

丙酮在Pt/NM, Fe-Cu-Mn/NM催化剂上 深度氧化反应动力学研究*

罗孟飞 袁贤鑫

(杭州大学化学系, 杭州, 310028)

摘 要

采用积分反应器分别考察了Pt/NM, Fe-Cu-Mn/NM催化剂上丙酮深度氧化反应的活性和动力学。结果表明, Fe-Cu-Mn-NM 催化剂对丙酮的氧化活性高于 Pt/NM 催化剂。深度氧化反应的速度方程可用幂函数表达式 $r = Ae^{\Delta E/RT}C^n$ 来表示, 相应的动力学参数Fe-Cu-Mn/NM为: $n=0.5$, $\Delta E=145.8$ (kJ/mol), $A=3.63 \times 10^4$; Pt/NM为: $n=1$, $\Delta E=93.3$, $A=4.91 \times 10^4$ 。

关键词: 催化剂, 丙酮, 动力学

NZP-1型^[1]及PCN-1型^[2]催化剂是以天然沸石为载体, 分别负载微量的贵金属铂及适量的铁、铜、锰的氧化物制备而成的性能优良的有机废气净化催化剂, 这两种催化剂对于不同类型的有机物, 如芳烃类化合物及含氧有机物等的氧化活性有较大的差别。为进一步探明上述差别的本质, 本文在Pt/NM和Fe-Cu-Mn/NM催化剂上对比考察了丙酮深度氧化反应的活性及动力学。

实 验 部 分

1. 催化剂的制备

1.1 Pt/NM催化剂

采用天然丝光沸石(40—60目)为载体, 以载体重量的0.025% (Pt) 计量的 $Pt(NH_4)_4Cl_2$ 溶液进行浸渍, 强迫吸附, 120℃烘干, 500℃焙烧制成。

1.2 Fe-Cu-Mn/NM催化剂

按活性组分总含量2% (W/W), 相对原子比Fe:Cu:Mn=1:1:1配制成铁、铜、锰的硝酸盐混合溶液, 加载体进行浸渍, 强迫吸附, 然后在电炉上直接烘干, 500℃焙烧而成。

2. 催化剂氧化活性评价

活性评价装置见图1, 反应管为内径6 mm的玻璃管, 丙酮经汽化后由空气携带进入反应管, 浓度控制在 1500 ± 50 mg/m³, 催化剂装量1 ml, 空速10000 h⁻¹。反应温度

* 浙江省教委基金资助课题

均用UJ36型电位差计校正。

反应前后丙酮浓度采用SQ-204型气相色谱仪分析(固定相为Chromosorb 101), 分析结果用外标法以峰高定量, 按下式计算转化率:

$$\text{转化率} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

式中, C_0 , C 分别代表反应前后丙酮的浓度。

3. 丙酮氧化反应动力学考察

实验装置及方法与活性评价相同。保持原料气气流($1.67 \times 10^{-4} \text{ NM}^3/\text{min}$)及丙酮浓度($1500 \pm 50 \text{ mg/m}^3$)基本恒定, 改变催化剂体积, 获得接触时间与转化率的关系, 从曲线中各点切线的斜率即可得到不同浓度下的反应速度, 经计算机拟合求得动力学方程及相应的参数。

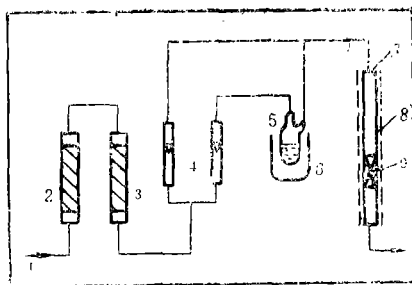


图1 催化剂活性评价装置

1. 空气源, 2. 硅胶, 3. 活性炭, 4. 转子流量计,
5. 样品蒸发器, 6. 冰浴, 7. 反应管,
8. 加热炉, 9. 催化剂

Fig. 1 Assessment equipment of catalyst activities

结果与讨论

1. 催化剂床层温度分布的考察

在催化剂装量 1 ml , 空速 10000 h^{-1} , 反应温度 $250-400^\circ\text{C}$ 条件下, 测定反应过程催化床层前后温度的变化。结果表明, 整个催化床的温差小于 1°C , 可近似认为反应是在等温条件下进行的。

2. 均相反应和反应器对催化作用的考察

实验是在 $300-400^\circ\text{C}$ 之间进行的, 其它条件相同, 只是反应器中不放催化剂。结果表明, 丙酮不发生氧化反应(转化率为零), 这表示在实验温度范围内, 丙酮不发生均相反应及反应器对丙酮无催化作用。

3. H_2O 和 CO_2 对丙酮氧化转化率的影响

表1 H_2O 和 CO_2 浓度对丙酮转化率的影响*

Table 1 Effect of H_2O and CO_2 concentration on the conversion of acetone

Pt/NM(360°C)				Fe-Cu-Mn/NM(270°C)			
$\text{H}_2\text{O}(\text{ppm})$	转化率(%)	$\text{CO}_2(\text{ppm})$	转化率(%)	$\text{H}_2\text{O}(\text{ppm})$	转化率(%)	$\text{CO}_2(\text{ppm})$	转化率(%)
0	87.4	0	87.4	0	66.0	0	66.0
1100	87.1	10000	87.3	890	65.9	10000	65.3
2350	86.9	20000	87.5	1640	66.2	20000	65.8
3140	87.0	30000	87.2	2700	65.7	30000	65.8
				3400	65.9		66.2

* 催化剂体积 1 ml ; 丙酮浓度 1500 mg/m^3 ; 空速 10000 h^{-1}

由于丙酮氧化反应的产物是 CO_2 和 H_2O ，有可能由于 CO_2 及 H_2O 在催化剂表面的吸附，影响丙酮氧化反应的速度。为此，考察了 CO_2 及 H_2O 的添加量对丙酮转化率的影响，结果见表1。从表1可见，在实验条件下， H_2O 及 CO_2 浓度对丙酮转化率影响很小，这表示 H_2O 及 CO_2 对反应速度影响很小，可以不考虑对反应速度的影响。

4. Pt/NM, Fe-Cu-Mn/NM催化剂上丙酮氧化活性的比较

图2是丙酮氧化反应转化率与温度的关系。由图2可见，Fe-Cu-Mn/NM催化剂上丙酮的氧化曲线在Pt/NM催化剂的左边，这表示Fe-Cu-Mn/NM催化剂对丙酮的氧化活性高于Pt/NM催化剂。

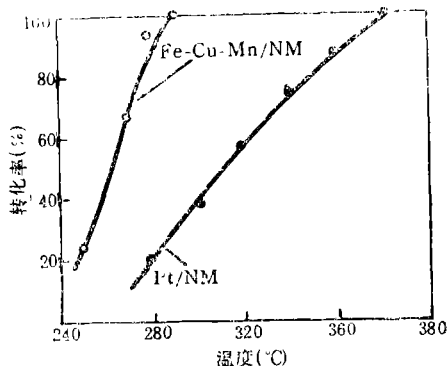


图2 丙酮转化率与温度的关系

空速 10000h^{-1} ，催化剂 1ml ，丙酮浓度 $1500\text{mg}/\text{m}^3$

Fig. 2 Relationship between the conversion of acetone and reaction temperature

在低转化率时，色谱对尾气的分析表明，除未氧化的反应物外未发现其它中间产物。

5. 丙酮深度氧化反应动力学

图3是丙酮氧化反应转化率与接触时间的关系。从图3各点切线的斜率可得到不同浓度下的反应速度。在氧大大过量条件下，反应过程中 O_2 浓度可视为常数，而且 H_2O 、 CO_2 浓度不影响丙酮氧化反应的速度。反应速度的幂函数表达式为： $r = kC^n \text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ 。不同浓度时的 $\ln k$ 对 $\ln r$ 线性回归，可求得 n 和 k 。根据 Arrhenius 公式

$k = Ae^{-\Delta E/RT}$ ，以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图（图4），求得表观活化能 ΔE 和指前因子 A ，结果列于表2。

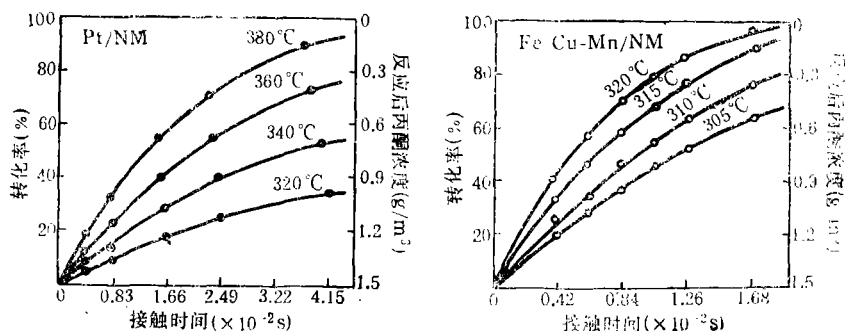


图3 丙酮转化率与接触时间的关系

Fig. 3 Conversion of acetone vs reaction time

从图3还可看出，当接触时间相同时，获得同一转化率，Fe-Cu-Mn/NM的反应温度低于Pt/NM，表示对丙酮的氧化活性前者较高，与图2结果一致。虽然活化能是Fe-Cu-Mn/NM较大，但因它的指前因子提高了6个数量级，最终导致Fe-Cu-Mn/NM活性高于Pt/NM。这种“补偿效应”在多相催化中相当普遍^[3]。

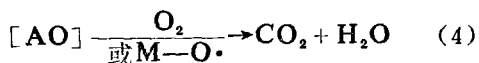
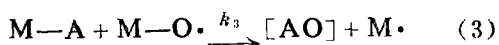
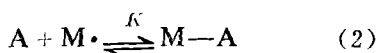
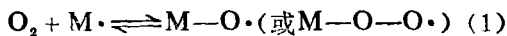
6. 反应机理推测

表 2 丙酮氧化反应的动力学方程及参数

Table 2 Kinetic equations and their parameter for deep oxidation of acetone

催 化 剂	动力学方程	$\Delta E(\text{kJ/mol})$	A
Pt/NM	$r = kC_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}$	99.3	4.91×10^4
Fe-Cu-Mn/NM	$r = kC_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}^{0.5}$	145.8	3.63×10^{10}

氧化反应中催化剂表面活性中心既是 O_2 的吸附中心, 亦是有机反应物的吸附中心。根据上述结果, 我们推测丙酮氧化反应按下列机理进行:



($\text{M}\cdot$ 代表催化剂表面吸附中心; A

代表丙酮分子)

从速度方程表达式可见, 反应速度与反应物浓度有关。且由于反应过程未发现中间产物, 表示步骤 (4) 速度很快。由此假定步骤 (3) 是整个反应的控制步骤, 反应速度可用下式表示:

$$r = k_3[\text{M}-\text{A}][\text{M}-\text{O}\cdot] \quad (5)$$

由 (2) 可得到:

$$[\text{M}-\text{A}] = K[\text{A}][\text{M}\cdot] \quad (6)$$

催化剂表面活性位 S 的总浓度为:

$$[\text{S}] = [\text{M}-\text{A}] + [\text{M}-\text{O}\cdot] + [\text{M}\cdot] \quad (7)$$

由 (5), (6), (7) 三式可解出:

$$r = Kk_3[\text{A}][\text{M}-\text{O}\cdot]([\text{S}] - [\text{M}-\text{O}\cdot]) / (1 + K[\text{A}]) \quad (8)$$

在氧大大过剩的情况下, 假定催化剂表面吸附氧的数目 (浓度) 在反应条件下不变, 即 $[\text{M}-\text{O}\cdot]$ 为常数。同时对于给定的催化剂, $[\text{S}]$ 也是常数。因此 (8) 式可写成:

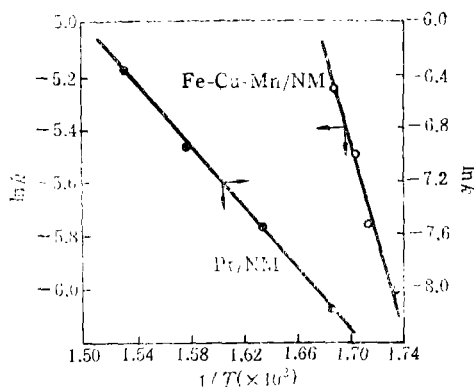
$$r = k[\text{A}] / (1 + K[\text{A}]) = kC_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} / (1 + KC_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}) \quad (9)$$

上式还可写成:

$$r = kC_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}^* \quad (10)$$

与实验测得的氧化反应速度表达式一致。

由 (2) 式可见, K 值大小反映了反应物在催化剂表面吸附的易难程度。比较 (9),

图 4 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系Fig. 4 Relationship between $\ln k$ and $1/T$

(10) 二式可见, $n \propto 1/K$, 因此反应级数 n 亦表示反应物在催化剂表面的吸附能力, n 值大表示不易吸附。从动力学方程(表2)可见, Fe-Cu-Mn/NM 催化剂上丙酮的反应级数小于 Pt/NM 催化剂, 这表示丙酮更易在 Fe-Cu-Mn/NM 催化剂上吸附, 这样大大提高了反应的指前因子, 从而导致 Fe-Cu-Mn/NM 催化剂活性高于 Pt/NM 催化剂。由此可见, Fe-Cu-Mn/NM 催化剂上丙酮容易吸附是导致氧化活性较高的主要原因。

结 论

Fe-Cu-Mn/NM 催化剂对丙酮的氧化活性高于 Pt/NM 催化剂。丙酮深度氧化反应速度方程表达式为: $r = kC_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}^n$, 相应的动力学参数 Fe-Cu-Mn/NM: $n = 0.5$, $\Delta E = 145.8$ (KJ/mol), $A = 3.63 \times 10^{10}$; Pt/NM: $n = 1$, $\Delta E = 93.3$ (KJ/mol), $A = 4.91 \times 10^4$ 。

参 考 文 献

- [1] 郑小明, 袁贤鑫, 1982. 用 NZP-1 型催化剂处理喷漆烘房尾气. 化工环保, 2(5): 7
- [2] 袁贤鑫, 罗孟飞等, 1992. 净化含氮有机污染物的催化剂及工艺. 环境科学, 13(1): 58
- [3] Happel T, Hnatow M, Bapars L, 1977. Base Metal Oxide Catalysts. Marcal Dekker INC, New York

1991年10月4日收到。

STUDY OF DEEP OXIDATION KINETICS FOR ACETONE OVER Pt/NM, Fe-Cu-Mn/NM CATALYSTS

Imo Mengfei Yuan Xianxin

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou, 310028)

ABSTRACT

The activity and kinetics of deep oxidation for acetone over Pt/NM and Fe-Cu-Mn/NM catalysts were studied respectively using an integral reactor. Experimental results show that the activity of Fe-Cu-Mn/NM catalyst is higher than that of Pt/NM catalyst in the deep oxidation reaction of acetone. The kinetics equation are expressed as $r = Ae^{\frac{\Delta E}{RT}} C_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}}^n$ where $n = 0.5$, $\Delta E = 145.8$ (KJ/mol) and $A = 3.63 \times 10^{10}$ for Fe-Cu-Mn/NM catalyst and $n = 1$, $\Delta E = 93.3$ and $A = 4.91 \times 10^4$ for Pt/NM catalyst, respectively.

Keywords: Catalyst, acetone, kinetics