

## (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2016 年 8 月 11 日 (11.08.2016)



(10) 国际公布号  
**WO 2016/124161 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
*B01J 27/22* (2006.01) *C01B 3/32* (2006.01)  
*B01J 23/42* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/077973
- (22) 国际申请日: 2016 年 3 月 31 日 (31.03.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201510053793.8 2015 年 2 月 2 日 (02.02.2015) CN
- (71) 申请人: 北京大学 (PEKING UNIVERSITY)  
[CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。
- (72) 发明人: 马丁 (MA, Ding); 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。 林丽利 (LIN, Lili); 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。 姚思宇 (YAO, Siyu); 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。
- (74) 代理人: 北京柏杉松知识产权代理事务所 (普通合伙) (PATENTSINO IP FIRM); 中国北京市西城

区北三环中路 27 号商房大厦 413 室, Beijing 100029 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条(3))。

[见续页]

(54) Title: PT/A-MOC<sub>1-x</sub> SUPPORTED CATALYST, AND SYNTHESIS AND USES THEREOF

(54) 发明名称: Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub> 负载型催化剂及其合成与应用

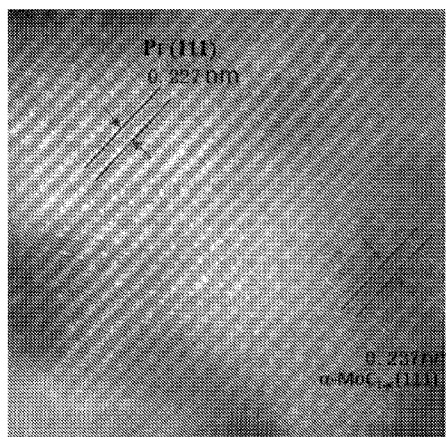


图 2

(57) Abstract: Disclosed are a Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub> supported catalyst, and synthesis and uses thereof. Dissolving a platinum precursor salt in water, immersing same onto an MoO<sub>3</sub> support, and stirring till dry; placing the solid in a vacuum drying chamber to heat till dry in a temperature between 40°C and 60°C; placing in a muffle furnace for heating under a temperature program to 400°C and 500°C, maintaining at the highest temperature for a period of time, and obtaining Pt-MoO<sub>3</sub>; carbonizing the obtained solid in a carbonized atmosphere of a certain ratio to obtain the Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub> catalyst. The Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub> supported catalyst is a good catalyst for producing hydrogen using methanol by means of low temperature (150°C to 190°C) water-phase reformation. The catalytic activity is better than platinum supported on an oxide and platinum supported on non-pure MoC. The invention has relatively high stability in simulations close to a real system.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2016/124161 A1



- 
- 在修改权利要求的期限届满之前进行，在收到该 — 包括关于请求恢复一项或多项优先权要求的信息  
修改后将重新公布(细则 48.2(h))。 (细则 26 之二.3 和 48.2(b)(vii))。

---

本发明公开了一种  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂及其合成与应用。将铂前体盐溶于水中，将其浸渍到  $\text{MoO}_3$  载体上搅拌至干，然后将该固体置于  $40\text{-}60^\circ\text{C}$  真空干燥箱中烘干，再在马弗炉中程序升温至  $400\text{-}500^\circ\text{C}$ ，在最高温度处保留一定时间，得到  $\text{Pt-MoO}_3$ ，所得的固体在一定比例的碳化气氛中碳化，即得到  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  催化剂。此  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂作为低温 ( $150\sim 190^\circ\text{C}$ ) 水相重整甲醇制氢的良好催化剂，其催化活性优于铂负载于氧化物载体与铂负载于非纯  $\text{MoC}$  载体上，在接近真实体系的模拟中有较高的稳定性。

## Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub> 负载型催化剂及其合成与应用

本申请要求于 2015 年 2 月 2 日提交中国专利局、申请号为 201510053793.8 发明名称为“Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub> 负载型催化剂及其合成与应用”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

### 技术领域

本发明属于催化领域，涉及一种 Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub> 负载型催化剂及其合成与应用，具体涉及一种具有水相稳定，低温高效重整甲醇制氢催化剂 Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub> 的合成方法及应用。

### 10 背景技术

化石能源使用产生的废气和固体颗粒远远的超过了环境的自动净化能力，清洁能源的开发不仅是解决能源问题的根本，也是解决环境问题的关键。氢能源是被大家公认的清洁、高热值的能源。氢能最有效的利用形式是氢能燃料电池，相比于内燃机燃烧反应，氢能燃料电池将化学能高效的转化为电能，利用率提高了 40%~50%。但是储氢技术的落后，目前无论是以气体的形式储氢还是以液体的形式储氢，都存在压力过高，体积太大，安全系数低的问题。而如果将氢气以化学的形式储存于液体燃料中(甲醇、甲酸、氨气)，再通过一定的催化反应将储存的氢气原位释放出来供燃料电池使用，这个方法能够有效的解决燃料电池储氢困难的问题，从而推动氢能燃料电池的发展。

20 甲醇是最被看好的储氢液体材料，由于首先甲醇能够进行大规模工业化，其产值超过化石能源，同时甲醇具有高 H/C 比，储氢能力强，另外甲醇不含 C-C 键，易释放氢气并且副产物少。目前甲醇产氢的方法是通过重整，重整中研究较多的甲醇的水汽重整和液相重整。水汽重整目前的研究主要集中在 Cu 基催化剂和贵金属(group VIII)催化剂：Cu 基催化剂反应温度在 250~300℃，  
25 反应活性较高，但是催化剂易被水氧化，停止反应时，重整中的气体冷凝(H<sub>2</sub>O 和 CH<sub>3</sub>OH)就会使催化剂活去 40%甚至更多的活性；贵金属催化剂一般以氧化物做载体，但是在氧化物负载的贵金属催化上，甲醇更易发生分解反应，导致 CO 含量超过 50%甚至更高，CO 含量远远超过了燃料电池的耐受力(<100℃

为低温氢燃料电池，CO 含量需小于 50 ppm，100~200℃为高温氢燃料电池，CO 含量需小于 5%)。水汽重整不仅要通过气化炉汽化反应物，由于 CO 含量偏高，还要再通过水汽迁移(WGS)或 Prox 对氢气进行纯化，整套装置繁琐复杂。液相甲醇重整直接将甲醇和水在溶液中进行反应，不需要对反应物进行汽化，同时在液相中反应能够大大降低 CO 的含量，这样就可省去对生成的氢气进行纯化，由此使甲醇液相重整与氢燃料电池一体化装置更加紧凑简单。但传统的 Cu 基催化剂在液相中无法稳定存在，氧化物负载的贵金属催化剂活性极低，不符合使用的要求。

## 发明内容

10 本发明的目的在于提供Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub>负载型催化剂的合成及其在甲醇液相重整中的应用，本发明制备得到的在液相重整反应温度下(170~210℃)能够稳定存在的Pt-(MoC)基催化剂，具有良好的甲醇液相重整性能。

15 发明人在研究过程中发现碳化物负载的贵金属Pt Pt-(MoC)基催化剂相比与氧化物载体负载的Pt Pt-(A<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)催化剂表现出了超高的液相甲醇重整活性。实验发现在各类碳化物中(纯 $\alpha$ 相记为 $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub>，纯 $\beta$ 相记为 $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C， $\alpha$   $\beta$ 混相记为MoC<sub>x</sub>)， $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub>载体表现出了最高的催化活性。通过程序升温表面反应(TPSR)与程序升温甲醇脱附(TPD)发现，H<sub>2</sub>O解离产生的“-OH”有利于CH<sub>3</sub>OH中“-C-H”的断裂，从而促进甲醇的重整在低温发生，并且抑制了CO的生成。而其他氧化载体无法使水在170~210℃的低温下发生分解，就主要发生了甲醇分解反应。因此合成Pt均匀分散于纯 $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub>载体(Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub>)上是发生低温高效液相甲醇重整的关键。

为了实现上述目的，本发明采用以下技术方案：

Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub>负载型催化剂的合成方法，包括以下步骤：

- 1) 将铂前体盐溶解于水中；
- 25 2) 将步骤 1)所得的铂前体盐溶液加入到 MoO<sub>3</sub> 固体中，并搅拌至干；
- 3) 将步骤 2)所得的固体进一步烘干，再程序升温至 400-500℃，在最高温度处保留一定的时间，得到 Pt-MoO<sub>3</sub> 固体；

4) 将步骤 3) 所得的  $\text{Pt-MoO}_3$  固体在同时含有碳源与氢源的碳化气氛中碳化, 即得到  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂。

上述步骤 1) 中, 所述铂前体盐一般是水溶性的铂盐, 例如选自下列化合物中的一种: 氯亚铂酸钾、氯亚铂酸钠、氯铂酸等。最终形成的铂前体盐溶液 5 浓度为 0.05-0.3M。

步骤 2) 中, 所述  $\text{MoO}_3$  固体可以通过不同制备方法得到的不同尺寸、不同比表面积的  $\text{MoO}_3$ 。通过调节铂前体盐的加入量, 可得到不同的 Pt:Mo 摩尔比, 其中 Pt 元素含量(摩尔数)不应超过 Mo 元素的含量(摩尔数)。

步骤 3) 中在管式炉中程序升温, 程序升温的速度为  $3\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 在最高 10 温度处保留的时间  $2\sim 6\text{h}$ , 不同的升温速度及不同的恒温时间都会影响 Pt 的大小和分散度。

步骤 2) 中, 在  $20\sim 40^\circ\text{C}$  温度下搅拌至干, 步骤 3) 中, 在真空干燥箱中  $40\sim 60^\circ\text{C}$  烘干。

步骤 4) 中碳化气氛包括  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  或  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ , 碳源与氢源的体积比在  $10\sim 15$  30% 之间, 优选体积比为 20%, 碳化程序升温的速度为  $1\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 碳化的最高温度为  $600\sim 900^\circ\text{C}$ 。

采用不同碳化气氛在不同的温度下制备  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  会影响  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  载体的结晶度和 Pt 的大小和分散度。

本发明提供一种由上述方法合成的  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂。

20 进一步地, 上述  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂的载体  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  为纯  $\alpha$  相, Pt 的重量百分数为 0.5~15%。

进一步地, 上述  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂中 Pt 以层状形式分布于  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  载体上。

25 本发明还提供上述  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂在水相中低温 ( $150\sim 210^\circ\text{C}$ ) 高效重整甲醇的应用。

如本文中所使用的, 表述 “ $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂” 是指 Pt 负载于

$\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  载体上的催化剂，其中  $x$  为 0 到 0.5。本发明的技术优势在于：

1、发展了一种水相高效重整甲醇的良好催化剂  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ ，其在  $190^\circ\text{C}$  反应条件下活性远优于其它碳化钼载体负载的贵金属催化剂，更远优于氧化物载体负载的贵金属催化剂。更值得一提的是，在这个高活性产氢的速率下，CO 的选择性低于 0.1%。该催化剂克服了负载型贵金属催化剂低产氢活性高 CO 选择性的弱点。

2、利用  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  在水相中稳定存在并且具有低温解离水的特性，提高催化剂表面“-O-H”的覆盖度，“-O-H”有利于 Pt 催化甲醇的“-C-H”断裂从而促进甲醇重整反应发生并抑制甲醇分解反应。

10 所以，本发明在  $\text{Pt}(\text{MoC})$  基催化剂催化甲醇水相高效重整或碳化钼在水相中发生催化反应都具有广泛的应用前景。

## 附图说明

15 为了更清楚地说明本发明实施例和现有技术的技术方案，下面对实施例和现有技术中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 是实施例 1、2、3、4 及对比例 1 中不同载体合成的各类  $\text{Pt}(\text{MoC})$  基催化剂的 XRD 图。

图 2 是实施例 1 中  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  的透射电子显微镜照片。

20 图 3 是通过优化甲醇与水浓度比得到的实施例 1 中  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  的反应活性数据图。

图 4 是实施例 1 中  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  的活性评价数据图。

25 图 5 是实施例 1 及对比例 1、2 中不同载体合成的各类  $\text{Pt}(\text{MoC})$  基催化剂程序升温表面反应(TPSR)图，其中(a)对应实施例 1，(b)对应对比例 1，(c)对应对比例 2。

## 具体实施方式

为使本发明的目的、技术方案、及优点更加清楚明白，以下参照附图并举实施例，对本发明进一步详细说明。显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

下面通过实施例对本发明做进一步的说明，但不以任何方式限制本发明的范围。

### 实施例 1 Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub>(100% $\alpha$ )催化剂的合成(MoO<sub>3</sub> 200nm)

- 10 将铂前体盐六水合氯铂酸 1 g 溶解于 10 mL 水中，浸渍 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 溶液到 MoO<sub>3</sub> 载体上，室温下搅拌至干，再在真空干燥箱中 60℃ 烘干，然后将催化剂置于马弗炉中煅烧，程序升温至 500℃ 并保留 120 min。最后在 20% CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 的气氛中碳化，程序升温至 700℃ 并保留 120 min。

- 15 本实施例所合成的 Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub> 负载型催化剂的形貌使用透射电子显微镜的暗场扫描透射模式进行观察，体相结构通过 X-射线衍射仪(XRD)进行观察。

XRD 样品制备方法如下：将上述碳化的催化剂用 0.5% O<sub>2</sub>/Ar 的钝化气钝化 8 h，研磨后即可用于 XRD 测试。

- 20 透射电子显微镜样品制备方法如下：将所获得的催化剂置于手套箱中，将研磨后的固体导入除氧的无水乙醇中分散，取数滴分散液滴加在透射电子显微镜用超薄碳膜上，待风干后送入透射电子显微镜进行测试。

XRD 图如图 1(a)显示，Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub> 载体为纯  $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub>(100%  $\alpha$ )。电子显微镜照片如图 2 所示，Pt 大部分以层状形式分布于  $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub> 载体上，约 2 nm，通过晶格比对可确定为外延生长。

- 25 本合成方法可通过煅烧的程序来控制最后得到不同 Pt/ $\alpha$ -MoC<sub>1-x</sub> 的担载量，本实验方法得到的 Pt wt% = 2.2%。

本实施例所合成的 Pt-(MoC)基催化剂可通过改变前驱体的形式来控制合

成的载体 MoC 的相的组成。

#### 实施例 2 Pt/MoC<sub>x</sub>(70% α)的合成

将铂前体盐六水合氯铂酸 1 g 溶解于 10 mL 水中，浸渍 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 溶液到 MoO<sub>3</sub> 载体上，室温下搅拌至干，再在真空干燥箱中 60℃ 烘干，在 20% CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 的气氛中碳化程序升温至 700℃ 并保留 120 min。XRD 图如图 1(b)所示。

#### 实施例 3 Pt/MoC<sub>x</sub>(45% α)的合成

取 1 g 七钼酸铵溶于 10 mL 去离子水中，搅拌至全部溶解，将铂前体盐六水合氯铂酸 1 g 溶解于 10 mL 水中，取氯铂酸水溶液加入钼酸铵溶液中，搅拌 2 h 至沉淀完全，在 100℃ 油浴中蒸发至干，研磨后置于 60℃ 烘箱中 3 h，再将该催化剂在 20% CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 的气氛中碳化，程序升温至 700℃ 并保留 120 min。XRD 图如图 1(d)所示。

#### 实施例 4 Pt/Mo<sub>2</sub>C(100% β)的合成

取 1g 七钼酸铵溶于马弗炉中，程序升温至 500℃ 并保留 240 min 制得 0.8g MoO<sub>3</sub>。将该 MoO<sub>3</sub> 在 20% CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 的气氛中碳化，程序升温至 700℃ 并保留 120 min 制得 β-Mo<sub>2</sub>C，用 0.5% O<sub>2</sub>/Ar 的钝化气钝化 8 h。

将铂前体盐六水合氯铂酸 1 g 溶解于 10 mL 水中，取氯铂酸水溶液加入研磨后的 β-Mo<sub>2</sub>C 中搅拌至干，置于 60℃ 真空干燥箱中 3 h，再将该催化剂在 20% CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 的气氛中碳化，程序升温至 700℃ 并保留 120 min。XRD 图如图 1(e) 所示。

#### 对比例 1 Pt/α-MoC<sub>1-x</sub>(100% α)催化剂的合成(七钼酸铵)

取 1 g 七钼酸铵溶于 10 mL 去离子水中，搅拌至全部溶解，将铂前体盐六水合氯铂酸 1 g 溶解于 10 mL 水中，取氯铂酸水溶液加入钼酸铵溶液中，搅拌 2 h 至沉淀完全，在 100℃ 油浴中蒸发至干，研磨后置于 60℃ 烘箱中 3 h，然后将催化剂置于马弗炉中煅烧，程序升温至 500℃ 并保留 120 min。再将该催化剂在 20% CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 的气氛中碳化，程序升温至 700℃ 并保留 120 min。其合成方法参见文献 Ma, Y., et al., International Journal of Hydrogen Energy, 2014. 39(1): p. 258-266。XRD 图如图 1(c)所示。由该 XRD 图所看出，在对比例 1

制得的催化剂中，Pt 不是以层状形式分布于载体上的而是以分散的纳米粒子形式存在。

#### 对比例 2 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

将铂前体盐六水合氯铂酸 1 g 溶解于 10 mL 水中，取铂前体盐加入至 0.8 g  
5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(等体积浸渍体积 800 μL)，搅拌至干再置于 60℃烘箱中 3 h，然后将催化剂置于马弗炉中煅烧，程序升温至 500℃并保留 120 min。再将该催化剂在 H<sub>2</sub> 的气氛中还原，程序升温至 500℃，在 500℃保留 120 min。

#### 对比例 3 Pt/TiO<sub>2</sub>

将铂前体盐六水合氯铂酸 1 g 溶解于 10 mL 水中，取铂前体盐加入至 0.8 g  
10 TiO<sub>2</sub>(等体积浸渍体积 700 μL)，搅拌至干再置于 60℃烘箱中 3 h，然后将催化剂置于马弗炉中煅烧，程序升温至 500℃并保留 120 min。再将该催化剂在 H<sub>2</sub> 的气氛中还原至 500℃，在 500℃保留 120 min。

#### 对比例 4 Pt-Mo<sub>2</sub>C/C

将 0.92 g 七钼酸铵溶于 30 mL 热水中，将铂前体盐六水合氯铂酸 1 g 溶解  
15 于 10 mL 水中，将铂溶液加入 2.5 g 处理过的活性炭，室温搅拌 12 h，然后在红外灯照射下搅拌干燥至凝胶状，60℃烘箱烘干，最后 120℃烘箱烘至恒重，得到催化剂前体。将此前体在管式炉中还原处理，程序升温至 400℃，保持 1 h，再程序升温至 700℃保留 180 min。

其合成方法参见文献 Li, J., et al., Energy & Environmental Science, 2014.  
20 7(1): p. 393。

将上述制备的负载型催化剂用于水相甲醇重整反应，反应条件为：封闭体系反应，反应体系中加入 5 mL 甲醇和 45 mL 水，n(甲醇): n(水)=1:20，在 2 MPa N<sub>2</sub>(10% Ar 为内标)保护气下反应，反应温度为 190℃，反应 10 h，降至室温后用气相色谱对气相产物进行检测。

25 其中，对于实施例 1 制备的 Pt/α-MoC<sub>1-x</sub> 负载型催化剂，经过对反应条件 n(甲醇): n(水)浓度的调节，在 n(甲醇): n(水)=1:3 时，反应活性最高，如图 3 所示。同时，由于实施例 1 制备的 Pt/α-MoC<sub>1-x</sub> 负载型催化剂活性高，而反

应体系是封闭体系，生成过多的  $H_2$  会抑制反应活性，所以需要对高活性的催化剂在更短的时间(如 1h)来评价催化活性，见表 1 Entry 2<sup>a</sup>。

各催化剂的反应性能如下面的表 1 所示。

表 1. Pt-(MoC)基催化剂及其他催化剂的水相甲醇重整(190℃)反应性能比较

| Entry          | Catalyst                                                                       | $\mu\text{mol/g/s}$ | Aver TOF <sup>b</sup><br>$10(\text{h}^{-1})$ | $n_{\text{CO}}/n_{\text{H}_2}\%$ | $n_{\text{CH}_4}/n_{\text{H}_2}\%$ |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| 1              | 对照组 $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$                                                  | 0.5                 | ---                                          | 0.09                             | 2.3                                |
| 2              | 实施例 1 Pt/ $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ (100% $\alpha$ )                           | 22.8                | 801                                          | 0.04                             | 4.9                                |
| 2 <sup>a</sup> | 实施例 1 Pt/ $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ (100% $\alpha$ ) (反应 1 h, 20 mL 甲醇 30mL 水) | 201                 | 8630                                         | 0.09                             | 2.3                                |
| 3              | 实施例 2 Pt/ $\alpha\text{-MoC}_x$ (70% $\alpha$ )                                | 12                  | 294                                          | 0.04                             | 2.8                                |
| 4              | 实施例 3 Pt/ $\alpha\text{-MoC}_x$ (45% $\alpha$ )                                | 5.4                 | 126                                          | 0.03                             | 2.5                                |
| 5              | 实施例 4 Pt/ $\text{Mo}_2\text{C}$ (100% $\beta$ )                                | 7.6                 | 178                                          | 0.02                             | 0.7                                |
| 6              | 对比例 1 Pt/ $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ (100% $\alpha$ )                           | 10.5                | 368                                          | 0.05                             | 3.5                                |
| 7              | 对比例 2 Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$                                              | 2.4                 | 56                                           | 0.09                             | 0.4                                |
| 8              | 对比例 3 Pt/ $\text{TiO}_2$                                                       | 2                   | 86                                           | 0.03                             | 0.4                                |
| 9              | 对比例 4 Pt- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$                                       | 0.3                 | 3                                            | 0                                | -                                  |

5

可以看出，本发明在 190℃ 条件下的催化活性明显高于其它碳化钼基催化剂和氧化物载体负载的 Pt 催化剂。同时，本发明催化剂不仅产氢速率相当高并且 CO 选择性很低(小于 0.1%，如图 3 所示)，远远低于高温氢燃料电池对 CO 的耐受，克服了氧化物载体负载的 Pt 催化剂催化活性低，CO 选择性高的弱点；其接近真实体系模拟的数据显示出催化在升温与降温过程中的稳定性，

10

克服了传统 Cu 催化剂与水失活无法多次使用的弱点，并且在 190℃逼近了 Cu 基催化剂 250℃的活性。

实施例 1 及对比例 1、2 中不同载体合成的各类 Pt-(MoC)基催化剂程序升温表面反应(TPSR)图分别如图 5(a)、(b)、(c)所示。反应程序为 30-500℃，5℃/mon，用质谱检测 m/z 为 2、28、16、44 等的变化，TPSR 主要说明了 Pt-MoC 体系催化剂(a)(b)在低温 115℃就能使-C-H、-O-H 键断裂，产生氢气和 CO<sub>2</sub> 发生甲醇重整反应，而传统催化剂(c)需要在 180℃才能发生-C-H 键断裂，并没有发生 H<sub>2</sub>O 的-O-H 键断裂，主要发生甲醇分解，虽然产生 H<sub>2</sub>但同时产生大量 CO，不适合与燃料电池联用。

10 总之，这是一个在甲醇重整与氢能燃料电池一体化中很有应用前景的催化剂。

以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明保护的范围之内。

## 权 利 要 求

1.  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂的合成方法，包括以下步骤：

1) 将铂前体盐溶解于水中；

2) 将步骤 1) 所得的铂前体盐溶液加入到  $\text{MoO}_3$  固体中，并搅拌至干；

5        3) 将步骤 2) 所得的固体进一步烘干，再程序升温至  $400\text{-}500^\circ\text{C}$ ，在最高温度处保留一定的时间，得到  $\text{Pt-MoO}_3$  固体；

4) 将步骤 3) 所得的  $\text{Pt-MoO}_3$  固体在同时含有碳源与氢源的碳化气氛中碳化，即得到  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂。

10        2. 如权利要求 1 所述的  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂的合成方法，其特征在于，步骤 1) 中，所述铂前体盐选自氯亚铂酸钾、氯亚铂酸钠或氯铂酸，最终形成的铂前体盐溶液的浓度为  $0.05\text{-}0.3\text{M}$ 。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂的合成方法，其特征在于，步骤 2) 中，通过调节铂前体盐的加入量，得到不同的  $\text{Pt:Mo}$  摩尔比，其中  $\text{Pt}$  元素的摩尔数不超过  $\text{Mo}$  元素的摩尔数。

15        4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂的合成方法，其特征在于，步骤 3) 中在管式炉中程序升温，程序升温的速度为  $3\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，在最高温度处保留的时间  $2\sim 6\text{h}$ 。

20        5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂的合成方法，其特征在于，步骤 2) 中，在  $20\text{-}40^\circ\text{C}$  温度下搅拌至干，步骤 3) 中，在真空干燥箱中  $40\text{-}60^\circ\text{C}$  烘干。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂的合成方法，其特征在于，步骤 4) 中，所述碳化气氛包括  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  或  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ ，碳源与氢源的体积比在  $10\sim 30\%$  之间；碳化程序升温的速度为  $1\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，碳化的最高温度为  $600\sim 900^\circ\text{C}$ 。

25        7. 一种由权利要求 1-6 中任一所述的合成方法合成的  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂。

8. 一种  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂, 其特征在于, 所述  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂中 Pt 以层状形式分布于  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  载体上。

9. 如权利要求 7 或 8 所述的  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂, 其特征在于, 所述  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂的载体  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  为纯  $\alpha$  相, Pt 的重量百分数为 0.5~15%。

10. 如权利要求 7 所述的  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂, 其特征在于, 所述  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂中 Pt 以层状形式分布于  $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  载体上。

11. 如权利要求 7-10 中任一项所述的  $\text{Pt}/\alpha\text{-MoC}_{1-x}$  负载型催化剂在水相中低温高效重整甲醇的应用, 所述低温是指 150~210℃。

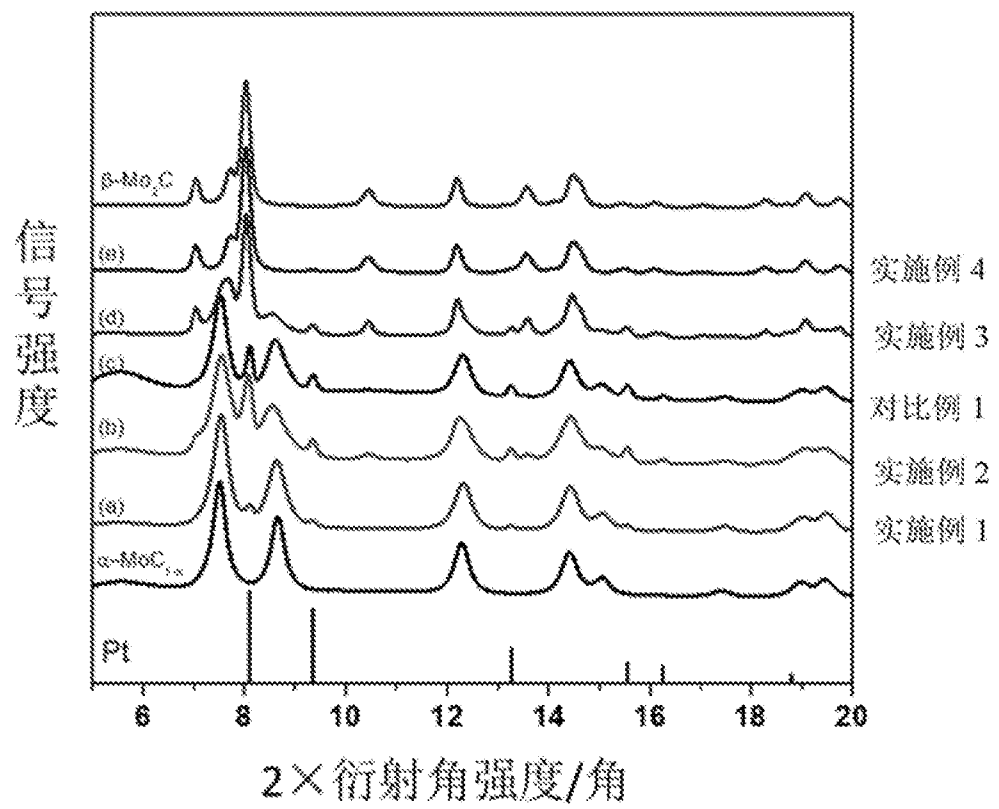


图 1

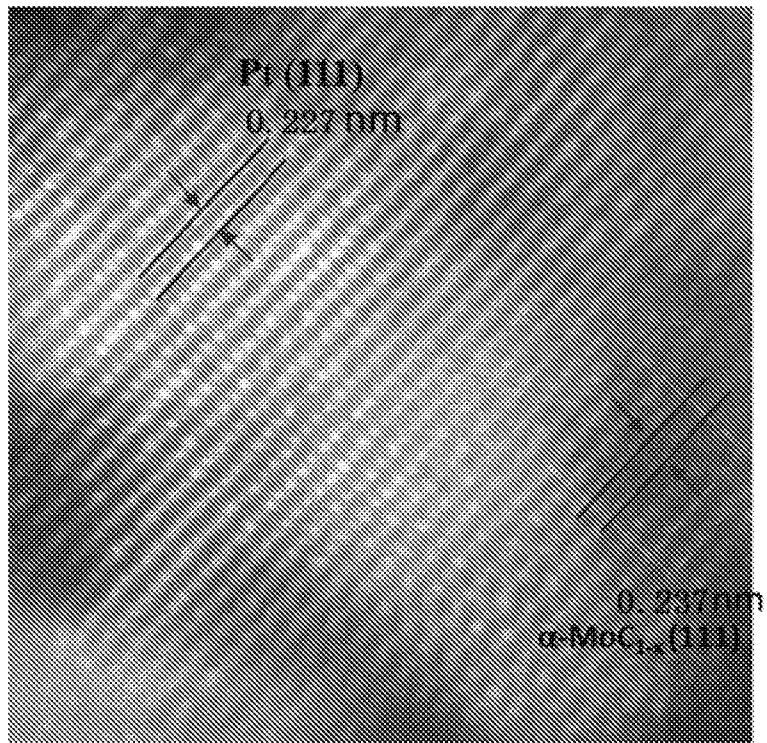


图 2

-2/4-

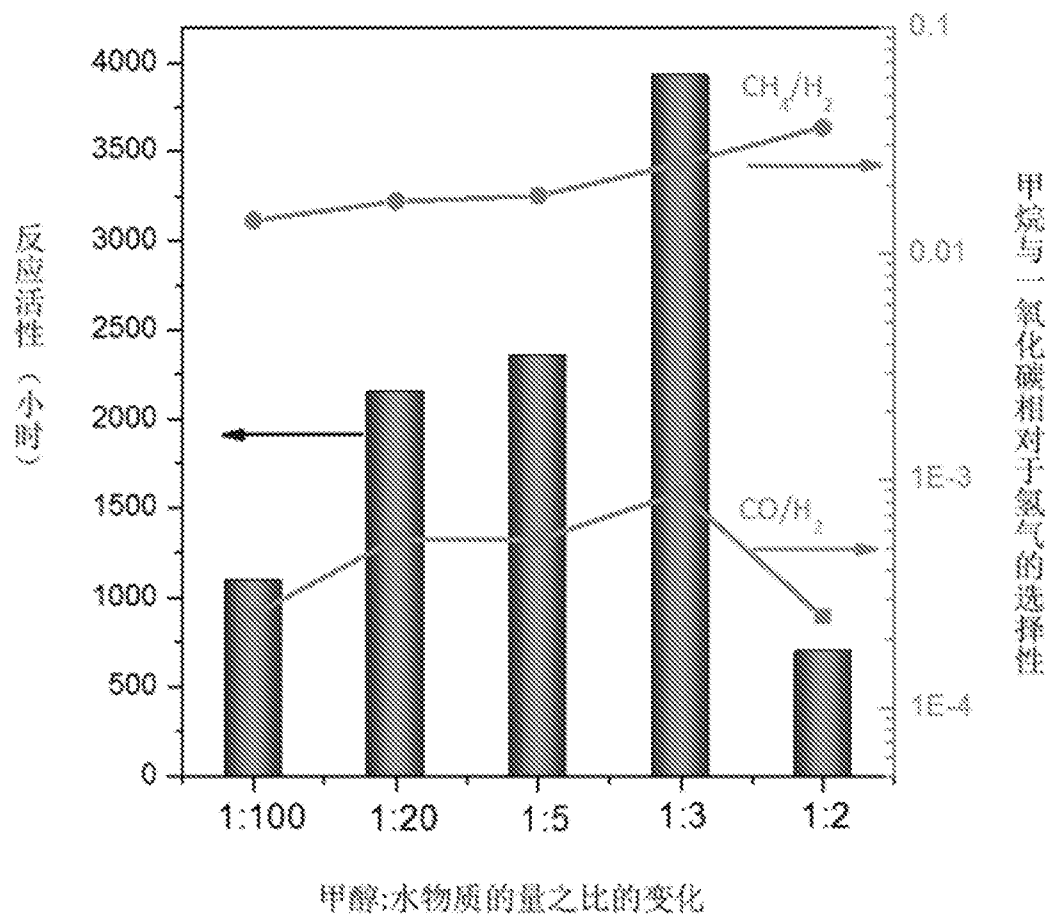


图 3

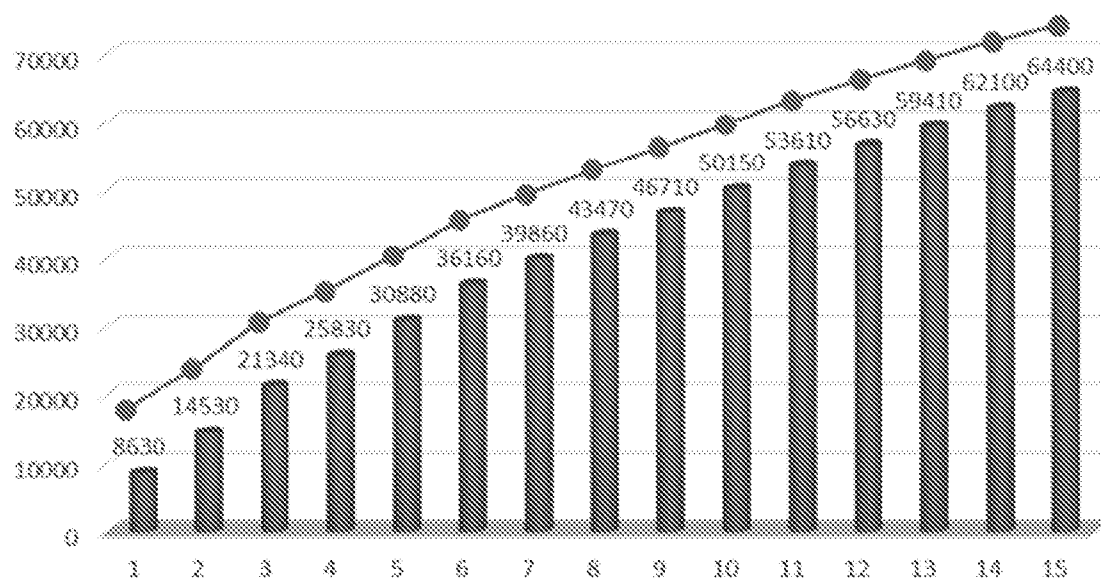
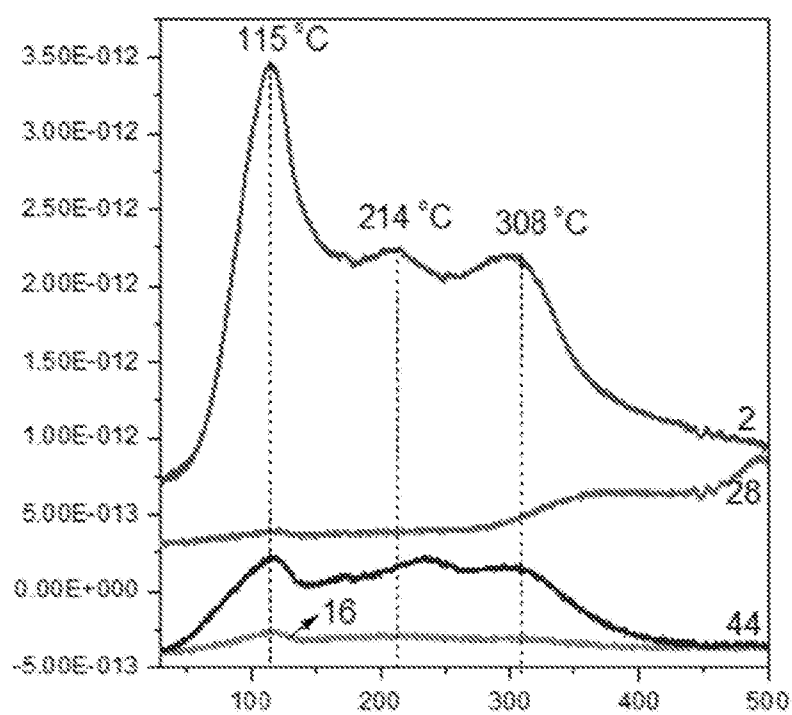


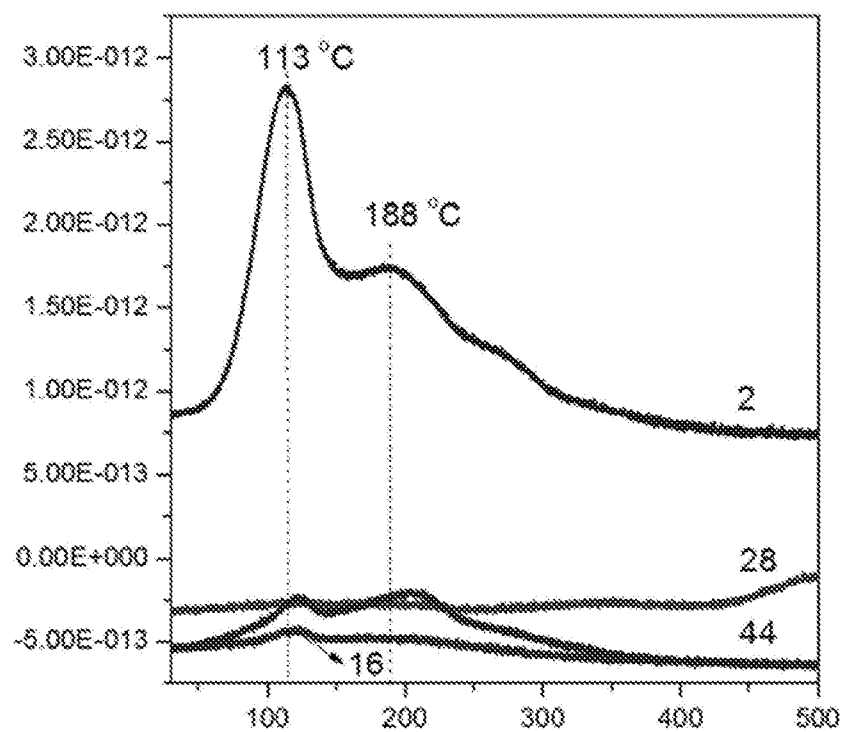
图 4

-3/4-

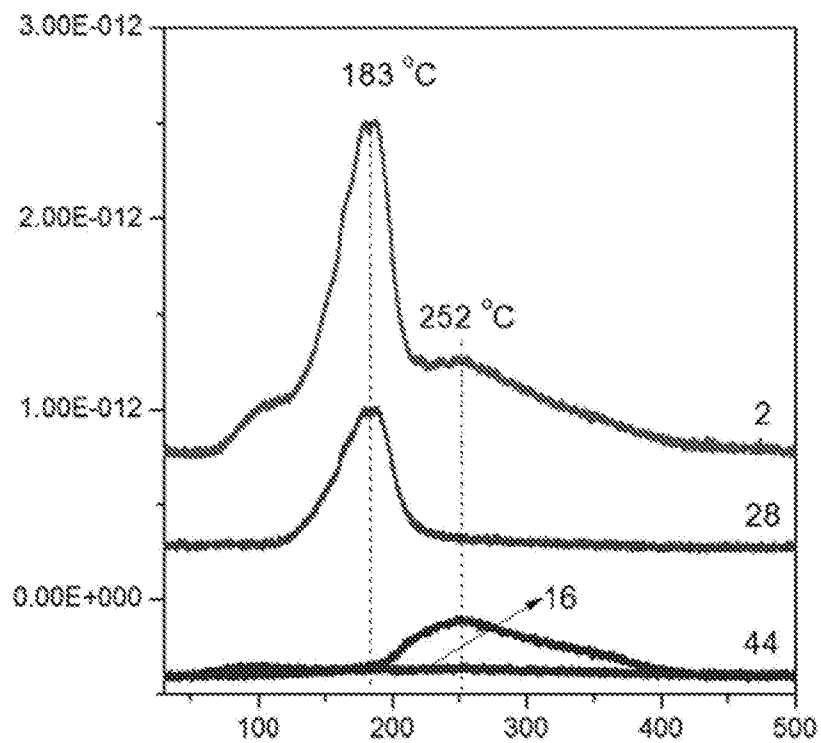


(a)

-4/4-



(b)



(c)

图 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2016/077973**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 27/22 (2006.01) i; B01J 23/42 (2006.01) i; C01B 3/32 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 27/-; B01J 23/-; C01B 3/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, EPODOC, WPI, ISI Web of Knowledge: Pt, platinum, MoC, molybdenum carbide, carbon+, reform+, methanol

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | MA, Yufei et al., "Low-temperature Steam Reforming of Methanol to Produce Hydrogen Over Various Metal-doped Molybdenum Carbide Catalysts", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, vol. 39, no. 1, 06 November 2013 (06.11.2013), ISSN: 0360-3199, pages 258-266 | 1-7, 9-11             |
| PX        | CN 104707636 A (PEKING UNIVERSITY), 17 June 2015 (17.06.2015), claims 1-10                                                                                                                                                                                         | 1-11                  |
| A         | CN 103247805 A (PEKING UNIVERSITY), 14 August 2013 (14.08.2013), the whole document                                                                                                                                                                                | 1-11                  |
| A         | US 2011053039 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.), 03 March 2011 (03.03.2011), the whole document                                                                                                                                                            | 1-11                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                                              |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                                                                     |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

|                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search<br>02 June 2016 (02.06.2016)                                                                                                                             | Date of mailing of the international search report<br><b>07 July 2016 (07.07.2016)</b> |
| Name and mailing address of the ISA/CN:<br>State Intellectual Property Office of the P. R. China<br>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao<br>Haidian District, Beijing 100088, China<br>Facsimile No.: (86-10) 62019451 | Authorized officer<br><b>YANG, Xiujuan</b><br>Telephone No.: (86-10) <b>62085013</b>   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/CN2016/077973**

| Patent Documents referred<br>in the Report | Publication Date | Patent Family    | Publication Date |
|--------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| CN 104707636 A                             | 17 June 2015     | None             |                  |
| CN 103247805 A                             | 14 August 2013   | CN 103247805 B   | 27 April 2016    |
| US 2011053039 A1                           | 03 March 2011    | KR 20110024100 A | 09 March 2011    |
|                                            |                  | KR 101110073 B1  | 15 February 2012 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                    |                                     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>A. 主题的分类</b><br>B01J 27/22 (2006.01)i; B01J 23/42 (2006.01)i; C01B 3/32 (2006.01)i<br>按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                    |                                     |
| <b>B. 检索领域</b><br>检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)<br>B01J 27/-; B01J 23/-; C01B 3/-<br>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献<br>在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))<br>CNABS, CNKI, EPODOC, WPI, ISI Web of Knowledge: Pt, platinum, MoC, molybdenum carbide, carbon+, reform+, methanol, 铂, 碳化钼, 碳化, 炭化, 甲醇, 重整                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                    |                                     |
| <b>C. 相关文件</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                    |                                     |
| 类 型*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                                                                                                                                                                                                  | 相关的权利要求                             |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Yufei Ma等. "Low-temperature steam reforming of methanol to produce hydrogen over various metal-doped molybdenum carbide catalysts," international journal of hydrogen energy, 第39卷, 第1期, 2013年 11月 6日 (2013 - 11 - 06), ISSN: 0360-3199, 第258-266页 | 1-7, 9-11                           |
| PX                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | CN 104707636 A (北京大学) 2015年 6月 17日 (2015 - 06 - 17)<br>权利要求1-10                                                                                                                                                                                    | 1-11                                |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | CN 103247805 A (北京大学) 2013年 8月 14日 (2013 - 08 - 14)<br>全文                                                                                                                                                                                          | 1-11                                |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | US 2011053039 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD等) 2011年 3月 3日 (2011 - 03 - 03)<br>全文                                                                                                                                                                  | 1-11                                |
| <input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                    |                                     |
| * 引用文件的具体类型:<br>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件<br>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利<br>"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)<br>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件<br>"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件<br>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件<br>"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性<br>"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性<br>"&" 同族专利的文件 |                                                                                                                                                                                                                                                    |                                     |
| 国际检索实际完成的日期<br>2016年 6月 2日                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                    | 国际检索报告邮寄日期<br>2016年 7月 7日           |
| ISA/CN的名称和邮寄地址<br>中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN)<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088<br>传真号 (86-10)62019451                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                    | 授权官员<br>杨秀娟<br>电话号码 (86-10)62085013 |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/077973

| 检索报告引用的专利文件 |            |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 | 公布日<br>(年/月/日)            |
|-------------|------------|----|----------------|------|---------------------------|
| CN          | 104707636  | A  | 2015年 6月 17日   | 无    |                           |
| CN          | 103247805  | A  | 2013年 8月 14日   | CN   | 103247805 B 2016年 4月 27日  |
| US          | 2011053039 | A1 | 2011年 3月 3日    | KR   | 20110024100 A 2011年 3月 9日 |
|             |            |    |                | KR   | 101110073 B1 2012年 2月 15日 |