

# 甲醛水相氧气氧化 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂及氧化动力学

戴明晨, 吴 潘, 蒋 炜, 何 坚, 刘长军\*  
(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610207)

**摘要:**草甘膦生产中甲醛在母液中的累积会降低产品收率,并限制母液循环。采用 NaBH<sub>4</sub> 还原沉积法、等体积浸渍法、氨水沉积法和改进的 NaBH<sub>4</sub> 还原沉积法制备了 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂用于氧化水相甲醛,通过 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)等手段进行了表征。结果表明,在 70℃、0.7 MPa 反应条件下,改进的 NaBH<sub>4</sub> 还原沉积法制备的 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂表现出最优的催化性能,在 0.7% 的低 Pt 负载量下,反应 20 min,可实现 99% 的甲醛转化率,且经过 5 次循环使用后仍保持稳定的催化活性。具有较高的金属态 Pt<sup>0</sup> 比例(Pt<sup>0</sup>/Pt 值)和丰富的表面缺陷物种是优异催化性能的主要原因。动力学分析显示,该催化剂上甲醛氧化反应的表现活化能为 52.3 kJ/mol。

**关键词:**甲醛;氧化;Pt 基催化剂;二氧化钛;动力学

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0340-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.059

## Preparation of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts for aqueous formaldehyde oxidation with oxygen and study on oxidation kinetics

DAI Ming-chen, WU Pan, JIANG Wei, HE Jian, LIU Chang-jun\*  
(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610207, China)

**Abstract:**The accumulation of formaldehyde in mother liquor during glyphosate production can reduce product yield and limits mother liquor recycling.Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts for the oxidation of aqueous formaldehyde are prepared via NaBH<sub>4</sub> reduction-deposition, incipient wetness impregnation, ammonia deposition, and improved NaBH<sub>4</sub> reduction-deposition methods, respectively. These catalysts are characterized by means of XRD, TEM, and XPS. Experimental results demonstrate that the Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared via the improved NaBH<sub>4</sub> reduction-deposition method exhibits the best catalytic performance under 70℃ and 0.7 MPa reaction conditions, achieving a 99% of formaldehyde conversion within 20 min at a low Pt loading of 0.7%, while maintaining stable activity after five recycling cycles.Its superior performance can be attributed to its high metallic Pt<sup>0</sup> content (Pt<sup>0</sup>/Pt ratio) and abundant surface oxygen defects.Kinetic analysis reveals an apparent activation energy of 52.3 kJ/mol for formaldehyde oxidation over this catalyst.

**Key words:**formaldehyde; oxidation; Pt-based catalyst; titania; kinetics

草甘膦作为全球应用最为广泛的广谱性除草剂,其全球除草剂市场份额占比达 25%<sup>[1]</sup>。草甘膦生产路线主要有甘氨酸法和亚氨基二乙酸法,其中亚氨基二乙酸法产品含量更高,工艺更加绿色环保,是主流的草甘膦生产工艺<sup>[2]</sup>。双甘膦催化氧化是亚氨基二乙酸法生产草甘膦的核心单元之一。氧化过程多采用活性炭为催化剂,纯氧或空气为氧化剂,在 70~100℃,0.2~0.7 MPa 的压力下反应生成草甘膦,同时伴随产生甲醛及过度氧化产物氨甲基磷酸等<sup>[2]</sup>。目前工业上每吨草甘膦副产 4~6 t 氧化母液,母液中含甲醛约 2.5%~3.5%,草甘膦 1%~2%<sup>[3]</sup>。要减少草甘膦生产废液排放,提高产品收率,就必须开发母液可循环的氧化工艺。但氧化母液中的甲醛、甲酸与草甘膦在双甘膦氧化的反应条

件下会反应生成 N-羟甲基草甘膦和 N-甲基草甘膦,从而导致草甘膦收率和品质显著降低<sup>[2]</sup>。因此,必须有效去除氧化母液中的甲醛,才能为母液的循环利用奠定基础。

水相中甲醛的处理技术主要有物理吸附、生物降解和催化氧化 3 类<sup>[4]</sup>。受吸附容量,再生性能,生物毒性等因素影响,物理吸附法和生物降解法主要适用于低浓度甲醛废水的净化<sup>[5]</sup>。催化氧化法具有更广泛的适用性,特别是多相催化氧化技术具有经济、高效、环境友好的特点<sup>[2]</sup>。目前主要存在氧化反应温度高(>100℃)<sup>[6]</sup>、催化剂贵金属用量大<sup>[7]</sup>的问题,并制约了其工业化应用。针对草甘膦氧化母液体系,需在去除甲醛的同时最大限度保留母液中的有效成分草甘膦及双甘膦。研究显示,传统高

收稿日期:2025-03-18;修回日期:2025-07-21

作者简介:戴明晨(2000-),男,硕士生,研究方向为多相催化,745267764@qq.com;刘长军(1979-),男,博士,副教授,研究方向多相催化、化工新工艺,通讯联系人,liuchangjun@scu.edu.cn。

温高压氧化条件虽能有效降解甲醛<sup>[6]</sup>,但易引发母液中草甘膦的深度氧化<sup>[8]</sup>,导致有效成分损失并降低循环经济价值。现有膜分离技术虽能回收草甘膦<sup>[9]</sup>,却无法同步降解甲醛,影响母液长期循环可行性。李祥等<sup>[10]</sup>采用 Fenton 氧化技术实现 95.3% 的甲醛去除率,但试剂成本较高。石进等<sup>[3]</sup>采用催化氧化法处理含醛废水,实现了 97.96% 的甲醛去除率和废水循环利用,但反应仍需高温高压条件。基于上述背景,开发温和条件下的高效催化剂成为重要研究方向。

TiO<sub>2</sub> 载体不仅具有良好的化学稳定性,其与 Pt 纳米颗粒间的相互作用,还能通过提高催化剂表面氧空位浓度显著提升催化性能<sup>[11]</sup>。Chen 等<sup>[12]</sup>采用强静电吸附法制备了 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂,在常温常压下,催化剂对甲醛的转化率达 100%,其核心机制在于氧空位吸附甲醛和金属态 Pt 活化氧气的协同催化作用。Huang 等<sup>[13]</sup>利用浸渍-NaBH<sub>4</sub> 还原法能有效提高甲醛氧化活性,在常温常压 0.1% Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂能实现近 100% 的甲醛转化率,金属态 Pt 对氧气的活化是性能优异主要原因。综上,通过优化制备方法能够使得温和条件下高效氧化液相甲醛成为可能。

本文拟采用 NaOH 沉积法、等体积浸渍法、氨水沉积法和过量浸渍法制备 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂,通过 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)等手段表征催化剂结构,重点考察制备方法对催化性能的影响规律,同时测定 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂的甲醛氧化动力学,以期开发高效液相甲醛氧化催化剂提供参考。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

500 mL 高压反应釜,威海汇鑫化工机械有限公司;LC-16 液相色谱仪,日本岛津公司;UV-1500PC 紫外分光光度计,上海美析仪器有限公司;Vortex-Genie 2 涡旋振荡器,美国 Scientific Industries 公司;MiniFlex 600 型 X 射线衍射仪(XRD),日本 Rigaku 公司;Auto Chem II 2920 自动程序升温化学吸附仪,美国 Micromeritics 仪器公司;JEM-F200 透射电子显微镜,日本电子株式会社;Thermo Kalpha 型 X 射线光电子能谱仪,美国 Thermo Scientific 公司;Agilent 5110 ICP-OES 等离子体发射光谱仪,安捷伦科技有限公司。

P25 型 TiO<sub>2</sub>, Degussa 公司;H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>(质量分数

为 99.9%),上海泰坦科技股份有限公司;NaOH、氨水,甲醛溶液,甲酸(均为分析纯),成都市科隆化学品有限公司;99.999% 高纯 N<sub>2</sub>(体积分数),5%(体积分数)H<sub>2</sub>/Ar 混合气,99%(体积分数)纯氧,四川侨源气体股份有限公司。

### 1.2 催化剂制备方法

#### 1.2.1 NaBH<sub>4</sub> 还原沉积法

将 5 g TiO<sub>2</sub> 粉末分散于 250 g 去离子水中,超声 0.5 h。取 0.106 1 g H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 溶于 18 g 去离子水中,逐滴加入上述悬浮液并持续搅拌 0.5 h。配制含 NaBH<sub>4</sub>[*n*(NaBH<sub>4</sub>):*n*(Pt)=40]与 NaOH[*n*(NaOH):*n*(NaBH<sub>4</sub>)=5]的 50 mL 水溶液并迅速加入悬浮液中,同时搅拌升温至 80℃,共搅拌 3 h。旋转蒸发浓缩混合物后,在 120℃ 干燥 12 h,研磨制得 Pt/TiO<sub>2</sub>-NaBH<sub>4</sub>。

#### 1.2.2 改进的 NaBH<sub>4</sub> 还原沉积法

前驱体处理步骤同上。调节悬浮液 pH 至 11(0.1 mol/L NaOH),搅拌 2 h。取 0.382 2 g NaBH<sub>4</sub> 溶于 20 mL 0.05 mol/L 的 NaOH 水溶液中,在剧烈搅拌下迅速倒入混合液中,同时升温至 80℃,共搅拌 3 h。后续处理同上,最终制得 Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub>。

#### 1.2.3 氨水沉积沉淀法

前驱体处理步骤同 1.2.1。利用氨水调节悬浮液 pH 至 11,搅拌 12 h 后经 80℃ 干燥 12 h,500℃ 空气焙烧 2 h,研磨后在 350℃、5% 的 H<sub>2</sub>/Ar 气氛还原 2 h,得到 Pt/TiO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>。

#### 1.2.4 等体积浸渍法

取 0.106 1 g H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 溶于 10 g 去离子水中,滴加在 5 g TiO<sub>2</sub> 粉末上,通过涡旋振荡器进行充分混合。静置 12 h 后经 120℃ 干燥 8 h,500℃ 空气焙烧 2 h,研磨后在 350℃、5% H<sub>2</sub>/Ar 气氛还原 2 h,得到 Pt/TiO<sub>2</sub>-IMP/H<sub>2</sub>。

### 1.3 催化剂表征方法

XRD 测试:仪器采用 Cu Kα 靶为射线源( $\lambda = 1.540\ 56\ \text{nm}$ ),步长 0.01°,扫描速率 10°/min,扫描范围为 10~80°。

XPS 测试:仪器工作电压:12 kV,激发光源为 Al Kα 射线( $h\nu = 1\ 486.6\ \text{eV}$ ),真空度为  $5 \times 10^{-5}\ \text{Pa}$ ,全谱扫描,通能为 150 eV,步长 1 eV,窄谱扫描:通能为 50 eV,步长 0.1 eV;所有元素的结合能均使用碳的 C 1s(284.80 eV)进行校正。

H<sub>2</sub>-TPR 测试:取 0.05 g 催化剂置于石英管中,在 200℃ 下以惰性气体吹扫 1 h,冷却至 50℃ 后,用

5%的 H<sub>2</sub> 由 50℃ 处理至 600℃。

### 1.4 催化剂活性评价

将 5.0 g 质量分数为 37% 的甲醛溶液、250 mL 去离子水和 0.70 g 催化剂加入 500 mL 的间歇反应釜中,并用高纯氮气吹扫置换后充压至 0.3 MPa,启动加热和机械搅拌,使反应体系在惰性气氛下升温至所需温度后,通过取样阀取约 4 mL 反应液并分析其组成,随后通入氧气使系统升压至 0.70 MPa 启动反应。反应期间动态取样监控组分浓度,维持系统总压在 (0.70±0.02) MPa,同时控制温度波动在 ±2℃ 以内。

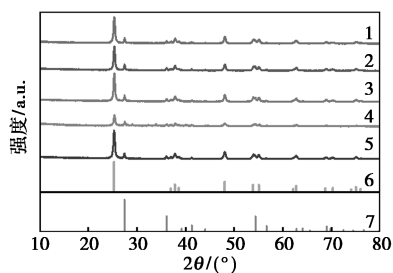
甲醛浓度采用乙酰丙酮分光光度法测定,参照 GB/T 12686—2017 标准;甲酸浓度使用高效液相色谱法 (HPLC) 分析<sup>[14]</sup>,条件如下: C18 反相柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm),柱温 35℃,紫外检测器波长 207 nm,流动相为乙腈-磷酸二氢钾溶液 (0.01 mol/L, pH=2.5, 体积比 5:95),流速 1.0 mL/min,进样量 50 μL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 XRD 表征

X 射线衍射分析结果 (图 1) 表明,所有样品均在 25.3°、37.8°、48.0°、53.9°、55.1° 处检测到强的衍射峰,表明存在锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> (PDF#99—0008),分别对应于 (101)、(004)、(200)、(105) 和 (211) 晶面。同时,在 2θ=27.5°、36.1°、41.3°、56.7°、69.1° 处观察到的衍射峰表明存在金红石相 TiO<sub>2</sub> (PDF#73—1765),分别归属于 (110)、(101)、(111)、(220) 和 (301) 晶面。此外,在所有样品的衍射图谱中均未检测到明显的 Pt 特征衍射峰,表明 Pt 纳米颗粒分散性良好。



1—Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub>; 2—Pt/TiO<sub>2</sub>-IMP/H<sub>2</sub>;  
3—Pt/TiO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>; 4—Pt/TiO<sub>2</sub>-NaBH<sub>4</sub>;  
5—TiO<sub>2</sub>; 6—PDF#99—0008; 7—PDF#73—1765

图 1 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂 XRD 谱图

#### 2.1.2 TEM 分析

Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂的微观形貌如图 2 所示。基于 TEM 图片,对各催化剂的 Pt 颗粒平均尺寸进行统计 (Pt 粒子数均 >100),并与负载量结果列于表 1。其中,采用过量浸渍法制备的 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂表现出最大的 Pt 颗粒尺寸,而其他催化剂的 Pt 颗粒尺寸则相对接近。图 2(e)~(f) 的高分辨 TEM 分析显示, TiO<sub>2</sub> 载体的粒径约为 20 nm,其晶格间距为 0.38 nm,对应于锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 的 (101) 晶面<sup>[15]</sup>。同时,在 TiO<sub>2</sub> 载体表面可观察到分布的 Pt 纳米颗粒,其晶格间距为 0.21 nm,与 Pt 的 (111) 晶面特征相符<sup>[16]</sup>。这些结构特征表明 Pt 纳米颗粒与 TiO<sub>2</sub> 载体之间形成了良好的界面接触。

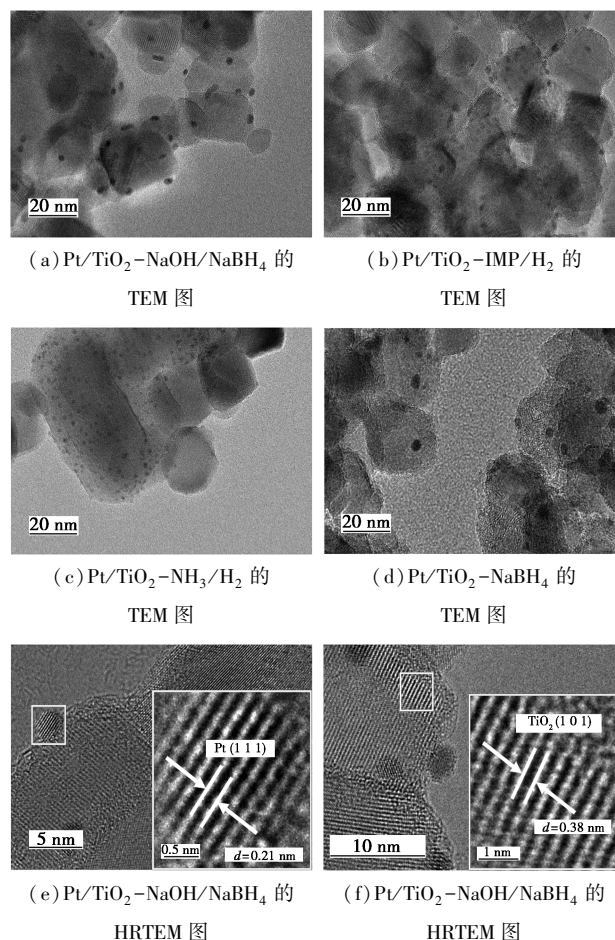


图 2 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 TEM 及 HRTEM 图

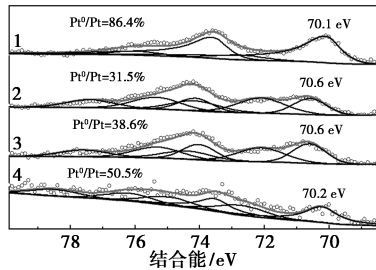
表 1 Pt 负载量和 Pt 颗粒平均粒径

催化剂	Pt 负载量/%	Pt 颗粒平均粒径/nm
Pt/TiO <sub>2</sub> -NaOH/NaBH <sub>4</sub>	0.71	2.9±0.6
Pt/TiO <sub>2</sub> -IMP/H <sub>2</sub>	0.75	2.6±0.6
Pt/TiO <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	0.79	2.2±0.6
Pt/TiO <sub>2</sub> -NaBH <sub>4</sub>	0.49	4.1±1.0

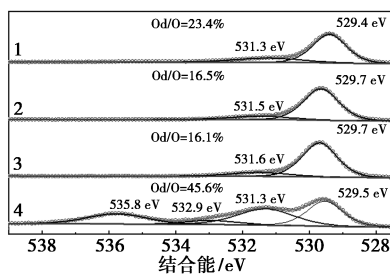
注:ICP-OES 法实测值。

### 2.1.3 XPS 分析

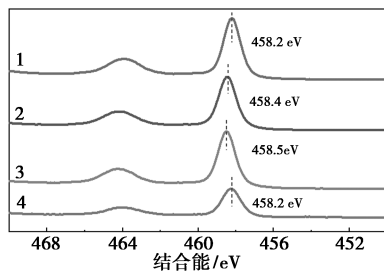
通过 XPS 对各催化剂表面物种的化学状态进行探测,结果如图 3 所示。



(a) Pt 4f 的 XPS 谱图



(b) O 1s 的 XPS 谱图



(c) Ti 2p 的 XPS 谱图

1—Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub>; 2—Pt/TiO<sub>2</sub>-IMP/H<sub>2</sub>;  
3—Pt/TiO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>; 4—Pt/TiO<sub>2</sub>-NaBH<sub>4</sub>

图 3 催化剂的 XPS 谱图

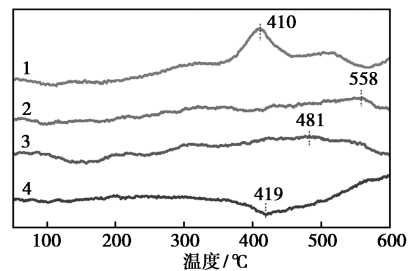
图 3(a)中位于 70.1~70.6 eV 的结合能峰可归属为金属态 Pt<sup>0</sup> 物种<sup>[17]</sup>。其中, Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub> 和 Pt/TiO<sub>2</sub>-NaBH<sub>4</sub> 的 Pt 金属态 Pt<sup>0</sup> 物种的结合能较低,表明 Pt 与载体 TiO<sub>2</sub> 存在更强的相互作用,导致电子从 TiO<sub>2</sub> 向 Pt 转移<sup>[18]</sup>。72.1~72.8 eV 处的特征峰对应于 Pt<sup>2+</sup> 物种,而 74.1~75.0 eV 的结合能峰则归属于 Pt<sup>4+</sup> 物种<sup>[17]</sup>。分峰计算结果指出, Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub> 表面的 Pt<sup>0</sup>/Pt 比值显著高于其他催化剂,表明催化剂中的 Pt 主要以金属 Pt 形式存在<sup>[18]</sup>。

图 3(b)中,529、531、532.9 eV 处的特征峰分别归属于晶格氧(O<sub>l</sub>)、缺陷氧(O<sub>d</sub>)和吸附氧(O<sub>s</sub>)物种<sup>[12,18]</sup>。由于 NaBH<sub>4</sub> 和 NaOH 的使用,535.8 eV 处观察到 Na KLL 俄歇峰<sup>[19]</sup>。其中, Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/

NaBH<sub>4</sub> 和 Pt/TiO<sub>2</sub>-NaBH<sub>4</sub> 样品中 O 1s 结合能相对较低,表明存在氧空位,这是因为还原过程中气相氧分子在氧空位处发生解离吸附,降低了 O<sub>l</sub> 物种的结合能<sup>[20]</sup>。此外,这两种催化剂中 O<sub>d</sub> 物种比例的显著增加表明其表面具有更丰富的氧空位缺陷以及更强的 Pt-TiO<sub>2</sub> 相互作用<sup>[18]</sup>。图 3(c) Ti 2p 谱图进一步支持了这一结论:458.2~458.5 eV 的峰归属于 Ti<sup>4+</sup>,而 Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub> 和 Pt/TiO<sub>2</sub>-NaBH<sub>4</sub> 样品中更低的结合能表明 NaBH<sub>4</sub> 还原过程中, TiO<sub>2</sub> 表面部分 Ti<sup>4+</sup> 还原为 Ti<sup>3+</sup>,并伴随氧空位的生成<sup>[11]</sup>;同时 Pt 纳米颗粒与 TiO<sub>2</sub> 载体之间的强相互作用促进了电子从 TiO<sub>2</sub> 向 Pt 的转移<sup>[18]</sup>,进一步增强了 TiO<sub>2</sub> 表面的还原程度,从而形成更多氧空位<sup>[11]</sup>。

### 2.1.4 H<sub>2</sub>-TPR 分析

通过氢气程序升温还原对各 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂进行表征,以研究其还原性能及金属-载体相互作用强度,结果如图 4 所示。由于催化剂在制备过程中已进行还原预处理,因此在 300℃ 以下的低温区域未观察到明显的还原峰。400~600℃ 区域出现的还原峰归因于与 TiO<sub>2</sub> 载体晶格氧物种的还原<sup>[21]</sup>。图中 Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub> 样品还原峰温度为 410℃,低于其他样品的还原峰温度,且还原峰面积更大,表明大量晶格氧物种被还原,证明该样品具有较强的氧迁移能力和氧化活性<sup>[11]</sup>。结合 XPS 分析结果,表明该样品表面具有更高的氧空位浓度<sup>[22]</sup>。



1—Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub>; 2—Pt/TiO<sub>2</sub>-IMP/H<sub>2</sub>;  
3—Pt/TiO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>; 4—Pt/TiO<sub>2</sub>-NaBH<sub>4</sub>

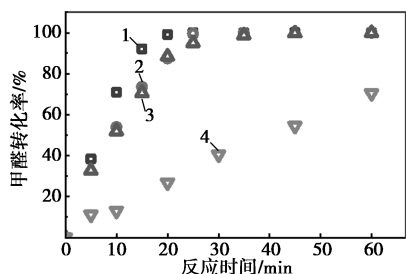
图 4 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图

## 2.2 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化氧气氧化水相甲醛性能和稳定性

### 2.2.1 Pt/TiO<sub>2</sub> 系列催化剂催化水相甲醛氧化活性比较

在相同实验条件下(详见 1.4 小节),考察了催化剂对甲醛废水的催化氧化活性,结果如图 5 所示。其中, Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub> 样品反应 20 min 时,甲醛转化率达到 99.0%,而 Pt/TiO<sub>2</sub>-IMP/H<sub>2</sub> 和 Pt/TiO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 的甲醛转化率为 87.4%, Pt/TiO<sub>2</sub>-

NaBH<sub>4</sub> 样品甲醛转化率仅有 26.9%。实验结果表明, Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub> 表现出最优异的催化活性, 这一结果与 XPS 及 H<sub>2</sub>-TPR 表征数据具有良好的一致性。表征结果显示, 该催化剂具有较高的缺陷氧物种比例(O<sub>d</sub>/O 值) 和金属态 Pt 比例(Pt<sup>0</sup>/Pt 值)。而在甲醛催化氧化过程中, 氧空位与 Pt 纳米颗粒通过协同作用显著提升反应效率<sup>[12]</sup>; 氧空位通过吸附氧分子生成化学吸附氧<sup>[13]</sup>, 金属态 Pt 促进吸附氧生成活性氧<sup>[12]</sup>, 并不断向甲醛分子转移<sup>[23]</sup>, 加快甲醛氧化速率, 从而提高催化性能。Pt/TiO<sub>2</sub>-NaBH<sub>4</sub> 表现出最差的催化性能, 这主要归因于 Pt 粒径较大, 印证了较小的 Pt 颗粒尺寸有利于氧气的活化, 从而显著提高甲醛氧化反应的效率<sup>[24]</sup>。



1—Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub>; 2—Pt/TiO<sub>2</sub>-IMP/H<sub>2</sub>;  
3—Pt/TiO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>; 4—Pt/TiO<sub>2</sub>-NaBH<sub>4</sub>

图 5 催化剂催化处理甲醛废水的催化性能

表 2 列出了不同催化剂的反应速率计算结果, 并对比了文献报道的水相甲醛催化剂的反应条件和转化率。其中, Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub> 催化剂在相对温和的条件下即可实现高效的甲醛完全氧化, 其反应速率达到 5.63 mol/(g<sub>Pt</sub>·min)。这些性能优势表明该催化剂在工业甲醛废水处理领域具有广阔的应用前景。

表 2 不同催化剂催化氧化甲醛的性能

催化剂	Pt 负载量/%	反应速率/(mol·g <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup> )	T/℃	P/MPa	t/min	X <sub>HCHO</sub> /%	参考文献
Pt/TiO <sub>2</sub> -NaOH/NaBH <sub>4</sub>	0.71	5.63	70	0.7	25	100.0	本文
Pt/TiO <sub>2</sub> -IMP/H <sub>2</sub>	0.75	5.47	70	0.7	25	99.5	本文
Pt/TiO <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	0.79	5.46	70	0.7	25	98.3	本文
Pt/TiO <sub>2</sub> -NaBH <sub>4</sub>	0.49	1.37	70	0.7	60	70.4	本文
Pt-CeO <sub>2</sub> -Bi/AC	0.50	—	120	1.2	180	100.0	[25]
Pt/C	3.00	—	80	0.6	60	100.0	[26]
Pt-C/MnO <sub>2</sub>	0.10	—	80	2.0	120	92.0	[27]
Pt/LDO	0.25	—	50	2.0	180	100.0	[28]

### 2.2.2 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂稳定性测试

催化剂的稳定性是评估其工业应用潜力的关键指标之一。为考察 Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub> 催化剂的稳定性, 在反应温度为 70℃ 时进行了循环性能测试, 结果如图 6 所示。经过 5 次连续使用后, 催化剂的甲醛转化率仍保持在 96.7%, 与初始活性相比无明显下降。这一结果表明, Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub> 具有良好的结构稳定性和循环使用性能。优异的稳定性主要归因于催化剂中 Pt 纳米颗粒与 TiO<sub>2</sub> 载体之间形成的强相互作用, 有效抑制了活性组分的流失和团聚。这些特性为其在工业甲醛废水处理中的应用提供了重要支撑。

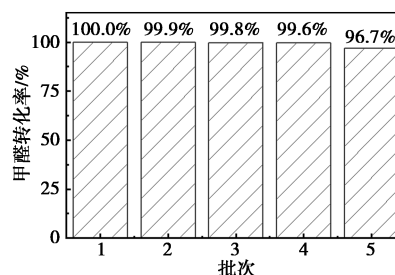
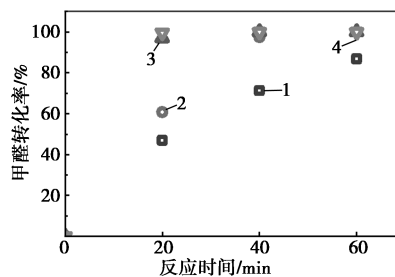


图 6 Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub> 催化剂循环使用性能

### 2.3 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂动力学

为排除外扩散效应对反应动力学研究的干扰, 对 Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub> 催化剂进行了搅拌转速影响实验。如图 7 所示, 在不同搅拌转速条件下考察了催化剂的性能表现。实验结果表明, 当搅拌速率达到 1 200 r/min 时, 反应 20 min 后甲醛转化率趋于稳定, 继续提高搅拌速率对反应速率无明显影响。后续动力学研究实验均在 1 300 r/min 的搅拌速率下进行, 以确保获得可靠的动力学数据。

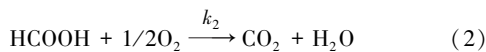
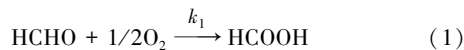


1—800 r/min; 2—1 000 r/min; 3—1 200 r/min; 4—1 300 r/min

图 7 不同搅拌转速下 Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub> 的催化性能

基于现有研究, 甲醛的氧化反应机理已得到较为系统的阐释<sup>[26]</sup>。在催化剂作用下, 该反应遵循分步氧化路径: 甲醛 (HCHO) 首先被氧化为甲酸

(HCOOH) 中间体,随后进一步深度氧化生成终产物二氧化碳(CO<sub>2</sub>)和水(H<sub>2</sub>O)。本研究采用如下反应动力学模型对该催化过程进行定量分析:



$$r_A = -dC_A/dt = k_1 C_A C_{\text{O}_2}^{0.5} \quad (3)$$

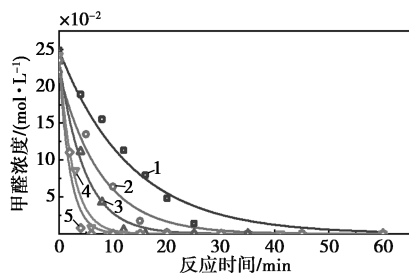
$$r_B = -dC_B/dt = k_2 C_B C_{\text{O}_2}^{0.5} - k_1 C_A C_{\text{O}_2}^{0.5} \quad (4)$$

式中, $r$  为反应速率, mol/(L·min); A 为甲醛, B 为甲酸; $k_1$  为甲醛的表观反应速率常数, L<sup>0.5</sup>/(mol<sup>0.5</sup>·min);  $k_2$  为甲酸的表观反应速率常数, L<sup>0.5</sup>/(mol<sup>0.5</sup>·min)。表 3 为氧气的液相饱和浓度,由文献[29]查得。

表 3 不同温度下的氧气饱和浓度

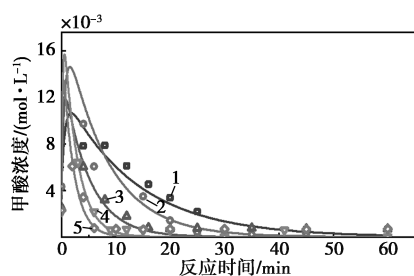
温度/K	氧气液相饱和浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )
333.15	0.003367
343.15	0.003166
353.15	0.003036
363.15	0.002965
373.15	0.002947

利用上述模型,对 Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub> 在反应温度为 60~100℃ 实验数据进行拟合,结果如图 8 和图 9 所示,各参数列于表 4。



1—60℃; 2—70℃; 3—80℃; 4—90℃; 5—100℃

图 8 Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub> 在不同温度下处理甲醛废水的催化性能



1—60℃; 2—70℃; 3—80℃; 4—90℃; 5—100℃

图 9 Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub> 在不同温度下处理甲醛废水时甲酸浓度变化情况

表 4 不同温度下催化剂的表观反应速率常数及 R<sup>2</sup>

温度/℃	k <sub>1</sub> /(L <sup>0.5</sup> ·mol <sup>-0.5</sup> ·min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> /(L <sup>0.5</sup> ·mol <sup>-0.5</sup> ·min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
60	1.30	0.98	26.5	0.92
70	2.29	0.98	28.0	0.98
80	3.84	0.99	64.3	0.90
90	7.21	0.99	90.0	0.96
100	9.15	0.98	132.2	0.88

基于阿伦尼乌斯方程,通过不同反应温度下的速率常数拟合得到了甲醛氧化反应的动力学参数。如图 10 所示,实验数据与拟合曲线具有良好的一致性,表明该模型能够准确描述反应体系的动力学行为。拟合结果表明,甲醛氧化反应的表观活化能为 52.3 kJ/mol,指前因子为 2.13×10<sup>8</sup> (L<sup>0.5</sup>·mol<sup>-0.5</sup>·min<sup>-1</sup>);而甲酸氧化反应的表观活化能为 45.2 kJ/mol,指前因子为 2.75×10<sup>8</sup> (L<sup>0.5</sup>·mol<sup>-0.5</sup>·min<sup>-1</sup>)。

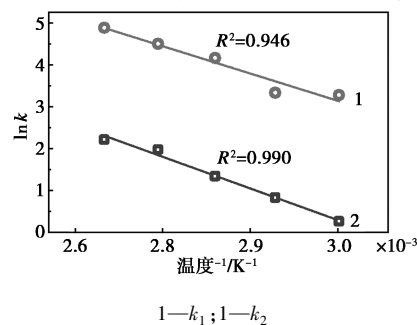


图 10 Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub> 上甲醛氧化反应的阿伦尼乌斯图

### 3 结论

制备方法对 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 HCHO 氧化催化活性有显著影响。采用改进的 NaBH<sub>4</sub> 还原沉积法的 Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub> 催化剂因表面氧缺陷和金属态 Pt<sup>0</sup> 含量高而具有更高的催化甲醛液相氧化的活性。在 Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub> 催化剂负载量为 0.7%、70℃、0.7 MPa 条件下,反应 20 min,可实现 99% 的甲醛转化率;催化剂经过 5 次循环使用未见显著的活性变化,具有良好的稳定性。反应动力学研究表明 Pt/TiO<sub>2</sub>-NaOH/NaBH<sub>4</sub> 氧化液相甲醛的速率方程可表达为  $-r_{\text{HCHO}} = -dC_{\text{HCHO}}/dt = 2.13 \times 10^8 e^{-52.331/RT} C_{\text{HCHO}} C_{\text{O}_2}^{0.5}$ , 反应的表观活化能为 52.3 kJ/mol。

### 参考文献

[1] 杨益军,张波.2021 年全球氨基酸类除草剂发展概况和趋势综

- 述[J].世界农药,2021,43(4):19-34.
- [2] 杨炎明.Pt/C 催化双甘磷氧化合成草甘磷研究[D].杭州:浙江大学,2018.
- [3] 石进,蒋士猛,董垒,等.草甘磷含甲醛废水的循环利用工艺研究[J].世界农药,2020,42(10):36-40,60.
- [4] Zhang Y, Liu S, Wang J, *et al.* Based on the internal electric field S scheme mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets supported 2H MoS<sub>2</sub> heterostructures for HCHO degradation of interior decoration and organic dyes degradation[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, 169:113047.
- [5] Zheng D, Sun Y, Li H, *et al.* Multistage A-O activated sludge process for paraformaldehyde wastewater treatment and microbial community structure analysis[J]. *Journal of Chemistry*, 2016, 2016(1):2746715.
- [6] Silva A M T, Castelo-Branco I M, Quinta-Ferreira R M, *et al.* Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry[J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58(3/6):963-970.
- [7] Fam Y, Imae T. Catalytic oxidation of formaldehyde in water by calcium phosphate-based Pt composites[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(21):15944-15953.
- [8] 金达.双甘磷催化氧化合成草甘磷工艺研究及母液中甲醛的消除[D].北京:北京化工大学,2016.
- [9] 张海滨,张小宏,范新华,等.采用膜技术资源化回收草甘磷母液废水研究[J]. *农药科学与管理*, 2011, 32(2):31-34.
- [10] 李祥,豆静茹,马倩鹤,等.微电解-Fenton 氧化技术处理草甘磷废水的研究[J]. *工业水处理*, 2016, 36(11):57-60.
- [11] Wu X, Sun S, Wang R, *et al.* Pt single atoms and defect engineering of TiO<sub>2</sub>-nanosheet-assembled hierarchical spheres for efficient room-temperature HCHO oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 454:131434.
- [12] Chen M, Wang W, Qiu Y, *et al.* Identification of active sites in HCHO oxidation over TiO<sub>2</sub>-supported Pt catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(9):5565-5573.
- [13] Huang H, Leung D Y C, Ye D. Effect of reduction treatment on structural properties of TiO<sub>2</sub> supported Pt nanoparticles and their catalytic activity for formaldehyde oxidation[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(26):9647-9652.
- [14] 张萍,陈燕,唐斌.反相高效液相色谱法测定生物质水解液中的甲酸含量[J]. *化工科技*, 2018, 26(6):51-54.
- [15] Chen C, Sewvandi G, Kusnoso T, *et al.* Synthesis of {010}-faceted anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles from layered titanate for dye-sensitized solar cells[J]. *Crystengcomm*, 2014, 16(37):8885-8895.
- [16] Vikrant K, Kim K H, Dong F, *et al.* Deep oxidation of gaseous formaldehyde at room-temperature by a durable catalyst formed through the controlled addition of potassium to platinum supported on waste eggshell[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428:131177.
- [17] Sun H, Zhang P, Wang J, *et al.* Understanding the suppressive role of catalytically active Pt-TiO<sub>2</sub> interfacial sites of supported metal catalysts towards complete oxidation of toluene[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(48):25633-25643.
- [18] Wang Z, Jin X, Chen F, *et al.* Oxygen vacancy induced interaction between Pt and TiO<sub>2</sub> to improve the oxygen reduction performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 650:901-912.
- [19] Sharma P, Gupta S, Singh R, *et al.* Hydrogen ion sensing characteristics of Na<sub>3</sub>BiO<sub>4</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxide nanostructures based EG-FET pH sensor[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(37):18743-18751.
- [20] Qi L, Cheng B, Yu J, *et al.* High-surface area mesoporous Pt/TiO<sub>2</sub> hollow chains for efficient formaldehyde decomposition at ambient temperature[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 301:522-530.
- [21] Song Y, Wu H, Liu Y, *et al.* Oxygen vacancy regulated valence states of Pt on rutile TiO<sub>2</sub> promote catalytic oxidation of HCHO[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2023, 660:119186.
- [22] 敖平,许响生,徐潇潇,等.组合型Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂用于低温催化甲苯完全氧化[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(5):950-956.
- [23] Wang Z, Wang W, Zhang L, *et al.* Surface oxygen vacancies on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mediated catalytic formaldehyde oxidation at room temperature[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(11):3845-3853.
- [24] Peng H, Ying J, Zhang J, *et al.* La-doped Pt/TiO<sub>2</sub> as an efficient catalyst for room temperature oxidation of low concentration HCHO[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(1):39-47.
- [25] 魏日出,陈洪林,张小明.湿式催化氧化法处理含高浓度甲醛的草甘磷废水[J]. *分子催化*, 2013, 27(4):323-332.
- [26] 尹红,周凯,袁慎峰,等.Pt/C 催化氧化甲醛和甲酸反应动力学研究[J]. *高校化学工程学报*, 2017, 31(4):870-876.
- [27] 耿莉莉,荣成礼,林艾璇,等.低温高效催化湿式氧化处理甲醛废水 Pt/MnO<sub>2</sub> 催化剂[J]. *科学通报*, 2021, 66(22):2898-2907.
- [28] 陈煌斌,刘宁,张诺伟,等.室温催化湿式氧化处理甲醛废水的 Pt/层状双金属氧化物催化剂[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2023, 62(5):758-765.
- [29] Miyamoto H, Yampolski Y, Young C L. IUPAC-NIST solubility data series. 103. Oxygen and ozone in water, aqueous solutions, and organic liquids (supplement to solubility data series volume 7)[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2014, 43(3):033102. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:<http://www.xdhg.com.cn>