



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410093820.6

[43] 公开日 2005年8月3日

[11] 公开号 CN 1647858A

[22] 申请日 2004.12.1

[21] 申请号 200410093820.6

[71] 申请人 天津大学

地址 300072 天津市南开区卫津路 92 号天津大学

[72] 发明人 刘昌俊 邹吉军 张月萍

[74] 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代理事务所

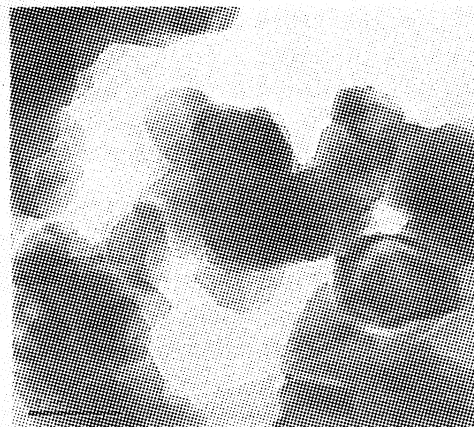
代理人 王 丽

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 3 页

[54] 发明名称 利用低温等离子体还原负载金属催化剂的方法

### [57] 摘要

本发明涉及一种利用低温等离子体还原负载金属催化剂的方法。具体步骤如为 1) 金属盐的活性组分, 溶于去离子水或蒸馏水中, 金属组分的质量含量为 0.01% ~ 20%, 将溶液注入催化剂载体中, 室温下静置 8 ~ 24 小时, 然后在 40 ~ 110°C 干燥 2 ~ 10 小时; 2) 将步骤 1) 中的催化剂放在等离子体装置的两个电极之间, 在放电管中的压力为 50Pa ~ 0.1MPa, 通入惰性气体或空气或氧气作为等离子体放电气体, 在电极上加 100 ~ 20000V 的直流或交流电压, 处理 5 ~ 200 分钟。低温等离子体含有大量的电子, 具有极强的还原性能, 可以很容易地将金属离子还原为单质金属; 其气体的温度接近室温, 避免了高温下的不良热效应。过程简单, 所需还原时间短; 不使用化学还原剂, 对环境友好。



1. 一种利用低温等离子体还原负载金属催化剂的方法, 步骤如下:
  - 1) 将金属盐的活性组分, 溶于去离子水或蒸馏水中, 金属组分的质量含量为 0.01%~20%, 将溶液注入催化剂载体中, 室温下静置 8~24 小时, 然后在 40~110 °C 干燥 2~10 小时;
  - 2) 将步骤 1) 中的催化剂放在等离子体装置的两个电极之间, 在放电管中的压力为 50Pa~0.1MPa, 通入惰性气体或空气或氧气作为等离子体放电气体, 在电极上加 100~20000 V 的直流或交流电压, 处理 5~200 分钟。
2. 如权利要求 1 所述的一种利用低温等离子体还原负载金属催化剂的方法, 其特征是所述的方法还包括步骤 3) 焙烧: 将步骤 2) 等离子体还原的催化剂在惰性气体氛围下焙烧 1~10 小时, 温度为 150~600°C。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的一种利用低温等离子体还原负载金属催化剂的方法, 其特征是所述的低温等离子体是辉光放电、介质阻挡放电或电晕放电。
4. 如权利要求 1 或 2 所述的一种利用低温等离子体还原负载金属催化剂的方法, 其特征是所述的金属盐先用盐酸助溶, 然后将溶液蒸发干燥除去盐酸, 再加入蒸馏水或去离子水。
5. 如权利要求 1 或 2 所述的一种利用低温等离子体还原负载金属催化剂的方法, 其特征是所述的等离子体放电气体是 Ar、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、He、以及空气, 放电气压为 50 Pa~0.1 Mpa。
6. 如权利要求 1 或 2 所述的一种利用低温等离子体还原负载金属催化剂的方法, 其特征是所述的金属盐的活性组分为多组分金属时, 在步骤 1 中一次浸渍多种金属或按步骤 1)、2)、3) 重复进行。
7. 如权利要求 1 或 2 所述的一种利用低温等离子体还原负载金属催化剂的方法, 其特征是所述的金属盐的活性组分为 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>、PdCl<sub>2</sub>、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Au(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ag(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>CrO<sub>3</sub> 或钼酸铵的一种或几种。
8. 如权利要求 1 或 2 所述的一种利用低温等离子体还原负载金属催化剂的方法, 其特征是所述的负载金属的载体是分子筛、钙钛矿、活性炭、氧化硅、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 或 ZrO<sub>2</sub>。

## 利用低温等离子体还原负载金属催化剂的方法

### 技术领域

本发明属于一种制备负载型催化剂的方法，特别涉及一种利用低温等离子体还原负载金属催化剂的方法。

### 背景技术

负载型金属催化剂是化学工业中常用的催化剂，通过负载，一般采用浸渍，可以使昂贵的金属活性组分均匀的分散到载体表面，从而节约金属的用量，提高催化剂的活性。多数情况下，具有催化作用的是单质金属，因此，担载到催化剂载体上的金属盐在使用前需要还原为金属单质。通常使用的是利用氢气在高温下还原，但是该方法往往引起金属颗粒的团聚，结果使金属的分散不均匀，分散度降低，活性低下。另外，高温可能对载体本身的性能产生负面影响，比如，破坏载体自身结构，产生强的金属-载体作用，这些结果都可能对催化性能产生负面影响。为了获得高分散的还原态金属催化剂，以下方法被提出来：（1）液相还原。首先将金属盐溶液与催化剂体混合，然后加入化学还原剂，如  $\text{NaBH}_4$ 、肼、甲醛和柠檬酸等，使金属还原并吸附在载体上，最后分离干燥。该方法使金属的分散性得到一定改善，缺点在于，使用的还原剂对环境危害巨大，尤其是效果最好的 Kaffer 法使用的肼是剧毒物质。

（2）光还原沉积法。该方法与液相还原类似，在醇或醛溶液中加入载体和欲担载的金属盐，采用紫外光照射使金属还原到载体上。获得的催化剂分散性较高，但是，该方法需要长时间的强光照射，而且金属很难完全负载到载体上，目前还不适于大规模的应用。（3）溶胶（sol-gel）法。在惰性气体氛围下将金属制成溶胶，然后吸附到载体上，或者将金属溶胶加入到催化剂载体的前驱体中。溶胶法得到的催化剂金属分散性好，但制备过程繁琐，条件苛刻。

（4）气相沉积法。利用高温或等离子体溅射将金属原子沉积到载体上，一般需要采用挥发性金属盐为原料，并在接近真空条件下进行，还不适于工业应用。（5）其他方法如微生物还原法，有机溶胶法，离子交换-还原法等。

一种好的催化剂还原方法不仅要能保持金属的高分散性，而且不能增加对环境的污染，还应该过程简单、易于操作。

### 发明内容

本发明公开一种利用低温等离子体还原负载型催化剂的方法。目的在于，在不使用氢气、肼等化学还原剂的情况下，利用低温等离子体的电子效应在常温下将负载型金属催化剂还原，并保持金属的高分散性。

本发明的具体步骤如下：

- 1) 金属盐的活性组分，溶于去离子水或蒸馏水中，金属组分的质量含量为 0.01%~20%，将溶液注入催化剂载体中，室温下静置 8~24 小时，然后在 40~110 °C 干燥 2~10 小时；
- 2) 将步骤 1) 中的催化剂放在等离子体装置的两个电极之间，在放电管中的压力为

50Pa~0.1MPa, 通入惰性气体或空气或氧气作为等离子体放电气体, 在电极上加 100~20000 V 的直流或交流电压, 处理 5~200 分钟。

当后续的反应体系要求焙烧催化剂时, 本发明还包括步骤 3) 焙烧: 即将步骤 2) 等离子体还原的催化剂在惰性气体氛围下焙烧 1~10 小时, 温度为 150~600°C。

本发明的低温等离子体是辉光放电、介质阻挡放电或电晕放电。

对于难溶的金属盐如  $\text{PdCl}_2$  等, 可在溶液中加入盐酸助其溶解, 然后将溶液蒸发接近干燥除去盐酸, 再加入蒸馏水或去离子水。

本发明的等离子体放电气体是优选 Ar、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、He、以及空气, 放电气压优选为 50 Pa~0.1 Mpa。

对于多组分金属催化剂, 可在步骤 1 中一次浸渍多种金属, 或按步骤 1)、2)、3) 重复进行。

本发明的金属盐的活性组分为现有的使用的金属盐的活性组分都可以, 其中包括  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{PdCl}_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{K}_2\text{CrO}_3$  或钼酸铵的一种或几种。

本发明的负载金属的载体为现有的使用的负载金属的载体都可以; 其中包括分子筛、钙钛矿、活性炭、氧化硅、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  或  $\text{ZrO}_2$ 。

本发明所公布的等离子体还原方法能迅速有效地将负载在催化剂载体上的金属还原。催化剂处理前具有金属盐的颜色, 而经过等离子体还原后, 均变为灰黑色, 显示金属盐转变为金属单质。如图 1 所示的 X 光电子能谱 (XPS), 分析发现经过等离子体还原后, 催化剂表面的金属均为还原态; 如图 2 和图 3 所示的高分辨透射电镜 (TEM), 等离子体还原的催化剂具有较好的分散性。

低温等离子体含有大量的电子, 具有极强的还原性能, 可以很容易地将金属离子还原为单质金属; 其气体的温度接近室温, 避免了高温下的不良热效应。过程简单, 所需还原时间短; 不使用化学还原剂, 对环境友好。

#### 附图说明

图 1: 0.5%Pt/ $\text{TiO}_2$  催化剂经等离子体还原后的 XPS 谱图;

图 2: 0.5%Pt/ $\text{TiO}_2$  经等离子体还原后的 TEM 照片;

图 3: 0.5%Pt/ $\text{TiO}_2$  经氢气 300°C 还原后的 TEM 照片。

#### 具体实施方式

##### 实施例 1:

以  $\text{TiO}_2$  为载体, 浸渍  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  溶液, 金属 Pt 的含量为 0.5%; 静置 24 小时, 100 °C 干燥 4 小时; 催化剂用电晕放电等离子体还原, 催化剂置于放电管的两个板电极之间, 密闭, 将系统抽空, 充入 Ar 做放电气体, 维持 200 Pa 的压力, 在电极上施加 1000 V 的直流电压, 还原时间为 30 分钟。

##### 实施例 2:

与实施例 1 基本相同, 但  $\text{La}_2\text{O}_3$  为载体, 浸渍  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 金属 Ni 的含量为 7.0%;

N<sub>2</sub>做放电气体，压力为 50 Pa，电压为 500 V 直流，还原时间为 45 分钟；再浸渍 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液，第二金属 Fe 的含量为 3.0%，重复前面的处理步骤。

#### 实施例 3:

与实施例 1 基本相同，但活性炭为载体，将 PdCl<sub>2</sub> 溶解在盐酸溶液中，然后蒸发溶液到接近干燥，再添加去离子水形成溶液，然后浸渍，金属 Pd 的含量为 20.0%；He 做放电气体，压力为 1000 Pa，电压为 5000 V 直流，还原时间 120 分钟。

#### 实施例 4:

与实施例 1 基本相同，但钙钛矿 SrTiO<sub>3</sub> 为载体，浸渍 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 溶液，金属 Pt 的含量为 0.01 %，将系统抽空，充入 O<sub>2</sub> 做放电气体，维持 10 Pa 的压力，电压为 100 V 直流，还原时间为 5 分钟。处理后的催化剂在 N<sub>2</sub> 氛围下焙烧 6 小时，焙烧温度为 600 °C。

#### 实施例 5:

以 HZSM-5 分子筛为载体，浸渍 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液，金属 Co 的含量为 2%；静置 24 小时，110 °C 干燥 8 小时；催化剂用介质阻挡放电等离子体还原，催化剂置填充于两个电极之间，通入 Ar 做放电气体，维持常压 0.1 MPa 的压力，在电极上施加 8000 V 的交流电压，还原时间为 150 分钟。

#### 实施例 6:

与实施例 5 基本相同，但氧化硅为载体，浸渍 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液，金属 Fe 的含量为 3.0%，He 做放电气体，电压为 20000 V，还原时间 200 分钟。再浸渍 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液，第二金属 Cu，含量为 0.5%，重复前面的处理步骤。

#### 实施例 7:

与实施例 5 基本相同，但 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体，浸渍 Ag(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液，金属 Ag 的含量为 9.0%，空气做放电气体，电压为 12000 V，还原时间 40 分钟。

#### 实施例 8:

以 ZrO<sub>2</sub> 为载体，浸渍钼酸铵溶液和 K<sub>2</sub>CrO<sub>3</sub> 溶液，金属 Mo、Cr 的含量分别为 5.0%、0.2 %；静置 24 小时，110 °C 干燥 10 小时；催化剂用电晕放电等离子体还原，催化剂置于板电极上，通入 Ar 做放电气体，维持常压 0.1 MPa 的压力，在电极上施加 16000 V 的交流电压，还原时间为 80 分钟。

#### 实施例 9:

与实施例 8 基本相同，但 TiO<sub>2</sub> 为载体，浸渍 Au(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液，金属 Au 的含量为 0.3%，放电气体为空气，电压为 3000 V，还原时间 30 分钟。

#### 实施例 10:

与实施例 8 基本相同，但 NaZSM-5 为载体，浸渍 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液，金属 Zn 的含量为 2%，放电气体为空气，电压为 5000 V，还原时间 20 分钟，然后在 Ar 氛围下焙烧 2 小时，焙烧温度为 300 °C。

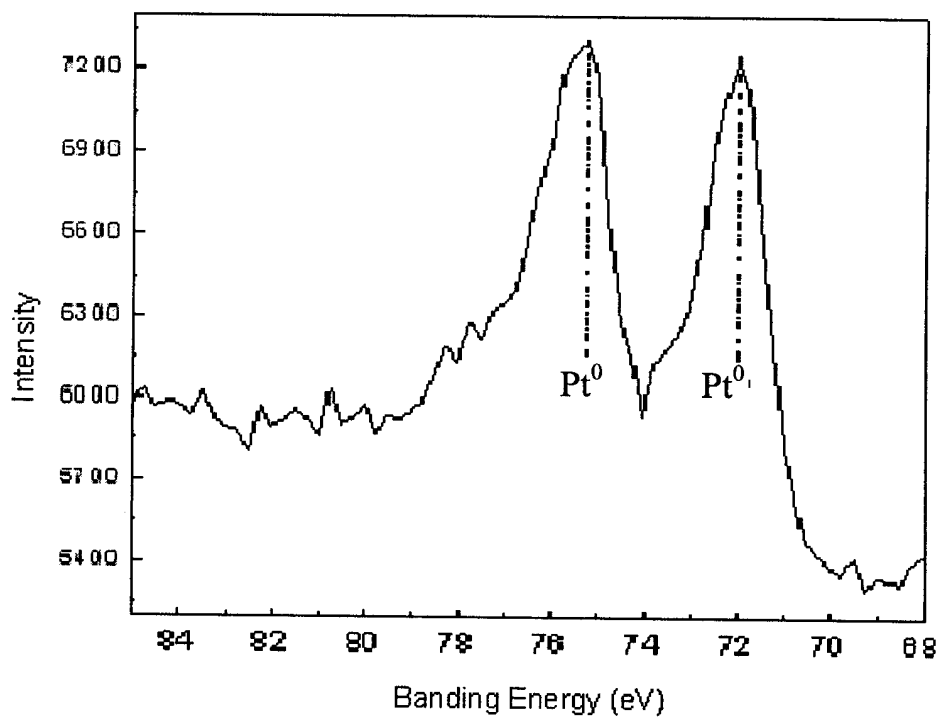


图 1



图 2



图 3