

K₂CO₃ 含量对 Ni-Cu-Mn-K/Al₂O₃ 水煤气变换 催化剂结构和性能的影响

江莉龙 叶炳火 魏可镁*

(福州大学化肥催化剂国家工程研究中心, 福州 350002)

摘要: 以 γ -Al₂O₃ 为载体, 采用等体积浸渍法, 制备了不同 K₂CO₃ 含量的 Ni-Cu-Mn-K/Al₂O₃ 水煤气变换催化剂, 采用低温 N₂ 吸附、XRD、TPD 和 TPR, 考察了 K₂CO₃ 含量对催化剂结构和性能的影响。结果表明: K₂CO₃ 的加入使催化剂的还原温度有所提高, 适量的 K₂CO₃ 能增加活性组分的电子密度, 从而增强其给电子活化 CO 的能力, 提高催化剂的活性。但过量的 K₂CO₃ 使得催化剂比表面积和孔容降低, 且导致催化剂对 CO 吸附过强, 催化活性降低。当 Ni-Cu-Mn-K/ γ -Al₂O₃ 催化剂中 K₂CO₃ 的添加量为 7.5% 时, 且催化剂经 530 °C 耐热 15 h 后, 在 350 °C 时水煤气变换反应中 CO 转化率达 62.29%。

关键词: 浸渍法; 水煤气变换; K₂CO₃; Ni-Cu-Mn-K/Al₂O₃

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)10-1733-05

Effects of K₂CO₃ Content on Structure and Properties of Ni-Cu-Mn-K/Al₂O₃ Catalysts for Water-Gas Shift Reaction

JIANG Li-Long YE Bing-Huo WEI Ke-Mei*

(National Engineering Research Center for Chemical Fertilizer Catalyst, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Abstract: A series of Ni-Cu-Mn-K/Al₂O₃ multi-metal component catalysts with different K₂CO₃ loading used for Water-Gas Shift Reaction were prepared by impregnation method. The effect of K₂CO₃ content on the structure and property of the catalysts was studied by N₂ physical adsorption, XRD, H₂-TPR and CO-TPD techniques. The results show that the addition of a certain K₂CO₃ could result in increase of the reduction temperature, the electron-density of the activity compositions and the ability of electron donation for activating CO in the catalysts, thus enhancing their catalytic activity. However, the excess K₂CO₃ would lead to the decrease of surface area and pore volume, and lead to the increase of CO adsorption ability, thus resulting in the decrease of catalytic activity. After Ni-Cu-Mn-K/Al₂O₃ catalyst with K₂CO₃ content of 7.5% calcined at 530 °C for 15 h, its CO conversion is 62.29% for water gas shift reaction at 350 °C.

Key words: impregnation; water-gas shift reaction; K₂CO₃; Ni-Cu-Mn-K/Al₂O₃

传统共沉淀法制备高温水煤气变换催化剂在实际生产中具有一定的局限性, 如铁铬系催化剂生产工艺繁杂, 制备过程中产生大量难以治理的含氨氮洗涤废水^[1], 不能适应低汽气比的操作条件; 而铜系催化剂在高温下易烧结^[2], 锰系催化剂制备工艺复

杂^[3], 金系的催化剂的工业成本高等^[4]。本研究在前期工作中, 采用等体积浸渍法, 将 Ni-Cu-Mn-K 多种金属组分引入到催化剂中, 制备了多元体高温水煤气变换催化剂, 研究了催化剂的制备参数和还原条件对催化剂性能的影响, 制备的催化剂性能优于国内

收稿日期: 2007-06-11。收修稿日期: 2007-08-02。

福建省自然科学基金计划资助项目(No.U0650011)和福建省发改委“小发明, 小创造”资助项目。

*通讯联系人。E-mail: Wkm@fzu.edu.cn

第一作者: 江莉龙, 男, 32 岁, 助理研究员, 在职博士研究生; 研究方向: 新型催化材料。

外现行的工业化产品^[5],该催化剂在福建永安智胜合成氨厂变换工段进行了侧线小试取得很好的效果^[6],由于催化剂制备过程采用等体积浸渍法,消除了传统工艺制备过程产生的含氨氮废水和铬污染,实现了无污染且工艺简单的变换催化剂的制备技术。

钾是许多固体催化剂的有效助剂,在过渡金属中加入钾可以提供电子和促进 CO、CO₂ 等的吸附活化^[7-10]。为了进一步了解助剂钾对 Ni-Cu-Mn-K/Al₂O₃ 多元体催化剂影响,本工作制备了不同 K₂CO₃ 含量的催化剂样品,考察不同 K₂CO₃ 含量对催化剂结构和性能的影响,得到了有意义的结果。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

选用山东铝业公司生产 γ -Al₂O₃ 作载体,采用两步等体积浸渍法制备催化剂。首先将一定量的载体和物质的量的比(Ni:Cu:Mn)为 2:1.5:1 浸渍液进行等体积冷浸,5 h 后,马弗炉中以 400 °C 焙烧 4 h,冷却,再等体积浸渍于计算量的 K₂CO₃ 溶液,4 h 后,120 °C 烘干 2 h,制备出 K₂CO₃ 质量分数分别为 3.75%,7.50%,11.25%,22.50% 的催化剂样品,记为 K1,K2,K3,K4(K₂CO₃ 含量为理论计算,以空白载体质量为基准)。

1.2 催化剂活性评价

催化剂的活性评价在 CO 变换催化剂活性测试装置上进行,反应器为内径 12 mm 的不锈钢管,采用程序升温控制反应温度。活性测试条件:(1)原料气组成(体积百分比):约 26%CO、40%H₂、8%CO₂,其余为 26%的 N₂。(2)催化剂装填量为 5 mL(粒径 0.838~0.889 mm)。(3)操作条件:汽气比为 1:1,空速 2 000 h⁻¹,常压。(4)催化剂还原采用原料气还原,还原程序为:室温~200 °C,升温速率为 3 °C·min⁻¹,停留时间 90 min;200~400 °C,1 °C·min⁻¹,停留时间 300 min,降至测试温度;(5)测催化剂耐热后活性方法为,还原结束后,按操作条件通入汽气比,温度升至 530 °C,升温速率为 1.2 °C·min⁻¹,停留时间 900 min,降至测试温度,降温速率 1.5 °C·min⁻¹。分析方法:反应产物采用 GC-8A 型气相色谱仪,固定相为 5A 碳分子筛,H₂ 为载气,流速为 30 mL·min⁻¹;六通阀自动进样,进样口温度 120 °C,柱温 60 °C,TCD 检测。以 CO 转化率表示催化剂活性:CO 转化率 $x\% = (1 - V_{CO}'/V_{CO}) / (1 + V_{CO}') \times 100\%$,式中 V_{CO} 为原料气中 CO 的体积百分数, V_{CO}' 为变换气中 CO 的体积

百分数。

1.3 催化剂的表征

X 射线衍射分析采用德国 Bruke 公司 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪测定 XRD 图。Cu K α ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$) 辐射,石墨单色器滤波。电流 40 mA,管电压 40 kV。催化剂比表面积和孔结构表征采用 NOVA 4200e 气体吸附孔径测定仪(美国 Quantachrome 公司)测定催化剂的比表面积和孔结构。样品在 200 °C 抽真空预处理至 1×10^{-5} Pa 后,在液氮温度下采用 N₂ 吸附进行。H₂-TPR 实验在美国 Mciromeritics Autochem 2910 型自动吸附仪进行。称取 0.1 g 催化剂,先用氧气在 200 °C 氧化 1 h,然后降温至 100 °C 用高纯氮气吹扫 1 h。降至室温以后,用 10% H₂-Ar 混合气进行实验,气体流速为 30 mL·min⁻¹,升温速率 5 °C·min⁻¹,升温至 700 °C,耗氢量用 TCD 检测器跟踪记录。CO-TPD 实验在美国 Mciromeritics Autochem 2910 型自动吸附仪进行。称取催化剂样品 0.1 g,以纯 H₂ 程序升温还原至 700 °C,恒温 1 h 后降至室温,切换为 CO 吹扫 0.5 h,再用高纯氮吹扫至基线平稳,进行程序升温脱附,气体流量 30 mL·min⁻¹,由室温升至 700 °C(10 °C·min⁻¹),记录程序升温脱附谱。

2 结果与讨论

2.1 K₂CO₃ 含量对催化剂催化性能的影响

图 1 为加入不同 K₂CO₃ 含量对催化剂耐热后活性的影响。由图 1 可见,催化剂的耐热后活性,在一定的温度范围,当 K₂CO₃ 含量为 0~7.5% 时,随加入 K₂CO₃ 含量的增加,活性不断提高。催化剂中 K₂CO₃

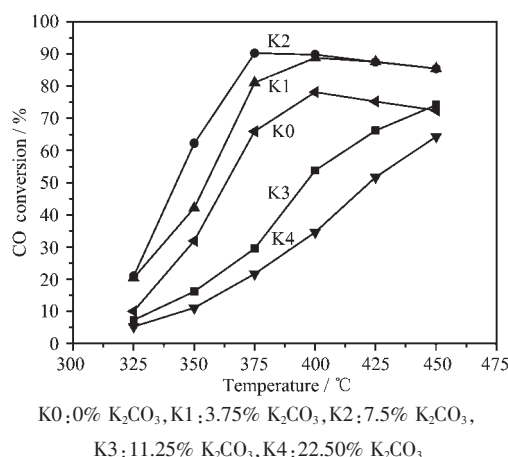


图 1 K₂CO₃ 含量对催化剂 CO 转化率的影响

Fig.1 Effect of K₂CO₃ content on CO conversion over catalysts

的含量为 7.5% 时,反应温度 350 $^{\circ}C$ 时 CO 的转化率达到 62.29%。继续增加 K_2CO_3 含量,催化剂各温度点的活性急剧下降,当加入含量为 11.25% 和 22.50% 的 K_2CO_3 时,350 $^{\circ}C$ 的活性仅分别为 11.16% 和 11.04%。这可能是过量 K_2CO_3 的加入,覆盖在催化剂的表面,堵塞了催化剂的部分孔道,使活性比表面积减小,影响了催化剂的活性。此外,过量 K_2CO_3 的加入使产物 CO_2 不易脱附,从而降低 CO 转化率。从图中还可以看出样品 K1 和 K2 在 400 $^{\circ}C$ 后各点的活性差别并不明显。因此,添加适量的 K_2CO_3 能明显提高催化剂的催化性能, K_2CO_3 的添加量具有一最佳值。

2.2 不同催化剂样品的 XRD 分析

图 2 为不同 K_2CO_3 含量的 XRD 图。图中表明,未添加 K_2CO_3 的样品 K0 主要表现为载体 Al_2O_3 的较为弥散的特征衍射峰和 NiO 特征衍射峰,而添加的其他组分 Cu、Mn 的峰不明显,可能高度分散于载体中,或者相互间相互作用形成了非晶态的复合氧化物。催化剂在第二步浸渍后未经过高温焙烧,因此催化剂添加的 K_2CO_3 尚未发生分解,随着 K_2CO_3 增加,对于 K1 和 K2,衍射图变化不明显,没有明显的 K_2CO_3 的特征峰,表明 K_2CO_3 高度分散在催化剂中。继续增加 K_2CO_3 含量,在样品 K3 和 K4 的图上,已经出现明显的 K_2CO_3 特征衍射峰,表明过量的 K_2CO_3 在载体表面产生富集,但并未和载体或者活性组分相互作用形成固熔体,而表现为单独的 K_2CO_3 晶相。

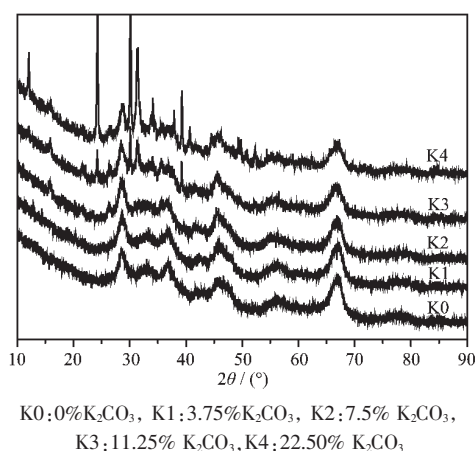


图 2 不同 K_2CO_3 含量对催化剂 XRD 的影响

Fig.2 Effect of different loading K_2CO_3 on XRD of catalysts

2.3 不同 K_2CO_3 含量催化剂样品的结构

不同 K_2CO_3 含量的催化剂样品的比表面积、孔

容、平均孔径和孔径分布曲线分别见表 1 和图 3。由表 1 可见,催化剂的比表面积和孔容均随 K 含量的增加而减小,而平均孔径随 K 含量的增加而增大,可认为是负载处理造成比表面和孔容和平均孔径的变化。对于 K1 和 K2,其活性并不随比表面积和孔容的减小而下降,表明添加适量的 K_2CO_3 并不是通过提高比表面积和孔容来影响催化剂性能。随着 K_2CO_3 含量的继续增加,样品 K3 和 K4 的比表面积和孔容下降明显,表明随着 K_2CO_3 加入量的增大, K_2CO_3 大部分进入了载体的微孔,堵塞了一些特别微小的孔,又无新的孔形成,从而造成比表面积和孔容下降,进而影响了催化剂的活性。添加不同含量的 K_2CO_3 组分后孔径变化较显著,未添加 K_2CO_3 的样品 K0,最可几孔径主要在 2.4 nm 左右,呈双峰分布,随添加量增加,双峰分布逐渐消失,最可几孔往大孔方向移动,添加量为 22.50% 时,最可几孔径为 4.8 nm 左右。

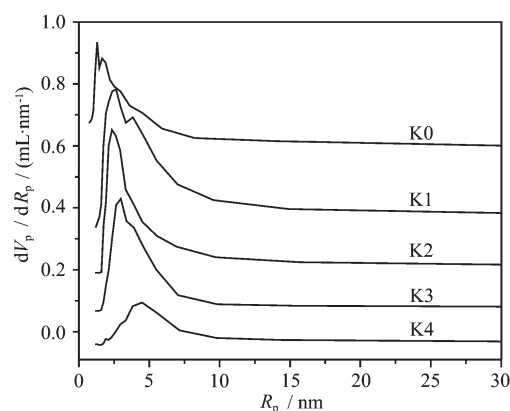
表 1 不同 K_2CO_3 含量催化剂样品的比表面积和孔结构

Table 1 Surface area and pore structure of catalysts and carrier

sample	$S_g / (m^2 \cdot g^{-1})$	$V_g / (mL \cdot g^{-1})$	D_a / nm
K0	133	0.29	4.36
K1	100	0.25	4.94
K2	71	0.18	5.07
K3	37	0.12	6.39
K4	14	0.066	9.14

S_g : BET specific surface area; V_g : pore volume;

D_a : average pore size



K0: 0% K_2CO_3 , K1: 3.75% K_2CO_3 , K2: 7.5% K_2CO_3 ,
K3: 11.25% K_2CO_3 , K4: 22.50% K_2CO_3

图 3 K_2CO_3 含量对催化剂孔径分布的影响

Fig.3 Effect of K_2CO_3 content for Pore size distribution of catalysts

2.4 不同 K_2CO_3 含量对催化剂的还原性能的影响

图 4 为不同 K_2CO_3 含量催化剂样品的 H_2 -TPR 结果。从 TPR 图可以看出, K0 有 3 个还原峰, 分别为 α (249 °C)、 β (329 °C)、 γ (430 °C); α (249 °C) 可归为不同形式(一般存在游离的 Cu^{2+} 、 Cu^{2+} 簇, 晶相 CuO) 氧物种的还原^[1], β (329 °C) 可归为不同形式的复合氧化物 $xCuO \cdot yNiO$ 、 $xCuO \cdot yMnO_2$ 、 $xNiO \cdot yMnO_2$ 中氧物种的还原, 而 γ (430 °C) 可归为的 NiO 的还原^[12-14]。随着 K_2CO_3 含量的增加, 各样品的 α (249 °C) 和 γ (430 °C) 的还原峰温随 K_2CO_3 含量的增加, 基本保持不变, 而 β 还原峰温逐渐升高, 分别为 K1(338 °C)、K2(350 °C)、K3(360 °C)、K4(365 °C); 从这结果可以看出, K_2CO_3 对未形成复合氧化物的游离的 Cu^{2+} 、 Cu^{2+} 簇, 晶相 CuO 和 NiO 还原没有产生明显影响, 而提高了不同形式的复合氧化物 ($xCuO \cdot yNiO$ 、 $xCuO \cdot yMnO_2$ 、 $xNiO \cdot yMnO_2$ 等) 中的氧物种的还原温度, 可能由于 K_2CO_3 的存在, 加入 K_2CO_3 后的催化剂样品覆盖在金属组分的表面, 阻碍了 H_2 在催化剂表面的吸附和扩散, 进而影响了催化剂的还原进程; 继续增加 K_2CO_3 含量, 出现了 δ (660 °C) 耗氢峰, 根据文献^[7] 的报道, K_2CO_3 在 445 °C 处会产生分解脱附峰, 考虑到分解的气氛不同, 因此 δ (660 °C) 耗氢峰可推测为过量的 K_2CO_3 在氢气气氛中的分解峰。

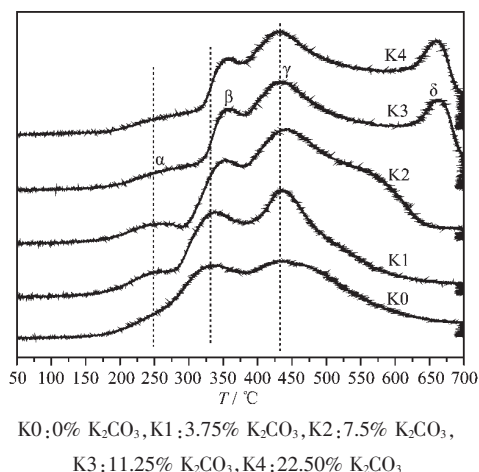
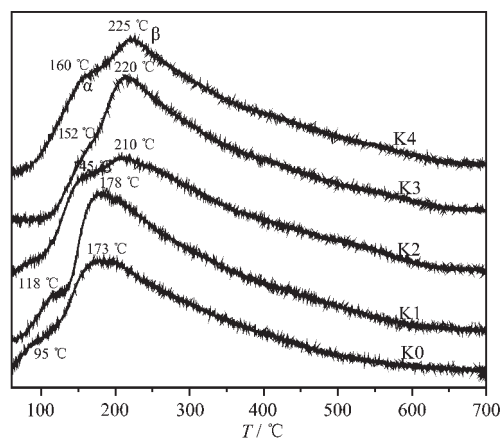


图 4 不同 K_2CO_3 含量催化剂样品的 H_2 -TPR 图
Fig.4 H_2 -TPR profiles for catalysts with different contents of K_2CO_3 samples

2.5 不同 K_2CO_3 含量对催化剂的 CO 脱附性能的影响

图 5 为不同 K_2CO_3 含量催化剂样品的 CO-TPD 结果。从 TPD 图可以看出, 各催化剂上检测出 2 个 CO 脱附峰, 为 α 和 β 。未添加 K_2CO_3 的样品 K0 在

95 °C 附近出现一个小的脱附肩峰 α , 在 173 °C 左右出现一个大的脱附峰 β , 随着 K_2CO_3 的增加, 2 个脱附峰温均发生不同程度变化, 小的脱附肩峰 α 分别变为 K1(118 °C)、K2(145 °C)、K3(152 °C)、K4(160 °C); 而大的脱附峰 β 分别变为 K1(178 °C)、K2(210 °C)、K3(220 °C)、K4(225 °C)。可以发现加入 K_2CO_3 后各脱附峰温度都有不同程度的提高, 且加入 K_2CO_3 的量越多, 脱附峰温度越高。



K0: 0% K_2CO_3 , K1: 3.75% K_2CO_3 , K2: 7.5% K_2CO_3 ,
K3: 11.25% K_2CO_3 , K4: 22.50% K_2CO_3

图 5 不同 K_2CO_3 含量催化剂样品的 CO-TPD 图
Fig.5 CO-TPD profiles for catalysts with different contents of K_2CO_3 samples

一般认为, 化学吸附的 CO 有弱化学吸附和强化学吸附两种形式, 前者以 CO 形式脱附, 后者则以 CO_2 的形式脱附。低温下的吸附是快而弱的, 而高温下的吸附是慢而强的。因此在图 5 也可以看出, 当 K_2CO_3 的添加量为 7.5% 时, 低温的脱附峰最为明显, 表明催化剂 K2 具有较多的低温活化物种。通常, 当 CO 分子在金属表面上吸附时, CO 是给电子气体, 在碳原子和金属之间形成键, 但当其吸附在过渡金属如: Ni、Cu、Mn 等的晶面时, 会有部分电子从金属表面反馈给 CO π^* 的轨道^[15]。而金属的失去电子的能力可用它们的功函数来表示, 其功函数的大小顺序为 $Ni(5.04 \text{ eV}) > Cu(4.48 \text{ eV}) > Mn(4.1 \text{ eV}) > K(2.29 \text{ eV})$ ^[16], 在催化剂中 K 是通过氧桥向外界传递电子, 因此它们的给电子能力的顺序为 $K_2CO_3 > Mn > Cu > Ni$, 随着 K_2CO_3 含量的增加, 在催化剂中较高功函数的是一种电子受体, K_2CO_3 通过氧桥将电子传给后, 增加了的电子密度, 进而增强对 CO 的吸附活化能力, 同时又减弱了 $\sigma-\pi^*$ 成键, 使吸附的 CO 更易脱附。但当 K_2CO_3 的添加量过量时, 金属原子与

CO 中的 C 之间的键强度增大, 使 CO 难以脱附, 而表现为脱附峰温升高, 此外, 也可能为部分的催化剂的活性中心被覆盖, 使 CO 的吸附量下降, 同时也可能形成了 CO 的多重吸附中心, 使 CO 难以脱附。

3 结 论

工作结果可以看出, K_2CO_3 添加量对催化剂活性的影响具有一最佳值, 当 K_2CO_3 添加量为 7.5%, 且催化剂经 530 °C 耐热 15 h 后, 在 350 °C 时水煤气变换反应中 CO 转化率达 62.29%, 提高催化剂的水煤气变换活性最为明显。适量的 K_2CO_3 高度分散于载体中, 过量的 K_2CO_3 表现为单独的 K_2CO_3 晶相。 K_2CO_3 的加入使催化剂的还原温度有所提高, 增加了还原的难度; 适量的 K_2CO_3 可提高活性组分的电子密度, 增加其给电子活化 CO 的能力, 进而提高催化剂的活性; 过量的 K_2CO_3 会导致 CO 不易脱附, 比表面积和孔容明显降低, 进而影响催化剂的结构和性能。

参考文献:

- [1] XIANG De-Hui(向德辉), LIU Hui-Yun(刘惠云). *Fertilizer Catalysts Applied Manual*(化肥催化剂实用手册). Beijing: Chemical Industry Press, **1992**.
- [2] SHE Heng-Lian(余亨濂), ZHOU Lian-Feng(周莲凤). *Shihua Jishu Yu Yingyong*(Petrochemical Technology & Application), **1999**,**17**(2):71~74
- [3] LI Ting-Zhen(李廷真), WANG Dong-Sheng(王东升). *Neimenggu Gongye Daxue Xuebao* (Journal of Inner Mongolia University of Technology), **2002**,**21**(3):170~173
- [4] HUA Jin-Ming(华金铭), ZHENG Qi(郑 起), LIN Xing-Yi(林性贻). *Gongye Cuihua*(Industrial Catalysis), **2003**,**11**(3): 21~24
- [5] YE Bing-Huo(叶炳火), JIANG Li-Long(江莉龙), WEI Ke-Mei(魏可镁), et al. *Huagong Xuebao* (Journal of Chemical Industry and Engineering), **2007**,**6**(18):1445~1450
- [6] YE Bing-Huo(叶炳火), JIANG Li-Long(江莉龙), XING Yi-De(邢一德), et al. *Gongye Cuihua*(Industrial Catalysis), **2006**,**14**(4):29~32
- [7] LI Han-Sheng(黎汉生), ZHONG Shun-He(钟顺和), WANG Jian-Wei(王建伟), et al. *Ranliao Huanxue Xuebao* (Journal of Fuel Chemistry and Technology), **2001**,**29**(6):504~508
- [8] YAN Qing(严 箴), MA Jian-Xin(马建新). *Fudan Daxue Xuebao* (Journal of FuDan University), **2003**,**42**(3):376~378
- [9] Solymosi F. *J. Mol. Catal.*, **1991**,**65**(3):337~358
- [10] WANG Jian-Wei(王建伟), Zhong Shun-He(钟顺和). *Huaxue Jinzhang*(Progress in Chemistry), **1998**,**10**(4):374~378
- [11] Carole L, Abdelrhani B, Alain D H, et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**,**92**(1):131~140
- [12] Fierro G, Jacono M L, Inversi M, et al. *J. Catal.*, **1994**,**148**: 709~715
- [13] Boyee A L, Graville S R, Sermon P A, et al. *Catal. Lett.*, **1991**,**434**:1~9
- [14] Barrault J, Alouche A, Paul-Boncour V, et al. *Appl. Catal. A*, **1989**,**46**:269~279
- [15] HUANG Kai-Hui(黄开辉), WAN Hui-Lin(万惠霖). *The Theory of Catalysis* (催化原理). Beijing: Science Press, **1983**.
- [16] Ozaki, Tamaru, Tanabe, et al. Translated by the Translation Group for the Manual of Catalysts. *The Manual of Catalysts* (催化剂手册). Beijing: Chemical Industry Press, **1982**.952