

Pt/TiO₂ 催化剂的制备及其在氨催化氧化中的应用

徐晓波, 蒲学令, 袁绍军, 蒋 炜*, 梁 斌

(四川大学 化工学院, 四川 成都 610065)

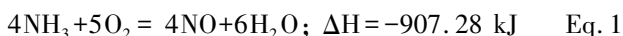
摘要: 二氧化钛具有优良的光催化性能, 以其为载体通过光催化还原沉积可在其表面实现单质金属活性组分负载. 选择二氧化钛颗粒为载体, 通过紫外光照射在二氧化钛颗粒表面还原沉积铂单质, 形成 Pt/TiO₂ 负载型催化剂, 并将该新型催化剂用于氨催化氧化反应. 所制备的 Pt/TiO₂ 催化剂铂负载量减为 0.2 g_{Pt}/g_{TiO₂}, 比表面积增大 10 m²/g. 以该催化剂催化氨氧化反应, 氨转化率在 600~700 °C 即可达 100%, 低于目前硝酸工业中氨氧化反应温度 800~900 °C, 也低于 PtO₂ 升华温度 850 °C. 该催化剂经 400 h 连续反应, 其铂载量、及催化活性均无降低, 具有工业应用前景.

关键词: 光还原沉积; Pt/TiO₂ 催化剂; 负载型催化剂; 氨氧化; 铂耗

中图分类号: TG164.3+3; TQ032.41; O643.3

文献标志码: A

铂在地壳中含量低、储量少, 价格昂贵, 但在如氨氧化、不饱和化合物氧化和加氢、从气体中脱除一氧化碳、氮氧化物和有机物以及烷烃和烯烃加氢异构化等工业催化反应过程中被广泛应用^[1-2], 特别是在硝酸工业中, 铂被用于氨氧化过程中催化 Eq. 1 关键反应:



目前硝酸行业氨氧化过程均以铂或铂合金丝网为催化剂, 采用大型氧化炉进行绝热反应, 工作温度为 780~940 °C, 工作压力在 0.1~1.0 MPa. 在该温度下, 催化剂铂可与氧反应发生如下 Eq. 2 反应:



生成挥发性的氧化铂并被气流带走, 造成铂的损耗. 目前硝酸生产中, 铂耗最低的双加压法也达 0.12 g/t_{NH₃}, 导致铂耗成为仅次于原料氨耗的成本因素. 减少铂耗, 是硝酸行业发展的关键问题^[3-5].

目前降低铂耗成本的方法是寻找替代催化剂、改变铂网编织技术和使用贵金属捕集网. 但非铂催化剂还无法达到铂催化剂的性能; 提高铂网编织技术只能有限增大铂催化剂比表面积, 对降低铂耗与提高催化剂利用率效果有限; 贵金属捕集网效率低易塌陷^[6-7]. 综上可知, 要提高氨氧化反应转化率

和经济性, 关键在于提高铂催化剂性能的同时降低铂耗. 选择合适载体, 将铂催化剂负载在载体表面, 可有效提高铂催化剂比表面积, 同时通过提高活性如能降低铂催化氨氧化反应温度使其低于二氧化铂生成温度, 将是一条可行的提高氨氧化过程铂催化剂利用率的途径.

我们尝试以二氧化钛为载体, 通过光催化还原沉积^[8-12]的方法在二氧化钛颗粒表面负载单质金属铂并用于氨氧化反应, 考察该方法所制备得到的 Pt/TiO₂ 负载型催化剂在氨氧化反应中的活性和寿命, 同时对铂在二氧化钛上的负载方式及其对铂催化氨氧化过程性能的影响进行了考察.

1 实验

试剂: 无水乙醇; 钛酸丁酯 (>98.5 %); 硝酸 (AR); 氯铂酸钾 (0.1 g/mL); 甲酸 (AR); 去离子水.

仪器: BET 比表面积分析仪 (ASS 3500); X 射线衍射仪 (X'Pert proMPD, Cu 靶 K α 射线); X 射线光电子能谱分析仪 (VG ESCALAB MKII); 扫描电子显微镜 (JSM-7500F); 1800 型 X 射线荧光光谱仪; 气相色谱仪 (GC-200); 磁力搅拌器.

1.1 二氧化钛的制备

二氧化钛制备采用溶胶-凝胶法. 取 20 mL 钛

收稿日期: 2013-12-10; 修回日期: 2014-01-12.

基金项目: 国家自然科学基金资助(21176157).

作者简介: 徐晓波, (1987-), 男, 硕士生.

* 通讯联系人, E-mail: weijiang@scu.edu.cn, Tel: 028-85460557.

酸丁酯加入到 50 mL 无水乙醇中,磁力搅拌下形成淡黄色溶液 A;另以 20 mL 去离子水, 30 mL 无水乙醇和少量硝酸,混合搅拌得到溶液 B. 将溶液 B 缓慢加入不断搅拌的 A 中,钛酸丁酯水解形成乳白色溶胶,静置陈化 24 h 得到凝胶,在 100 ℃ 下干燥 5 h,马弗炉中 800 ℃ 下煅烧 3 h,即得所需二氧化钛. 研磨筛分,取粒径 0.900 ~ 0.106 mm 颗粒作为光催化还原载体.

1.2 光催化还原

筛分后的二氧化钛颗粒放入表面皿中,加入一定氯铂酸钾溶液,同时滴加数滴甲酸作为牺牲剂;以 500 W 紫外灯对体系照射一定时间至白色二氧

化钛颗粒转变为黑色颗粒,颗粒取出后于 80 ℃ 下干燥 24 h.

1.3 催化剂性能测试

催化剂评价装置如图 1. 取一定质量不同目数催化剂颗粒填充入 $\Phi 4\times 2$ mm 石英反应管;反应气经质量流量计计量后进入反应管;反应管采用电热加热,上端测温下端控温. 反应后尾气用气相色谱仪(GC-200)热导检测器检测(GDX 色谱柱,检测器温度 100 ℃,柱箱温度 80 ℃,检测器电流 90 mA,载气氢气). 催化剂填装后在反应气氛下 600 ℃ 活化 4 h 后,开始连续通入反应气体并计时. 催化剂催化活性采用氨转化率表征.

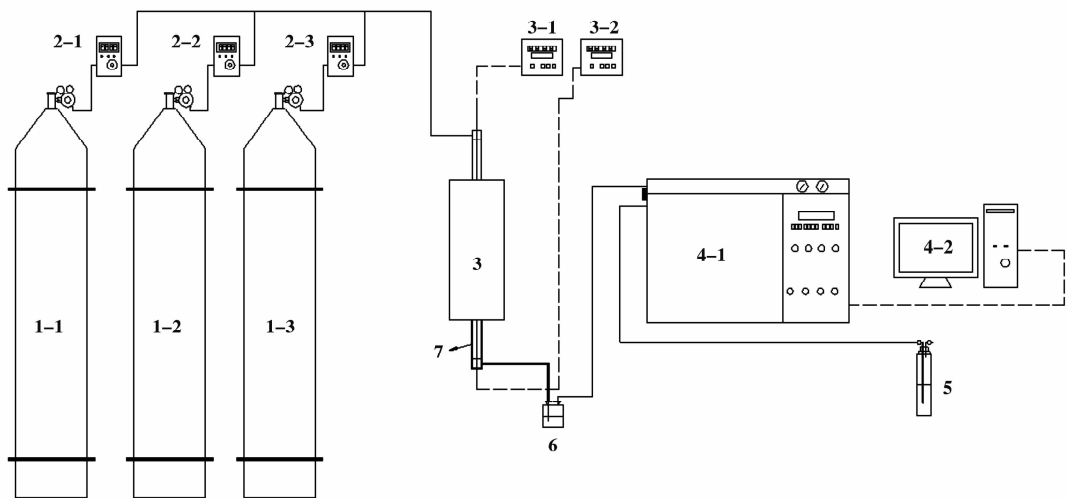


图 1 催化剂评价装置及实验流程图
Fig. 1 Schematic of catalyst test apparatus

1-1: Ammonia, 1-2: Oxygen, 1-3: Nitrogen, 2-1(2,3): Mass flowmeter, 3: Reactor, 3-1(2): Thermocouple thermometer, 4-1: Gas chromatograph, 4-2: Computer, 5: Waster gas absorption bottle, 6: Drying bottle, 7: Heater band

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

对制备所得活化前和活化后 Pt/ TiO₂ 催化剂样品进行 XRD 分析,结果如图 2 所示. 由图 2 可知,活化前催化剂同时具有 Pt 和 K₂PtCl₆, Pt 衍射峰存在证实已有铂单质负载于 TiO₂ 载体上,但衍射峰较弱表明 Pt 可能是无定形或高度分散态;K₂PtCl₆ 衍射峰应是制备过程中的吸附残留. 活化后催化剂 XRD 出现了强烈的 Pt 衍射峰,结果表明经活化后铂的结晶度提高. 同时结果表明,所用 TiO₂ 载体为金红石型.

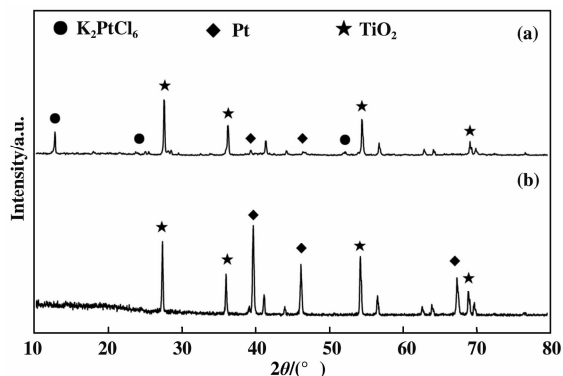


图 2 Pt/TiO₂ 颗粒的 XRD 分析
Fig. 2 XRD patterns of fresh catalysts (a) and activated catalysts (b).

2.2 SEM 和 EDS 分析

图 3 是所得活化前后 Pt/ TiO₂ 催化剂 SEM 测试结果, 3-a、3-b 为活化前催化剂;3-c、3-d 为活化后催化剂. 由图可知, 活化前催化剂表面粗糙疏松, 存在较多微孔, 可能具较高吸附性, 因此导致吸附较多 K₂PtCl₆. 活化后的催化剂表面光滑且可观察到厚度不大于 1 μm 的薄膜结构, 证实在活化过程中发生了晶体生产和重结晶以达到热力学稳定状态^[13], 疏松结构变得致密光滑.

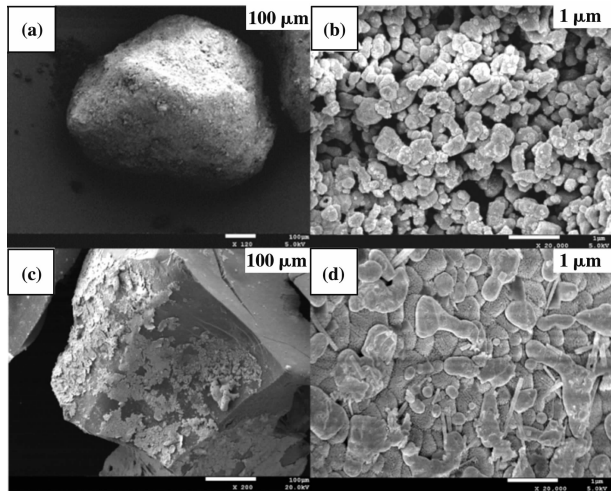
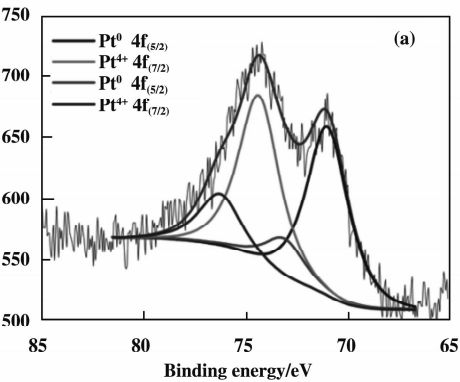


图 3 Pt/TiO₂ 颗粒的 SEM 分析

Fig.3 SEM analysis of fresh catalysts (a,b) and activated catalysts (c,d)

对该薄膜结构进行了 EDS(X 射线能量弥散谱)测试, 结果如图 4 所示. 结果表明, 活化前疏松结构中同时含有 Pt 和 Cl、K, 证实该疏松结构吸附了 K₂PtCl₆. 活化后薄膜区域只检测到 Pt 元素而无 Cl 元素, 证明该薄膜为纯 Pt;同时检测到 Ti, 证明该薄膜厚度不大于 1 μm. 无薄膜区域则只检测到Ti



而没有 Pt, 证明该薄膜的形成原因是由于光照而不是二氧化钛吸附, K₂PtCl₆ 的吸附只发生在 Pt 光还原沉积处.

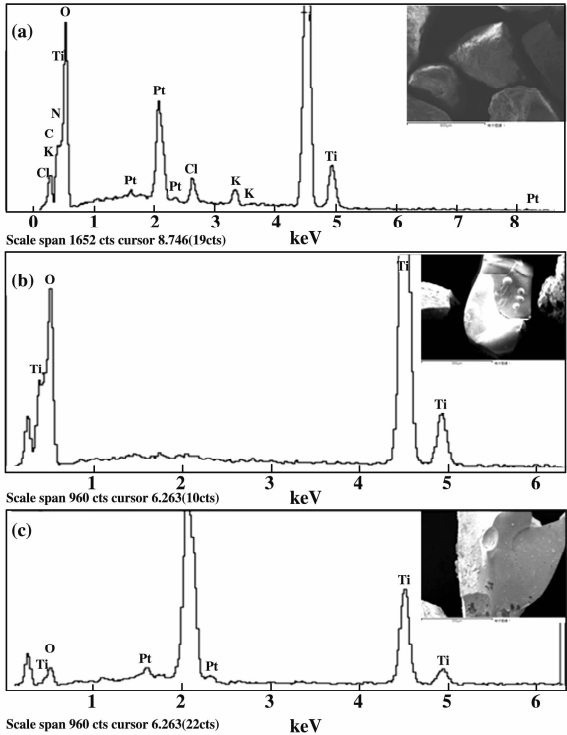


图 4 Pt/TiO₂ 颗粒的 EDS 分析

Fig.4 EDS analysis of fresh catalysts (a) and activated catalysts (b, c)

2.3 XPS 检测

分别对活化前和活化后的催化剂进行了 XPS 分析, 结果如图 5 所示. 由图可知, 活化前同时存在 0 价态的铂和+4 价氧化态的铂, 证明同时存在 Pt 的光还原沉积和 K₂PtCl₆ 的吸附;活化后只存在单质铂. 由 XPS 检测原理可推断 Pt 膜厚度小于等于 3 nm^[14].

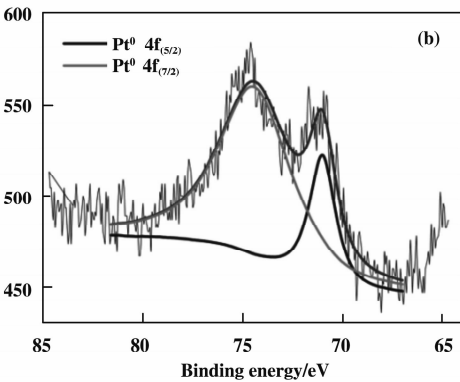


图 5 Pt/TiO₂ 颗粒的 XPS 分析

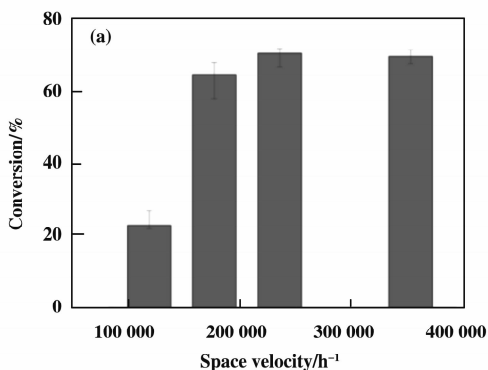
Fig.5 XPS analysis of fresh catalysts(a) and used catalysts (b)

结合 XRD, SEM, EDS 和 XPS 分析结果可证明, 通过光催化还原沉积在二氧化钛表面负载单质 Pt 膜形成了 Pt/ TiO₂ 核壳结构, 其厚度不大于 3 nm.

2.4 BET 和 XRF 分析

对制备所得 Pt/TiO₂ 催化剂样品进行 BET 测试, 确定其比表面积可达 10.384 m²/g, 远高于工业标准铂网催化剂最高比表面积 62.3 cm²/g^[5].

采用 XRF(X 射线荧光光谱分析)测定了活化前后所得 Pt/ TiO₂ 催化剂的铂含量, 结果如表 1 所示. 结果表明, 活化后 Pt 负载量由 0.0139 g 增加到 0.0141 g, 相对误差为 1.4%, 一方面可能是有测量误差的影响, 另一方面因为在未活化的催化剂中可以检测到有 K₂PtCl₆ 的成分, 而活化后的催化剂则没有, 所以也可能是因为吸附的 K₂PtCl₆ 分解.



结合 BET 和 XRF 分析结果可知, 单位质量的 Pt, 制备成铂网时只能提供 62.33 cm²/g 的反应面积, 而采用光催化还原沉积法制备成负载型催化剂则能提供 51.92 m²/g 的反应面积, Pt 利用效率得到显著改善.

2.5 内、外扩散的影响

为研究催化剂性能, 首先需排除内、外扩散影响. 以体积比为 1 : 15 的氨和纯氧反应, 催化剂装填量为 0.0314 cm³, 分别改变实验空速和催化剂粒度, 实验结果如图 6 所示. 由图 6-a 可知, 当反应气体空速达到 235 000 h⁻¹ 时, 外扩散基本消除; 由图 6-b 可知, 当催化剂颗粒粒度达到 150 ~ 250 μm 时, 内扩散基本消除. 因此, 后续实验确定反应空速为 235 000 h⁻¹, 催化剂粒度为 150 ~ 250 μm.

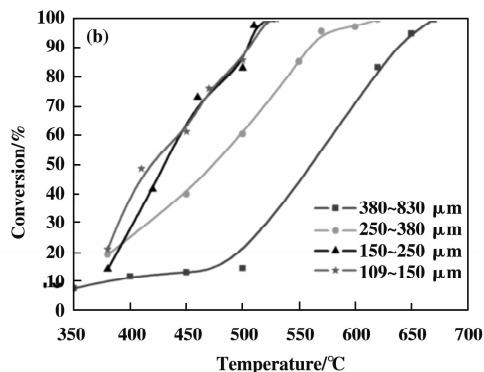


图 6 催化剂内外扩散的影响

Fig. 6 The effect of external and internal diffuse

2.6 光照时间对催化性能的影响

针对不同光照时间得到的 Pt/TiO₂ 催化剂进行催化性能测定, 结果如图 7 所示. 随光照时间的增加, 反应温度为 600 °C 时, 氨转化率从光照 1 h 的

40% 提高到光照 10 h 的 97%. 这应归因于光照时间增加提高了铂负载量, 从而提升了催化剂性能. 因此后续测试均选用光照 10 h 的 Pt/ TiO₂ 催化剂.

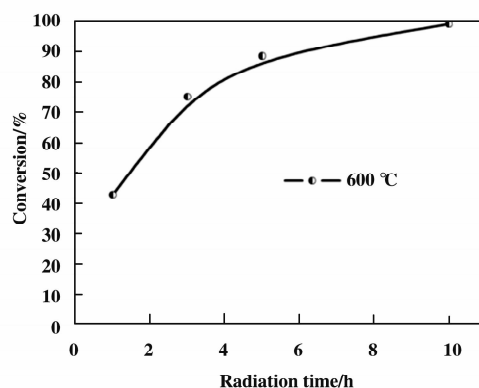
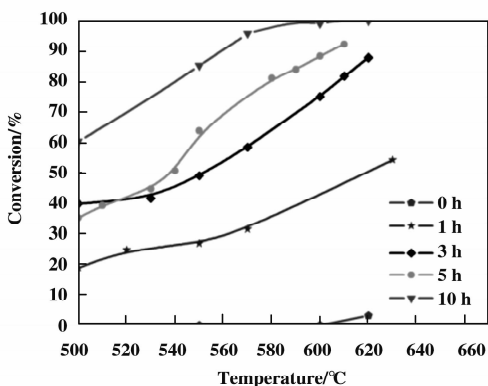


图 7 Pt/TiO₂ 颗粒光照时间的影响

Fig. 7 The effect of light irradiation time

2.7 温度对催化性能的影响

对氨氧化反应进行热力学分析, 查得 900 ℃ 下反应的平衡常数 $K_p = 1 \times 10^{53}$, 根据范特霍夫方程 $d \ln K_p / dT = \Delta H / RT^2$; 查得标准状况下 $\Delta_r H_m^\square = -926.22 \text{ KJ/mol}^{[5,15]}$, 求得 $\Delta_r H_m^\square (600 \text{ }^\circ\text{C}) = -885.932 \text{ KJ/mol}$; $\Delta_r H_m^\square (900 \text{ }^\circ\text{C}) = -875.785 \text{ KJ/mol}$, 则 $K_p(600 \text{ }^\circ\text{C}) = 9.877 \times 10^{38}$. 因此可知, 对于氨氧化反应在 600 ℃ 时其反应转化率即可接近 100%.

改变反应温度, 同时改变氨氧比进行氨氧化反应, 结果如图 8 所示. 由图可知, 随着温度升高, 氨转化率升高. 但随着氨流量的增加, 同温度下氨转化率显著下降.

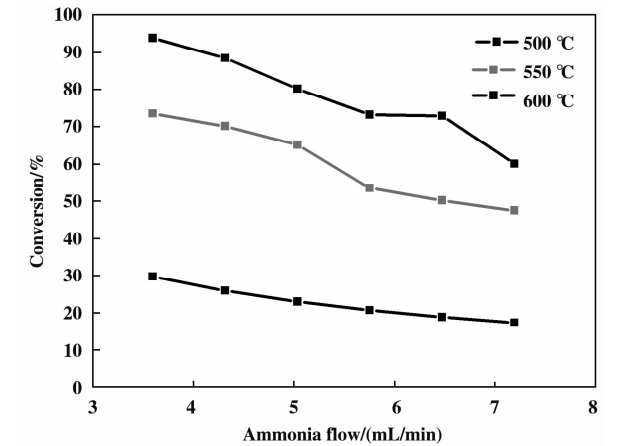


图 8 不同温度下氨转化率随氨流量的变化
Fig. 8 Ammonia conversion against ammonia flow at different temperature

2.8 氮分压对催化性能的影响

工业氨氧化过程通常采用空气, 因此考察了氮气对于催化反应的影响. 采用微分反应器进行反应 (催化剂装填量 0.02 g)^[19], 氨氧比为 1 : 15, 改变

氮气流量, 结果如图 9 所示. 由结果可知, 随着氮气用量增加, 氨转化率略有下降. 根据图 8、9 结果, 拟合可得氨转化速率方程如下: $r = (0.0032T - 2.4432)P_{NH_3}^{0.3}P_{O_2}^{1.436}/(1 + P_{N_2}^{-0.5})$

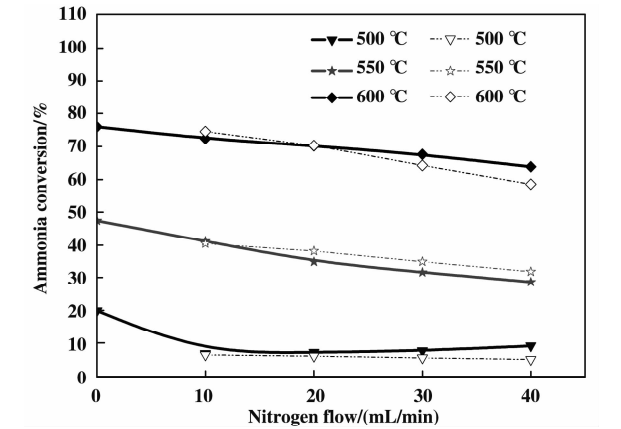


图 9 不同氮气量在不同温度下对氨转化率的影响
Fig. 9 Ammonia conversion against nitrogen flow at different temperature

将氨速率方程计算值与实验值对比 (以虚线表示), 可知计算值平均误差为 4.11%, 最大相对误差为 10.07%, 可满足实际应用.

2.9 Pt/TiO₂ 催化剂寿命

在反应温度为 600 ℃, 氨气氧气流量比为 1 : 15, 气体空速为 235 000 h⁻¹ 条件下对催化剂寿命和稳定性进行了测试, 实验结果如图 10 所示.

规定转化率达到 50% 时的温度为起燃温度 (T_{50})^[20-21], 由结果可知, 催化剂起燃温度随实验延长而不断降低, 连续使用 360 h 后保持不变. 催化剂连续使用 400 h 后, 氨转化率无变化. 而在这个过程中催化剂 Pt 晶化程度增加, 可以推断出 Pt 晶化程度的提高能提高催化剂的催化性能.

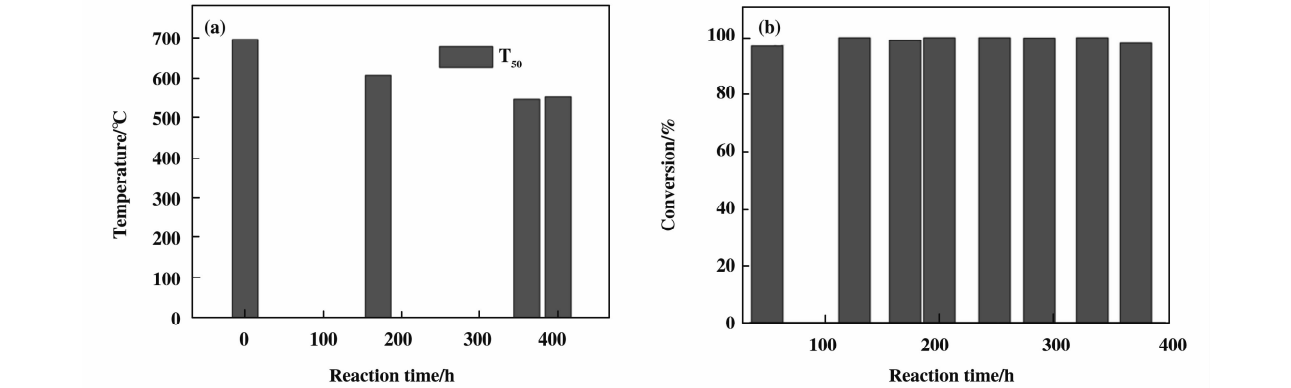


图 10 催化剂燃起温度及稳定性
Fig. 10 Catalysts light-off temperature and life test

采用 XRF 测定了连续使用前后的 Pt/TiO₂ 催化剂, 如表 1 所示. 结果证明, 在 600 ℃ 下连续进行氨氧化反应不会产生铂耗, 催化剂铂含量无变化; 850 ℃ 平行实验证实, 当反应温度升高, 催化剂铂含量减小. 该结果证实, 采用 Pt/TiO₂ 催化剂反应条件下, 氨氧化过程基本不会导致铂耗.

表 1 不同条件下催化剂铂含量
Table 1 Pt content of Pt/TiO₂ catalyst under different reaction conditions

Experimental conditions	W _{Pt} (g)
Fresh catalysts	0.0139
Reacted under 600 ℃	0.0141
Reacted under 850 ℃	0.0119

3 结论

贵金属铂能有效催化氨氧化反应但铂耗引起成本增大, 通过光催化还原沉积法在二氧化钛上负载铂形成 Pt/ TiO₂ 负载型催化剂催化氨氧化反应能有效降低反应温度和铂耗. 通过光催化还原沉积, 在二氧化钛表面可形成厚度小于 3 nm 的致密单质铂膜, 比表面积可达 10.384 m²/g; 该催化剂在 600 ℃ 时反应氨转化率接近 100 %, 连续运行 400 h 性能无变化, 铂载量无损失, 是一种高效稳定的氨氧化用催化剂.

采用光催化还原沉积法制备的 Pt/ TiO₂ 核壳型催化剂可在大幅减少铂用量的同时降低铂耗, 同时减少工业铂回收成本, 降低贵金属在硝酸工业的使用成本, 具有实际应用前景.

参考文献:

[1] a. Long Ke-chang (龙克昌). Application of platinum-group metals in industry (铂族金属在工业中的应用) [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 1985, **2**: 41–48.
b. Feng Yu(封煜), Lin Xin-rong(刘新勇), Jiang Zhi(江治), *et al.* Photocatalysis activity of Pt/TiO₂ toward low concentration NO abatement[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2013, **27**(1): 76–82.

[2] a. Jin Wen-cai (金文才). Control vehicle exhaust pollution with platinum group metal catalysts 用铂族金属催化剂控制汽车排气污染[J]. *Rare Metal Materials and*

Engineering(稀有金属材料与工程), 1984, **1**: 41–46.
b. Xie Yan-zhao(谢艳招), Wu Song-hui(吴松辉), Zhao Lin(赵林), *et al.* Photocatalytic degradation of p-fluorobenzoic acid in sewage over Pe/TiO₂ [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2012, **26**(5): 449–455.

[3] Cheng Guo-qiang (程国强). Discussion on nitric acid process (硝酸工艺浅谈)[J]. *Coal Chemical Engineering* (煤化工), 2007, **35**(1): 20–22.

[4] Zhang Zhan-tong (张占通). Nitric acid and its development trends in China (我国硝酸现状及其发展趋势) [J]. *Modern Chemical* (现代化工), 2006, **26**(11): 64–66.

[5] Chen Wu-ping (陈五平). Inorganic Chemical Technology (无机化工工艺学)[M]. Third Edition. Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2002. 315–318.

[6] Fu Zhi-jun (傅稚俊), Song Chang-lun (宋昌伦), Shen Xia (沈霞). The problem and its solution in instruments of nitric acid (硝酸装置铂网问题及解决)[J]. *Nitrogen Fertilizer in China*(中氮肥), 2003, (1): 53–54.

[7] Hui Li (李辉). The process of study in reducing consumption of noble metal catalysts in producing nitric acid (降低硝酸生产中贵金属催化剂消耗的研究进展) [J]. *Hebei Chemical Engineering* (河北化工), 2009, **32**(9): 8–9.

[8] Haihan Chen, Charith E. Nanayakkara. Titanium dioxide photocatalysis in atmospheric chemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2012, **112**(11): 5919–5948.

[9] Kazuya Nakata, Akira Fujishima. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. Journal of Photochemistry and Photobiology C [J]. *Photochemistry Reviews*, 2012, **13**(3): 169–189.

[10] Chen Xiao-bo, Liu Lei, Yu P Y, Mao S S. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals [J]. *Scienc Express*, 2011, **331**(6018): 746–750.

[11] Ohtani B. Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense. Journal of Photochemistry and Photobiology C [J]. *Photochemistry Reviews*, 2010, **11**: 157–178.

[12] Qinghong Zhang, Lian Gao. Prepared highly dispersed Pt/ TiO₂ and its catalysis [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, **63**: 65–70.

[13] Zhang Ai-min (张爱敏), Ning Ping (宁平), Zhao Yun-kun (赵云昆), *et al.* The effect of precious metals distribution to performance of catalyst (贵金属在载体上的分布对催化剂性能的影响)[J]. *Rare Metal Materi-*

- als and Engineering*(稀有金属材料与工程), 2007, **36**(3): 394–397.
- [14] Ghods P, Isgor O B, Brown J R, *et al.* XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties [M]. *Applied Surface Science*. Third Edition. Chemical Industry Press, China, 2002. 315–318.
- [15] Zhou Lu (周鲁). Physical chemistry curriculum (物理化学教程) [M]. Second Edition Science Press (科学出版社), 2006. 333–336.
- [16] Rebrov E V, de Croon M H J M, Schouten J C. A kinetic study of ammonia oxidation on a Pt catalyst in the explosive region in a microstructured reactor/ heat-exchanger [J]. *Trans I Chem E*, 2003, **81**: 744–752.
- [17] Pignet T, Schmidt L D. Kinetics of NH₃ oxidation on Pt, Rh, and Pd. [J]. *Journal of Catalysis*, 1975, **40**(2): 212–225.
- [18] Scheibe A, Hinz M, Imbühl R. Kinetics of ammonia oxidation on stepped platinum surfaces II [J]. *Simulation results. Surface Science*, 2005, **576**(3): 131–144.
- [19] Liang Bin (梁斌), Duan Tian-ping (段天平), Tang Sheng-wei (唐盛伟). Chemical Reaction Engineering (化学反应工程) [M]. Second Edition. Science Press (科学出版社), 2010. 138–163.
- [20] Zhang Min-juan (张明娟), Zhang Ji-wei (张纪伟), Zhang Li-juan (张丽娟). Research progress on morphology control of platinum nanoparticles. (铂纳米颗粒形貌控制研究进展) [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2010, **42**(8): 1756–1760.
- [21] He Zhen-fu (贺振富), Shao Qian (邵潜), Da Zhi-jian (达志坚), *et al.* The study of RD catalysts of automobile exhaust purifying with low ignition temperature (具有低起燃温度的 RD 型汽车尾气净化催化剂性能的研究) [J]. *Acta Petrolei Sinica* (石油学报), 2003, **5**: 28–35.

Preparation and Application of Core-shell Pt/TiO₂ Catalyst for Ammonia Oxidation Process

XU Xiao-bo, PU Xue-ling, YUAN Shao-jun, JIANG Wei, LIANG Bin
(College of chemical engineering and technology, Chengdu 610065, China)

Abstract: Titanium dioxide is an excellent photocatalyst, which can be utilized to load pure metal on its surface with photocatalytic reduction deposition process. In this study, pure metallic platinum was loaded on the surface of TiO₂ particles with UV light irradiation to construct Pt/ TiO₂ catalyst for ammonia oxidation process. The Pt loading of catalyst is decreased to about 0.2 g_{Pt}/g_{TiO₂}, and specific surface area is as large as 10 m²/g. With such catalyst, the ammonia conversion in ammonia oxidation process can reach 100% at 600 ~ 700 °C, which is lower than the application temperature in present nitric acid industry, 800 ~ 900 °C, and the sublimation temperature of PtO₂, 850 °C. Furthermore, there is no platinum loss and reaction active reduction of catalysts for 400 hours' continuous running. Therefore, this Pt/ TiO₂ catalyst has exhibits a valuable application prospect of precious metal in nitric acid industry.

Key words: photo-reduction deposition; Pt/ TiO₂ catalyst; loaded catalyst; ammonia oxidation; platinum loss