



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111545199 A

(43)申请公布日 2020.08.18

(21)申请号 202010452923.6

B01D 53/72(2006.01)

(22)申请日 2020.05.26

(71)申请人 北京工业大学

地址 100124 北京市朝阳区平乐园100号

(72)发明人 刘雨溪 高如意 戴洪兴 邓积光

张潞心 王宇欣

(74)专利代理机构 北京思海天达知识产权代理

有限公司 11203

代理人 张立改

(51) Int. Cl.

B01J 23/63(2006.01)

B01J 37/06(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

B01D 53/86(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

一种用于对二甲苯高效氧化净化的负载型铂锡双金属催化剂

(57)摘要

一种用于对二甲苯高效氧化净化的负载型铂锡双金属催化剂,属于催化化学与环境化学领域。将PtSn-c双金属纳米粒子负载到CeO<sub>2</sub>载体上,经过焙烧后形成PtSn-c/CeO<sub>2</sub>催化剂。制备方法为:采用溶剂热法,将乙酰丙酮铂和二水氯化亚锡同时还原,形成Pt<sub>3</sub>Sn双金属纳米粒子,然后纳米粒子用NaOH腐蚀,得到PtSn-c纳米粒子,采用吸附法将其负载到CeO<sub>2</sub>载体上。将负载后的催化剂先在管式炉中550℃焙烧,形成PtSn-c/CeO<sub>2</sub>双金属纳米催化剂。本发明所制备的PtSn-c/CeO<sub>2</sub>纳米催化剂制备过程简单,对二甲苯的氧化表现出良好的催化活性,在大气污染控制领域具有良好的应用前景。

1. 一种用于对二甲苯高效氧化净化的负载型铂锡双金属催化剂的制备方法,其特征在于,先通过溶剂热合成的方法制备出Pt<sub>3</sub>Sn纳米粒子,加入NaOH腐蚀,再采用吸附法将PtSn-c粒子负载到CeO<sub>2</sub>载体上,随后经过焙烧形成PtSn-c/CeO<sub>2</sub>催化剂。

2. 按照权利要求1所述的一种用于对二甲苯高效氧化净化的负载型铂锡双金属催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 利用溶剂热法制备Pt<sub>3</sub>Sn纳米粒子:称取乙酰丙酮铂、二水氯化亚锡、聚乙烯吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺,室温下搅拌溶解20min,形成前驱体溶液,将其装入反应釜中,160-200℃反应10-15h;反应好的溶液降至室温放入离心管中,加入丙酮和乙醇洗涤3-4次,得到Pt<sub>3</sub>Sn双金属纳米粒子;将所制得的Pt<sub>3</sub>Sn纳米粒子均匀分散至乙醇中保存;优选每0.024-0.025mmol乙酰丙酮铂,对应0.008mmol二水氯化亚锡、80mg聚乙烯吡咯烷酮、6mL N,N-二甲基甲酰胺;

(2) 将上述(1)中得到的Pt<sub>3</sub>Sn纳米粒子腐蚀:称取氢氧化钠、聚乙烯吡咯烷酮放到上述保存Pt<sub>3</sub>Sn纳米粒子的乙醇溶液中,60℃-80℃加热搅拌10-15h,将反应好的溶液降至室温放置于离心管中,加入水洗涤2-3次,得到PtSn-c纳米粒子;将所制的的粒子保存于乙醇中;氢氧化钠、聚乙烯吡咯烷酮的质量比(8-12):1,氢氧化钠在乙醇溶液中的浓度1.5-3M;

(3) 采用吸附法将上述制得的PtSn-c纳米粒子负载在CeO<sub>2</sub>上,经过焙烧得到PtSn-c/CeO<sub>2</sub>双金属催化剂;具体步骤如下:

将一定量的CeO<sub>2</sub>载体放置于盛放PtSn-c纳米粒子的乙醇溶液中,搅拌12h后离心,干燥得到催化剂;将催化剂放入管式炉中,500-600℃(优选550℃)焙烧2h,得到最终的负载型PtSn-c/CeO<sub>2</sub>双金属催化剂。

3. 按照权利要求1或2所述的一种用于对二甲苯高效氧化净化的负载型铂锡双金属催化剂的制备方法,其特征在于,PtSn-c纳米粒子负载量为使得催化剂中Pt的负载量为0.2-0.5wt%。

4. 按照权利要求1-3任一项所述的方法制备得到的一种用于对二甲苯高效氧化净化的负载型铂锡双金属催化剂。

5. 按照权利要求1-3任一项所述的方法制备得到的一种用于对二甲苯高效氧化净化的负载型铂锡双金属催化剂的应用,应用于二甲苯的催化氧化,最终得到二氧化碳和水。

## 一种用于对二甲苯高效氧化净化的负载型铂锡双金属催化剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种PtSn-c双金属纳米催化剂及其制备方法,具体涉及采用溶剂热合成的方法制备出Pt<sub>3</sub>Sn纳米粒子,并对其用NaOH腐蚀,采用吸附法将其负载到CeO<sub>2</sub>上,再经过焙烧形成PtSn-c/CeO<sub>2</sub>催化剂,该催化剂对二甲苯的催化氧化具有很好的效果,属于催化化学与环境化学领域。

### 背景技术

[0002] 随着工业技术的发展,大量的工业废气排到大气中,因此大气污染控制尤为重要。挥发性有机物(Volatile Organic Compounds,简称VOCs)的主要来源包括工业固定排放源、机动车尾气排放和日常生活排放源等,工业固定排放源是主要的排放源。VOCs参与大气环境中臭氧和二次气溶胶的形成,其对区域性大气臭氧污染、光化学污染和PM<sub>2.5</sub>污染具有重要的影响。绝大部分的VOCs对人体有危害,而二甲苯对眼及上呼吸道有刺激作用,高浓度时对中枢神经系统有麻醉作用,是疑似致癌物质。在众多处理VOCs的方法中,催化氧化法因其能耗低,无二次污染等优点被认为是最有效的方法之一,该方法的关键是研发出良好的低温氧化活性、高温稳定性和价格低廉的催化剂。负载贵金属催化剂具有催化活性高、选择性好、使用寿命长、抗毒性能优异等特点,但是贵金属价格昂贵,催化剂容易中毒,高温下易于烧结而失活。过渡金属氧化物使用的原料价格低廉,相对于负载贵金属催化剂在使用成本上有较大优势,其制备方法也较为简单,但是催化活性相对较差。而双金属催化剂利用双金属之间存在的协同作用,电子效应等优势,来改善贵金属催化剂所具有的劣势,以及减少贵金属用量,降低催化剂成本,提高催化活性。

[0003] 目前国内外对二甲苯的催化氧化催化剂做出了大量的研究并取得了一些成果。Xie等(Xie Shaohua, et al., Journal of catalysis, 2017, 352:282-292)采用KIT-6法和还原法制备了介孔CoO和介孔CoO<sub>x</sub>催化剂,用于邻二甲苯的催化氧化,二甲苯转化的T<sub>90%</sub>分别约为250℃和240℃。Liu等(Liu Lizhong, et al., Journal of Hazardous Materials, 2019, 362:178-186)采用了原位的方法制备了γ-MnO<sub>2</sub>/SMO催化剂对二甲苯的催化氧化,反应的T<sub>90%</sub>为200℃。

[0004] 据我们所知,目前并没有文献和专利报道过利用液相还原法制备的Pt<sub>3</sub>Sn纳米颗粒并将其腐蚀及负载后组成Pt<sub>3</sub>Sn-c/CeO<sub>2</sub>催化剂用于催化氧化二甲苯的研究。

### 发明内容

[0005] 本发明的内容在于利用溶剂热法制备了Pt<sub>3</sub>Sn纳米粒子,并对其用NaOH腐蚀,采用吸附法将其负载到CeO<sub>2</sub>上,经过焙烧形成负载型PtSn-c/CeO<sub>2</sub>催化剂。上述催化剂中Pt的负载量为0.2-0.5wt%。

[0006] 上述的PtSn-c双金属纳米粒子的特点在于制备得到的纳米晶尺寸均一,其制备方法为:先通过溶剂热合成的方法制备出Pt<sub>3</sub>Sn纳米粒子,加入NaOH腐蚀,再采用吸附法将PtSn-c粒子负载到CeO<sub>2</sub>载体上,随后经过焙烧形成PtSn-c/CeO<sub>2</sub>催化剂。

[0007] 具体包括以下步骤:

[0008] (1) 利用溶剂热法制备Pt<sub>3</sub>Sn纳米粒子:称取乙酰丙酮铂、二水氯化亚锡、聚乙烯吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺,室温下搅拌溶解20min,形成前驱体溶液,将其装入反应釜中,160-200℃反应10-15h;反应好的溶液降至室温放入离心管中,加入丙酮和乙醇洗涤3-4次,得到Pt<sub>3</sub>Sn双金属纳米粒子;将所制得的Pt<sub>3</sub>Sn纳米粒子均匀分散至乙醇中保存;优选每0.024-0.025mmol乙酰丙酮铂,对应0.008mmol二水氯化亚锡、80mg聚乙烯吡咯烷酮、6mL N,N-二甲基甲酰胺;

[0009] (2) 将上述(1)中得到的Pt<sub>3</sub>Sn纳米粒子腐蚀:称取氢氧化钠、聚乙烯吡咯烷酮放到上述保存Pt<sub>3</sub>Sn纳米粒子的乙醇溶液中,60℃-80℃加热搅拌10-15h,将反应好的溶液降至室温放置于离心管中,加入水洗涤2-3次,得到PtSn-c纳米粒子;将所制的的粒子保存于乙醇中;氢氧化钠、聚乙烯吡咯烷酮的质量比(8-12):1,氢氧化钠在乙醇溶液中的浓度1.5-3M;

[0010] (3) 采用吸附法将上述制得的PtSn-c纳米粒子负载在CeO<sub>2</sub>上,经过焙烧得到PtSn-c/CeO<sub>2</sub>双金属催化剂;具体步骤如下:

[0011] 将一定量的CeO<sub>2</sub>载体放置于盛放PtSn-c纳米粒子的乙醇溶液中,搅拌12h后离心,干燥得到催化剂;将催化剂放入管式炉中,500-600℃(优选550℃)焙烧2h,得到最终的负载型PtSn-c/CeO<sub>2</sub>双金属催化剂。

[0012] PtSn-c纳米粒子负载量为使得催化剂中Pt的负载量为0.2-0.5wt%。

[0013] 本发明所得催化剂应用于二甲苯的催化氧化,最终得到二氧化碳和水。

[0014] 在二甲苯浓度为1000ppm、二甲苯/氧气摩尔比为1/400和空速为40000mL/(g·h)的反应条件下,该催化剂T<sub>50%</sub>(二甲苯转化率达到50%时所需反应温度)和T<sub>90%</sub>(二甲苯转化率达到90%时所需反应温度)分别为155℃和170℃。

[0015] 本发明具有制备方法新颖制备过程简单等特征。本发明制备的优点是通过腐蚀暴露更多的活性位点,PtSn-c/CeO<sub>2</sub>催化剂对二甲苯氧化具有优异的催化活性,在二甲苯催化氧化领域具有良好的应用前景。

[0016] 利用D8 ADVANCE型X射线衍射仪(XRD)、JEOL-2010型透射电子显微镜(TEM)和岛津GC-2014气相色谱(GC)等仪器测定所得催化剂的晶体结构、粒子形貌以及对二甲苯的催化氧化活性。结果表明,采用本发明的方法所制得的各样品均具有较好的结晶度,PtSn-c纳米粒子形貌规整,双金属负载型催化剂对二甲苯的催化氧化活性相比较负载型纯铂催化剂显著提高。

## 附图说明

[0017] 图1为所制得催化剂的XRD谱图。其中曲线(a),(b)和(c)分别为PtSn-c,Pt<sub>3</sub>Sn和Pt纳米粒子(NPs)的XRD谱图,(d),(e)和(f)分别为Pt/CeO<sub>2</sub>,Pt<sub>3</sub>Sn/CeO<sub>2</sub>和PtSn-c/CeO<sub>2</sub>催化剂的XRD谱图。

[0018] 图2为所制得催化剂的TEM照片。图中(A),(B)和(C)分为PtSn-c NPs,Pt<sub>3</sub>Sn NPs和Pt NPs的TEM照片,(D)为PtSn-c/CeO<sub>2</sub>的TEM照片,(E,F)分别为对比样品Pt<sub>3</sub>Sn/CeO<sub>2</sub>和Pt/CeO<sub>2</sub>催化剂的TEM照片。

[0019] 图3为所制得PtSn-c/CeO<sub>2</sub>和对比样品Pt<sub>3</sub>Sn/CeO<sub>2</sub>和Pt/CeO<sub>2</sub>催化剂对二甲苯催化

氧化的活性曲线图。反应条件为:1000ppm二甲苯+40vol%氧气+氮气(平衡气),空速为40000mL/(g·h)。

### 具体实施方式

[0020] 为了进一步阐述本发明,下面以实施例作详细说明,但发明并不限于以下实施例。

#### [0021] 实施例1

[0022] (1) 利用溶剂热法制备Pt<sub>3</sub>Sn纳米粒子:称取乙酰丙酮铂,二水氯化亚锡,聚乙烯吡咯烷酮,N,N-二甲基甲酰胺,室温下搅拌溶解20min,形成前驱体溶液,将其装入反应釜中,180℃反应12h;反应好的溶液降至室温放入离心管中,加入丙酮和乙醇洗涤3-4次,得到Pt<sub>3</sub>Sn双金属纳米粒子。将所制得的Pt<sub>3</sub>Sn纳米粒子均匀分散至5mL乙醇中保存。优选每0.025mmol乙酰丙酮铂,对应0.008mmol二水氯化亚锡,80mg聚乙烯吡咯烷酮,6mL N,N-二甲基甲酰胺;

[0023] 或(1)利用溶剂热法制备Pt纳米粒子:称取乙酰丙酮铂,聚乙烯吡咯烷酮,N,N-二甲基甲酰胺,室温下搅拌溶解20min,形成前驱体溶液,将其装入反应釜中,180℃反应12h;反应好的溶液降至室温放入离心管中,加入丙酮和乙醇洗涤3-4次,得到Pt纳米粒子。将所制得的Pt纳米粒子均匀分散至5mL乙醇中保存。优选每0.025mmol乙酰丙酮铂,对应80mg聚乙烯吡咯烷酮,6mL N,N-二甲基甲酰胺。

[0024] (2) 将上述(1)中得到的Pt<sub>3</sub>Sn纳米粒子腐蚀:称取氢氧化钠、聚乙烯吡咯烷酮放到上述保存Pt<sub>3</sub>Sn纳米粒子的乙醇溶液中,70℃加热搅拌12h,将反应好的溶液降至室温放置于离心管中,加入水洗涤2-3次,得到PtSn-c纳米粒子;将所制的的粒子保存于乙醇中;氢氧化钠、聚乙烯吡咯烷酮的质量比32:3,氢氧化钠在乙醇溶液中的浓度2M;

[0025] (3) 采用吸附法将制得的上述粒子Pt<sub>3</sub>Sn纳米粒子、Pt纳米粒子、PtSn-c纳米粒子负载在CeO<sub>2</sub>上,经过焙烧得到催化剂。具体步骤如下:

[0026] 将一定量的CeO<sub>2</sub>载体分别放置于盛放Pt<sub>3</sub>Sn纳米粒子、Pt纳米粒子、PtSn-c纳米粒子乙醇溶液中,搅拌12h后离心,干燥得到催化剂。将催化剂放入管式炉中,550℃焙烧2h,得到最终的负载型Pt<sub>3</sub>Sn/CeO<sub>2</sub>、Pt/CeO<sub>2</sub>、PtSn-c/CeO<sub>2</sub>金属催化剂。

[0027] 上述金属催化剂中Pt<sub>3</sub>Sn纳米粒子、Pt纳米粒子、PtSn-c纳米粒子的负载量使得Pt在整个催化剂中的负载量为0.4wt%。

[0028] 在二甲苯浓度为1000ppm、二甲苯/氧气摩尔比为1/400和空速为40000mL/(g·h)的反应条件下,该催化剂T<sub>50%</sub>(二甲苯转化率达到50%时所需反应温度)和T<sub>90%</sub>(二甲苯转化率达到90%时所需反应温度)分别为155℃和170℃。氧化产物为二氧化碳和水。

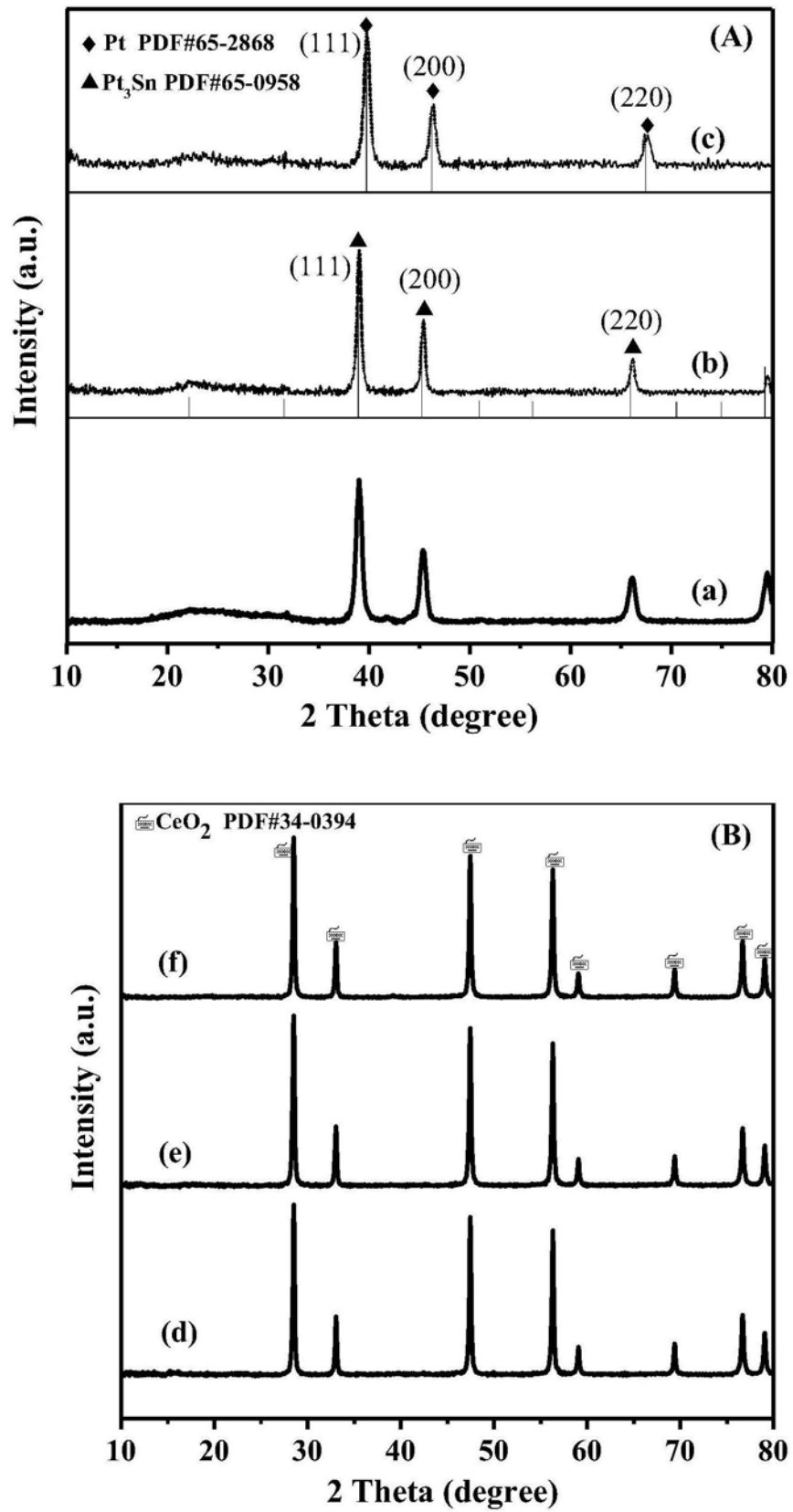


图1

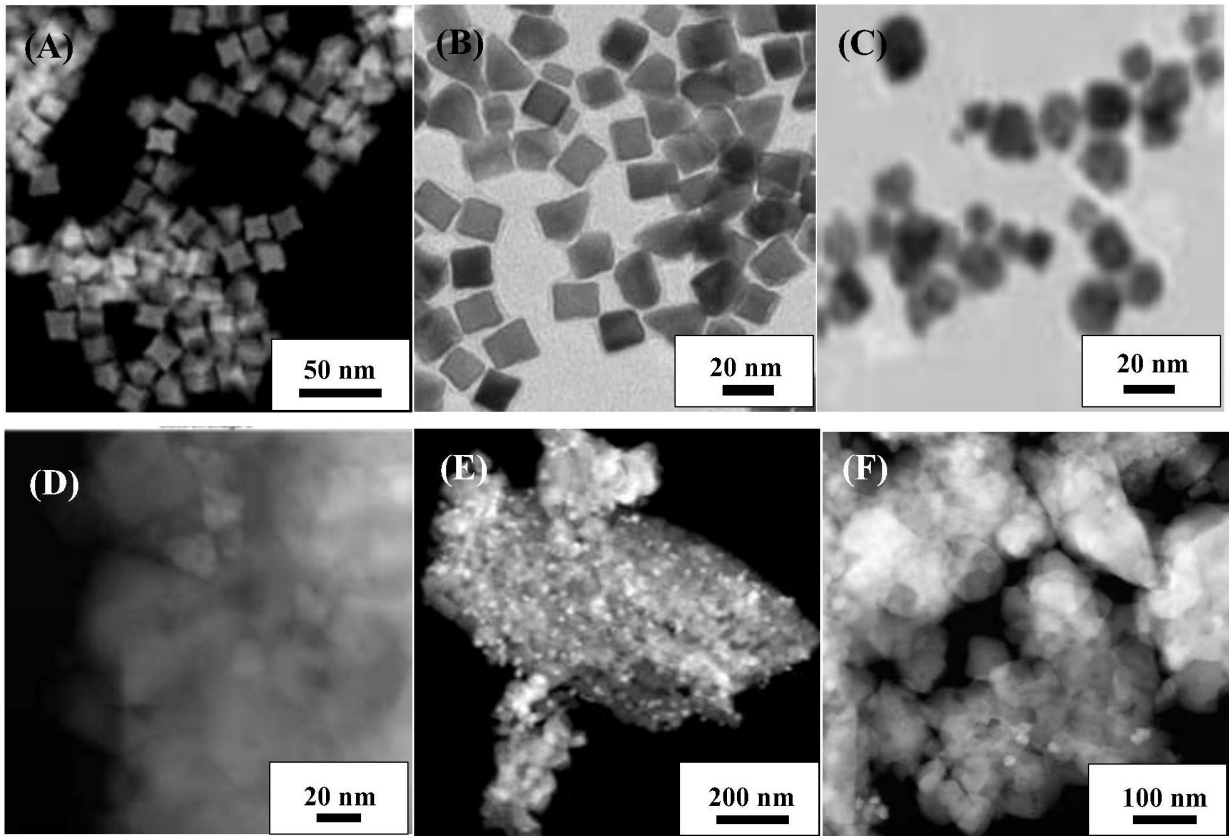


图2

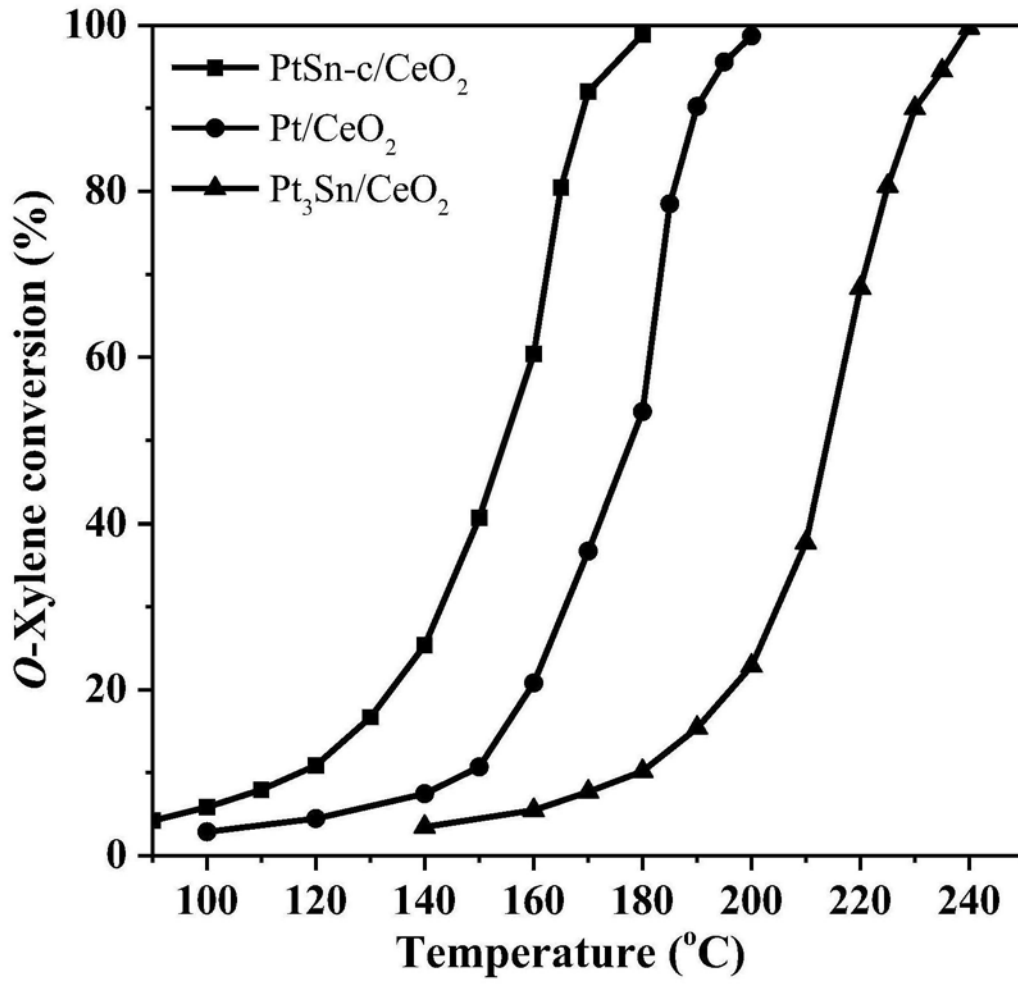


图3