

脉冲色谱法研究钌基氨合成催化剂的氢氮吸附性能

祝一锋 李小年 胡伟 刘化章

(浙江工业大学催化研究所 浙江省多相催化重点实验室 杭州 310032)

摘 要 用浸渍法制备了系列活性炭负载的钌基氨合成催化剂, 采取脉冲色谱技术测量氢氮在上述催化剂上的色谱保留参数和吸附量以考察催化剂对氢、氮的吸附性能。通过与相应的氨合成催化活性关联, 研究了钌基催化剂高活性的原因, 并讨论了各种助剂在催化剂中的作用。

关键词 脉冲色谱法 钌 氨合成催化剂 化学吸附

Study on the Chemisorption of H_2, N_2 Carbon-Supported Ruthenium Ammonia Synthesis Catalyst by Pulse Chromatography

ZHU Yifeng, LI Xiaonian, HU Wei, LIU Huazhang

(Zhejiang Province Key Laboratory of Heterogeneous Catalysis, Institute of Catalysis of Zhejiang

University of Technology, Hangzhou 310032)

Abstract A series of active carbon-supported ruthenium-based catalyst, promoted by alkali and alkaline earth nitrate and Sm_2O_3 , were prepared and their activity of ammonia synthesis were evaluated. The chromatography retain parameter and chemisorption for H_2, N_2 on them was investigated by pulse chromatography technique. The results indicated that the chemisorption performance for H_2, N_2 affects the catalytic activity obviously. The effects of promoters were also discussed.

Key words Pulse chromatography, Ruthenium, Ammonia synthesis, Chemisorption

合成氨工业在国民经济中占有重要地位, 直接关系到农业的稳定发展, 因此, 合成氨工业的技术进步一直是工业界、科技界研究的重要课题, 其发展趋势是研究降低合成氨能耗的先导技术即高活性氨合成催化剂的研究开发。负载型钌基氨合成催化剂是继熔铁催化剂以来的第二代氨合成催化剂, 具有低温、低压下高催化活性的优点^[1,2], 因此研究新型催化剂的氢、氮吸附性能具有重要的基础理论意义。本文用脉冲色谱法测量了氢、氮在活性炭负载钌基氨合成催化剂上的保留参数和吸附量, 以考察催化剂对氢、氮的吸附强弱, 通过与相应的氨合成催化活性关联, 研究了钌基催化剂高活性的原因, 并讨论了各种助剂在催化剂中的作用。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用浸渍法制备催化剂, 如 $Ru-Ba-K/A \cdot C$ 样品的制备: 称取预处理好的活性炭, 在真空干燥箱中抽空 (温度 $200^\circ C$) 8h, 将抽空好的活性炭倒入已配好的 $RuCl_3$ 水溶液中浸渍 12h 以上, 用旋转蒸发器于 $30^\circ C$ 去水, 再在电热鼓风箱中 $110^\circ C$ 干燥。样品干燥后用纯 H_2 流 (99.999%) 还原, 流速 $2.5 mL/s$, 温度 $200^\circ C$ 。用 10(wt)% $AgNO_3$ 溶液检测还原后气体中的氯离子, 直至无

祝一锋 男, 36 岁, 副教授, 从事物理化学、工业催化和应用化学的教学与科研工作。

浙江省自然科学基金(299015), 浙江省青年科技人才培养专项基金(RC9702)和浙江省 151 人才专项资金资助项目

2000-12-21 收稿, 2001-04-02 修回

氯为止。在 H_2 气氛中冷却至室温然后与一定量的 $Ba(NO_3)_2$ 和 KNO_3 水溶液共浸渍 12h 以上, 重复前面的去水、干燥步骤即得。本实验所有催化剂样品未经说明, 各组分含量分别为 Ru 4(wt)%、Ba 2(wt)%、K 12(wt)%, 稀土氧化物 Sm_2O_3 添加量均按 $n(Sm):n(Ru)$ 计算, 载体均为活性炭。

1.2 催化剂活性评价^[3]

在 20MPa 高压活性评价装置中进行, 合成气由氨裂解获得, 其中 $j(H_2)=75\%$, $j(N_2)=25\%$, 水蒸气及裂解残氨 $\leq 1 \times 10^{-5}$, 催化剂 (10~14 目) 用量 2mL, 填装在内径 14mm 的固定床反应器的等温区中, 在按特定程序还原后于压力 5~15MPa, 空速 $2 \times 10^4 h^{-1}$ 和不同温度下进行氨催化合成反应, 用硫酸中和法测定反应器出口气体中的氨浓度, 催化剂活性用氨合成速率 $mmol NH_3/gcat \cdot h$ 表示。

1.3 色谱保留参数和化学吸附量的测定

采用串联单气路流程^[4]。仪器: 北京分析仪器厂 SQ-206 型气相色谱分析仪, 热导池检测器; 美国惠普 HP3394A 型微机数据处理机。

采用不锈钢色谱柱内装前述催化剂, 先用高纯 Ar (99.99%) 在不同柱温下吹扫催化剂样品, 直至 500℃ 流速 100mL/min 下, 热导鉴别无杂峰以确保样品表面净化, 然后控制所需温度下通高纯氢 (99.999%) 预先使催化剂表面达可逆吸附平衡, 再在 Ar 气流 10~20mL/min 下脉冲进 0.3mL 氢气, 记录 H_2 通过催化剂柱所需的时间 t_R , 用纯 He 气测死时间 t_M , 用下式计算 H_2 的净比保留体积 $V_g(H_2)$ 。

$$V_g = \frac{t_R - t_M}{W} \times \frac{273}{T_r} \times \frac{P_o - P_w}{P_o} \times F$$

其中: V_g ——净比保留体积

T_r ——室温

p_o ——出口压

p_w ——室温下水的饱和蒸气压

F ——流速

t_R ——保留时间

W ——样品质量

t_M ——死时间

用上述相同方法测定 N_2 的净比保留体积 $V_g(N_2)$; 氢的化学吸附量测定方法见文献[5]。

2 结果与讨论

2.1 不同钌基催化剂的活性比较

从表 1 数据可以看出钌基催化剂在有助剂 K, Ba, Sm 存在时, 催化活性得到明显提高, 其中 K 的作用更为显著, 这与 K 的供电子能力较 Ba\Sm 强有关。而且多助剂比单助剂效果好。

表 1 不同钌基催化剂的活性 ($mmol NH_3/g cat \cdot h$)

样品	Ru	Ru-Ba	Ru-Sm	Ru-K	Ru-Sm-Ba	Ru-Ba-K	Ru-Sm-K	Ru-Sm-Ba-K
活性	3.265	7.819	33.572	93.549	43.105	147.90	105.51	151.18

测定条件: $V(N_2):V(H_2)=1:3$, 425℃, 7MPa, 空速 20000 h^{-1} , 样品均以活性炭为载体

2.2 催化剂对氢、氮的吸附强弱与活性的关系

根据色谱气固吸附原理, 当脉冲 $H_2(N_2)$ 通过预先使 $H_2(N_2)$ 饱和吸附的催化剂表面时, $H_2(N_2)$ 在催化剂表面呈动态可逆吸脱附状态, 因此在温度、流速一定的条件下, 催化剂对 $H_2(N_2)$ 吸附

强弱的大小与净比保留体积成正比关系, 即催化剂吸附能力愈强, 则相应的净比保留体积愈大, 反之亦然。

笔者分别测出了 H_2 、 N_2 在不同催化剂上相应的净比保留体积, 表 2 数据表明, 活性大的样品, 其对 N_2 的净比保留体积也大, 说明催化剂活性好的原因之一是对 N_2 的吸附能力增强, 而且对 N_2 的吸附能力愈强, 活性增强愈显著, 因为对催化合成氨反应而言, N_2 的离解吸附是最主要的速控步骤, 对 N_2 的离解能力愈强, 催化剂的催化活性愈好, 这与所测结果相一致, 即随着 N_2 的净比保留体积的增大, 活性随之增强。

表 2 催化剂的净比保留体积 $V_g/mL \cdot gcat^{-1}$ 与活性关系 ($mmol NH_3/gcat \cdot h$)

样品	Ru	Ru-Ba	Ru-Sm	Ru-K	Ru-Sm-Ba	Ru-Ba-K	Ru-Sm-K	Ru-Sm-Ba-K
活性	3.265	7.819	33.572	93.549	43.105	147.90	105.51	151.18
$V_g(N_2)$	0.76	0.79	1.48	1.27	1.86	4.26	3.80	8.71
$V_g(H_2)$	12.02	6.31	20.42	3.31	17.78	3.02	15.13	12.59

通过对 H_2 的保留数据研究发现, 对 H_2 吸附的强弱与活性关系比较复杂, 在提高 N_2 的吸附能力前提下, 对 H_2 吸附的减弱或抑制相当有利于氨合成反应, 如 Ba、K 助剂的加入, 对 N_2 的吸附增强一般, 但对 H_2 的吸附从 12.02 分别降至 6.31 和 3.31, 活性却从 3.265 增大至 7.819 和 93.549。相反如果对 H_2 吸附过强将抵消对 N_2 吸附增强的效应。如 Sm 助剂的加入, 能增强对 N_2 的吸附, 但由于同时也增强了对 H_2 的吸附, 使得效果没有 K 助剂那么显著, 这可能是由于强烈的氢吸附过多地占据活性中心而阻碍了对氮的活化离解吸附的原故^[2]。

2.3 催化剂的化学吸附量与活性关系

氨的化学吸附量能反映出负载金属在载体上的分散度^[6], 化学吸附量越大, 负载上的金属分散程度愈高, 相应的活性中心也随之增加, 一般有利于催化反应。

表 3 催化剂的氨化学吸附量 (mL/g) 与活性 ($mmol NH_3/gcat \cdot h$)

样品	Ru	Ru-Sm	Ru-Ba	Ru-Sm-Ba	Ru-K	Ru-Sm-K	Ru-Ba-K	Ru-Sm-Ba-K
活性	3.265	33.752	7.819	43.105	93.549	105.51	147.90	151.18
H_2 化学吸附量	1.773	4.672	3.126	5.287	2.759	6.970	5.500	7.807

表 3 数据表明助剂的加入均有助于 Ru 在载体上的分散, 从而提高催化活性, 从分散效果看, Sm 助剂的分散效果最优, 这可能是部分还原的 SmO_x 斑块在活性炭上起到了修饰几何地貌的作用, 从而有利于钌分散, 因此是一种良好的结构助剂。

参考文献

- [1] Aica K, Hori H, Ozaki A. J. Catal., 1972, 27:424~431.
- [2] Kadowaki Y, Aica K. J. Catal., 1996, 161:178~185.
- [3] 刘化章, 胡樟能, 李小年 等. 浙江工业大学学报, 1993,(4):15~23.
- [4] 周望岳, 周宇峥, 罗伟年. 科学通报, 1997, 42(4):388~392.
- [5] Weller S W. Standardization of catalyst test methods(南京化学工业公司研究院译). 北京:化学工业出版社, 1981:21~53.
- [6] 杨锡尧, 任韶玲, 庞 礼. 催化学报, 1981, 2(3): 170~178.