

室温 CO 催化氧化反应动力学的研究

董同欣¹, 王东辉^{1*}, 李明², 史喜成¹, 张泽廷²

(1. 防化研究院, 北京 100083; 2. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 本文采用无梯度反应器, 考察了纳米金催化剂以及其它商品化的催化 CO 氧化催化剂, 在不同 CO 浓度下催化 CO 氧化反应的转化率和反应速率, 证明在 CO 初始浓度从 ppm 到 pct 数量级范围内, 纳米金催化剂具有最好的催化 CO 室温转化的能力。

关键词: 纳米; 金催化剂; Pd/C; Hopcalite; 催化 CO 氧化; 反应动力学

中图分类号: O643.12

文献标识码: A

金一直被认为是催化惰性的, 但是近二十年来随着人们的深入研究, 纳米金催化剂作为一种新的催化材料显示了不同寻常的催化活性和选择性^[1-7]。关于纳米金催化剂的催化性能以及活性机理方面的研究很多, 但对其反应动力学的研究却很少。此外, 纳米金催化剂同商品化的催化剂在催化活性以及使用上的差异, 文献报导也非常少。本文拟从初始反应速率的角度, 研究纳米金催化剂与商品化的催化剂之间的性能差异。

由于纳米金催化剂在室温下催化 CO 氧化反应的速率太快, 所以不宜采用管式反应器的动态反应进行动力学数据的测量。本文采用无梯度反应器, 对纳米金催化剂以及其它商品化的催化剂, 在不同 CO 浓度下催化 CO 氧化的转化率和反应速率进行实验, 研究了纳米金催化剂催化 CO 氧化的宏观反应动力学, 求取了宏观初始反应速率常数和初始反应速度。

1 实验部分

本实验采用的反应装置如图 1 所示。目标催化剂分别选用共沉淀法制备的 5% Au/ZnO、改进的沉积沉淀法制备的重量百分比为 1% Au/Al₂O₃、1% Au/FeOx/Al₂O₃、1% Au/CeOx/Al₂O₃、沉淀沉积法制备的 1% Au/CeO₂ 和 5% Au/CeO₂, 以及 718 所提供的 Pd/C 催化剂、国营 908 厂提供的 Wacker (PdCl₂-CuCl₂/C) 和 Hopcalite (霍加拉特剂) 催化剂。所有的

金催化剂都经过 300 °C 下的焙烧。催化剂放置在内径为 4 mm 的玻璃反应管内, 样品量为 0.10 g。

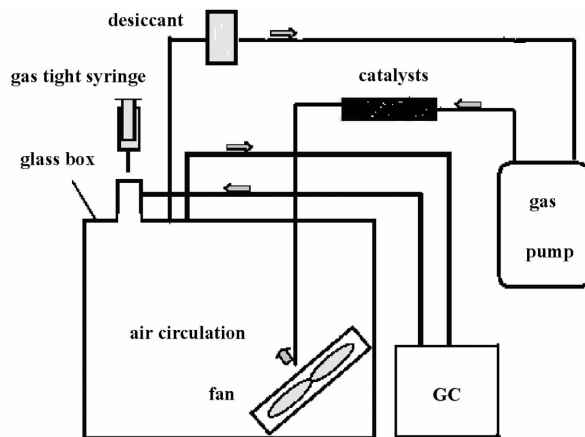


图 1 反应装置的结构示意图

Fig. 1 Schematic view of the experiment setup

该评价箱是一个体积为 25 L 的玻璃箱体。通过注射器注入一定量的 CO, 配制一定浓度的气体。开启风扇, 充分搅拌箱体内的空气, 待整个箱体中的 CO 浓度达到稳定后, 开启气体采样泵, 使得评价箱中的气体能够通过催化剂床层进行外循环。密闭循环反应器内的 CO 的浓度采用带有转化炉的气相色谱仪进行分析。

2 结果与讨论

2.1 CO 的初始浓度在 100 ppm 以下

图 2 是 CO 的初始浓度低于 100 ppm 的条件

下, 1% Au/Al₂O₃、1% Au/CeOx/Al₂O₃, 以及 Pd/C、Wacker (PdCl₂-CuCl₂/C) 和 Hopcalite (霍加拉特剂) 的催化反应活性. 在此条件下, 五种催化剂都显示出很好的催化 CO 氧化的性能, 其中两个金催化剂显示出最好的催化活性. 在 40 min 左右, 两种金催化剂可以将 25 L 评价箱中约 70 ppm 的 CO 降低到 10 ppm 左右. 其次是 Pd/C 催化剂. 相比来说, Wacker 催化剂和 Hopcalite 催化剂的催化效果不是十分的明显, 特别是 Wacker 催化剂, 该催化剂在室温下的催化 CO 氧化的效果最差.

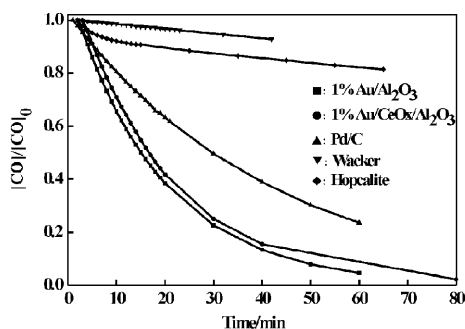


图2 不同催化剂反应活性比较
(CO 的初始浓度在 100 ppm 以下)

Fig. 2 CO oxidation over different catalysts with the initial CO concentration less than 100 ppm

在反应初始阶段, 取催化反应过程中 CO 浓度的自然对数, 对反应时间作图, 得到图 3. 由此图可以看出, 尽管每条曲线的斜率差别比较大, 但所有催化剂的 $\ln[CO]$ -t 都表现出非常好的线性关系. 由此可以判断, 在反应初始阶段, 这几种催化剂催化 CO 氧化反应都遵循一级反应动力学规律. 那么, 根据式(1)-(3)可以得到初始反应速率常数 k .

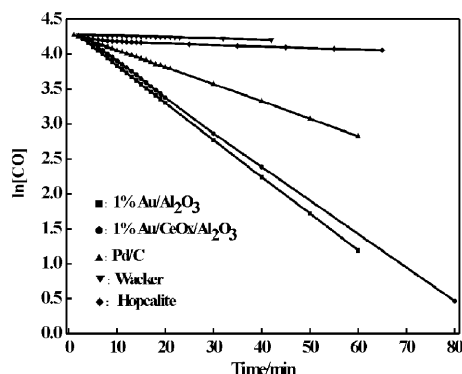


图3 不同催化剂反应速率常数比较
(CO 的初始浓度在 100 ppm 以下)

Fig. 3 Rate constant over different catalysts with the initial CO concentration less than 100 ppm

2.2 CO 的初始浓度为 2000 ppm 左右

图 4 和图 5 分别为 CO 浓度在 2 000 ppm 左右时, 不同活性组份的催化剂和不同载体负载的金催化剂的反应活性比较. 由图 4 可以看出, CO 浓度在 2 000 ppm 左右时, 不同活性组份的催化剂反应活性差别比较大. 以金作为活性组份的催化剂, 相比商品化的催化剂, 具有更好的催化 CO 氧化活性. 这五种催化剂的活性顺序为: 5% Au/CeO₂ > 1% Au/Al₂O₃ > Wacker > Pd/C > Hopcalite. 而由图 5 可以看出, 不同载体负载的纳米金催化剂的催化活性也明显不同, 金含量高的催化剂的活性要明显优于其它催化剂, 其活性顺序为: 5% Au/CeO₂ > 5% Au/ZnO > 1% Au/Al₂O₃ > 1% Au/FeOx/Al₂O₃ > 1% Au/CeOx/Al₂O₃.

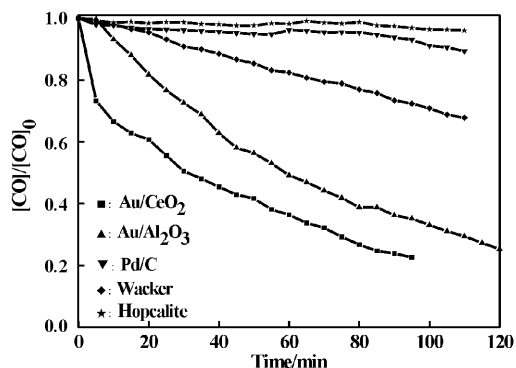


图4 不同催化剂反应活性比较
(CO 的初始浓度在 2000ppm 左右)

Fig. 4 CO oxidation over different catalysts with the initial CO concentration about 2000 ppm

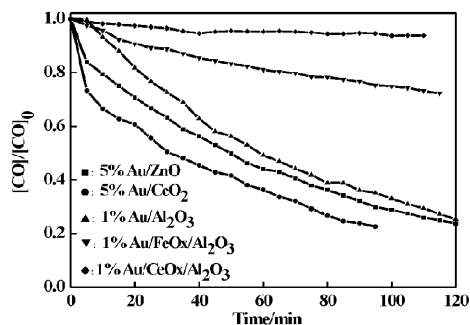


图5 不同金催化剂反应活性比较
(CO 初始浓度在 2000ppm 左右)

Fig. 5 CO oxidation over different gold catalysts with the initial CO concentration about 2000 ppm

2.3 CO 初始浓度为 10000 ppm 以上

图 6 比较了两个典型的金催化剂 1% Au/Al₂O₃、5% Au/CeO₂, 以及市购的 Pd/C、Wacker (PdCl₂-CuCl₂/C) 和 Hopcalite (霍加拉特剂), 在 CO

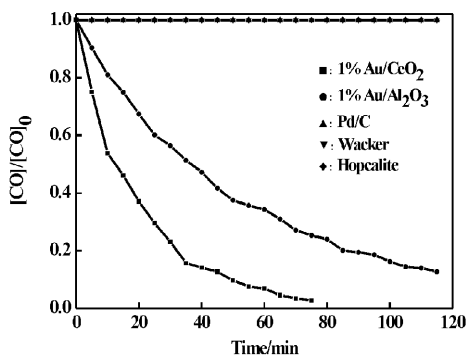
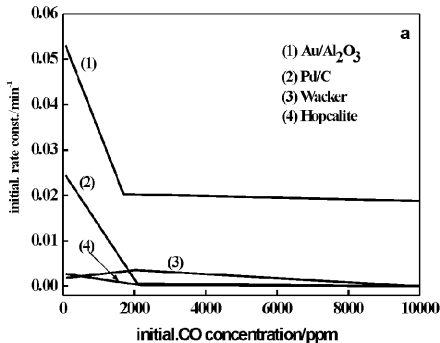


图 6 不同催化剂反应活性比较
(CO 初始浓度在 10 000 ppm 左右)

Fig. 6 CO oxidation over different catalysts with the initial CO concentration about 10 000 ppm

初始浓度大于 10 000 ppm 时的反应活性. 由此图可见, 5% Au/CeO₂ 催化剂显示了最好的催化活性, 该催化剂在反应 40 min 左右可以将初始浓度达到 10 000 ppm 的 CO 降低到 1600 ppm, 而 1% Au/Al₂O₃ 催化剂, 则需要将近 120 min 才能够达到相同的转化率. 此外在所有反应时间内, 市购的 Pd/C、Wacker 以及 Hopcalite 催化剂, 对于初始浓度在



10 000 ppm 以上的 CO, 没有显示出任何的催化 CO 转化能力.

2.4 初始反应速率常数的比较

试验结果表明, 在不同的 CO 初始浓度下, 该几种催化剂在反应的初始阶段, ln[CO] 对时间 t 作图, 实验点基本上是落在一条直线附近, 因此, 通过对 ln[CO]-t 作图(图略), 可以得到几种催化剂的初始反应速率常数, 进一步计算得到初始反应速度.

图 7 是不同初始浓度下催化 CO 氧化反应的初始反应速率常数以及反应速度的比较. 由此可见, 随着 CO 初始浓度的升高, 所有催化剂反应速率常数基本上都是下降的. 但是在任何浓度 (10 ~ 10 000 ppm) 下, 纳米金催化剂的初始反应速率常数都是最高的. 在较低的 CO 浓度下, 纳米金催化剂的反应速率常数是 Pd/C 的 2 倍, 是 Wacker 和 Hopcalite 的 20 倍左右. 随着浓度的升高, 金催化剂的反应速率常数出现下降趋势, 但仍然远远高于其它催化剂. 对于 Pd/C, Wacker 和 Hopcalite 催化剂来说, 当 CO 的浓度超过 10 000 ppm 时, 反应速率常数已经接近 0, 也就是说, 反应基本上要停止了.

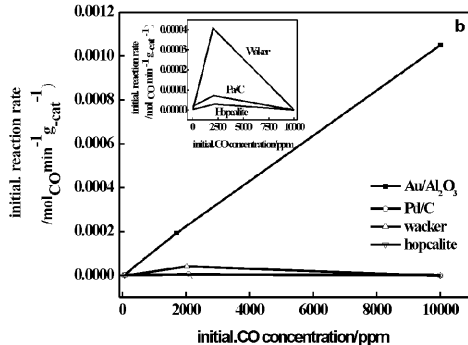


图 7 不同催化剂催化 CO 氧化反应的初始反应速率常数(a)和初始反应速度(b)的比较

Fig. 7 The comparison of initial reaction rate constant (a) and initial reaction rate (b) of CO oxidation over different catalysts

这说明, 商品化的 Pd/C、Wacker 以及 Hopcalite 催化剂, 仅仅可以作为环境催化剂, 净化在某些环境中超标的低浓度 CO, 而对于特殊的燃烧废气、异常机械事故以及火灾所导致的局部高浓度的 CO, 效果不佳. 但即使在低浓度的环境净化领域, 金催化剂由于具有较高的反应速率常数, 可以大大减少催化剂的使用量, 因此, 对于防 CO 中毒的面具和装置来说, 也是很诱人的.

为什么 Pd/C 和 Wacker 催化剂在 CO 浓度非常高的条件下, 竟然不具有反应活性了呢? 这是因为在 Pd 催化剂体系中, 氧原子 O 与 CO 分子在 Pd 原子上是竞争吸附的, 而吸附在 Pd 原子上的 CO 分子

脱附(产生氧吸附所需的空位)是速度决定步骤所导致^[8]. 因此, 在高浓度的 CO 条件下, 活性位被大量的 CO 占据得不到释放, 从而使 Pd/C 和 Wacker 催化剂的活性丧失. 对于 Hopcalite 催化剂, 由于实际使用中用量非常大, 反应的放热自加速了反应过程, 因此, Hopcalite 催化剂在高浓度 CO 的环境中, 实际上是可以得到应用的.

3 总 结

3.1 无梯度反应对于研究不同浓度下的 CO 催化氧化反应是有效的.

3.2 对于不同初始浓度的 CO 催化氧化反应来

说, 在开始的 40-60 min 的反应时间内, 无论是何种 CO 氧化催化剂, 催化该反应都遵循一级反应动力学规律, 即初始反应速度与浓度成正比.

3.3 在所测试的几种催化剂中, 在所有测试浓度范围内, 5% Au/CeO₂ 和 1% Au/Al₂O₃ 被证明具有最好的催化活性.

3.4 对于商品化的 Pd/C、Wacker 和 Hopcalite 催化剂来说, 在 CO 浓度较低条件下, 具有比较好的催化 CO 室温反应的活性, 但在较高的浓度范围内, 这些催化剂催化活性较差.

参考文献:

- [1] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, *et al. J. Catal.* [J], 1989, **115**: 301 ~ 309
- [2] Bond G C, Thompson D T. *Gold Bulletin* [J], 2000, **33** (2): 41 ~ 51
- [3] Wang Donghui(王东辉), Cheng Daiyun(程代云), Hao Zhengping(郝郑平), *et al. Chem. Rev. (China)* (化学进展) [J], 2002, **14**(5): 360 ~ 367
- [4] Valden M, Lai X, Goodman D W, *et al. Science* [J], 1998, **281**: 1 647 ~ 1 650
- [5] Hao Zheng-ping(郝郑平), An Li-dun(安立敦), Wang Hong-li(王弘立). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 1996, **10**(3): 235 ~ 240
- [6] Qi Shi-xue(齐世学), Zou Xu-hua(邹旭华), Xu Xiu-feng(徐秀峰), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2002, **16**(4): 139 ~ 143
- [7] Wang Gui-ying(王桂英), Yu Jia-you(余加佑), Lian Hong-lei(廉红蕾), *et al. Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报) [J], 2000, **21**(5): 752 ~ 755
- [8] García M F, Arias A M, Salamanca L N, *et al. J. Catal.* [J], 1999, **187**: 474 ~ 485

Reaction Kinetics on CO Oxidation over Different Catalysts at Ambient Temperature

DONG Tong-xin¹, WANG Dong-hui^{1*}, LI Ming², SHI Xi-cheng¹, ZHANG Ze-ting²

(1. *Research Institute of Chemical Defence, Beijing 100083 China*; 2. *College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029 China*)

Abstract: CO oxidation over Au catalysts and other commercial catalysts has been investigated using batch reactor. The activity denoted as CO conversion and the initial reaction rate constant has been calculated, and the result shows that the nano-gold catalysts exert the best performance within the range of the CO concentration of the order from ppm to pct comparing with the other catalysts.

Key words: nanometer; gold catalyst; Pd/C; Hopcalite; CO oxidation; reaction kinetics