



国家知识产权局

2025

200237

发文日:

2025年01月24日



申请号或专利号: 202411552546.8

发文序号: 2025012400275990

申请人或专利权人: 华东理工大学

发明创造名称: 可膨胀石墨复合四氧化三铁负载铂催化剂材料的制备方法及其在  $H_2O$  和  $SO_2$  的条件下  $CO$  催化氧化中的应用

## 发明专利申请公布通知书

上述专利申请, 经初步审查, 符合专利法实施细则第 50 条的规定。根据专利法第 34 条的规定, 该申请在 41 卷 0402 期 2025 年 01 月 24 日专利公报上予以公布。

提示:

1. 发明专利申请人可以自申请日起 3 年内提交实质审查请求书、缴纳实质审查费, 申请人期满未提交实质审查请求书或期满未足额缴纳实质审查费的, 该申请被视为撤回。

2. 专利费用可以通过网上缴费、银行/邮局汇款、直接向代办处或国家知识产权局专利局缴纳。缴费时应当写明正确的申请号/专利号、费用名称及分项金额, 未提供上述信息的视为未办理缴费手续。了解缴费更多详细信息及办理缴费业务, 请登录国家知识产权局官方网站。

3. 申请人可以访问国家知识产权局政府网站 ([www.cnipa.gov.cn](http://www.cnipa.gov.cn)), 在专利检索栏目中查询公布文本。如果申请人需要纸件申请公布单行本的纸件, 可向国家知识产权局请求获取。

4. 申请文件修改格式要求:

对权利要求修改的应当提交相应的权利要求替换项, 涉及权利要求引用关系时, 则需要将相应权项一起替换补正。如果申请人需要删除部分权项, 申请人应该提交整理后连续编号的部分权利要求书。

对说明书修改的应当提交相应的说明书替换段, 不得增加和删除段号, 仅只能对有修改部分段进行整段替换。如果要增加内容, 则只能增加在某一段中; 如果需要删除一个整段内容, 应该保留该段号, 并在此段号后注明: “此段删除” 字样。段号以国家知识产权局回传的或公布/授权公告的说明书段号为准。

对说明书附图修改的应当以图为单位提交相应的替换附图。

对说明书摘要文字部分修改的应当提交相应的替换页。对摘要附图修改的应当重新指定。

同时, 申请人应当在补正书或意见陈述书中标明修改涉及的权项、段号、图、页。

审查员: 自动审查

联系电话: 010-62356655

审查部门: 初审及流程管理部



210305  
2023.03

纸件申请, 回函请寄: 100088 北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 国家知识产权局专利局受理处收  
电子申请, 应当通过专利业务办理系统以电子文件形式提交相关文件。除另有规定外, 以纸件等其他形式提交的文件视为未提交。



(12) 发明专利申请

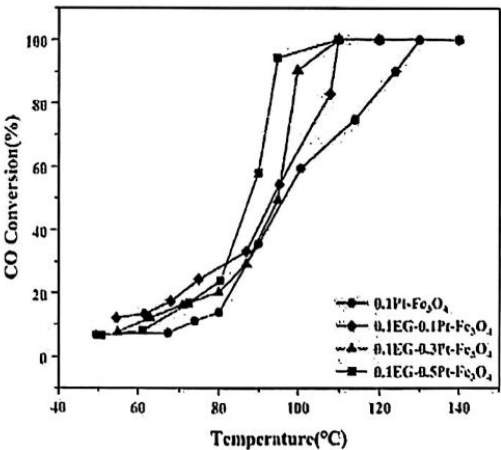
(10) 申请公布号 CN 119346136 A  
(43) 申请公布日 2025. 01. 24

(21) 申请号 202411552546.8  
(22) 申请日 2024.11.01  
(71) 申请人 华东理工大学  
地址 200237 上海市徐汇区梅陇路130号  
(72) 发明人 齐欣汝 李亮  
(51) Int.Cl.  
B01J 23/89 (2006.01)  
B01D 53/86 (2006.01)  
B01D 53/62 (2006.01)  
B01J 37/03 (2006.01)  
B01J 37/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称  
可膨胀石墨复合四氧化三铁负载铂催化剂  
材料的制备方法及其在H<sub>2</sub>O和SO<sub>2</sub>的条件下CO催  
化氧化中的应用

(57) 摘要  
本发明公开了一种用于在H<sub>2</sub>O和SO<sub>2</sub>存在条件下CO催化氧化的可膨胀石墨 (EG) 复合四氧化三铁负载铂催化剂的制备方法。其特点是以可溶性铁盐、铂盐为主要原料,以碱为沉淀剂,采用共沉淀法制备Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂材料。为提高其疏水性和耐硫性,采用机械研磨法将Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂与可膨胀石墨 (EG) 复合,得到EG-Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂材料。本发明制备方法简单、成本低。所制备的催化剂不仅催化活性高,而且具备优异的抗SO<sub>2</sub>中毒能力。此外,该催化剂的应用领域广泛,对于推动环境保护事业、减少污染排放具有重要价值,对于构建绿色、可持续的生态环境具有深远意义。



1. 一种用于催化氧化CO的可膨胀石墨(EG)复合四氧化三铁负载铂催化剂的制备方法。其特征在于:以可溶性铁盐、铂盐为主要原料,以碱为沉淀剂,采用共沉淀法制备Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂材料。为提高其疏水性和耐硫性,采用机械研磨法将Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂与可膨胀石墨(EG)复合,得到EG-Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂材料。具体制备步骤如下:

第一步:将可溶性铁盐在一定温度下按照一定的比例溶解于去离子水中;

第二步:将可溶性铂盐和碱液分别依次按一定比例加入到上述溶液中;

第三步:反应完全后,洗涤所得沉淀物,离心分离,干燥过夜,得到所述的Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂;

第四步:将Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂与一定比例可膨胀石墨(EG)混合研磨,得到所述的EG-Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂。

2. 根据权利要求1所述一种用于在H<sub>2</sub>O和SO<sub>2</sub>条件下CO催化氧化的催化材料的制备方法,其特征在于,所述反应全部过程都在60-90 °C温度下进行。

3. 根据权利要求1所述一种用于在H<sub>2</sub>O和SO<sub>2</sub>条件下CO催化氧化的催化材料的制备方法,其特征在于,所述碱液为NaOH或KOH。

4. 根据权利要求1所述一种用于在H<sub>2</sub>O和SO<sub>2</sub>条件下CO催化氧化的催化材料的制备方法,其特征在于,所述碱液浓度为1-3mol · L<sup>-1</sup>。

5. 根据权利要求1所述一种用于在H<sub>2</sub>O和SO<sub>2</sub>条件下CO催化氧化的催化材料的制备方法,其特征在于,所述铁盐为硫酸亚铁或氯化亚铁。

6. 根据权利要求1所述一种用于在H<sub>2</sub>O和SO<sub>2</sub>条件下CO催化氧化的催化材料的制备方法,其特征在于,所述碱液中所含碱的量与铁盐的摩尔比为3:1-5:1。

7. 根据权利要求1所述一种用于在H<sub>2</sub>O和SO<sub>2</sub>条件下CO催化氧化的催化材料的制备方法,其特征在于,所述加入的铂盐为氯铂酸,氯铂酸钠或氯铂酸钾。

8. 根据权利要求1所述一种用于在H<sub>2</sub>O和SO<sub>2</sub>条件下CO催化氧化的催化材料的制备方法,其特征在于,贵金属负载量为0.1 wt%-1.0 wt%。

9. 根据权利要求1所述一种用于在H<sub>2</sub>O和SO<sub>2</sub>条件下CO催化氧化的催化材料的制备方法,其特征在于,加入的可膨胀石墨(EG)与Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的质量比为1:5-1:20。

10. 采用权利要求1所述的制备方法制备的可膨胀石墨(EG)复合四氧化三铁负载铂催化剂在H<sub>2</sub>O和SO<sub>2</sub>条件下催化氧化CO中应用。

## 可膨胀石墨复合四氧化三铁负载铂催化剂材料的制备方法及其在 $H_2O$ 和 $SO_2$ 的条件下CO催化氧化中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂制备技术领域,具体地说,是一种通过共沉淀法和机械研磨法制备可膨胀石墨(EG)复合四氧化三铁负载铂催化剂的制备方法及其在 $H_2O$ 和 $SO_2$ 条件下CO催化氧化中的应用。

### 背景技术

[0002] 钢厂烧结烟气中,CO排放量位居首位。因其成分繁杂、高温高湿、含氧量与含硫量高及粉尘量大等特点,对CO催化剂的稳定性提出了严苛要求。为应对这一挑战,钢厂广泛采用脱硫、脱硝及除尘等技术手段,力求减少有害物质排放。但即便经过脱硫处理,烟气中残留的低浓度 $SO_2$ 仍会造成普通CO催化氧化催化剂中毒而失去活性。近年来发现,在四氧化三铁载体上负载微量铂对CO具有卓越的催化性能。而将其与可膨胀石墨(EG)复合,可显著提升催化剂的稳定性和抗二氧化硫中毒性能。此催化剂成本低、制备简单,极具实际生产应用价值,可为烟气处理技术带来新的突破点。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种用于在 $H_2O$ 和 $SO_2$ 条件下CO催化氧化的可膨胀石墨(EG)复合四氧化三铁负载铂催化剂的制备方法。本发明是通过以下技术方案实现的:

本发明公开了一种用于在 $H_2O$ 和 $SO_2$ 条件下CO催化氧化的可膨胀石墨(EG)复合四氧化三铁负载铂催化剂的制备方法。以可溶性铁盐、铂盐为主要原料,以碱为沉淀剂,采用共沉淀法制备Pt/ $Fe_3O_4$ 催化剂材料。为提高其疏水性和耐硫性,采用机械研磨法将Pt/ $Fe_3O_4$ 催化剂与可膨胀石墨(EG)复合,得到EG-Pt/ $Fe_3O_4$ 催化剂材料。具体制备步骤如下:

第一步:将可溶性铁盐在一定温度下按照一定的比例溶解于去离子水中;

第二步:将可溶性铂盐和碱液分别依次按一定比例加入到上述溶液中;

第三步:反应完全后,洗涤所得沉淀物,离心分离,干燥过夜,得到所述的Pt/ $Fe_3O_4$ 催化剂;

第四步:将Pt/ $Fe_3O_4$ 催化剂与一定比例可膨胀石墨(EG)混合研磨,得到所述的EG-Pt/ $Fe_3O_4$ 催化剂;

作为进一步地改进,本发明所述的反应全部过程都在80℃温度下进行。

[0004] 作为进一步地改进,本发明所述的碱液浓度为1-3 mol·L<sup>-1</sup>。

[0005] 作为进一步地改进,本发明所述加入的铁盐为硫酸亚铁或氯化亚铁。

[0006] 作为进一步地改进,本发明所述碱液中所含碱的量与铁盐的摩尔比为3:1-5:1。

[0007] 作为进一步地改进,本发明所述加入的铂盐为氯铂酸,氯铂酸钠或氯铂酸钾。

[0008] 作为进一步地改进,本发明所述的贵金属的负载量是0.1 wt%-0.5 wt%。

[0009] 作为进一步地改进,本发明所述的洗涤溶剂为去离子水,所述干燥温度为80℃。

[0010] 作为进一步地改进,本发明所述加入的可膨胀石墨(EG)与Pt/ $Fe_3O_4$ 的质量比为1:



5-1:20。

[0011] 本发明的积极效果:

以可溶性铁盐、铂盐为主要原料,以碱为沉淀剂,采用共沉淀法制备Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂材料。为提高其疏水性和耐硫性,采用机械研磨法将Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂与可膨胀石墨(EG)复合,得到EG-Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂材料,制备工艺简单方便、成本低廉,催化剂催化活性高、具有较高的稳定性以及广泛的应用性。

#### 附图说明

[0012] 图1是本发明提供的实施例制备的催化剂的X射线衍射图谱。

[0013] 图2是本发明提供的实施例制备的催化剂的CO转化率图谱。

[0014] 图3是本发明提供的实施例制备的催化剂的CO稳定性图谱。

[0015] 注:气体组成成分为:1% CO、100 ppm SO<sub>2</sub>、15% O<sub>2</sub>、其余气体为N<sub>2</sub>,催化剂用量为100 mg,空速为30000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>。

#### 具体实施方式

下面通过具体实施例对本发明的技术方案作进一步地说明:

##### 实施例

[0017] 首先将8.34 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O溶解在100 mL去离子水中,配制成0.3 mol·L<sup>-1</sup>的FeSO<sub>4</sub>溶液,并在80 °C下搅拌30 min。再将0.01 mol·L<sup>-1</sup>的柠檬酸钠2 mL加入上述溶液中,随后快速注射一定量的0.1 mol·L<sup>-1</sup>的H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O 118.8 uL,再将2 mol·L<sup>-1</sup>的NaOH 45mL加入上述溶液中,然后连续搅拌2 h。反应完成后用去离子水洗涤所得沉淀物,离心分离,在80 °C下干燥过夜,制得Pt负载量为0.1 wt%的Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂,最后将可膨胀石墨(EG)与Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂以质量比1:10混合研磨,其中可膨胀石墨(EG)的质量分数为0.1 wt%,制得0.1EG-0.1Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂。

##### 实施例

[0018] 用实施例1相同的操作,不同之处在于:将铁盐改为8.34g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,将铂盐改为0.1 mol·L<sup>-1</sup>的Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 237.6 uL,将碱改为KOH,配制1 mol·L<sup>-1</sup>的KOH溶液100 mL,将可膨胀石墨(EG)与Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂混合研磨质量比改为1:5,该催化剂中Pt负载量为0.2 wt%。

##### 实施例

[0019] 用实施例1相同的操作,不同之处在于:将铁盐改为8.34 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,将铂盐改为0.1 mol·L<sup>-1</sup>的K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O 297 uL,将碱改为NaOH,配制1.5 mol·L<sup>-1</sup>的NaOH溶液80 mL,将可膨胀石墨(EG)与Pt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>催化剂混合研磨质量比改为1:15,该催化剂中Pt负载量为0.25 wt%。

**实施例**

[0020] 用实施例1相同的操作,不同之处在于:将铁盐改为3.81 g  $\text{FeCl}_2$ ,将铂盐改为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  356.4  $\mu\text{L}$ ,将碱改为KOH,配制 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KOH溶液65 mL,将可膨胀石墨(EG)与Pt/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂混合研磨质量比改为1:10,该催化剂中Pt负载量为0.3 wt%。

**实施例**

[0021] 用实施例1相同的操作,不同之处在于:将铁盐改为3.81 g  $\text{FeCl}_2$ ,将铂盐改为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  475.2  $\mu\text{L}$ ,将碱改为NaOH,配制 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液56 mL,将可膨胀石墨(EG)与Pt/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂混合研磨质量比改为1:20,该催化剂中Pt负载量为0.4 wt%。

**实施例**

[0022] 用实施例1相同的操作,不同之处在于:将铁盐改为3.81 g  $\text{FeCl}_2$ ,将铂盐改为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  594  $\mu\text{L}$ ,将碱改为KOH,配制 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KOH溶液50 mL,将可膨胀石墨(EG)与Pt/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 催化剂混合研磨质量比改为1:10,该催化剂中Pt负载量为0.5 wt%。

[0023] 最后,还需要注意的是,以上列举的仅是本发明的几个具体实施例。显然,本发明不限于以上实施例,还可以有许多变形。本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形,均应认为是本发明的保护范围。

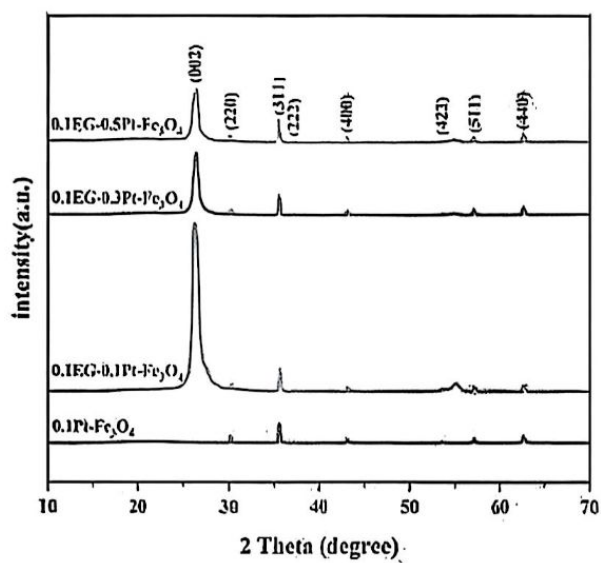


图 1

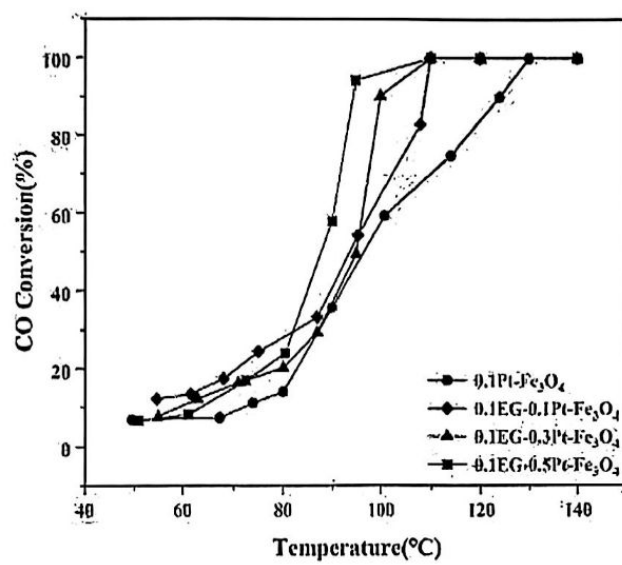


图 2

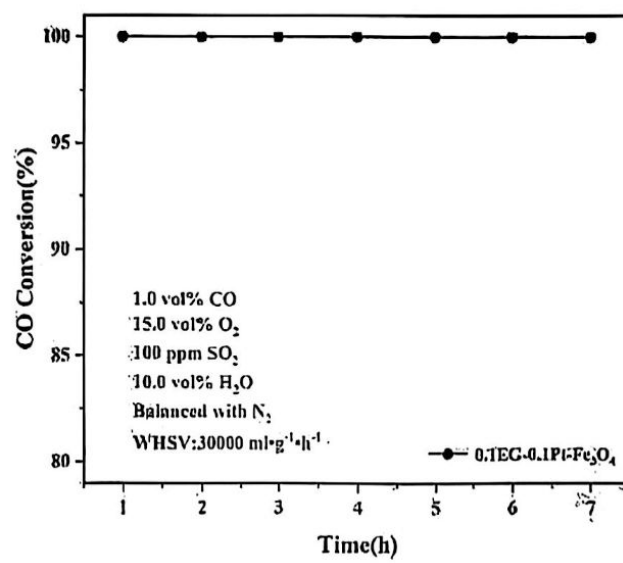


图 3