



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102029155 A

(43) 申请公布日 2011.04.27

(21) 申请号 201010560484.7

(22) 申请日 2010.11.25

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 黄云杰 周小春 殷敏 张仲华
刘长鹏 廖建辉 梁亮 邢巍

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

B01J 23/68 (2006.01)

C01B 3/22 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

制氢催化剂

(57) 摘要

本发明提供一种制氢催化剂,包括:8wt%~12wt%的Pd、50wt%~60wt%的Au、12wt%~29wt%的C和6wt%~21wt%的WO₃。本发明还提供了上述制氢催化剂的制备方法,包括:将钨酸钠和盐酸置于碳的悬浊液中进行反应,将反应产物煅烧后得到中间体WO₃/C;将所述中间体在水中分散,得到中间体的悬浊液;将氯金酸、氯钼酸和硼氢化钠置于所述中间体的悬浊液中进行反应,得到制氢催化剂。本发明还提供一种甲酸分解制氢的方法,其是在制氢催化剂的存在条件下,用甲酸重整制氢。上述制氢催化剂制氢效率较高,使用上述制氢催化剂催化甲酸分解反应,反应开始1小时内气体的生成速率超过10ml/min。

1. 一种制氢催化剂,其特征在于,包括:8wt%~12wt%的Pd、50wt%~60wt%的Au、12wt%~29wt%的C和6wt%~21wt%的 WO_3 。
2. 根据权利要求1所述的制氢催化剂,其特征在于,所述制氢催化剂中 WO_3 的含量为13wt%~16wt%。
3. 根据权利要求1所述的制氢催化剂,其特征在于,所述制氢催化剂中Pd的含量为9wt%~11wt%。
4. 根据权利要求1所述的制氢催化剂,其特征在于,所述制氢催化剂中Au的含量为54wt%~56wt%。
5. 权利要求1所述的制氢催化剂的制备方法,包括:
 - a)、将钨酸钠和盐酸置于碳的悬浊液中进行反应,将反应产物煅烧后得到中间体 WO_3/C ;
 - b)、将所述中间体在水中分散,得到中间体的悬浊液;
 - c)、将氯金酸、氯钼酸和硼氢化钠置于所述中间体的悬浊液中进行反应,得到制氢催化剂。
6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述步骤a的反应温度为75°C~85°C。
7. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述步骤a的煅烧温度为450°C~550°C。
8. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述硼氢化钠与氯钼酸的摩尔比为35~50:1。
9. 一种甲酸分解制氢的方法,其特征在于,在权利要求1所述制氢催化剂的存在的条件下,用甲酸重整制氢。
10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述用甲酸重整制氢具体为:

向甲酸溶液中加入甲酸钠得到混合溶液,控制所述甲酸钠的加入量使所述混合溶液的pH值为为2.8~4.6;

向所述混合溶液中加入权利要求1至4任一项所述的制氢催化剂进行甲酸重整得到氢气。

制氢催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂领域,特别涉及一种制氢催化剂。

背景技术

[0002] 氢能被认为是一种有望取代石化能源的洁净能源。氢能应用技术的关键之一在于如何提高制氢效率。现有的制氢工艺中,甲醇、乙醇、甲烷和甲酸等有机小分子的重整制氢被证明是一种有效的提供氢源的方法。其中,甲酸分解制氢具有反应温度低、选择性高等特点,其应用较为广泛。在甲酸分解制氢反应中,催化剂的选择直接影响到反应速率和选择性,因此,甲酸分解制氢催化剂成为近年来本领域人员的主要研究对象。

[0003] 目前分解制氢催化剂主要包括异相制氢催化剂和均相制氢催化剂。研究表面,均相制氢催化剂,如钌系催化剂虽然可实现低温下的高转化率和 high 选择性 [M. Beller, A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller, Chemsuschem, 2008(1) :751-758 ;C. Fellay, N. Yan, P. J. Dyson, G. Laurency, Chemistry—a European Journal, 2009(15) :3752-3760], 但是均相制氢催化剂在应用过程中会存在如下问题:有些有机金属催化剂的制备成本较高,均相制氢催化剂在使用过程中不易控制和回收,这均使制氢成本大大提高。

[0004] 相对于均相制氢催化剂,异相催化剂的制备和应用较为方便,且回收也较为容易,因此开发甲酸分解制氢的异相催化剂将使甲酸分解制氢工艺更具应用潜力。研究表明,钯、铂等贵金属表面可催化甲酸分解,但是分解产生的少量 CO 容易吸附在金属表面,致使催化剂失去活性 [H. Kramer, M. Levy, A. Warshawsky, International Journal of Hydrogen Energy, 1995(20) :229-233 ;J. R. Hyde, M. Poliakoff, Chemical Communications, 2004 : 1482-1483.]。针对钯、铂等贵金属在对甲酸分解制氢过程中存在的毒化问题,长春应用化学研究所邢巍研究组经过研究发现,使用钯与银或金形成的复合催化剂能够降低这种毒化现象 [X. C. Zhou, Y. J. Huang, W. Xing, C. P. Liu, J. H. Liao, T. H. Lu, Chemical Communications, 2008 :3540-3542]。钯/金复合催化剂和钯/银复合催化剂虽不易发生毒化,但是其对反应的催化效率仍有待提高。

[0005] 因此,需要提供一种催化效率较高的甲酸分解制氢催化剂。

发明内容

[0006] 本发明解决的技术问题在于,提供一种催化效率较高的甲酸分解制氢催化剂。

[0007] 有鉴于此,本发明提供一种制氢催化剂,包括: :8wt%~12wt%的 Pd、50wt%~60wt%的 Au、12wt%~29wt%的 C 和 6wt%~21wt%的 WO_3 。

[0008] 优选的,所述制氢催化剂中 WO_3 的含量为 13wt%~16wt%。

[0009] 优选的,所述制氢催化剂中 Pd 的含量为 9wt%~11wt%。

[0010] 优选的,所述制氢催化剂中 Au 的含量为 54wt%~56wt%。

[0011] 本发明还提供一种上述制氢催化剂的制备方法,包括:

[0012] a)、将钨酸钠和盐酸置于碳的悬浊液中进行反应,将反应产物煅烧后得到中间体

WO₃/C ;

[0013] b)、将所述中间体在水中分散,得到中间体的悬浊液 ;

[0014] c)、将氯金酸、氯钯酸和硼氢化钠置于所述中间体的悬浊液中进行反应,得到制氢催化剂。

[0015] 优选的,所述步骤 a 的反应温度为 75℃ ~ 85℃。

[0016] 优选的,所述步骤 a 的煅烧温度为 450℃ ~ 550℃。

[0017] 优选的,所述硼氢化钠与氯钯酸的摩尔比为 35 ~ 50 : 1。

[0018] 本发明还提供一种甲酸分解制氢的方法,其是在权上述制氢催化剂的存在的条件下,用甲酸重整制氢。

[0019] 优选的,所述用甲酸重整制氢具体为 :

[0020] 向甲酸溶液中加入甲酸钠得到混合溶液,控制所述甲酸钠的加入量使所述混合溶液的 pH 值为 2.8 ~ 4.6 ;

[0021] 向所述混合溶液中加入上述制氢催化剂进行甲酸重整得到氢气。

[0022] 本发明提供一种制氢催化剂,其包括 8wt% ~ 12wt% 的 Pd、50wt% ~ 60wt% 的 Au、12wt% ~ 29wt% 的 C 和 6wt% ~ 21wt% 的 WO₃。上述制氢催化剂体系中, Pd 和 Au 是主催化剂, WO₃ 是助催化剂, C 是上述主催化剂和助催化剂的载体。本发明人发现,以 WO₃ 作为 Pd/Au 的助催化剂,可提高 Pd/Au 的催化活性,进而提高制氢效率 ;并且 WO₃ 的加入不会降低 Pd/Au 复合催化剂的抗中毒性能。实验证明,使用上述制氢催化剂催化甲酸分解反应,反应开始 1 小时内气体的生成速率超过 10ml/min。

具体实施方式

[0023] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0024] 本发明实施例公开了一种用于制氢催化剂,包括 :

[0025] 8wt% ~ 12wt% 的 Pd、50wt% ~ 60wt% 的 Au、12wt% ~ 29wt% 的 C 和 6wt% ~ 21wt% 的 WO₃。

[0026] 上述制氢催化剂体系中, Pd 和 Au 是主催化剂, WO₃ 是助催化剂, C 是上述主催化剂和助催化剂的载体。本发明人发现,以 WO₃ 作为 Pd/Au 的助催化剂,可明显提高 Pd/Au 的催化活性,进而提高制氢效率,并且 WO₃ 的加入不会降低 Pd/Au 复合催化剂的抗中毒性能。

[0027] WO₃ 的含量对 Pd/Au 复合催化剂的催化效果也有较大影响,研究发现, WO₃ 的用量与 Pd/Au 催化效率的关系曲线呈开口向下的抛物线型,当 WO₃ 含量为 6wt% ~ 21wt% 时, Pd/Au 复合催化剂的活性较高,优选为 13wt% ~ 16wt% ;过多的 WO₃ 对 Pd/Au 复合催化剂活性提高作用不明显。

[0028] 为了提高上述制氢催化剂的抗中毒性能,本发明还优选控制 Pd 的含量为 9wt% ~ 11wt%, Au 的含量为 54wt% ~ 56wt%。

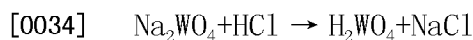
[0029] 本发明还提供了上述制氢催化剂的制备方法,包括 :

[0030] a)、将钨酸钠和盐酸置于碳的悬浊液中进行反应,将反应产物煅烧后得到中间体 WO₃/C ;

[0031] b)、将所述中间体在水中分散,得到中间体的悬浊液;

[0032] c)、将氯金酸、氯钯酸和硼氢化钠置于所述中间体的悬浊液中进行反应,得到制氢催化剂。

[0033] 步骤 a 中钨酸钠与盐酸发生如下反应:



[0035] 反应温度优选为 75℃~85℃,反应中生成的 H_2WO_4 包覆在 C 表面形成 $\text{H}_2\text{WO}_4/\text{C}$,反应结束后将反应后得到的混合物依次进行过滤、洗涤和干燥,得到反应产物 $\text{H}_2\text{WO}_4/\text{C}$,然后将产物在氮气氛围中煅烧,煅烧过程的反应如下:



[0037] 煅烧温度优选为 450℃~550℃,煅烧结束后得到中间体 WO_3/C 。

[0038] 步骤 b 是将中间体在水中分散的工序,由此便于步骤 c 的操作。步骤 c 中氯金酸和硼氢化钠反应的反应式、氯钯酸和硼氢化钠反应的反应式如下:

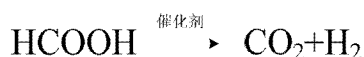


[0041] 反应中生成的 Au 和 Pd 包覆在 WO_3/C 表面,将反应后得到的混合物进行过滤、洗涤干燥后得到上述制氢催化剂。反应中优选控制硼氢化钠与氯钯酸的摩尔比为 35~50:1。

[0042] 本发明分两步制备上述制氢催化剂,其首先制备 WO_3 与 C 的复合载体,再将其与 Pd 和 Au 复合,这是因为 WO_3 的制备需要煅烧过程,若先制备 Pd、Au 和 C 的复合载体,再将其与 WO_3 复合则在煅烧中的高温易改变 Pd 和 Au 的双金属结构,使其催化性能下降。

[0043] 本发明还提供了一种制备氢气的方法,该方法是以甲酸为原料,在上述制氢催化剂存在的条件下,用甲酸重整制氢,其反应式如下:

[0044]



[0045] 反应过程中为了提供充足的 H^+ 和 COOH^- ,优选使用甲酸钠将甲酸溶液的 pH 值调节至 2.8~4.6,然后加入催化剂,将上述混合物置于 90℃~95℃ 的水浴中进行反应,收集生成的氢气。

[0046] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的制氢催化剂进行描述。

[0047] 实施例 1

[0048] 1、制备中间体

[0049] 将 Vulcan XC-72 炭黑放入水中进行超声波震荡,超声波震荡 2 小时后得到碳的悬浊液;

[0050] 在搅拌状态下向碳的悬浊液中加入 80mmol/L 的钨酸钠溶液,加入的钨酸钠与 C 的摩尔比为 0.035:1,将上述悬浊液升温至 80℃ 后加入 3mol/L 的盐酸,加入的 HCl 与钨酸钠的摩尔比为 30:1,继续搅拌 6 小时后结束反应;

[0051] 将反应得到的混合物依次进行过滤、洗涤和干燥,将干燥后得到的反应产物于 500℃、氮气保护下煅烧 180 分钟,得到中间体。

[0052] 2、制备制氢催化剂

[0053] 称取 108mg 步骤 a 制得中间体并将其在水中超声波震荡 2 小时,得到中间体的悬浊液;

[0054] 在搅拌状态下向中间体的悬浊液中滴入 12mmol/L 的氯金酸和 36mmol/L 的氯靶酸, 氯金酸的加入量为 0.86mmol, 氯靶酸的加入量为 0.29mmol, 继续搅拌 4 小时后滴入 70mmol/L 的 NaBH_4 溶液, NaBH_4 的加入量与氯靶酸的摩尔比为 35 : 1, 室温下搅拌 8 小时结束反应;

[0055] 将反应得到的混合物依次进行过滤和干燥, 得到制氢催化剂。

[0056] 采用电感耦合等离子体发射光谱仪对本实施例制备的制氢催化剂进行定量分析, 本实施例制备的制氢催化剂包括: 9.9wt% 的 Pd、55.4wt% 的 Au、21.0wt% 的 C 和 13.7wt% WO_3 。

[0057] 实施例 2

[0058] 本实施例提供的制氢催化剂制备工艺与实施例 1 相同, 区别在于步骤 1 中加入的钨酸钠与 C 的摩尔比为 0.013 : 1。

[0059] 采用电感耦合等离子体发射光谱仪对本实施例制备的制氢催化剂进行定量分析, 本实施例制备的制氢催化剂包括: 10.2wt% 的 Pd、54.9wt% 的 Au、28.2wt% 的 C 和 6.7wt% WO_3 。

[0060] 实施例 3

[0061] 本实施例提供的制氢催化剂制备工艺与实施例 1 相同, 区别在于步骤 1 中加入的钨酸钠与 C 的摩尔比为 0.078 : 1。

[0062] 采用电感耦合等离子体发射光谱仪对本实施例制备的制氢催化剂进行定量分析, 本实施例制备的制氢催化剂包括: 10.2wt% 的 Pd、55.2wt% 的 Au、14.2wt% 的 C 和 20.4wt% WO_3 。

[0063] 实施例 4

[0064] 本实施例提供的制氢催化剂制备工艺与实施例 1 相同, 区别在于步骤 2 中 NaBH_4 的加入量与氯靶酸的摩尔比为 50 : 1。

[0065] 采用电感耦合等离子体发射光谱仪对本实施例制备的制氢催化剂进行定量分析, 本实施例制备的制氢催化剂包括: 10.1wt% 的 Pd、55.1wt% 的 Au、21.2wt% 的 C 和 13.6wt% WO_3 。

[0066] 比较例 1

[0067] 将 108mg Vulcan XC-72 炭黑放入水中进行超声波震荡, 超声波震荡 2 小时后得到碳的悬浊液;

[0068] 在搅拌状态下向中碳的悬浊液中滴入 12mmol/L 的氯金酸和 36mmol/L 的氯靶酸, 氯金酸的加入量为 0.86mmol, 氯靶酸的加入量为 0.29mmol, 继续搅拌 4 小时后滴入 70mmol/L 的 NaBH_4 溶液, NaBH_4 的加入量与氯靶酸的摩尔比为 35 : 1, 室温下搅拌 8 小时结束反应;

[0069] 将反应得到的混合物依次进行过滤和干燥, 得到制氢催化剂。

[0070] 采用电感耦合等离子体发射光谱仪对本实施例制备的制氢催化剂进行定量分析, 本实施例制备的制氢催化剂包括: 10.1wt% 的 Pd、55.2wt% 的 Au 和 34.7wt% 的 C。

[0071] 取 5 个试管, 分别向其中加入 5ml 6.64mol/L 的甲酸溶液, 再加入甲酸钠至混合溶液的 PH 值为 3.7, 向上述混合溶液中分别加入 60mg 实施例 1 ~ 4 和比较例 1 制备的制氢催化剂, 将上述 5 个试管置于 92°C 的水浴中进行恒温反应, 收集反应所得的气体并记录反应开始 1 小时内气体的生成速率, 并列于表 1。

[0072] 表 1 气体生成速率结果

[0073]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1
速率 ml/min	14.7	10.5	11.7	14.0	7.5

[0074] 由上述结果可知,本发明提供的制氢催化剂的催化活性较高,将其应用于甲酸重整制氢的反应体系中,反应开始 1 小时内气体的生成速率超过 10ml/min。

[0075] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0076] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。