

# 负载型铂族金属催化剂研究进展

姜保成, 姜 澜\*

(东北大学 冶金学院, 沈阳 110819)

**摘要:** 负载型铂族金属催化剂具有优良的催化性能, 对化工、环保、生物等领域发展影响显著。综述了适用于负载型铂族金属催化剂的各种载体材料(金属氧化物、沸石分子筛、炭材料、其他材料)及其优点, 对催化剂制备工艺的发展趋势(单金属→双金属→复杂工艺)进行介绍, 并对回收技术(分离载体、分离铂族金属、整体处理)进行讨论, 着力提高催化剂的效率和铂族金属的利用率。

**关键词:** 催化剂; 铂族金属; 制备; 回收

**中图分类号:** TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0126-05

## Research Progress of Supported Platinum Group Metal Catalysts

JIANG Baocheng, JIANG Lan\*

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** The supported platinum group metal catalysts have excellent catalytic performance and have significant influence on the development of chemical industry, environmental protection and biology. The various support materials(metal oxides, zeolites, carbon materials, other materials) and their advantages for supported platinum group metal catalysts are reviewed. The development trend of catalyst preparation process (single metal→bimetallic→complex process) is introduced, and the recovery technology (separation carrier, separation of platinum group metals, overall processing) are discussed. Focus on improving the efficiency of the catalyst and the utilization of platinum group metals.

**Key words:** catalysts; platinum group metal; preparation; recycle

负载型铂族金属催化剂是以 Pt、Pd、Rh 等金属作为活性成分的非均相催化剂, 因其具备较高的催化活性和选择性, 同时铂族金属拥有耐高温、抗氧化、耐腐蚀等优良特性, 引起了极大的关注。近年来, 针对负载型铂族金属催化剂的研发日益活跃, 人们将其应用到加氢、脱氢、氧化、裂化、环化、芳构化、异构化等反应中<sup>[1]</sup>, 取得较为理想的催化效果, 并因此成为解决当前急需面对的能源短缺、清洁生产和环境保护等重大课题的重要手段, 带来了巨大的经济效益和社会效益。

本文围绕负载型铂族金属催化剂载体的选择进行讨论, 对比制备工艺, 介绍回收利用方法, 综述近年来负载型铂族金属催化剂的研究进展。

## 1 载体的选择

为设计和制备一个具有优良性能<sup>[2]</sup>(活性、选择性、热稳定性等)的负载型铂族金属催化剂, 载体的选择尤为重要。载体不仅充当负载催化剂的“骨架”, 在一定程度上, 还能起到共催化或助催化的作用, 因此载体的选择对催化剂的催化活性影响显著。

### 1.1 金属氧化物载体

负载型铂族金属催化剂中, 最为常见的是选择金属氧化物作为载体。金属氧化物具备热稳定性良好、制取方法简单、成本低廉、种类众多等优点, 为铂族金属的有效负载提供了一个较好的基础。人

收稿日期: 2018-08-03

第一作者: 姜保成, 男, 硕士研究生, 研究方向: 新材料制备技术。E-mail: 82033921@qq.com

\*通讯作者: 姜 澜, 女, 博士, 教授, 研究方向: 新材料制备技术。E-mail: jiangl@smm.neu.edu.cn

们使用  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  等作为载体, 制备出一系列的负载型铂族金属催化剂, 将其投入到实际催化反应中, 取得良好的催化效果。当然金属氧化物在负载时, 仍然会遇到比表面积不足、孔道结构不合理的问题。赵一通<sup>[3]</sup>一步合成了高比表面积、孔道结构发达的四价双金属复合氧化物  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , 并用其制备成分散均匀的  $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2$  催化剂。在肉桂醛催化加氢实验中, 该催化剂表现出对  $\text{C=O}$  键更高的选择性, 催化活性明显高于单一金属氧化物载体的  $\text{Pt/CeO}_2$  和  $\text{Pt/ZrO}_2$  催化剂。

### 1.2 沸石分子筛载体

沸石分子筛孔道结构特殊且有序、比表面积大、水热稳定性好、亲疏水可控<sup>[4]</sup>, 是一种理想的催化载体材料。利用沸石分子筛的离子交换特性, 可将铂族金属离子直接交换到沸石分子筛上, 再还原为铂族金属, 就能得到高分散性、高催化活性的催化剂。孙骞<sup>[5]</sup>采用三种不同酸性的  $\beta$  分子筛载体实现催化剂负载  $\text{Pt/HBeta}$  ( $\text{Si/Al}=19$ )、 $\text{Pt/NaHBeta}$  和  $\text{Pt/HBeta}$  ( $\text{Si/Al}=90$ ), 做苯酚类物质加氢脱氧反应的对比研究时, 载体强酸位的减少, 迫使缩环反应减弱, 提供较高的甲基环己烷的选择性。因此, 选择酸量较低的  $\beta$  分子筛载体制备出的催化剂, 用于间甲基苯酚加氢脱氧的活性反而越高。

### 1.3 炭材料载体

随着新型炭材料(如石墨烯、碳纳米管、介孔炭)的不断涌现, 凭借其物理化学性质稳定, 具有发达的孔隙结构、较大的比表面积和良好的吸附能力, 并且材料成本低, 耐酸、碱性质稳定, 引起人们广泛的关注。郝燕<sup>[6]</sup>使用不同结构(含氮纳米炭球、片层炭以及管状有序介孔炭)的纳米炭为载体进行探索, 并根据实际情况分别选用“热解镶嵌”和“空间限域”方法来固载钯。经实验验证, 含氮纳米球和片层炭负载钯催化剂表现出较高的选择性(对苯甲醛选择性大于 99%), 而管状有序介孔炭负载钯催化剂活性较低。

### 1.4 其他材料载体

交联聚苯乙烯<sup>[7]</sup>、天然高分子(壳聚糖)等材料, 具有丰富的催化功能基, 为改性和修饰提供良好的基础, 因而逐渐成为新型的铂族金属催化剂载体。据文献<sup>[8]</sup>报道, 壳聚糖这种天然高分子来源丰富, 负载铂族金属的催化剂具备稳定性高、腐蚀性小, 同时可以兼具均相和多相催化剂的优势, 并能够通过生物降解或焚化来解决回收问题。因此, 以壳聚糖负载的铂族金属催化剂, 近年来制备方法、催化

性能得到飞速发展, 已经应用到羰基化反应、烯丙基取代反应、Suzuki 和 Heck 偶联反应等反应中。

这些探究工作为催化剂的选择提供了很好的参考, 载体种类的不断丰富, 为负载型铂族催化剂带来巨大的发展潜力。

## 2 制备工艺

### 2.1 负载单一金属的铂族金属催化剂

为了保证催化剂良好的催化选择性, 往往采用单一金属负载的形式, 以物理法或化学法将活性组分负载于载体上。其中对于负载型铂族金属的制备方法, 物理法主要包括微波辐射法、等离子体法、超声法等, 化学法主要包括浸渍法、共沉淀法、沉积-沉淀法等<sup>[9]</sup>。在实际生产应用中, 负载单一金属的铂族金属催化剂主要包括铂催化剂和钯催化剂。

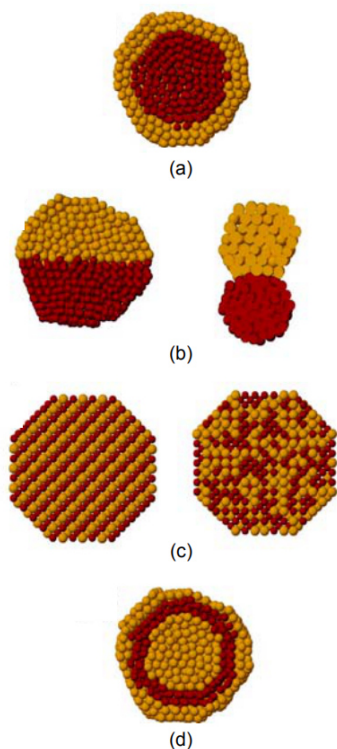
铂催化剂是石油、化工等工业生产中常用的一种催化剂, 具有催化活性高、选择性强等特点, 且负载方法丰富。近年来, 铂催化剂最具代表性的应用就是在燃料电池催化领域, 它能电催化氧化燃料中的甲醇、甲醛和甲酸等有机化合物。高丽娜<sup>[10]</sup>使用制得的碗状多孔石墨(半球)(GLBs)与未石墨化的多孔碳(BLCs)为载体, 制备出  $\text{Pt/GLB}$  和  $\text{Pt/BLC}$  催化剂, 经过电化学测试, 单一金属 Pt 负载的  $\text{Pt/GLB}$  催化甲醇氧化过程的峰电流密度是商业  $\text{Pt/C}$  的 2.87 倍, 是  $\text{Pt/BLC}$  的 1.12 倍, 并且对催化剂的稳定性和抗毒性性能有显著的提升。

钯催化剂在工业催化领域有着不可或缺的地位, 钯催化剂种类很多、应用领域广, 良好结构和催化性能的钯催化剂不断涌现。周文俊等<sup>[11]</sup>以竹纤维制备出一种新型竹纤维素负载钯催化剂, 将其应用到催化卤代芳烃与四芳基硼钠的 Suzuki 偶联反应之中, 发现四芳基硼钠上的四个芳基都能参与到偶联反应, 并且控制一个温和的实验条件即能获得较高产率的联芳烃类化合物。该催化剂制备方法简单, 有良好的催化活性, 反应后经过简单的过滤处理即可循环使用。

### 2.2 负载双金属的铂族金属催化剂

由于对生产成本、催化性能以及制备工艺的要求提高, 出现了双金属催化剂。有研究表明<sup>[12]</sup>, 双金属催化剂与单一金属催化剂有着本质上的区别, 其催化性能与双金属的结构性能有很大的关系, 第二种金属的加入, 使得结构变得复杂。两种金属存在 4 种结合方式: (a) 核-壳结构; (b) 亚团簇偏析

合金; (c) 随机和均质合金; (d) 多壳合金, 如图 1 所示。双金属催化剂这种结构的改变, 对催化性能方面的影响主要体现在催化剂的稳定性。



(a). 核-壳结构(core-shell morphology); (b). 亚团簇偏析合金(sub-cluster segregated morphology); (c). 随机和均质合金(ordered and random homogeneous alloys morphology); (d). 多壳合金(multi-shell morphology)

图 1 双金属催化剂不同形态示意图<sup>[12]</sup>

Fig.1 Schematic of different morphologies in bimetallic catalysts

常见的双金属催化剂有 Pt-Pd、Pd-Rh、Ir-Rh、Ir-Pd, 还有铂族金属与其他金属组成的双金属催化剂, 比如 Au-Pd、Pt-Ni 等, 对于提升催化剂的稳定性和催化活性有着重要的意义。王俊佳<sup>[13]</sup>通过研究发现在富氧条件下, 负载型双金属催化剂 Ir-Ru、Ir-Rh 和 Ir-Pd 都具有同时去除碳颗粒和 NO<sub>x</sub> 的催化活性, 并且双贵金属催化剂的催化活性优于单金属催化剂。此外, 通过进一步的研究, 还发现负载双金属催化剂的载体、各金属的负载比例和顺序对负载型双金属催化剂都有一定的影响。

### 2.3 复杂工艺的复合铂族金属催化剂

#### 2.3.1 载体前处理

在催化剂设计时必须考虑到载体表面结构和理化性质, 通常会对催化剂的负载过程进行优化, 以获取更好的催化效果。负载前对载体进行一定程度

的改性或修饰, 能够使载体的表面结构发生改变, 从而改善载体与活性组分的相互作用, 最终让催化剂具有更高的稳定性和催化活性。这种处理方式在碳材料载体上应用较多, 修饰通常是在碳材料载体表面上覆膜和载体外引入一些功能化的基团, 使其构型发生改变, 反应活性位点增多。罗凡<sup>[14]</sup>从催化剂载体修饰入手, 用氧化锡和氧化硅形成的二元氧化物修饰载体碳 XC-72R, 其中二元氧化物能以非晶无定形薄膜状覆盖于载体表面。经测试后发现, 二元氧化物修饰载体的催化剂, 一方面能有效分隔活性组分铂粒子, 使其充分分散, 防止活性组分团聚; 另一方面载体表面的二元氧化物薄膜可以减小碳载体暴露的面积, 有效保护碳载体, 防止腐蚀的发生以及活性组分的脱落。

#### 2.3.2 载体后处理

为进一步优化负载铂族金属催化剂的性能, 近年来出现了对已经负载的催化剂进行一些后续处理, 通过热处理、超声波、微波处理<sup>[15]</sup>和水解修饰<sup>[16]</sup>等处理手段, 一方面阻止活性组分的聚集, 使其足够分散; 另一方面对催化活性位点有较大改善, 提高催化剂的催化活性。朱静<sup>[17]</sup>采取合金化-有序化的合成策略, 首先通过改良的浸渍法制备出一系列不同金属配比的 Pt-Fe/C、Pt-Zn/C 合金催化剂, 再利用高温处理使合金晶体结构变得有序, 从而获得高效的氧还原催化剂。另外, 实验中还引入关键的第 3 种元素 Cu, 使用上述方法制备出 Pt-Fe-Cu/C 合金催化剂, Cu 的引入能够更精确、更灵活地调控催化剂结构和活性, 对提高催化剂的稳定性和催化活性有重要的意义。

## 3 回收利用

当负载型铂族金属催化剂失活后, 可将其作为二次资源进行回收利用处理, 而从催化剂的载体和活性成分分离的角度出发, 可将回收方法分为分离载体法、分离铂族金属法、整体处理法。

### 3.1 分离载体法

#### 3.1.1 溶解法

溶解法主要针对具有溶解性的载体(例如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 利用酸或碱对载体进行破坏, 载体溶解到溶液中, 使载体与活性组分分离。朱新艳<sup>[18]</sup>以异丁烷脱氢使用的失效 Pt-Sn-Ce-K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂为原料, 金属铂回收工艺步骤为: 酸溶载体-氯化浸铂-氯化铵沉铂-煅烧。此法酸溶载体的能力突出, 在探

索的最佳工艺条件(硫酸酸度 6 mol/L、液固比 6:1、温度 110℃、时间 4 h)下, 载体溶解率可达 95%, 使载体与活性成分充分分离。氯化铵沉铂后, 可取得 92%的铂回收率, 实现了铝和铂的综合回收。

### 3.1.2 焚烧法

焚烧法主要针对炭材料载体, 利用炭的可燃性, 使用焚烧的方法破坏载体, 收集活性组分铂族金属。将废旧催化剂通过预处理之后, 送到热解炉使其发生热解, 产生的气体经洗气处理达标后排放, 剩余的固体用于铂族金属的浸出、提纯。潘剑明等<sup>[19]</sup>将废钯炭催化剂进行富氧焚烧, 经过热解很大程度破坏了载体, 使活性组分钯得到富集。然后用盐酸-双氧水溶解钯, 采用二氯二氨配亚钯法进一步提纯, 可达到 99.6%以上的钯回收率。

## 3.2 分离铂族金属法

### 3.2.1 铂族金属溶出法

铂族金属原子结构存在未充满的电子层, 具有较强的配位能力, 可生成多种价态和不同配位的可溶配合物。因此, 对于具有一定耐酸性的载体, 就可以考虑采用酸与强氧化剂综合处理废催化剂。针对废铂族金属催化剂, 可采用盐酸体系(盐酸+氧化剂)溶解, 浸出液作为铂族金属回收的粗液使用, 经后续富集工序即可回收铂族金属。当采用氯气、氯酸钠和次氯酸钠作为氧化剂时, 铂族金属将形成氯配合物  $\text{PtCl}_6^{2-}$ 、 $\text{PdCl}_4^{2-}$ 、 $\text{RhCl}_6^{3-}$ 等, 此法称为水溶液氯化法<sup>[20]</sup>。

### 3.2.2 氯化法

氯化法是利用铂族金属易与氯气反应生成氯化物的原理, 控制一定的温度条件, 使催化剂上的铂族金属活性组分氯化, 然后用水或稀盐酸对氯化物进行溶解, 从浸出液中回收铂族金属。根据反应温度的不同, 可分为中温氯化焙烧和高温挥发<sup>[21]</sup>。中温氯化焙烧控制在 500~600℃, 让铂族金属转化为可溶性氯化物, 再将其溶解转化出来。高温挥发则以一个较高的温度(1000~2000℃)进行氯化, 可将铂族金属转化为氯化物, 并且氯化物一旦形成就开始挥发, 再将气体收集后用水或盐酸进行溶解, 最后从溶液中回收铂族金属。

### 3.2.3 高温加压氰化法

高温加压氰化法是新提出的一种工艺, 利用氰化物在加压和高温条件下, 从废旧催化剂中浸出铂族金属。经过预处理后的催化剂, 氰化物可与其中的铂族金属反应, 获得浓度较高、成分简单的铂族金属氰化液, 有利于后续的富集回收。黄昆等<sup>[22]</sup>提

出加压碱浸-加压氰化浸出工艺, 碱浸破坏积碳、油污等对催化剂的包裹, 氰化选择性浸出铂族金属, 此法具备选择性浸出率高、工艺流程短、设备腐蚀小的优点, 有较好的工业应用前景。

## 3.3 整体处理法

整体处理法对催化剂活性组分和载体一起进行处理, 在一个较强浸出条件和氧化气氛下, 活性组分和载体都进入到溶液中, 再根据铂族金属特性采用沉淀、萃取、离子交换等操作将其富集后回收利用。浸出体系, 酸一般采用盐酸、硫酸、混合酸, 氧化剂氯酸盐、双氧水等, 以确保铂族金属和载体全部溶解。整体处理法适用范围更广, 铂族金属回收利用率高, 在国内回收石油重整催化剂铂族金属回收利用中已经实现产业化<sup>[23]</sup>。

## 4 结语

负载铂族金属的催化剂活性高、选择性好, 在石油化工、精细化工、环保催化等领域占据重要的地位, 因此得到广泛的关注和大量的研究。近年来, 为提高负载型铂族金属催化剂的催化效率和经济效益, 对催化剂载体的选择、制备工艺、回收利用方法 3 个方面进行不断改进和完善, 并取得丰富的成果。催化剂载体的稳定性更高、种类更加多样化、更利于与铂族金属的结合, 为铂族金属的负载提供一个良好的基础; 制备工艺由单一金属负载向双金属负载和复杂工艺转变, 利用改性或修饰, 综合整合多方面有利因素, 不断优化催化剂的性能; 回收利用从载体和活性组分方向考虑, 其分离的方法得到很大的优化, 铂族金属回收率不断提高。但在新的发展形势要求下, 现有生产制备技术还存有不足, 为了制备成本低、活性高、稳定性高的铂族金属催化剂, 还需要科研工作者不懈的努力。一方面找寻适配的载体、优良的制备工艺, 来提高负载型铂族金属催化剂的催化性能; 另一方面, 继续提升不同种类铂族金属催化剂的回收利用能力, 不断开发新的回收技术, 以最为简便的方式变废为宝, 来提升铂族金属资源的重复利用率。

## 参考文献:

- [1] 戴云生, 安霓虹, 唐春, 等. 贵金属载体催化剂的性质、制备和应用[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 143-149.
- [2] 杨乔森. 国内外负载型贵金属催化剂研究进展及发展趋势之二[C]//全国工业催化信息站、工业催化杂志社.

- 第十三届全国工业催化技术及应用年会论文集. 工业催化杂志社, 2016: 3.
- [3] 赵一通. 新型金属氧化物负载纳米贵金属催化剂的制备、结构及其催化加氢性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [4] 章凌. 沸石分子筛负载 Pt 催化剂室温催化氧化甲醛[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [5] 孙寥寥. Beta 分子筛负载 Pt 催化间甲基苯酚加氢脱氧反应的研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
- [6] 郝燕. 纳米结构炭固载钯催化剂的制备及其苯甲醇氧化性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [7] 张光华, 孙昌梅, 曲荣君. 聚合物负载贵金属催化剂的合成及其在氢化反应中的应用进展[J]. 高分子通报, 2012(2): 48-57.
- [8] 张鹏, 刘蒲, 王向宇, 等. 壳聚糖负载贵金属催化剂的研究进展[J]. 化学进展, 2006, 18(5): 556-562.
- [9] 方超. 环境友好型多孔材料负载的纳米贵金属催化剂的制备及其催化加氢特性研究[D]. 成都: 四川师范大学, 2015.
- [10] 高丽娜. 新型碳基材料载铂电催化甲醇氧化性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2017.
- [11] 周文俊, 王丹, 张霞忠, 等. 一种新型竹纤维负载钯催化剂的制备及催化性能[J]. 有机化学, 2016, 36(6): 1412-1418.
- [12] NOWICKA E, SANKAR M. 负载型 Pd 基双金属催化剂的设计及其在环境领域的应用(英文)[J]. Journal of Zhejiang University-Science A (Applied physics & engineering), 2018, 19(1):5-20.
- [13] 王俊佳. 富氧条件下铈系双贵金属催化同时去除碳颗粒和 NO<sub>x</sub> 的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [14] 罗凡. 低温燃料电池高活性高稳定性铂基催化剂的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [15] 曾利辉, 曾永康, 杨乔森, 等. 后处理方式对 2, 2'-二氯化偶氮苯合成用铂炭催化剂的影响[J]. 工业催化, 2013, 21(8): 48-51.
- [16] 肖健美. 负载型 VIII 族金属催化剂的修饰后处理[C]//中国化学会. 中国化学会第 30 届学术年会摘要集-第十五分会: 表界面结构调控与催化. 中国化学会, 2016: 1.
- [17] 朱静. PtZn 和 PtFe 基金属间化合物纳米电催化剂的构效关系研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- [18] 朱新艳. 贵金属型废催化剂回收再利用技术研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2014.
- [19] 潘剑明, 刘秋香, 马银标, 等. 高效环保型废钯炭催化剂的回收技术研究[J]. 科技通报, 2014, 30(9): 208-211.
- [20] 于泳, 彭胜, 严加才, 等. 铂族金属催化剂的回收技术进展[J]. 河北化工, 2011, 34(2): 50-55.
- [21] 杨洪飏. 失效载体催化剂回收铂族金属工艺和技术[J]. 上海有色金属, 2005(2): 86-92.
- [22] 黄昆, 陈景, 陈奕然, 等. 加压碱浸处理-氰化浸出法回收汽车废催化剂中的贵金属[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(2): 363-369.
- [23] 池玉堂. 从石油化工废催化剂中回收铂族金属的研究[J]. 化工管理, 2015 (12): 55-57.