

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011636.2

[51] Int. Cl.

B01J 23/52 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 7 月 5 日

[11] 公开号 CN 1795985A

[22] 申请日 2004.12.24

[21] 申请号 200410011636.2

[71] 申请人 中国科学院兰州化学物理研究所

地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水路 342 号

[72] 发明人 邓友全 乔波涛 李雪礼

[74] 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限公司
代理人 方晓佳

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

环境友好的担载金催化剂制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种环境友好的担载金催化剂制备方法。该方法将载体铁盐溶液与金盐溶液混合均匀，在 20~80℃、搅拌下用碳酸钠作为沉淀剂进行沉淀，调节最终 pH 值为 7~10，继续搅拌 1.5~4 小时，静置 2.5~6 小时，过滤，20~80℃干燥 4~24 小时。不需洗涤，不需焙烧。该方法的主要特点是催化剂制备操作简单，节水节能，环境友好，催化剂抗 Cl^- 毒害能力强。

1、一种环境友好的担载金催化剂制备方法，其特征在于该方法将载体铁盐溶液与金盐溶液混合均匀，在 20~80℃、搅拌下用碳酸钠作为沉淀剂进行沉淀，调节最终 pH 值为 7~10，继续搅拌 1.5~4 小时，静置 2.5~6 小时，过滤，20~80℃干燥 4~24 小时。

环境友好的担载金催化剂制备方法

技术领域

本发明涉及一种环境友好的担载金催化剂制备方法。

背景技术

自从1989年Haruta等报道用共沉淀方法制备的高分散担载金催化剂对CO有独特的低温氧化活性以来,金催化剂受到了人们的广泛关注。与高分散的担载铂催化剂相比,金催化剂对CO的氧化活性要高一个数量级,并且铂、钯等贵金属产量低,价格相对较高且受供求关系影响很大,而金储量较丰富,产量是铂、钯的近十倍,价格相对便宜且非常稳定,因而人们开始将更多的注意力转移到金催化剂上来。担载金催化剂还在其它一些催化反应中(如选择氧化、水蒸汽变换、选择性转化氮氧化物、羧醛缩合、烯烃羰化、锡烷偶联等)展现出很高的催化活性,说明金作为催化材料的潜力巨大。

但是金催化剂受制备方法和制备细节影响比较大,尤其对残留在催化剂中的氯离子非常敏感,而含有大量氯离子的氯金酸几乎是目前唯一可用的金前体。实践证明无论用什么样的方法制备担载金催化剂,如果制备过程中不用大量蒸馏水洗涤由金前体引入的 Cl^- ,其活性都会受到 Cl^- 的严重抑制。文献报道,在1 wt% $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上,虽然大部分氯离子被载体氧化铝吸附,但当 Cl/Au 原子比达到0.1时,金催化剂的活性会降低大约一半;如果用磷酸盐预先占据载体上氯离

子的吸附位, 则当 Cl/Au 原子比达到 0.0006 时就可以检测到催化剂活性降低。到目前为止, 工业上广泛应用的 CO 氧化催化剂仍然是铜锰混合氧化物催化剂 CuMn_2O_4 , 其中 Cl^- 的毒害是阻止金催化剂迅速工业化的一个重要原因。

共沉淀法是制备高活性担载金催化剂的最重要的方法之一, 典型制备过程为: 载体盐溶液与金前体盐溶液混合, 用沉淀剂进行沉淀, 得到的沉淀物经过搅拌分散、静置、过滤, 然后用蒸馏水洗涤, 然后干燥, 高温焙烧。这样一个制备过程, 要消耗大量蒸馏水, 浪费宝贵的水资源, 同时还产生废水, 造成后处理困难; 而高温焙烧不仅耗能, 而且在焙烧过程中会排放 HCl 、 NO_x 等污染气体。因此, 有必要发明一种环境友好的催化剂制备方法。

发明内容

本发明的目的是提供一种环境友好的担载金催化剂制备方法。

一种环境友好的担载金催化剂制备方法, 其特征在于该方法将载体铁盐溶液与金盐溶液混合均匀, 在 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 、搅拌下用碳酸钠作为沉淀剂进行沉淀, 调节最终 pH 值为 $7 \sim 10$, 继续搅拌 $1.5 \sim 4$ 小时, 静置 $2.5 \sim 6$ 小时, 过滤, $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 干燥 $4 \sim 24$ 小时。

本发明与传统共沉淀制备方法相比具有以下优点:

- 1、催化剂不用蒸馏水洗涤, 简化了操作流程并大幅度减少制备时间。
- 2、催化剂不用蒸馏水洗涤, 节省水资源且不产生废水, 无需进行废水后处理, 能有效降低催化剂制备成本。

3、催化剂只须室温干燥且不需要焙烧，充分降低能耗且不排放污染气体，环境友好。

4、催化剂抗 Cl^- 毒害能力强。

5、所制备的催化剂氯金原子比大于等于 2。

具体实施方式

实施例 1:

将 1M 的硝酸铁溶液 10ml 与 0.3M 的氯金酸溶液 0.2ml 混合液均匀，置于 20℃ 水浴中，强烈搅拌下逐滴加入 30ml (wt) 10% 的碳酸钠溶液，形成共沉淀。调节 PH 值为 8，继续搅拌 2h，静置 3h，过滤，室温下放置 24 小时使催化剂自然干燥得催化剂 cat1。以 XPS 检测其氯金原子比大于等于 2。

实施例 2:

将 0.5M 的硝酸铁溶液 10ml 与 0.2M 的氯金酸溶液 0.2ml 混合均匀，置于 70℃ 水浴中，强烈搅拌下逐滴加入 20ml (wt) 10% 的碳酸钠溶液，形成共沉淀。调节 PH 值为 10，继续搅拌 2h，静置 3h，过滤，80℃ 干燥 5 小时得催化剂 cat2。以 XPS 检测其氯金原子比大于等于 2。

实施例 3:

将 0.1M 的硝酸铁溶液 20ml 与 0.01M 的氯金酸溶液 0.1ml 混合均匀，置于 50℃ 水浴中，强烈搅拌下逐滴加入 10ml (wt) 5% 的碳酸钠溶液，形成共沉淀。调节 PH 值为 9，继续搅拌 2h，静置 3h，过滤，50℃ 干燥 5 小时得催化剂 cat3。以 XPS 检测其氯金原子比大于等于 2。

实施例 4

在原料气组成为 CO: 1.0%; O₂: 5.0%; N₂ 平衡 (体积百分比), 气体体积空速为 $2.0 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ 的情况下, 使用 cat1 在 20℃ 达到尾气中残余 CO 量 < 10ppm。

实施例 5:

在原料气组成为 CO: 1.0%; O₂: 5.0%; N₂ 平衡 (体积百分比), 气体体积空速为 $2.0 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ 的情况下, 使用 cat2 在 0℃ 达到尾气中残余 CO 量 < 10ppm。

实施例 6:

在原料气组成为 CO: 1.0%; H₂: 49.0%; O₂: 1.0%; N₂ 平衡 (体积百分比), 气体体积空速为 $1.0 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ 的情况下, 使用 cat2 在 30℃ 达到尾气中残余 CO 量 < 10ppm, 同时选择性不低于 90%。

实施例 7:

在原料气组成为 CO: 1.0%; H₂: 49.0%; O₂: 1.0%; N₂ 平衡 (体积百分比), 气体体积空速为 $1.0 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ 的情况下, 使用 cat3 在 40℃ 达到尾气中残余 CO 量 < 10ppm, 同时选择性不低于 90%。