



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104307548 B

(45)授权公告日 2017.02.15

(21)申请号 201410604645.6

CN 1030262 A, 1989.01.11, 全文.

(22)申请日 2014.11.03

US 2012/0244385 A1, 2012.09.27, 全文.

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104307548 A

姜云冬. 碳钢表面双辉等离子渗镀 WC 陶瓷膜的工艺探索及性能研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑》.2011,(第6期),摘要,第12-16页.

(43)申请公布日 2015.01.28

(73)专利权人 太仓派欧技术咨询服务有限公司

审查员 游震亚

地址 215400 江苏省苏州市太仓市科教新城健雄路20号

(72)发明人 沙李丽 聂丽丽

(51)Int.Cl.

B01J 27/22(2006.01)

(56)对比文件

CN 1994560 A, 2007.07.11, 权利要求1.

CN 1386890 A, 2002.12.25, 全文.

CN 1047705 A, 1990.12.12, 全文.

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种Pt族金属点缀活性点的过渡金属催化剂的制备方法

(57)摘要

本发明提供一种Pt族金属点缀活性点的过渡金属催化剂的制备方法,以金相砂纸处理并超声清洗载体表面,之后烘干,将载体放在双辉炉阴极上,碳靶放在源极上,设置极间距、阴极电压、源极电压等参数,抽真空通氩气,在等离子轰击下渗碳,保温一段时间后以一定速率降至室温,即在载体上获得碳层,然后以同样方法改变参数渗钨,将制好的涂层在1000~2000℃常压氩气气氛中高温处理,最后在涂层表面渗Pt族金属,高温处理促使Pt族金属再结晶形成介孔。此法沉积速度快,载体侧面背面均包覆了涂层,涂层均匀致密,不会出现裂纹,载体与涂层之间结合较好,制得的催化剂具有较好地催化活性和抗积炭性能。

1. 一种Pt族金属点缀活性点的过渡金属催化剂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1)用金相砂纸处理并超声清洗载体表面,之后烘干;

(2)将载体放入双辉炉阴极上,将碳靶放在双辉炉源极上,与载体之间的距离为10~20mm,调节阴极电压至400~500V,源极电压至850~900V,抽真空通入氩气;

(3)以10~50°C/min的速率升温至700~900°C,在10~48Pa工作气压下进行渗碳,保温1~3h后以1~10°C/min的速率降温至室温后取出;

(4)将渗过碳的载体放入双辉炉阴极上,将钨靶放在双辉炉源极上,与载体之间的距离为20~25mm,调节阴极电压至410~460V,源极电压至810~860V,抽真空通入氩气;

(5)以10~50°C/min的速率升温至700~950°C,在10~48Pa工作气压下进行渗钨,保温1~3.5h后以1~10°C/min的速率降温至室温后取出;

(6)将制备好的涂层在1000~2000°C,常压氩气气氛中高温处理0.1~1h;

(7)将渗过碳、钨的载体放入双辉炉阴极上,将Pt族金属靶材放在双辉炉源极上,与载体之间的距离为20~25mm,调节阴极电压至500~600V,源极电压至900~950V,抽真空通入氩气;

(8)以10~50°C/min的速率升温至700~950°C,在10~48Pa工作气压下进行渗Pt族金属,保温1~3.5h后以1~10°C/min的速率降温至室温后取出;

(9)将制备好的涂层在1000~2000°C,常压氩气气氛中高温处理0.1~1h。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于所述的载体是Al₂O₃、MgO、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、泡沫陶瓷、稀土金属氧化物、复合氧化物或碳/碳复合材料。

一种Pt族金属点缀活性点的过渡金属催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化剂的制备方法,特别是涉及一种Pt族金属点缀活性点的过渡金属催化剂的制备方法。

背景技术

[0002] 甲烷是天然气的主要成分,随着石油资源的日益枯竭,储量丰富的天然气资源将成为最具希望的替代能源之一。面对巨大的资源优势,天然气的利用水平还很低。因此,将天然气通过化学催化等手段转化为易于运输的液体燃料或高附加值的化工产品,已为世界范围内众多研究者所关注。一般来说,甲烷制合成气有三条途径:即水蒸气重整,甲烷部分氧化和二氧化碳重整。其中二氧化碳重整制合成气过程具有如下优点:(1)产生的合成气中 H_2/CO 比约为1,可直接作为羰基合成的原料,弥补了水蒸气重整制得的合成气中碳氢比较高的不足;(2)同时利用了甲烷和二氧化碳这两种对地球危害最大的气体,改善了人类的生态环境;(3)甲烷-二氧化碳重整是具有较大反应热的可逆反应,可以作为能量储存的介质。该过程是一强吸热反应($\Delta H = 248 \text{ kJ/mol}$),需要较高的反应温度(800°C)。因此,研制高活性、高选择和高稳定的催化剂是甲烷催化重整实现工业应用的关键因素之一,也是该领域研究中的热点。

[0003] 第Ⅷ族过渡金属催化剂(除Os外)、W的碳化物等都具有较好的反应活性和抗积炭性能,因而可以作为甲烷二氧化碳催化重整反应的催化剂。若以双金属为活性成分,由于双金属间产生一定的协同作用,可以取得一个相互促进的效果,故双金属催化剂具有更加优越的催化活性和抗积炭性能。在众多类型催化剂中,介孔结构催化剂具有较大的比表面积和孔容积,较好的抗积炭和抗烧结性等特点,近年来发展迅速,但是目前催化剂结构多选择载体结构为介孔结构,用量相对较大,但选择负载为介孔结构的催化剂还很少见。催化剂性能与载体、催化剂的制备方法等也有密切的关系,制备方法的不同,催化剂的性能会呈现较大差异。

[0004] 申请号为201110102844.3的中国专利公开了一种甲烷二氧化碳重整制合成气的方法,属于有机化工及催化剂制备领域,其特征在于是一种采用一步或多步浸渍法将催化剂各活性组分及助剂负载在载体上,且在常压下催化甲烷二氧化碳重整制合成气的技术方案。采用一次或多次浸渍后的前驱物,经过静置、干燥、焙烧、还原后,可直接用于固定床甲烷二氧化碳重整制合成气。该方法制备的催化剂在 1atm , 800°C 和 $GHSV = 1.2 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 条件下,90%及以上甲烷转化率稳定在860h,90%及以上二氧化碳转化率稳定在960h。当反应进行到1000h时,催化剂对 CH_4 的转化率在70%,对 CO_2 的转化率在86%。

[0005] 申请号为201110102844.3的中国专利公开了一种甲烷二氧化碳重整获得合成气的镍基催化剂及其制备方法,第一步配制混合溶液:以 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和去离子水为原料配制混合溶液;该混合溶液中, $Ni(NO_3)_2$ 的浓度为 0.2 mol/L 至 0.5 mol/L , $Mg(NO_3)_2$ 浓度为 0.3 mol/L 至 0.6 mol/L ;第二步制备:先将 $\gamma-Al_2O_3$ 加入旋转蒸发仪内,加热,抽真空,加热到 40°C 至 60°C ,真空度达到 0.065 MPa 至 0.085 MPa 下,保持5分钟至10

分钟;在上述真空度下,将上述第一步所得混合溶液加入上述旋转蒸发仪中,且使旋转蒸发仪中的固体完全浸没于混合溶液中;在上述真空度下,保持液相温度30℃至50℃,在旋转条件下,维持20小时至30小时;然后,在上述真空度和旋转下,升温到60℃至80℃,干燥或蒸发至无液相,得到固形物;最后,在650℃至750℃下,将该固形物焙烧4小时至6小时,即制备获得镍基催化剂。

[0006] 以上两个专利都可以制得甲烷二氧化碳催化重整反应的催化剂,但是活性组分与载体间的结合力较差,活性组分容易脱落;除此之外,工艺相对复杂,沉积速率较慢,工作效率较低。

发明内容

[0007] 本发明旨在克服现有技术的不足,提供一种Pt族金属点缀活性点的过渡金属催化剂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

[0008] (1)用金相砂纸处理并超声清洗载体表面,之后烘干;

[0009] (2)将载体放入双辉炉阴极上,将碳靶放在双辉炉源极上,与载体之间的距离为10~20mm,调节阴极电压至400~500V,源极电压至850~900V,抽真空通入氩气;

[0010] (3)以10~50℃/min的速率升温至700~900℃,在10~48Pa工作气压下进行渗碳,保温1~3h后以1~10℃/min的速率降温至室温后取出;

[0011] (4)将渗过碳的载体放入双辉炉阴极上,将钨靶放在双辉炉源极上,与载体之间的距离为20~25mm,调节阴极电压至410~460V,源极电压至810~860V,抽真空通入氩气;

[0012] (5)以10~50℃/min的速率升温至700~950℃,在10~48Pa工作气压下进行渗钨,保温1~3.5h后以1~10℃/min的速率降温至室温后取出;

[0013] (6)将制备好的涂层在1000~2000℃,常压氩气气氛中高温处理0.1~1h;

[0014] (7)将渗过碳、钨的载体放入双辉炉阴极上,将Pt族金属靶材(包括Pt、Pd、Rh、Ru或Ir金属)放在双辉炉源极上,与载体之间的距离为20~25mm,调节阴极电压至500~600V,源极电压至900~950V,抽真空通入氩气;

[0015] (8)以10~50℃/min的速率升温至700~950℃,在10~48Pa工作气压下进行渗Pt族金属,保温1~3.5h后以1~10℃/min的速率降温至室温后取出;

[0016] (9)将制备好的涂层在1000~2000℃,常压氩气气氛中高温处理0.1~1h。

[0017] 所述的载体是Al₂O₃、MgO、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、泡沫陶瓷、稀土金属氧化物、复合氧化物或碳/碳复合材料。

[0018] 本发明的优点:(1)涂层的沉积速度较快,大大提高了涂层制备的效率。(2)靶材和载体之间产生高密度的等离子云,载体的侧面背面都包覆了涂层。(3)渗碳渗钨结束后,还进行高温处理,碳层和钨层转化为碳化钨涂层,涂层均匀致密,不会出现裂纹,载体与涂层之间结合较好。(4)渗Pt族金属结束后,进行高温处理,促使Pt族金属再结晶,形成了活性点,表面Pt族金属具有介孔结构,增强了材料的催化活性和抗积炭性能。

具体实施方式

[0019] 下面结合具体实施例,进一步阐明本发明,应理解这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围,在阅读了本发明之后,本领域技术人员对本发明的各种等价

形式的修改均落于本申请所附权利要求所限定。

[0020] 实施例1

[0021] 一种Pt族金属点缀活性点的过渡金属催化剂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

[0022] (1)用金相砂纸处理并超声清洗SiO₂载体表面,之后烘干;

[0023] (2)将载体放入双辉炉阴极上,将碳靶放在双辉炉源极上,与载体之间的距离为20mm,调节阴极电压至500V,源极电压至900V,抽真空通入氩气;

[0024] (3)以50℃/min的速率升温至900℃,在48Pa工作气压下进行渗碳,保温3h后以10℃/min的速率降温至室温后取出;

[0025] (4)将渗过碳的载体放入双辉炉阴极上,将钨靶放在双辉炉源极上,与载体之间的距离为25mm,调节阴极电压至460V,源极电压至860V,抽真空通入氩气;

[0026] (5)以50℃/min的速率升温至950℃,在48Pa工作气压下进行渗钨,保温3.5h后以10℃/min的速率降温至室温后取出;

[0027] (6)将制备好的涂层在2000℃,常压氩气气氛中高温处理1h;

[0028] (7)将渗过碳、钨的载体放入双辉炉阴极上,将Pt靶放在双辉炉源极上,与载体之间的距离为25mm,调节阴极电压至600V,源极电压至950V,抽真空通入氩气;

[0029] (8)以50℃/min的速率升温至950℃,在48Pa工作气压下进行渗Pt金属,保温3.5h后以10℃/min的速率降温至室温后取出;

[0030] (9)将制备好的涂层在2000℃,常压氩气气氛中高温处理1h。

[0031] 实施例2

[0032] 一种Pt族金属点缀活性点的过渡金属催化剂的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

[0033] (1)用金相砂纸处理并超声清洗Al₂O₃载体表面,之后烘干;

[0034] (2)将载体放入双辉炉阴极上,将碳靶放在双辉炉源极上,与载体之间的距离为15mm,调节阴极电压至450V,源极电压至850V,抽真空通入氩气;

[0035] (3)以25℃/min的速率升温至800℃,在35Pa工作气压下进行渗碳,保温2h后以5℃/min的速率降温至室温后取出;

[0036] (4)将渗过碳的载体放入双辉炉阴极上,将钨靶放在双辉炉源极上,与载体之间的距离为20mm,调节阴极电压至430V,源极电压至830V,抽真空通入氩气;

[0037] (5)以25℃/min的速率升温至850℃,在35Pa工作气压下进行渗钨,保温2h后以5℃/min的速率降温至室温后取出;

[0038] (6)将制备好的涂层在1500℃,常压氩气气氛中高温处理0.5h;

[0039] (7)将渗过碳、钨的载体放入双辉炉阴极上,将Rh靶放在双辉炉源极上,与载体之间的距离为20mm,调节阴极电压至500V,源极电压至900V,抽真空通入氩气;

[0040] (8)以25℃/min的速率升温至850℃,在35Pa工作气压下进行渗Rh,保温2h后以5℃/min的速率降温至室温后取出;

[0041] (9)将制备好的涂层在1500℃,常压氩气气氛中高温处理0.5h。

[0042] 上述仅为本发明的两个具体实施方式,但本发明的设计构思并不局限于此,凡利用此构思对本发明进行非实质性的改动,均应属于侵犯本发明保护的范畴的行为。但凡是

未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何形式的简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围。