

文章编号: 1001-3555(2008)05-0424-05

C/SiC 复合材料的合成及在氨合成反应中的应用

俞秀金¹, 郑 璜^{1,2}, 郑 勇¹, 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, 福建 福州 350002;

2. 福建师范大学 化学与材料学院, 福建 福州 350007)

摘 要: 以蔗糖为碳源, 正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, 草酸为凝胶剂采用溶胶凝胶法制备出前躯体, 高温碳热还原合成 C/SiC 复合物, 其比表面积为 333 m²/g, 孔半径集中在 7.9 nm; 总孔体积在 0.52 cm³/g; 以其为载体, 钌为活性金属组分, 钡和钾为助剂制备催化剂, 将其应用于氨合成反应, 考察其催化活性. 当催化剂中 Ru, Ba 和 K 质量分数分别为 3.28%, 3.28% 和 11.48% 时, 在 10.0 MPa, 空速为 10 000 h⁻¹, 435 °C 条件下, 出口氨浓度达 15.20% (体积分数).

关 键 词: 碳化硅; 复合物; 载体; 氨合成

中图分类号: O612.4; O643.32 **文献标识码:** A

钌系氨合成催化剂及其新工艺的工业化是合成氨工业前所未有的技术革命, 其被誉为继熔铁型氨合成催化剂以来的第二代氨合成催化剂. 它比传统的铁系催化剂提高氨合成能力 40% 以上^[1]. 但是目前工业化的钌基氨合成催化剂使用的载体主要是活性炭或者石墨化活性炭. 而以活性炭为载体的催化剂, 在合成反应条件下炭会跟反应气中 H₂ 反应生成甲烷, 而使载体流失, 从而降低催化剂的活性和寿命^[2,3]. 为了寻找稳定的钌基氨合成催化剂的稳定载体, 人们研究了各种氧化物及它们的混合物为载体的钌基氨合成催化剂^[4~8], 但催化活性均不如活性炭.

碳化硅是一种共价化合物, 由 SiC 四面体堆积而成, 具有优良的导热性, 化学稳定性, 抗热震性和抗氧化性能^[9,10]. 近年来, 人们将其作为催化剂载体应用于一些重要的化学^[11~16]. 我们的前期研究工作表明: 以碳化硅作为载体制备的钌催化剂, 在氨合成反应中显示出一定的催化活性, 氨出口浓度达到 11.82%, 但制备的催化剂活性有待于进一步提高. 若以碳/碳化硅复合物为载体则一方面可增加载体的比表面积, 另一方面可改善载体的支架结构, 提高贵金属在载体表面的分散度, 从而提高催化剂的活性和稳定性. 本文以蔗糖为碳源, TEOS 为硅源采用溶胶凝胶和炭热还原法制备出碳/碳化

硅复合物, 并负载钌催化剂, 考察了其在氨合成上的催化活性, 取得了有意义的研究结果.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

蔗糖, 正硅酸乙酯(TEOS), 草酸, 无水乙醇(均为分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司).

用德国 Bruker-D8 Advance 型 X 射线衍射仪(Cu-K α 作为辐射源, Ni 滤波, 管流 40 mA, 管压 40 kV, $\lambda = 0.15406$ nm, 扫描速率 2 °/min) 进行 SiC 的晶相分析. 用美国 NOVAwin4200 型气体吸附分析仪对 SiC 的织构进行表征(样品经 280 °C 真空脱气处理 3 h 后, 在液氮温度下进行 N₂ 吸附-脱附测试, 在相对压力为 0.05 ~ 0.35 之间用 BET 法计算样品的比表面积, 用脱附支曲线通过 BJH 法计算样品的孔径分布). C/SiC 复合载体中 SiC 的含量用热重分析法测定(Perkin Elmer TGA 7 分析仪 升温速率 10 °C/min 空气气氛).

1.2 碳/碳化硅复合载体的制备合成^[17]

在磁力搅拌下将 25 g 的蔗糖和 0.35 g 草酸溶于乙醇和蒸馏水混合溶剂, 滴加 67 mL TEOS, 维持体系的温度为 50 °C, 持续搅拌至溶液成凝胶. 将所得的凝胶在 120 °C 下干燥 24 h, 即得干凝胶, 将其装入刚玉管中, 在 Ar 气气氛下(Ar 气的流速约

收稿日期: 2008-04-10; 修回日期: 2008-06-25.

基金项目: 国家自然科学基金项目(20576021); 福建省自然科学基金计划资助项目(项目编号: E0710004).

作者简介: 俞秀金, 女, 生于 1948 年, 副研究员.

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

为 40 mL/min), 以 4 °C/min 的升温速率加热到 800 °C, 再以 2 °C/min 的升温速率加热至 1400 °C, 并在此温度下保温 5 h. 冷却后, 样品用 40% 的 HF 溶液浸泡 12 h 除去未反应的二氧化硅, 即得碳/碳化硅复合载体.

1.3 催化剂的制备表征及其活性评价

以制备的碳/碳化硅为载体采用多次浸渍法负载活性组分 Ru 及助剂 Ba 和 K 得到钌催化剂. 采用脉冲吸附法测定样品中钌的分散度: 具体如下: 称取约 0.20 g 的样品置于 U 型石英样品管中, 在 200 °C 下用 H₂ 预还原 2 h, 然后在不同温度下进一步还原 4 h, 载气吹扫 1.5 h 后, 在相应的气氛中降至室温, 待基线平稳后, 进行化学吸附试验. CO 化学吸附以 5 % CO 和 95 % He 标准混合气为吸附气, 高纯氮为载气, 采用脉冲进样至峰面积相同,

根据气体的累积吸附量来计算金属的分散度.

氨合成反应催化活性评价在不锈钢连续流动反应器中进行. 取颗粒粒径为 1.0 mm ~ 1.4 mm 的催化剂 2 mL, 在常压、500 °C 下, 以合成反应气 (H₂: N₂ 的体积比为 3: 1) 进行还原活化 2 h 后, 在 435 ~ 475 °C、10.0 MPa 条件下, 以 10 000 h⁻¹ 的空速 (GHSV) 进行氨合成活性评价. 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 载体表面上钌的分散度对催化剂活性影响

参照文献[16, 17]方法合成出不同比表面积的碳化硅, 并将其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 °C, 10 MPa

表 1 不同载体制备的钌催化剂在氨合成反应中的活性关系
Table 1 Catalytic activity of different Ru/SiC for ammonia synthesis

Catalyst	Specific surface area of supports	Ru dispersion	Ammonia concentration in exit gas
	(m ² /g)	(%)	(%) [*]
1	141	6.82	11.00
2	129	6.38	10.58
3	118	6.31	10.11
4	98	5.58	9.89
5	89	5.03	7.52
6	69	3.90	6.44

* Reaction conditions: w(Ru) = 3.51%, w(Ba) = 3.51%, W(K) = 5.26%, 475 °C, SV = 10 000 h⁻¹, N₂: H₂ = 1: 3

及 10 000 h⁻¹ 空速的条件下测得的催化剂活性与钌金属的分散度有关, 而碳化硅载体的比表面积大小影响了活性组分钌在催化剂表面的分散度, 其分散度随着载体的比表面积的提高而提高, 催化剂的活性也随着分散度的提高而提高. 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钌金属在催化剂表面的分散. 但在我们的研究中要进一步提高碳化硅载体比表面积, 在合成方法和技术上有一定难度. 因此, 我们合成以碳化硅为主体的炭和碳化硅复合载体, 将其作为钌催化剂的载体, 以提高催化剂的活性.

2.2 碳化硅及其复合载体 XRD 分析

图 1 为碳化硅及其复合载体的 XRD 谱图. 从图中可以看出两个样品在 2θ = 35.6°, 60.2° 和 72.1° 的位置均出现了 β-SiC 的特征衍射峰^[17]. 但

图中未出现碳的特征衍射峰, 说明合成的碳化硅复合载体样品碳含量低, 是以碳化硅为主要成分的

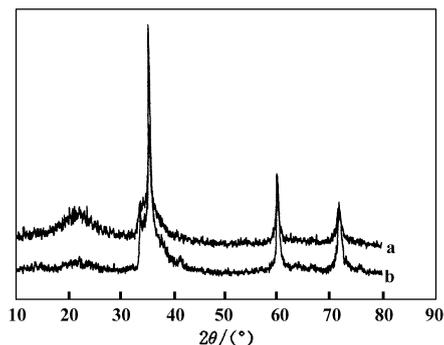


图 1 合成样品的 XRD 图

(样品未经 HF 处理)

Fig. 1 XRD patterns of samples

(before HF treatment)

a C/SiC; b SiC

碳化硅和碳的复合载体(热重分析结果表明: C/SiC 复合载体中 SiC 的含量为 83.22%)。

2.3 碳化硅及其复合载体织构分析

图 2 分别为 SiC, C/SiC 的 N_2 等温吸附-脱附曲线

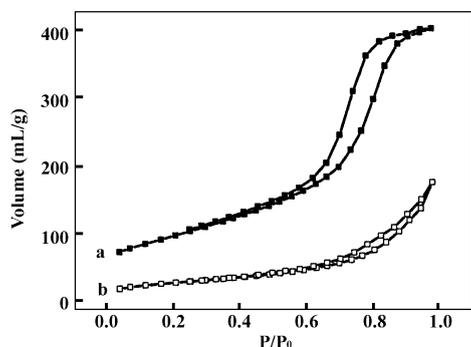


图 2 样品的 N_2 等温吸附-脱附曲线

Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the samples
a C/SiC; b SiC

线. 它们均属于第IV类, 在相对压力为 0.6~0.9 之间有明显的滞后环, 说明它们均具有介孔特征. 其比表面积分别为 $129 \text{ m}^2/\text{g}$, $333 \text{ m}^2/\text{g}$, 可见所合成的 C/SiC 复合物具有介孔结构和高的比表面积. 根据 N_2 等温吸附-脱附曲线中的脱附支并用 BJH 法计算相应的孔径分布情况(如图 3 所示), 从图中可以

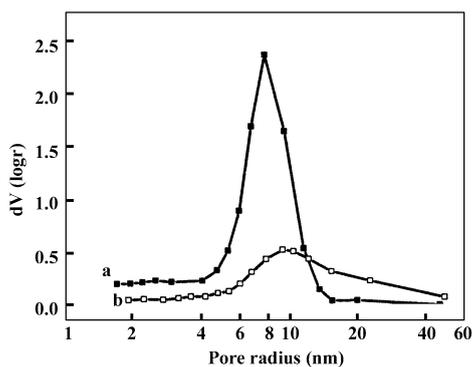


图 3 样品的孔径分布图

Fig. 3 The pore size distributions of the samples
a C/SiC; b SiC

看出 SiC 与 C/SiC 孔径分布分别集中在 9.4 nm 和 7.9 nm 左右, 它们的总孔体积分别为 0.30 mL/g 和 0.52 mL/g . 可见复合载体中少量碳的存在大大地提高了比表面积, 但 C/SiC 复合物的主孔径分布向低孔径位移.

2.4 C/SiC 制备的催化剂在氨合成反应的应用

以比表面积为 $333 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 C/SiC 复合物为载体制备负载型钌催化剂, 催化剂中 $w(\text{Ru}) =$

3.51% , $w(\text{Ba}) = 3.51\%$, $w(\text{K}) = 5.26\%$, 此时催化剂中钌的分散度为 24.50% , 与 SiC 为载体制备钌催化剂分散度相比显著提高. 将其应用于氨合成反应中, 在温度 $435 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{GHSV} = 10\,000 \text{ h}^{-1}$, $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$ 条件下, 出口氨浓度达 13.21% . 催化剂在氨合成反应的活性比 SiC 制备的催化剂活性有明显提高. 由于载体和助剂性质对钌催化剂的活性影响较大^[18, 19], 而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. 本文考察了以钡钾为助剂制备的钌催化剂中钾的添加量对氨合成反应活性的影响. 对在 10.0 MPa , $w(\text{Ru}) = 3.28\%$, $w(\text{Ba}) = 3.28\%$, $450 \text{ }^\circ\text{C}$, 空速为 $10\,000 \text{ h}^{-1}$, $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$ 条件下, K 助剂的用量对 C/SiC ($w(\text{SiC}) = 83.22\%$) 复合载体钌催化剂氨合成活性的影响, 结果如图 4 所示.

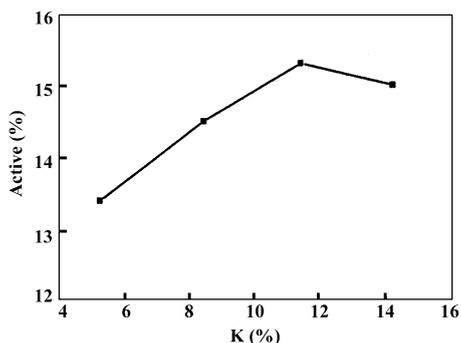


图 4 催化剂中 K 助剂的量对催化活性的影响

Fig. 4. The effect of the K concentration on the ammonia synthesis activity

Reaction conditions: 10.0 MPa , $w(\text{Ru}) = 3.51\%$, $w(\text{Ba}) = 3.51\%$, $450 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{SV} = 10\,000 \text{ h}^{-1}$, $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$, C/SiC ($w(\text{SiC}) = 83.22\%$)

从图 4 中可以看出, 出口氨浓度随钾添加量的增加而增加, 当钾的添加量为 11.48% 时, 出口氨浓度达到 15.20% , 再提高助剂钾的含量, 催化活性不再提高. 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, 从而使催化活性下降.

2.5 C/SiC 复合载体钌催化剂的稳定性

考察了以 C/SiC 复合载体制备的钌催化剂的稳定性. 经 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 1.0 MPa 条件下耐热 20 h 后, 催化剂在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 10.0 MPa , 空速为 $10\,000 \text{ h}^{-1}$ 时, 氨出口浓度为 14.99% , 催化剂的稳定性较好. 为了进一步考察载体的稳定性, 采用 TPD-MS 在氢气

气氛中考察催化剂在 50 ~ 800 °C 的甲烷化状况, 在 450 ~ 750 °C 温区检测到一个非常弱的甲烷碎片峰, 可能是微量杂炭引起的. 当将样品重复实验时没有检测到甲烷的碎片峰的存在. 说明本研究制备的 C/SiC 复合载体, 具有较高的稳定性, 有望成为氨合成反应的新载体.

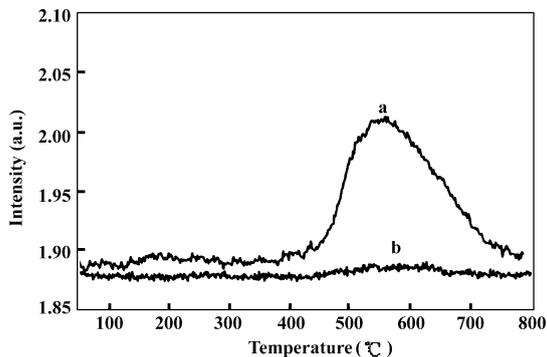


图5 催化剂在氢气中的 TPD-MS 谱

Fig. 5 TPD-MS profiles of catalysts in a H₂ stream

a. First experimental; b. Second experimental

3 结 论

本研究合成出比表面积高, 总孔体积较大, 且具有介孔结构的 C/SiC 复合物. 将其作为载体应用于氨合成反应中. 当催化剂中钨负载量为 3.28%, 助剂钾和钼的负载量分别为 11.48% 和 3.28% 时, 在 450 °C, 10.0 MPa 和 10 000 h⁻¹ 的空速条件下具有较高的活性, 出口氨浓度达 15.20%. 催化剂具有较高的稳定性. 本研究合成的碳/碳化硅复合物有望作为氨合成反应的新载体.

参考文献:

[1] Liang C, Li Z, Qiu J, *et al.* *J. Catal.* [J], 2002, **211** (1): 278 ~ 282
 [2] Kowalczyk Z, Sectek J, Jodzis S, *et al.* *Carbon* [J], 1996, **34**(3) : 403 ~ 409
 [3] Kowalczyk Z, Sectek J, Jodzis S, *et al.* *Catal. Lett.* [J], 1997, **45**(1 ~ 2) : 65 ~ 72

[4] Kadowaki Y, AiKa K. *J. Catal.* [J], 1996, **161**(1): 171 ~ 185
 [5] Le Zhi-ping(乐治平), Dai Li-li(代丽丽), Huang Yan-qiu(黄艳秋), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2004, **18**(1): 19 ~ 23
 [6] Miyazaki A, Balint I, Aika K, *et al.* *J. Catal.* [J], 2001, **204**: 364 ~ 371
 [7] Rosowski F, Hornung A, Hinrichsen O. *Appl. Catal. A* [J], 1997, **151**: 443 ~ 460
 [8] Niwa Y, AiKa K. *J. Catal.* [J], 1996, **162**(1): 138 ~ 142
 [9] Bao X, Nangerjo M R, Edirisinghe M J. *J. Mater. Sci.* [J], 1999, **34**(11): 2 495 ~ 2 505
 [10] Benaissa M, Pham-Huu C, Werckmann J, *et al.* *Catal. Today*[J], 1995, **23**(3) : 283 ~ 298
 [11] Sun Wei-zhong(孙卫中), Wu xiang-yang(武向阳), Jin Guo-qiang(靳国强), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2007, **21**(3): 200 ~ 204
 [12] Keller N, Huu C P, Claude E, *et al.* *Appl. Catal. A* [J], 2002, **234**(1 ~ 2): 191 ~ 205
 [13] Pascaline L, Behrang M, Huu C P, *et al.* *Catal. Today* [J], 2004, **91 ~ 92**: 53 ~ 58
 [14] Junko O U, Akira O, Enomoto R, *et al.* *Appl. Catal.* [J], B, 2001, **32**(4): 257 ~ 268
 [15] Shen Xiao-nv(沈小女), Cai Guo-hui(蔡国辉), Xiao Yi-hong(肖益鸿), *et al.* *Petrochemical Technology* (China)(石油化工)[J], 2008, **37**(3): 300 ~ 304
 [16] Zhan Ying-ying(詹瑛瑛), Cai Guo-hui(蔡国辉), Zheng Yong(郑勇), *et al.* *Acta Physico-chimica Sinica*(China), (物理化学学报)[J] 2008. **28**(1): 171 ~ 175
 [17] Zheng Y, Zheng Y, Lin L X, *et al.* *Script. Mater*[J], 2006, **55**: 883 ~ 886
 [18] Claus J, Jacobsen H. *J. Catal.* [J], 2001, **200**: 1 ~ 4
 [19] Aika K, Ohya A, Ozaki A, *et al.* *J. Catal.* [J], 1985, **92**: 305 ~ 311

Preparations of C/SiC Composites and their Applications in Ammonia Synthesis

YU Xiu-jiu¹, ZHENG Ying^{1,2}, ZHENG Yong¹, WANG Rong¹, WEI Ke-mei¹

(1. *National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst, Fuzhou University,
Fuzhou Fujian 350002, China;*

2. *College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou Fujian 350007, China*)

Abstract: A sol-gel process by oxalic acid was used the preparation of C/SiC precursor from raw materials of tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silicon source. 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 C/SiC. The high surface specific area C/SiC was used as catalyst support for ammonia synthesis. The effect of the promoter(K) and the amount of Ru on the catalysis active for ammonia synthesis were studied. The results show that when the high specific surface area C/SiC of 333 m²/g was used as support, the prepared C/SiC-supported ruthenium catalyst has a relative high active(15.20%) under 450 °C, 10.0 MPa and GHSV 10 000 h⁻¹ with mass fraction of Ru, Ba, K loadings were 3.28, 3.28, 11.48%, respectively.

Key words: Silicon carbide; Compound; Support; Ammonia synthesis