

文章编号: 1001-3555(2014)03-0242-09

载体对 Pt 催化剂在一甲胺湿式氧化中的催化性能影响研究

宋爱英^{1,2,3}, 吕功煊^{1,*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;
2. 甘肃省疾病预防控制中心 理化实验室, 甘肃 兰州 730020; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用浸渍法制备了 Pt/AC, Pt/ZrO₂, Pt/Al₂O₃ 催化剂, 并研究了其对一甲胺湿式氧化(CWAO)反应的催化性能. 结果表明: 载体对 Pt 的催化活性具有十分明显的影响, 当 Pt 负载到活性炭(AC)载体表面时具有最佳的催化活性, 其次是氧化锆, 而当 Pt 负载到氧化铝载体表面时, 其催化活性最低. 一甲胺在 Pt/AC, Pt/ZrO₂, Pt/Al₂O₃ 催化剂表面被矿化所需最低温度分别为 200, 250 和 280 °C. Pt/AC 催化剂优异的催化活性主要归因于 Pt 与载体间的弱相互作用、活性炭的大比表面积以及载体自身具有一定的催化活性.

关键词: 铂; 载体效应; 活性炭; 氧化锆; 氧化铝; 催化湿式氧化; 一甲胺

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

随着化工业迅速发展, 大量有机废水被排放到环境, 造成了严重污染. 由于化工废水中有机污染物浓度范围较宽, 通常具有一定毒性, 因此传统水净化处理技术无法对其进行有效去除^[1-5]. 催化湿式氧化(CWAO)是一种新型高效的水净化处理技术, 在较温和条件下(80~300 °C, 0.1~6 MPa), 一定浓度(化学耗氧量 COD, 5~100 g/L)的多种有机污染物可被催化剂表面产生的活化氧化物氧化成易于微生物降解处理的中间产物或绿色无毒的 CO₂, N₂ 和 H₂O, 已被广泛用于废水中多种有机污染物的净化处理^[6-16], 具有很好的应用前景.

贵金属多相催化剂在许多反应中均表现出了优异的催化活性, 被广泛用于燃料电池^[17], 裂解水产氢等重要领域^[18-22]. 在 CWAO 反应过程中, 贵金属多相催化剂具有活性高, 稳定性好, 易于回收利用和再生等优点^[23-25], 另外, 此类催化剂的催化活性可以通过选择合适的载体、前驱体、制备方法和引入第二组份等手段来进行有效调控. 其中, 选择合适的载体是调控此类催化剂活性简便且行之有效的方法之一^[26-32].

在含氮化合物的 CWAO 反应中, 由于 Pt 具有优异的催化活性和很好的稳定性, 同 Ru 和 Pd 是目

前该领域研究最多的贵金属^[33-36]. 另外, 一甲胺是分子结构最为简单的脂肪族胺类化合物, 同时含有碳和氮原子. 以一甲胺为反应底物, 可同时探讨碳和氮原子在 CWAO 过程中的降解规律. 因此, 在本实验中, 我们采用浸渍法将活性组分 Pt 分别负载在 3 种完全不同的载体(AC, ZrO₂, Al₂O₃)表面, 系统考察了 3 种催化剂对一甲胺湿式氧化的催化性能.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

活性炭载体经浓硝酸回流处理后, 用大量蒸馏水洗涤除去无机离子, 最后于 300 °C 焙烧 6 h, 以除去易挥发性物质, 提高活性炭载体的稳定性. 其余载体未经处理直接使用. Pt/AC, Pt/ZrO₂, Pt/Al₂O₃ 催化剂采用浸渍法制备, 以 H₂PtCl₆·6H₂O 作为 Pt 前驱体. 所有催化剂中金属负载量均固定在 5%, 具体制备过程为: 将 10 g 载体浸渍于 10 mL 含有所需浓度的 H₂PtCl₆ 溶液中浸渍过夜, 后将催化剂前驱体于 120 °C 干燥 8 h, 再在空气气氛下 300 °C 焙烧 6 h, 最后在氢气气氛中(流量保持在 40 mL/min)300 °C 还原 8 h 即可.

收稿日期: 2014-04-15; 修回日期: 2014-05-10.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2013CB632404, 2012AA051501); 国家自然科学基金(21373245, 21173242); 甘肃省科技支撑计划项目(1304FKCA085).

作者简介: 宋爱英(1977-), 男, 博士.

* 通讯联系人, Tel: (0931)4968178; Email: gxlu@lzb.ac.cn.

1.2 催化活性评价

催化剂的催化活性评价在电脑全自动数控式固定床反应器(中国天津鹏翔科技有限公司)上进行,反应温度范围为130~250℃,升温速率为10℃/min,降温速率约为1℃/min. 主要流程为:将一定浓度的一甲胺原料液(2400±120 mg/L)经蠕动泵(Lab Alliance Series I, USA)输送至预热器(180℃)进行汽化,让一甲胺和水蒸汽的混合物与氧气(300 mL/min)在T接头处充分混合,然后导入装有10 mL催化剂的反应管中在设定温度下进行反应. 反应后混合物经冷阱冷却,气液分离器分离后,液体从排液管底端导入收集瓶,每24 h进行一次采样,即每设定一次温度,将采集后12 h内所产生的反应液,以供对反应液中总有机碳(Total organic carbon, TOC), NH₃, NO₂⁻和NO₃⁻含量进行分析测定. 催化剂活性测试过程中,反应液的TOC, NH₃, NO₂⁻和NO₃⁻含量直接进行测定,生成N₂的物质通过“N”原子守恒计算得出: $\text{molN}_2 = (\text{molMA}_{\text{converted}} - \text{molNH}_3 - \text{molNO}_2^- - \text{molNO}_3^-) / 2$. 一甲胺转化率及含氮产物产率通过以下方程式进行计算.

$$X_{\text{MA}}(\%) = (1 - \text{TOC}_{\text{determine}} / \text{TOC}_{\text{initial}}) \times 100\%$$

$$Y_{\text{nitrogen}}(\%) = (\text{molMA}_{\text{converted}} - \text{molNH}_3 - \text{molNO}_2^- - \text{molNO}_3^-) \times 100\% / \text{molMA}_{\text{initial}}$$

$$Y_{\text{ammonia}}(\%) = (\text{molNH}_3 / \text{molMA}_{\text{initial}}) \times 100\%$$

$$Y_{\text{nitrite}}(\%) = (\text{molNO}_2^- / \text{molMA}_{\text{initial}}) \times 100\%$$

$$Y_{\text{nitrate}}(\%) = (\text{molNO}_3^- / \text{molMA}_{\text{initial}}) \times 100\%$$

其中:

TOC_{determine}: 收集液的TOC浓度, mg/L;

TOC_{initial}: 原料液的TOC浓度, mg/L;

molMA_{initial}: 初始原料液中MA所含N的mol数;

molMA_{converted}: 反应中转化一甲胺的物质的量;

molNH₃: 氨物质的量;

molNO₂⁻: 亚硝酸根物质的量;

molNO₃⁻: 硝酸根物质的量.

1.3 催化剂表征

X射线光电子能谱分析在K-Alpha-surface Analysis光电子能谱仪(热电科技公司)上进行(Mg靶, 谱峰位置以C 1s 284.6 eV校正); XRD晶相分析在Rigaku B/Max-RB型X射线粉末衍射仪(日本电子公司, 日本)上进行(Cu Kα, 管电流40 mA, 管电压40 kV); TOC在总有机碳氮测定仪(Aanalytik Jena, 德国)上进行测定; 电子透射显微镜图片在Tec-nai-G²-F30型高分辨透射电镜(FEI公司, 美国)上进行拍摄, 加速电压为300 kV; BET比表面积、孔容和平均孔径在-196℃液氮温度下, 以N₂为吸附质, 在Micromeritics ASAP2010型比表面上进行测定; 程序升温还原在自建装置上进行: 称取50 mg催化剂置于内径为4 mm的石英反应管中, 以5% H₂/Ar(流量15 mL/min)为还原气, 从50℃程序升温至500℃, 升温速率为10℃/min, 以热导池为检测器. 催化剂表面的CO吸附量在Micromeritics ChemiSorb 2750型物理化学吸附仪(美国麦克仪器公司)上进行测定. 收集液中的NH₃, NO₂⁻和NO₃⁻含量按照国标方法(GB/T 5750-2006)中的分光光度法进行测定.

2 结果与讨论

2.1 温度对催化剂活性影响

图1和2分别为温度对一甲胺转化率和N₂产率的影响结果. 可以看出, 当一甲胺被彻底矿化, N₂产率接近100%时, Pt/ZrO₂和Pt/Al₂O₃所需温

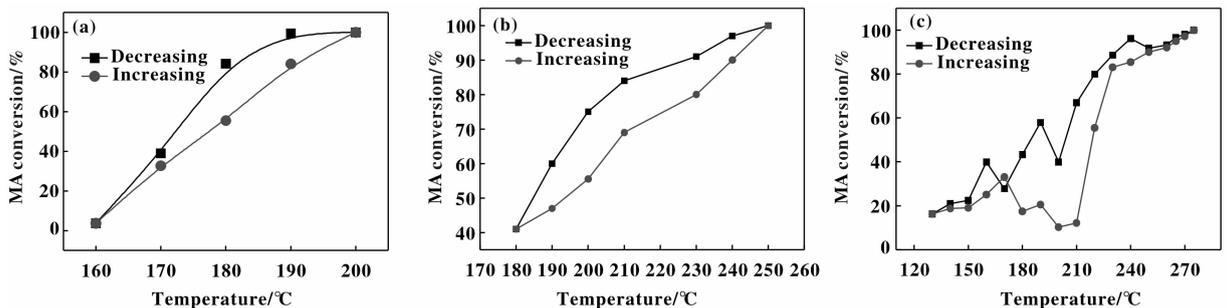


图1 温度对一甲胺转化率影响

Fig. 1 Influence of the temperature on MA conversion in CWAO of MA over

(a) Pt/AC, (b) Pt/ZrO₂, and (c) Pt/Al₂O₃

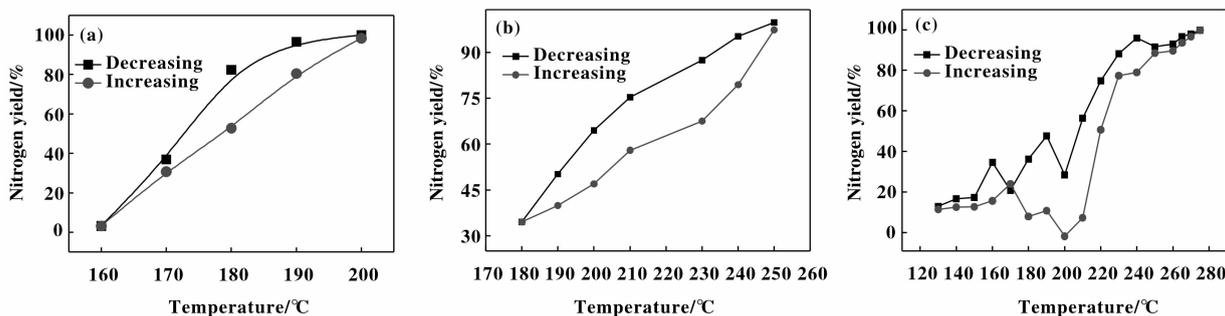
图2 温度对 N₂ 产率影响

Fig. 2 Influence of temperature on the nitrogen gas yield in CWAO of MA over

(a) Pt/AC, (b) Pt/ZrO₂, and (c) Pt/Al₂O₃

度分别为 250 (1b, 2b) 和 280 °C (1c, 2c), 而 Pt/AC 仅需 200 °C (1a, 2a), 与 Pt/ZrO₂ 和 Pt/Al₂O₃ 相比, 一甲胺被彻底矿化所需温度分别降低了 50 和 80 °C, 充分说明载体性质对 Pt 在一甲胺湿式氧化过程中的催化性能具有十分显著的影响: 以活性炭为载体时 Pt 具有最佳的催化活性, 以 ZrO₂ 为载体时其具有中等催化活性, 而以 Al₂O₃ 为载体时 Pt 则表现出了最低的催化活性. 另外, 我们还对载体的催化活性也进行了考察, 结果发现: 在 200 °C 活性炭存在时, 一甲胺的转化率约为 10%, 而其余两种载体没有表现出任何催化活性. 因此, Pt/AC 催化剂优异的催化活性与载体自身具有一定的催化活性有关.

有趣的是, 在升降温过程中, 一甲胺转化率和 N₂ 产率均表现出了明显的迟滞效应, 且在降温过程中一甲胺转化率和 N₂ 产率要明显高于升温过程, 以 Pt/AC 为例, 当温度从 190 降到 160 °C 时, 一甲胺转化率从 99% 降到 4%; 但当温度从 160 升到

190 °C 时, 一甲胺转化率却从 4% 增至 83%, 要使一甲胺转化率重新达到 99%, 则需要将温度升至 200 °C, 说明该反应遵循化学吸附-脱附机理^[36]. 合理的解释是: 温度较高时, 催化剂表面活化氧化物浓度较高, 当温度下调至某一数值时, 催化剂表面活化氧化物脱附需要一定时间才能达到新的平衡; 相应地, 当温度上调至某一数值时, 催化剂表面对氧的吸附与活化氧化物浓度的增加也需要一定时间, 由于活化氧化物将一甲胺分子主要氧化成 CO₂ 和 N₂, 因此, 在升降温过程中一甲胺转化率和 N₂ 产率均出现了明显的迟滞效应.

图 3 为温度对 NH₃ 产率的影响结果. 可以看出, 在较低温度时, 由于 C—N 键断裂会形成大量 NH₃, 随温度逐渐升高, NH₃ 被进一步氧化为 N₂, 且深度氧化产物 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 的产率也有所增加. 图 4 和 5 为温度对 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 产率的影响结果. 可以看出, 在本实验中仅有微量 NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 副产物生成.

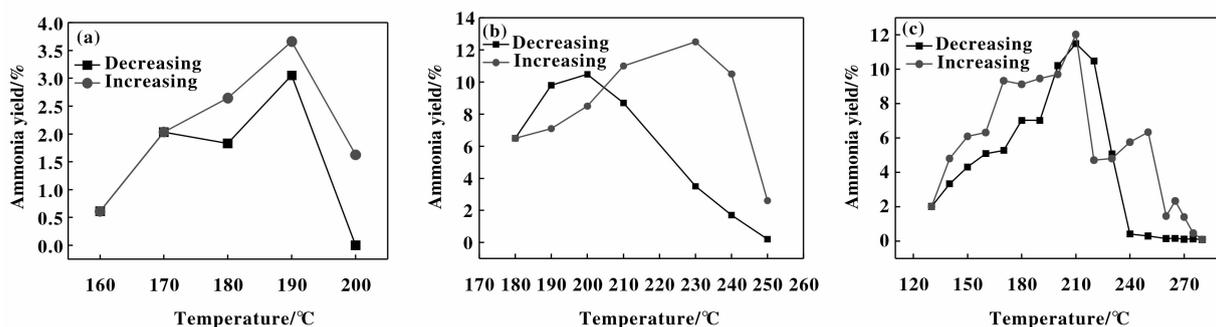
图3 温度对 NH₃ 产率影响

Fig. 3 Influence of the temperature on ammonia yield in CWAO of MA over

(a) Pt/AC, (b) Pt/ZrO₂, and (c) Pt/Al₂O₃

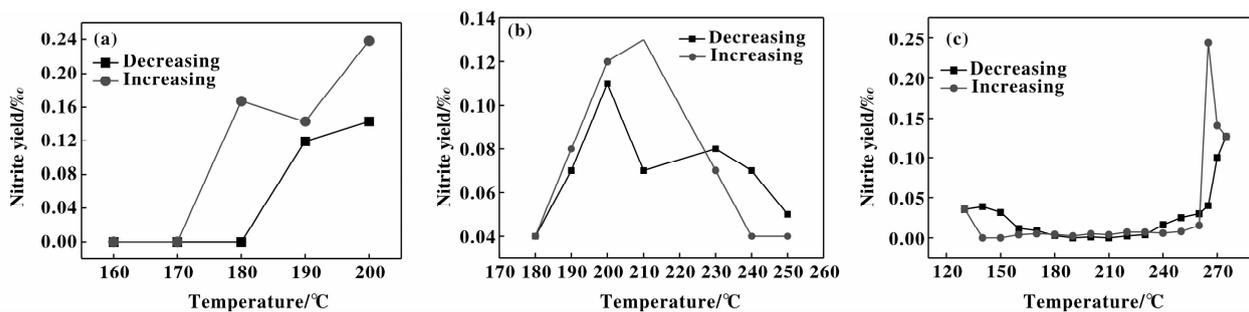
图4 温度对NO₂⁻产率影响

Fig. 4 Influence of the temperature on nitrite yield in CWAO of MA over

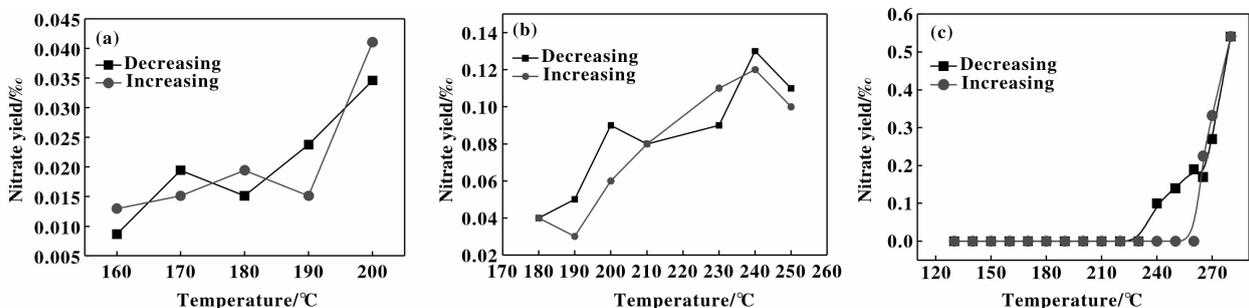
(a) Pt/AC, (b) Pt/ZrO₂, and (c) Pt/Al₂O₃图5 温度对NO₃⁻产率影响

Fig. 5 Influence of the temperature on nitrate yield in CWAO of MA over

(a) Pt/AC, (b) Pt/ZrO₂, and (c) Pt/Al₂O₃

2.2 液时空速对催化剂活性影响

图6和7为液时空速(LHSV)对一甲胺转化率和N₂产率的影响结果.可以看出,随LHSV的提升,一甲胺转化率和N₂产率逐渐下降,且在较低温度时下降更快,说明温度越低,LHSV对一甲胺转化率和N₂产率的影响将愈加明显.从LHSV对NH₃产率影响结果(图8)可以看出,随LHSV提升,NH₃产率出现了先增大后减小的变化规律,其作用与温度对NH₃产率的影响结果类似,说明温度和LHSV均可决定O₂(活化)/MA的比值,且

高O₂(活化)/MA比值有利于N₂和NO₃⁻的形成(图7和10),而较低的O₂(活化)/MA比值则有利于NH₃和NO₂⁻的形成(图8和9).最后值得指出的是,在本实验中CO₂和N₂始终为一甲胺氧化的主要产物,且NO₂⁻和NO₃⁻副产物的含量均明显低于在高压釜中进行的含氮化合物CWAO反应过程中产生的此类副产物的含量^[37],说明NO₂⁻和NO₃⁻的生成很可能属于体相反应,采用气固接触方式,使反应在催化剂表面进行,可有效避免此类副产物生成.

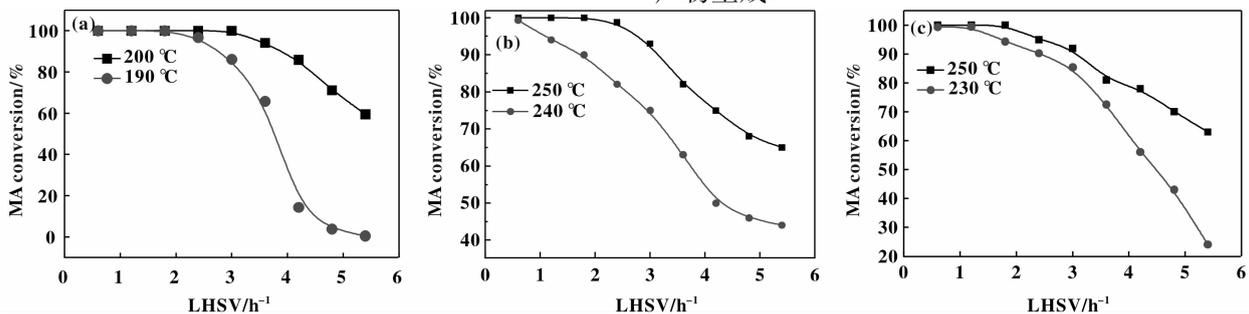


图6 流量对一甲胺转化率影响

Fig. 6 Influence of the flow rate on MA conversion in CWAO of MA over

(a) Pt/AC, (b) Pt/ZrO₂, and (c) Pt/Al₂O₃

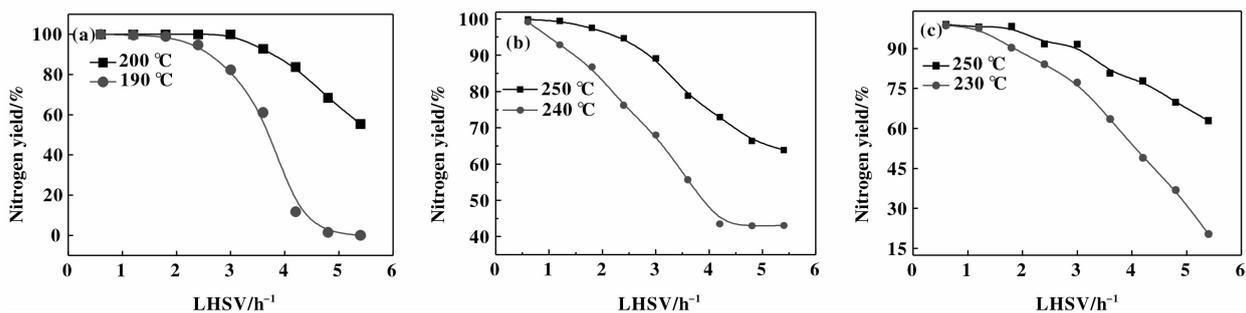
图7 流量对 N₂ 产率影响

Fig. 7 Influence of the flow rate on nitrogen gas yield in CWAO of MA over

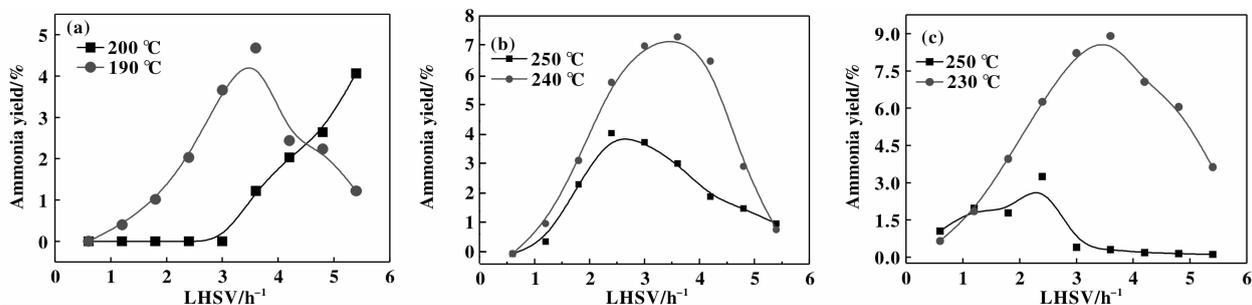
(a) Pt/AC, (b) Pt/ZrO₂, and (c) Pt/Al₂O₃图8 流量对 NH₃ 产率影响

Fig. 8 Influence of the flow rate on ammonia yield in CWAO of MA over

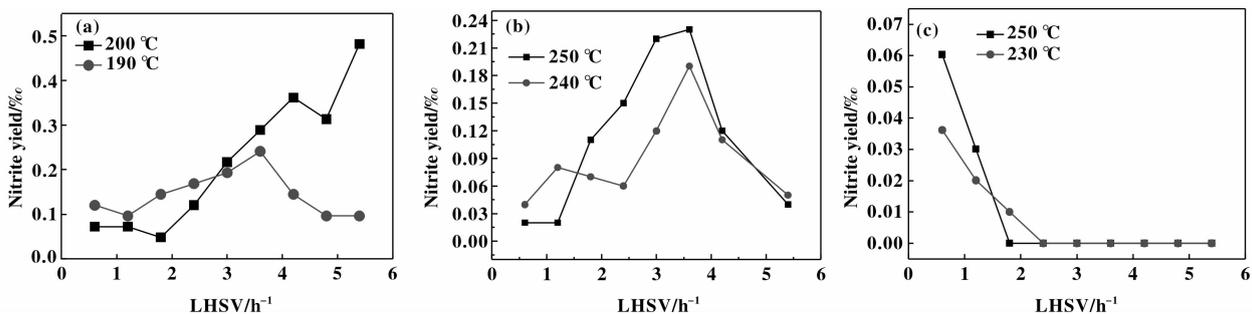
(a) Pt/AC, (b) Pt/ZrO₂, and (c) Pt/Al₂O₃图9 流量对 NO₂⁻ 产率影响

Fig. 9 Influence of the flow rate on nitrite yield in CWAO of MA over

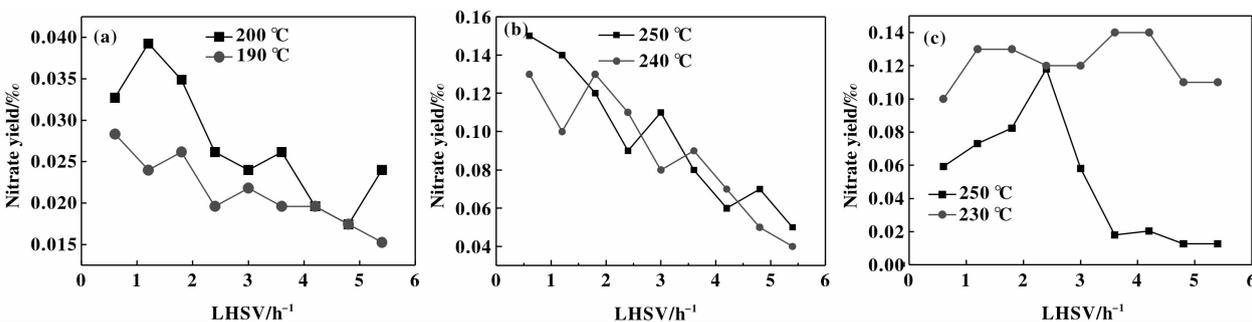
(a) Pt/AC, (b) Pt/ZrO₂, and (c) Pt/Al₂O₃图10 流量对 NO₃⁻ 产率影响

Fig. 10 Influence of the flow rate on nitrate yield in CWAO of MA over

(a) Pt/AC, (b) Pt/ZrO₂, and (c) Pt/Al₂O₃

2.3 催化剂表征结果

表1为不同载体及催化剂样品的织构性质. 由表1可见, 载体AC, ZrO_2 和 Al_2O_3 的比表面积分别为 919, 34 和 $163 \text{ m}^2/\text{g}$, 负载金属后, 载体的比表面积分降至 865, 31 和 $153 \text{ m}^2/\text{g}$, 但与载体相比, 催化剂的孔容和平均孔径均没有发生明显变化, 表明金属活性组分被成功地负载在了载体表面.

表1 载体和催化剂比表面积, 孔容和孔径尺寸表征
Table 1 Characterization of supports, Pt/AC, Pt/ ZrO_2 , and Pt/ Al_2O_3 by BET method

Samples	BET $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Porevolume $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Poresize $/\text{nm}$
AC	919	0.46	20
ZrO_2	34	0.16	19
Al_2O_3	163	0.48	12
Pt/AC	865	0.44	20
Pt/ ZrO_2	31	0.15	18
Pt/ Al_2O_3	153	0.45	12

为进一步考察载体与活性组分之间的相互作用, 对催化剂样品进行了 H_2 -TPR 表征, 结果见图11. 可以看出, 未经还原处理的 Pt/AC, Pt/ ZrO_2 和 Pt/ Al_2O_3 催化剂分别在 223, 246, 243 $^\circ\text{C}$ 处出现了还原峰, 峰形较宽且不完全对称, 表明焙烧后 PtO_x/PtO_xCl_y 物种颗粒尺寸分布范围较宽, 且催化剂前驱体中 PtO_x/PtO_xCl_y 物种与载体之间的相互作用较弱^[36]. 另外, 当 PtO_x/PtO_xCl_y 负载在活性炭表面时更易被 H_2 还原.

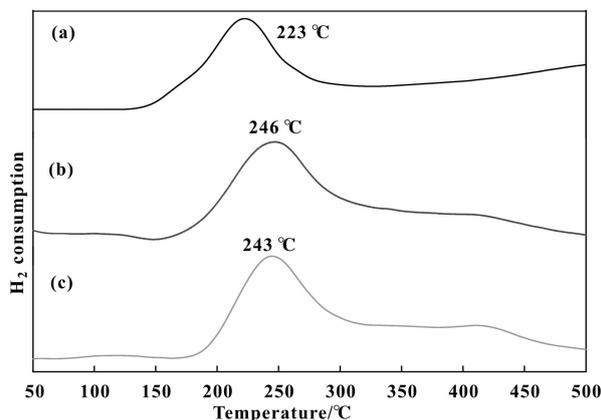


图11 焙烧催化剂样品(a) Pt/AC, (b) Pt/ ZrO_2 和 (c) Pt/ Al_2O_3 的 H_2 -TPR 图谱

Fig. 11 H_2 -TPR profiles of the catalysts (a) Pt/AC, (b) Pt/ ZrO_2 , and (c) Pt/ Al_2O_3

为了获得催化剂表面 Pt 物种的化学状态, 对催化剂进行了 X-ray 光电电子能谱(XPS)表征. 图12为3种催化剂中Pt元素的电子结合能图谱, 催化剂Pt/AC的Pt $4f_{7/2}$ 为 70.9 和 75.3 eV, 可分别归属于 Pt^0 和 PtO_2 , 其中 Pt^0 与金属铂片的 $4f_{7/2}$ 结合能非常接近, 说明Pt颗粒与活性炭载体之间的相互作用较弱. 催化剂Pt/ Al_2O_3 也出现了 Pt^0 的信号峰, 但该峰位于 71.8 eV 处, 与Pt金属的特征XPS值接近, 但向高场位移约 0.9 eV. 已有文献报道, 当Pt分散到不同氧化物载体表面上时, 金属Pt的结合能数值不同, 本文中的结合能数值与文献报道数值比较接近^[37], 这表明在Pt/ Al_2O_3 催化剂表面Pt原子附近存在某些吸电子基团, 并发生了一定程度的电荷转移, 致使表面Pt金属带有部分正电荷. 另外, Pt/ ZrO_2 催化剂仅在 73.2 eV 处出现了PtO的信号峰, 与纯PtO的 $4f_{7/2}$ 结合能接近, 但向低场移动了约 0.3 eV, 说明在催化剂制备过程中铂氧化物没有被彻底还原或新鲜催化剂中表面Pt金属可能被空气部分氧化.

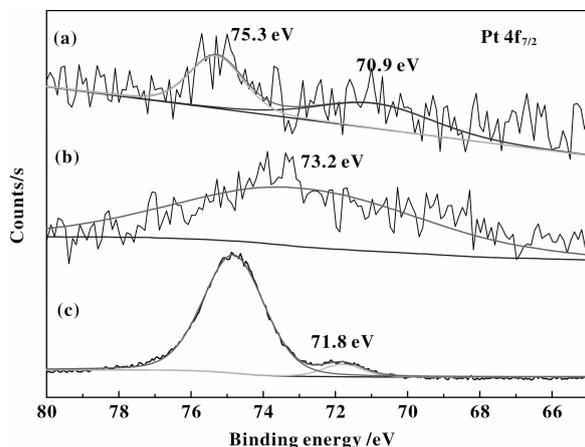


图12 催化剂(a) Pt/AC, (b) Pt/ ZrO_2 和 (c) Pt/ Al_2O_3 的XPS图谱

Fig. 12 Pt $4f_{7/2}$ XPS spectra for (a) Pt/AC, (b) Pt/ ZrO_2 , and (c) Pt/ Al_2O_3 catalysts

图13为催化剂的XRD谱. 可以看出, Pt/AC催化剂除在 $2\theta=25^\circ$ 处出现了一个无定形C的弥散峰之外, 还在 $2\theta=39.7^\circ$, 46.3° , 67.6° 和 81.3° 处出现了很强的Pt金属衍射峰, 分别对应于面心立方晶体Pt的(111), (200), (220)和(311)晶面. 其余2个催化剂均在 $2\theta=39.7^\circ$ 处出现了较为弥散的Pt金属特征衍射峰, 其中Pt/ Al_2O_3 催化剂的Pt

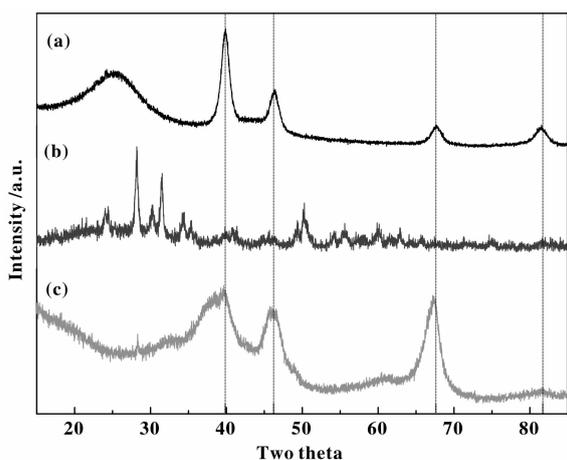


图 13 催化剂(a) Pt/AC, (b) Pt/ZrO₂ 和 (c) Pt/Al₂O₃ 的 XRD 谱图

Fig. 13 X-ray diffraction patterns of (a) Pt/AC, (b) Pt/ZrO₂, and (c) Pt/Al₂O₃

特征衍射峰与载体氧化铝的特征衍射峰($2\theta=38.5^\circ$)

有部分重叠. 根据 Scherrer 公式 ($d = (k \times \lambda) / (B \times \cos\theta)$), 其中 $k = 0.89$, $\lambda = 0.154$, $B = 0.024$, $\theta = 19.85$) 可以计算出在 Pt/AC 催化剂中 Pt 晶粒的平均直径为 6.2 nm.

图 14 是催化剂样品的透射电镜(TEM 和 HR-TEM)照片, 清晰直观地反映了样品中 Pt 颗粒的分散情况和晶体类型. 从图 14a, b, c 可以看出, 金属颗粒较为均匀地分散在载体表面, 并伴有一定的烧结和团聚. 随机选取 102 个金属晶粒, 进行粒径统计分析(图 14a, b, c)后发现, 催化剂 Pt/AC, Pt/ZrO₂ 和 Pt/Al₂O₃ 中 Pt 晶粒的平均直径分别为 6.4, 3.0 和 4.6 nm, 其中 Pt/AC 催化剂中 Pt 晶粒的大小与 XRD 的计算结果相符. 另外, 从催化剂的 HR-TEM 图像(图 14a1, b1, c1)可以看出, 3 种载体表面均出现了 Pt 的晶体结构, 其特征晶格条纹间距为 0.226 nm, 对应于面心立方晶体 Pt 的(111)晶面, 该结果与 XRD 表征结果完全一致.

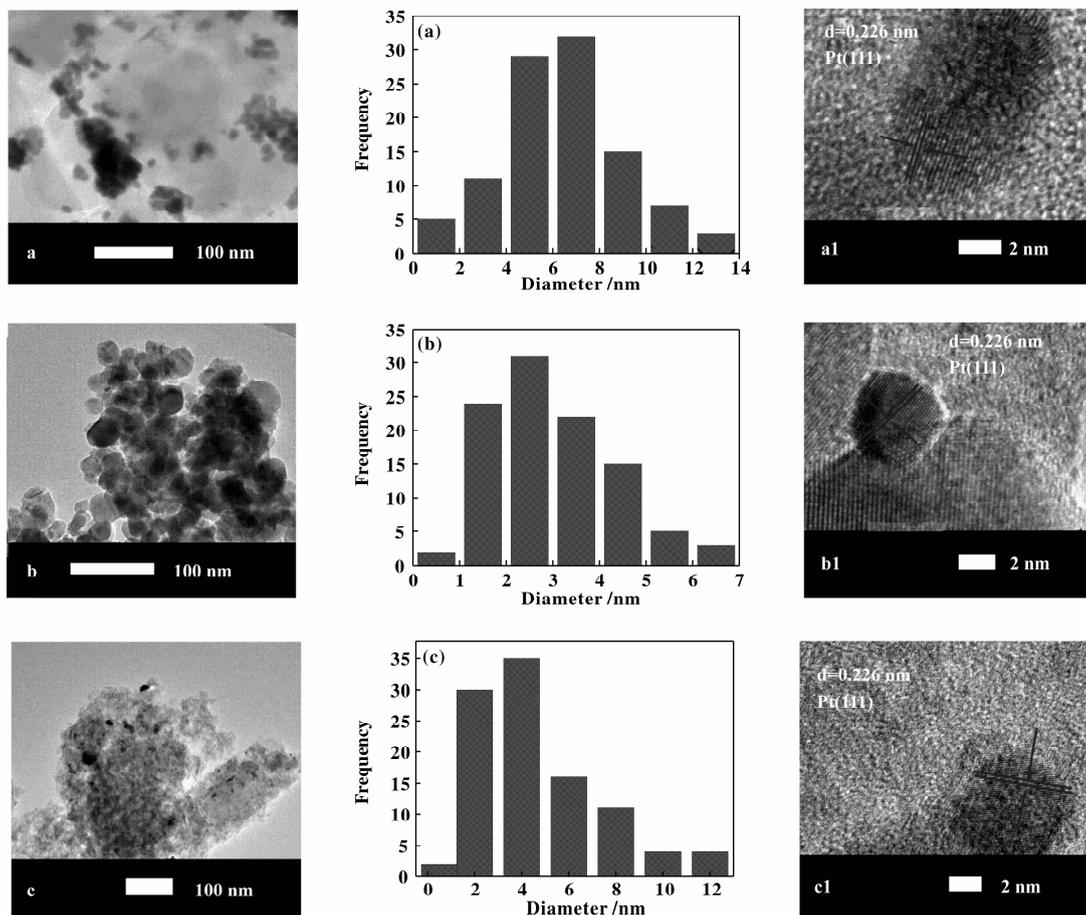


图 14 催化剂(a) Pt/AC, (b) Pt/ZrO₂ 和(c) Pt/Al₂O₃ 的 TEM 照片和粒径分布图

Fig. 14 TEM (a, b, and c), HRTEM (a1, b1, and c1) images and particle size distribution of (a) Pt/AC, (b) Pt/ZrO₂, and (c) Pt/Al₂O₃

3 结论

载体性质对Pt的催化活性具有十分重要的影响,活性炭是Pt的最佳载体,其次是氧化锆,当Pt负载在氧化铝表面时表现出了最低的催化活性.在升降温过程中,一甲胺转化率和 N_2 产率均出现了明显的迟滞效应,说明一甲胺的CWAO反应遵循化学吸附-脱附机理.在本实验条件下,仅有微量 NO_2^- 和 NO_3^- 副产物形成,说明此类副产物的形成过程可能属于体相反应,采用气固接触方式,使反应在催化剂表面进行,可有效避免此类副产物生成.

参考文献:

- [1] Damianovic M H R Z, Moraes E M, Zaiat M, Foresti E. Pentachlorophenol (PCP) dechlorination in horizontal-flow anaerobic immobilized biomass (HAIB) reactors [J]. *Bioresource Technol*, 2010, **100**(19): 4361-4367.
- [2] Wei H Z, Yan X M, Li X R. The degradation of isophorone by catalytic wet air oxidation on Ru/TiZrO₄ [J]. *J Hazard Mater*, 2013, **244/245** (15): 478-488.
- [3] Pophali G R, Hedau S, Gedam N, et al. Treatment of refractory organics from membrane rejects using ozonation [J]. *J Hazard Mater*, 2011, **189**(1/2): 273-277.
- [4] Xie Yan-zhao (谢艳招). 在Pt/TiO₂上光催化降解污水中的对氟苯甲酸[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(5): 449-455.
- [5] Li Li (李莉). CTAB作用下纳米复合材料ZnO-TiO₂制备与多模式光催化降解罗丹明B[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 474-482.
- [6] Mishra V S, Joshi J B, Mahajani V V. Wet air oxidation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1995, **34**(1): 2-48.
- [7] Phull K K, Hao O J. Nitrotoluenesulfonic acid: UV, IR, and NMR properties and rate studies of wet air oxidation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1993, **32**(8): 1772-1779.
- [8] Luck F. Wet air oxidation: past, present and future [J]. *Catal Today*, 1999, **53**(1): 81-91.
- [9] Lin S H, Ho S J. Catalytic wet-air oxidation of high strength industrial wastewater [J]. *Appl Catal B: Environ*, 1996, **9**(1/4): 133-147.
- [10] Levec J, Pintar A. Catalytic wet-air oxidation processes: a review [J]. *Catal Today*, 2007, **124**(3/4): 172-184.
- [11] Kim K H, Ihm S K. Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: a review [J]. *J Hazard Mater*, 2011, **186** (1): 16-34.
- [12] Zhang Xiao-min (张小明), Wei Ri-chu (魏日出), Chen Hong-lin (陈洪林). 湿式催化氧化处理含高浓度甲醛的草甘膦废水[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 323-332.
- [13] Oliviero L, Barbier Jr J, Duprez D. Wet oxidation of nitrogen-containing organic compounds and ammonia in aqueous media [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2003, **46** (3): 163-184.
- [14] Liu W M, Hu Y Q, Tu S T. Active carbon-ceramic sphere as support of ruthenium catalysts for catalytic wet air oxidation (CWAO) of resin effluent [J]. *J Hazard Mater*, 2010, **179**(1/3): 545-551.
- [15] Zhao S, Wang X H, Huo M X. Catalytic wet air oxidation of phenol with air and micellar molybdoyanadophosphoric polyoxometalates under room condition [J]. *Appl Catal B*, 2010, **97**(1): 127-134.
- [16] Grosjean N, Descorme C, Besson M. Catalytic wet air oxidation of N, N-dimethylformamide aqueous solutions: deactivation of TiO₂ and ZrO₂-supported noble metal catalysts [J]. *Appl Catal B*, 2010, **97**(1/2): 276-283.
- [17] Jusys Z, Behm R J. Methanol oxidation on a carbon-supported Pt fuel cell catalyst a kinetic and mechanistic study by differential electrochemical mass spectrometry [J]. *J Phys Chem B*, 2001, **105**(44): 10874-10883.
- [18] Sun Hai-Jie (孙海杰), Li huai-hui (李帅辉), Tian Xiang-yu (田翔宇), et al. 助剂Fe和反应修饰剂修饰的Ru催化剂上苯选择加氢制环己烯[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 362-370.
- [19] Xu Xiao-bo (徐晓波). Pt/TiO₂催化剂的制备及其在氨催化氧化中的应用[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), **2014**, (1): 75-81.
- [20] Kong Xiang-guo (孔祥国), Hu Bo (胡波), Zjuo Guang-lan (卓广澜). 改性VPO催化剂选择性催化氧化苯乙烯合成苯甲醛[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 23-29.
- [21] Li Ping-hong (李品红), Zhu Gang-li (朱刚利), Song Huan-ling (宋焕玲), Xia Chu-gu (夏春谷). 钾对铬催化剂脱氢环化反应的影响[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 131-137.
- [22] He Run-xia (何润霞), Zhi Ke-duan (智科端), Liu Quan-sheng (刘全生), et al. 前体法制备铜锰催化剂及其变换反应催化性能的研究[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(6): 522-528.
- [23] Tabata S, Nishida H, Masaki Y, et al. Stoichiometric photocatalytic decomposition of pure water in Pt/TiO₂ aqueous suspension system [J]. *Catal Lett*, 1995, **34** (1/2): 245-249.

- [24] Wang Yun (王贇), Liao Wei-ping (廖卫平), Suo Zhang-huai (索掌怀). 炭黑负载 Pt-Fe 双金属催化剂对甲醇的电催化氧化性能[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 356–361.
- [25] Liang Chang-hai (梁长海), Liu Qian (刘倩), Li Chuang (李闯), Chen Xiao (陈霄). 纳米 Pd 的形貌和尺寸可控制备及其 1, 4-丁炔二醇加氢性能[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 316–322.
- [26] Xu Li-min (徐黎明). 载体及改性方法对硫化型催化剂加氢性能的影响[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(5): 436–441.
- [27] Joo S H, Choi S J, Oh I, *et al.* Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles [J]. *Nature*, 2001, **412**: 169–172.
- [28] Schauerermann S, Nilius N, Shaikhutdinov S, *et al.* Nanoparticles for heterogeneous catalysis: new mechanistic insights [J]. *Acc Chem Res.*, 2013, **46**(8): 1673–1681.
- [29] Marcus V. Castegnaro, Alex S. *et al.* On the Reactivity of Carbon Supported Pd Nanoparticles during NO Reduction: Unraveling a Metal-Support Redox Interaction [J]. *Langmuir*, 2013, **29**(23): 7125–7133.
- [30] Prieto G, Martínez A, Murciano R, *et al.* Cobalt supported on morphologically tailored SBA-15 mesostructures: The impact of pore length on metal dispersion and catalytic activity in the Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Appl Catal A*, 2009, **367**(1/2): 146–156.
- [31] Vít Z, Gulková D, Kaluža L, *et al.* Mesoporous silica-alumina modified by acid leaching as support of Pt catalysts in HDS of model compounds [J]. *Appl Catal B*, 2010, **100**(3/4): 463–471.
- [32] Zheng N, Stucky G D. A general synthetic strategy for oxide-supported metal nanoparticle catalysts [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(44): 14278–14280.
- [33] Liu W M, Hu Y Q, Tu S T. Active carbon-ceramic sphere as support of ruthenium catalysts for catalytic wet air oxidation (CWAO) of resin effluent [J]. *J Hazard Mater*, 2010, **179** (1/3): 545–551.
- [34] Gallezot P, Chaumet S, Perrard A, *et al.* Catalytic wet air oxidation of acetic acid on carbon-supported ruthenium catalysts [J]. *J Catal*, 1997, **168**(1): 104–109.
- [35] Gaňlová J, Barbier Jr J, Rossignol S. Ruthenium versus platinum on cerium materials in wet air oxidation of acetic acid [J]. *J Hazard. Mater*, 2010, **181** (1/3): 633–639.
- [36] Song A Y, Lu G X. Enhancement of Pt-Ru catalytic activity for catalytic wet air oxidation of methylamine *via* tuning Ru surface chemical state and dispersion by Pt addition [J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(30): 15325–15331.
- [37] Olsson L, Fridell E. The influence of Pt oxide formation and Pt dispersion on the reactions $\text{NO}_2 = \text{NO} + 1/2\text{O}_2$ over Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃ [J]. *J Catal*, 2002, **210** (2): 340–353.

Support Effect on the Catalytic Activity of Pt Catalysts in Catalytic Wet Air Oxidation of Methylamine

SONG Ai-ying^{1, 2, 3}, LU Gong-xuan^{1, *}

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, University of Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Chemical Physics Laboratory, Gansu Provincial Center for Disease Control and Prevention, Lanzhou 730020, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Pt/AC, Pt/ZrO₂, and Pt/Al₂O₃ catalysts were prepared by impregnation method and their catalytic performances were comparatively investigated in catalytic wet air oxidation (CWAO) of methylamine (MA). The experimental results indicated that the catalytic activity of Pt for CWAO of MA was significantly influenced by the supports. Among as-prepared catalysts, Pt/AC demonstrated the best catalytic activity probably due to the weak interaction between Pt and the support, high surface area and catalytic activity of the support, meanwhile, the Pt/ZrO₂ was less active and the Pt/Al₂O₃ showed the lowest activity. The MA was completely mineralized at 200, 250, and 280 °C over Pt/AC, Pt/ZrO₂, and Pt/Al₂O₃ catalysts, respectively.

Key words: Pt; support effect; activated carbon; zirconia; alumina; CWAO; MA