

载体的酸处理条件对整体式钌—堇青石催化剂性能的影响

王建梅, 王榕, 林建新, 俞秀金, 谢峰, 魏可镁

(福州大学化肥催化剂国家工程研究中心, 福建 福州 350002)

摘要: 研究了堇青石经硝酸处理后对整体式钌基氨合成催化剂性能的影响. 利用 BET、XRD、X 射线荧光半定量分析 (XRF) 和 Boehm 滴定等测试手段对酸处理前后的堇青石进行表征, 并对催化剂的反应性能进行评价. 结果表明: 堇青石经硝酸处理后, Mg、Al 离子溶出, 载体表面酸性增强, 并且随着酸处理强度的增加, 表面酸性进一步增加, 与未经酸处理的堇青石相比, 总酸量可以增加一个多数量级. 同时, 酸处理条件对堇青石的表面结构也有较大的影响, 如温和的酸处理条件并不能改变堇青石的孔结构以及比表面积, 而苛刻的酸处理条件可以有效地提高堇青石的比表面积、比孔容积, 改善堇青石的孔径分布. 但是, 酸处理并没有改变堇青石载体的物相结构. 催化剂的活性随着堇青石载体的酸处理强度的增加而降低, 即比表面积越大、表面酸性越强催化剂的活性越低, 可见, 载体的表面酸性是决定催化剂活性的主要因素.

关键词: 堇青石; 氨合成; 酸处理; 钌催化剂

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

Effect of acid treatment conditions of cordierite support on catalytic performance of Ru/cordierite for ammonia synthesis

WANG Jian-mei, WANG Rong, LIN Jian-xin, YU Xiu-jin, XIE Feng, WEI Ke-mei

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

Abstract The effect of cordierite treatment with HNO_3 on Ru/cordierite ammonia synthesis catalyst was investigated. The treated cordierite has been studied by BET surface area measurements, XRD, XRF analysis and Boehm titration. The results indicated that Mg, Al ions removed from the cordierite structure with the acid treatment, which increased the acidity of the support and shows strong acidity with the strong acid treatment. Acid treatment conditions play an important role in the texture of the cordierite support. No changes after treatment under mild conditions (diluted at room temperature), but it can obtain a high BET surface area, pore volume and a suitable pore-size distribution after serious acid treatment. Additionally, peaks have been weakened but no changes for the crystalline phase observed after acid treatment. The activity of the ruthenium catalyst decreased with the strength of the acid treatment conditions, indicating that the acidity strength of the surface of the cordierite support is the primary factor for the catalyst activity.

Keywords cordierite; ammonia synthesis; acid treatment; ruthenium catalyst

负载型钌催化剂作为第二代氨合成催化剂, 其载体的选择对催化剂的性能至关重要. 以活性炭为载体的钌基氨合成催化剂在国外已实现工业化, 但是, 活性炭载体的甲烷化问题始终是影响钌基氨合成催化剂稳定性的一大难题^[1]. 为了解决载体的稳定性问题, 进一步提高氨合成的产率, 人们研究了不同氧化物载体对钌基氨合成催化剂催化性能的影响^[2-4], 发现以金属氧化物为载体时, 催化剂的稳定性好, 但是载体的酸度和活性组分的分散度是影响这类催化剂氨合成效率的重要因素. 因此, 寻找一

收稿日期: 2006-01-11

作者简介: 王建梅 (1979-), 女, 硕士研究生; 通讯联系人: 王榕, 副研究员.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20576021)

种性能稳定的钌基氨合成催化剂新载体成为众多科研工作者追求的目标。

堇青石材质整体式蜂窝状催化反应器由于其性能稳定、低膨胀系数、高空隙比、低压力降、高几何表面积等特征引起了催化剂研究者的兴趣^[5]。将这种新型的反应器应用于汽车尾气净化中, 发现其比填充催化床有更好的效果。近年来, 这种整体式蜂窝状催化反应器在其它领域得到了广泛的应用, 如催化燃烧^[6]、部分氧化^[7]、液相加氢^[8]、水煤气变换^[9]等。

本研究采用酸处理工艺对整体式蜂窝状堇青石进行改性, 将其用作钌基氨合成催化剂载体, 并研究了不同酸处理条件下改性的堇青石对氨合成活性的影响, 取得了一些有意义的研究结果。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 堇青石的预处理

将蜂窝状堇青石陶瓷(每平方英寸 300 个孔, 宜兴市非金属材料厂)切磨成 $\phi 10.7 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的圆柱型样品, 洗净干燥; 用不同浓度的 HNO_3 溶液在不同条件下浸渍堇青石, 再用去离子水洗涤至滤液呈中性, 120°C 干燥 1 h, 550°C 焙烧 4 h。

1.1.2 堇青石表面改性处理

将预处理过的堇青石载体浸在一定浓度 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 30 min 后取出, 阴干, 红外灯下烘干后, 在 550°C 的空气中煅烧分解。

1.1.3 浸渍活性组分及助剂

将表面改性处理的堇青石载体浸渍在一定浓度的 RuCl_3 溶液中, 取出烘干, 在一定温度下用水合肼还原处理后, 用去离子水洗涤除去 Cl^- ^[10], 烘干, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 助剂的浸渍过程同 Ru。

1.2 催化剂的表征

催化剂样品的比表面积及孔结构的测定在 NOVAn 气体吸附分析仪(美国康塔公司生产)上进行, 样品在 290°C 抽真空处理 6 h 后, 在液氮温度下进行 N_2 吸附测定, 用 BET 方程计算样品的比表面积、BJH 法计算孔容和孔径分布; 堇青石载体的元素半定量分析采用荷兰 Philips 公司 PW 2424 型 X 射线荧光光谱仪测定; XRD 测试采用荷兰 Philips 公司 PW 1710 型 X 射线粉末衍射仪。测试条件: 入射光源 $\text{CuK}\alpha$ 靶 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA 扫描范围 $10^\circ - 60^\circ$, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$; Boehm 滴定按照文献 [11]、[12] 进行。

1.3 催化性能的测定

催化剂的活性评价在四槽高压连续流动反应釜中进行, 催化剂的尺寸为 $\phi 10.7 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$, 有效体积为 1.76 mL。反应混合气 $\text{H}_2:\text{N}_2$ 体积比为 3:1; 反应温度为 475°C ; 反应压力为 10 MPa, 空速 $10\,000 \text{ h}^{-1}$ 。反应器出口氨浓度用硫酸吸收测定, 催化剂活性用单位质量催化剂上生成的氨量来表示 ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。计算公式为^[13]:

$$r = \frac{Sv \times \varphi_{\text{NH}_3} \times V_{\text{catal}}}{(1 + \varphi_{\text{NH}_3}) \times 22.4 \times m_{\text{catal}}}$$

其中: Sv 为无氨基空速; φ_{NH_3} 为出口反应气中氨体积浓度 (%); V_{cat} 为催化剂体积 (mL); m_{cat} 为催化剂质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 酸处理对堇青石载体的物化性能的影响

由于堇青石蜂窝陶瓷载体表面比较光滑, 比表面积很小 ($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$), 活性组分难以均匀地分散在载体表面上。为了提高载体的比表面积, 增强载体与活性金属组分之间的相互作用, 采用不同浓度的硝酸对堇青石进行表面处理, 以获得适宜的比表面积和孔结构。

2 1 1 酸处理对载体表面织构的影响

酸处理前后堇青石载体的比表面积、孔容、N₂ 吸附曲线和孔径分布分别见表 1、图 1 和图 2。表 1 数据显示, 经酸处理以后, 载体的比表面积均有所增大, 并且随着酸处理时间的延长而增加。不同的处理条件对载体的比表面积影响很大, 50% 的 HNO₃ 常温下浸渍 36 h 比表面积仅达到 2.6 m²/g, 而用 10% 的 HNO₃ 煮沸 3 h 比表面积就可以达到 191 m²/g。这可能是苛刻处理条件下 Mg、Al 离子溶出的速度比温和处理条件下 Mg、Al 离子溶出的速度快, 随着 Mg、Al 离子的溶出, 载体孔道慢慢形成, 微孔增加, 比表面积增大。

表 1 酸处理条件对堇青石载体织构的影响

Tab 1 Effect of different acid treatment conditions on performance of the monolith support

样品号	处理方式	S _{BET} /m ² • g ⁻¹	S _{mic} /m ² • g ⁻¹	V _{total} /mL• g ⁻¹	r _{mean} /nm
1	未处理	0.6	0.0	0.001	4.5
2	50%, 室温浸渍 6 h	0.9	0.0	0.002	3.6
3	50%, 室温浸渍 18 h	1.5	0.0	0.002	2.2
4	50%, 室温浸渍 36 h	2.6	0.0	0.003	2.3
5	10%, 90℃煮 2.0 h	26.9	13.6	0.02	1.2
6	10%, 煮沸 1.0 h	68.9	36.8	0.04	1.1
7	10%, 煮沸 2.0 h	136	66.6	0.08	1.2
8	10%, 煮沸 3.0 h	191	80.7	0.11	1.1

图 1 为酸处理前后堇青石载体的氮气低温吸附等温线。从图 1 可以看出, 未经酸处理和温和条件下处理的堇青石载体具有 II 型等温线特征, 说明堇青石载体本身只具有的大孔; 而经硝酸 90℃ 煮过或煮沸处理后吸附曲线具有 I 型等温线特征, 说明此时的堇青石具有一定的微孔结构^[14]。

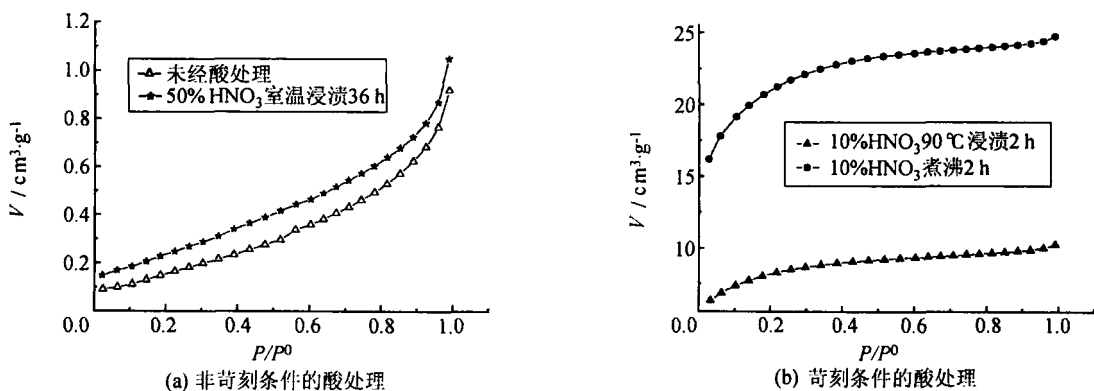


图 1 酸处理对堇青石载体吸附等温线的影响

Fig 1 Effects of acid treatment on adsorption isotherms of cordierite

酸处理前后堇青石载体的孔径分布见图 2。由图 2 可以看出, 未经酸处理的以及经过酸温和处理的堇青石载体的孔几乎分布在 10.0 nm 以上, 少量分布在 2.0 nm 左右, 说明经硝酸温和处理后并没有改变堇青石的孔结构; 而经过苛刻的酸处理条件后, 堇青石的孔径分布更为集中, 微孔和中孔明显增多, 孔半径主要分布范围均集中在 0.2~0.4 nm、1.8~2.0 nm。这与从吸附曲线的分析结果是一致的。

2 1 2 XRF 分析结果

为了观察酸处理前后堇青石载体组分的变化, 分别对上面的 1#、4#、5#、7# 样品进行 X 射线荧光光谱半定量分析表征, 分析数据见表 2。从表 2 的分析数据可以看出, 随着酸处理强度的增加, Mg、Al 离子的溶出速度迅速增加, 从而证明了上述推断。

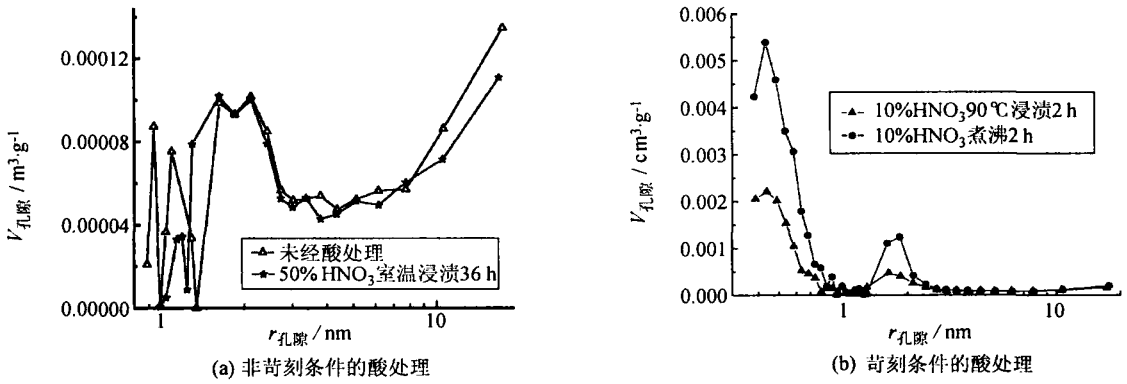


图 2 酸处理对堇青石载体孔径分布的影响

Fig 2 Influence of acid treatment on pore size distribution of cordierite

表 2 酸处理对堇青石载体组分含量的影响

Tab 2 Effect of acid treatment conditions on the component content for the cordierite support (%)

样品号及处理方式	w (Al)	w (Ca)	w (Fe)	w (K)	w (Mg)	w (Si)	w (Ti)	w (Zn)
1 [#] : 未经酸处理	64.06065	0.13785	2.422213	0.374163	22.6861	100	6.656164	0.295392
4 [#] : 50% HNO ₃ , 室温浸渍 36 h	65.07186	0.157511	2.205158	0.610356	21.89407	100	6.379209	0.236267
5 [#] : 10% HNO ₃ , 90 °C 浸渍 2 h	54.63869	0.134241	2.012537	0.493721	18.58465	100	6.418875	0.206875
7 [#] : 10% HNO ₃ 煮沸 2 h	25.14024	0.120047	1.269103	0.354278	4.472985	100	6.10895	0.000000

2 1 3 XRD 物相分析结果

图 3 为酸处理对堇青石物相结构的影响图谱. 从图中可以看出, 无论温和条件还是苛刻条件下的酸处理, 堇青石的物相结构均未发生改变. 但是, 堇青石的特征衍射峰强度随着酸处理条件的增强而减弱.

为了考察酸处理条件对钨基氨合成催化剂活性的影响, 选用 1[#]、4[#]、5[#]、7[#] 酸处理后的样品作为催化剂载体, 所制备的钨基氨合成催化剂分别记为: M₁、M₂、M₃、M₄, 并进行进一步的研究.

2 2 酸处理条件对钨基氨合成催化剂催化性能的影响

酸处理条件对钨基氨合成催化剂活性的影响结果见图 4. 由图 4 可以看出, 由不同酸处理条件制备的 4 种堇青石作为催化剂载体, 其对钨基氨合成催化剂活性的影响有很大差别, 其活性顺序为: a_{M₁} > a_{M₂} > a_{M₃} > a_{M₄}; 而这 4 种堇青石载体的比表面积大小顺序为: S_{M₁} < S_{M₂} < S_{M₃} < S_{M₄}, 与活性的顺序恰好相反. 通常情况下, 载有相同活性组分的催化剂, 催化剂的比表面积越大, 活性组分分散越好, 则催化剂的活性越高. 但在这里, 具有高比表面积的 M₄ 载体催化剂的催化活性却远远低于比表面积相当低的 M₁ 载体催化剂的催化活性.

2 3 Boehm 滴定结果

为了探究载体的比表面积增加而堇青石负载的钨基氨合成的活性却降低的原因, 对酸处理前后的堇青石载体进行表面酸性测定 - Boehm 化学滴定, 其结果见图 5. 由图 5 可见, 表面经酸处理后, 堇青石表面的总酸量发生了很大的变化, 并且随着酸处理强度的增强而增加, 这可能是苛刻的酸处理条件改变了堇青石的化学组成, 使得堇青石结构中连接硅氧四面体的 (弱) 碱性 Al₂O₃、MgO 大量溶出所致.

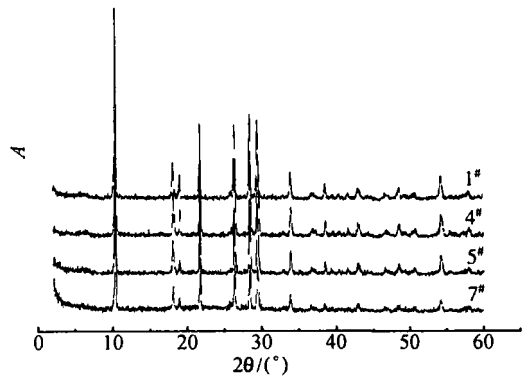


图 3 堇青石载体酸处理前后的 XRD 图

Fig 3 XRD patterns for the cordierite supports

Aka^[15]认为在相同的测试条件下, 催化剂的活性与载体的电负性有关, 电负性越低活性越好, 反之, 亦然. 此处载体的表面酸性增强导致载体的电负性升高, 使得催化剂活性降低, 从而也验证了 Aka 的结论.

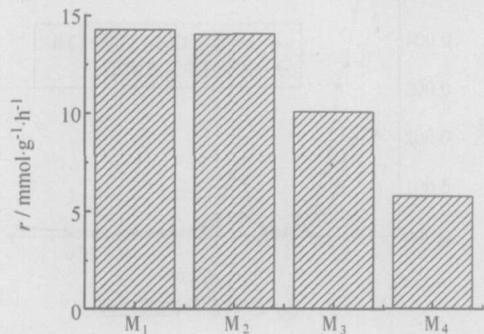


图 4 酸处理条件对钌基氨合成催化剂活性的影响

Fig.4 Effect of acid treatment conditions on the rate of ammonia synthesis reaction of ruthenium catalyst

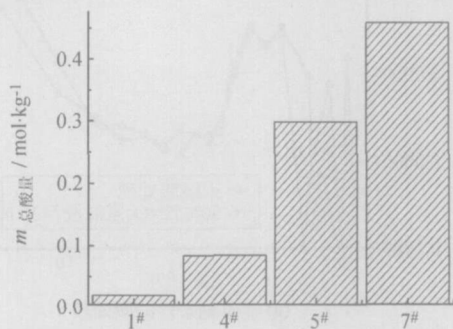


图 5 酸处理前后堇青石载体表面酸性的变化

Fig.5 Concentration of surface acidity on cordierite with different acid treatment

3 结语

硝酸处理堇青石可以大幅度地提高堇青石载体的比表面积和比孔容积, 孔径分布得到很大程度的改善, 中孔、微孔数量明显增多. 但是由于酸处理过程中 MgO、Al₂O₃ 的大量溶出, 改变了堇青石化学组成, 使得载体表面的酸性增强, 电负性增加, 从而导致 Ru/堇青石催化剂的氨合成活性下降, 然而, 酸处理的结果并没有改变堇青石载体的物相结构. 可见, 对堇青石负载的钌基氨合成催化剂而言, 载体的比表面积增加并不是催化剂活性升高的充分条件, 载体表面化学性质的改变才是导致催化剂活性变化的真正原因.

参考文献:

[1] Kowalczyk Z, Jodzis S, Raróg W, *et al*. Effect of potassium and barium on the stability of a carbon-supported ruthenium catalyst for the synthesis of ammonia[J]. Applied Catalysis A, 1998, 173: 153- 160

[2] Aka K, Kubota J, Kadowaki Y, *et al*. Molecular sensing techniques for the characterization and design of new ammonia catalysts[J]. Applied Surface Science, 1997, 121/122: 488- 491.

[3] Niwa Y, Aka K. The effect of lanthanide oxides as a support for ruthenium catalysts in ammonia synthesis[J]. J Catal, 1996, 162: 138- 142

[4] Murata S, Aka K. Preparation and characterization of chloride-free ruthenium catalysts and the promoter effect in ammonia synthesis 2 - a lanthanide oxide-promoted Ru/Al₂O₃ catalyst[J]. J Catal, 1992, 136: 118- 125

[5] Burton J J, Garten R L. 新型催化剂材料[M]. 林西平, 译. 北京: 石油工业出版社, 1984: 344- 345

[6] 王天友, 李兰冬, 刘书亮, 等. 一种新型分子筛/堇青石整体式稀燃催化器的开发应用[J]. 天津大学学报, 2005, 38 (4): 294- 297

[7] Hochmuth J K. Catalytic partial oxidation of methane over a monolith supported catalyst[J]. Appl Catal B, 1992(1): 89

[8] Irandoust S, Andersson B. Monolithic catalysts for nonautomobile applications[J]. Catal Rev Sci Engng, 1988, 30(3): 341- 392

[9] 华金铭, 郑起, 林性怡, 等. 整体式高温水煤气变换催化剂的初步研制[J]. 工业催化, 2003, 11(3): 16- 20

[10] 王榕, 魏可镁, 林建新, 等. 用水合肼还原的 Ru/AC氨合成催化剂的制备[J]. 催化学报, 2003, 24(12): 929- 932

[11] 郑超, 王榕, 荣成, 等. 表面改性活性炭对钌基氨合成催化剂的影响[J]. 工业催化, 2005, 13(10): 31- 35

[12] 商红岩, 刘晨光, 徐永强, 等. 碳纳米管的表面修饰对 Co-Mo 催化剂 HDS 性能影响的研究[J]. 新型碳材料, 2004, 19(2): 129- 136

[13] 李瑛. 以氧化物为载体的钌基氨合成催化剂研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2001

[14] 陈诵英, 孙予罕, 丁云杰, 等. 吸附与催化[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 2001: 4

[15] Aka K, Takano T, Murata S. Preparation and characterization of chloride-free ruthenium catalysts and the promoter effect in ammonia synthesis 3 - a magnesia-supported ruthenium catalyst[J]. J Catal, 1992, 136: 126- 140