

硝酸工业用催化合金与捕集合金 表面结构研究

宁远涛

(昆明贵金属研究所, 昆明 650221)

[关键词] Pt-Pd-Rh 催化合金, Pd-Ni 捕集合金, 表面化学状态, 结构再造

现代硝酸采用氨氧化法制备,以铂合金为催化剂。在高温下长期使用的铂合金催化剂,因形成挥发性氧化物而以一个相当恒定的速率失重。对此,硝酸工厂一般采用钯基捕集合金来回收从催化剂上损失的铂。在国际上,催化剂普遍采用 Pt-Rh 合金,捕集合金则采用 Pt-Au 合金;在我国,催化剂主要采用 Pt-Pd-Rh 合金,捕集合金则采用 Pd-Ni 合金。国际上对 Pt-Rh 催化合金和 Pd-Au 捕集合金的使用状态的研究已有一定历史,但对 Pt-Pd-Rh 催化合金和 Pd-Ni 捕集合金使用状态的研究甚少,我国对其研究也属空白。在国家自然科学基金资助下,我们开展了硝酸工业用催化合金与捕集合金表面结构研究。直接从硝酸和化肥工厂采集大量工业试样,研究了 Pt-Pd-Rh 催化合金和 Pd-Ni 捕集合金的表面化学状态和结构再造,获得了大量试验数据与资料,了解了我国硝酸和化肥工业使用催化剂和捕集合金的现状。这不仅有助于对催化合金和捕集合金材料革新和硝酸生产的技术进步,而且在学术上亦有新的发现与创新。

1 Pt-Pd-Rh 催化合金表面化学状态与结构再造

1.1 催化剂表面化学状态

采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析了 Pt-Pd-Rh 催化剂试样表面主组元的化学状态及浓度分布。分析试样是在我国不同的硝酸与化肥工厂生产装置中使用不同时间的催化剂上取得的,其主组元的电子结合能列于表 1, 表面层中 Pd/Pt 比和 Rh/Pt 比的分布示于图 1。

表 1 由 XPS 测定的 Pt-Pd-Rh 工业催化剂主组元的结合能

试 样	Pt	Pd	Rh	Rh ₂ O ₃	RhO ₂
	4d _{5/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{3/2}
新制备催化剂 (eV)	314.53	335.57	312.02	313.55	—
使用一年催化剂* (eV)	314.32	335.21	311.82	313.42	314.26
使用二年催化剂** (eV)	314.64	335.40	311.77	313.41	314.84

* 试样取自 TY 化肥厂。

** 试样取自 KY 化肥厂。

获国家自然科学基金资助项目。

本文于 1996 年 4 月 11 日收到。

在硝酸生产过程中, Pt-Pd-Rh 催化剂的表面化学状态为 Pt^0 , Pd^0 , Rh^0 , PtO_2 , PdO , Rh_2O_3 和 RhO_2 。表面层中 Pt 明显贫化, Pd 与 Rh 相对富集。 PtO_2 和 PdO 是挥发性氧化物, 在表面和次表层内均难以检测; RhO_2 虽亦为挥发性氧化物, 但我们发现在次表层内存在并与 Rh^0 的浓度分布成反比。过去, M. Rubel 等人^[1]仅在 Pt-Rh 和 Pt-Pd-Rh 催化合金的挥发物凝聚物中发现 RhO_2 存在, 而在 Pt-Pd-Rh 催化合金次表层内发现 RhO_2 的存在与分布, 这在文献中尚属首次。 Rh_2O_3 为非挥发性氧化物, 仅在催化合金表面存在。由于催化合金表面 Pt 的贫化和对氨氧化反应呈惰性的 Rh_2O_3 化合物的存在, 使催化剂活性降低, 催化剂经过一定使用周期后必须再活化以恢复其催化活性。

1.2 催化合金的腐蚀与表面结构再造

在氨氧化反应过程中, Pt-Pd-Rh 合金催化剂沿晶界或缺陷受到腐蚀, 光滑的合金表面逐渐变粗糙, 形成腐蚀坑、刻蚀面和大量“菜花状”表面结构(如图 2 所示)。这种表面结构再造就是由主组元 Pt 的氧化、挥发、被还原和再沉积等机制控制的“菜花状”结构的形核与长大过程。当氨氧化反应在催化剂外表面发生与进行时, 氧通过晶界和裂纹等缺陷向内层渗透, 导致 Pt 氧化形成 PtO_2 , PtO_2 挥发到表面, 并部分被残留的氨还原成 Pt 又重新返回并沉积在催化剂表面, 从而逐渐形成菜花状结构。

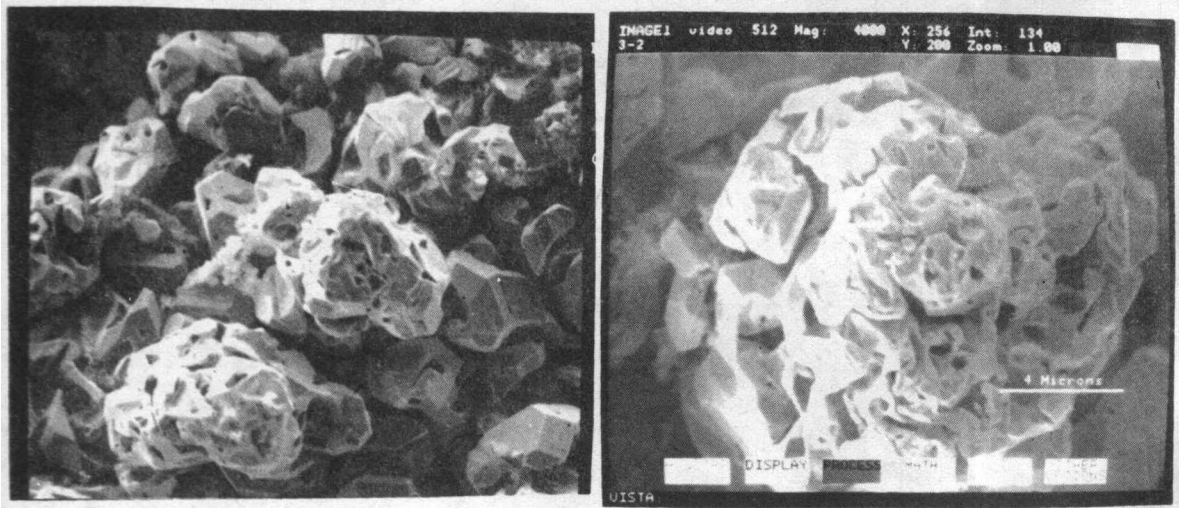


图 2 Pt-Pd-Rh 催化剂表面“菜花状”结构

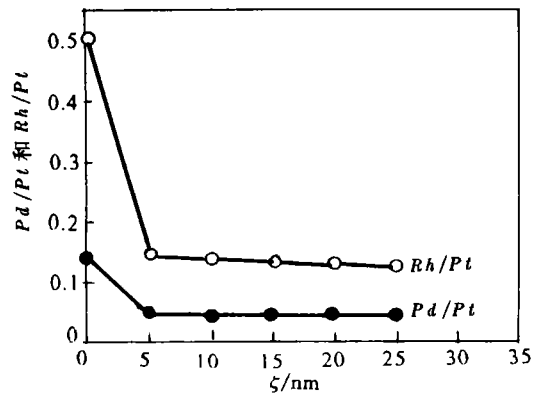


图 1 Pt-Pd-Rh 催化剂表面层内 Pd/Pt 与 Rh/Pt 比的分布 (ζ -深度)

1.3 Pt-Pd-Rh 催化合金中 Pd 组元的作用及其机制

我们在 Pt-Rh 合金中添加 Pd 组元或在 Pt-Pd-Rh 合金中增大 Pd 组元的浓度, 观察到如

下情况: (1) 降低了 PtO_2 的形成速率和合金的挥发失重速率, 从而降低了硝酸生产过程中的铂耗率 (即生产每吨硝酸所损耗的铂量), 含 12%Pd 的催化剂 (简称高钯型) 的铂耗率比含 4%Pd 的催化剂 (简称普通型) 的铂耗率降低 28%; (2) 提高氨转化为 NO_2 的氨转化率约 1.0%—1.5%; (3) 降低了催化剂表面腐蚀程度, 减缓了表面菜花状结构的形核与长大过程 (如图 3 所示), 高钯型催化网的菜花状结构和腐蚀程度明显低于普通型催化网。

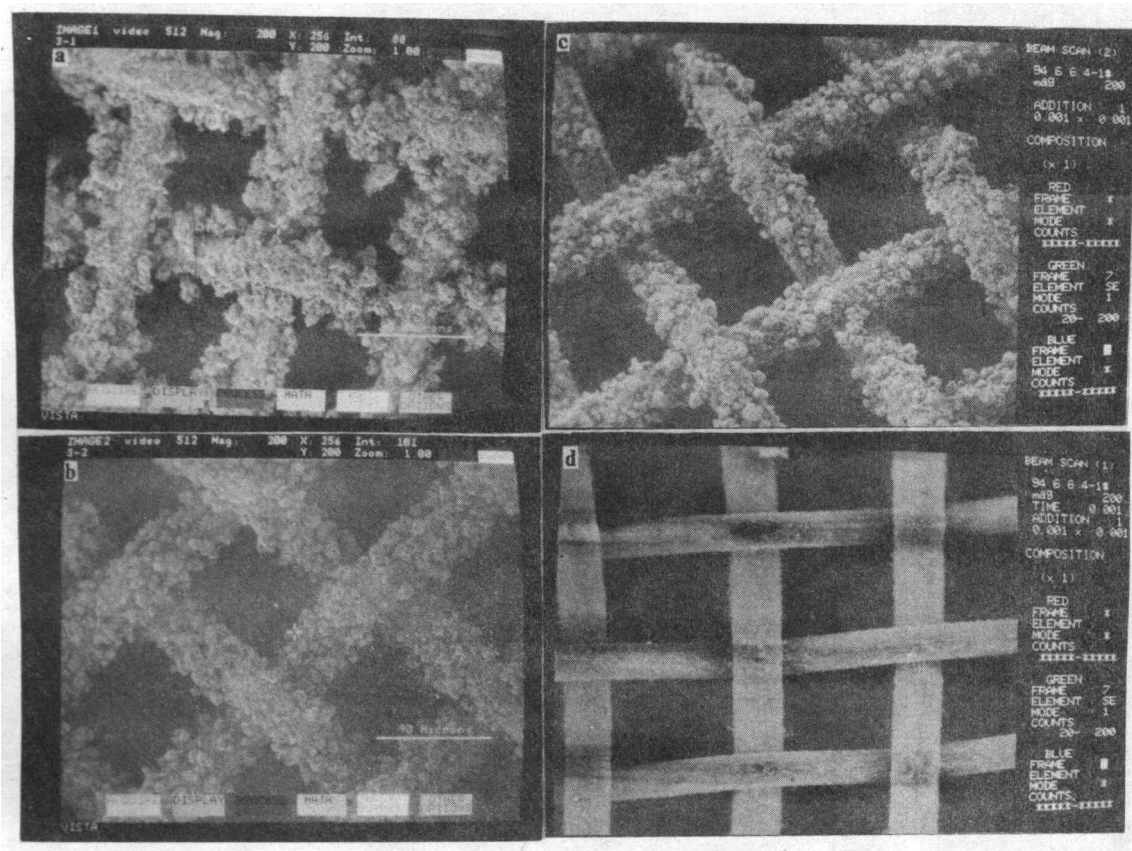


图3 普通型 (a. 第一层; b. 第二层) 和高钯型 (c. 第一层; d. 第二层) Pt-Pd-Rh 催化网表面结构, 高钯型腐蚀程度明显低于普通型

在催化合金中随着 Pd 组元的引入或其浓度增高, Pd 在催化剂表面富集程度亦随之提高。在催化剂工作温度下, 表面上形成的金属 Pd 和 PdO 蒸气具有对 Pt 氧化的钝化作用和对 PtO_2 的还原作用^[1,2], 导致 PtO_2 形成速率与合金挥发失重速率降低, 表面结构再造过程减缓。钯组元本身也是氨氧化反应的强催化剂。

2 Pd-Ni 捕集合金表面化学状态和结构再造

由 Pd-Ni 合金制作的捕集网直接安装在 Pt-Pd-Rh 合金催化网下, 用以回收从催化网上损失的铂。在这个过程中, Pd-Ni 捕集合金的化学状态和结构发生了一系列变化。

(1) 组成与表面化学状态变化。新网表面状态为 Pd^0 和 Ni^0 ，使用过程中变为 Pd^0 ， Pt^0 ， Rh^0 ， PdO ， PtO_2 ， PtO_{ads} ， Rh_2O_3 ， Ni^0 和 NiO ； Ni 逐渐减少直至完全消失，而 Pt 和 Rh 含量逐渐增大；各网层上 Pt/Pd 和 Rh/Pd 比值取决于所处位置和使用时间，并观测到 Pt/Pd 比值与表面 PdO 浓度成反比，表明 PdO 参与 PtO_2 还原反应。

(2) 提出高钯捕集合金回收铂的机制。在捕集网工作温区 (800°C 以上)，由于金属 Pd 和 PdO 的挥发，捕集合金表面形成多层气相结构，即光亮 Pd 金属表面为 Pd 金属蒸气和 PdO 蒸气覆盖， PdO 分解为 Pd^0 ， Pd^0 还原 PtO_2 ： $2\text{Pd} + \text{PtO}_2 = \text{Pt} + 2\text{PdO}$ ，被还原的 Pt 随即沉积在光亮 Pd 金属表面，借助扩散与再合金化，形成 $\text{Pd}(\text{Pt})$ 固溶体，达到回收铂的目的^[2,3]。在高温下， Pd 的表面多层气相结构和它对 PtO_2 的还原作用是其它金属所不具备的，因而高钯捕集合金具有最高的铂回收率；虽然某些贱金属可以取代 Pd-Au 捕集合金中的 Au ，但高浓度贱金属溶质是不适宜的。

(3) 建立了 Pd-Ni 捕集合金结构再造模式。 Pd-Ni 捕集合金回收铂的实质是初始 $\text{Pd}(\text{Ni})$ 固溶体转变为 $\text{Pd}(\text{Pt})$ 固溶体，是一个 $\text{Pd}(\text{Pt})$ 固溶体形核与长大的再结晶过程。新晶体形核和形成期间，阶梯式层状生长(图 4b,c)是其主要机制；在新晶体长大过程中，螺旋式生长起着重要作用(图 4d)。完整的再结晶晶体是由四、六边形组成的十四面体，表面择优取向(200)和

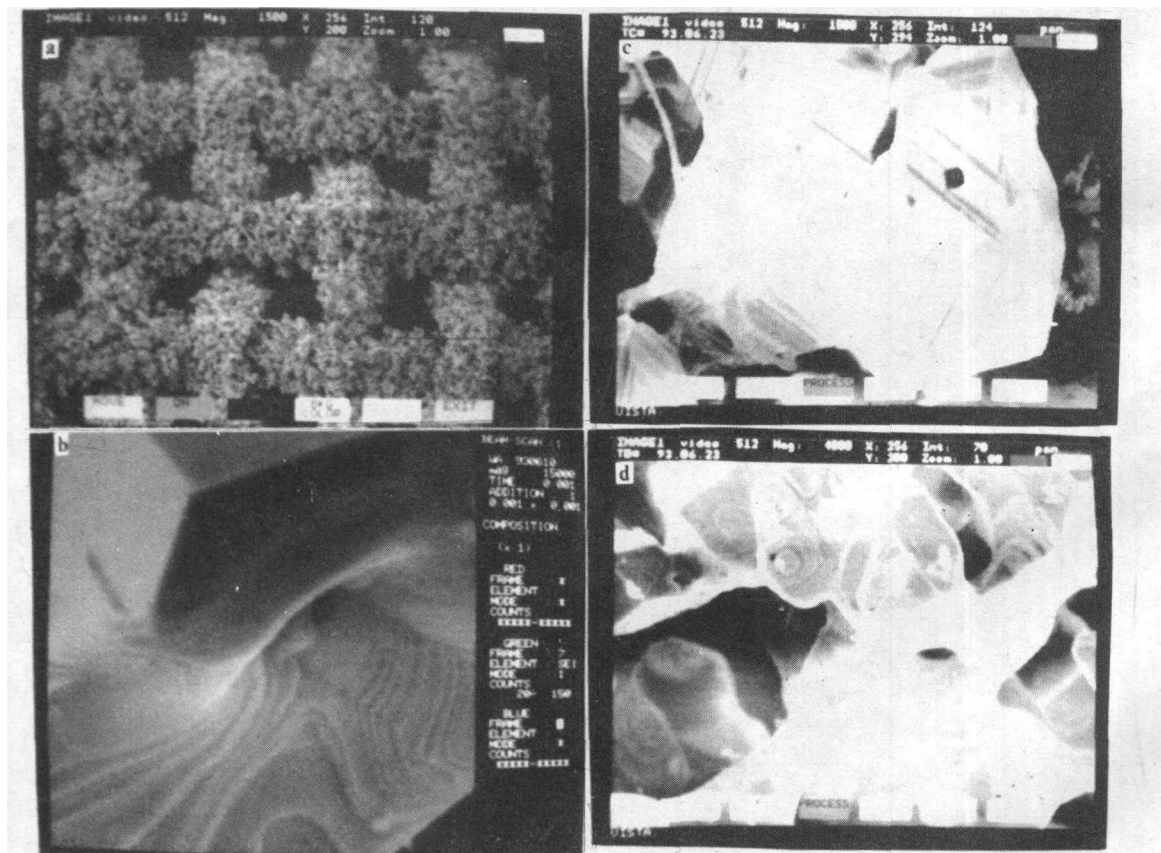


图 4 Pd-Ni 捕集网表面结构再造与再结晶。(a)使用 5 个月捕集网形貌；(b,c)阶梯式生长与层状结构；(d)螺旋式生长与螺旋锥

(400), 晶体大小从几微米到几十微米不等^[4]。

参 考 文 献

- [1] Rubel M, Pszonicka M, Palczewska W. J. Mater. Sci., 1985, **20**:3639; 1986, **21**:241.
[2] Ning Yuantao, Yang Zhengfen, Zhao Huaizhi. Platinum Metals Rev., 1996, **40**(2):1.
[3] Yang Zhengfen, Ning Yuantao, Zhao Huaizhi. J. Alloys and Compounds, 1995, **218**:51.
[4] Ning Yuantao, Yang Zhengfen, Zhao Huaizhi. Platinum Metals Rev., 1995, **39**(1):9.

RESEARCH ON SURFACE STRUCTURE OF CATALYST AND CATCHMENT ALLOYS USED IN NITRIC ACID INDUSTRY

Ning Yuantao

(Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650221)

Key words Pt-Pd-Rh catalyst alloy, Pd-Ni catchment alloy, surface chemical states, structure reconstruction

马立克病病毒糖蛋白在感染和 抗感染中的作用

崔治中 秦爱建 段玉友 李毅 陆长明

(扬州大学农学院动物医学系, 扬州 225009)

[关键词] 马立克病病毒, 重组糖蛋白, 细胞粘附, 保护性免疫

鸡马立克病病毒 (MDV) 是疱疹病毒科的一种细胞结合性致肿瘤病毒。过去, 根据其致病性, 将其归类于 γ -疱疹病毒, 但分子生物学研究表明, 其基因组 DNA 结构与 α -疱疹病毒类的单纯疱疹病毒 (HSV) 更为类似。MDV 有三个血清型: 致病性 I 型 MDV, 从健康鸡群分离到的无致病性 II 型 MDV, 及 III 型火鸡疱疹病毒 (HVT)。

马立克病 (MD) 是危害养鸡业的一个严重问题。在 60 年代末 70 年代初, 由于 MD, 美国每年损失几千万只鸡, 占总饲养量的 1% 左右。1971 年起开始使用 HVT 作为疫苗, 显著地减少了 MD 引起的经济损失。但在连续几年使用 HVT 疫苗后, 其免疫效果下降, MD 发病率

获国家自然科学基金资助项目。
本文于 1996 年 7 月 11 日收到。