



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111250081 B

(45) 授权公告日 2021.08.03

(21) 申请号 201811457951.6

B82Y 30/00 (2011.01)

(22) 申请日 2018.11.30

B82Y 40/00 (2011.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C07C 51/235 (2006.01)

申请公布号 CN 111250081 A

C07C 59/105 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.06.09

(56) 对比文件

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

CN 107857692 A, 2018.03.30

地址 116000 辽宁省大连市沙河口区中山路457号

CN 107857692 A, 2018.03.30

CN 101031358 A, 2007.09.05

(72) 发明人 李杲 郭嵩 张佳

CN 107398271 A, 2017.11.28

CN 107107049 A, 2017.08.29

(74) 专利代理机构 大连东方专利代理有限责任公司 21212

CN 105107497 A, 2015.12.02

WO 2005003072 A1, 2005.01.13

代理人 毛薇 李馨

Liu, Chao et al., "Efficient Aerobic Oxidation of Glucose to Gluconic Acid over Activated Carbon-Supported Gold Clusters".《CHEMSUSCHEM》.2017, 第10卷(第9期), 第1976-1980页.

(51) Int. Cl.

B01J 23/52 (2006.01)

B01J 29/44 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

审查员 杨国

权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种配体保护和原位负载贵金属纳米簇催化剂及其制备方法应用

(57) 摘要

本发明公开了一种配体保护和原位负载贵金属纳米簇氧化物催化剂的制备方法和生物质氧化转化应用,属于贵金属催化剂制备与生物质利用转化技术领域。利用配体保护和贵金属浸渍烧结原理,成功实现2~3nm尺寸纳米簇的超稳定担载形成贵金属@氧化物催化剂,而后利用该负载型纳米簇催化剂进行无碱条件下的葡萄糖氧化转化。该贵金属簇催化剂具有纳米簇均一高分散特性,在400℃下纳米团簇无明显变大,保持了纳米团簇的催化活性,通过控制烧结条件可获得零价金簇和正价金簇,对催化过程有明显的选择性。

1. 一种贵金属纳米簇负载型催化剂的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

(1) 将配体、贵金属源、分散剂形成混合溶液,然后向所述混合溶液中加入载体,在20-70°C下搅拌30min-4h后,真空干燥,得到催化剂前体;所述贵金属为Au、Pd、Pt、Ru,所述配体、贵金属源、分散剂的摩尔比为1~10:1:10~100;

(2) 将所述催化剂前体在空气、氢气或氮气气氛下程序升温到150-500°C,煅烧2-8h,洗涤、30°C-80°C干燥,得到所述贵金属纳米簇负载型催化剂;

所述配体为含有氨基、羧基、巯基的有机配体;所述分散剂为水、醇或氧化石墨烯溶液;所述配体为四乙基溴化铵、三乙基巯基硅烷、三乙基氨基硅烷、谷光甘肽、邻氨基苯甲酸、邻二苯甲酸;

所述贵金属纳米簇尺寸0.5nm-3.0nm。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述配体的分解温度为150°C-400°C。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述贵金属源为相应金属的氯酸、氯酸盐、氯化盐。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述醇为乙醇、乙二醇、异丙醇。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述载体为二氧化钛、二氧化硅、ZSM-5、MCM-22、ITQ-2、 β -沸石、丝光沸石、TS-1。

6. 一种权利要求1-5任意一项所述方法制备得到的贵金属纳米簇负载型催化剂,其特征在于,所述贵金属的负载量0.01%-5.0%;所述载体的尺寸为25nm-40 μ m。

7. 一种权利要求6所述的贵金属纳米簇负载型催化剂在葡萄糖氧化反应生成葡萄糖酸中的应用;其特征在于,所述氧化反应中,用纯氧或空气作为氧化剂,在不锈钢反应釜中反应,葡萄糖底物的加入量与催化剂中贵金属的加入量原子比5000:1-1000:1,反应温度为50°C-110°C,反应时间为15min-3h,反应压力为0.3MPa-1MPa。

8. 根据权利要求7所述的应用,其特征在于,所述应用中,葡萄糖的转化率在80%以上,选择性在90%以上。

一种配体保护和原位负载贵金属纳米簇催化剂及其制备方法应用

技术领域

[0001] 本发明所属于无机催化剂制备与生物质转化技术领域,具体涉及一种配体保护和原位负载金纳米簇催化剂及制备方法和无碱条件下葡萄糖氧化转化成葡萄糖酸的应用。

背景技术

[0002] 近年来随着纳米催化剂的开发应用,为进一步提高催化剂性能,需要得到结构稳定,活性中心金属高度分散的纳米贵金属催化剂,以达到催化剂长期稳定高效的催化性能。纳米金催化剂的制备和应用是近几年催化研究的重大发现,很久以来金被认为是催化惰性的,而将其担载到氧化物等载体上分散固载后显示出独特的催化活性。其在CO氧化、水气转化反应、丙烯环氧化反应、乙炔氢氯化及燃料电池等领域显示出应用前景。

[0003] 纳米金催化剂的制备方法有很多种如沉积沉淀法、浸渍法、单原子沉积法、原子溅射法等,但在实际应用中最为常见的两种方法分别是1、载体与金前体共沉积法;2、将金前体负载到制备好的载体上的浸渍方法。早期负载金的催化剂制备方法常用浸渍法,此方法通常用来制备活性组分含量较低,且需要足够机械强度的催化剂。该方法的基本过程是,首先将载体浸渍于含有金的溶液中,然后进行干燥、焙烧和还原处理,方法简单适合大量合成制备。浸渍法可选用的载体为不同金属或非金属氧化物载体及分子筛类材料,常用的金前体是氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氯化金(AuCl_3)及金的络合物 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 和 $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ 等。

[0004] 共沉淀制备方法过程是:将载体前体盐溶液和金前体盐溶液混合,然后用沉淀剂进行沉淀,然后静置、过滤、洗涤、焙烧、活化等。共沉淀法的优点是颗粒尺寸控制较为均一,明显缺点是部分金属颗粒会被掩埋在载体内部,活性位点较少,不适用于氧化态、沸石分子筛等载体。并且在实际制备过程中混合液pH值的控制很难精准控制,所以就会造成每个批次的催化性能差异。沉积-沉淀法也是常用的催化剂负载方法,它是将浸渍法和沉淀法相结合,其制备过程是:将金属或非金属氧化物及分子筛类作为载体加入到金前体溶液中,在一定条件下搅拌并逐滴加入沉淀剂,使pH值达到适宜的范围,将金属沉淀在载体上。然后对产物进行沉降、过滤、洗涤、干燥、焙烧活化等处理。催化剂沉积方法的主要缺点:金属颗粒尺寸均一很难控制;金属的负载量批次差异大;金属颗粒的分散度有批次性差异。通常为了使催化剂具有高活性,需要金属颗粒小尺寸并且均匀分散在载体上,所以如何获得高分散均一的负载型催化剂是强化催化剂的关键。

[0005] 葡萄糖酸及其盐因具有良好的生物相容性,广泛用于食品、制药、造纸等领域。负载型金属催化剂(Pt, Pd)已经在葡萄糖氧化制备葡萄糖酸盐上获得应用,但在催化过程中易发生催化剂钝化现象,同时底物的选择性低。目前工业上生产葡萄糖酸的主要方法是生物发酵法,除此之外还有均相化学氧化法、电化学法等,但由于副产物多、产物选择性差、能耗高的因素限制了其应用。随着金催化在葡萄糖氧化方面的研究和应用,研究人员对其给予了重视。在发达国家早在上世纪50年代就开始大批量生产葡萄糖酸,目前世界葡萄糖酸盐的产量约4万吨,而我国的总产量不足千吨,因此葡萄糖酸的研究及生产应用具有广阔的

市场前景。目前的研究通过负载型金催化剂对于葡萄糖氧化具有很好的效果,但在催化过程中通常需要加入碱促进反应进行。碱在催化过程中的加入,需要再后续工序中去除碱得到产品,增加了工艺步骤和生产成本。所以开发出无碱条件下的高效负载型金催化剂对于利用生物质资源葡萄糖具有现实经济意义。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于发明一种配体保护的改进浸渍法制备负载型金催化剂用于葡萄糖氧化成葡萄糖酸的技术方法。传统的浸渍方法制备的负载型金催化剂其金纳米尺寸在3-5nm,并且尺寸大小不均一分散度低。虽然此方法能够按照理论计算实现目标担载量,但具有高活性的金纳米粒子比例很少。而沉积-沉淀法由于较难大量制备批次稳定的催化剂也很难推广应用。面对催化剂制备方法的显示需求是:1、小尺寸贵金属催化剂,例如1-2nm金属纳米粒子的负载;2、贵金属粒子的分散度,即小尺寸粒子均一分散;3、简单方便的制备方法。因此我们对浸渍方法做出了改进,在浸渍溶液中加入醇和含有-NH₂, -SH的配体,显著改善了金纳米粒子在氧化物的负载情况,使制备的催化剂具有纳米粒子小,分散均一,稳定性好的特点,通过葡萄糖催化氧化显示出很高转化率和选择性,说明我们所改进的方法对催化剂的活性和稳定性的改善十分明显。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 本发明一方面提供一种贵金属纳米簇负载型催化剂的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

[0009] (1) 将配体、贵金属源、分散剂形成混合溶液,配体、金源和分散剂的添加顺序可互为改变,然后向所述混合溶液中加入载体,在20-70℃下搅拌30min-4h后,真空干燥,得到催化剂前体;所述贵金属为Au、Pd、Pt、Ru等;所述配体、贵金属源、分散剂的摩尔比为(1~10):1:(10~100)之间。

[0010] (2) 将所述催化剂前体在空气、氢气或氮气气氛下程序升温到150-500℃,煅烧2-8h,洗涤、30℃-80℃干燥,得到所述贵金属纳米簇负载型催化剂;用不同的气氛环境对催化剂进行烧结活化。升温速率可选1℃/min-5℃/min,,所选气氛环境可是空气、氮气、氢气。在不同气氛下都会将正价金还原成零价金,但不同气氛纳米金表面会含有不同程度的正价金,如氮气气氛下表面被正价金包裹,空气气氛下表面含有正价金和零价金,氢气气氛下表面都是零价金。得到的催化剂用乙醇和水的混合溶液多次过滤洗涤,洗涤次数为1-5次,最后金的负载含量由Inductively Coupled Plasma (ICP) 进行测定。

[0011] 基于以上技术方案,优选的,所述配体为含有氨基、羧基、巯基的有机配体,所述配体的分解温度为150℃-400℃。

[0012] 基于以上技术方案,优选的,所述贵金属源为相应金属的氯酸、氯酸盐、氯化盐。如氯金酸、氯化钯、氯化钌、钯酸盐、铂酸盐等。

[0013] 基于以上技术方案,优选的,所述分散剂为水、醇或氧化石墨烯溶液;所述醇为乙醇、乙二醇、异丙醇;所述石墨烯分散液为质量分数为1wt%-10wt%的石墨烯水溶液。

[0014] 基于以上技术方案,优选的,所述载体为二氧化钛、二氧化硅、ZSM-5、MCM-22、ITQ-2、β-沸石、丝光沸石、TS-1等。

[0015] 基于以上技术方案,优选的,所述有机配体为四乙基溴化铵、三乙基巯基硅烷、三

乙基氨基硅烷、谷光胺肽。

[0016] 本发明另一方面提供一种上述方法制备得到的贵金属纳米簇负载型催化剂,所述贵金属的负载量0.01%-5.0%;在所述催化剂贵金属纳米簇尺寸0.5nm-3.0nm;所述载体的尺寸为25nm-40 μ m,该催化剂是由配体保护得到,通过简单的浸渍方法原位烧结,于氧化物表面得到高度分散且小尺寸均一的超稳定纳米簇催化剂,承受烧结温度在150 $^{\circ}$ C-500 $^{\circ}$ C间无明显尺寸变大现象。其应用于无碱条件下葡萄糖氧化转化中具有很好的转化率和选择性。

[0017] 本发明再一方面提供一种上述贵金属纳米簇负载型催化剂在葡萄糖氧化反应生成葡萄糖酸中的应用;所述氧化反应中,用纯氧或空气作为氧化剂,在不锈钢反应釜中反应,葡萄糖底物的加入量与催化剂中贵金属的加入量原子比5000:1-1000:1,反应温度为50 $^{\circ}$ C-110 $^{\circ}$ C,反应时间为15min-3h,反应压力为0.3MPa-1MPa。

[0018] 基于以上技术方案,优选的,所述应用,葡萄糖的转化率在80%以上,选择性在90%以上。

[0019] 用不同配体和气氛的负载金催化剂进行葡萄糖催化氧化生成葡萄糖酸。

[0020] (1) 空气氛下烧结的催化剂催化氧化葡萄糖:催化剂为粉末造粒,反应温度为50 $^{\circ}$ C-110 $^{\circ}$ C,反应时间为15min-3h,反应压力为0.3MPa-1MPa,过滤分离,液相色谱分析。

[0021] (2) 氢气氛下烧结的催化剂催化氧化葡萄糖:催化剂为粉末造粒,反应温度为50 $^{\circ}$ C-110 $^{\circ}$ C,反应时间为15min-3h,反应压力为0.3MPa-1MPa,过滤分离,液相色谱分析。

[0022] (3) 氮气氛下烧结的催化剂催化氧化葡萄糖:催化剂为粉末造粒,反应温度为50 $^{\circ}$ C-110 $^{\circ}$ C,反应时间为15min-3h,反应压力为0.3MPa-1MPa,过滤分离,液相色谱分析。

[0023] 有益效果

[0024] 本发明方法带来的优点有,通过配体保护的浸渍烧结制备负载金催化剂方法使制备过程简单,活性纳米粒子尺寸很小,纳米粒子在载体表面均一分散,催化剂稳定性提高,金属表面金价态可调。在葡萄糖催化氧化反应中,在无碱条件下具有活性高,选择性高的优点。

附图说明

[0025] 图1为本发明实施例1制备催化剂的XDR图。

[0026] 图2为本发明实施例1制备催化剂的TEM图。

[0027] 图3为本发明对比1制备催化剂的TEM图。

[0028] 图4为本发明实施例1制备催化剂葡萄糖氧化反应不同反应时间的液相色谱分离图。

具体实施方式

[0029] 下面通过实施例对本发明做进一步说明,但是本发明不受这些实施例的限制。

[0030] 对比例1

[0031] 利用沉积-沉淀法制备负载金催化剂进行葡萄糖催化氧化

[0032] (1) 选取专利和文献中常用氧化物二氧化钛作为载体,氧化钛粒径在25nm左右,所用为商用二氧化钛没有任何处理。

[0033] (2) 沉积-沉淀法:将氯金酸溶解在水中,氯金酸浓度为 2.0×10^{-4} mol/L,溶液体积为200mL,将在0-5℃的 NaBH_4 溶液5mL倒入溶液,溶液中生成Au纳米粒子,避光搅拌10min然后将2g TiO_2 载体倒入其中,搅拌1h,最后过滤洗涤在80℃干燥。

[0034] (3) 催化剂烧结:将沉积好的纳米金催化剂放入马弗炉中,5℃/min升温速率,在400℃烧结2h,然后用去离子水洗涤,80℃干燥待用。

[0035] (4) 将沉积-沉淀法制备的纳米金催化剂压片造粒,反应时催化剂用量为36mg,葡萄糖溶液浓度为0.1mol/L,用氧气作为氧化剂,反应温度为110℃,反应压力为1.0MPa,反应时间为2h。产物结果利用高效液相色谱分析,葡萄糖的转化率为60%,选择性为73%。

[0036] 实施例1

[0037] 利用配体保护法制备负载型纳米金催化剂进行葡萄糖催化氧化反应

[0038] 0.5%Au/ TiO_2 的制备:

[0039] (1) 利用邻氨基苯甲酸作为配体,商业P25-二氧化钛作为载体制备催化剂。

[0040] (2) 配体保护浸渍:将氯金酸溶解在水中,氯金酸浓度为 2.0×10^{-4} mol/L,溶液体积为10mL,将配体以5:1氯金酸的摩尔比溶解到溶液中,然后在搅拌下将氯金酸溶液加入到2g TiO_2 载体中,搅拌1h,然后送入50℃真空烘箱中直到样品完全干燥,然后取出送入80℃烘箱中干燥。

[0041] (3) 催化剂烧结:将干燥好的配体保护浸渍样品放入马弗炉中,在氢气气氛下,5℃/min的升温速率,在400℃下烧结2h,然后取出催化剂用水和醇反复洗涤1-5次,最后在80℃干燥催化剂G-1待用。利用XRD和TEM对催化剂进行结构和形貌表征。

[0042] 实施例2

[0043] 重复实施例1,但将P25载体换为 SiO_2 ,得到0.5%Au/ SiO_2 负载型金催化剂。标为G-2。

[0044] 实施例3

[0045] 重复实施例1,但将邻氨基苯甲酸配体换为三乙基巯基硅烷,得到0.5%Au/ SiO_2 / TiO_2 负载型金催化剂,标为G-3。

[0046] 实施例4

[0047] 重复实施例1,但将邻氨基苯甲酸配体换为邻二苯甲酸,得到0.5%Au/ TiO_2 负载型金催化剂,标为G-4。

[0048] 实施例5

[0049] 重复实施例1,但将邻氨基苯甲酸配体换为谷胱胺肽,得到0.5%Au/ TiO_2 负载型金催化剂,标为G-5。

[0050] 实施例6

[0051] 重复实施例1,但将P25载体换为TS-1,得到0.5%Au/TS-1负载型金催化剂。标为G-6。

[0052] 实施例7

[0053] 重复实施例1,但将P25载体换为ZSM-5,得到0.5%Au/ZSM-5负载型金催化剂。标为G-7。

[0054] 实施例8

[0055] 重复实施例1,将氯金酸溶液浓度由 2.0×10^{-4} mol/L改为 4.0×10^{-4} mol/L,溶液体

积为10mL,得到1.0% Au/TiO₂负载型金催化剂。标为G-8。

[0056] 实施例9

[0057] 重复实施例1,将氯金酸溶液浓度由 2.0×10^{-4} mol/L改为 8.0×10^{-4} mol/L,溶液体积为10mL,得到2.0% Au/TiO₂负载型金催化剂。标为G-9。

[0058] 实施例10

[0059] 重复实施例1,将金盐溶液浓度由 2.0×10^{-4} mol/L改为 20.0×10^{-4} mol/L,溶液体积为10mL,得到5.0% Au/TiO₂负载型金催化剂。标为G-10。

[0060] 实施例11

[0061] 重复实施例1,将烧结处理气氛由氢气改为氮气、空气,烧结温度400℃,得到Au/TiO₂负载型金催化剂。

[0062] 实施例12

[0063] 重复实施例1,将烧结温度分别改为150℃、200℃、300℃、400℃、500℃、600℃。得到不同烧结温度处理后的负载型金催化剂,最为适合的烧结温度是150-500℃。

[0064] 实施例13

[0065] 重复实施例1,将配体与金属摩尔比分别改为1:1、3:1、7:1、10:1。得到不同配体比例的负载型金催化剂,最为适合的摩尔比例是3:1-5:1。

[0066] 实施例14

[0067] 重复实施例1,将浸渍后的真空干燥温度分别改为30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃得到不同真空干燥温度的负载型金催化剂,最为适合的干燥温度是30-50℃。

[0068] 实施例15

[0069] 在反应釜进行葡萄糖催化氧化反应生成葡萄糖酸。

[0070] 将上述制备的G-1催化剂样品进行压片造粒,反应时所用催化剂为36mg,原料为葡萄糖,以水作为溶剂,葡萄糖浓度为0.1mol/L,反应温度为100℃,反应在氧气1MPa的情况下搅拌反应,反应时间为2h。然后取样用高效液相色谱分析,葡萄糖转化率为89%,葡萄糖酸选择性为93%。

[0071] 实施例16

[0072] 重复实施例15,将催化剂改为G-3,反应温度不变,则葡萄糖转化率为86%,葡萄糖酸选择性为89%。

[0073] 实施例17

[0074] 重复实施例15,将催化剂改为G-2,反应温度不变,则葡萄糖转化率为48%,葡萄糖酸选择性为65%。

[0075] 实施例18

[0076] 重复实施例15,将催化剂改为G-4,G-5,G-6,G-7,G-8,G-9,G-10,反应温度不变,则葡萄糖转化率分别为88%、82%、41%、44%、86%、88%、87%,葡萄糖酸选择性为94%、86%、53%、62%、97%、96%、95。

[0077] 实施例19

[0078] 重复实施例15,烧结处理气分别为氮气和空气,氮气处理后催化剂效果,葡萄糖转化率为5%,选择性为76%;空气处理后催化剂效果,葡萄糖转化率为4%,选择性为68%。

[0079] 实施例20

[0080] 重复实施例15,将烧结温度分别改为200℃、300℃、400℃、500℃、600℃,其催化效果分别为葡萄糖转化率90%、89%、91%、88%、84%,选择性为97%、95%、94%、93%、91%。

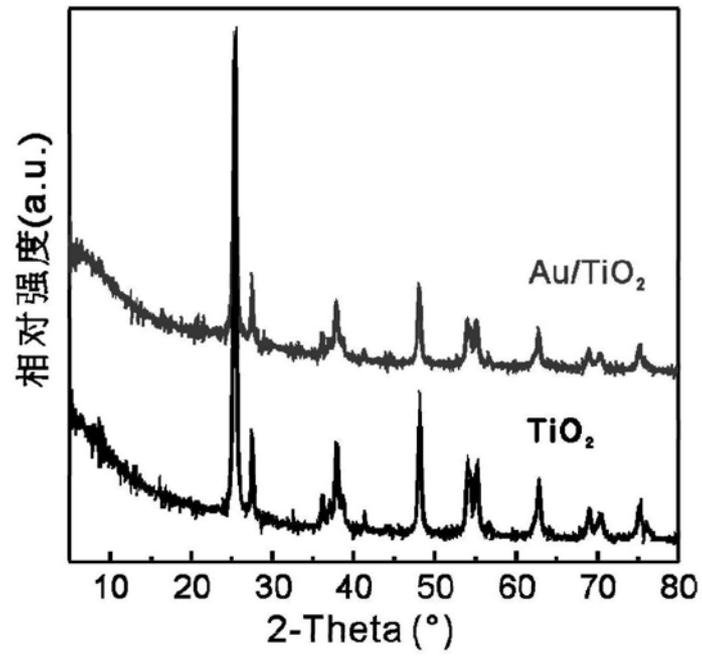


图1

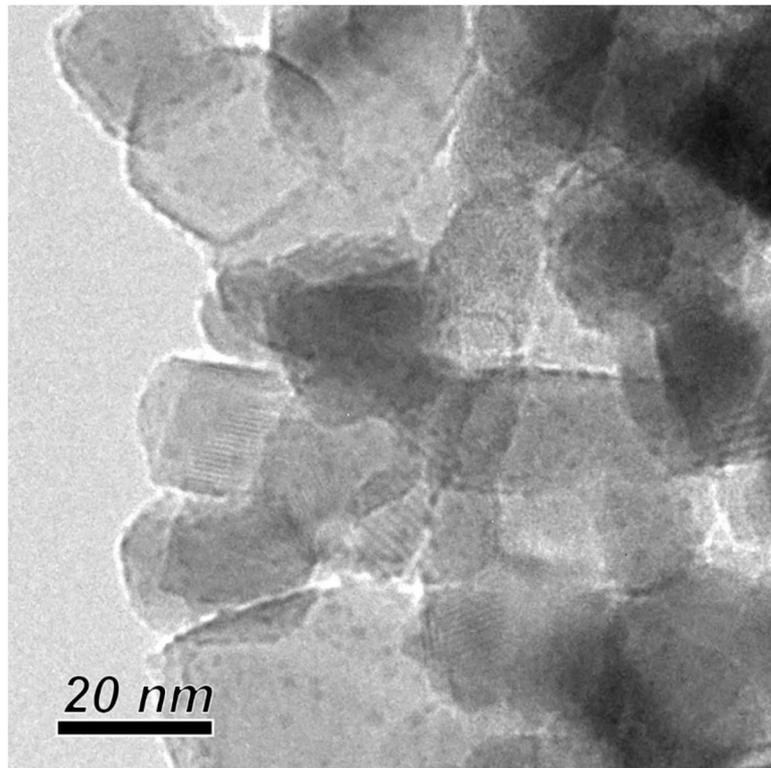


图2

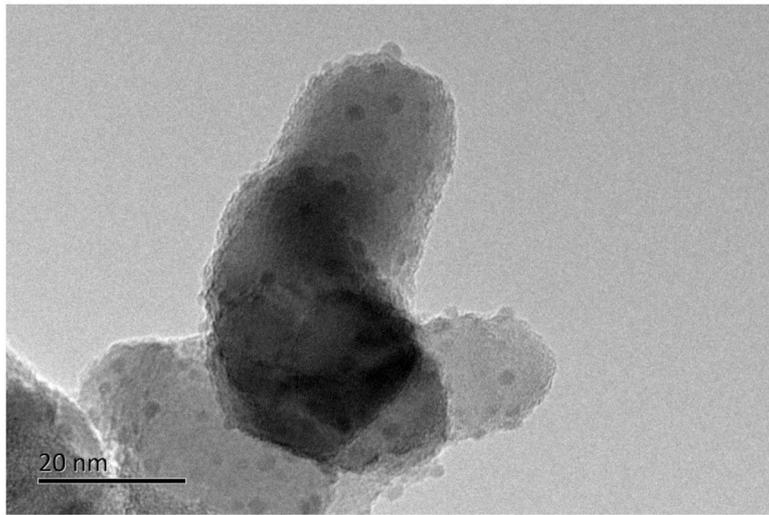


图3

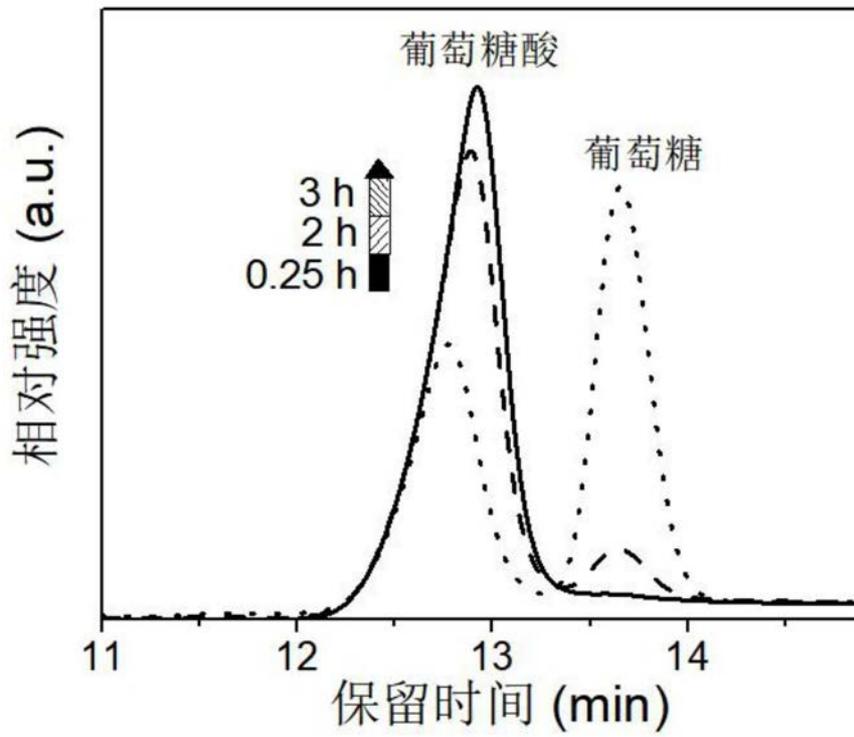


图4