



碳化硅为载体的氨合成催化剂的制备及性能研究

郑 勇¹ 郑 瑛^{1,2} 于伟鹏² 王 榕¹ 魏可镁^{*,1}

(¹福州大学化肥催化剂国家工程研究中心,福州 350002)

(²福建师范大学化学与材料学院,福州 350007)

关键词:碳化硅;碳热还原;高比表面积;氨合成

中图分类号:O612.4; O613.61; O613.71; O614.82*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)06-1007-05

Preparation and Application of SiC as Support for Ru Catalyst in Ammonia Synthesis

ZHENG Yong¹ ZHENG Ying^{1,2} YU Wei-Peng² WANG Rong¹ WEI Ke-Mei^{*,1}

(¹National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

(²College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract: A sol-gel process catalyzed by oxalic acid was used for the preparation of SiC precursor from raw materials of tetraethyl orthosilicate (TEOS) and sucrose. The precursor thus obtained was homogeneous. Sintered with a certain heating program in an argon flow, the precursor was converted into the high surface area SiC. The high specific surface area silicon carbide was used as catalyst support for ammonia synthesis. The effect of the surface of the support, promoter and the amount of Ru on the catalytic activity for ammonia synthesis was studied. The results show that when the high specific surface area SiC of $113 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ is used as support, the prepared SiC-supported ruthenium catalyst has a relatively high activity (11.85%) under Ru 4wt%, Ba 4wt%, K 8wt%, 475 °C, 10.0 MPa and 10 000 h⁻¹.

Key words: silicon carbide; carbothermal; high specific surface area; ammonia synthesis

第二代氨合成催化剂钌系催化剂,比传统的铁系催化剂提高氨合成能力 40%以上,是当前合成氨工业值得推广的节能技术。但是已工业化的钌基氨合成催化剂或者实验室研究的高活性钌催化剂中使用的载体主要是活性炭或者石墨化活性炭。而合成氨过程在高温、高压下进行。在 450 °C, 10 MPa 钌存在条件下活性炭载体会发生甲烷化反应,导致碳的流失^[1,2]。其次是活性炭载体机械强度不高,在高压、高空速条件下,稳定性不好。因此,为了提高碳载体的稳定性, Kowalczyk 等^[3]将碳载体在氢气氛中 1 900 °C 高温处理后,减少了碳的甲烷化,但此时结构发生变化,出现明显的石墨特征峰,微孔减少。Forni 等^[4]在对活性炭处理的研究中发现:使用温度

高于 1 900 °C 处理的碳载体,碳孔结构和纯度均被破坏,催化剂活性急剧下降。Zhong 和 Aika 等^[5-7]发现采用氢处理活性炭可以消除活性炭中的硫、氧、氯等吸电子基团,提高氨合成活性;一些新型碳材料如 Sibunit(介孔碳材料)碳,富勒烯,炭分子筛及碳纳米管等应用于钌基氨合成催化剂的研究^[8-10]。但不能从根本上解决活性炭的甲烷化问题。人们还研究了氧化铝、氧化镁、氧化钛、氧化硅、氧化铌、氧化锆、稀土氧化物及它们的混合物为载体的钌基氨合成催化剂,但由于制备条件或载体与前体的作用及助剂等原因,催化活性不理想。研究者用氧化铝的高热稳定性和炭载体的优良传输电子能力结合在一起,制备表面涂炭的含铈或钡的氧化铝催化剂,在

收稿日期:2008-02-21。收修改稿日期:2008-03-24。

国家自然科学基金项目(No.20576021),福建省自然科学基金计划项目(No.E0710004)资助。

*通讯联系人。E-mail: zhn63200@163.com, wei-kemei@163.com; Tel: 0591-83731234-8303

第一作者:郑 勇,男,27 岁,硕士,实习研究员;研究方向:工业催化。

常温常压下具有较高的氨合成活性^[7,11]。新型的氮化物材料如 BN 也被应用于氨合成载体,加入钼助剂后显示较高活性和无甲烷化的优点^[12],这一研究在氨合成反应中有创新,但还处在探索研究阶段。

碳化硅是一种共价化合物,具有导热性好,化学稳定性高,抗氧化性和机械强度高优点,可作为催化剂载体应用于催化反应中^[13,14]。本工作在前期工作的基础上^[15,16],以碳化硅为载体, RuCl₃ 为钌活性前驱物,添加适宜助剂,制备出系列钌催化剂,并研究催化剂制备过程中的影响因素,考察了钌催化剂的氨合成催化性能。

1 实验部分

1.1 碳化硅的合成及表征

碳化硅的合成与纯化按文献^[16]进行,具体如下:磁力搅拌下将 25 g 蔗糖溶于 25 mL 95%乙醇, 10 mL 蒸馏水和 10 mL 3.5%的草酸混合溶液后,滴加 50 mL 99% TEOS,分别添加不同量的硝酸镍(镍硅物质的量比为 0.003~0.007), 将其在 50℃下继续搅拌至形成凝胶。然后将凝胶在 120℃下干燥 24 h,以除去溶剂,即得干凝胶后,再将干胶装入刚玉管中,在高纯 Ar 气气氛下(Ar 气的流速约为 40 mL·min⁻¹),以 4℃·min⁻¹的升温速率加热到 800℃,再以 2℃·min⁻¹的升温速率加热所需的碳热还原温度(1350~1600℃),并在此温度下保温 10 h。冷却后,取出样品在 800℃空气中焙烧 2 h 以除去多余的碳,用 40%的氢氟酸浸泡过夜,去除未反应的硅及其他杂质后,即得纯的碳化硅。调节前驱体中镍硅物质的量比得到不同的前驱体,在惰性气氛下再进行碳热还原合成出不同比表面积的碳化硅。用美国 NOVAwin4200 型物理吸附仪对碳化硅的织构进行表征(样品经 250℃真空脱气处理 5 h 后,在液氮温度下进行 N₂ 吸附-脱附测试,用 BET 法计算样品的比表面积)。

1.2 催化剂的制备及其活性评价

采用多次等体积浸渍法制备钌催化剂。先将碳化硅载体负载上活性组分 Ru(1wt%~8wt%,以 RuCl₃ 溶液为 Ru 的前驱体),用氢氮混合气(V_{H₂}:V_{N₂}=3:1)在一定的温度下(300~550℃)进行还原除氯 5 h,冷却至室温后,再负载上助剂 Ba (1wt%~8wt%,以 Ba(NO₃)₂ 溶液为 Ba 的前驱体)和 K(4wt%~12wt%,以 KNO₃ 溶液为 K 的前驱体),最后将含助剂的钌催化剂用氢氮混合气(V_{H₂}:V_{N₂}=3:1)在一定的温度下(350~

600℃)进行还原活化处理,即得钌催化剂。

钌催化剂的活性测试在高压活性测试装置中进行,反应器为内径 12 mm,催化剂(2 mL)颗粒为 1.00~1.68 mm(12~16 目)之间。氢氮混合气(V_{H₂}:V_{N₂}=3:1)由氨分解制得,并经过 5A 分子筛、钯分子筛催化剂净化。催化剂经分段升温还原活化后,再将反应温度、压力、流量准确调整在设定值,用硫酸中和法测定反应器出口气体中氨的含量(催化活性以反应器出口气体中 NH₃ 的体积百分数表示)。

2 结果与讨论

2.1 碳化硅载体的比表面积对催化剂活性影响

将合成的不同比表面积的碳化硅作为钌催化剂的载体,制备了系列 Ru/SiC 催化剂,将其应用于氨合成反应中,活性评价结果如表 1 所示,由表可见,在 475℃, 10 MPa 及 10 000 h⁻¹ 的条件下其催化剂活性与载体的比表面积有关,载体比表面积越高,制备相应的催化剂活性也越高。当以比表面积为 74 m²·g⁻¹ 的载体制备催化剂时,其活性与较高比表面积(大于 100 m²·g⁻¹)载体制备的催化剂相比其出口氨浓度约低 3% 左右。可见载体的比表面积对催化剂活性的影响较大,说明高比表面积的碳化硅载体有利于催化剂催化活性的提高。这可能是载体比表面积高有利于活性组分的分散(以下钌催化剂性能的研究中碳化硅载体均为 3 号样品)。

表 1 各种碳化硅载体的钌催化剂在氨合成反应中的活性

Table 1 Catalytic activity of different Ru/SiC for ammonia synthesis

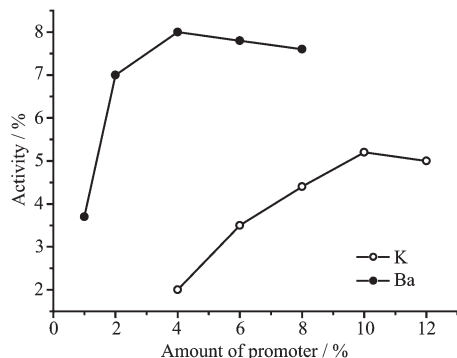
Sample	$n_{\text{Ni}}/n_{\text{Si}}$	Specific surface area of SiC / (m ² ·g ⁻¹)	Ammonia concentration in exit gas / %
1	0.003	122	10.54
2	0.004	118	10.11
3	0.005	113	10.1
4	0.006	74.3	7.22
5	0.007	21.6	2.84

Reaction conditions: Ru 4wt%, Ba 4wt%, K 6wt%, 475℃, Space velocity=10 000 h⁻¹, N₂:H₂ (V/V)=1:3.

2.2 助剂对催化剂活性的影响

载体和助剂的性质对钌催化剂的活性影响较大^[12,17],通常碱金属、碱土金属和稀土元素都可以作为钌催化剂的助剂。由于碱金属具有很强的电子传输能力,在钌催化剂中碱金属可将电子传输给金属钌,从而促进氮在钌活性中心上的活化解离^[18]。且在

以 RuCl_3 为前驱体制备的 Ru/SiC 催化剂中添加碱金属有利于除去催化剂表面的 Cl^- 离子^[9]。本文考察了 K 和 Ba 助剂对 Ru/SiC 催化剂活性的影响,结果如图 1 和表 2 所示。



Reaction conditions: Ru 4wt%, 475 °C, space velocity=10 000 h^{-1} , N_2/H_2 (V/V)=1:3

图 1 钾或钡助剂的添加量对活性的影响

Fig.1 Effect of the amount of K or Ba promoter on the catalytic activity for ammonia synthesis

表 2 K 和 Ba 助剂对钌催化剂活性的影响

Table 2 Effect of K and Ba promoters on the catalytic activity of Ru/SiC for ammonia synthesis

Catalyst	Mass ratio for components	C_{ammonia} in exit gas / %
Ru/SiC	$\text{Ru}=4$	2.43
$\text{Ru-K}/\text{SiC}$	$\text{Ru}:\text{K}=4:10$	4.42
$\text{Ru-Ba}/\text{SiC}$	$\text{Ru}:\text{Ba}=4:4$	8.11
$\text{Ru-Ba-K}/\text{SiC}$	$\text{Ru}:\text{K}:\text{Ba}=4:8:2$	10.44
$\text{Ru-Ba-K}/\text{SiC}$	$\text{Ru}:\text{K}:\text{Ba}=4:8:4$	11.85
$\text{Ru-Ba-K}/\text{SiC}$	$\text{Ru}:\text{K}:\text{Ba}=4:10:4$	10.33
$\text{Ru-Ba-K}/\text{SiC}$	$\text{Ru}:\text{K}:\text{Ba}=4:10:2$	9.52

Reaction conditions: Ru 4wt%, 475 °C, space velocity=10 000 h^{-1} , N_2/H_2 (V/V)=1:3.

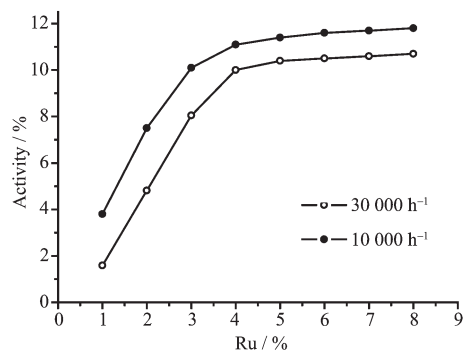
图 1 为单助剂 K 或 Ba 的添加量对活性的影响。从图中可以看出随着钾的添加量的提高,出口氨浓度先增大后略有下降,当钾的添加量为 10wt% 时,出口氨浓度达到最大值,若再提高钾的含量其活性有所下降;钡助剂的含量对活性的影响较大,当其含量从 1wt% 增加到 2wt% 的钡时,反应活性从 3.65% 提高到 7.00%,但是当加入量在 2wt%~4wt% 之间时活性增加不明显,大于 4wt% 时,却略有下降,其变化趋势与钾助剂相似。

我们进一步考察了双助剂对活性的影响。结果如表 2 所示:助剂的配比不同催化活性不同。当钾的含量为 8wt%,钡的含量为 4wt% 时,出口氨浓度最高达 11.85%。而用其他的配比时,出口氨浓度均

低于 11.00%。这可能是因为当助剂的含量过少而未能达最佳效果;适当的配比可使双助剂起到协同作用,增加了活性;过多的助剂不但不能使催化活性再次提高,反而有略有下降。这可能是因为过高的助剂用量不但会覆盖催化剂表面活性中心,还可能堵塞载体的孔道,影响钌表面活性位与反应气体的有效接触,从而使其催化活性略有下降^[9]。表 2 结果说明 K、Ba 双助剂制备的催化剂具有更高的活性。这可能是因为一方面促进剂 K 具有给电子能力,能传递电子到金属 Ru , 使其得到电子从而削弱 N_2 分子内的键能,加快 N_2 的解离吸附,提高氨合成反应速度;另一方面, Ba 的加入能提高钌的分散度,阻止钌的烧结,提高催化剂的热稳定性^[17,18]。

2.3 钌负载量对催化剂活性的影响

我们考察了不同钌含量对氨合成反应活性的影响,制备了钌负载量为 1wt%~8wt% 的一系列双助剂钌催化剂($\text{Ru-Ba-K}/\text{SiC}$, Ba 4wt%, K 8wt%),并在 475 °C 和 10.0 MPa 条件下,分别在 10 000 和 30 000 h^{-1} 的空速时进行氨合成活性评价,如图 2 所示。



Reaction conditions: Ba 4wt%, K 8wt%, 475 °C, N_2/H_2 (V/V)=1:3

图 2 $\text{Ru-Ba-K}/\text{SiC}$ 催化剂的出口氨浓度随钌负载量的变化关系

Fig.2 Ammonia concentration in the effluent for $\text{Ru-Ba-K}/\text{SiC}$ catalyst as a function of different ruthenium loadings

结果表明,在 10 000 h^{-1} 的空速条件下,钌负载量为 1wt%~4wt% 时, $\text{Ru-Ba-K}/\text{SiC}$ 催化剂的活性显著提高,出口氨浓度为 3.87%~11.85%;当钌负载量为 4wt%~8wt% 时, $\text{Ru-Ba-K}/\text{SiC}$ 催化剂的活性提高不明显,出口氨浓度为 11.85%~11.96%。这种现象与活性金属在碳化硅载体表面的分布状况和催化剂活性中心数目有关^[7]。因此钌负载量为 4wt% 时较为合适。

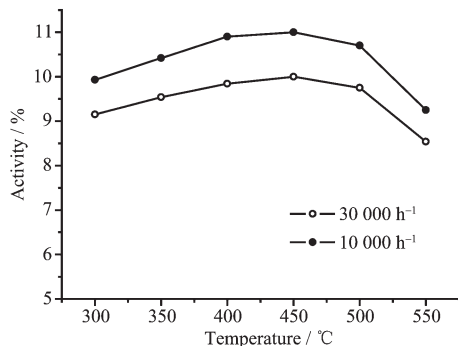
在工业生产过程中,为了提高氨合成效率,通常需要催化剂能够在高空速条件下具有较高氨合成催化活性。为此本研究在 30 000 h^{-1} 的空速条件

下,考察了不同钌负载量的 Ru-Ba-K/SiC 催化剂的活性。同样当钌负载量为(1wt%~4wt%),随着钌负载量的增大,Ru-Ba-K/SiC 的出口氨浓度则大幅度提高(1.56%~10.01%);但钌负载量由 4wt% 增大至 8wt% 时,催化剂 Ru-Ba-K/SiC 的出口氨浓度也仅提高 0.7%。从催化剂的性价比方面考虑,钌负载量为 4wt% 时较为合适。这与 10 000 h⁻¹ 的空速条件下的研究结果一致。说明该催化剂在高空速条件下能够保持较高的活性。

2.4 催化剂的预还原及其还原活化温度对催化剂活性的影响

由于钌活性前身物与载体的相互作用,当使用不同的载体时,RuCl₃·3H₂O 发生还原反应的温度不同^[2,19]。图 3 为经不同温度还原处理 5 h 后制备的双助剂钌系列催化剂 (Ru-Ba-K/SiC),在 475 °C,10.0 MPa,10 000 和 30 000 h⁻¹ 空速条件下氨合成活性的评价结果。300~550 °C 预还原处理的双助剂钌催化剂,在 300~450 °C 范围内随着还原温度的升高,其催化剂活性在不同空速条件下均有所提高,450 °C 还原制备的钌催化剂的活性最高。这可能是因为钌前驱体中氯离子在 450 °C 时才能去除完全。而继续提高还原温度,钌催化剂的活性则出现明显的下降。这可能是因为过高的还原温度会使还原得到的金属钌晶粒变大,减少了钌催化剂与反应物的接触面,降低了反应活性^[20,21]。

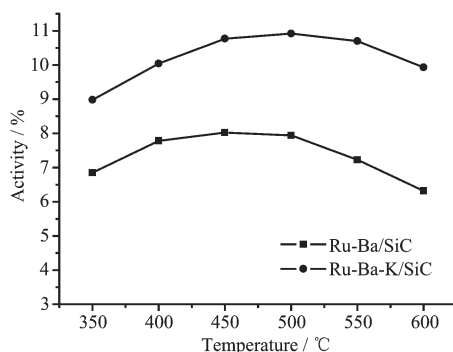
将钡助剂钌催化剂(Ru-Ba/SiC)以及钡钾双助剂钌催化剂(Ru-Ba-K/SiC)分别在不同的温度(350~600 °C)条件下进行还原活化,并在 475 °C,10.0 MPa 和 10 000 h⁻¹ 的反应条件下稳定 2 h 后进行氨合成活性评价,结果见图 4 所示,钡助剂钌催化剂,在 400~



Reaction conditions: Ru 4wt%, Ba 4wt%, K 8wt%, 475 °C, N₂:H₂ (V/V)=1:3

图 3 还原温度对 Ru-Ba-K/SiC 催化剂氨合成反应活性的影响
Fig.3 Effect of the reduction temperature on the activity of Ru-Ba-K/SiC catalyst for ammonia synthesis

500 °C 之间还原活化后具有较高的氨合成活性,当活化温度低于 400 °C 或高于 500 °C 处理的催化剂,其活性则明显降低。而钡钾双助剂钌催化剂,在 450~500 °C 之间还原活化,Ru-Ba-K/SiC 催化剂的活性较高,当还原活化温度低于 450 °C 或高于 500 °C 时,催化剂活性降低。但双助剂钌催化剂在较高的温度条件下还原活化,其活性降低的程度小于单助剂钌催化剂。与前面研究的钌前驱体还原温度相比,助剂的添加提高活性组分钌金属在高温的稳定性。与熔铁型催化剂 (需要在 500~550 °C 条件下连续还原 40 h 以上) 相比活化温度降低,时间大大缩短^[20]。

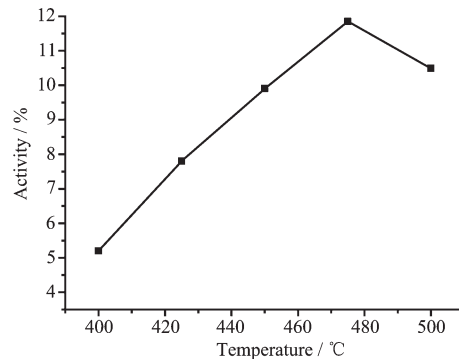


Reaction conditions: Ru 4wt%, Ba 4wt%, K 8wt%, 475 °C, Space velocity=10 000 h⁻¹, N₂:H₂ (V/V)=1:3

图 4 活化温度对钌催化剂在氨合成反应中活性的影响
Fig.4 Effect of the activation temperature on the activity of Ru catalyst for ammonia synthesis

2.5 反应温度对钌催化剂活性的影响

在 10.0 MPa,空速为 10 000 h⁻¹ 的条件下,考察双助剂钌催化剂 Ru-Ba-K/SiC 在 400~500 °C 温度范围的氨合成催化活性,催化剂出口氨浓度随反应温度的变化关系见图 5 所示。由图可知:钌催化剂起始



Reaction conditions: Ru 4wt%, Ba 4wt%, K 8wt%, space velocity=10 000 h⁻¹, N₂:H₂ (V/V)=1:3

图 5 反应温度与氨合成活性的关系
Fig.5 NH₃ concentration in the effluent as a function of reaction temperature

活性温度较低,在 10.0 MPa 和 400 °C 条件下就表现出一定的氨合成活性,随着反应温度的升高,催化剂的出口氨浓度先增大后降低,当反应温度为 475 °C 时,催化剂的活性达最高点,出口氨浓度为 11.85%(达此条件下的氨平衡浓度的 91%);当反应温度为 500 °C 时,由于热力学的因素,出口氨浓度(10.49%)有所降低。因此,当反应压力为 10.0 MPa 时,Ru-Ba-K/SiC 钌催化氨合成反应在 475 °C 条件下进行最为适宜。

2.6 催化剂的耐热性能

双助钌催化剂 Ru-Ba-K/SiC, 经 450 °C 充分还原活化后,在 475 °C、10.0 MPa 条件下稳定 2 h,以 10 000 h⁻¹ 的空速,测定钌催化剂的初活性。再将催化剂分别在下列条件下进行稳定性测试:(1) 475 °C 和 1.0 MPa 条件下耐热 20 h;(2) 475 °C 和 10.0 MPa 条件下耐热 20 h;(3) 500 °C 和 1.0 MPa 条件下耐热 20 h;(4) 500 °C 和 10.0 MPa 条件下耐热 20 h。

经稳定性测试的钌催化剂,在 475 °C 和 10.0 MPa 稳定 2 h 后,以 10 000 h⁻¹ 空速,测定其耐热活性,结果见图 6。从图中可知,碳化硅为载体的钌催化剂,分别经 475 °C、1.0 MPa 或 475 °C、10.0 MPa 耐热 20 h 后,氨合成活性几乎没有变化,说明钌催化剂具有较高的稳定性;而经 500 °C、1.0 MPa 耐热 20 h 后,活性下降 0.8%;经 500 °C、10.0 MPa 耐热相同的时间后,活性仅下降了 1.3%。说明碳化硅为载体钌催化剂稳定性较好。

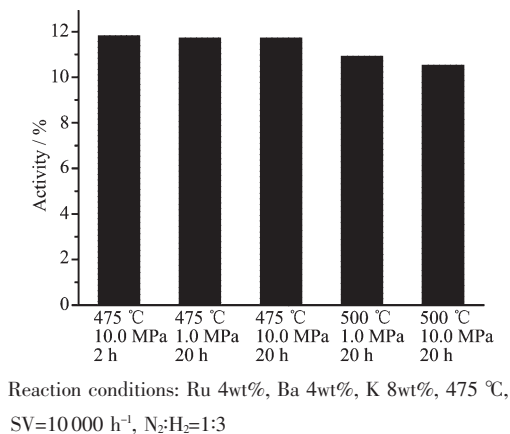


图 6 钌催化剂耐热前后的活性

Fig.6 Activity of Ru catalyst before or after heat treatment

综上所述,以碳化硅为载体,钡和钾为助剂的钌催化剂在氨合成反应中具有较高的催化活性,且钡助剂的添加对钌催化剂的催化性能影响更为敏感,钡钾双助的钌催化剂活性高于钡或钾的单助制

备的催化剂。RuCl₃·3H₂O 为催化剂活性组分 Ru 的前驱体的钌催化剂制备中,450 °C 为最佳预还原处理温度,此时能除去氯。负载助剂后催化剂需要 400~500 °C 下进行还原活化,使其形成具有特定结构的表面活性中心,提高催化活性。Ru-Ba-K/SiC 催化剂 (SiC 比表面积为 113 m²·g⁻¹,Ru 4wt%,Ba 4wt%,K 8wt%),在 475 °C、10.0 MPa 和 10 000 h⁻¹ 的条件下出口氨浓度达 11.85%,且具有较高催化活性稳定性。

参考文献:

- [1] Aika K, Takano T, Murata S, et al. *J. Catal.*, **1992**,**136**:126~140
- [2] Aika K, Shimazaki K, Hattori Y, et al. *J. Catal.*, **1985**,**92**:296~304
- [3] Kowalczyk Z, Sectek J, Jodzis S, et al. *Catal. Lett.*, **1997**,**45**:65~72
- [4] Forni L, Molinari D, Rossruti I, et al. *Appl. Catal. A*, **1999**,**185**:269~275
- [5] Zhong Z, Aika K. *Chem. Commun.*, **1997**,**13**:1223~1224
- [6] Zhong Z, Aika K. *J. Catal.*, **1998**,**173**:535~539
- [7] Zhong Z, Aika K. *Inorg. Chim. Acta*, **1998**,**280**:183~187
- [8] Yunusov S M, Kalyuzhnaya E S, Moroz B L, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2004**,**219**:149~153
- [9] Han W F, Liu H Z, Zhu H. *Catal. Commun.*, **2007**,**8**:351~354
- [10] WEI Guang(魏 光), WANG Li-Hua(王丽华), LIN Yi-Ji(林贻基), et al. *Chin. Chem. Lett. (Zhongguo Huaxue Kuaibao)*, **1999**,**10**:433~436
- [11] Masthan S K, Prasad P S S, Rao K S R, et al. *J. Mol. Catal. A*, **1991**,**67**:1~5
- [12] Claus J, Jacobsen H. *J. Catal.*, **2001**,**200**:1~4
- [13] Keller N, Keller V, Barraud E, et al. *J. Mater. Chem.*, **2004**,**14**:1887~1895
- [14] Pascaline L, Behrang M, Huu C P, et al. *Catal. Today*, **2004**,**91**:53~57
- [15] Zheng Y, Zheng Y, Lin L X, et al. *Scripta Materialia*, **2006**,**55**:883~886
- [16] LIN Jian-Xin(林建新), ZHENG Yong(郑 勇), ZHENG Yong(郑 瑛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**:1778~1782
- [17] Aika K, Ohya A, Ozaki A, et al. *J. Catal.*, **1985**,**92**:305~311
- [18] Aika K, Hori H, Ozaki A, et al. *J. Catal.*, **1972**,**27**:424~431
- [19] Murata S, Aika K. *Appl. Catal. A*, **1992**,**82**:1~12
- [20] Zheng X L, Zhang S J, Xu J X, et al. *Carbon*, **2002**,**40**:2597~2603
- [21] Ilenia R, Nicola P, Lucio F. *Appl. Catal. A*, **2001**,**208**:271~278