



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103111320 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 22

(21) 申请号 201310048934. 8

(22) 申请日 2013. 02. 07

(71) 申请人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市凌工路 2 号

(72) 发明人 郭洪臣 艾沙努拉洪 刘春燕

(74) 专利代理机构 大连理工大学专利中心

21200

代理人 梅洪玉

(51) Int. Cl.

B01J 29/44 (2006. 01)

B01J 29/46 (2006. 01)

B01J 29/48 (2006. 01)

B01J 29/40 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

一种纳米金催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明属于催化剂制备技术领域,涉及一种纳米金催化剂的制备方法。该方法将纳米金负载于高硅沸石上时,金与高硅沸石发生强相互作用,从而形成高分散的纳米金颗粒。Au 与载体作用时形成过程酸,被负载的金同时还具有金属性,从而形成了金属-酸双功能催化剂。分子筛指高硅沸石分子筛,尤其是 S-1、ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、MCM-22、MCM-49、MCM-56、ITQ-2,以及 ZSM-12、 β -沸石、丝光沸石和 TS-1 为载体。本方法工艺简单、金粒子高分散、金颗粒小,可以得到金属-酸双功能分子筛催化剂。获得的催化剂用于芳构化、异构化和烷基化等众多酸催化反应中,具有活性高,反应温度低等特点。

1. 一种纳米金催化剂的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

a. 对高硅沸石载体进行预处理

(1) 对高硅沸石载体进行焙烧处理,焙烧温度选 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$;焙烧时间为 $3\sim 8$ 小时;高硅沸石的硅铝比大于 10,沸石的晶粒度在 $5\text{nm}\sim 30\mu\text{m}$;

(2) 铵交换处理:将焙烧过的沸石于 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下用 $0.05\sim 1.0\text{mol/L}$ 硝酸铵、氯化铵或碳酸铵溶液进行离子交换处理,铵盐溶液与沸石液固体积比为 $3:1\sim 10:1$;交换时间为 $0.2\sim 100$ 小时,交换次数 $1\sim 5$ 次,控制 Na^+ 含量小于 1.0% ;然后用去离子水洗涤,再进行干燥和焙烧处理得到氢型沸石;干燥温度 $80\sim 200^{\circ}\text{C}$,干燥时间 $1\sim 100$ 小时;焙烧温度 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$,焙烧时间 $3\sim 8$ 小时;

(3) 酸扩孔处理:用 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 或柠檬酸的溶液对氢型沸石进行酸扩孔处理;然后用去离子水洗涤至中性,再干燥、焙烧得到载体;酸浓度为 $0.05\sim 6\text{mol/L}$,酸溶液与沸石的液固体积比 $3:1\sim 10:1$,酸扩孔处理时间为 $1\sim 5$ 小时,处理温度为 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$;干燥温度为 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$,干燥时间为 $3\sim 20$ 小时;焙烧温度为 $300\sim 600^{\circ}\text{C}$,焙烧时间为 $1\sim 4$ 小时;

b. 在负压条件下采用沉积沉淀法制备负载金催化剂

(1) 用负压沉积沉淀法负载金:将经过预处理的氢型沸石载体进行负压脱气净化处理,处理温度为 $20\sim 90^{\circ}\text{C}$,脱气时间为 $0.5\sim 12$ 小时,负压范围为 $-0.01\sim -0.1\text{MPa}$;然后在搅拌下保持温度和负压状态,先用金前驱体溶液接触载体,然后再向混合物中加入沉淀剂通过负压沉积沉淀反应负载金,反应时间为 $5\sim 100$ 小时;

(2) 对负载金的沉淀物进行后处理:包括固液分离,用去离子水洗涤至无 Cl^- ,固形物的干燥和焙烧;干燥温度 $80\sim 200^{\circ}\text{C}$,干燥时间 $0.5\sim 100$ 小时;焙烧温度 $300\sim 700^{\circ}\text{C}$;焙烧时间 $3\sim 20$ 小时。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所说的高硅沸石是指 ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、MCM-22、MCM-49、MCM-56、ITQ-2、ZSM-12、 β -沸石、丝光沸石、TS-1 或纯硅沸石。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于所述的金前驱体为 HAuCl_4 , HAuCl_4 的浓度为 $5\sim 50\text{mmol/L}$,金前驱体溶液与载体的体积比为 $1:1\sim 10:1$ 。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于所述的沉淀剂为尿素,用沉淀剂调节溶液 pH 值为 $4\sim 9$ 。

5. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于所述的沉淀剂为尿素,用沉淀剂调节溶液 pH 值为 $4\sim 9$ 。

一种纳米金催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂制备领域,涉及一种纳米金催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 纳米金催化剂的制备和应用,是催化界的重大发现。历来金被认为是催化惰性的,但将其负载在氧化物载体上进行高分散后,就显示出独特的催化活性。纳米金催化剂在催化 CO 氧化、臭氧分解、水气转化反应、NO_x 的还原、乙炔氢氯化、丙烯环氧化、燃料电池、石油化工等领域显示出应用前景(Catal. Rev. -Sci. Eng, 1999, 41 (3) 319-388)。

[0003] 纳米金催化剂的制备方法分为两种:一是载体和金前体共沉淀法;一是将金前体负载到事先制备好的载体上的浸渍法和沉积沉淀法。早期负载型金催化剂的制备方法常用浸渍法。浸渍法通常用于来制备活性组分含量较低,且需要足够机械强度的催化剂。用该方法纳米金催化剂的制备过程是,首先将载体浸渍于含金的盐溶液中,然后再进行干燥、焙烧和还原处理、方法简单。浸渍法可选用各种不同的金属或非金属氧化物以及分子筛等为载体。制备纳米金催化剂的常用金前体是氯金酸(HAuCl₄·3H₂O)和氯化金(AuCl₃)以及金络合物 KAu(CN)₂ 和 [Au(en)₂]Cl₃(en 为乙二胺)等。

[0004] 共沉淀法是制备高负载量金催化剂的有效方法,典型的制备过程为:将载体的前体盐溶液与金前体盐溶液混合,然后用沉淀剂进行沉淀,再进行静置、过滤、水洗、干燥和高温焙烧处理。共沉淀法的优点是制备重复性好,缺点是部分金颗粒会被掩埋在载体内部,金的利用率低,不适合于氧化钛、沸石分子筛等载体。在应用沉淀法时 pH 值控制是技术难点。

[0005] 沉积-沉淀法也是常用的负载催化剂制备方法,它兼具浸渍法和沉淀法的优点。用沉积-沉淀法制备金催化剂的典型过程是:将金属或非金属氧化物以及分子筛等为载体加入到金前体溶液中,在一定的反应温度下连续搅拌并逐滴加入沉淀剂,使溶液反应在适宜的 pH 值下进行,直至沉淀完全。然后再对固形物进行沉降、过滤、洗涤、干燥、焙烧或活化处理。

[0006] 在多数情况下,用各种方法制备的负载金催化剂干燥后,以 +3 价氧化态形式存在,经高温热处理后绝大多数金原子可变成零价。为了使负载金催化剂具有高活性,采用合适的制备方法使金粒子在载体上高分散是关键。

[0007] 现在,已有许多专利披露了负载型纳米金催化剂的制备方法。如:

[0008] 专利 CN101530814A (2009)披露了一种负载型纳米金催化剂的制备方法。其特征是:以具有介孔-微孔复合结构的钛硅分子筛为载体,负载方法为沉积沉淀法,负载在常压下进行,以氯金酸为金的前躯体。

[0009] 专利 CN101237931A (2008)披露了一种负载金催化剂的制备方法。其特征是:以多孔金属氧化物为载体,氯金酸为前躯体,负载方法为常规浸渍法,浸渍在常压下进行。

[0010] 专利 CN101204655A (2008)披露了一种纳米金催化剂的制备方法。其特征是:以氧化铝、氧化硅、陶瓷、TiO₂ 等为载体,氯金酸为金前躯体,负载方法为浸渍法,浸渍在超声波或超声波和真空共存条件下进行。

[0011] 专利 CN1795985A(2006) 披露了一种制备负载型金催化剂的方法。其特征是：以硝酸铁为共沉淀载体，氯酸金为前躯体，以碳酸钠为沉淀剂，负载方法为共沉淀法，共沉淀在常压下进行。

[0012] 专利 CN1565727A(2005)披露了一种负载型纳米金催化剂的制备方法。其特征是：以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 等氧化物为载体，氯酸金为前躯体，负载方法为浸渍法，浸渍以等体积的方式在常压下进行。

[0013] 以下专利也披露了负载型金催化剂的制备方法。

[0014] 涉及 SiO_2 载体负载金催化剂有以下专利：CN101797514A(2010)、CN101862660A(2010)、CN101574654A(2009)、US6821923(2004)、EP1044067B1(2004)、EP1027153B1(2004)、US6486093(2002)、US6303537(2001)、US6174531(2001)、EP0906151B1(2001)、US6114571(2000)、CN1251323A(2000)、W0030818A1(1999)、W0062633A1(1999)、W0062632A1(1999)、US5693586(1997)。

[0015] 涉及 Al_2O_3 载体的负载金催化剂有以下专利：CN101618328A(2010)、US0010278A1(2010)、EP1309536B1(2010)、US0221849A1(2009)、US0088319A1(2009)、CN101147862A(2008)、CN101049561A(2007)、CN101036887A(2007)、W0065138A1(2006)、US7119225(2006)、CN1827213A(2006)、W0016298A1(2002)、EP0909213B1(2001)、EP0653401B1(1997)。

[0016] 涉及 TiO_2 载体的负载金催化剂有以下专利：CN101711982A(2010)、EP1309536B1(2010)、CN101380575A(2009)、W0076137A3R4(2008)、W0003450A1(2006)、US7119225(2006)、US6821923(2004)、W0016298A1(2002)、CN1349430A(2002)。

[0017] 涉及 ZrO_2 载体的负载金催化剂有以下专利：US0190347A1(2007)、W00465145(2006)、US0276741A1(2005)、W0046255A1(1999)、US5895772(1999)。

[0018] 另外，专利 CN101683619A(2009) 涉及以 Fe_2O_3 为载体的负载金催化剂。

[0019] 专利 CN101722009A(2010) 涉及以 CuO 为载体的负载金催化剂。

[0020] 涉及复合氧化物载体的负载金催化剂有以下专利：CN101822990A(2010)、CN101822981A(2010)、CN101612578A(2009)、CN101376107A(2009)、US02410381A1(2008)、US0193354A1(2008)、CN1724153A(2006)、US0065355A1(2005)、CN1698932A(2005)、US0127353A1(2004)、US0060643A1(2003)、USP4839327、USP4837219。

[0021] 还有涉及碳载体的负载金催化剂专利：CN101631610A(2010)、CN101648137A(2010)、CN101785997A(2010)、CN101804347A(2010)、CN101829567A(2010)。

[0022] 但是已有专利全部用常压法制备负载金催化剂。

[0023] 除此之外，许多公开文献也涉及了负载型纳米金催化剂的制备方法。如：

[0024] 公开文献 Appl. Catal. A:Gen. 291(2005)62, J. Catal. 231(2005)105 和 Geochem. Intern. 11(1985)1656 报道了酸度(pH)对沉积沉淀法制备负载型金催化剂的影响，载体为 TiO_2 。结果表明，pH对纳米金催化剂的活性有较大影响。这主要是因为，在不同的pH值下，金前驱体化合物的水解程度不同。随着pH值的升高，金前驱体化合物 $(\text{AuCl}_4)^-$ 逐步水解为 $\text{AuCl}_3(\text{H}_2\text{O})$ ， $(\text{AuCl}_3(\text{OH}))^-$ ， $(\text{AuCl}_2(\text{OH})_2)^-$ ， $(\text{AuCl}(\text{OH})_3)^-$ 和 $(\text{Au}(\text{OH})_4)^-$ 。不同金前驱体水解为因吸附能力等性质差异，对负载金催化剂产生影响。该公开文献采用的沉积沉淀法在常压条件下进行。

[0025] 公开文献 Appl Catal A: Gen, 291 (2005) 162 报道了一种制备负载金催化剂的方法。其技术特征是:以 γ 、 β 和丝光沸石为载体,以 HAuCl_4 为金前躯体,用 NaOH 为沉淀剂,采用沉积沉淀法,操作在常压下进行。

[0026] 公开文献 Appl Catal B: Env, 41 (2003) 83 报道了一种制备负载金催化剂的方法。其技术特征是:以 γ 、 β 和丝光沸石为载体,以 HAuCl_4 为金前躯体,用 NaOH 为沉淀剂,采用沉积沉淀法,操作在常压下进行。

[0027] 公开文献 Appl. Catal. A: Gen. 240 (2003) 243 报道了一种制备负载金催化剂的方法。其技术特征是:以 Ti-MCM-41 为载体,以 NaOH 为沉淀剂,采用沉积沉淀法,操作在常压下进行。

[0028] 公开文献 J. Catal. 209 (2002) 331 报道了一种负载金催化剂的方法。其技术特征是:以 Ti-MCM-48 为载体,以 NaOH 为沉淀剂,采用沉积沉淀法,操作在常压下进行。

[0029] 公开文献 Appl. Catal. A: Gen. 226 (2002) 1. 报道了沉积沉淀法制备纳米金催化剂的化学原理。沉淀剂为尿素, TiO_2 为载体。该公开文献采用 TiO_2 为载体和尿素为沉淀剂,沉积沉淀法,操作在常压条件下进行。

[0030] 公开文献 App. Catal. A: Gen. 190 (2000) 43 报道了一种制备负载金催化剂的方法。其技术特征是:以 Ti-MCM-41 为载体,以 NaOH 为沉淀剂,采用沉积沉淀法,操作在常压下进行。

[0031] 此外,以下公开文献也涉及到负载型金催化剂的制备方法: J. Catal, 2006, 237: 303-313; Catal. Today, 2006, 111 (1-2): 22-33; J. Phys. Chem, B: 2005, 109: 2321-2330; Catal. Lett, 2005, 99 (3-4): 235-239; J. Phys. Chem, B: 2005, 109: 3956-3965; Appl. Catal; B: Environ; 2005, 61: 201-207; Appl. Catal, A: Gen, 2005, 191: 222-229; Appl. Catal. A: Gen, 2004, 267: 191-201; Appl. Catal, A: Gen, 2004, 277: 31-40; J. Am. Chem. Soc, 2004, 126: 38-39; J. Catal, 2004, 226: 156-170; J. Catal, 2003, 216 (1-2): 213-222; Catal. Lett, 2003, 86: 1-8; Oxid. Commun, 2003, 26 (4): 492; Appl. Catal, A: Gen, 2003, 246: 29-38; Appl. Catal, A: Gen, 2003, 243: 25-33; Appl. Catal. A: Gen., 2002, 226: 1-13; Appl. Catal, A: Gen, 226 (2002) 1; 化学进展 2002 (5): 360-367. J. Phys. Chem, J. Catal, 2002, 209: 331-340; B: 2002, 106 (31): 7634-7642; Catal. Today, 2002, 74: 265-269; Gold Bull, 34 (2001) 4: 11; Appl. Catal, A: Gen, 2001, 215: 137-148; Appl. Catal, A: Gen, 2001, 209: 291-300; Catal. Today, 2001, 64 (1): 69-81; Appl. Catal, B: Environ, 2001, 33: 217-222; Appl. Catal, A: Gen, 2001, 222: 427-437; Appl. Catal, B: Environ, 2000, 28: 245-251; J. Phys. Chem, B: 2000, 104: 11153-11156; J. Catal, 2000, 191: 332-347; J. Catal, 2000, 191: 430-437; Catal. Rev-Sci. Eng, 1999, 41 (3): 319-388; Catal. Today, 1999, 54: 31-38; Gold. Bull, 1998, 31: 105-106; Gold Bull, 31 (1998) 4: 111-118; J. Catal, 1998, 178: 566-575; Catal. Lett. (1997) 43 (1-2): 51-54; Catal. Today, 36 (1997) 153; Catal. Today, 1996, 29: 443-447; Surf. Sci. Catal, 91 (1995) 227; "Preparation of catalysts V" Edit., 1991, Amsterdam, 695-704; J. Catal., 1989, 115: 301-309; Stud. Surf. Sci. Catal, 44 (1988) 33; Chem. Lett, 2 (1987) 405; J. Chem. Soc. Faraday Trans, 175 (1979) 385。

[0032] 以上公开文献采用了不同方法和不同氧化物和沸石分子筛载体制备了负载金催

化剂。但这些方法的共同特点是,负载时操作均在常压下进行。所制得的催化剂经过焙烧很容易团聚。当采用 ZSM-5 为载体时,只能得到金颗粒为 40-50nm 的负载型金催化剂,不能得到更小颗粒的 Au/ZSM-5 催化剂。

[0033] 公开文献 Stud. Surf. Sci. Catal. 84(1994)1059; J. Catal. 152(1995)322, 和 J. Call. Inter. Sci. 224(2000)366 报道了以 AuCl_3 为金前躯体,以脱水的沸石为载体,通过机械混合将金引入到沸石上的方法。其中涉及的沸石为 NaY、Na-丝光沸石、Na-ZSM-5 和 HZSM-5。该文献的关键在于,在真空热处理机械混合物的过程中使金盐在沸石上高分散,处理温度为 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 。

[0034] 公开文献 Micro. Meso. Mater. 66(2003)15 和 Catal. Lett. 72(2001)1 报道了一种负载金的方法。其技术特征是:以 A 型沸石和 ZSM-5 沸石为载体,操作在密闭暗瓶中进行,利用真空和加热条件下使 AuCl_3 升华,进而负载在相应载体上。该方法实际是采用化学气相沉积法。

[0035] 上述两篇文献虽然在负压下负载金,但前者采用了机械混合法,后者采用了化学气相沉积法,负载效果不佳,且制备重复性差。

发明内容

[0036] 本发明提供了一种负载型纳米金催化剂的制备方法。

[0037] 用本方法将纳米金负载于高硅沸石上时,金可与高硅沸石发生强相互作用,从而形成高分散的纳米金颗粒。并且由于 Au 的极化作用,Au 与载体作用时形成过程酸。被负载的金同时还具有金属性,从而形成了金属-酸双功能催化剂。我们通过研究发现,Au 的负载方法十分重要,对分子筛进行充分的负压脱气净化处理后,再采用负压沉积沉淀法把金前躯体负载到分子筛载体上,然后在气体保护下焙烧处理可得到如上所述的高分散负载型金催化剂。由于负压沉积沉淀法负载金时会发生如下化学反应:① HAuCl_4 溶入水中会水解生成羟基氯-金(III)阴离子络合物 $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$ 。当溶液的 pH 值控制在 $5\sim 8$ 之间时,羟基氯-金(III)阴离子络合物主要以 $[\text{Au}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]^-$ 和 $[\text{Au}(\text{OH})_3\text{Cl}]^-$ 单体形式存在。② 当以尿素为沉淀剂,反应温度高于 60°C 时, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^-$; $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}$; $\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。所以在负压下用沉积沉淀法制备催化剂的过程中,因不断抽真空使反应过程中产生的 CO_2 、 NH_3 、 HCl 等气体被抽走,使 pH 值保持在最适宜负载金的范围内。在负压条件下用沉积沉淀法制备负载金催化剂还有利于净化分子筛内表面和孔道,使 Au 易于进入分子筛孔道内。有利于金络合物在分子筛表面高分散及发生强相互作用。

[0038] 我们还通过引入第二金属防止金粒子在焙烧时聚集。加入的第二金属同时起到助催化作用。所说的分子筛指高硅沸石分子筛,尤其是 S-1、ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、MCM-22、MCM-49、MCM-56、ITQ-2,以及 ZSM-12、 β -沸石、丝光沸石和 TS-1 分子筛或者经过金属改性及其他方法处理过的上述沸石。所说的金前躯体主要指 HAuCl_4 ,沉淀剂主要指尿素。第二金属主要是 Zn、Fe、Mo、Ni、Ga、Co、Pt、Pd、Ag 或 Cu。

[0039] 本发明的技术方案如下:

[0040] 第一步,对高硅沸石载体进行预处理。

[0041] (1). 所说的高硅沸石的硅铝比为 $10\sim\infty$ 的沸石,如 ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、MCM-22、MCM-49、MCM-56、ITQ-2 和 ZSM-12、 β -沸石、丝光沸石、TS-1 以及纯硅沸石或者经

过金属改性及其他方法处理过的上述沸石。沸石的晶粒度在 $5\text{nm}\sim 30\mu\text{m}$ 之间。对高硅沸石载体进行焙烧处理。焙烧温度选 $300\sim 700^\circ\text{C}$, 优选 $400\sim 600^\circ\text{C}$; 焙烧时间为 $4\sim 20$ 小时, 优选 $3\sim 8$ 小时。

[0042] 以上载体的合成可以采用已经公开的专利和文献中的配方进行。如专利 US3702886 (1972)、US3941871 (1976)、US4061724 (1977)、US4166099 (1979)、CN1086792A (1994)、CN1219571A (1999)、CN1056818C (2000)、CN100457622A (2001)、W00138224A (2001)、CN1212892A (2002)、CN1328960A (2002)、CN1088406C (2002)、CN1417116A (2003)、CN1530323A (2004)、CN1699173A (2005)、CN1686801A (2005)、CN100344375A (2005)、CN1715186A (2006)、CN101007637A (2007)、CN1307102C (2007)、CN101279746A (2008)、CN101214971 (2008)、CN101613114 (2009)、CN101554592A (2009)、CN101559955A (2009)、CN101428818B (2010)、CN101993091A (2011)、CN101417810A (2009)、CN101468800 (2009)、CN101519216 (2009)、CN101554592A (2009)、CN101618337A (2010)、US20100298598A1 (2010)、CN101801848A (2010)、CN10204023A (2010)、CN101973560A (2011)、US7883686B2 (2011)、W02011061204A1 (2011)、Microporous and Mesoporous Materials 31 (1999) 241 - 251、Journal of Materials Chemistry 12 (2002) 369 - 373、Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 22 (2003) 119 - 133、Journal of Catalysis 255 (2008) 68 - 78。熟悉本领域的工程师均可采用已有公开文献和专利中报道的技术方法, 进行载体的合成。

[0043] (2). 铵交换处理: 将焙烧过的分子筛于适宜的温度下用铵盐溶液进行离子交换处理。然后, 用去离子水洗涤, 再干燥、焙烧得到氢型催化剂。铵交换过程主要控制 Na^+ 含量, 使其不能高于 1.0%, 最好低于 0.8%。所述的铵盐可选硝酸铵、氯化铵、碳酸铵等中的任何一种, 铵盐溶液浓度为 $0.05\sim 1.0\text{mol/L}$, 催化剂与铵盐溶液的液固体积比为 $1:1\sim 20:1$, 优选 $3:1\sim 10:1$; 交换温度为 $20\sim 80^\circ\text{C}$, 优选 $20\sim 60^\circ\text{C}$; 交换时间为 $0.2\sim 100$ 小时, 优选 $0.5\sim 4$ 小时; 交换次数 $1\sim 5$ 次。干燥温度 $80\sim 200^\circ\text{C}$, 干燥时间 $1\sim 100$ 小时; 由于 $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ 中 NH_3 与质子 H^+ 之间的强络合力, 要求焙烧过程需充分, 所以焙烧温度选 $300\sim 700^\circ\text{C}$, 优选 $400\sim 600^\circ\text{C}$; 焙烧时间为 $4\sim 20$ 小时, 优选 $3\sim 8$ 小时。所说的 Na^+ 含量的测定方法可采用火焰光度计, Inductively Coupled Plasma (ICP) 进行测定。熟悉本领域的工程师都可参考说明书进行 Na^+ 测定。

[0044] (3). 酸扩孔处理: 将氢型催化剂于适宜的酸浓度和温度下进行酸扩孔处理。然后用去离子水洗涤至中性, 再干燥、焙烧得到催化剂。所说的酸可选 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 或柠檬酸中的任何一种, 优选 HNO_3 和柠檬酸。因为采用 HCl 会引入 Cl^- , 而 H_2SO_4 分解困难, 不易除去。酸浓度为 $0.05\sim 6\text{mol/L}$, 酸溶液与催化剂的液固体积比 $1:1\sim 20:1$, 优选 $3:1\sim 10:1$; 酸扩孔处理时间为 $30\text{min}\sim 100$ 小时, 优选 $1\sim 5$ 小时; 处理温度为 $20\sim 80^\circ\text{C}$ 。干燥温度为 $50\sim 200^\circ\text{C}$, 干燥时间为 $3\sim 20$ 小时, 焙烧温度选 $300\sim 600^\circ\text{C}$, 焙烧时间为 $1\sim 4$ 小时。

[0045] 酸扩孔的目的是清除 HZSM-5 晶核内部的无定型杂质, 增加孔道的扩散速率。实际上铵交换后得到的氢型催化剂就可以直接用做催化剂。但是, 酸扩孔对有利于改进催化剂的活性。

[0046] 第二步, 在负压条件下采用沉积沉淀法制备负载金催化剂。

[0047] (1). 用负压沉积沉淀法负载金: 将经过预处理的氢型高硅沸石载体于一定温度

下进行负压脱气净化处理。然后在充分搅拌下,先用金前驱体溶液接触载体,然后再向混合物中加入沉淀剂通过负压沉积沉淀反应负载金。负压脱气处理温度为 20 ~ 90℃,脱气时间为 0.5 ~ 20 小时,负压范围为 -0.01 ~ -0.1MPa。虽然更高的真空度对净化有利,但会增加催化剂制作成本。所说的金前驱体为 HAuCl_4 ,所说的沉淀剂为尿素。其中, HAuCl_4 的适宜浓度为 5 ~ 50mmol/L,尿素的适宜用量为 3 ~ 10g,金前驱体溶液与分子筛载体的体积比为 1:1 ~ 1:10,溶液 pH 值为 4 ~ 9,沉积沉淀反应温度可选 20 ~ 95℃,搅拌时间可选 5 ~ 100 小时。

[0048] (2). 对负载金的沉淀物进行后处理:包括固液分离、用去离子水洗涤至无 Cl^- 、以及固形物的干燥和焙烧。其中,干燥温度可选 80 ~ 200℃,干燥时间可选 0.5 ~ 100 小时。催化剂的焙烧可选电加热炉(马弗炉)焙烧,也可以选等离子体焙烧,焙烧温度可选 200℃ ~ 600℃,焙烧时间可选 0.5 ~ 100 小时,焙烧气氛可选空气、氮气、氦气、氩气或氧气。

[0049] 第三步,采用浸渍法负载第二活性组分。

[0050] (1). 用浸渍法负载第二金属:将经过负压沉积沉淀法制备的负载型金催化剂在一定温度下进行负压脱气净化处理。然后在充分搅拌下,通过浸渍法负载第二金属。负压脱气处理温度为 20 ~ 90℃,脱气时间为 0.5 ~ 20 小时,压力范围为常压 ~ -0.1MPa。虽然更高的真空度对净化有利,但会增加催化剂制作成本。所说的第二金属为 Zn、Fe、Mo、Ni、Ga、Co、Pt、Pd、Ag 或 Cu。第二金属首选用硝酸盐引入,也可用氯化盐,适宜浓度为 5 ~ 50mol/L,金属前驱体溶液与分子筛载体的体积比为 1:1 ~ 1:10,浸渍温度可选 20 ~ 95℃,搅拌时间可选 1 ~ 100 小时。

[0051] (2) 对固形物进行后处理:包括固液分离,以及固形物的干燥和焙烧。其中,干燥温度可选 80 ~ 200℃,干燥时间可选 0.5 ~ 100 小时。催化剂的焙烧可选电加热炉(马弗炉)焙烧,也可选等离子体焙烧,焙烧温度可选 200℃ ~ 600℃,焙烧时间可选 0.5 ~ 100 小时,焙烧气氛可选空气、氮气、氦气、氩气或氧气。

[0052] 本发明的有益效果是,通过此方法制备的负载金催化剂具有制备方法简单、金粒子高分散、金粒径小等优点。可以得到金属—酸双功能分子筛催化剂。

具体实施方式

[0053] 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。

[0054] 实施例 1:

[0055] 0.1%Au/HZSM-5 的制备方法:

[0056] (1). 参照公开专利 CN100364890C 披露的方法合成出 ZSM-5 分子筛原粉。然后在 540° C 下焙烧 4 小时得到 ZSM-5 分子筛。

[0057] (2). 铵交换处理:将焙烧过的分子筛于适宜的温度下用铵盐溶液进行离子交换处理。然后,用去离子水洗涤到中性,再干燥、焙烧得到氢型催化剂。所说的铵盐为硝酸铵,铵盐溶液浓度为 0.6mol/L,催化剂与铵盐溶液的液固体积比为 5:1,交换温度为 30° C,交换时间为 1 小时,交换次数 2 次。干燥温度 110° C,干燥时间 12 小时,焙烧温度为 540° C,焙烧时间为 6 小时。交换后 Na^+ 含量不高于 0.5%。

[0058] (3). 酸扩孔处理:将氢型催化剂于适宜的酸浓度和温度下进行酸扩孔处理。然后用去离子水洗涤至中性,再干燥、焙烧得到催化剂。所说的酸为 HNO_3 。酸浓度为 0.6mol/L,

酸溶液与催化剂的液固体积比 5:1, 酸扩孔处理时间为 24 小时, 处理温度为 30℃。干燥温度为 110℃, 干燥时间为 12 小时, 焙烧温度选 540℃, 焙烧时间为 3 小时。

[0059] 实际上铵交换后得到的氢型催化剂就可以直接用做催化剂。但是, 酸扩孔对有利于改进催化剂的活性。

[0060] (4). 用负压沉积沉淀法负载金: 将经过预处理的氢型高硅沸石载体于一定温度下进行负压脱气净化处理。然后在充分搅拌下, 先用金前驱体溶液接触载体, 然后再向混合物中加入沉淀剂通过负压沉积沉淀反应负载金。具体是: 取预处理好的分子筛 5g 进行负压脱气处理。负压脱气处理温度为 80℃, 脱气时间为 5 小时, 负压范围为 -0.05MPa。所说的金前驱体为 HAuCl_4 , 所说的沉淀剂为分析纯尿素。其中, 取 HAuCl_4 溶液 1.26ml 加水至 10ml, HAuCl_4 溶液的适宜浓度为 24.26mmol/L, 尿素的适宜用量为 10g, 金前驱体溶液与分子筛载体的体积比为 2:1, 溶液 pH 值为 8, 沉积沉淀反应温度为 80℃, 搅拌时间为 20 小时。搅拌停止后再静置 4 小时。

[0061] (5). 对负载金的固形物进行后处理: 包括固液分离、用去离子水洗涤至无 Cl^- 、以及固形物的干燥和焙烧。其中, 干燥温度可选 100℃, 干燥时间 12 小时, 焙烧温度 400℃, 焙烧时间 4 小时, 焙烧气氛为空气。得到粒径小于 10nm 的负载型 Au/HZSM-5 沸石分子筛催化剂。

[0062] 实施例 2:

[0063] 重复实施例 1, 但将氯金酸溶液用量改为 3.14ml 加水至 10ml, 焙烧温度为 300℃。得到负载型金催化剂 0.3%Au/HZSM-5。

[0064] 实施例 3:

[0065] 重复实施例 1, 但将真空度改为 -0.05MPa, 氯金酸溶液用量改为 10.46ml。得到负载型金催化剂 1.0%Au/HZSM-5。

[0066] 实施例 4:

[0067] 重复实施例 1, 但将氯金酸溶液用量改为 20.93ml, 焙烧温度为 500℃。得到负载型金催化剂 2.0%Au/HZSM-5。

[0068] 实施例 5:

[0069] 重复实施例 1, 但将真空度改为 -0.06MPa, 氯金酸溶液用量为 41.86ml, 焙烧温度为 600℃。得到负载型金催化剂 3.0%Au/HZSM-5。

[0070] 实施例 6:

[0071] 重复实施例 1, 但将实施例 1 中第 5 步焙烧设备改为等离子体焙烧, 焙烧温度分别改为 200℃、300℃、400℃、500℃、600℃, 焙烧气氛为氮气。得到不同温度焙烧后的负载型金催化剂。粒度小于 10nm 的金颗粒为 90%。

[0072] 实施例 7:

[0073] 重复实施例 1, 但将金前驱体溶液的 pH 值分别改为 3、5、6、8、9 和 10。得到不同 pH 值的负载型金催化剂。小于 10nm 的金颗粒为 60 ~ 70%。

[0074] 实施例 8:

[0075] 重复实施例 1, 但将固溶物的搅拌时间分别改为 1 ~ 24 小时, 得到不同搅拌时间的 1.0%Au/HZSM-5 和 2.0%Au/HZSM-5 催化剂。结果表明: 搅拌初期, 载体表面只能提供少部分能够形成表面金络合物的羟基位置, 因此较少的胶体金能够到达成核位置。随着搅拌时

间的延长, pH 值逐渐增大,越来越多的表面羟基位置为胶体的重新分散提供了机会。大的金团聚物裂开,从而生成大量的粒径较小的金粒子。如果继续延长时间,金粒子的粒径将不再发生明显变化。最适宜的搅拌时间为 18 ~ 20 小时。小于 10nm 的金颗粒为 60 ~ 70%。

[0076] 实施例 9 :

[0077] 重复实施例 1, 但将真空度分别改为 -0.01MPa、-0.03MPa、-0.05MPa、-0.07MPa、-1.0MPa。得到不同真空度的负载型金催化剂。小于 10nm 的金颗粒为 60 ~ 70%。

[0078] 实施例 10 :

[0079] 重复实施例 1, 但将载体换为 HZSM-8 分子筛, ZSM-8 分子筛参照公开专利 CN101703944A(2010) 披露的方法合成出 ZSM-8 分子筛原粉。然后在 540° C 下焙烧 4 小时得到 ZSM-8 分子筛。氯金酸溶液用量为 1.26ml。得到负载型金催化剂 0.1%Au/HZSM-8。小于 10nm 的金颗粒为 90%。

[0080] 实施例 11 :

[0081] 重复实施例 1, 但将载体换为 HZSM-11 分子筛, ZSM-11 分子筛参照公开专利 CN1367758(2002) 披露的方法合成出 ZSM-11 分子筛原粉。然后在 540° C 下焙烧 4 小时得到 ZSM-11 分子筛。氯金酸溶液用量为 3.14ml, 焙烧温度为 400°C。得到负载型金催化剂 0.3%Au/HZSM-11。小于 10nm 的金颗粒为 80%。

[0082] 实施例 12 :

[0083] 重复实施例 1, 但将载体换为 HZSM-12 分子筛, ZSM-12 分子筛参照公开专利 CN1774398(2006) 披露的方法合成出 ZSM-12 分子筛原粉。然后在 540° C 下焙烧 4 小时得到 ZSM-12 分子筛。氯金酸溶液用量为 3.14ml, 焙烧温度为 400°C。得到负载型金催化剂 0.3%Au/HZSM-12。小于 10nm 的金颗粒为 90%。

[0084] 实施例 13 :

[0085] 重复实施例 1, 但将载体换为 MCM-22 分子筛, MCM-22 分子筛参照公开专利 CN1328960A(2002) 披露的方法合成出 MCM-22 分子筛原粉。然后在 540° C 下焙烧 4 小时得到 MCM-22 分子筛。真空度为 -0.05MPa, 氯金酸溶液用量为 10.46ml, 焙烧温度为 400°C。得到负载型金催化剂 1.0%Au/MCM-22。小于 10nm 的金颗粒为 94%。

[0086] 实施例 14 :

[0087] 重复实施例 1, 但将载体换为 MCM-49 分子筛, MCM-49 分子筛参照公开专利 CN101468800(2009) 披露的方法合成出 MCM-49 分子筛原粉。然后在 540° C 下焙烧 4 小时得到 MCM-49 分子筛。真空度为 -0.06MPa, 氯金酸溶液用量为 20.93ml, 焙烧温度为 500°C。得到负载型金催化剂 2.0%Au/MCM-49。小于 10nm 的金颗粒为 92%。

[0088] 实施例 15 :

[0089] 重复实施例 1, 但将载体换为 MCM-56 分子筛, MCM-56 分子筛参照公开专利 CN101007637A(2007) 披露的方法合成出 MCM-56 分子筛原粉。然后在 540° C 下焙烧 4 小时得到 MCM-56 分子筛。真空度为 -0.05MPa, 氯金酸溶液用量为 41.86ml, 焙烧温度为 500°C。得到负载型金催化剂 3.0%Au/MCM-56。小于 10nm 的金颗粒为 91%。

[0090] 实施例 16 :

[0091] 重复实施例 1, 但将载体换为 ITQ-2 分子筛, ITQ-2 分子筛参照公开专利 CN101973560A(2011) 披露的方法合成出 ITQ-2 分子筛原粉。然后在 540° C 下焙烧 4 小时

得到 ITQ-2 分子筛。真空度为 -0.05MPa ，氯金酸溶液用量为 15.70ml ，焙烧温度为 400°C 。得到负载型金催化剂 $1.5\%\text{Au}/\text{ITQ-2}$ 。小于 10nm 的金颗粒为 90% 。

[0092] 实施例 17：

[0093] 重复实施例 1，但将载体换为 H β 分子筛，H β 分子筛参照公开专利 CN1086792A(1994) 披露的方法合成出 H β 分子筛原粉。然后在 540°C 下焙烧 4 小时得到 H β 分子筛。真空度为 -0.05MPa ，氯金酸溶液用量为 10.46ml ，焙烧温度为 400°C 。得到负载型金催化剂 $1.0\%\text{Au}/\text{H}\beta$ 。标为：小于 10nm 的金颗粒为 80% 。

[0094] 实施例 18：

[0095] 重复实施例 1，但将载体换为 S-1 分子筛，真空度为 -0.045MPa ，氯金酸溶液用量为 6.28ml ，焙烧温度为 400°C 。得到负载型金催化剂 $0.5\%\text{Au}/\text{S-1}$ 。小于 10nm 的金颗粒为 90% 。

[0096] 实施例 19：

[0097] 重复实施例 1，但将载体换为 TS-1 分子筛，TS-1 分子筛参照公开专利 CN100457622A(2001) 披露的方法合成出 TS-1 分子筛原粉。然后在 540°C 下焙烧 4 小时得到 TS-1 分子筛。真空度为 -0.04MPa ，氯金酸溶液用量为 6.28ml ，焙烧温度为 400°C 。得到负载型金催化剂 $0.5\%\text{Au}/\text{TS-1}$ 。小于 10nm 的金颗粒为 90% 。

[0098] 实施例 20：

[0099] 重复实施例 1，但将载体换为 ZSM-22 分子筛，ZSM-22 分子筛参照公开专利 US5783168A(1998) 披露的方法合成出 ZSM-22 分子筛原粉。然后在 540°C 下焙烧 4 小时得到 ZSM-22 分子筛。真空度为 -0.04MPa ，氯金酸溶液用量为 6.28ml ，焙烧温度为 400°C 。得到负载型金催化剂 $0.5\%\text{Au}/\text{TS-1}$ 。小于 10nm 的金颗粒为 75% 。

[0100] 实施例 21：

[0101] 重复实施例 1，但将沉淀剂用量改为 10g ，真空度为 -0.04MPa ，焙烧温度为 400°C 。得到负载型金催化剂 $2.0\%\text{Au}/\text{HZSM-5}$ 。

[0102] 实施例 22：

[0103] 重复实施例 1，将沉淀剂用量改为 3g ，真空度为 -0.04MPa ，焙烧温度为 400°C 。得到 $2.0\%\text{Au}/\text{HZSM-5}$ 催化剂。

[0104] 实施例 23：

[0105] $0.1\%\text{Au}-3.0\%\text{Zn}/\text{HZSM-5}$ 的制备方法：

[0106] (1). 参照公开专利 CN100364890C 披露的方法合成出 ZSM-5 分子筛原粉。然后在 540°C 下焙烧 4 小时得到 ZSM-5 分子筛。

[0107] (2). 铵交换处理：将焙烧过的分子筛于适宜的温度下用铵盐溶液进行离子交换处理。然后，用去离子水洗涤到中性，再干燥、焙烧得到氢型催化剂。所说的铵盐为硝酸铵，铵盐溶液浓度为 0.6mol/L ，催化剂与铵盐溶液的液固体积比为 $5:1$ ，交换温度为 30°C ，交换时间为 1 小时，交换次数 2 次。干燥温度 110°C ，干燥时间 12 小时，焙烧温度为 540°C ，焙烧时间为 6 小时。交换后 Na^+ 含量不高于 0.5% 。

[0108] (3). 酸扩孔处理：将氢型催化剂于适宜的酸浓度和温度下进行酸扩孔处理。然后用去离子水洗涤至中性，再干燥、焙烧得到催化剂。所说的酸为 HNO_3 。酸浓度为 0.6mol/L ，酸溶液与催化剂的液固体积比 $5:1$ ，酸扩孔处理时间为 24 小时，处理温度为 30°C 。干燥温度为 110°C ，干燥时间为 12 小时，焙烧温度选 540°C ，焙烧时间为 3 小时。

[0109] 实际上铵交换后得到的氢型催化剂就可以直接用做催化剂。但是,酸扩孔对有利于改进催化剂的活性。

[0110] (4) 用负压沉积沉淀法负载金:将经过预处理的氢型高硅沸石载体于一定温度下进行负压脱气净化处理。然后在充分搅拌下,先用金前驱体溶液接触载体,然后再向混合物中加入沉淀剂通过负压沉积沉淀反应负载金。具体是:取预处理好的分子筛 5g 进行负压脱气处理。负压脱气处理温度为 80℃,脱气时间为 5 小时,负压范围为 -0.05MPa。所说的金前驱体为 HAuCl_4 ,所说的沉淀剂为分析纯尿素。其中,取 HAuCl_4 溶液 1.26ml 加水至 10ml, HAuCl_4 溶液的适宜浓度为 24.26mmol/L,尿素的适宜用量为 10g,金前驱体溶液与分子筛载体的体积比为 2:1,溶液 pH 值为 8,沉积沉淀反应温度为 80℃,搅拌时间为 20 小时。搅拌停止后再浸渍 4 小时。

[0111] (5). 用负压浸渍第二金属:将经过负压沉积沉淀法制备的负载型金催化剂在一定温度下进行负压脱气净化处理。然后在充分搅拌下,通过负压浸渍法负载第二金属。负压脱气处理温度为 80℃,脱气时间为 4 小时,负压范围为 -0.45MPa。虽然更高的真空度对净化有利,但会增加催化剂制作成本。所说的第二金属为 Zn。锌盐为硝酸锌,硝酸锌适宜浓度为 10mol/L,金属前驱体溶液与分子筛载体的体积比为 3:1,浸渍温度可选 80℃,搅拌时间可选 4 小时。

[0112] (6). 对负载第二金属的固形物进行后处理:包括固液分离、用去离子水洗涤、以及固形物的干燥和焙烧。其中,干燥温度可选 100℃,干燥时间 12 小时,焙烧温度 400℃,焙烧时间 4 小时,焙烧气氛为空气。得到金粒径小于 10nm 的负载型 Au-Zn/HZSM-5 沸石分子筛催化剂。

[0113] 实施例 24:

[0114] 重复实施例 23,但将第二活性组分金属依次改为 Fe、Mo、Ni、Ga、Co、Pt、Pd、Ag 和 Cu 中的任意一个。焙烧温度为 540℃。得到负载型金催化剂 Au-M/HZSM-5 (M 为第二活性组分金属)。小于 10nm 的金颗粒为 60 ~ 90%。

[0115] 实施例 25:

[0116] 重复实施例 23,但将氯金酸溶液用量改为 20.93ml,加水稀释至 25ml,得到 1.96%Au-2.94%Zn/HZSM-5。

[0117] 实施例 26:

[0118] 重复实施例 23,但将硝酸锌的浓度依次改为 0.13mol/L,0.26mol/L,1.54mol/L,2.31mol/L,依次得到 0.1%Au-0.5%Zn/HZSM-5,0.1%Au-1.0%Zn/HZSM-5,0.1%Au-6.0%Zn/HZSM-5,0.1%Au-9.0%Zn/HZSM-5。

[0119] 实施例 27:

[0120] 重复实施例 23,但将第二活性金属组分依次改为 Fe、Co、Ni、Ga、Cu,第二金属用硝酸盐引入负载量改为 1.0%,以次得到负载型金催化剂 1.0%Au-1.0%Fe/HZSM-5,1.0%Au-1.0%Co/HZSM-5,1.0%Au-1.0%Ni/HZSM-5,1.0%Au-1.0%Ga/HZSM-5,1.0%Au-1.0%Cu/HZSM-5 (M 为第二活性组分金属)。

[0121] 实施例 28:

[0122] 重复实施例 23,但将实施例 23 中第五步压力改为常压,第二活性组分金属依次改为 Fe、Mo、Ni、Ga、Co、Pt、Pd、Ag 和 Cu 中的任意一个。焙烧温度为 540℃。得到负载型金催

化剂 Au-M/HZSM-5 (M 为第二活性组分金属)。小于 10nm 的金颗粒为 60 ~ 70%。

[0123] 实施例 29 :

[0124] 重复实施例 23, 但将实施例 23 中第六步催化剂的焙烧改为氮气气氛下等离子体焙烧, 焙烧温度为 300 ~ 600°C, 第二活性组分金属依次改为 Fe、Mo、Ni、Ga、Co、Pt、Pd、Ag 和 Cu 中的任意一个。得到负载型金催化剂 Au-M/HZSM-5 (M 为第二活性组分金属)。小于 10nm 的金颗粒为 60 ~ 90%。

[0125] 实施例 30 :

[0126] 重复实施例 23, 但将实施例 23 中第六步催化剂的焙烧气氛依次改为氦气、氩气、空气、氧气气氛的任意一个, 焙烧设备改为等离子体焙烧, 焙烧温度为 300 ~ 600°C, 第二活性组分金属依次改为 Fe、Mo、Ni、Ga、Co、Pt、Pd、Ag 和 Cu 中的任意一个。得到负载型金催化剂 Au-M/HZSM-5 (M 为第二活性组分金属)。小于 10nm 的金颗粒为 60 ~ 90%。