文章编号:1001-3555(2015)06-0513-12

K 促进的 Fe/椰壳炭催化剂对甲烷氮气常压 合成氨性能的影响

谈 薇^{1,2}, 王玉琪^{1,2*}, 王金艳^{1,2}, 郑 岚^{1,2}, 韩小龙^{1,2}, 姚瑞清^{1,2}, 周立发² (1. 西北大学 化工学院,陕西 西安 710069; 2. 陕西省能源化工研究院,陕西 西安 710069)

摘要:采用等体积浸渍法制备了一系列催化剂用于甲烷氮气常压合成氨反应.对 SiO₂、γ-Al₂O₃、煤质柱状炭、椰 壳活性炭为载体的 Fe 基催化剂的活性评价结果显示椰壳炭载体最优;通过对 Zr、Ce、K 等多种助剂的筛选,发现 K 促进的 Fe 基催化剂氨生成速率最高.利用 XRD、SEM、BET 等手段对载体和催化剂进行表征,结果表明椰壳炭 具有规则孔道且孔容增大,催化剂还原后有新晶相 KFeO₂ 生成.最后在固定床微分反应器中,考察了常压合成氨 催化剂的负载顺序及最优工况.结果表明,在常压 700 ℃、V_{CH4}/V_{N2} = 2/1、空速为 2 800 mL/h 时,催化剂 3% K-5% Fe/椰壳炭的氨生成速率最高可达 1.04×10⁻⁶ mol·g⁻¹·s⁻¹,是现有文献值的 83.5 倍,将具有深远的工 业应用前景.

合成氨是化学工业的支柱,在国民经济中也占 据重要位置^[1]. 氨作为氮肥与化学工业的重要基础 原料,在制冷、轻工、化肥、制药和交通等行业中 广泛使用^[2],而且氨还可作为一种间接的储氢材 料^[3]. 目前氨的合成在工业上仍采用 20 世纪初的 哈伯法传统工艺^[4].例如以CH₄为原料的传统合成 氨, 需要先通过 CH₄/H₂O(g) 重整制得合成气, 分 离出其中的 H, 后, 再以 Fe 为催化剂与 N, 在高温 (500 ℃左右)、高压(15~30 MPa)下合成氨^[5]. 然 而,这一传统高压合成氨反应存在能耗巨大、操作 条件苛刻、工艺及设备复杂、生产过程危险性大等 诸多缺点,使得开发新型催化剂来实现常、低压反 应成为合成氨的未来研究方向^[6].围绕这一目标, 近年来国内外研究者也开展了一些相关的科研工 作. Ozaki 等^[7]在较低温度下以活性炭为载体负载 Ru 及碱金属的催化剂合成氨,相同反应条件的活 性比传统 Fe 基催化剂高出 10 倍; 但因 Ru 基催化 剂的成本高、机械强度差、易甲烷化等缺点,限制 了其推广和应用^[8]. Amar 等^[9]在常压下,以(Li, Na,K)₂CO₃-Ce_{0.8}Gd_{0.18}Ca_{0.02}O_{2.8}和 CoFe₂O₄为复合 电解质用 H₂O 和 N₂ 电化学合成氨; Lan 等^[10]在常 温、常压下用湿空气合成氨,均因为体系导电能力 差、规模小、成本高等缺点,不适合工业化生产.

甲烷与氮气直接转化成氨的反应机理为: CH₄ 先分解释放出氢后再与 N₂ 合成氨.由于该反应可以 在一定温度的常压状态下完成,故具有过程能耗低、 反应条件温和、设备工艺简单、安全环保等优点.现 阶段有陈国通等^[11]以 Fe/活性炭为催化剂 CH₄、N₂ 常压合成氨,但氨生成速率较低,最优条件下仅为 1.26×10⁻⁸mol·g⁻¹·s⁻¹.罗义文等^[12]在常温常压下 通过强电离等离子体源,用 CH₄、N₂ 合成液体燃料 和氨等相关报道.我国甲烷的储藏种类丰富,主要以 天然气、甲烷水合物以及页岩气等多种形式存在.然 而,由于产率、催化活性等因素的限制,甲烷氮气常 压合成氨开发的核心催化剂研究一直较为缓慢,不 仅相关报道很少,且现有催化剂的反应性能均较 差^[13],应用前景不容乐观.我们针对常压甲烷氮气 直接合成氨反应,采用等体积、分步浸渍的方法制备

基金项目:国家自然科学基金(21276209);陕西省重大科技创新项目(2012ZKC03-1)(Supported by the National Natural Science Foundation of China(21276209) and the Major Science and Technology Innovation Project of Shaanxi Province(2012ZKC03-1)).

收稿日期: 2015-06-18; 修回日期: 2015-10-10.

作者简介: 谈薇(1991-), 女, 硕士生(Tan Wei(1991-), female, postgraduate student).

^{*} 通讯联系人, E-mail: wangyuqi@ nwu. edu. cn.

了一系列 Fe 基催化剂,并利用金属促进剂提高合成 氨的常压催化活性与生成速率,对不同载体与促进 剂的催化活性进行了深入研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铁(西陇化工股份有限公司),SiO₂(国药 集团化学试剂有限公司),γ-Al₂O₃(国药集团化学 试剂有限公司),硫酸、硝酸(北京化工厂),煤质 柱状炭(简称 C1,河南巩义市嵩山活性炭厂)、椰 壳活性炭(简称 C2,河南巩义市嵩山活性炭厂)、椰 壳活性炭(简称 C2,河南巩义市嵩山活性炭厂), 工业合成氨催化剂(简称 A301,上虞催化剂有限责 任公司),甲基红(天津市福晨化学试剂厂).D/ MAX-3C型X射线衍射仪(日本理学公司),S-570 型扫描电子显微镜(日本日立公司),Varion EL III 型元素分析仪(德国 Elementar 元素公司),Micrometrics ASAP2020型 BET 测定仪(美国 Micromeritics 仪器有限公司),GC2060型气相色谱仪,填充柱 KB-Al₂O₃/Na₂SO₄(上海敏锐仪器有限公司).

1.2 载体的处理

将活性炭载体 C1、C2 用蒸馏水洗涤除杂后烘 干,于马弗炉空气气氛中 700 ℃焙烧 3 ~ 5 h;自然 冷却后在 30% 稀硝酸溶液中 90 ℃水浴处理 4 ~ 5 h,然后用蒸馏水洗涤至中性,100 ℃烘干后于空 气气氛中 700 ℃焙烧 3 ~ 5 h;自然冷却后即可分别 获得处理后的煤质柱状炭载体(简称 TC1)及椰壳 活性炭(简称 TC2).将载体 SiO₂、γ-Al₂O₃ 在 500 ℃温度下焙烧 5 h 后备用.

1.3 催化剂的制备

将 Fe (NO₃)₃ 溶液分别与载体 TC1、TC2、 SiO₂、 γ -Al₂O₃等体积浸渍 12 h, 50 ℃干燥, 然后 700 ℃焙烧5 h, 自然冷却得到5% Fe/TC1、5% Fe/ TC2、5% Fe/SiO₂、5% Fe/ γ -Al₂O₃催化剂;将工业 用 A301 负载在载体 TC2 上,得到催化剂5% A301/ TC2.将 Zr(NO₃)₄、Ce(NO₃)₃、KNO₃、Co(NO₃)₃、 Ni(NO₃)₂、Ba(NO₃)₂、La(NO₃)₃ 滚液分别与5% Fe/TC2 等体积浸渍 12 h, 于 110 ℃烘箱中烘干 12 h后,将其置于马弗炉空气气氛中700 ℃焙烧 5 h,自然冷却,记为5% Fe-5% Zr/TC2、5% Fe-5% Ce/TC2、5% Fe-5% Co/TC2、5% Fe-5% Ni/TC2、5% Fe-5% K/TC2、5% Fe-5% Ba/TC2、5% Fe-5% La/ TC2 催化剂.

将 Fe(NO₃)₃ 溶液与载体等体积浸渍 12 h, 110

℃烘干,再将 KNO₃ 溶液等体积浸渍于催化剂中 110 ℃烘干 12 h 后,将其置于马弗炉中 700 ℃焙烧 5 h,自然冷却,记为 x% Fe-5% K/TC2,其中 x=1、 3、5、7、9.另外将 KNO₃ 溶液与载体等体积浸渍 12 h,110 ℃烘干,再将 Fe(NO₃)₃ 溶液等体积浸渍 于催化剂中 110 ℃烘干,得到 y% K-5% Fe/TC2,其 中 y=1、3、5、7、9,将上述催化剂置于马弗炉空气 气氛中 400 ℃焙烧 5 h,自然冷却.

1.4 催化剂反应活性评价

在常压、700 ℃、V_{CH4}/V_{N2}=2/1,空速为2800 mL/h条件下,利用固定床微分反应器进行合成氨催化活性评价,装置示意图如图1.常压合成氨反



图1合成氨装置示意图

Fig. 1 The schematic diagram of experimental device

- nitrogen; 2. hydrogen; 3. methane; 4. pressure reducing valve; 5. pressure gage; 6. purifier; 7. mass flow meter;
 8. check valve; 9. mixture; 10. three-way ball valve;
- quartz tube; 12. tube furnace; 13. temperature controller;
 gas-liquid separator; 15. ten-way valve;
 gas chromatography; 17. wet type gas meter

应尾气中生成的产物与氮气通过 GC2060 型色谱在 线检测,催化剂的初始活性是在反应进行5 min 时, 系统数据稳定后测得的.尾气中的氨气用一定体积 的 10⁻³ mol/L 稀硫酸溶液吸收,以甲基橙为指示剂. 根据指示剂的颜色变化确定检测终点,通过变色所 需时间可以计算出催化剂的氨合成活性^[14].计算 公式如下:

$$r_{\rm NH_3} = \frac{2 \times c \times v}{m \times t} \tag{1}$$

$$\varphi_{\rm NH_3} = \frac{2 \times c \times v \times 22.08}{(F_{\rm CH_4} + F_{\rm N_2}) \times t \times 10^{-3}} \times 100\%$$
(2)

其中, r_{NH_3} : 氨生成速率(mol · g⁻¹ · s⁻¹), φ_{NH_3} : 氨体积分数, c: 稀硫酸的浓度(mol/L), v: 稀硫酸的体积(L), m: 催化剂质量(g), t: 指示剂 变色时间(s), F: 体积流量 (mL/min).

2 结果与讨论

2.1 载体的表面结构及 N₂ 吸附-脱附

由图2可以看出,处理后的活性炭(b,d)比处

理前的活性炭(a, c)表面更加光滑,露出表面增 大,孔道内未发现明显堵塞;煤质柱状炭 C1 表面 杂质较多、孔隙结构不发达,处理后表面颗粒减 少,但排列无规则;而椰壳炭 C2 处理后表面杂质 明显减少,堵塞的孔道被疏通,呈现出明显的孔结 构,孔隙发达且有规则的排列,对于孔径发达的活 性炭,可使活性组分和助剂充分分散,防止金属颗 粒烧结^[15-16].



图 2 活性炭经硝酸处理前后的 SEM 图 Fig. 2 SEM images of activated carbon treated by HNO₃ (a) fresh C1; (b) C1 treated by HNO₃; (c) fresh C2; (d) C2 treated by HNO₃

对于酸处理后载体的具体变化,进行元素分析 如表1所示.活性炭的中含有C、H、O、N、S等元 素以及微量的金属元素.由于产地、工艺条件和活 化温度等的不同,其化学元素组成、表面酸碱性和 孔结构都不尽相同.由表1可知,活性炭经 HNO₃ 处理后,部分灰分被硝酸氧化、焙烧后含量降低;S 元素的存在是合成氨催化剂中毒的主要原因,硝酸 处理时有 H₂S 生成,杂质元素 S 的含量有明显的降 低;载体处理前后的氧元素含量升高,而氧元素的 存在能有效改善载体表面含氧官能团,这些官能团 主要是羧基显酸性,有利于活性组分在载体表面的 均匀分散.

	Composition/(w/%)					
Sample	С	Н	Ν	S	0	Ash
C1	78.72	2.37	0.77	1.34	2.33	14.41
TC1	87.80	0.68	0.94	0.42	2.86	7.24
C2	89.26	2.26	0.34	0.24	3.54	4.36
TC2	90.32	1.84	1.06	0.13	3.88	2.76

表 1 不同载体的化学元素组成 Table 1 The chemical composition of different supports

催化剂的比表面积及孔结构参数通过 N₂ 物理 吸附法测定,从图 3 可以看出,γ-Al₂O₃ 为Ⅳ型等 温吸附脱附线,具有明显的介孔结构; SiO₂ 为 V型 等温吸附脱附线,具有介孔结构;而活性炭 TC2 和 TC1 的吸附脱附曲线呈现出低压端偏向 X 轴的 Ⅲ 型等温吸附脱附曲线,说明载体与氮气的作用力较弱.由表2可知,4种载体的比表面积大小顺序为: TC1 >TC2> SiO₂>y-Al₂O₃.

从表 2 可以看出, 经硝酸处理后 C2 比表面积 由 294.21 m² · g⁻¹ 增加到 491.34 m² · g⁻¹, 而 C1





比表面积增幅较小,由 754.35 m² · g⁻¹ 增加到处理 后的 808.27 m² · g⁻¹,这与图 2 反映出的情况一致.

将催化剂 5% Fe/TC1、5% Fe/TC2、5% Fe/SiO₂、5% Fe/ γ -Al₂O₃、A301 和 5% A301/TC2,在常 压、700 ℃工况下进行甲烷、氮气直接合成氨载体 对比实验如图 4.其中 SiO₂ 和 γ -Al₂O₃ 作为载体在 常压下几乎没有合成氨活性;以活性炭为载体的催 化剂有合成氨活性,其中以椰壳活性炭为载体的 Fe 基催化剂 5% Fe/TC2 活性最高,最大氨生成速率达 3.46×10⁻⁷ mol·g⁻¹·s⁻¹.所以虽然处理后的煤质 柱状炭(TC1)比表面积较大,但没有均匀的活性位 供催化剂反应,因此选择具有规则孔隙结构的处理 后的椰壳活性炭(TC2)作为载体.

	表2不	同载体的孔	扎结构参数	
Table 2	Textural	properties	of different	supports

Sample	Surface area A/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume V/($\rm cm^3 \cdot g^{-1})$	Average pore diameter d/nm	
SiO ₂	406.75	0.27	2.66	
γ -Al ₂ O ₃	163.97	0.35	8.54	
C1	754.35	0.43	2.12	
TC1	808.27	0.43	2.12	
C2	294.21	0.16	2.14	
TC2	491.34	0.48	3.22	





2.2 不同金属助剂对 Fe/椰壳炭活性的影响

为了进一步提升催化剂的性能,向 Fe 基催化 剂中添加金属助剂. 经过对 Zr、Ce、Co、Ni、K、 Ba、La 等多种金属硝酸盐的大量实验筛选,各助剂 的催化活性如图 5 所示. 从图中可以发现,添加金 属钾盐(KNO₃)能明显提升催化剂的性能,氨生成



图 5 不同助剂的 Fe 基催化剂最大合成氨速率比较 Fig. 5 Maximum synthesis ammonia rate over iron-based catalysts with different additives

速率是负载其他金属助剂的2倍以上.这是由于负 载钾盐既可以作为结构助剂,又可以作为电子助 剂;还能与活性组分Fe基发生协同作用,能减弱催 化剂结合能力,降低表面酸性,提高催化剂晶粒的 分散度,减弱甲烷深度裂解与积炭的可能性^[17-20]. 这表明将K促进的Fe基催化剂应用到常压合成氨 反应中,将会有效提高氨生成速率,下面也将重点 讨论 K 促进 Fe 基催化剂的各项性能.

2.3 不同负载顺序对催化剂活性的影响

为考察助剂钾盐和活性组分铁盐的浸渍顺序对 催化剂活性影响的大小,制备了两种不同浸渍顺序 的硝酸盐样品,5% Fe-5% K/TC2 及 5% K-5% Fe/ TC2. 其催化性能实验结果如图 6 所示,表面结构 参数如表 3 所示.



图 6 5% K-5% Fe/TC2 和 5% Fe-5% K/TC2 催化剂 合成氨速率比较 Fig. 6 Synthesis ammonia rate of 5% K-5% Fe/TC2 and 5% Fe-5% K/TC2

从图 6 可以看出,在 120 min 反应时间内, 5% K-5% Fe/TC2 催化剂氨生成速率始终高于 5% Fe-5% K/TC2, 其中最大氨生成速率为 1.04× 10⁻⁶mol · g⁻¹ · s⁻¹, 是 5% Fe-5% K/TC2 的 2.3 倍. 这表明,活性组分的负载顺序对氨的生成速率有较 大的影响. 由表3也可以看出, Fe 与 K 的负载顺序 对催化剂表面结构参数影响较大. 负载前载体的比 表面积为477 m² · g⁻¹, 负载后 5% Fe-5% K/TC2 催 化剂比表面积降低为 138 m² · g⁻¹, 而 5% K-5% Fe/ TC2 催化剂比表面积降低为 $383 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 这主要是 由于先负载钾盐在 H。还原过程中,助剂钾盐一部 分与炭载体表面上的酸性基团结合, 消除这些吸电 子基团对还原活性组分的阻滞作用,另一部分夹持 在铁与载体的界面上,提供电子给铁,改善铁表面 的静电场, 增加铁单质与 N, 分子间的电子授受作 用,从而提高催化剂的合成氨活性^[21].而先负载铁 盐后负载助剂钾盐,钾盐就会覆盖在催化剂表面的 活性中心位上,使得催化剂表面活性位与反应气体 不能有效的接触,从而降低催化剂的活性.

图 7 为不同负载顺序的催化剂 5% K-5% Fe/ TC2 和 5% Fe-5% K/TC2 的 XRD 图谱. 由图可知, 催化剂5% Fe-5% K/TC2在2*θ*=29.9°和32.5°位置

表 3 5% Fe-5% K/TC2 和 5% K-5% Fe/TC2 催化剂反应前的表面结构参数 Table 3 Textural parameters of fresh 5% Fe-5% K/TC2 and 5% K-5% Fe/TC2

Sample	Surface area A/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume V/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Average pore diameter d/nm
TC2	477	0.48	3.22
5% Fe-5% K/TC2	138	0.081	2.37
5% K-5% Fe/TC2	383	0.20	2.13



Fig. 7 XRD patterns of fresh 5% K-5% Fe/TC2 and 5% Fe-5% K/TC2

处出现了 KNO₂ 的特征峰,在 2 θ =33.0°处出现很明 显的 KFeO₂ 晶相的特征峰,在 2 θ =60°处出现微弱 的 Fe 的特征峰. 催化剂 5% K-5% Fe/TC2 的 XRD 图谱中分别在 2 θ =32.5°、33.0°、44°位置处出现了 相应的 KNO₂、晶相 KFeO₂、Fe 的特征峰,说明催化 剂经 600 ℃下 H₂ 活化后, KNO₃ 已全部分解;其中 部分分解的物质与 Fe 发生强相互作用生成 KFeO₂, 目峰的强度较催化剂 5% Fe-5% K/TC2 明显增强.

图 8 是催化剂 5% K-5% Fe/TC2 在反应前的 H₂-TPR结果. 图谱中出现了两个还原峰,分别在



Fig. 8 H2-TPR profile of catalyst 5% K-5% Fe/TC2

410 和 590 ℃位置处,410 ℃位置处的还原峰归结 为助剂 KNO₃ 与 H₂ 开始反应的耗氢峰,因为催化 剂在空气条件下于 350 ℃焙烧很难将 KNO₃ 全部分 解(KNO₃ 的分解温度 500 ℃左右).在氢气气氛 中,KNO₃ 负载在活性炭上时,还原温度为 400 ℃. 图谱中 Fe₃O₄ 还原为活性组分单质铁的耗氢峰出现 在 580 到 620 ℃之间,因此选择 600 ℃为催化剂 5% K-5% Fe/TC2 的还原活化温度.

2.4 负载量对催化剂活性的影响

2.4.1 Fe 负载量对催化剂活性的影响 对于不同 Fe 负载量的催化剂 5% K-x% Fe/TC2,采用等体积 浸渍法分别制备出了 x=1、3、5、7、9 时的氨合成 用催化剂.

由图9看出 Fe 负载量为 3% 时催化剂表面负 载较均匀,但表面活性组分较少;继续增加铁负载 量至 5% 时,可以看出催化剂表面的活性组分明显 增多,分布也较均匀,并没有出现催化剂颗粒凝聚 现象;当铁负载量超过 5% 后,7% 与 9% 负载量时 可以看到催化剂表面活性物质开始烧结、团聚、长 大,降低了催化剂的比表面积;即随着 Fe 负载量的 增加,一方面是因为载体中的孔道被凝聚的金属化 合物颗粒堵塞,导致催化剂比表面积降低;另一方 面因为金属负载量的提高致使催化剂的分散度下 降,引起催化剂比表面积减小而导致催化活性 降低.



图 9 不同 Fe 负载量的 5% K-x% Fe/TC2 催化剂测试前的 SEM 图 Fig. 9 SEM images of fresh 5% K-x% Fe/TC2 with different Fe loading (a) 5% K-3% Fe/TC2; (b) 5% K-5% Fe/TC2; (c) 5% K-7% Fe/TC2; (d) 5% K-9% Fe/TC2

图 10 为催化剂 5% K-x% Fe/TC2 中 Fe 负载量 分别为1%、3%、5%、7%、9% 的 XRD 图谱. 由图 可知,随着铁负载量的增加,活性物质 Fe 的特征峰 (2θ=44°、65°)逐渐增强,说明活性中心的数量随着 铁负载量的增加而逐渐增加;当铁负载量为1%~5%时,图谱中2 θ =32.5°、33.0°位置处出现KNO₂、KFeO₂晶相的特征衍射峰,并且随着铁负载量的增加,KNO₂、KFeO₂晶相的特征衍射峰逐渐增强.这

合物过多,导致活性物质团聚与孔道堵塞,不利于 甲烷氮气常压合成氨反应的顺利进行,这与图9所 示的结果是一致的. XRD 谱图进一步证实了 KNO₂、KFeO₂的存在对常压合成氨反应是有利的.



图 10 不同 Fe 负载量的 5% K-x% Fe/TC2 催化剂反应前的 XRD 图 Fig. 10 XRD patterns of fresh 5% K-x% Fe/TC2 with different Fe loading amount (1) Fe 9%; (2) Fe 7%; (3) Fe 5%; (4) Fe 3%; (5) Fe 1%

采用 XPS 光谱对于 Fe 的化学价态进行进一步 分析,其结果如图 11. 由图可知,图中的 Fe 2p_{3/2} 峰比 Fe 2p_{1/2} 峰更窄更强,因为电子自旋轨道的耦 合,Fe 2p_{3/2} 峰响应面积更大. XPS 谱图在 710.6~ 711.2 eV 之间的峰为 Fe 2p_{3/2},在 724.6 eV 处出现 Fe 2p_{1/2} 峰.由此可以判断出催化剂 5% K-5% Fe/ TC2 中的铁是 Fe³⁺,与图 10 中 XRD 所检测出的 KFeO₂ 中 Fe 的价态一致.



图 11 催化剂 5% K-5% Fe/TC2 中 Fe 2p 的 XPS 光谱 Fig. 11 The XPS spectrum of Fe 2p from the surface of 5% K-5% Fe/TC2

Fe 负载量与催化剂合成氨速率的关系如图 12 所示.由图可知,当Fe 负载量由1%增加到5%时,催化剂的合成氨活性逐渐增大.当Fe 负载量为1%和5%时,最大合成氨速率分别为6.58×10⁻⁷ mol·



g⁻¹ · s⁻¹ 和 1.04×10⁻⁶ mol · g⁻¹ · s⁻¹, 尾气中氨的体 积分率分别为 3.63% 和 5.75%;当增大铁的负载 量到 7%、9%时,催化剂的合成氨活性整体急速下 降,催化剂经长时间稳定性测试,合成氨整体速率 均呈降低趋势.其原因在于活性炭载体在高温条件 下自身热稳定性较差,易导致孔道坍塌.此外,过 量的 Fe 负载会使载体易与反应生成的 H₂ 发生甲烷 化^[22-23];甲烷在高温下分解产生氢气,会造成较为 明显的积炭,使载体的孔道阻塞,活性中心被覆 盖,导致催化剂失活^[24-25].

由图 12 可知, 催化剂 5% K-5% Fe/TC2 的氨生 成速率最高; 而图 10 中的 XRD 谱图可以说明常压 合成氨反应起主要作用的是 Fe 单质、KNO₂ 及 KFeO₂, 且 5% K-5% Fe/TC2 催化剂中晶相 KFeO₂ 与 KNO₂ 的响应最强, 这也与图 12 检测得到的结果 一致.

2.4.2 K 负载量对催化剂活性的影响 对于不同 K 负载量的催化剂 *y*% K-5% Fe/TC2,采用等体积 浸渍法分别制备出了 *y*=1、3、5、7、9 时的常压氨 合成用催化剂.

通过实验测得的 K 负载量与催化剂合成氨速 率关系如图 13 所示.由图可知,基于最优 5% 的 Fe



synthesis ammonia rate

负载量不变,当 K 负载量由 1% 增加到 3% 时,催 化剂的合成氨活性逐渐增大,起始合成氨反应速率 是 1.04×10^{-6} mol·g⁻¹·s⁻¹.这是因为随着 K 负载 量的增大,钾给铁提供的电子增多,催化剂的反应 活性随之提高,此时的氨生成速率最大.继续增大 K 负载量到 5%时,催化剂的合成氨反应活性开始 下降;催化剂的氨合成活性在负载量为 9%时下降 最大,此时的初始氨生产速率仅为 4.86×10⁻⁷mol· g⁻¹·s⁻¹,不足 3% 钾负载量时的一半.这是由于钾 盐负载量过大时,超过饱和状态后引起颗粒的聚 集,导致孔道堵塞,从而降低催化活性.由此可知, 催化剂 y% K-5% Fe/TC2 用于常压合成氨反应的最 优 K 负载量为 3%.

2.5 反应条件对催化剂性能的影响

2.5.1 反应温度对催化剂 3% K-5% Fe/TC2 性能的影响
以 CH₄、N₂ 为原料气,以 3% K-5% Fe/TC2 为催化剂在常压下进行合成氨实验.考察不同反应温度(500 ℃、600 ℃、700 ℃、800 ℃)对催化剂活性的影响,实验结果如图 14 所示.由图中可以看出,700 ℃下不同时刻的氨生成速率均大于其他



Fig. 14 Influence of different reaction temperature on the synthesis ammonia rate

反应温度,500 ℃下各时刻的氨生成速率最低.这 是因为当反应温度为500 ℃时,甲烷、氮气合成氨 速率很低;由于甲烷、氮气均比较稳定,C—H键键 能为413 kJ/mol,N==N键键能为941.69 kJ/mol, 该温度下催化剂很难使 N==N键及 C—H键断裂活 化,造成氨生成速率不高.当温度升高至700 ℃时, 合成氨反应速率迅速增加,从热力学上来说,提高 温度有利于 CH₄ 的活化分解,氨生成速率也相应提 高,但催化剂活性整体呈下降趋势,这是由于高温 下 CH₄ 活化分解生成的炭沉积在催化剂表面,造成 催化剂被碳原子包裹而失活^[26].而合成氨本身是 一个典型的放热反应,升高温度不利于氨的合成, 在 800 ℃时温度过高会使生成的氨气分解速率加 快,导致氨生成速率大幅降低.因此,常压合成氨 的最佳反应温度为700 ℃.

2.5.2 甲烷氮气比对催化剂 3% K-5% Fe/TC2 性能 的影响 在常压、700 ℃、混合气体总流量恒定 的情况下,以 3% K-5% Fe/TC2 为催化剂,考察不 同 CH₄、N₂ 体积比对合成氨催化性能的影响,实验 结果如图 15 所示.



Fig. 15 Effect of volume ratio between $\rm CH_4$ and $\rm N_2$ on the reaction

由图可知, CH₄、N₂体积比在氨合成过程中存 在最优值2.0. 因为基于反应原理, CH₄ 需要分解 产氢后,才能与 N,进行后续的合成氨反应,故上 一级甲烷分解产生的氢量将成为后期氨合成反应的 控制步骤,因此初始参与反应的 CH4 量较大将有助 于提升整体氨生成速率,这也从图 15 中得到了印 证. 当 CH₄、N₂ 体积比低于 2.0 时, 随着 CH₄ 含量 的增大, 氨生成速率逐渐增大; 这是由于 N2 处于 过量状态,而CH₄分解产生的氢量不足,限制了整 体合成氨反应的速率. 当 CH_4 、 N_2 体积比大于 2.0 时, 氨生成速率随 CH₄ 含量的增大而降低; 这是因 为 CH₄ 分解产生的氢量过多, 而 N, 量较少, 无法 完成高效的合成氨反应,同时产物 H₂的大量存在 也不利于 CH4 的进一步分解,导致整体合成氨速率 下降.因而通过常压合成氨实验获得的最佳体积比 为 V_{CH4}/V_{N2}=2/1.

2.6 甲烷氮气合成氨反应的机理

甲烷氮气常压合成氨的反应机理主要有两步, 第1步甲烷分解成碳和氢气.甲烷的分解是通过依 次破坏4个C--H键,发生表面解离反应后生成碳 原子和氢原子;氢原子结合成氢分子,碳原子则以 丝状积碳形式出现.具体分解过程如下:

(3)
(4)
(5)
(6)

 $2H \rightarrow H_2$ (7)

由此可知,甲烷分解的反应方程式可表示为:

 $CH_4 \rightleftharpoons C+2H_2 \quad \Delta H_{298}^{0} = +75.6 \text{ kJ/mol}$ (8)

现阶段对甲烷分解产物仍有不同意见,如陈 等^[11]提出甲烷氮气常压合成氨中能分解成乙烯、 乙烷等物质与氢气;Zadeh 等^[27]则认为甲烷分解机 理主要依据氢原子在金属活性位和载体之间迁移决 定的,许多研究结果表明甲烷分解产生 C_2 以上的 烃类(含 C_2H_6)的几率很小,完全可以忽略.在本 文实验工作中,甲烷在 700 °C 催化分解的产物经气 相色谱检测中并没有发现 C_2 、 C_3 等烃类物质生成, 即气相分解产物只有氢气,这也进一步印证了前述 甲烷分解仅产生氢气的反应机理.

第2步是将甲烷分解产生的氢与氮气在常压条 件下合成氨气,具体反应方程式与传统合成氨 相同:

$$N_2 \rightarrow 2N$$
 (9)

 $N+3H \rightarrow NH_3$ (10)

氨气合成反应方程式可表示为:

N₂+3H₂ ⇔ 2NH₃ ΔH₂₉₈⁰ = -92.4 kJ/mol (11) 总反应方程式为: 3CH₄+2N₂=3C+4NH₃ (12)

其中第1步甲烷分解产生的氢量将成为第2步 常压氨气生成速率的控制步骤.对该反应热力学而 言,第1步反应为吸热反应,而第2步反应为放热 反应,因此对整体甲烷氮气的常压合成氨反应而 言,必然存在最优的催化反应温度.

甲烷分解的固相产物碳易在反应体系中沉积, 通常催化剂的积碳主要以两种形式存在,一种是在 催化剂表面酸性中心上生成焦油状物质,进一步转 化成无定型碳,使得活性位被覆盖,从而导致催化 剂失活;另一种是在活性金属粒子上生成石墨态的 碳丝,长期累积也会造成催化活性降低.为了探究 甲烷分解反应在催化剂上的积碳情况,对反应后的 Fe/TC2 催化剂进行扫描电镜检测,检测结果如图 16 所示.从图中可以看出,甲烷分解反应生成的积 碳主要是丝状积碳,会覆盖催化剂中的活性位并影 响其物理化学结构,长时间累积也会降低催化剂 活性.



图 16 700℃下催化剂 5% Fe/TC2 反应后的 SEM 图 Fig. 16 SEM image of used 5% Fe/TC2 at 700℃

3 结论

3.1 不同载体负载 Fe 基催化剂的筛选实验结 果表明椰壳活性炭载体最优,其氨生成速率为 3.46×10⁻⁷ mol·g⁻¹·s⁻¹.

3.2 通过对 K、Ba、Zr 等多种金属助剂的筛选, 发现 K 促进 5% K-5% Fe 催化剂的氨生成速率最高, 且负载顺序 5% K-5% Fe/TC2 为 5% Fe-5% K/ TC2 活性的 2.3 倍.

3.3 考察了常压、700 ℃、V_{CH4}/V_{N2}=2/1, 空速 为 2 800 mL/h 的最优工况下, 负载量为 3% K-5% Fe/TC2 催化剂的氨生成速率最大可达 1.04×10⁻⁶ mol・g⁻¹・s⁻¹, 是现有文献报道值 1.26×10⁻⁸ mol・ g⁻¹・s⁻¹ 的 83.5 倍.

参考文献:

- Liu Tao(刘涛), Xu Guo-lin(徐国林). Reforming methane on Ni-Cu/α-Al₂O₃ catalyst to syngas for synthetic ammonia with lower energy consumption(Ni-Cu/α-Al₂O₃催化剂上天然气转化制备低能耗合成氨原料 气)[J]. Chin J Catal (China)(催化学报), 1998, 11 (19): 487-490.
- [2] Zamfirescu C, Dincer I. Using ammonia as a sustainable fuel[J]. Pow Sour, 2008, 185(1): 459-465.
- [3] Lan R, Irvine J T S, Tao S W, et al. Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials[J]. Inter J Hydro Ener, 2012, 37(2): 1482– 1494.
- [4] Huazhang Liu. Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice enlightenment and challenge[J]. Chin J Catal,

2014, **35**(10): 1619–1640.

- [5] Marnellos M. Stoukides. Ammonia synthesis at atmospheric pressure[J]. Sci, 1998, 282: 98-100.
- [6] a. Liu Hua-zhang(刘化章). Recent advances in research of catalysts for ammonia synthesis(合成氨催化剂 研究的新进展)[J]. Chin J Catal(China)(催化学 报), 2001, 22(3): 304-314.

b. Ni Jun (倪 军), Zhu Yong-long (朱永龙), Chen Geng (陈 赓), et al. Efficient Ru/AC catalysts prepared by Co-Impregnation for ammonia synthesis (共浸渍制备 高效的 Ru/AC 氨合成催化剂) [J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2013, 27(6): 530-538.

c. Ni Jun(倪军), Liu Ben-yao(刘本耀), Zhu Yonglong(朱永龙), *et al.* Effects of dual structure promoters on Ru/AC catalyst for ammonia synthesis(双结构助剂 对 Ru/AC 氨合成催化剂稳定性的影响) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2013, **27**(4): 371-376.

- [7] Ozaki A, Aika K, Hori H. New catalyst system for ammonia synthesis [J]. Bull Chem Soc Japan, 1971, 44: 3216.
- [8] Yang Dong-li(杨冬丽), Lin Jing-dong (林敬东), Huang Gui-yu(黄桂玉), et al. Ru/MgO-based catalysts for ammonia synthesis(Ru/MgO 基合成氨催化剂)[J]. J Xiamen Univer(Nat Sci)(厦门大学学报(自然科学 版)), 2009, 48(5): 699-703.
- [9] Amar I A, Christophe T G Petit. Electrochemical synthesis of ammonia from N₂ and H₂O based on (Li, Na, K)₂CO₃. Ce_{0.8}Gd_{0.18}Ca_{0.02}O₂₋₈ composite electrolyte and CoFe₂O₄ cathode[J]. *Inter J Hydro Ener*, 2014, **39**(9): 4322-4330.
- [10] Rong Lan, Khaled A. Alkhazmi, Ibrahim A. Amar. Synthesis of ammonia directly from wet air at intermediate temperature[J]. Appl Catal B: Enviro, 2014, 152/153: 212-217.
- [11] Chen Guo-tong(陈国通), Liu Rui-quan(刘瑞泉). Ammonia synthesis from methane and nitrogen over AC-supported Fe catalyst(以Fe/活性炭为催化剂由甲烷和氮 气合成氨)[J]. Chemistry (化学通报), 2011, 74 (5): 424-428.
- [12] Luo Yi-wen(罗义文), Qi Ji-hong(漆继红), Tang Cong-ming(唐聪明), et al. Study on the direct conversion of nature gasto nano carbon black and acetylene via nitrogen plasma(等离子体裂解天然气制纳米炭黑和乙 炔)[J]. J Mater Sci Engin(材料科学与工程学报), 2003, 21(5): 733-736.
- [13] Wang Jin-yan(王金艳). Preparation and performance study on catalyst for methane and nitrogen directly syn-

522

thesis ammonia at atmospheric pressure(甲烷、氮气常 压直接合成氨催化剂的制备及其性能研究)[D]. *Master thesis of Northwest University*(西北大学硕士毕业 论文), 2014, 6-11.

- [14] Wu Shan(吴山), Zheng Chun-ming(郑春明), Chen Ji-xin(陈继新), et al. Interaction among metal, promoter and support over cesium/active carbon-promoted ruthenium-based catalyst for ammonia synthesis(Cs/活性 炭促进的 Ru 基合成氨催化剂中金属、助剂和载体间 的相互作用)[J]. Chin J Catal(China)(催化学报), 2004, 11(25): 873.
- [15] a. Tennison S R. Phenolic-resin-derived activated carbons[J]. Appl Catal A: Gener, 1998, 173(2): 289– 311.

b. Xiang Shuang-long(项双龙), Yang Xiao-jun(杨小 俊), Zhang Yu-lian(张育莲), et al. Preparation and application of coconut shell activated carbon covalently immobilized palladium complexes(椰壳活性炭共价固 载钯离子有机配合物催化剂的制备与应用)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2013, **27**(1): 55-62.

c. Shao Zheng-feng(邵正锋), Li Chuang(李 闯), Liang Chang-hai(梁长海). Preparation of Pd-Fe catalysts via galvanic replacement reaction and their catalytic hydrogenation performance(置换反应制备 Pd-Fe 双金属 催化剂及其催化加氢性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(1): 47-53.

[16] a. Zhong Z H, Aika K, Mi kiewicz E. Ammonia synthesis over barium promoted cobalt catalysts supported on graphifised carbon [J]. J Catal, 2007, 249(1): 24-33.

> b. Song Ai-ying(宋爱英), Lv Gong-xuan(吕功煊). Support effect on the catalytic activity of Pt catalysts in catalytic wet air oxidation of methylamine(载体对 Pt 催 化剂在一甲胺湿式氧化中的催化性能影响研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(3): 242-250.

- [17] Zhang Ai-jun(张爱军), Wu Hong-li(武红丽), Cao Fei (曹飞), et al. Effect of potassium promoters on catalytic performance of copper aluminum borate for dehydrocyclization of o-Ethylaniline (钾助剂对硼铝酸铜催化 O-乙基苯胺脱氢环化性能的影响)[J]. Chin J Catal (China)(催化学报), 2008, 22(5): 434-438.
- [18] Liang C H, Wei Z B, Xin Q, et al. Ammonia synthesis over Ru/C catalysts with different carbon supports promoted by barium and potassium compounds[J]. *Appl Catal* A: Gener, 2001, 208(1): 193-201.

- [19] Jiang Li-long(江莉龙), Ye Bing-huo(叶炳火), Wei Ke-mei(魏可镁). Effects of K₂CO₃ content on structure and properties of Ni-Cu-Mn-K/A1₂O₃ catalysts for watergas shift reaction(K₂CO₃ 含量对Ni-Cu-Mn-K/A1₂O₃ 水 煤气变换催化剂结构和性能的影响)[J]. Chin J Inorg Chem(无机化学学报), 2007, 23(10): 1733-1737.
- [20] Shang Li-xia(尚丽霞), Xie Wei-guo(谢卫国), Lv Shao-jie(吕绍洁). Effect of alkaline metal promoters on properties of Ni/CaO-Al₂O₃ catalyst for the reaction of methane with air(添加碱金属对甲烷与空气制合成气 的催化剂性能的影响)[J]. J Mol Catal(China)(分子 催化), 2002, 16(1): 31-34.
- [21] Liang C H, Wei Z B, Xin Q. Ammonia synthesis over Ru/C catalysts with different carbon supports promoted by barium and potassium compounds[J]. Appl Catal A: Gener, 2001, 208(1): 193-201.
- [22] Kustov A, Frey A M, Larsen K E, et al. CO methanation over supported bimetallic Ni-Fe catalysts: From computational studies towards catalyst optimization [J]. Appl Catal A: Gener, 2007, 320: 98-104.
- [23] Panagiotopoulou P, Kondarides D I, Verykios X E. Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts: Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance [J]. Appl Catal A: Gener, 2008, 344(1): 45-54.
- [24] Cunha A F, Orfao J J M, Figueiredo J L. Methane decomposition on Ni-Cu alloyed raney-type catalysts [J]. *Inter J Hydro Ener*, 2009, 34(11): 4763-4772.
- [25] Chai Hai-fang(柴海芳), Han Wen-feng(韩文峰), Zhu Hong(朱虹), et al. Activation process of Ru/AC catalyst for ammonia synthesis doped with barium, potassium nitrate(Ba、K促进的活性炭负载钌基氨合成催化剂 的活化过程)[J]. Chemistry(化学通报), 2007, 6: 439-444.
- [26] Lucio F, DanieleM, Ilenia R. Carbon supported promoted Ru catalyst for ammonia synthesis[J]. Appl Catal A: Gener, 1999, 185(2): 269-275.
- [27] Zadeh S M, Smith K J. Kinetics of CH₄ decomposition on supported cobalt catalysts[J]. J Catal, 1998, 176(1): 115-124.

Promoting Effect of Potassium on the Performance of Iron/cocoanut-char Catalyst in Direct Synthesis of Ammonia from Methane and Nitrogen at Atmospheric Pressure

TAN Wei^{1,2}, WANG Yu-qi^{1,2}*, WANG Jin-yan^{1,2}, ZHENG Lan^{1,2}, HAN Xiao-long^{1,2}, YAO Rui-qing^{1,2}, ZHOU Li-fa²

(1. School of chemical engineering, Northwest University, Xi' an 710069, China;

2. Shaanxi provincial institute of energy resource & chemical engineering, Xi' an 710069, China)

Abstract: A series of catalysts used for synthetic ammonia from methane and nitrogen at atmospheric pressure were prepared by the fractional wetness impregnation method. Based on the performance comparisons of iron catalysts among different supports, the coconut shell activated carbon displayed an excellent catalytic activity than SiO₂, γ -Al₂O₃, and columnar carbon. Through the promoter selection experiments such as Zr, Ce and K, we found that the K promoted iron catalysts has the highest synthetic ammonia rate. XRD, SEM, and BET were carried out to characterize the supports and catalysts, and the results showed coconut shell activated carbon has the most uniform pore distribution with outstanding increase of average pore volume. A crystalline phase of KFeO₂ was generated after the catalyst reduction. The optimal loading sequence and working conditions of synthetic ammonia catalysts were investigated in a fixed bed differential reactor. Experimental results prove that atmospheric pressure, 700 °C , V_{CH4}/V_{N2} = 2/1, flow rate of 2 800 mL/h, 3% K-5% Fe/cocoanut-char can achieve the most favorable synthetic ammonia rate of 1.04×10⁻⁶ mol \cdot g⁻¹ \cdot s⁻¹, which is 83.5 times higher than current literature and would foresee an extensive prospects of industrial application in the future.

Key words: potassium promoting; catalysis; cocoanut-char; methane; ammonia synthesis at atmospheric pressure