



## 壁载氨氧化催化剂 X/TiO<sub>2</sub>(X=Pt、Pd、Au)制备与反应机理

邱伟, 陶阳, 蒋炜, 梁斌

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

**摘要:** 催化剂壁载化是在微通道反应器内负载催化剂的有效方法, 适用于氨氧化过程这一强放热气固反应体系, 但不同的催化剂壁载化后其催化性能还有待研究。本研究通过将 Pt、Pd、Au 3 种贵金属通过光催化沉积方法负载于 TiO<sub>2</sub> 纳米管上并组装入微通道反应器内, 考察了其催化氨氧化过程性能, 并通过密度泛函方法解释了其性能差异。结果证实, TiO<sub>2</sub> 载体对催化过程无明显影响, 3 种催化剂催化活性顺序为 Pt/TiO<sub>2</sub>>Pd/TiO<sub>2</sub>>Au/TiO<sub>2</sub>, 其中 Pt/TiO<sub>2</sub> 氨转化率在 280℃ 下即可达 100%, NO 选择性 380℃ 即达 99%。TPD 检测及模拟证实, NH<sub>3</sub> 及 O<sub>2</sub> 在催化剂表面吸附能大小顺序为 Pt>Pd>Au, 与催化活性顺序一致。

**关键词:** 催化剂; 化学反应; 数值模拟; 微反应器; 吸附

中图分类号: TQ11 文献标志码: A 文章编号: 1000-6613(2017)11-4093-06

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2017-0435

## Preparation of wall-loaded X/TiO<sub>2</sub> (X=Pt, Pd, Au) catalysts for ammonia oxidation process and the reaction mechanism

QIU Wei, TAO Yang, JIANG Wei, LIANG Bin

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

**Abstract:** Wall-loading is an effective method to load catalyst inside microchannel reactor, which can be applied to highly exothermic gas-solid reactions such as ammonia oxidation. However, the catalytic performance of different wall-loaded catalysts needs to be further studied. In this research, three metals Pt, Pd, and Au, were loaded on TiO<sub>2</sub> nanotubes by photocatalytic deposition, and then assembled in a microchannel reactor to evaluate their catalytic performance for ammonia oxidation. The performance difference was discussed based on the density functional method. Results confirmed that no significant catalytic activity of bare TiO<sub>2</sub> nanotubes had been observed. The determined activity sequence of three catalysts is Pt/TiO<sub>2</sub>>Pd/TiO<sub>2</sub>>Au/TiO<sub>2</sub>. Ammonia conversion by Pt/TiO<sub>2</sub> reached 100% at 280℃, and NO selectivity was up to 99% at 380℃. TPD analysis and simulation confirmed the adsorption energy of NH<sub>3</sub> and O<sub>2</sub> on the catalyst surface was in the order of Pt>Pd>Au, which was consistent with that of their catalytic activity.

**Key words:** catalyst; chemical reaction; numerical simulation; microreactor; adsorption

氨氧化反应是硝酸行业的核心过程, 但作为强放热非均相反应体系, 氨氧化反应产生的高温导致传统铂网催化剂在高温高空速下易损耗, 铂耗导致硝酸成本上升<sup>[1]</sup>。将微通道反应器用于氨氧化过程可改善其传热传质性能, 降低铂耗, 提高安全性<sup>[2-4]</sup>。对于非均相体系来说, 微通道反应器内催化剂的负载直接影响到反应器性能。目前对于微通道反应器

内的气固非均相反应体系, 其催化剂负载形式通常采用微小催化剂颗粒填充或壁面负载方法<sup>[5]</sup>, 但填充式压降大、易堵塞、传热性能不佳, 壁面负载方

收稿日期: 2017-03-16; 修改稿日期: 2017-05-23。

基金项目: 国家自然科学基金项目(21476146, 21176157)。

第一作者: 邱伟(1991-), 男, 硕士研究生。联系人: 蒋炜, 教授, 从事微反应器应用于氨氧化问题研究。E-mail: weijiang@scu.edu.cn。

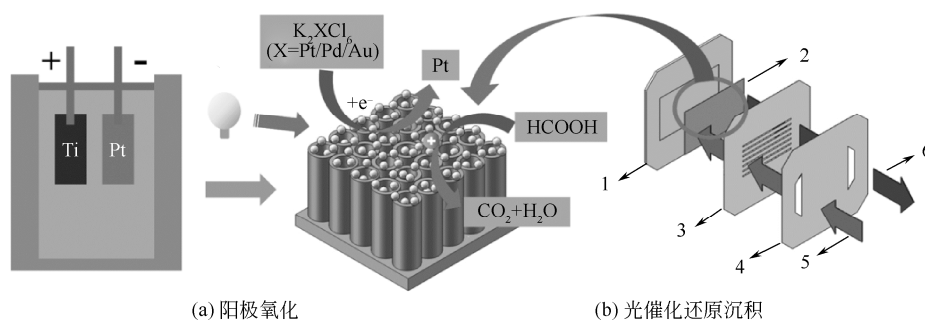


图 1 催化剂制备原理示意图及微反应器装配示意图

1—催化剂背板；2—催化剂；3—通道板；4—盖板；5—反应物流；6—产物流

法通常是通过负载一层多孔载体后再负载活性组分，强度差易脱落。本文作者课题组采用阳极氧化钛作为微通道反应器壁面<sup>[2]</sup>，利用阳极氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管作为催化载体负载铂催化剂用于氨氧化反应，能显著提高催化剂活性和寿命，降低反应压降及减少用量，避免出现反应热点，是具有发展前景的一种微通道内的催化剂负载方式。

本研究通过光还原沉积法<sup>[6]</sup>在阳极氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管载体表面分别负载了 3 种不同的金属 Pt、Pd 和 Au 构成壁载式 X/TiO<sub>2</sub> 催化剂，并将其组装入微通道反应器内，考察了其作为氨氧化过程催化剂的性能差异，并通过密度泛函理论从机理上对不同催化剂的氨氧化性能进行了解释，为后续开发高性能低成本的壁载式氨氧化催化剂提供切实可行的思路。

## 1 实验和方法

试剂：无水乙醇，丙酮，氟化氢，磷酸，氯铂酸钾，氯钯酸钾，氯金酸钾，甲酸（AR），高纯钛片（99.9%），高纯氧气及氨气（99.999%）。

仪器：低温恒温槽（BILON-W-503B），线性直流稳压稳流电源（WWWL-LDX），500W 氙灯光源；气相色谱仪（Fuli-9790II），扫描电子显微镜（JSM-7500F），X 射线衍射仪（DX-2700），X 射线光电子能谱分析仪（VG ESCALAB MKII），X 射线荧光光谱分析仪（Axios-PW4400），程序升温脱附仪（AutoChem II 2920）。

### 1.1 阳极氧化过程

参考文献[2-3]做法：将打磨清洗后的钛片置于电解槽中进行阳极氧化，电解条件：电解液组成为 1.5mL 氢氟酸+23.7mL 磷酸+300mL 去离子水，电解液温度 30℃，恒压 20V 下保持搅拌 2h。电解结束清洗干燥后于马弗炉中 550℃ 下煅烧 1h，即得所需 TiO<sub>2</sub> 纳米管载体。

### 1.2 光催化还原沉积

将 TiO<sub>2</sub> 纳米管载体置于盛有 10mL 浓度为 0.047mol/L 的氯铂酸钾（氯金酸钾，氯钯酸钾）溶液的表面皿中，滴入 0.2mL 甲酸作为牺牲剂，于 500W 氙灯照射下进行光还原沉积 2h<sup>[7]</sup>。还原结束后于马弗炉中 550℃ 下煅烧 1h 即得所需壁载式催化剂。催化剂制备过程及微反应器装配图如图 1 所示。

### 1.3 氨氧化反应及检测条件

在排除了气体外扩散及内扩散的影响下<sup>[2]</sup>，选择测试空速 12700h<sup>-1</sup>，催化剂质量 0.8mg，氧氨比选择 4：1 进行反应。反应温度每隔 20℃ 升高并检测 NH<sub>3</sub> 反应量及 NO 生成量。色谱检测器为 TCD，氨气分离柱采用 GDX102 填充柱，氮气分离柱为 5A 分子筛填充柱，以氢气为载气。色谱仪测试条件：柱箱温度 50℃，检测器温度 100℃，桥电流 100mA。

### 1.4 密度泛函理论

采用 Castep 软件包模拟了 NH<sub>3</sub> 及 O<sub>2</sub> 在 Pt、Pd、Au（111）晶面的吸附解离，动能截断值（energy cutoff）为 400eV。构建 4 层金属原子的 2×2 超晶胞，真空层 13.59Å（1Å=0.1nm），表面覆盖度 0.25mL<sup>[8]</sup>。氨吸附模型为顶位<sup>[9]</sup>、氧吸附模型为桥位<sup>[10]</sup>，如图 2 所示。

吸附能由式(1)<sup>[11]</sup>计算。

$$E_{ads} = E_{(A+B)} - (E_A + E_B) \quad (1)$$

式中，E<sub>ads</sub> 为吸附能；E<sub>(A+B)</sub> 为吸附表面与吸附分子的总能量；E<sub>A</sub> 为未吸附表面的总能量；E<sub>B</sub> 为未吸附气体的总能量。

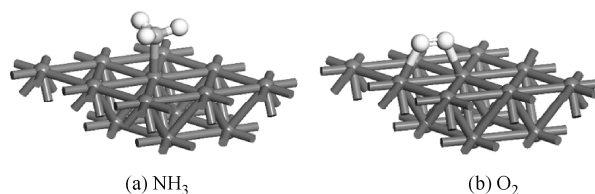


图 2 NH<sub>3</sub> 及 O<sub>2</sub> 吸附于 Pt/Pd/Au(111) 晶面模型

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

由 XRD 图分析可知, 经 550℃ 煅烧 2h 处理后的催化剂, 其无定形晶相发生了转变, 催化剂载体在  $2\theta=25.281^\circ$  及  $2\theta=27.446^\circ$  衍射角处分别呈现出锐钛矿相及金红石型 TiO<sub>2</sub>, Pt、Pd、Au 的特征峰, 如图 3 所示, 根据谢乐公式估算得出 Pt、Pd、Au 晶粒大小分别为 19.08nm、27.88nm 及 10.82nm。

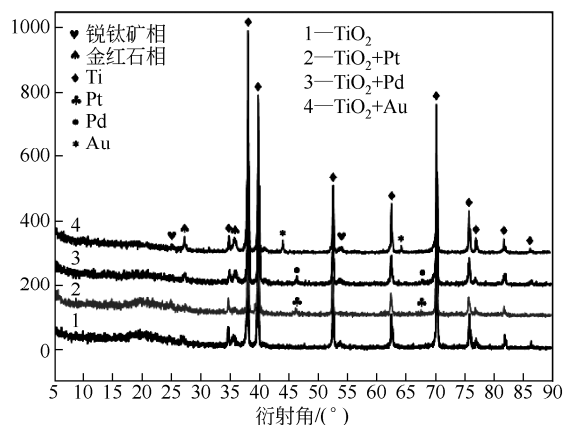


图 3 X 射线衍射分析图

### 2.2 SEM 分析

图 4 展示了光催化还原沉积后催化剂颗粒负载于 TiO<sub>2</sub> 纳米管上的形貌。由图 4 可看出, 经还原后的催化剂颗粒均匀分布于纳米管管内及顶部, 颗粒直径为 5~20nm, 其中 Pd 颗粒尺寸与 Pt 和 Au 颗粒相比较, 可观察到 50~100nm 的 Pd 颗粒负载于纳米管顶部。

### 2.3 XRF 分析

由 X 射线荧光光谱定量结果可看出, 经过光催化还原后, Pt、Pd、Au 3 种活性组分在载体上的负载量相差值在误差范围内可认为近似一致。

表 1 Pt、Pd、Au 的 XRF 定量结果

组分	质量分数/%
Ti	99.2268
Pt	0.7732
Pd	0.7690
Au	0.7802

### 2.4 XPS 分析

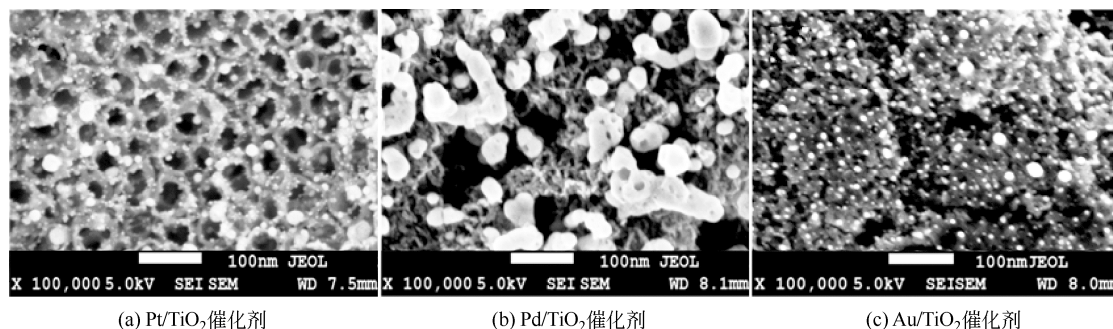
对 3 种所得催化剂进行 XPS 分析, 结果如图 5 所示。在结合能为 74.23eV 及 70.61eV 处呈现 0 价 Pt 的特征峰, 在 339.30eV 及 334.10eV 处为 0 价 Pd 的特征峰, 在 87.38eV 及 83.70eV 处为 0 价 Au 的特征峰<sup>[12-14]</sup>。由结果可知, 经光还原沉积所得的金属测试谱图均与相应零价金属特征峰一致, 证实通过光催化还原沉积及活化处理后, 高价金属离子 Pt<sup>4+</sup>、Pd<sup>4+</sup>、Au<sup>3+</sup> 均被还原为零价态。

### 2.5 氨转化率

以 3 种壁载催化剂进行氨氧化反应, 氨转化率结果如图 6(a) 所示。无负载 TiO<sub>2</sub> 载体 400℃ 时氨转化率仅为 2%, 因此可认为载体对反应无影响。Pt/TiO<sub>2</sub> 在 200℃ 反应即发生, 转化率为 3%; 随着温度升高, 转化率上升; 280℃ 时氨转化率达到 100%。Pd/TiO<sub>2</sub> 反应起始温度也为 200℃, 但 100% 转化温度则需 320℃; Au/TiO<sub>2</sub> 反应起始温度为 260℃, 在 400℃ 时氨转化率仅达到 49%, 其活性低于另两种催化剂。

### 2.6 NO 收率及选择性

图 6(b) 展示了 3 种壁载催化剂的 NO 选择性和收率。由图可知, 3 种催化剂均随着温度升高, NO 收率不断增加; 而 NO 选择性则呈现随反应温度增加先降后升的趋势, 选择性转折温度分别为 280℃、320℃ 及 300℃, 其中 Pt 和 Pd 选择性转折温度与氨转化率达到 100% 温度一致。当温度升高至 380℃, Pt/TiO<sub>2</sub> 收率和选择性均趋于 100%。实验结果证实,



(a) Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂

(b) Pd/TiO<sub>2</sub> 催化剂

(c) Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂

图 4 催化剂 SEM 分析

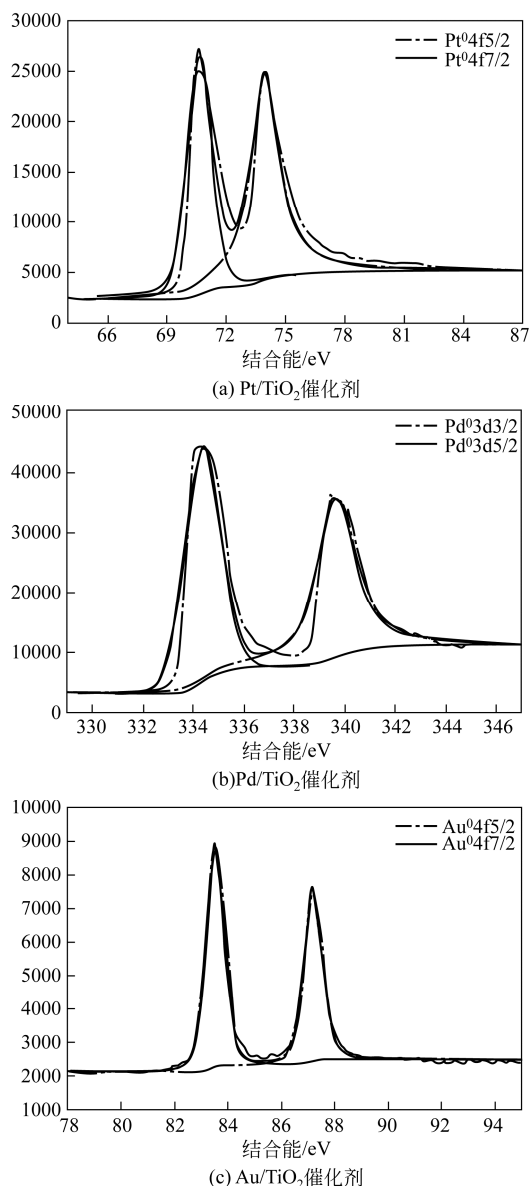


图5 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂、Pd/TiO<sub>2</sub> 催化剂和 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂 XPS 分析

对于壁载式催化剂，Pt/TiO<sub>2</sub> 具有最好的催化活性。

### 2.7 NH<sub>3</sub>-TPD 和 O<sub>2</sub>-TPD

对3种催化剂分别进行了NH<sub>3</sub>-TPD和O<sub>2</sub>-TPD测试，结果如图7所示。

由NH<sub>3</sub>-TPD曲线可以看出，Pt与Pd脱附速率最高点的温度分别为376.5℃及294.5℃；而Au在294.0℃及370.0℃处有两个脱附峰。在空白TiO<sub>2</sub>载体上NH<sub>3</sub>也有一脱附峰（340.0℃），但其脱附量与负载二氧化钛相比可忽略。由脱附峰面积计算可确定氨气在3种催化剂上脱附量大小顺序为Pt>Pd>Au。

由O<sub>2</sub>-TPD曲线可看出，在390.0℃时，O<sub>2</sub>在

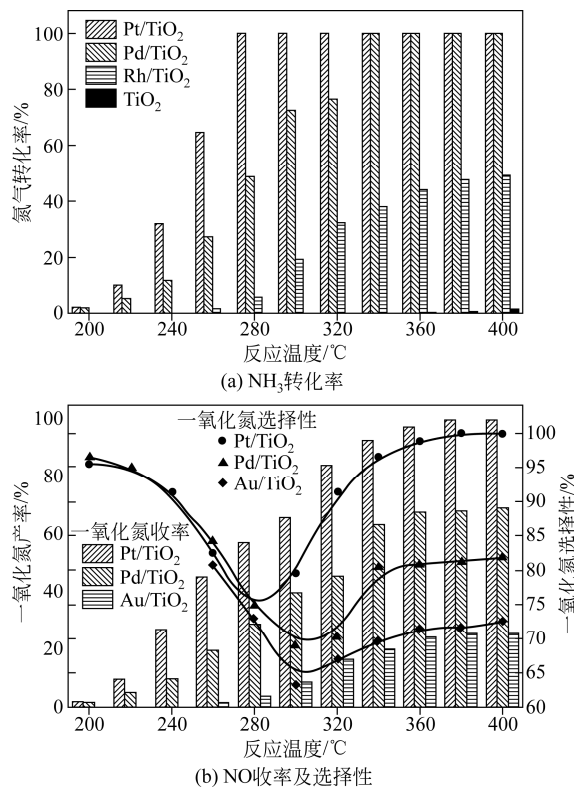


图6 NH<sub>3</sub> 转化率和 NO 收率及选择性

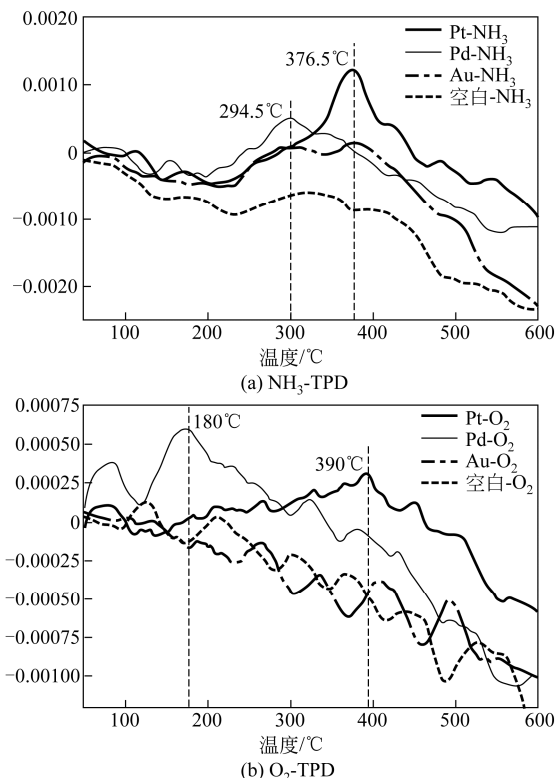


图7 NH<sub>3</sub> 及 O<sub>2</sub> 的 TPD 分析

Pt上有一强的脱附峰，而O<sub>2</sub>在Pd的脱附温度比在Pt的脱附温度低，约为180.0℃。O<sub>2</sub>在Au及空白

TiO<sub>2</sub> 载体上无明显脱附峰。上述结果证明, NH<sub>3</sub> 及 O<sub>2</sub> 在 3 种金属催化剂上的化学吸附性能均呈现为 Pt>Pd>Au, 解释了这 3 种催化剂对氨氧化过程催化活性差异。

## 2.8 分子模拟

分别模拟了 NH<sub>3</sub> 及 O<sub>2</sub> 于 Pt(111)、Pd(111)、Au(111)晶面的吸附能, 结果如表 2 所示。

表 2 NH<sub>3</sub> 及 O<sub>2</sub> 于 Pt(111)、Pd(111)、Au(111)的吸附能

吸附能/kJ·mol <sup>-1</sup>	Pt(111)	Pd(111)	Au(111)
$E_{\text{NH}_3\text{-X}(111)}$	-42.331	-20.693	0.842
$E_{\text{O}_2\text{-X}(111)}$	-88.160	-86.318	4.805

由表 2 中结果可知, NH<sub>3</sub> 及 O<sub>2</sub> 吸附于 Pt 表面的吸附能最大, 分别达到 -42.331kJ/mol 和 -88.160kJ/mol, 而在 Au 表面吸附能最小, 且氨气及氧气吸附于 Au 表面吸附能均为正值, 即氨气和氧气吸附于 Au 表面为吸热反应, 形成吸附态时不稳定, 升温时也易脱附, 这与 NH<sub>3</sub>-TPD 结果一致。

图 8 展示了 NH<sub>3</sub> 及 O<sub>2</sub> 吸附于 Pt、Pd、Au 的分态密度分析 (PDOS)。由图 8 可知, Pt 中 d 轨道能带带宽较宽, 离域性强, 易于成键; Pd 的 d 轨道带宽较 Au 稍大, 离域性稍强, 成键能力也强于 Au<sup>[14]</sup>。

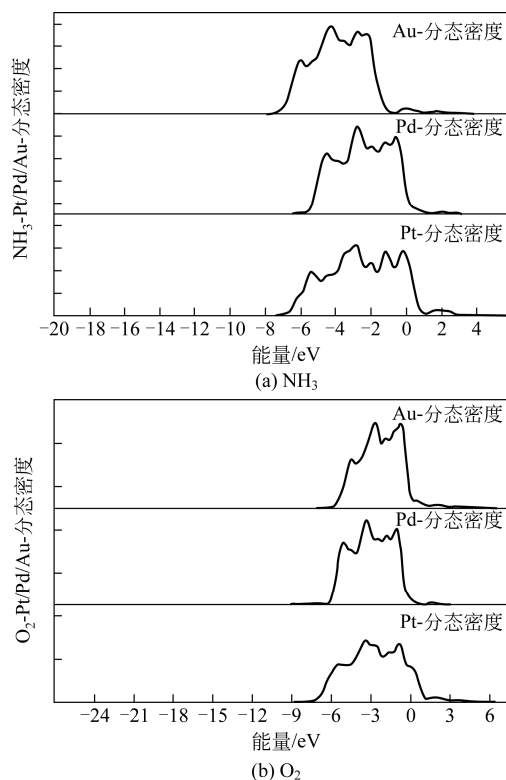


图 8 NH<sub>3</sub> 及 O<sub>2</sub> 吸附于 Pt、Pd、Au 分态密度分析

结合 Pt、Pd、Au 外层电子排布可知, Pt 的外层电子 d 轨道未填满, 而 Pd、Au 轨道 d 层轨道已填满电子, 故后二者与 NH<sub>3</sub> 成键能力弱于 Pt, 其氨氧化催化活性也弱于 Pt。同理可得出 O<sub>2</sub> 在 3 种金属 d 轨道能带宽度顺序为 Pt>Pd>Au。这一结果与金属能带模型中“d”带空穴理论<sup>[16]</sup>的预测结果类似。

## 3 结论

本研究采用阳极氧化法制备了 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列, 并通过光催化还原沉积的方法将 Pt、Pd、Au 负载于其上制备了 Pt/TiO<sub>2</sub>、Pd/TiO<sub>2</sub> 和 Au/TiO<sub>2</sub> 3 种壁载式催化剂, 组装入微通道反应器内进行氨氧化反应, 并考察了其催化活性。结果证实, 在反应温度范围内, 单纯的 TiO<sub>2</sub> 载体对反应过程几乎无催化作用, 3 种催化剂负载于 TiO<sub>2</sub> 载体中的催化活性顺序为 Pt/TiO<sub>2</sub>>Pd/TiO<sub>2</sub>>Au/TiO<sub>2</sub>, 其中 Pt/TiO<sub>2</sub> 在 280℃ 低温下即可实现氨的完全转化, 而在 380℃ 时 NO 选择性即可达到 99%, 优于现有工业水平。TPD 检测及 DFT 模拟证实, NH<sub>3</sub> 及 O<sub>2</sub> 更易于在 Pt 表面吸附成键是其具有最佳活性的原因。

### 符号说明

- $E_{\text{ads}}$ —— 吸附能, kJ/mol  
 $E_{\text{(A+B)}}$ —— 吸附表面与吸附分子的总能量, kJ/mol  
 $E_{\text{A}}$ —— 未吸附表面的总能量, kJ/mol  
 $E_{\text{B}}$ —— 未吸附气体的总能量, kJ/mol  
 $E_{\text{NH}_3\text{-X}(111)}$ —— NH<sub>3</sub> 分别在 Pt(111)、Pd(111) 及 Au(111) 面上的吸附能, kJ/mol  
 $E_{\text{O}_2\text{-X}(111)}$ —— O<sub>2</sub> 分别在 Pt(111)、Pd(111) 及 Au(111) 面上的吸附能, kJ/mol

### 参考文献

- [1] 周国平, 杨心鑫, 余克权. 综合法硝酸生产中的铂耗控制[J]. 大氮肥, 2012, 35 (5): 339.  
ZHOU G P, YANG X X, SHE K Q. Platinum consumption control in synthesis of nitric acid production[J]. Large Scale Nitrogenous Fertilizer Industry, 2012, 35 (5): 339.
- [2] JIANG W, QIU J P, QIU W. Wall-loaded Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti catalyst and its application in ammonia oxidation reaction in microchannel reactor[J]. RSC Advances, 2016, 6 (32): 26637-26649.
- [3] 贾伟超, 肖鹏, 李东仙. TiO<sub>2</sub> 纳米管复合阵列材料的制备及其应用研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30 (11): 2443-2449.  
JIA W C, XIAO P, LI D X. Progress in preparation and application of TiO<sub>2</sub> nanotube composite array materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30 (11): 2443-2449.
- [4] KATAOKA S, TAKEUCHI Y, HARADA A. Microreactor containing

- platinum nanoparticles for nitrobenzene hydrogenation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 427 (428): 119-124.
- [5] MILLS P L, QUIRAM D J, RYLEY J F. Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions—a perspective on recent developments and emerging technologies[J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62 (24): 6992-7010.
- [6] YANG F, KUBO W, SAKAI N, et al. Acceleration of photocatalytic remote oxidation by deposition of Pt nanoparticles onto TiO<sub>2</sub>[J]. *Electrochemistry*, 2010, 78 (2): 161-164.
- [7] 徐晓波, 蒲学令, 蒋炜. Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂的制备及其在氨催化氧化中的应用[J]. *分子催化*, 2014, 28 (1): 76.
- XU X B, PU X L, JIANG W. Preparation of Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst and its application in catalytic oxidation of ammonia[J]. *Mol. Catal. (China)*, 2014, 28 (1): 76.
- [8] OFFERMANS W K, JANSEN A P, VAN SANTEN R A. Ammonia activation on platinum {111}: a density functional theory study[J]. *Surface Science*, 2006, 600 (9): 1714-1734.
- [9] GUO X J, LIU W, FANG W, et al. DFT study of coverage-dependent adsorption of NH<sub>3</sub> on TiO<sub>2</sub>-B (100) surface[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14 (48): 16618-16625.
- [10] 周如洪, 曹培林. O<sub>2</sub>在Pt (111)面吸附与解离的原子交叠电子离域研究[J]. *物理学报*, 1993, 42 (3): 470-476.
- ZHOU R H, CAO P L. The study of O<sub>2</sub> adsorption and dissociation on Pt (111) surface of the atomic overlap electron delocalization[J]. *Acta Physica Sinica*, 1993, 42 (3): 470-476.
- [11] 岳晓宁, 龙雨谦, 黄韬. 四氯化硅催化氢化合成三氯氢硅机理研究[J]. *分子催化*, 2013, 20 (3): 279-286.
- YUE X N, LONG Y Q, HUANG T. Study on synthesis of trichlorosilane four silicon chloride catalytic hydrogenation mechanism[J]. *Mol. Catal. (China)*, 2013, 20 (3): 279-286.
- [12] DUCKERS K, BONZEL H P, WESNER D A. Surface core level shifts of Pt(111) measured with Y M $\gamma$  radiation(132.3eV)[J]. *Surface Science Letters*, 1986, 166 (1): 141-158.
- [13] BAHRUJI H, BOWKER M, DAVIES P R, et al. Rutile TiO<sub>2</sub>-Pd photocatalysts for hydrogen gas production from methanol reforming[J]. *Topics in Catalysis*, 2015, 58 (2/3): 70-76.
- [14] TURNER N H, SINGLE A M. Determination of peak positions and areas from wide-scan XPS spectra[J]. *Surface & Interface Analysis*, 1990, 15 (3): 215-222.
- [15] WEN Z, LIU T M, LI T M. First principles study of oxygen adsorption on the anatase TiO<sub>2</sub> (101) surface[J]. *Physica E*, 2015, 67 (1): 59-64.
- [16] WATSON R E. A d-band bonding theory of the relative heats of solution of transition metal alloys and its relationship to solubility limits[J]. *Solution of Transition Metal Alloys*, 1983, 31 (8): 1285-1291.