preferiblemente, un flujo del gas reductor en el paso 1) puede ser de $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

10

Preferiblemente, el gas reductor en el paso 1) puede ser hidrógeno y/o monóxido de carbono.

Además, preferiblemente, el gas reductor en el paso 1) puede ser hidrógeno.

- 15 Preferiblemente, la activación en el paso 1) puede realizarse de 300°C a 400°C .

Además, preferiblemente, la activación en el paso 1) puede realizarse de 320°C a 350°C .

- 20 Preferiblemente, la activación en el paso 1) puede realizarse a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ a $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Preferiblemente, la activación en el paso 1) se puede realizar durante 0,5 h a 5 h.

- 25 Además, preferiblemente, la activación en el paso 1) se puede llevar a cabo durante 1 h a 3 h.

Preferiblemente, en el paso 2), una relación de volumen del dióxido de carbono al hidrógeno puede ser de 1:1 a 1:10.

- 30 Además, preferiblemente, en el paso 2), la relación de volumen del dióxido de carbono con el hidrógeno puede ser de 1:2 a 1:5.

Preferiblemente, en el paso 2), el dióxido de carbono puede tener una concentración de volumen de 5 % a 30 % durante la reacción catalítica.

35

Más preferiblemente, en el paso 2), el dióxido de carbono puede tener una concentración de

volumen de 10 % a 20 % durante la reacción catalítica.

Aún más preferiblemente, en el paso 2), el dióxido de carbono puede tener una concentración de volumen del 15 % durante la reacción catalítica.

5

Preferiblemente, en el paso 2), también se puede introducir un gas protector en el reactor.

Preferiblemente, el gas protector puede ser uno o más del grupo que consiste en helio, nitrógeno, argón y neón.

10

Preferiblemente, la reacción catalítica en el paso 2) puede ser conducida a una velocidad espacial de 5.000 h^{-1} a 20.000 h^{-1} .

Además, preferiblemente, la reacción catalítica en el paso 2) puede ser conducida a una velocidad espacial de 6.000 h^{-1} a 15.000 h^{-1} .

15

Preferiblemente, la reacción catalítica en el paso 2) puede ser conducida de 1 MPa a 5 MPa.

Preferiblemente, la reacción catalítica en el paso 2) puede ser conducida de 200°C a 300°C .

20

Más preferiblemente, la reacción catalítica en el paso 2) puede ser conducida de 240°C a 280°C .

Más preferiblemente, la reacción catalítica en el paso 2) puede ser conducida a 260°C .

25

Preferiblemente, la cromatografía de gases (GC por sus siglas en inglés) puede usarse para monitorear un reactivo y un producto de la reacción catalítica.

La presente divulgación tiene los siguientes efectos beneficiosos:

30

El catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co de la presente divulgación incluye abundantes componentes activos y sitios de reacción (incluyendo una variedad de sitios básicos), y muestra un efecto catalítico prominente como catalizador para la hidrogenación de dióxido de carbono; y el catalizador se prepara a partir de un material de batería de desecho, el cual realiza el reciclaje del material de la batería de desecho, tiene las ventajas de una preparación simple y respetuoso con el medio ambiente, y es adecuado para aplicaciones prácticas.

35

Específicamente:

(1) En la presente divulgación, se recicla un material de batería de desecho para preparar un producto catalizador, el cual realiza el cambio de residuo a tesoro.

(2) El catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co de la presente divulgación tiene abundantes sitios de reducción y sitios básicos y muestra una alta actividad cuando se utiliza para convertir dióxido de carbono en metanol, de modo que el material de las baterías de desecho pueda reciclarse, y el dióxido de carbono se puede utilizar de manera integral para sintetizar un producto químico de valor agregado (combustible metanol).

(3) El catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co de la presente divulgación puede catalizar la hidrogenación de dióxido de carbono de 200 °C a 300 °C para producir metanol (combustible), y muestra alta selectividad y estabilidad prominente a una temperatura de reacción de 240 °C a 280 °C (es decir, la selectividad del metanol es de aproximadamente el 75 %, y la estabilidad es alta durante la reacción a 260 °C durante 60 h).

(4) El método para sintetizar el metanol a partir del dióxido de carbono proporcionado por la presente divulgación incluye la activación, lo cual ayuda a mejorar la estabilidad del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co en la reacción catalítica, mejorando así la vida útil del catalizador.

Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 muestra un patrón de difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co en la realización del Ejemplo 1.

La FIGURA 2 muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co en la realización del Ejemplo 1.

La FIGURA 3 muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés) del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co en la realización del Ejemplo 1.

La FIGURA 4 muestra una curva de tasa de conversión de temperatura de reacción-CO₂ del

catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co en la realización del Ejemplo 1.

La FIGURA 5 muestra una curva de rendimiento temperatura-metanol de reacción del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co en la realización del Ejemplo 1.

5

La FIGURA 6 muestra una curva de selectividad temperatura-metanol de reacción del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co en la realización del Ejemplo 1.

La FIGURA 7 muestra los resultados de las pruebas de estabilidad del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co en la realización del Ejemplo 1.

10

Descripción Detallada de la Invención

El contenido de la presente divulgación se describirá más detalladamente a continuación a través de ejemplos específicos de realización.

15

Realización del Ejemplo 1

Se proporcionó un método de preparación de un catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co, que incluía los siguientes pasos:

20

1) 20 g de un residuo de cobre y aluminio se disolvieron en $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de ácido nítrico para obtener una solución mezclada que contenga Cu-Al-Ni-Co (denominada solución A), y luego se preparó una solución de hidróxido de amonio $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (denominada solución B);

25

2) La solución A y la solución B se añadieron simultáneamente por goteo a un vaso en un baño de agua a 80°C para permitir una reacción de co-precipitación, durante el cual se controlaron las tasas de adición por goteo de la solución A y la solución B para mantener un pH de una solución de reacción en aproximadamente 8; y la solución de reacción se agitó continuamente durante 3 h en el baño de agua, y luego se quedó a temperatura ambiente durante 1 h para obtener una suspensión; y

30

3) La suspensión obtenida en el paso 2) se sometió a filtración por aspiración, y se lavó un residuo de filtro resultante con agua desionizada, se secó a 90°C durante 12 h, se calcinó a 600°C durante 3 h y luego se granuló y tamizó (malla de 20 a 40) para obtener el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co.

35

Se proporcionó un método para la síntesis catalítica de metanol a partir de dióxido de carbono, que incluía los siguientes pasos:

- 5 1) preactivación del catalizador: 1,5 g del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co y 4,5 g de arena de sílice inerte (malla de 20 a 40) fueron mezclados a fondo y agregados a un reactor, luego se introdujo hidrógeno, y una mezcla resultante fue tratada a 300 °C durante 1 h (con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ y una velocidad de flujo de gas de 50 mL·min⁻¹); y
- 10 2) preparación de metanol: se introdujo en el reactor un gas mezclado de 15 % de CO₂, 45 % de H₂, y Ar, y con una velocidad espacial de 12.000 h⁻¹, una presión de 5 MPa, y una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹, se realizó una reacción de 200 °C a 300 °C para obtener el metanol.
- 15 Caracterización y pruebas de rendimiento:

- 1) Los contenidos de elementos del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co en la realización del Ejemplo 1 se determinaron mediante espectrometría de masas plasmática acoplada inductivamente (ICP-MS por sus siglas en inglés), y los resultados se mostraron en la Tabla 1.

Se puede ver en la Tabla 1 que el catalizador preparado mediante el reciclaje de un residuo de cobre-aluminio incluye una gran cantidad de Cu (22,66%), Al (24,13%) y Co (15,17%) y una pequeña cantidad de Ni (1,4%). Debido a que el H₂ se descompone principalmente en Cu y Ni y CO₂ se activa principalmente en Al y Co, el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co de la presente divulgación es beneficioso para la conversión de dióxido de carbono en metanol.

Tabla 1 Contenido de elementos del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co en la realización del Ejemplo 1

Elemento	Ni	Co	Cu	Al	Mn	Li	Fe
Porcentaje de masa	1,4 %	15,17 %	22,66 %	24,13 %	0,88 %	3,19 %	0,03 %

- 2) Se determinó un patrón XRD del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co en la realización del Ejemplo 1, como se muestra en la FIGURA 1.

Se puede ver en la FIGURA 1 que los componentes del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co

existen principalmente en forma de óxidos; los picos de difracción a $35,5^\circ$, $38,75^\circ$ y $48,75^\circ$ se atribuyen a CuO (PDF# 72-0629); los picos de difracción a $35,16^\circ$, $58,24^\circ$ y $68,18^\circ$ se atribuyen a Al_2O_3 (PDF# 75-0786); y los picos de difracción característicos de NiO (PDF#87-0712) y Co_3O_4 (PDF#76-1802) también se pueden observar claramente. Esto muestra que un catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co con CuO, Co_3O_4 , Al_2O_3 , y NiO puede prepararse a partir de un residuo de cobre-aluminio de una batería de desecho en la presente divulgación. CuO y NiO también muestran un efecto de disociación para el hidrógeno en el catalizador después de la reducción de dióxido de carbono, y Al_2O_3 y Co_3O_4 muestran un efecto de adsorción para el reactivo CO_2 . Además, desde la perspectiva de la cinética, la mejora de la adsorción de CO_2 y la disociación del hidrógeno es beneficiosa para la generación de metanol.

3) Una imagen TEM y una imagen HRTEM del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co en la realización del Ejemplo 1 se mostraron en la FIGURA 2 y la FIGURA 3, respectivamente.

Se puede ver en la FIGURA 2 y la FIGURA 3 que una parte oscura en la FIGURA 2 es principalmente un área donde se distribuye CuO, y CuO se distribuye en el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co, con alta dispersión, lo que facilita la disociación de H_2 , promoviendo así la síntesis de metanol. De acuerdo con un análisis posterior del área oscura, un plano cristalino obvio $(-1\ 1\ 1)$ de CuO se puede observar en la FIGURA 3, y un espaciado interplanar es de 2,522 nm, lo que verifica además que hay una fase de CuO con alta dispersibilidad y cristalinidad en el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co.

4) Bajo las condiciones de reacción del método para la síntesis catalítica de metanol a partir de dióxido de carbono, la actividad catalítica del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co en la realización del Ejemplo 1 se determinó en un intervalo de temperatura de reacción de 200°C a 300°C (los índices de evaluación de actividad fueron los siguientes: la tasa de conversión de CO_2 , el rendimiento de metanol y la selectividad del metanol) y los resultados se mostraron en la FIGURA 4, la FIGURA 5 y la FIGURA 6. Se permitió que el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co participara en una reacción a 260°C continuamente durante 60 h para obtener los resultados de la prueba de estabilidad del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co en la realización del Ejemplo 1, como se muestra en la FIGURA 7.

En la FIGURA 4, la FIGURA 5 y la FIGURA 6 se puede observar que, en un intervalo de temperatura de reacción de 200°C a 260°C , con el aumento de la temperatura de reacción, la tasa de conversión de CO_2 y el rendimiento de metanol aumentan rápidamente; en un intervalo de temperatura de reacción de 260°C a 300°C , con el aumento de la temperatura

de reacción, la tasa de conversión de CO_2 muestra una tendencia de aumento lento (la tasa de conversión de CO_2 a $300\text{ }^\circ\text{C}$ es 9,8 %), y el rendimiento de metanol muestra una tendencia de disminución lenta (el rendimiento de metanol a $260\text{ }^\circ\text{C}$ es 64,8 %); y en un intervalo de temperatura de reacción de $200\text{ }^\circ\text{C}$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$, la selectividad del metanol disminuye continuamente. En conclusión, es económico sintetizar metanol con el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co a unos $260\text{ }^\circ\text{C}$ (la selectividad del metanol es de aproximadamente 75 %). A $260\text{ }^\circ\text{C}$, el catalizador solo puede alcanzar una tasa de conversión de CO_2 del 9,8 %, pero conduce a un rendimiento de metanol del 64,8 %, lo que puede lograr el efecto de capturar dióxido de carbono y convertir el dióxido de carbono en metanol con un alto valor económico.

Se puede ver en la FIGURA 7 que, de acuerdo con la prueba de estabilidad del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co a $260\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 h, la estabilidad del catalizador es alta, la tasa de conversión de CO_2 se mantiene en aproximadamente el 8 %, y el rendimiento de metanol se mantiene en aproximadamente el 75 %, lo cual es adecuado para la producción real y la aplicación de metanol.

Realización del Ejemplo 2

Se proporcionó un método de preparación de un catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co, que incluía los siguientes pasos:

1) 20 g de un residuo de cobre y aluminio se disolvieron en $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido nítrico para obtener una solución mezclada que contenga Cu-Al-Ni-Co (denominada solución A), y luego se preparó una solución de hidróxido de amonio $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (denominada solución B);

2) La solución A y la solución B se añadieron simultáneamente por goteo a un vaso en un baño de agua a $60\text{ }^\circ\text{C}$ para permitir una reacción de co-precipitación, durante el cual se controlaron las tasas de adición por goteo de la solución A y la solución B para mantener un pH de una solución de reacción en aproximadamente 7; y la solución de reacción se agitó continuamente durante 2 h en el baño de agua, y luego se quedó a temperatura ambiente durante 1 h para obtener una suspensión;

3) La suspensión obtenida en el paso 2) se sometió a filtración por aspiración, y se lavó un residuo de filtro resultante con agua desionizada, se secó a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h, se calcinó a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h y luego se granuló y tamizó (malla de 20 a 40) para obtener el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co.

Se proporcionó un método para la síntesis catalítica de metanol a partir de dióxido de carbono, que incluía los siguientes pasos:

- 5 1) preactivación del catalizador: 1 g del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co y 3 g de arena de sílice inerte (malla de 20 a 40) fueron mezclados a fondo y agregados a un reactor, luego se introdujo hidrógeno, y una mezcla resultante fue tratada a 300 °C durante 1 h (con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ y una velocidad de flujo de gas de 50 mL·min⁻¹); y
- 10 2) preparación de metanol: se introdujo en el reactor un gas mezclado de 15 % de CO₂, 45 % de H₂, y Ar, y con una velocidad espacial de 10.000 h⁻¹, una presión de 3 MPa, y una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹, se realizó una reacción de 200 °C a 300 °C para obtener el metanol.
- 15 De acuerdo con los resultados de las pruebas, la composición de fase y el rendimiento del catalizador preparado en esta realización de ejemplo (el rendimiento de metanol a 260 °C es del 63,5 %) son muy similares al del catalizador preparado en la realización del Ejemplo 1.

Realización del Ejemplo 3

20

Se proporcionó un método de preparación de un catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co, que incluía los siguientes pasos:

- 1) 20 g de un residuo de cobre y aluminio se disolvieron en 1 mol·L⁻¹ de ácido nítrico para
25 obtener una solución mezclada que contenga Cu-Al-Ni-Co (denominada solución A), y luego se preparó una solución de hidróxido de amonio 1 mol·L⁻¹ (denominada solución B);
- 2) La solución A y la solución B se añadieron simultáneamente por goteo a un vaso en un
30 baño de agua a 50 °C para permitir una reacción de co-precipitación, durante el cual se controlaron las tasas de adición por goteo de la solución A y la solución B para mantener un pH de una solución de reacción en aproximadamente 6; y la solución de reacción se agitó continuamente durante 3 h en el baño de agua, y luego se quedó a temperatura ambiente durante 2 h para obtener una suspensión;
- 35 3) La suspensión obtenida en el paso 2) se sometió a filtración por aspiración, y se lavó un residuo de filtro resultante con agua desionizada, se secó a 80 °C durante 12 h, se calcinó a

400 °C durante 3 h y luego se granuló y tamizó (malla de 20 a 40) para obtener el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co.

5 Se proporcionó un método para la síntesis catalítica de metanol a partir de dióxido de carbono, que incluía los siguientes pasos:

1) preactivación del catalizador: 0,5 g del catalizador y 1,5 g de arena de sílice inerte (malla de 20 a 40) fueron mezclados a fondo y agregados a un reactor, luego se introdujo hidrógeno, y una mezcla resultante fue tratada a 300 °C durante 2 h (con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ y una velocidad de flujo de gas de 50 mL·min⁻¹); y

2) preparación de metanol: se introdujo en el reactor un gas mezclado de 15 % de CO₂, 45 % de H₂, y Ar, y con una velocidad espacial de 6.000 h⁻¹, una presión de 2 MPa, y una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹, se realizó una reacción de 200 °C a 300 °C para obtener el metanol.

De acuerdo con los resultados de la prueba, la composición de fase y el rendimiento del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co preparado en esta realización de ejemplo (el rendimiento de metanol a 260 °C es 64,2%) son muy similares al del catalizador preparado en la realización del Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo

En este ejemplo comparativo se proporcionó un método de preparación de un catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co, el cual era diferente de las realizaciones de ejemplo de que un residuo de cobre-aluminio se activó simplemente, incluyendo específicamente los siguientes pasos:

1,5 g de residuos de cobre y aluminio y 4,5 g de arena de sílice inerte (malla de 20 a 40) fueron mezclados a fondo y agregados a un reactor, luego se introdujo hidrógeno, y una mezcla resultante fue tratada a 300 °C durante 1 h (con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ y una velocidad de flujo de gas de 50 mL·min⁻¹); y

El catalizador en este ejemplo comparativo fue sometido a una prueba de rendimiento, y las condiciones específicas de prueba fueron las mismas que las condiciones para la preparación de metanol en las realizaciones de ejemplo.

A partir de la prueba de rendimiento, se puede ver que no hay metanol en un producto de reacción colectado, y la tasa de conversión de CO₂ es cero, lo que indica que el catalizador obtenido a través de la activación simple en este ejemplo comparativo no tiene la capacidad de capturar, recolectar, almacenar y convertir CO₂ y no puede regenerar un material de batería de desecho (residuo de cobre-aluminio), es decir, no se puede obtener un catalizador capaz de convertir dióxido de carbono en metanol.

A menos que se especifique lo contrario, una cantidad de cada uno de los reactivos (hidrógeno y dióxido de carbono) y productos (metanol) en las pruebas de rendimiento para el método de síntesis catalítica de metanol a partir de dióxido de carbono en las realizaciones de los Ejemplos 1 a 3 y el ejemplo comparativo se probó y analizó utilizando un cromatógrafo de gases con un detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés) y un detector de ionización de flama (FID por sus siglas en inglés) (Agilent Technologies 6890 USA).

Las realizaciones de ejemplo anteriores son las implementaciones preferidas de la presente divulgación. Sin embargo, las implementaciones de la presente divulgación no están limitadas por las realizaciones de ejemplo anteriores. Cualquier cambio, modificación, sustitución, combinación y simplificación realizados sin apartarse de la esencia espiritual y el principio de la presente divulgación debe ser una manera equivalente de reemplazo, y todos están incluidos en el alcance de protección de la presente divulgación.

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co, que comprende: CuO, Al₂O₃, Co₃O₄, y NiO.

5 2. El catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co de conformidad con la reivindicación 1, donde el contenido porcentual de masa de los átomos de Cu, Al, Ni y Co en el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co es el siguiente:

Cu: 20 % a 24 %;

10

Al: 22 % a 26 %;

Ni: 1 % a 2 %; y

15

Co: 13 % a 18 %.

3. El catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co de conformidad con la reivindicación 1 o 2, donde el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co comprende además MnO₂, Li₂O, y Fe₂O₃.

20 4. Un método de preparación del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co, que comprende los siguientes pasos:

disolver un residuo de cobre-aluminio producido en un proceso de reciclaje de baterías de iones de litio (LIB) en un ácido, agregar un alcalino para permitir una reacción de co-precipitación, separar un precipitado resultante y someter el precipitado resultante a calcinación para obtener el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co.

25

5. El método de preparación del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co de conformidad con la reivindicación 4, donde el cobre, aluminio, cobalto y níquel en el residuo de cobre-aluminio tienen una relación de masa de (8-30):(10-30):(5-20):1.

30

6. El método de preparación del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co de conformidad con la reivindicación 4, donde el ácido es uno o más del grupo que consiste en ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido fluorhídrico; y el alcalino es uno o más del grupo que consiste en hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, bicarbonato de sodio y carbonato de sodio.

35

7. El método de preparación del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co de conformidad con la reivindicación 6, donde el ácido tiene una concentración de 1-3 mol/L, y el álcali tiene una concentración de 1-3 mol/L.

5

8. El método de preparación del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, donde la reacción de co-precipitación se lleva a cabo durante 1 h a 5 h a una temperatura de 30 °C a 90 °C y un pH de 5 a 11.

10 9. El método de preparación del catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, donde la calcinación se lleva a cabo de 300 °C a 700 °C durante 0,5 h a 5 h.

15 10. Un método para sintetizar metanol con dióxido de carbono, que comprende los siguientes pasos:

1) llenar el catalizador basado en Cu-Al-Ni-Co de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en un reactor, e introducir un gas reductor para la activación; y

20 2) introducir el dióxido de carbono y el hidrógeno en el reactor, y realizar una reacción catalítica para obtener el metanol.

11. El método para sintetizar metanol con dióxido de carbono de conformidad con la reivindicación 9, donde la activación en el paso 1) se lleva a cabo de 300 °C a 400 °C; y la
25 reacción catalítica en el paso 2) se lleva a cabo de 200 °C a 300 °C.

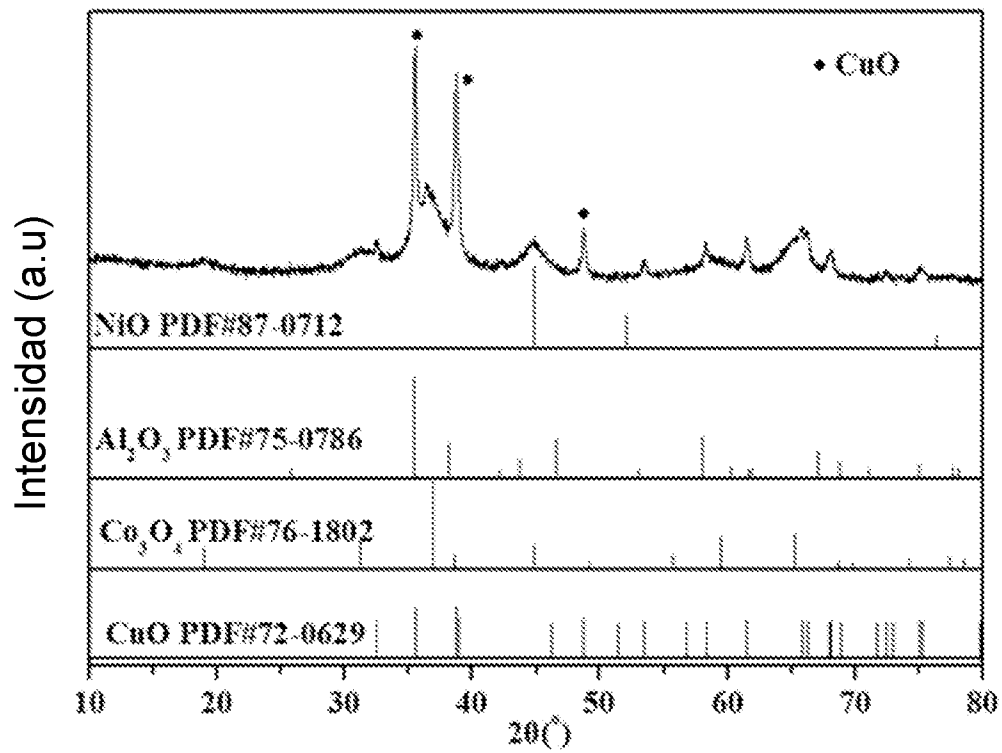


FIGURA 1

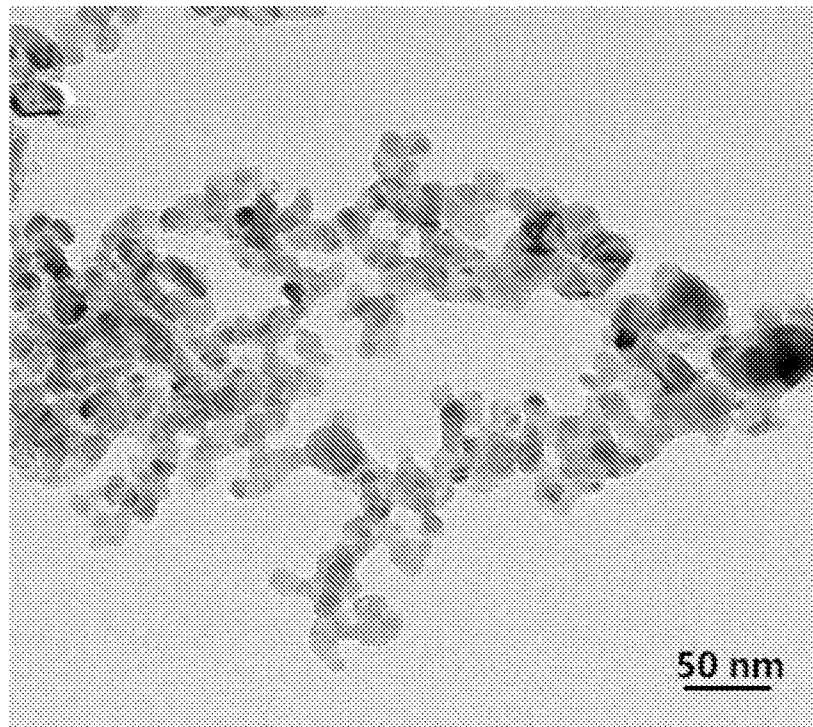


FIGURA 2

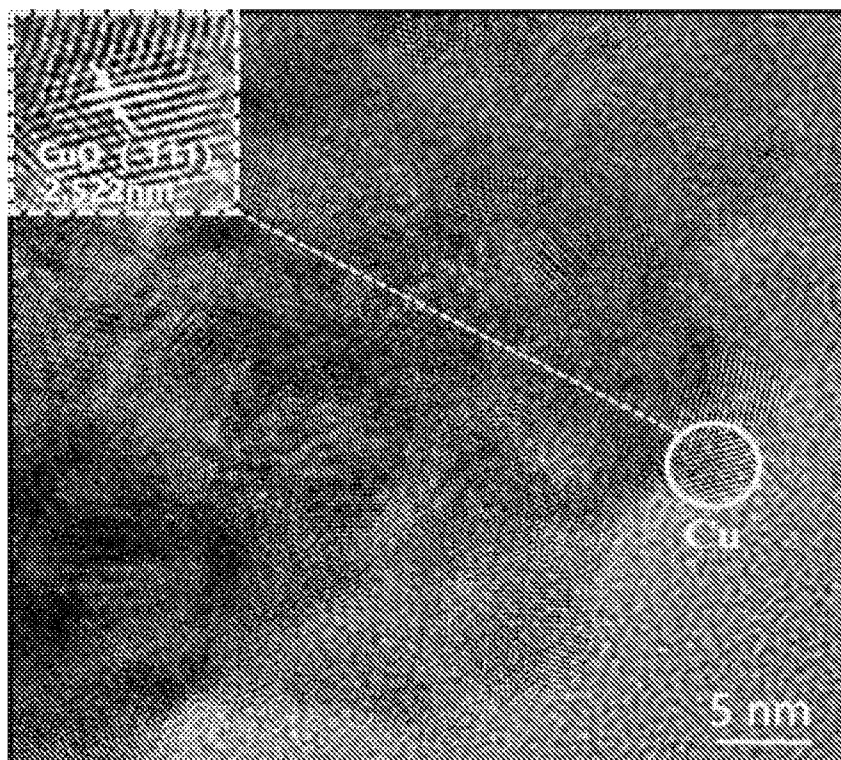


FIGURA 3

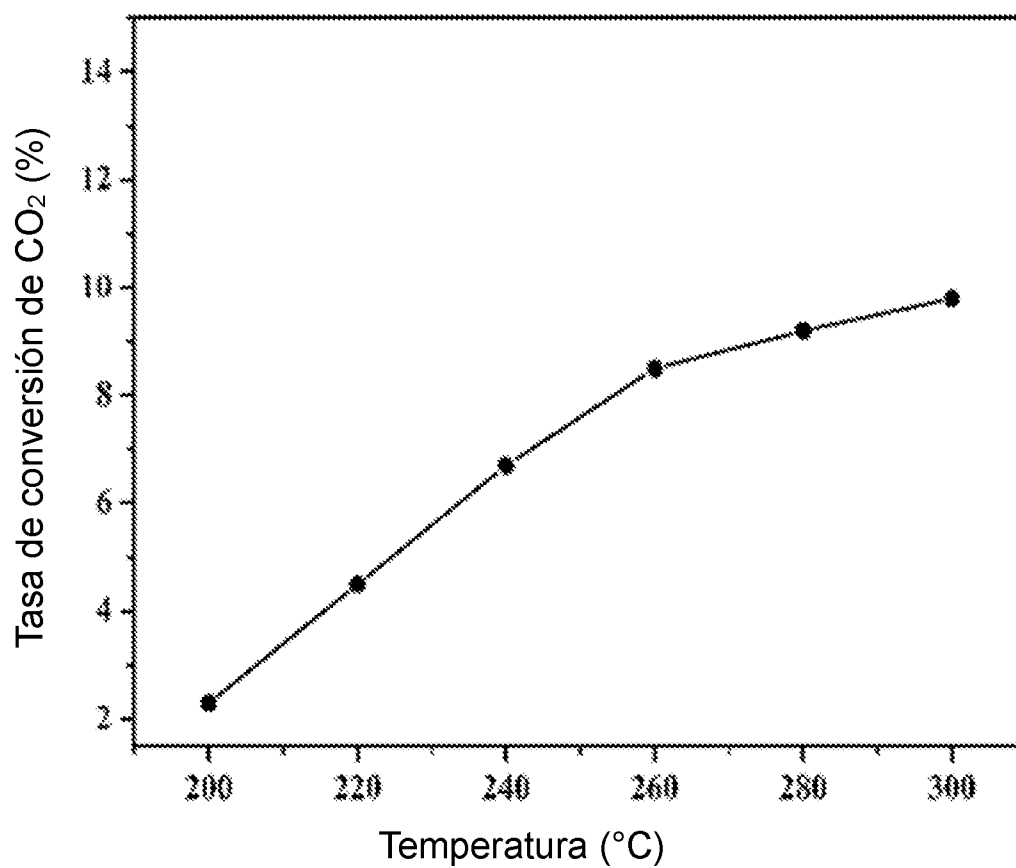


FIGURA 4

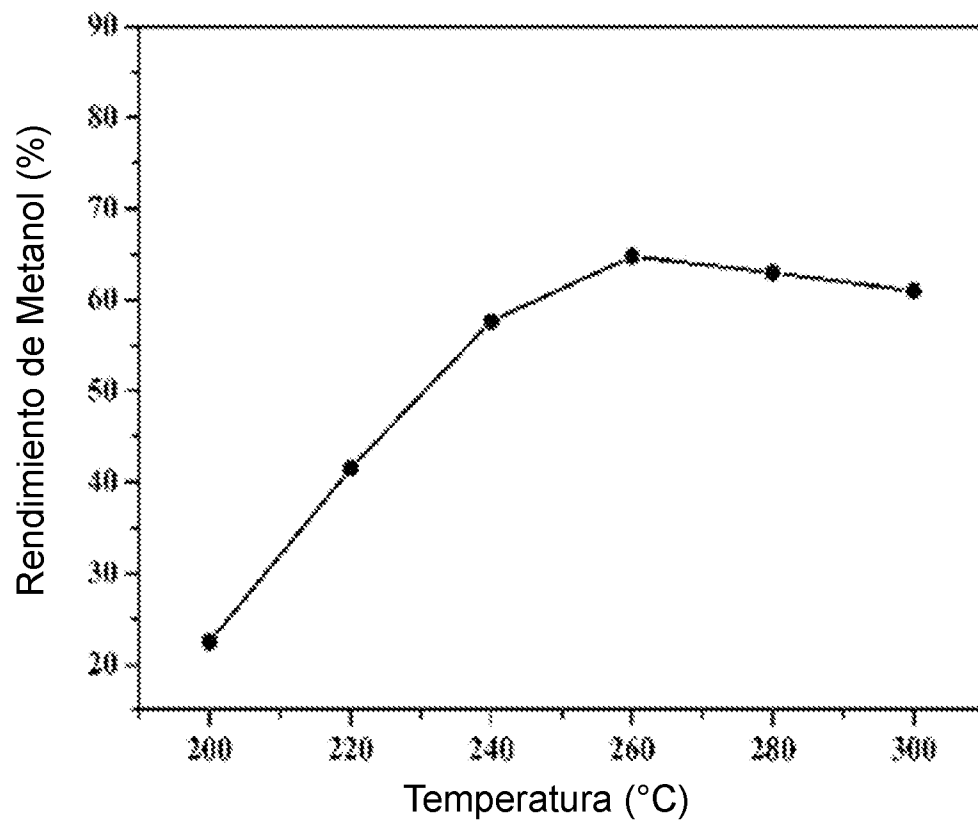


FIGURA 5

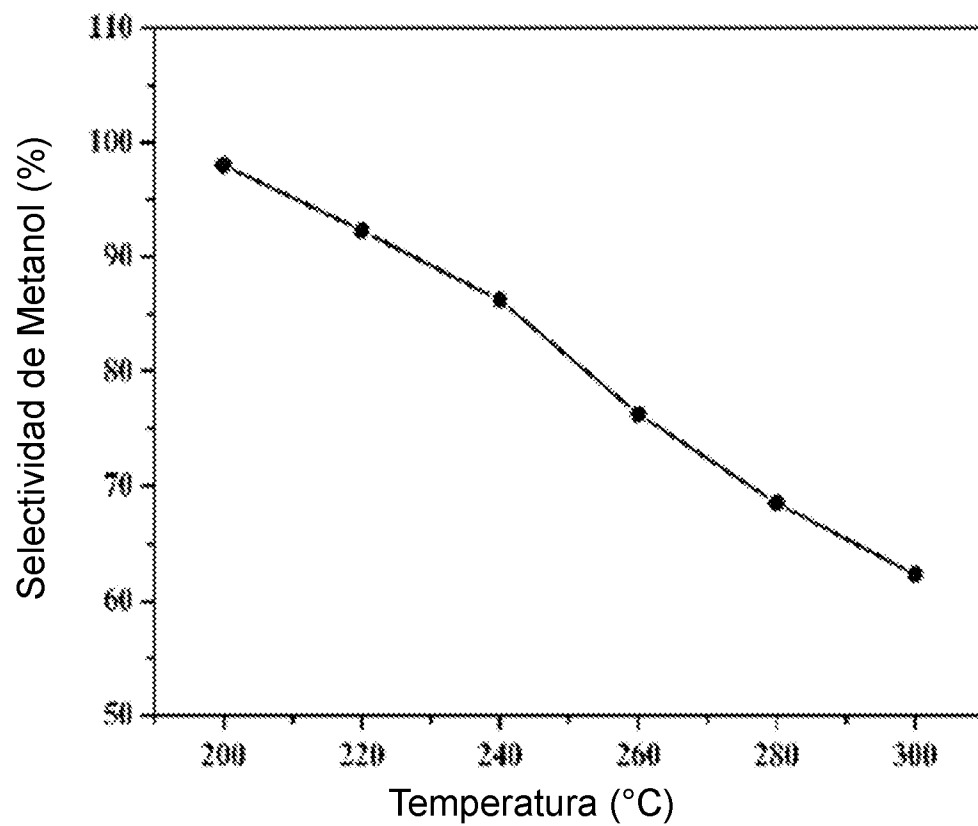
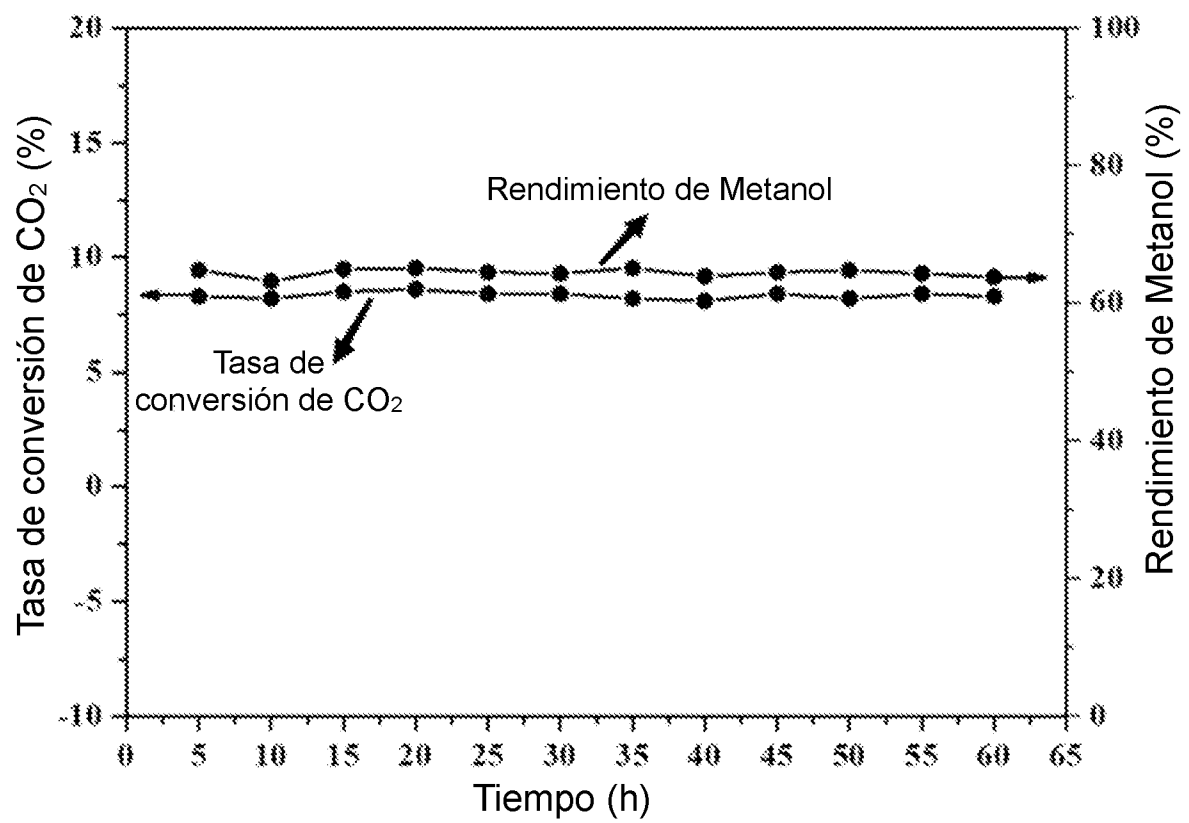


FIGURA 6

**FIGURA 7**