

文章编号:1001-5132 (2009) 02-0258-05

钨基氨合成催化剂载体的研究

张雅娟, 戴静波

(浙江医药高等专科学校 管理系, 浙江 宁波 315100)

摘要: 基于钨基氨合成催化剂具有低温、低压、活性高等优点, 着重介绍了催化剂载体目前的研究现状, 以及对载体的种类及其在反应中的作用进行了相关总结。

关键词: 钨基催化剂; 氨合成; 载体

中图分类号: O643.36 文献标识码: A

催化作用下的合成氨工业是化学工业的支柱产业, 在国民经济中占有重要地位。自从 1904 年 Haber 在较高温度下用铁做催化剂首次合成氨以来, 合成氨催化剂已有了较大的发展。1985 年, 刘化章等人^[1]发现具有维氏体结构的 $Fe_{1-x}O$ 基催化剂具有很高的活性及很好的还原性能, 是氨合成催化剂发展历程中的又一突破。但是铁基催化剂存在的主要缺点是反应温度和压力较高, 它催化的合成氨过程是个高能耗过程, 这也进一步促进了低能耗的钨基氨合成催化剂的研究和开发。20 世纪 70 年代初, Aika 等人^[2]研究发现以钨为活性组分, 以金属钾为促进剂, 以活性炭为载体的催化剂对合成氨有很高的活性。此后世界各国的学者投入了大量精力研制钨基氨合成催化剂以取代传统铁基催化剂^[3-6]。英国 BP 公司和美国 Kellogg 公司联合开发成功石墨化活性碳负载钨基氨合成催化剂是合成氨发展史上的再一重大突破^[7], 被认为继铁基催化剂后第二代氨合成催化剂。钨基氨合成催化剂的主要特点是在低温低压状态下活性高, 甚至在常压下就有氨合成活性, 对氨的浓度变化也不敏感。因此, 钨基催化剂是传统熔铁催化剂的较好

的替代催化剂。

1 钨基氨合成催化剂的制备方法

钨基氨合成催化剂主要以钨粉、骨架钨和负载型形式存在, 其主要制备方法为沉淀法、熔融法、浸渍法和升华法。其中, 沉淀法和熔融法用于钨粉和骨架钨的制备, 这种方法制备的催化剂含钨量大, 但目前已经较少使用。在钨基氨合成催化剂中, 钨一般以负载形式出现, 这样可以提高其分散度, 使钨得到充分利用。而浸渍法是制备负载型催化剂的最常用的方法。

2 载体的种类和作用

载体也是影响催化剂性能的重要因素之一。载体的种类、组成、孔结构、表面性质及强度对催化剂的性能有着重要影响。对于钨基氨合成催化剂的载体选择, 应该是在氨合成条件下, 载体具有较高的稳定性, 并能提供有效的表面、合适的孔结构以及电子或传输电子。常用于钨基氨合成催化

剂的载体有活性炭、氧化物等。

2.1 活性炭载体

活性炭是常用的载体之一, 它有较强的比表面积, 并具有传输电子的能力, 一直是钌基氨合成催化剂的首选载体。1972年, Aika等人^[2]发现以活性炭为载体、钌为活性组分、碱金属为促进剂的催化剂对氨的合成活性很高。但当没有促进剂存在时, Ru/AC几乎没有活性, 因为活性碳表面呈酸性, 当吸收钌电子后, 使钌失去活性。碱金属促进的Ru/AC催化剂具有较高的氨合成活性是因为活性碳具有良好的电子传输能力, 当加入碱金属后, 碱金属的电子经活性碳传输到钌的表面, 因此活性碳是氨合成催化剂的良好载体, 对活性碳负载的钌基氨合成催化剂的研究比较广泛^[3,8,9-11]。

尽管碳载体被广泛的研究并用于商业化生产, 但是在氨合成条件下, 钌也是活性炭甲烷化的有效催化剂, 活性炭的稳定性及工业应用条件的流失是亟待解决的一个问题。因此, 寻找性能稳定、载钌后活性高的载体是非常有必要的。

Kowalczyk等人的^[12-13]研究表明, 活性炭经过1900℃处理后, 结构发生明显变化, 由无定形转化为晶型结构。活性炭的高温处理对其负载的钌基氨合成催化剂的稳定性及活性的影响, 而高温处理后的活性炭负载钌基氨合成催化剂具有更高的热稳定性和活性。经过1900℃处理后的活性炭载体, XRD研究表明有明显的石墨特征峰。Forni等人^[14]也考察了活性炭的不同处理温度对其负载的钌基氨合成催化剂的影响。结果表明, 随着处理温度的升高, 催化剂的活性先升高后下降, 而催化剂的热稳定性增加。而XRD衍射图也表明随着处理温度的升高, 载体上石墨晶相增多, 但催化剂的比表面积减小。因此, 可认为经1900℃处理后的活性炭负载钌基氨合成催化剂具有最高的活性和较高的热稳定性。

2.2 氧化物载体

氧化物载体由于具有较高的稳定性也被广泛

应用于催化研究中, 而常用作钌基氨合成催化剂载体的氧化物有碱土金属氧化物、氧化铝和镧系氧化物。

Aika等人^[15]曾研究过不同金属氧化物负载的钌基氨合成催化剂的活性。实验以 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 为钌的母体, 分别用MgO、CaO、 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 为载体, 在不加促进剂的情况下, 用相同方法制备了一系列含钌2w的催化剂。在相同条件下比较催化剂的活性, 研究表明没有助剂的催化剂活性与载体的电负性有关, 其次序为: $\text{MgO} > \text{CaO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{TiO}_2$ 。因此, 可认为氧化镁是最有效的载体。催化剂的活性取决于载体的电负性(碱性), 载体的电负性越小(碱性越大), 催化剂的活性越高。相比较而言, 酸性载体很容易吸收钌的电子, 使催化剂活性降低; 而碱性载体易于提供电子, 促进 N_2 的解离吸附, 从而提高氨合成反应的活性。

碱土金属BeO、MgO、CaO负载钌基氨合成催化剂在没有促进剂存在时, 也具有较高活性, 而且其负载的钌催化剂活化能低于其他催化剂的活化能^[16]。在以MgO为载体的钌基氨合成催化剂中, 碱金属和碱土金属也是良好的促进剂。Ru-K/MgO在315℃时的TOF相当于Ru-K/AC。碱金属Na、K、Rb、Cs和碱土金属Ca、Sr、Ba的加入能提高催化剂的活性, 且碱金属的促进效果大于碱土金属的促进效果。其中, Cs是最好的促进剂, 并且当Cs:Ru=1(摩尔比)时活性最高。而在碱土金属促进剂中, Ba促进效果最好。

氧化铝作为最常用的载体之一, 具有较高的比表面积、稳定的化学性质和较好的机械强度等特点。因此, 对于氧化铝负载钌基氨合成催化剂的研究有不少报道。Aika等人^[17]研究发现, Ru/ Al_2O_3 的TOF与Ru粉的相当, 而碱金属的加入能提高催化剂的活性。在碱金属促进的Ru/ Al_2O_3 催化剂中, 当Cs:Ru=10:1(摩尔比)时, 催化剂活性最高。在以氧化铝为载体时, 以 $\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ 为母体制得的催化剂活性高于以 RuCl_3 为母体制得的催化剂活性^[18]。稀

土元素促进的 Ru/Al₂O₃ 催化剂具有较高活性,并且能减轻氢抑制效应^[4]。但由于氧化铝载体的不导电性及表面存在较强的 L 酸位,因此总的来说,其负载的钌基氨合成催化剂活性不是很高。Busca 等人^[19]比较了 Al₂O₃ 和 MgO 2 种载体的特性,表明虽然 Al₂O₃ 载体表面积大于 MgO 载体比表面积,但以 MgO 为载体的催化剂活性高于以氧化铝为载体的催化剂活性。这是因为 MgO 是强碱性氧化物,而 Al₂O₃ 为两性化合物,且表面具有较强的酸性。说明在以氧化物为载体的钌基氨合成催化剂中,载体的化学性质对催化剂的影响要比单纯物理性质的影响更为强烈。因此,不少研究人员通过改变氧化铝的表面性质(比如改善氧化铝表面的导电性提高氧化铝表面的碱性)来提高其负载的钌基氨合成催化剂的活性。Rama 等人^[5-6]制备研究了以涂炭氧化铝(CCA)载体,以铯为促进剂的 Ru/CCA 氨合成催化剂,发现其具有较高的活性。并认为这是由于铯的促进作用使得载体产生中等空隙,使钌在载体上分布良好,同时缺电子的石墨晶格加速了电子从铯向钌微晶的转移。Jacobsen 等^[20]制备了 Ru/MgAl₂O₄ 负载的钌基氨合成催化剂,其活性与 Ru/AC 催化剂相当。Miyazaki 等人^[21]研究发现,如果钌在氧化铝载体上以纳米级颗粒存在,将获得活性较高的催化剂。制备催化剂时,首先把 RuCl₃ 在甘醇中还原成为钌胶体,然后沉积到氧化铝载体制得催化剂。这样制得的催化剂形状均匀,颗粒为 5 nm 左右,与没有促进剂的 Ru/Al₂O₃ 催化剂相比,反应速度提高 12 倍。

镧系氧化物(La₂O₃、CeO₂、Sm₂O₃)为载体负载钌基氨合成催化剂具有更高的活性。文献^[22]以 Ru₃(CO)₁₂ 为母体的镧系氧化物负载钌基合成氨催化剂,并与以镧系氧化物为促进剂,以氧化镁为载体的催化剂进行了比较。结果发现,当镧系氧化物为载体时,具有比作为促进剂时更高的活性。尽管镧系氧化物的电负性大于 MgO (MgO (2.05)、CeO₂ (2.38)、Sm₂O₃ (2.28)及 La₂O₃ (2.20)),但其负载钌基

氨合成催化剂的活性大于氧化镁负载的催化剂活性,这似乎与文献^[15]相矛盾,笔者认为这是由于部分还原的镧系氧化物与吸附的 Ru 粒子间发生作用,即 SMSI 现象(Strong Metal-Support Interaction),部分还原的镧系氧化物(Ce₂O₃, La₂O_{3-x}, Sm₂O_{3-x})与 Ru 粒子连接在一起,钌-镧系氧化物交界处的活性高于正常的钌表面。

3 其他载体

除上述常见的炭载体和氧化物载体外,也有人其他载体负载的钌基氨合成催化剂。

沸石分子筛由于其特殊的结构和性能,使其作为载体时具有独特优点,可通过沸石的孔径大小调节活性组分的晶粒大小,可通过离子交换调节其表面的酸碱性。因此,沸石分子筛也被考虑用于钌基氨合成催化剂的研究。以分子筛为载体时,催化剂的活性取决于与分子筛交换的阳离子即碱金属离子。当分子筛碱性越强时,催化剂活性越高。碱金属交换的 X 沸石上的 TOF 次序为 Cs>K>Na。Becue 等人^[23]的研究表明,以碱土金属交换分子筛负载的钌基氨合成催化剂的活性高于以碱金属交换的活性,尽管碱土金属的碱性小于碱金属。而且在离子交换过程中浸渍过量的 Ba,能使 Ru-Ba-X 催化剂的活性提高近一个数量级,因为过量的 Ba 能起到促进剂的作用。而过量的钾离子对活性却没有明显的影响,这可能是过量的钾离子阻塞了沸石的微孔。以分子筛为载体时,钌浸渍在孔里面,不容易被还原。因此,沸石分子筛负载的钌基氨合成催化剂活性总体比较低。Cisneros 等人^[24]研究了碱金属交换的 X 和 Y 型分子筛负载的钌基氨合成催化剂的活性。尽管其负载的钌基氨合成催化剂在常压、300~350 条件下有活性,但 Ru-K-X 催化剂上的 TOF 低于其他载体负载的钌基催化剂。

氮化硼具有类似石墨的层状结构。最近有报道对以氮化硼负载钌基氨合成催化剂进行了研究。

Jacobsen 认为负载钌基催化剂的活性与载体的结构有关, BN 与石墨化的活性炭有相同的结构, 而且在相同的条件下, 具有热稳定性, 因此是钌基氨合成催化剂的较为理想的载体^[25]. Ba 促进的 BN 负载钌基氨合成催化剂具有较高的活性和较高的热稳定性, 该催化剂在 550 和 10 MPa 条件运行 3 500 h, 活性没有衰减.

4 结语

对于负载型钌基氨合成催化剂, 载体对催化剂的活性有着非常重要的影响. 钌基常用的载体有活性炭, 氧化物及一些新型载体, 各有优点又都存在一些不足, 随着对载体研究的进一步深入, 钌基氨合成催化剂的研究也会进一步突破.

参考文献:

- [1] 刘化章, 徐如玉, 蒋祖荣. 氧化亚铁基氨合成催化剂及制备方法: 中国, 86108528.0[P]. 1986-12-13.
- [2] Aika K, Hori H, Ozaki A. Activation of nitrogen by alkali metal promoted transition metal II[J]. *J Catal*, 1972, 27(3):424-431.
- [3] Aika K, Kawahara T, Murata S, et al. Promoter effect of alkali metal oxide and alkali earth metal oxides on active carbon-supported ruthenium catalyst for ammonia synthesis[J]. *Bull Chem Soc*, 1990, 63(4):1 221-1 225.
- [4] Murata S, Aika K. Preparation and characterization of chlorine-free ruthenium catalysts and the promoter effect in ammonia synthesis: II. A lanthanide oxide-promoted Ru/Al₂O₃ catalyst [J]. *J Catal*, 1992, 136(1):118-125.
- [5] Rama R K S, Rao P K, Masthan S K. New type of carbon coated alumina supports for the preparation of highly active ruthenium catalysts for ammonia synthesis[J]. *Appl Catal*, 1990, 62(1):19-22.
- [6] Rama R K S, Masthan S K, Rao P K, et al. Effect of barium addition on the ammonia synthesis activity of a caesium promoted ruthenium catalyst supported on carbon-covered alumina (CCA)[J]. *Appl Catal*, 1991, 73(1):1-15.
- [7] Foster A I, James P G, Mcmarroll J J, et al. Process for the synthesis of ammonia using catalysts supported on graphite containing carbon[P]. US:4163775, 1979.
- [8] Kowalczyk Z, Jodzis S, Rarog W, et al. Carbon-supported ruthenium catalyst for the synthesis of ammonia: The effect of the carbon support and barium promoter on the performance[J]. *Appl Catal*, 1999, 184:95-102.
- [9] Kowalczyk Z, Jodzis S, Rarog W, et al. Effect of potassium and barium on the stability of a carbon-supported ruthenium catalyst for the synthesis of ammonia[J]. *Appl Catal*, 1998, 173:153-160.
- [10] Kowalczyk Z, Krukowski M, Szmigiel D, et al. Carbon-based ruthenium catalyst for ammonia synthesis role of the barium and caesium promoters and carbon Support[J]. *Appl Catal*, 2003, 248:67-73.
- [11] 韩文峰, 刘化章, 赵波, 等. 活性炭负载钌基氨合成催化剂的制备[J]. *化工学报*, 2005, 56(7):1 225-1 229.
- [12] Kowalczyk Z, Sentek J, Jodzis S, et al. Thermally modified active carbon as a support for catalysts for NH₃ synthesis[J]. *Carbon*, 1996, 34(3):403-409.
- [13] Kowalczyk Z, Sentek J, Jodzis S, et al. An alkali-promoted ruthenium catalyst for the synthesis of ammonia, supported on thermally modified activecarbon[J]. *Catal Lett*, 1997, 45:65-72.
- [14] Forni L, Molinari D, Rossetti H, et al. Carbon-supported promoted Ru catalyst for ammonia synthesis[J]. *Appl Catal*, 1999, 185(2):269-275.
- [15] Aika K, Takano T, Murata S. Preparation and characterization of chlorine-free ruthenium catalysts and the promoter effect in ammonia synthesis: III. A magnesia-supported ruthenium catalyst[J]. *J Catal*, 1992, 136(1):126-140.
- [16] Aika K, Ohya A, Ozaki A, et al. Support and promoter effect of ruthenium catalyst: II. Ruthenium/alkaline earth catalyst for activation of dinitrogen[J]. *J Catal*, 1985, 92(2):305-311.
- [17] Aika K, Shimazaki K, Hattori Y, et al. Support and promoter effect of ruthenium catalyst: I. Characterization of alkali-promoted ruthenium/alumina catalysts for ammonia synthesis[J]. *J Catal*, 1985, 92(2):296-304.
- [18] Murata S, Aika K. Preparation and characterization of chlorine-free ruthenium catalysts and the promoter effect in ammonia synthesis: I. An alumina-supported ruthenium catalyst[J]. *J Catal*, 1992, 136(1):110-117.

- [19] Busca G, Cristian C, Forzatti P, et al. Surface characterization of Ba- β -alumina[J]. Catal Lett, 1995, 31:65-74.
- [20] Jacobsen C J H, Dahl S, Hansen P L, et al. Structure sensitivity of supported ruthenium catalysts for ammonia synthesis[J]. J Mol Catal, 2000, 163:19-26.
- [21] Miyazaki A, Balint I, Aika K, et al. Preparation of Ru nanoparticles supported on γ -Al₂O₃ and its novel catalytic activity for ammonia synthesis[J]. J Catal 2001, 204(2): 364-371.
- [22] Niwa Y, Aika K. The effect of lanthanide oxides as a support for ruthenium catalysts in ammonia synthesis[J]. J Catal, 1996, 162(1):138-142.
- [23] Becue T, Davis R J, Garcest J M. Effect of cationic promoters on the kinetics of ammonia synthesis catalyzed by ruthenium supported on zeolite X[J]. J Catal, 1998, 179(1):129-137.
- [24] Cisneros M D, Lunsford J H. Characterization and ammonia synthesis activity of ruthenium zeolite catalysts [J]. J Catal, 1993, 141:191-205.
- [25] Jacobsen C J H. Boron nitride: a novel support for ruthenium-based ammonia synthesis catalysts[J]. J Catal, 2001, 200(1):1-3.

Notes on Carriers of Ruthenium Catalysts for Ammonia Synthesis

ZHANG Ya-juan, DAI Jing-bo

(Department of Management, Zhejiang Pharmaceutical College, Ningbo 315100, China)

Abstract: The ruthenium-based ammonia synthesis catalyst is considered as the second-generation catalyst for its high activity at low pressure and temperature. Reviews are made in this paper on the different carriers of ruthenium-based ammonia synthesis catalyst, and the actions of different carriers are summed up.

Key words: ruthenium-based catalysts; ammonia synthesis; carrier

CLC number: O643.36

Document code: A

(责任编辑 章践立)