

# 固体多相催化剂的制备、表征和性能研究

曹嘉祺 PB18030874 化学与材料科学学院有机化学系<sup>1</sup>

June 11, 2021

<sup>1</sup>中国安徽合肥中国科学技术大学 Email: [mkq@mail.ustc.edu.cn](mailto:mkq@mail.ustc.edu.cn)

# Contents

I	前言	1
1	概述	2
1.1	催化剂的制备	2
1.2	热分析	3
1.3	固体比表面积测定	3
1.4	活性评价	4
2	实验原理	5
2.1	载体制备	5
2.2	热分析	5
2.3	固体比表面积测定	6
2.4	活性评价	8
II	实验部分	10
3	催化剂制备	11
3.1	仪器与试剂	11
3.2	实验过程	11
4	热分析	12
4.1	样品测试	12
5	固体比表面积测定	13
5.1	仪器与试剂	13
5.2	样品的准备	13
6	催化剂活性测定	14
6.1	仪器及试剂	14
6.2	实验步骤	14

7	实验数据及数据处理 (见附件)	16
8	结果分析与讨论	17
8.1	实验结果 . . . . .	17
8.2	实验结论及思考 . . . . .	22
III	参考文献	24
IV	附录: 数据处理过程	26
9	原始数据	27
9.1	催化剂制备 . . . . .	27
9.2	热分析 . . . . .	27
9.3	比表面积测定 . . . . .	30
9.4	活性测定 . . . . .	37

## Abstract

本次试验中使用的催化剂是以 Mn 为主,Ce 为辅, 并且以活性氧化铝颗粒为载体, 主要用于催化小分子有机物的氧化反应。采用等体积浸渍方法, 将载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  置于含有活性组分的溶液中浸泡, 达到平衡后经干燥、煅烧、活化, 得催化剂。而后将制得催化剂通过差热分析 (DTA) 和热重分析 (TG) 判断催化剂的失水温度以及硝酸盐分解温度, 从而确定样品的焙烧温度。将制得催化剂置于马弗炉中焙烧得到具有活性的催化剂; 之后利用  $\text{N}_2$  吸附法, 通过热导池检测器和 BET 公式计算出固体催化剂的比表面积。利用氢火焰检测器探测乙烯空气催化转化率, 对催化剂的活性进行检测。

---

• 关键词:Ce-Mn 固体催化剂 热分析 比表面积 氢火焰检测器

## Abstract

The catalyst used in this experiment is Mn as the main, Ce as the auxiliary, and activated alumina particles as the carrier, mainly used for catalyzing the oxidation of small molecular organic matter. The carrier  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was immersed in a solution containing active components by constant volume impregnation method. After reaching equilibrium, the catalyst was obtained by drying, calcination and activation. Then the prepared catalyst was determined by differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TG) to determine the water loss temperature and nitrate decomposition temperature of the catalyst, so as to determine the roasting temperature of the sample. The prepared catalyst was calcined in muffle furnace to obtain active catalyst. Then, the specific surface area of the solid catalyst was calculated by  $\text{N}_2$  adsorption method, thermal conductivity cell detector and BET formula. The catalytic conversion of ethylene in air was detected by hydrogen flame detector and the activity of the catalyst was detected.

- 
- key words: Ce-Mn solid catalyst; Thermal analysis; Specific surface area; Hydrogen flame detector.

## Part I

# 前言

# Chapter 1

## 概述

### 1.1 催化剂的制备

许多热力学上容易发生的反应在动力学上是不容易实现的,这是因为反应路径需要比较大的活化能,从而使反应速率相当小。使用催化剂往往能改变反应路径,大大减小速控步骤的活化能或总包反应得表观活化能,(负催化剂除外),这使得总反应速率有非常明显的提高,从而将一个热力学上可以发生的反应在动力学上也可以实现。

催化剂常用的制备方法为:

- 从纳米粉体开始,或者粉体,更多的成型(二次成型)变成球状或其他形状的颗粒;
- 负载成型。常见载体有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 分子筛, 硅胶, 活性炭,  $\text{TiO}_2$  等。

载体的作用主要为降低催化剂成本,提高催化剂机械强度,提高催化剂的活性和选择性(使活性组分微粒化,增加活性表面积,使晶格缺陷增加),延长催化剂寿命。

选择载体的原则:

- 反应惰性(不含使催化剂中毒或导致副反应发生的物质);
- 特殊的孔洞分布,具有适宜的形状,大小,比表面积,表面酸碱性,足够的吸水率;
- 力学性能(机械强度高,耐热性能好)等

常用的负载方法:

- 浸渍法;

- 沉淀法: 在含金属盐类的水溶液中, 加进沉淀剂, 以便生成水合氧化物, 碳酸盐的结晶或凝胶。将生成的沉淀物分离, 洗涤, 干燥后, 即得催化剂。
- 溶胶凝胶法: 用含高化学活性组分的化合物作前驱体, 在液相下将这些原料均匀混合, 并进行水解、缩合化学反应, 在溶液中形成稳定的透明溶胶体系, 溶胶经陈化胶粒间缓慢聚合, 形成三维空间网络结构的凝胶, 凝胶网络间充满了失去流动性的溶剂, 形成凝胶。凝胶经过干燥、烧结固化制备出分子乃至纳米亚结构的材料。
- 离子交换法: 利用载体表面存在的可交换离子, 将活性组分通过离子交换负载到载体上, 然后经洗涤、干燥、焙烧等处理制得催化剂。

## 1.2 热分析

通过差热分析 (DTA) 和热重分析 (TG) 判断催化剂的失水温度以及硝酸盐分解温度, 从而确定样品的焙烧温度。

差热分析 (Differential Thermal Analysis), 是指在程序控温下, 测量物质和参比物的温度差与温度或者时间的关系的一种测试技术。

该法广泛应用于测定物质在热反应时的特征温度及吸收或放出的热量, 包括物质相变、分解、化合、凝固、脱水、蒸发等物理或化学反应。广泛应用于无机、硅酸盐、陶瓷、矿物金属、航天耐高温材料等领域, 是无机、有机、特别是高分子聚合物、玻璃钢等方面热分析的重要仪器。

热重法, 是在程序控制温度下, 测量物质的质量与温度或时间的关系的方法。通过分析热重曲线, 我们可以知道样品及其可能产生的中间产物的组成、热稳定性、热分解情况及生成的产物等与质量相联系的信息。(从热重法可以派生出微商热重法, 也称导数热重法, 它是记录 TG 曲线对温度或时间的一阶导数的一种技术。实验得到的结果是微商热重曲线, 即 DTG 曲线, 以质量变化率为纵坐标, 自上而下表示减少; 横坐标为温度或时间, 从左往右表示增加。)

## 1.3 固体比表面积的测定

一克多孔固体所具有的总表面积 (包括外表面积和内表面积) 定义为比表面, 以  $\text{m}^2/\text{g}$  表示。在气固多相催化反应机理的研究中, 大量的事实证明, 气固多相催化反应是在固体催化剂表面上进行的。某些催化剂的活性与其比表面有一定的对应关系。因此测定固体的比表面, 对多相反应机理的研究有着重要意义。测定多孔固体比表面的方法很多, 而 BET 气相吸附法则是比较有效、准确的方法。



BET 吸附理论的基本假设是: 在物理吸附中, 吸附质与吸附剂之间的作用力是范德华力, 而吸附分子之间的作用力也是范德华力。所以当气相中的吸附质分子被吸附在多孔固体表面上之后, 它们还可能从气相中吸附同类分子。因此吸附是多层的, 但同一层吸附分子之间无相互作用, 吸附平衡是吸附和解吸附的动态平衡; 第二层及其以后各层分子的吸附热等于气体的液化热, 根据这个假设, 推导得到 BET 方程式如下:

$$\frac{P_{N_2}/P_S}{V_d(1 - P_{N_2}/P_S)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P_{N_2}}{P_S}$$

选择相对压力  $P_{N_2}/P_S$  在 0.05~0.35 范围内。根据每一个被吸附分子在吸附表面上所占有的面积, 即可计算出每克固体样品所具有的表面积。实验中, 通常用  $N_2$  气作吸附质, 在液氮温度下, 每个  $N_2$  分子在吸附剂表面所占有的面积为  $16.2A^2$ , 而在 273K 及 1atm( $101.325 \cdot 103Pa$ ) 下每毫升被吸附的  $N_2$  若铺成单分子层时, 所占的面积为:

$$\frac{6.023 \cdot 10^{23} \cdot 16.2 \cdot 10^{-20}}{22.4 \cdot 10^3} = 4.36(m^2)$$

因此, 固体的比表面积可表示为

$$S_0 = 4.36 \frac{V_m}{W} (m^2/g)$$

• W 为所测固体的质量。

本实验采用  $H_2$  气作载气, 故只能测量对  $H_2$  不产生吸附的样品。在液氮温度下,  $H_2$  和  $N_2$  的混合气连续流动通过固体样品, 固体吸附剂对  $N_2$  产生物理吸附。BET 多分子层吸附理论的基本假设, 使 BET 公式只适用于相对压力在 0.05~0.35 之间的范围。因为在低压下, 固体的不均匀性突出, 各个部分的吸附热也不相同, 建立不起多层物理吸附模型。在高压下, 吸附分子之间有作用, 脱附时彼此有影响, 多孔性吸附剂还可能有毛细管作用, 使吸附质气体分子在毛细管内凝结, 也不符合多层物理吸附模型。

## 1.4 活性评价

通过微型连续流动反应器评价固相催化剂活性。

## Chapter 2

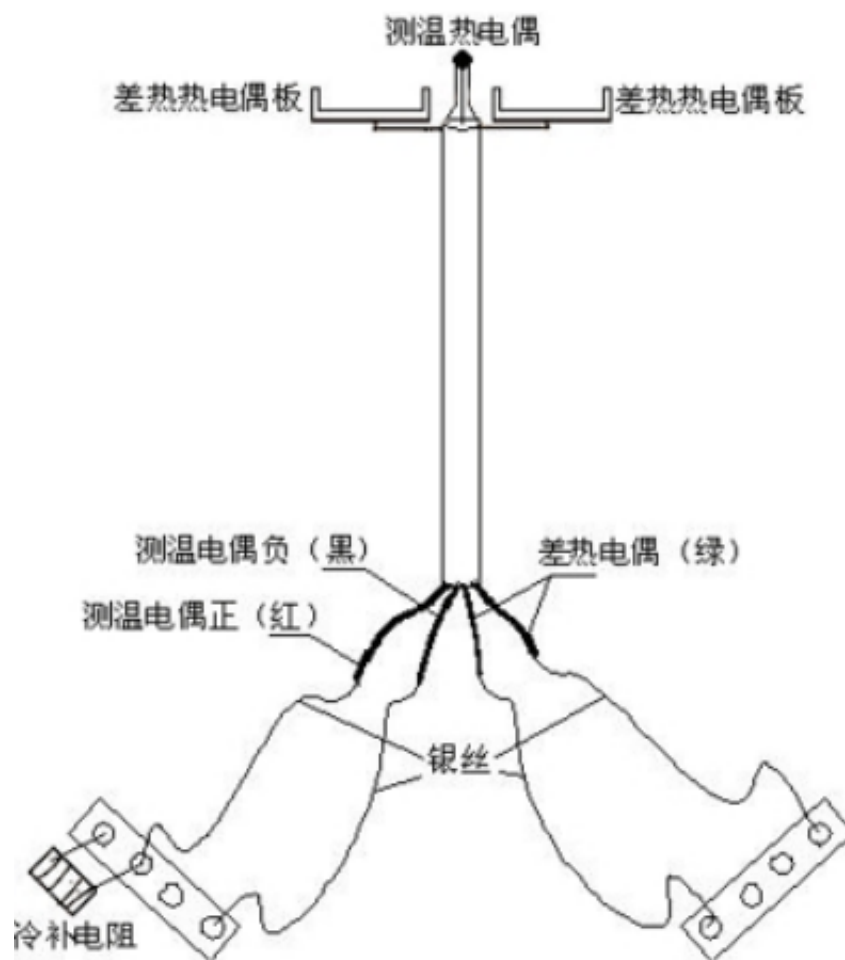
# 实验原理

### 2.1 载体制备

本实验主要采用负载成型的办法制备催化剂,以 20-40 目的活性氧化铝颗粒为载体 (保证反应气流稳定,消除传质和传热的影响,载体利用率,管径,反应气体与催化剂接触时间等);将其置于含有活性组分的溶液中浸泡,达到平衡后将剩余液体除去 (或将溶液全部浸入固体),再经干燥、煅烧、活化,即得催化剂。

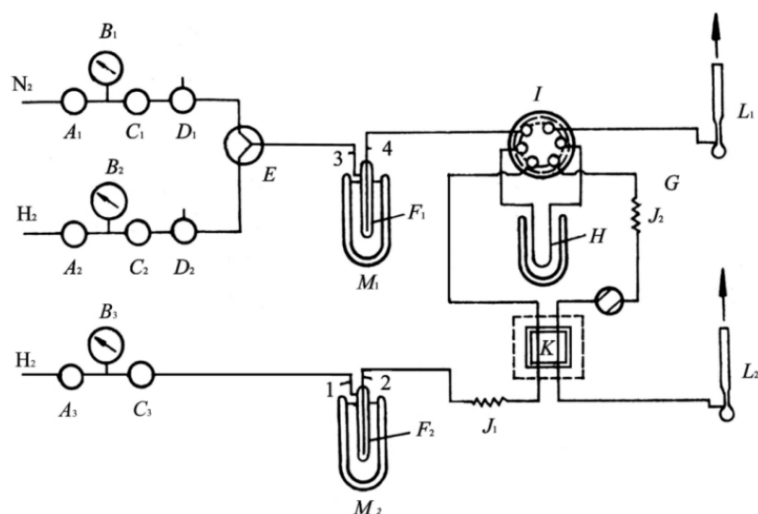
### 2.2 热分析

热分析仪示意图如下:



## 2.3 固体比表面积测定

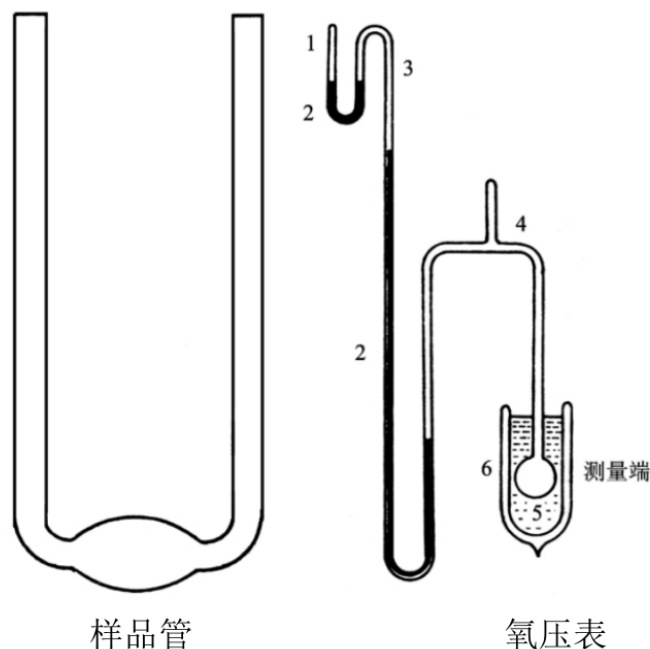
1. 仪器介绍 ST—03 型比表面测定仪的仪器构造如图所示:



仪器的左侧为样品测定室和切换阀箱。样品测定室中有样品管, 可用螺帽与主机联接, 并随时可以调换。测定室后面为冷阱箱, 箱内有两支冷却管, 由四个接头连接。打开切换阀的上箱盖可以看到标记。若双气路法测定样品时, 两冷却管按 1—2、3—4 连接法接, 若单气路测 (连续流动法) 则用一支冷却管连 2—3 两个接头。冷却管的作用是用来净化  $N_2$  和  $H_2$  气 (或其他载气, 吸附气), 以在液氮温度下除去其他杂质。

仪器右侧分上下两层, 上层为气路系统, 包括检测器, 稳压阀, 阻力阀, 三通阀, 前后混合器。下层为电器部分, 包括热导池和恒温炉的供电部分。流量用皂膜流量计测量。记录脱附量用记录仪或数字积分仪记录。

## 2. 测量原理



本实验通过色谱峰大小面积的测量来求算固体样品的吸附量。而色谱峰的测量是通过检测器—热导池来测量的。热导池是目前色谱仪上应用较广泛的一种检测器。它是由四个置于不锈钢池体内的热敏元件组成的直流电桥,其检测原理是基于各种气体有不同的热导性能,不同气体组分通过热导池的热敏元件时,引起通电的元件本身的温度产生变化,阻值产生变化而导致不平衡电信号产生。这种电信号经微电流放大,通过记录仪记录下来。这就是色谱峰。热导池检测器的结构简单,稳定性好,灵敏度适宜,线性范围宽。

## 2.4 活性评价

相当一些化学反应的自由能变化小于零,甚至远小于零。也就是说,这些反应在热力学上看,是有较大的反应潜力。但由于存在较高的反应活化能,使得这些反应实际上不能发生。如加入适当的催化剂,改变原来的反应历程,能按某一活化能较低的途径进行。本实验用乙烯氧化燃烧反应为例。当反应混合气经过钨锰复合氧化物催化剂床层时,改变了原来不能进行的直接反应机理。通过反应物向催化剂表面扩散,化学吸附活化,表面反应,然后产物脱附,扩散回气相等历程而完成。评价催化剂性能的优劣主要有以下几个指标:

1. 活性 (Activity): 催化剂使某一反应的反应速率增加的程度。

2. 选择性 (Selectivity): 目的产物所占消耗反应物的百分比。
3. 寿命 (Lifetime): 催化剂能使反应维持一定转化率和选择性所使用的时间。其中活性的好坏是根本。只有较好活性的催化剂才值得进一步研究考虑它的选择性, 寿命以及制备成本等。

Part II

## 实验部分

## Chapter 3

# 催化剂制备

### 3.1 仪器与试剂

1. 仪器 烧杯、玻璃棒、移液管、洗耳球、分析天平、烘箱、红外干燥器、热分析天平
2. 试剂 硝酸锰、硝酸铈、20-40 目氧化铝、去离子水

### 3.2 实验过程

1. 催化剂载体的制备 取若干克工业级  $\text{Al}_2\text{O}_3$  研磨, 过筛, 取 20-40 目的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末作为催化剂载体。
2. 浸渍 量取 1mL 50 wt%  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  溶液放入烧杯中, 加入称量好的  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 加热充分溶解。密度分子量见试剂瓶。加入 1.5g 20-40 目的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 用玻璃棒混合搅拌, 鼓风干燥箱加热、隔段时间进行搅拌至没有水渍 (若干燥速度过慢, 可用吹风机干燥), 颗粒分布均匀的载体。
3. 焙烧 取少量样品进行热分析, 剩余部分放入马弗炉中焙烧 (注意标记)。



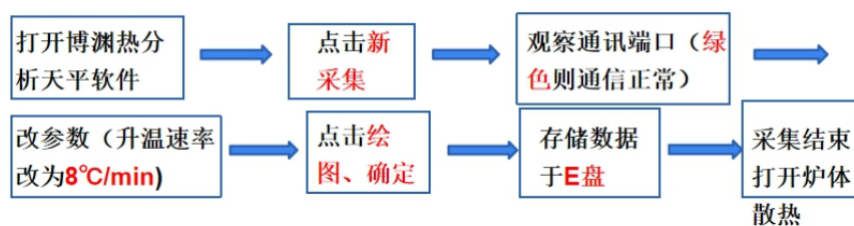
## Chapter 4

# 热分析

### 4.1 样品测试

取少量样品 (20-40mg) 放入坩埚中, 取另一只铝坩埚放入大致相当量的参比样 (40-60 目的  $\gamma$ -氧化铝), 将两个坩埚放入坩埚架, 密封炉体, 开冷却水、空气压缩泵, 打开仪器总电源。使其处于正常的工作状态, 开样品炉“工作”电源。

具体操作如下图示:



## Chapter 5

# 固体比表面积测定

### 5.1 仪器与试剂:

1. 仪器 ST—03 比表面测定仪; 秒表;
2. 试剂  $H_2$  气 (钢瓶气);  $N_2$  气 (钢瓶气) 液氮; 活性炭。

### 5.2 样品的准备

1. 干燥 将适当筛目的 (最好在 80—100 目范围内) 固体样品放与蒸发皿中, 在恒温干燥箱中  $120^{\circ}C$  温度下恒温干燥 2—4 小时, 取出立即放入干燥塔中封闭冷却。
2. 称量 取一支烘干的样品管, 在两端稍加一些脱脂棉, 在分析天平上准确称其重量  $W_1$ , 把样品装入样品管中, 再把两端的脱脂棉塞入管内。(注意: 事先大概估计一下样品的用量) 在分析天平上粗称一下样品的量。操作时, 注意手一定要干净, 一般要戴上白手套, 防止样品管沾污, 影响其质量。
3. 装样 把装有样品的样品管装在仪器上, 并用乳胶管将样品管引入干燥炉内, 在  $120^{\circ}C$  下通  $H_2$  气吹扫干燥 30min。为防止热气进入热导池, 在导管中接上一热交换器置于冷水中。吹扫完毕, 先关掉仪器电源, 再取下样品管放置干燥塔中冷至室温, 进行第二次测量。得  $W_2$ , 样品的质量为:  $W=W_2-W_1$ 。
4. 连接 把准确称量好的样品管接在测量室内样品管的接头上。注意此时一定要将样品管两端同时塞入, 管上要有硅橡胶垫圈防止漏气, 旋转螺帽时两手同时进行, 以防样品管因受力不均匀而断裂。

## Chapter 6

# 催化剂活性测定

### 6.1 仪器及试剂

1. 仪器 9790AG 气相色谱仪一台, 秒表一块。
2. 试剂 自配反应气: 甲苯 ~0.1% 其余为空气。氢气, 空气及氮气高压钢瓶气。自制铈锰复合氧化物催化剂。

### 6.2 实验步骤

1. 催化剂装填 反应管下部塞上玻璃棉作支托催化剂床层用。加入适量瓷粒, 再加入称取的 0.200g 催化剂。然后再覆盖上一层瓷粒。瓷粒粒度与催化剂粒度相近。将反应管插入加热炉, 使反应床层处于炉中恒温区。固定反应管进出口螺帽, 保证不漏气。
2. 活性评价 催化剂活性评价装置如图所示。反应气由高压钢瓶经减压阀, 流量调节阀, 流量计被引入反应管, 于催化剂床层中反应。反应后的混合气经六通阀定量管取样进色谱仪, 在氢焰离子检测器 (FID) 上被定量分析。
3. 具体操作
  - (a) 依次开启色谱仪“主机”电源, “温度控制器”电源, “热导池电源及氢焰离子放大器”电源 (“热导, 氢焰”切换开关必须在氢焰上) 和“记录仪”电源。检测器温度设定在 ~100°C。用放大器“调零”将基线设置于“0”位。
  - (b) 开启氢、空、氮三个高压钢瓶, 经减压阀调至适当压力 (氢 ~0.1MPa, 空、氮 ~0.2MPa)。由色谱仪面板上稳压阀或针阀分别将三路气调

至合适流量 (氢 ~60, 氮 ~30, 空 ~400ml/min)。将氢焰点燃。用“基流补偿”将基线调至“0”点。

- (c) 开启反应气高压钢瓶, 经减压阀调至 ~0.1MPa, 由流量调节阀调至 ~20ml/min 流量, 经转子流量计进入反应管。反应管床层温度由温控仪设定控制加热炉来恒定。
- (d) 第一个反应温度设定为 100°C 左右。在该温度下, 甲苯不被氧化, 所以这时的色谱峰峰高  $h_0$  就是相应的反应气中甲苯含量, 转化率  $x=0$ 。
- (e) 待反应床层温度恒定于设定温度 5-10min, 记录衰减 (K) 选择合适值 ( $K \sim 1/8$ ), 基线调至于 0 点。开启记录仪走纸开关, 基线稳定即可进样分析。
- (f) 通常情况下, 六通阀置于进样位。取样分析时将六通阀切换到取样位置, 三个实线表示的通道转到虚线位置。反应后的混合气经 ab 通道流过定量管 (9), 再由 ef 通道放空。30 秒后, 反应后混合气将原定量管中载气置换完。打回到进样位, 三个通道又转回到实线位载气置换完。打回到进样位, 三个通道又转回到实线位置。定量管中充满的反应后气样被从色谱仪流出的载气经 de 通道, 定量管和 bc 通道带入色谱柱。经色谱分离, 分别进入检测器定量定性分析。待色谱峰出完, 基线回到“0”点, 可重复前述过程, 进行第二次进样分析。
- (g) 在每个相应温度下, 两三次进样分析的峰高基本相等时, 可取它们的平均峰高作该反应温度下的峰高。
- (h) 根据催化剂的性能和反应条件再设定一些合适的反应温度 (如 190、220、250、270、290°C 等), 使反应的转化率为 ~0, 30, 50, 75, 95% 等左右, 以保证  $x-T$  曲线能呈现“S”状。
- (i) 求出各相应温度下的转化率, 以  $x$  为纵座标  $T$  为横座标, 画出  $x-T$  曲线。
- (j) 依次关闭分电源, 总电源。关闭各高压钢瓶。结束实验。

## Chapter 7

### **实验数据及数据处理 (见附件)**

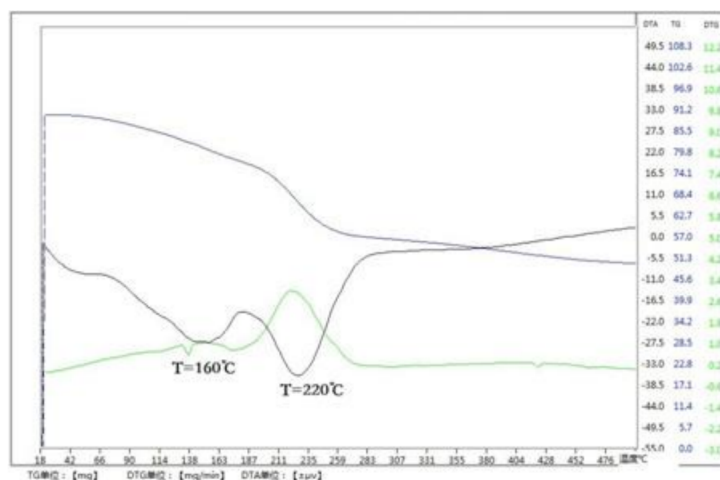
## Chapter 8

# 结果分析与讨论

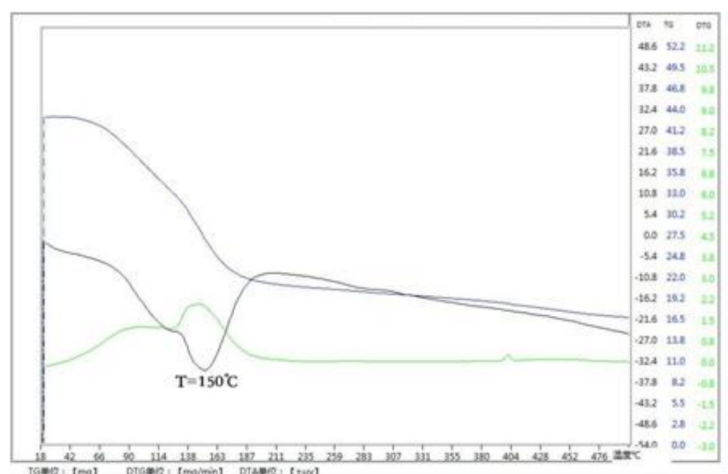
### 8.1 实验结果

1. 热重及差热分析结果 查阅资料知纯铈和纯锰的热分析图如下:

(a) 纯  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  样品热分析报告



(b) 纯  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  样品热分析报告



(c) 分析 查阅资料<sup>[1]</sup> 知,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  :

- 35~75°C: 分解为  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,
- 75~115°C: 分解为  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,
- 115~150°C: 左右分解为  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,
- 150~230°C: 左右分解为  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,
- 230~500°C: 分解为  $\text{CeO}_2$

硝酸锰分解温度未查到。

故而结合上述分析可得如下结论:

- i. 第一个峰 ( $T_m=83^\circ\text{C}$ ): 由于所用硝酸锰是 50% 水溶液, 样品中残存的少量水可能在该处产生峰; 硝酸铈及硝酸锰部分失水会形成此峰。根据文献资料可知此处应当是硝酸铈失去四个结晶水。
- ii. 第二个峰 ( $T_m=124^\circ\text{C}$ ): 根据文献资料在此温度处  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  再失去一个结晶水, 根据失重率第二阶段大于第一阶段, 并且结合纯组分标准图, 判断在此温度处硝酸锰也分解为  $\text{MnO}_2$
- iii. 第三个峰 ( $T_m=222^\circ\text{C}$ ): 此峰温度范围较宽, 且失重率大, 实际上在此范围内其失重率达到了 20%, 判断在此范围内硝酸铈完全失水且分解为  $\text{CeO}_2$ 。实际上由此后一直到  $500^\circ\text{C}$  无差热峰也可判断。

由于体系较复杂, 存在水合物, 残存水及惰性物质氧化铝, 在某温度下, 分解物质并不单一, 而是彼此存在交叠, 故而由热重分析的数据难以得出定量结果, 但可以定性地帮助分析。实验结果也和文献记录有一定的差异, 这也是由于存在多组分对差热分析峰的

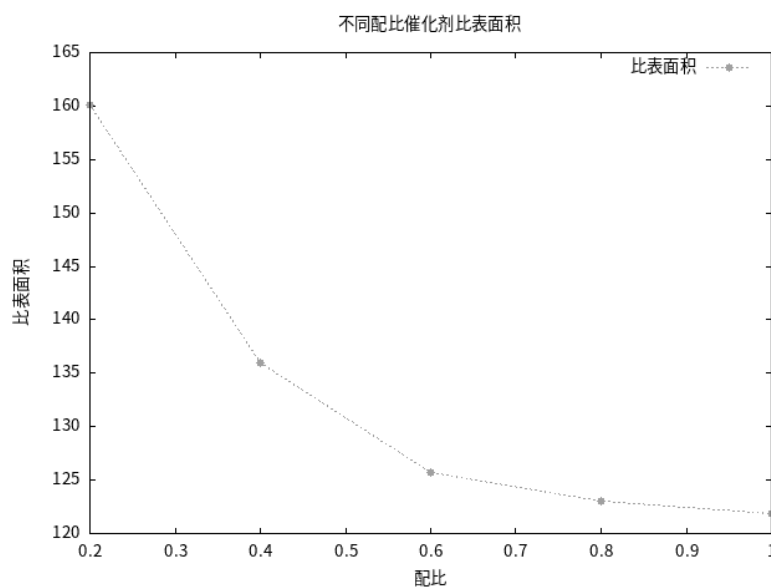
影响造成的。但由图可知, 当温度超过  $300^{\circ}\text{C}$  之后, 体系质量基本不变, 故而可判断  $300^{\circ}\text{C}$  多度炉温可以使混合物完全转化为氧化物。

• 小组测试数据

配比	$T_{m1}(^{\circ}\text{C})$	$T_{m2}(^{\circ}\text{C})$	$T_{m3}(^{\circ}\text{C})$
1:0.2	—	138.0	216.0
1:0.4	84.0	191.0	250.0
1:0.6	89.0	210.0	—
1:0.8	84.0	208.0	233.0

对比图形, 当硝酸铈的配比低时, 差热分析的峰不明显; 对比数据, 配比很低时几乎只观察得到硝酸锰分解峰, 较低时可以观察到水分分解峰, 硝酸铈分解峰不明显。随着配比升高, 硝酸铈分解峰变明显, 且对应峰温  $T_{m3}$  也有升高趋势。由上可知, 热分析可以作为烘焙温度进行的判断判据, 但是, 无法表征活性的差别, 还需要与其他的方法联用, 进行进一步的分析。

## 2. 催化剂比表面积



如图所示为比表面积与配比关系图:

(a) 从上图来看, 催化剂的比表面积都在  $120\sim 160\text{ m}^2/\text{g}$ , 而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体的比表面积为  $258\text{ m}^2/\text{g}$  左右。从图中可以看出随着铈比例的

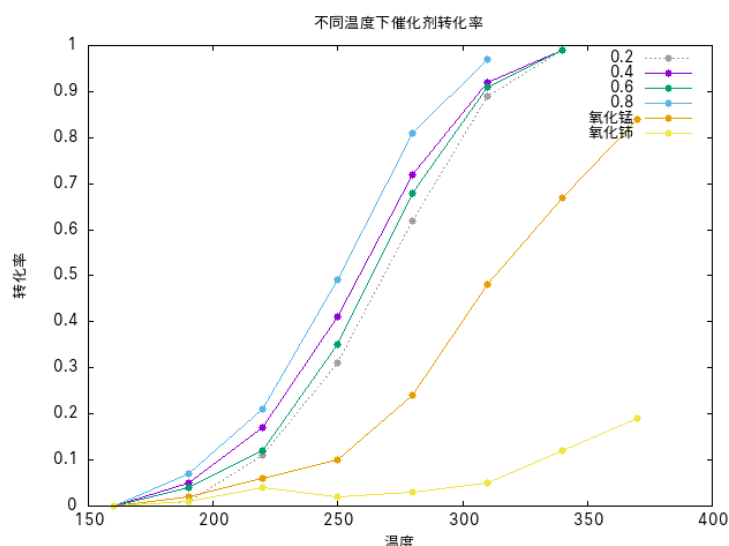


上升, 催化剂的比表面积呈现出下降的趋势, 同时平均粒径也出现了下降的趋势

- (b) 根据测试的结果, 在 0.05~0.35 之间, 可以建立起很好的线性关系, 符合 BET 多分子层吸附的理论, 其数据应该具有很大的可信性。
- (c) 用浸渍法制备催化剂, 一个很明显的特点是, 降低了载体的比表面积, 相应地可能对活性有较大的影响, 在文献中提到<sup>[3]</sup>, 采取气凝胶的方法, 超临界干燥, 可以得到活性更高的催化剂, 这可以归结为比表面积的影响, 因此, 考虑提高催化效率, 应该在制备手段上作出一定改进。

### 3. 活性评价

#### (a) 不同配比下 (Ce/Mn) 原料转化率与温度的关系



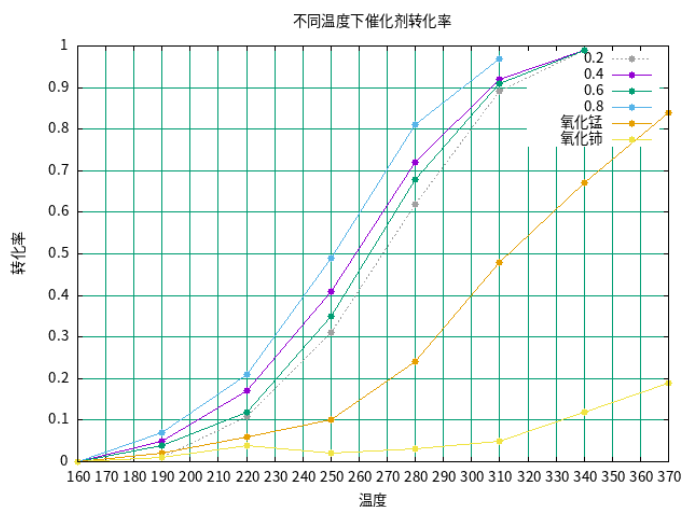
(注: 纯 Ce 和纯 Mn 的数据为老师提供的原始数据)

#### (b) 分析 由上图分析可得如下结论:

- i. 单组分的铈的氧化物或者是锰的氧化物, 其催化活性都不那么高, 只有在特定配比的条件下才能达到理想的催化效果。
- ii. 由上图中任意一条曲线都可以发现催化剂催化的反应转化率与温度呈“S”型曲线, 这是也催化剂的典型特征。
- iii. 由上图可知, 不同配比的催化剂活性不同, 但是实际上由于各组所取的催化剂的量并不相同, 故而直观上并没有太大的可比性。

为了有效地比较同组制备的四种催化剂的活性, 参考相关文献知, 可以采取下面几种方法处理:

- i. 对比不同配比的催化剂催化乙烯氧化达到 50% 所需温度;
  - ii. 在低转化率条件下, 根据催化剂的特性, 考虑催化剂质量的影响 (在催化剂量比较少时, 反应速率与催化剂的量正相关), 同时依据比表面积的结果, 更为综合地对比, 比较其活性;
  - iii. 在低转化率下, 根据相关理论, 求出活化能, 对比活化能大小。
- i. 在图上读出转化率达到 50% 时所需的温度



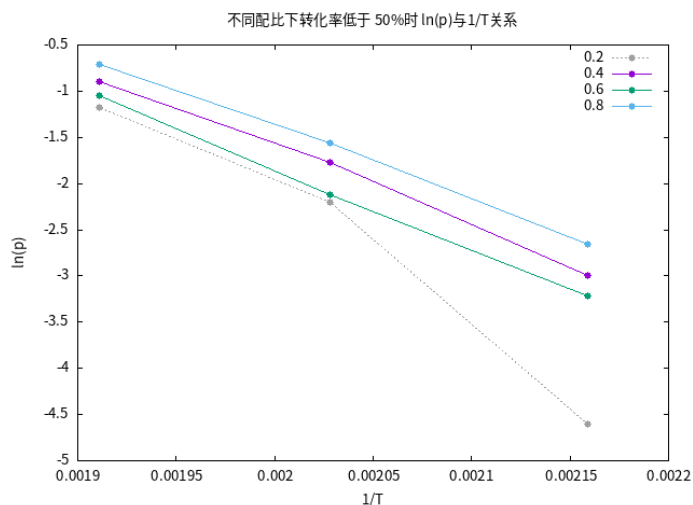
配比	50% 转化温度
1:0.2	268
1:0.4	258
1:0.6	263
1:0.8	252

由上, 我们大致可以判断, 四种催化剂活性:  $0.8:1 > 0.4:1 > 0.6:1 > 0.2:1$ . 此法只是作为一种判断方式, 但催化剂的量的差别还是会影  
响此分析结果。

- ii. 求算活化能  $E_a$  当转化率较低时, 可以近似认为底物浓度不变, 催化反应速率与反应速率常数成正比, 而相同时间内转化率又与反应速率成正比, 故而可以近似认为在低转化率条件下, 转化率与速率常数成正比。因而作  $\ln(p) \sim 1/T$  曲线即可求得活化能。结果如下所示:

- 不同配比下转化率低于 50% 时  $\ln p \sim 1/T$  关系

1/T	0.2	0.4	0.6	0.8
0.002159	-4.6051702	-2.9957323	-3.2188758	-2.6592600
0.002028	-2.2072749	-1.7719568	-2.1202635	-1.5606477
0.001911	-1.1711830	-0.89159812	-1.0498221	-0.71334989



故而求得各条件下, 活化能分别如下:

配比	活化能 (kJ)
1:0.2	115.8573
1:0.4	70.6810
1:0.6	72.6564
1:0.8	65.3242

对比活化能大小可知, 活性顺序为:  $0.8 > 0.4 > 0.6 > 0.2$

实际上在此法中仍未排除样品质量以及比表面积不同的影响, 而且由于在处理中只用了三个数据, 而且数据中有的转化率以达到较大值, 还有很重要的一点就是每一次取样的时间不一定一致, 故而反应程度不能完全代表反应速率。就定量结果而言, 此项处理可能参考意义不大, 但是却是提供了一种比较的方法。

## 8.2 实验结论及思考

1. 本实验制备了不同组成的铈锰复合氧化物催化剂 (合作共同制备), 由差热分析发现得出在三百度以上烘焙可以得到稳定的氧化物的结论。

2. 通过比表面积的测定,大致确定了四种催化剂的比表面积大小顺序,发现比表面积与载体本身的关系比较大,与配比的关系比较小;
3. 在催化剂活性方面,采用了两种数据处理手段对催化剂的活性进行全面的分析,发现当铈锰混合物在一个特定的比例下催化活性最高,单独增加某一组分有可能使活性降低。
4. 本实验中对催化剂的活性只是做了一个定性的探究,由于数据有限,加上不同小组操作仪器及操作人员的不同,数据的定量性不强,无法精确的判断出最佳配比。
5. 查阅文献知,铈锰混合氧化物具有催化活性的原因是由于  $\text{CeO}_2$  具有晶格氧的移动性、铈离子可变价和 4 价铈离子相对稳定性,因此氧化铈是氧化物催化剂的优良助剂<sup>[2]</sup>。负载在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上的锰主要是以颗粒状  $\beta\text{-MnO}_2$  形式存在,加入少量铈能促进锰的分散,使负载  $\beta\text{-MnO}_2$  颗粒变小,从而显著提高催化剂活性<sup>[4]</sup>。
6. 查阅文献,发现不同文献中记录的铈锰混合氧化物达到最高催化活性的配比不尽相同,从  $\text{Mn} / \text{Ce}$  为 4:1 到 9:1 都有,这说明配比并不是影响其活性的唯一因素,载体的量及性能、催化剂表面的性质、焙烧方式、催化反应物质、活性检测方式等等都有可能影响到活性分析结果。

## Part III

# 参考文献

1. 何水样, 赵联营, 刘翊纶. 硝酸铈(III)水合物热分解机理的研究 [J]. 稀土, 1988, 4: 007.
2. 汤清虎, 龚潇楠, 赵培正, 等. 活性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载 Mn-Ce 氧化物催化分子氧选择氧化醇类研究 [J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2009, 36(6):74-78.
3. 孙海龙, 刘源, 刘少文. 锰铈混和氧化物气凝胶催化剂的研究. 燃料化学学报第 32 卷第 1 期 2004 年 2 月
4. 罗孟飞, 朱波. 氧化铈对氧化锰结构和催化性能的影响 [J]. 中国稀土学报, 1995, 13(1): 31-34.
5. 卢冠忠, 汪仁. 氧化铈在非贵金属氧化物催化剂中的作用 III. 铈对 Cu-Mn-O/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂中氧的 [J]. 1991.

## Part IV

# 附录: 数据处理过程

## Chapter 9

# 原始数据

### 9.1 催化剂制备

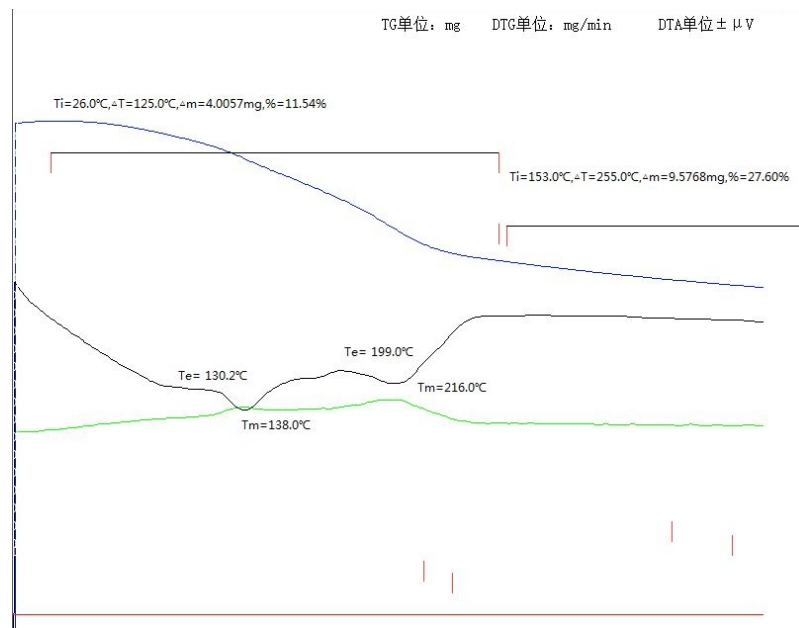
Mn:Ce 配比	Ce 摩尔数	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (g)
1:0.2	0.0086	0.373
1:0.4	0.00172	0.746
1:0.6	0.00258	1.120
1:0.8	0.00344	1.492
1:1.0	0.00430	1.867

### 9.2 热分析

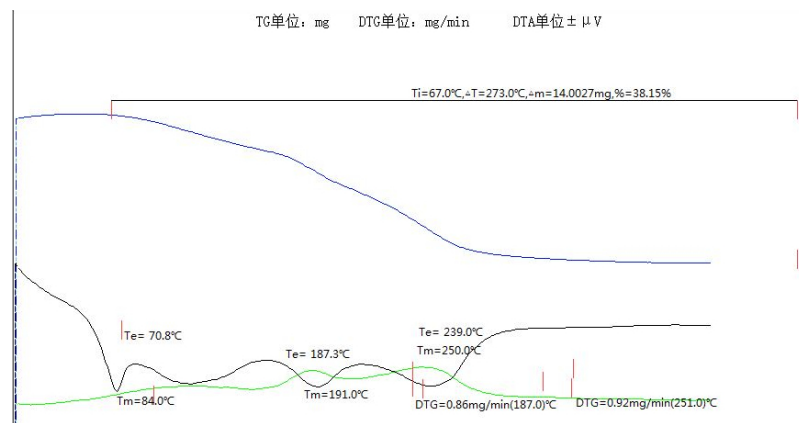
配比	Tm <sub>1</sub> (°C)	Tm <sub>2</sub> (°C)	Tm <sub>3</sub> (°C)
1:0.2	—	138.0	216.0
1:0.4	84.0	191.0	250.0
1:0.6	89.0	210.0	—
1:0.8	84.0	208.0	233.0

1. 0.2

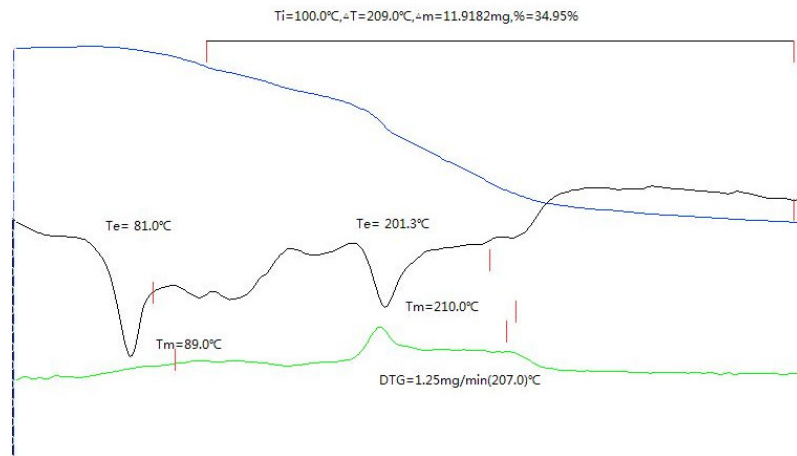




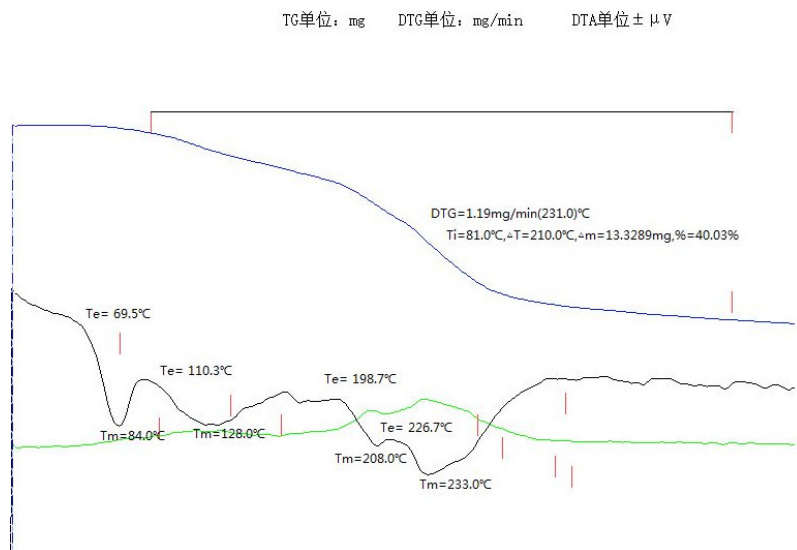
2. 0.4



3. 0.6



4. 0.8



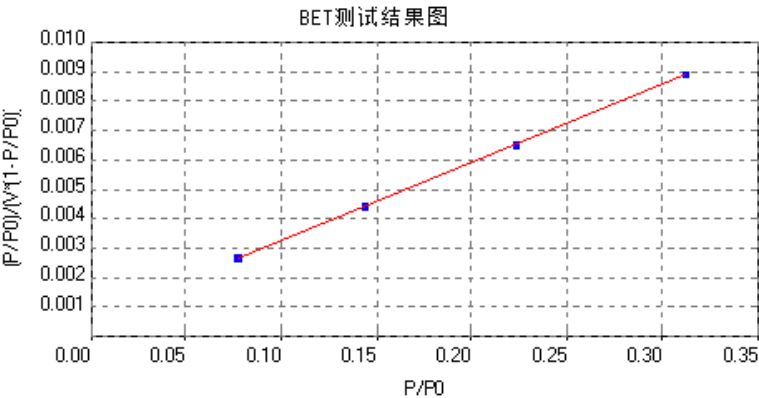
### 9.3 比表面积测定

配比	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	平均粒径
1:0.2	160.1046	960.6278
1:0.4	135.9800	815.8801
1:0.6	125.7041	754.2244
1:0.8	123.0312	738.1872
1:1.0	121.8792	731.2750

1. 0.2

送检信息			
样品名称	配比0.2	仪器型号	F-501b 3400比表面积及孔径分析仪
送检单位	周五物化	检测单位	物化实验室
测试人员	gq	送检日期	20210604

测试信息			
样品质量	192.30 (mg)	样品预处理	140度 60min
测试方法	多点BET		
环境温度	室温28.4	测试结果	160.1046 (m2/g)
报告日期	2021-06-04		



详细测试数据			
P/P0	位质量吸附量 ( ml/g)	(P/P0)/(V*(1-P/P0))	单点BET比表面积
0.312240	51.223142	0.008863	153.3177
0.223897	44.498927	0.006483	150.2996
0.143809	38.440793	0.004369	143.2359
0.077764	32.324283	0.002609	129.7358
斜率	截距	单层饱和吸附量Vm(ml/g)	附常数C / 线性拟合方程
0.026649	0.000533	36.788749	51.01 / 0.999991
平均粒径估算值	比表面积(m² /g)	炭黑外比表面积	Langmuir比表面积
960.6278	160.1046		277.8423

2. 0.4

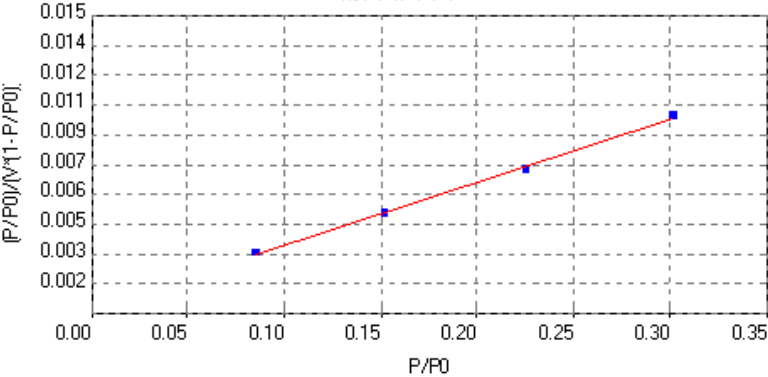
送检信息

样品名称	配比0.4	仪器型号	F-501b 3400比表面积及孔径分析仪
送检单位	周五物化	检测单位	物化实验室
测试人员	张逸飞	送检日期	20210604

测试信息

样品质量	202.80 (mg)	样品预处理	140度 60min
测试方法	多点BET		
环境温度	室温28.4	测试结果	135.9800 (m <sup>2</sup> /g)
报告日期	2021-06-04		

BET测试结果图



详细测试数据

P/P0	位质量吸附量 (ml/g)	(P/P0)/(V*(1-P/P0))	单点BET比表面积
0.301845	43.547238	0.009928	132.3126
0.224852	40.232411	0.007210	135.7218
0.151500	35.442915	0.005038	130.8791
0.085376	31.066318	0.003005	123.6577
斜率	截距	单层饱和吸附量V <sub>m</sub> (ml/g)	附常数C / 线性拟合方程
0.031775	0.000229	31.245408	139.46 / 0.999197
平均粒径估算值	比表面积(m <sup>2</sup> /g)	炭黑外比表面积	Langmuir比表面积
815.8801	135.9800		227.3855

3. 0.6

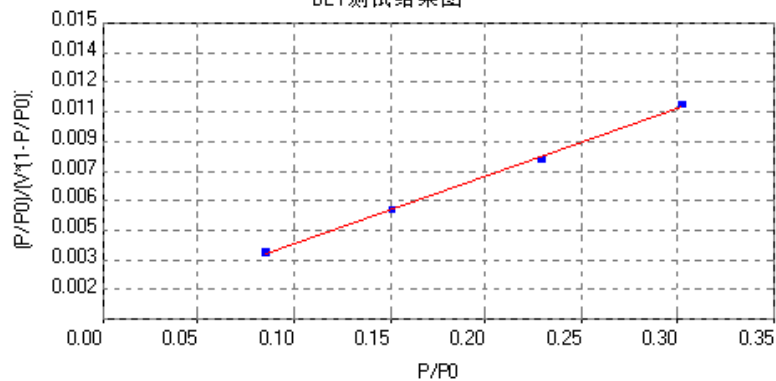
#### 送检信息

样品名称	0.6	仪器型号	F-506 3400比表面积及孔径分析仪
送检单位	周五第9组	检测单位	物理化学实验室
测试人员	韩令昊	送检日期	20210604

#### 测试信息

样品质量	205.90 (mg)	样品预处理	140度,1h
测试方法	多点BET		
环境温度	室温27.1	测试结果	125.7041 (m <sup>2</sup> /g)
报告日期	2021-06-04		

BET测试结果图



#### 详细测试数据

P/P0	位质量吸附量 (ml/g)	(P/P0)/(V*(1-P/P0))	单点BET比表面积
0.302826	40.171345	0.010813	121.8840
0.228821	36.713575	0.008082	123.2170
0.150735	32.094693	0.005530	118.6220
0.085066	28.068941	0.003312	111.7647
斜率	截距	单层饱和吸附量V <sub>m</sub> (ml/g)	附常数C/线性拟合方程
0.034260	0.000361	28.884206	95.87 / 0.999660
平均粒径估算值	比表面积(m <sup>2</sup> /g)	炭黑外比表面积	Langmuir比表面积
754.2244	125.7041		211.8604

4. 0.8

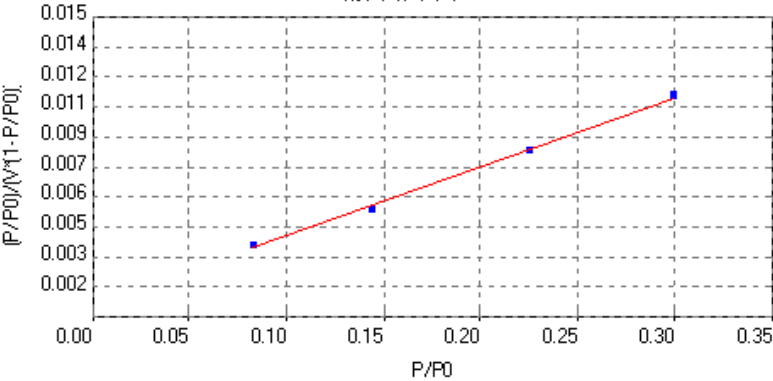
送检信息

样品名称	0.8	仪器型号	F-Sorb 3400比表面积及孔径分析仪
送检单位	周五第9组	检测单位	物理化学实验室
测试人员	曹嘉祺	送检日期	20210603

测试信息

样品质量	194.30 (mg)	样品预处理	140度,1h
测试方法	多点BET		
环境温度	室温28.6	测试结果	123.0312 (m <sup>2</sup> /g)
报告日期	2021-06-04		

BET测试结果图



详细测试数据

P/P0	位质量吸附量 (ml/g)	(P/P0)/(V(1-P/P0))	单点BET比表面积
0.299104	38.693667	0.011029	118.0272
0.225011	35.032747	0.008288	118.1568
0.143892	31.476043	0.005340	117.2728
0.083171	25.480935	0.003560	101.6700
斜率	截距	单层饱和吸附量Vm(ml/g)	附常数C/线性拟合
0.034867	0.000506	28.270036	69.86 / 0.998917
平均粒径估算值	比表面积(m <sup>2</sup> /g)	炭黑外比表面积	Langmuir比表面积
738.1872	123.0312		208.1103

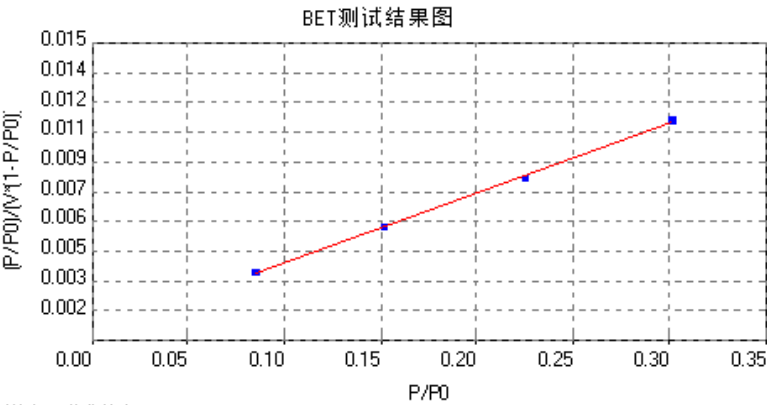
5. 1.0

送检信息

样品名称	配比1.0	仪器型号	F-Soib 3400比表面积及孔径分析仪
送检单位	周五物化	检测单位	物化实验室
测试人员	张逸飞	送检日期	20210604

测试信息

样品质量	205.10 (mg)	样品预处理	140度 60min
测试方法	多点BET		
环境温度	室温28.4	测试结果	121.8792 (m <sup>2</sup> /g)
报告日期	2021-06-04		

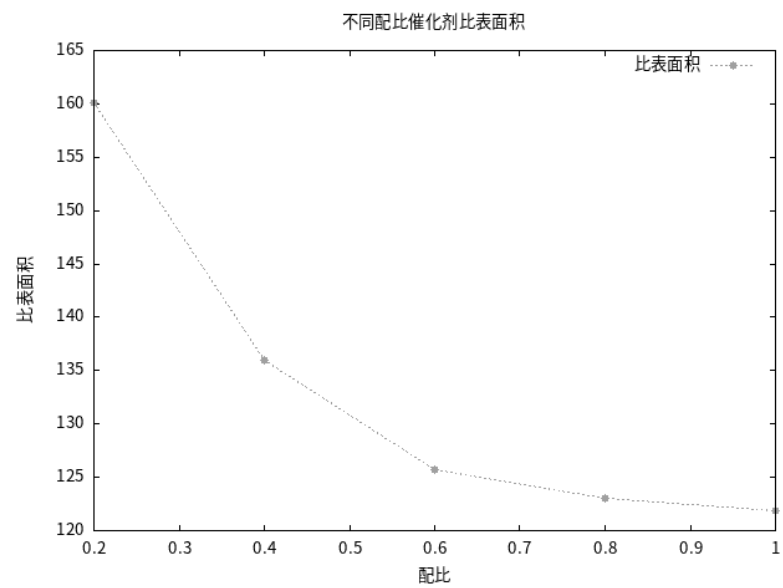


详细测试数据

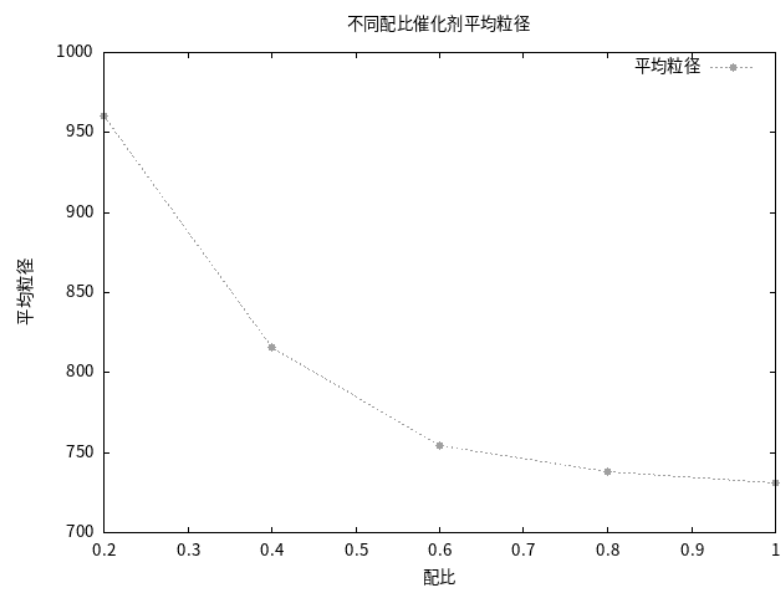
P/P0	位质量吸附量 ( ml/g)	(P/P0)/(V*(1-P/P0))	单点BET比表面积
0.301845	39.032043	0.011077	118.5938
0.224852	35.599371	0.008148	120.0925
0.151500	31.704720	0.005632	117.0752
0.085376	27.507005	0.003394	109.4900
斜率	截距	单层饱和吸附量Vm(ml/g)	附常数C / 线性拟合方程
0.035403	0.000304	28.005323	117.33 / 0.999592
平均粒径估算值	比表面积(m <sup>2</sup> /g)	炭黑外比表面积	Langmuir比表面积
731.2750	121.8792		204.3975

6. 比表面积与配比关系图





## 7. 平均粒径与配比关系图



9.4 活性测定

1. 0.2

(0.2)催化剂活性实验测量数据表										
实验温度℃	催化后反应的测量峰面积			平均值	催化前参比的测量峰面积			平均值	平均值比值	转化率
160	1322324.5	1296440	1285495	1301420	1385761	1379608.125	1371579	1378983	0.94	0.00
190	1255474	1256111	1254088	1255224	1344803	1343052	1351764	1346540	0.93	0.01
220	1136421	1124944	1118183	1126516	1338885	1344595	1349542.5	1344341	0.84	0.11
250	878059.06	861715.13	860122.13	866632.1	1334673	1328485.375	1326251	1329803	0.65	0.31
280	499833.06	477488.5	474784.31	484035.29	1337842	1338153.5	1335952	1337316	0.36	0.62
310	144250.09	135635.5	137270.5	139052	1324179	1321821.875	1333953	1326651	0.10	0.89
340	23236.301	15981.9	16262.2	18493.467	1331596	1334742.875	1334234	1333524	0.01	0.99
370				#DIV/0!				#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
催化剂质量:	0.3085 g									

2. 0.4

(0.4)催化剂活性实验测量数据表										
实验温度℃	催化后反应的测量峰面积			平均值	催化前参比的测量峰面积			平均值	平均值比值	转化率
160	713354	698486	692011	701283.67	743000	740788	740067	741285	0.95	0.00
190	651906	655332	662473	656570.33	734246	732879	731386	732837	0.90	0.05
220	579527	574551	575395	575395	730036	732723	743044	735267.67	0.78	0.17
250	411799	401835	404845	406159.67	728012	727096	740036	731714.67	0.56	0.41
280	186755	188896	191997	189216	726076	727775	726242	726697.67	0.26	0.72
310	48942	49476	50512	49643.333	729332	726757	728243	728110.67	0.07	0.92
340	7173	7168	7194	7178.3333	729366	725336	729543	728081.67	0.01	0.99
370				#DIV/0!				#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
催化剂质量:	0.3034 g									

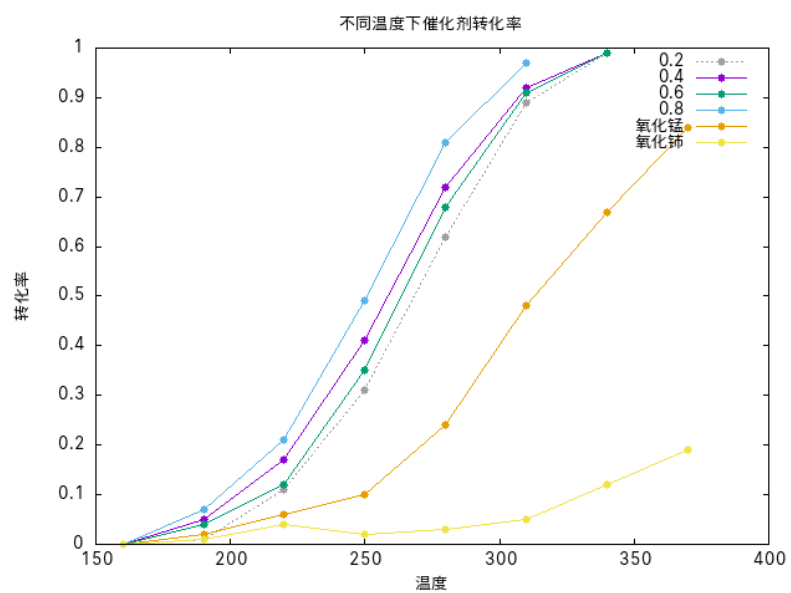
3. 0.6

(0.6)催化剂活性实验测量数据表										
实验温度℃	催化后反应的测量峰面积			平均值	催化前参比的测量峰面积			平均值	平均值比值	转化率
160	1299484.2	1286754	1268751.3	1284996.5	1340017.5	1350424.8	1377902.3	1356115	0.95	0.00
190	1217224.7	1207046.8	1196917.3	1207063	1325468.2	1316589	1335299.1	1325785	0.91	0.04
220	1095031.5	1072234.6	1085292.4	1084186	1308027	1302315.7	1304707.3	1305017	0.83	0.12
250	819058.3	793266.1	776944.7	796423	1296217.1	1294538	1297138	1295964	0.61	0.35
280	425582.2	382765.6	369458.7	392602.17	1291290	1288223.6	1299962.9	1293159	0.30	0.68
310	122695.9	101928	97177.6	107267.17	1286272.4	1283033.2	1288649	1285985	0.08	0.91
340	21926.5	17143.7	13479.6	17516.6	1284575.7	1284895.5	1282949.6	1284140	0.01	0.99
370				#DIV/0!				#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
催化剂质量:	0.2926 g									

4. 0.8

(0.8)催化剂活性实验测量数据表										
实验温度℃	催化后反应的测量峰面积			平均值	催化前参比的测量峰面积			平均值	平均值比值	转化率
160	1284410	1250555.5	1226358	1253774.5	1333297	1349805.5	1344432	1342511	0.93	0.00
190	1135979	1117654	1107840	1120491	1300639	1294232	1295783	1296884	0.86	0.07
220	948471.69	932144.13	924175.63	934930.48	1275669	1260444	1264574	1266896	0.74	0.21
250	634218.56	590954	583526.38	602899.65	1262609	1264416	1255976.5	1261000	0.48	0.49
280	241626.41	209821.59	202327.91	217925.3	1256274	1255349	1260501	1257375	0.17	0.81
310	35829.75	29900.699	28367	31365.816	1257141	1253329	1247125	1252531	0.03	0.97
340				#DIV/0!				#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
370				#DIV/0!				#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
催化剂质量:	0.2911 g									

5. 总览



(注: 纯 Ce 和纯 Mn 的数据为老师提供的原始数据)