

文章编号: 1001-2486 (2001) 01-0028-03

负载型钴基超细粒子催化剂的催化性能*

许 静, 谢 凯, 陈一民, 盘 毅, 雍成纲

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘 要: 采用共溶胶-凝胶法和超临界干燥工艺, 制备了负载型钴基超细粒子催化剂 Co-SiO_2 , 研究了该种催化剂对 CO 氧化反应的催化性能, 并进一步考察了钴含量对其催化活性的影响。研究表明, 该种催化剂在低钴含量 (1% ~ 2%) 时即对 CO 的氧化反应表现出高的催化活性, 并具有优良的热稳定性和很宽的反应活性温度区域 (160°C ~ 800°C); 钴含量对其催化活性和稳定性有重要影响, 在 0.1% ~ 2% 的含量范围内, 随钴含量增加, 催化活性和稳定性逐渐升高。

关键词: 溶胶-凝胶法; 钴基催化剂; 超细粒子

中图分类号: O643.32 文献标识码: A

Catalytic Performance of Supported Cobalt Ultrafine Partical Catalysts

XU Jing, XIE Kai, CHEN Yi-min, PAN Yi, YONG Chen-gang

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Supported Co ultrafine partical catalysts were prepared by means of sol-gel methods and supercritical drying. Their catalytic performance for CO oxidation was studied. The results indicate that the catalysts have high activity even with low content (1% ~ 2%). They show good heat stability and can be performed in a wide reaction temperature area ranging from 160°C to 800°C. With the increase of Co Concentration, the activity and stability of Co-SiO₂ increase.

Key words: sol-gel methods; ultrafine particle; supported cobalt catalysts

超细粒子具有高的比表面积和表面活性, 其高活性和优良的选择性引起催化工作者的广泛重视。超细粒子的制备方法有很多种, 而溶胶-凝胶法是制备超细粒子的重要化学方法之一。由于溶胶-凝胶过程直接负载活性组分制备超细粒子催化剂, 可以避免浸渍过程所引起的催化剂的比表面积减小、活性降低等缺陷, 近年来发展较快, 其中又可以细分为沉积沉淀^[1]、共沉淀^[2]等多种方法, 这些方法的关键是沉淀剂种类的选择及其浓度的控制, 避免沉淀的金属颗粒聚集而影响活性组分的分散和催化剂的表面活性。本文采用共溶胶-凝胶直接负载催化剂的活性组分钴, 经超临界干燥后在适当的还原气氛中处理, 制得负载型钴基超细粒子催化剂 Co-SiO_2 , 实验表明, 该催化剂比表面积高, 活性组分均匀分散, 在低钴含量 (1% ~ 2%) 时, 即对 CO 的氧化反应表现出高的催化活性, 并具有优良的热稳定性及很宽的反应活性温度区域 (160 ~ 800°C), 且该催化剂不含贵金属, 成本低廉, 来源丰富, 在应用于汽车尾气催化净化方面具有广阔的市场前景。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将正硅酸乙酯与水、 CoCl_2 溶液、助溶剂及催化剂以适当比例混合均匀, 置于 40°C 水浴中, 经过数小时的反应 (即溶胶-凝胶过程), 生成含有 CoCl_2 的 SiO_2 凝胶。用无水乙醇浸泡凝胶 48 小时以置换出凝胶中的水, 然后在高压釜中以乙醇为介质采用超凝胶干燥工艺进行干燥, 最后, 将所得气凝胶放入石英管式炉中, 于温度 500 °C 下通氢气还原 2 小时, 即得到负载型钴基超细粒子催化剂 Co-SiO_2 。各样品均以“Co-Co 负载量 (%)”的形式来命名, 如: Co-2 表示 Co 负载量为 2% 的 Co-

* 收稿日期: 2000-10-05

作者简介: 许静 (1971-), 女, 讲师, 硕士。

SiO₂ 催化剂。

1.2 催化剂的表征及活性评价

采用 ATM-2400 比表面分析仪，测定催化剂的比表面积；采用日本理学 X-射线衍射光谱仪，测试催化剂中的金属粒子的形态；用 H-800 透射电子显微镜，观察催化剂的形貌和微观结构；采用化学分析法测试催化剂中钴的负载量。催化剂的活性评价在常规流动微反应装置中进行，催化剂的填充量为 0.1g，体积空速为 10000h⁻¹，反应气中 CO、O₂、N₂ 的浓度分别为 2%、10% 和 88%。反应气体与产物采用气相色谱仪分析。

2 结果及讨论

2.1 负载型钴基超细粒子催化剂的表征

本文制备了不同钴含量的超细粒子催化剂，催化剂中金属 Co 的含量及比表面积如表 1 所示，其比表面积高达 500 ~ 900 m²/g，较完整地保持了气凝胶载体的三维网络结构。采用 TEM 对催化剂的形貌和微观结构进行观察，从 TEM 图（图 1）可知，催化剂的颗粒大小在 2 ~ 20 nm 范围内，未发现大的金属



图 1 Co-SiO₂ 催化剂的 TEM 照片（放大 80000 倍）

表 1 催化剂的 Co 含量对催化活性的影响

Tab.1 Effect of Co concentration on catalytic activity

样品	Co-2	Co-1	Co-0.5	Co-0.1	Co-0
Co 含量 (%)	2	1	0.5	0.1	0
比表面积 (m ² /g)	580	652	750	783	878
T ₅₀ (°C) *	200	240	320	360	600
T ₉₀ (°C)	240	300	700	750	750

Fig.1 TEM photographs of Co-SiO₂ aerogel catalysts (×80000).

* T₅₀ and T₉₀ are the temperature corresponding to CO conversion of 50% and 90% respectively.

钴颗粒，证明活性组分均匀分散在载体之中。对超细粒子催化剂的 XRD 分析结果（图 2）表明，Co 含量低于 2% 的催化剂，在 500 °C 经氢气还原 2 小时后，其 XRD 图谱无明显衍射峰（图 2 中 b），这可能与活性组分的分散度较高或含量过低有关。根据文献 [3] 报道，Co₃O₄ 在 400 °C 左右即可被氢气还原，因而可认为催化剂在 500 °C 经氢气还原后，活性组分钴主要以零价态金属粒子的形式分散在载体中，但由于负载型还原态的催化剂中金属粒子的分散度通常较高，晶形较差，XRD 难以检测到明显的衍射峰。经 CO 催化反应后催化剂的 XRD 图谱如图 2 中 a 所示，发现有很弱的氧化钴的衍射峰，这表明随催化反应进行，在氧气过量的氧化气氛中，催化剂所含的金属钴粒子逐渐被氧化成钴的氧化物。

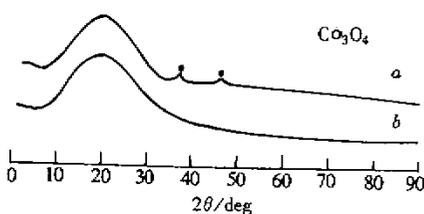


图 2 Co-SiO₂ 催化剂的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of Co-SiO₂ catalysts. (a: after catalytic reaction; b: before catalytic reaction)

2.2 Co 负载量对催化剂的活性和稳定性的影响

在 500 °C、通氢气还原 2 小时的条件下，制备了不同钴负载量（0.1% ~ 2%）的超细催化剂，考察了其在相同的催化反应条件下的对 CO 氧化反应的催化活性，以 CO 转化率达到 50% 和 90% 时的反应温度（T₅₀ 和 T₉₀）为评价标准，该反应温度越低，则表明催化剂的活性越高。测试结果见表 1，Co 的含量对催化活性有重要影响，在 0.1% ~ 2% 的范围内，在相同的制备条件下，随金属 Co 含量增加，催化剂的活性逐渐升高。Co-0.1 的钴含量最低，仅有 0.1%，但仍表现出了显著的催化活性，360 °C 时 CO 的转化率可达 50%；随金属钴含量的逐渐增加，催化剂的 T₅₀ 和 T₉₀ 逐渐降低，活性逐渐升高，

Co-2 活性最高, 240℃左右 CO 转化率可达 90%, 与文献报道的过渡金属离子交换的 ZSM-5 催化剂^[4]的活性相当。由此可见, 负载型钴基超细粒子催化剂在较低的钴含量(1%~2%)下均显出高的催化活性, 表明了采用本文方法制备的催化剂具有优良的表面性质和较高的活性组分利用率。

表 2 高温条件下催化剂 Co-2 的活性

Tab.2 Activity of Co-2 catalyst under the condition of high temperature

温度(℃)	时间(h)	T ₅₀ (℃)	T ₉₀ (℃)
500	42	200	240
800	1	200	240

催化剂的热稳定性对催化剂的使用寿命有直接影响, 因此, 本文考察了不同 Co 负载量的催化剂在高温条件下的活性变化情况, 研究结果表明 Co 负载量对催化剂的稳定性有一定影响。图 3 为催化剂上 CO 转化率与温度的关系。由图可见, 对于 Co-2 催化剂, 随反应温度升高, CO 转化率提高很快, 至 260℃时将 CO 完全转化。如将反应温度迅速升至 500℃、800℃, 并于高温下保持一段时间, 然后降至室温, 再重新升温, 催化剂的活性基本保持不变(见表 2)。这说明 Co-2 具有优良的热稳定性和高温抗烧结性, 在很宽的反应温度区域(160~800℃)均能保持高的催化活性。但钴负载量较低(<0.5%), 超细粒子

催化剂则表现出不同的活性温度变化规律, 如图 3 所示, Co-0.1 在 480℃以前, CO 转化率随反应温度升高而增大, 至 480℃时, 转化率达 80%, 但继续升温到 600℃, 转化率突然下降至 55%, 然后, 转化率又随温度缓慢上升, 至 780℃左右, CO 完全转化。将 Co-0.1 与纯二氧化硅载体 SiO₂ 的 CO 转化率-温度变化曲线相比较, 我们发现, 在 600℃以上, 二者的转化率相似, 说明 Co-0.1 在 600℃以上的催化活性几乎全部由载体 SiO₂ 提供, 所以, 可推断 Co-0.1 中的钴在高温下(480℃以上)失去了活性, 这可能与催化剂中金属钴在高温下烧结有关, 其原因有待于进一步的研究。

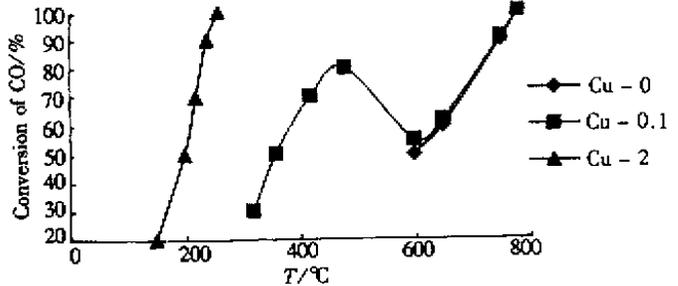


图 3 CO 转化率与反应温度的关系

Fig.3 Relation between the CO conversion and reaction temperature

3 结论

采用共溶胶-凝胶和超临界干燥工艺制备得到的负载型钴基超细粒子催化剂 Co-SiO₂ 中, 活性组分 Co 以超细粒子状态均匀分散在载体中, 催化剂比表面积高, 有效提高了活性组分的利用率, 催化剂在低钴含量(1%~2%)时, 即对 CO 的氧化反应表现出高的催化活性, 并具有优良的热稳定性及很宽的反应活性温度区域(160~800℃)。钴含量对催化剂的活性和稳定性有重要影响, 在 0.1%~2%的含量范围内, 随钴含量增加, 催化剂的活性和稳定性逐渐升高。

参考文献:

- [1] 相宏伟, 钟炳, 彭少逸等. Fe/ZrO₂ 气凝胶超细粒子催化剂的制备、表征及 F-T 反应性能的研究 [J]. 分子催化, 1995, 9(1): 13-21.
- [2] 师江柳, 刘金尧, 朱起明等. CuO/ZrO₂ 超细粒子催化剂的制备和物性结构表征 [J]. 催化学报, 1996, 17(3): 277-280.
- [3] 孟明, 林培炎, 伏义路. 微量贵金属对 CO/Al₂O₃ 的作用及其结构表征 [J]. 催化学报, 1996, 17(3): 189-192.
- [4] 林培炎, 唐靓, 陈伟等. Cu, Pd-ZSM-5 上 NO 分解和 CO 氧化的催化作用 [J]. 分子催化, 1996, 10(4): 245-250.

