

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

吴 山, 郑春明, 陈继新, 郑兴芳, 曾海生, 关乃佳

(南开大学化学学院新催化材料科学研究所, 南开大学-天津大学联合研究院, 天津 300071)

摘要: 以经过 H₂ 处理的活性炭 (HTAC) 为载体, RuCl₃ · nH₂O 和 CsNO₃ 为前驱物, 采用浸渍法制备了 Cs 促进的 Ru/HTAC 合成氨催化剂. 通过常压下催化剂的活性评价, 以及对催化剂进行的 TGA, XRD 和 XPS 表征, 研究了催化剂中金属、助剂和载体间的相互作用. 结果表明, 金属 Ru 促进了助剂 CsOH 的生成, CsOH 能抑制 Ru 颗粒的聚集变大; HTAC 抑制了 CsOH 的挥发, CsOH 可向 HTAC 提供电子, HTAC 的表面至少需被 CsOH 单层饱和覆盖, 才能获得最佳的催化活性; HTAC 既能吸引 Ru 的电子, 又能将所吸引的来自 CsOH 的更多的电子传递给 Ru.

关键词: 钌, 氢氧化铯, 活性炭, 相互作用, 合成氨

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Interaction among Metal, Promoter and Support over Cesium/ Active Carbon-Promoted Ruthenium-Based Catalyst for Ammonia Synthesis

WU Shan, ZHENG Chunming, CHEN Jixin, ZHENG Xingfang, ZENG Haisheng, GUAN Naijia *

(Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Cooperative Institute of Nankai University and Tianjin University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Active carbon-supported cesium-promoted ruthenium-based catalyst for ammonia synthesis was prepared by the impregnation method using hydrogen-treated active carbon (HTAC) as support, and RuCl₃ · nH₂O and CsNO₃ as precursors of metal and promoter, respectively. Through the catalyst activity evaluation at atmospheric pressure and characterization of the catalyst by TGA, XRD and XPS techniques, interaction among metal, promoter and support of the catalyst was investigated and some conclusions were obtained. Metallic Ru facilitates the decomposition of CsNO₃ into promoter CsOH, and CsOH inhibits metallic Ru from conglomeration. HTAC prevents CsOH from volatilization, CsOH donates electron to HTAC and appropriate catalyst with high activity and stability can be obtained when the surface of HTAC is saturated at least by single layer of CsOH at certain content of Ru. HTAC attracts electron of Ru, and meanwhile transfers more electron from CsOH to Ru.

Key words: ruthenium, cesium hydroxide, active carbon, interaction, ammonia synthesis

Ru 基合成氨催化剂因具有操作条件温和、能耗低和效率高等特点而被公认为第二代合成氨催化剂. 以部分石墨化的高比表面活性炭为载体的 Ba 和 Cs 促进的 Ru 基合成氨催化剂, 在 1992 年 11 月由 Kellogg 公司在加拿大的 Ocelot 氨厂实现了商业

化运营, 标志着合成氨催化剂已经进入了一个新的发展时期^[1~3].

目前主要用电子授-受理论和结构敏感理论来解释 Ru 基催化剂的催化性能. 电子授-受理论认为在反应中载体表面的 Ru 原子通过其 *d*-轨道向 N₂

收稿日期: 2004-02-18. 第一作者: 吴 山, 男, 1968 年生, 博士研究生.

联系人: 关乃佳. Tel/ Fax: (022)23500341; E-mail: guanj@public.tpt.tj.cn.

基金项目: 教育部留学回国人员资助项目(外教司留 00247)和教育部南开大学、天津大学科技合作项目.

分子的反键轨道提供电子,使 N_2 的解离性化学吸附易于进行而使反应加速. 因此,载体或助剂向金属 Ru 提供电子的能力越强,则催化剂的活性越高. 结构敏感理论认为 B_5 -型 Ru 原子才是真正的活性中心,活性位原子的数目与金属的形貌有关,而金属颗粒的形状和尺寸是由载体的性质决定的,其中金属颗粒的最佳尺寸为 1~2 nm, B_5 -型 Ru 原子最多不超过 Ru 原子总数的 9%^[4,5].

载体和助剂是 Ru 基催化剂的重要组成部分. 已研究过的载体主要有 MgO ^[6~8]、 Al_2O_3 ^[9]、稀土氧化物^[10]、 $MgAl_2O_4$ ^[4]、分子筛^[11]、表面涂炭的 Al_2O_3 ^[12]、活性炭^[13,14]、BN^[5]、多壁碳纳米管^[15]和碳纳米纤维^[16]等. 其中活性炭来源广泛,具有特殊的电子性质,可完全燃烧而使金属易于回收,因而最具工业化应用优势. 研究发现,CsOH 和 BaO 是 Ru 基催化剂最合适的助剂. 催化剂中金属、助剂与载体之间的相互作用是 Ru 基催化体系的一个重要研究内容,它对设计和改进催化剂具有重要的指导意义. 虽然在此方面已做了许多研究工作,但多数工作只讨论了其中某两个因素间的作用,仍然不很全面. 本文选用经 H_2 处理的活性炭 (HTAC) 作载体,制备了 Cs 促进的 Ru 基催化剂. 研究了催化剂中金属、助剂和载体间的相互作用,并用电子授-受理论对其进行了解释,以期能补充一些对该催化体系有益的理解.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 10 g 活性炭 (20~25 目,天津试剂二厂) 在 700 °C 用 30 ml/min 的 H_2 处理 13 h,得 HTAC 样品. 取 6.5 g HTAC,室温下用 20 ml 的 0.145 mol/L 的 $RuCl_3$ (天津科锐思精细化工有限公司) 溶液浸渍 23 h,缓慢蒸干后在 110 °C 干燥 12 h,所得样品中 $w(Ru) = 4.5\%$,记为 $RuCl_3/HTAC$. 将 $RuCl_3/HTAC$ (5 g) 在 450 °C 下用 40 ml/min 的 H_2 处理 10 h,除去 Cl,并将 HTAC 上吸附的 Ru 还原为 0 价,记为 $Ru/HTAC$. 再用一定量的 $CsNO_3$ (AR,上海试剂一厂) 溶液浸渍 $Ru/HTAC$ 样品 24 h,使 Cs 和 Ru 的理论原子数比分别为 1,5,10,15 和 20,样品缓慢蒸干后在 110 °C 干燥 12 h,相应记为 $nCs-Ru/HTAC$ ($n = 1,5,10,15$ 和 20).

1.2 催化剂的表征

XRD 测试在 Rigaku D/max 型 X 射线衍射仪上

进行,Cu K 射线源,管电压 40 mV,管电流 100 mA. XPS 测试在 PHI 5300/ESCA 型 X 射线光电子能谱仪上进行,Mg 靶,污染碳 C 1s ($E_b = 284.6$ eV) 为内标,通能 89.45 eV,真空度大于 1×10^{-7} Pa. TGA 测试在 NETZSCH TG 209 型分析仪上进行,所用气体为 H_2 ,流速 30 ml/min,用铂坩埚盛装样品. BET 测试在 CHEMBET-3000 型物理吸附仪上进行,高纯液氮为吸附质,采用 $p/p_0 = 0.1, 0.204$ 和 0.306 三点法测定.

1.3 催化剂的活性评价

氨合成反应在内径为 8 mm 的不锈钢微型反应器中常压下进行,催化剂装量 0.2 g,反应气体为体积比为 3 的 N_2-H_2 混合气,气体流速 30 ml/min. 测定活性前先将反应器温度以 4.3 °C/min 的速率升至 450 °C,进行活化催化剂 3 h,然后以 0.5 °C/min 的速率降温至所需的反应温度. 待活性稳定 (约 2 h) 后,将反应后的混合气体通入一定浓度的含 2 滴甲基红指示剂的稀硫酸溶液中,调节稀硫酸的量,使溶液在 8 min 后变色,根据溶液的变色时间和所消耗的稀硫酸量计算出催化剂的氨合成活性. 取多次测量结果的平均值作为该温度下的活性,其单位用 $\mu mol/(h \cdot g)$,绘制出催化剂的活性随反应温度变化的曲线.

2 结果与讨论

2.1 TGA 结果

根据文献[8]报道, $CsNO_3$ 在 H_2 气氛下受热后分解成 CsOH,同时有 NH_3 生成. 纯 $CsNO_3$ 的分解温度为 340 °C 以上,生成的 CsOH 由于沸点较低,在 550 °C 左右即可完全挥发.

由 10Cs-Ru/HTAC 的 TGA 曲线 (图 1) 可见, $CsNO_3$ 在 120 °C 左右即开始分解,在 250 °C 左右基本分解完全,同时催化剂的失重值与 $CsNO_3$ 完全转变为 CsOH 的理论失重值基本吻合. 这是因为 $CsNO_3$ 在吸附到载体上之前, $RuCl_3$ 中的 Cl 已被除去,Ru 已被还原成金属原子,金属 Ru 颗粒表面吸附了许多活泼 H,从而使 $CsNO_3$ 的分解温度得以降低,即金属 Ru 促进了助剂前驱物 $CsNO_3$ 向活性助剂 CsOH 的转化. 这与在评价催化剂活性时所观察到的新鲜催化剂在 120~130 °C 时就开始有 NH_3 产生,而重复使用的催化剂在此温度基本观察不到活性的现象相一致. 图 1 中 90 °C 前的失重是由于脱除表面所吸附的水引起的,在计算时已扣除.

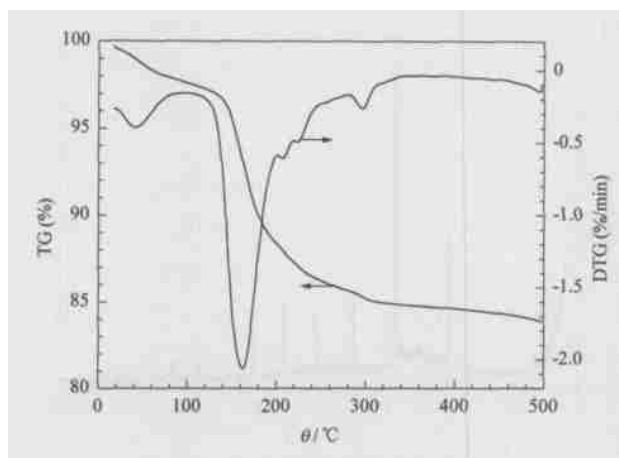


图 1 10Cs-Ru/HTAC 的 TGA 曲线
Fig 1 TGA profiles of 10Cs-Ru/HTAC
(HTAC—Hydrogen-treated active carbon)

2.2 XPS 结果

图 2 为不同样品的 Ru 3d 的 XPS 谱,其中 283 ~ 286 eV 的谱峰为 C 1s 和 Ru 3d_{3/2} 所形成的复合峰. 与 RuCl₃·nH₂O 相比,Ru/HTAC 中 Ru 3d_{5/2} 的结合能明显变小,虽然 Ru/HTAC 中的 Ru 已被还原成金属原子,但其 Ru 3d_{5/2} 的结合能(280.50 eV)却比金属 Ru 的标准结合能(280.05 eV)高; RuCl₃/HTAC 中 Ru 3d_{5/2} 的结合能也明显高于 RuCl₃·nH₂O. 由此可见,HTAC 载体与 Ru 之间发生了强相互作用,HTAC 因具有许多酸性基团而吸引 Ru 的电子. 根据电子授-受理论的观点,这样的作用结果对氨合成反应是非常不利的,文献报道非促进活性炭负载的 Ru 基合成氨催化剂无活性,其原因即在于此.

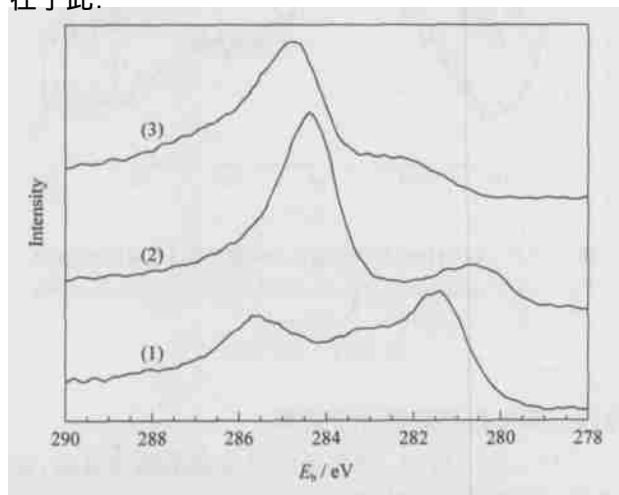


图 2 不同样品的 Ru 3d 的 XPS 谱
Fig 2 XPS spectra of Ru 3d of different samples
(1) RuCl₃·nH₂O, (2) Ru/HTAC, (3) RuCl₃/HTAC

实验发现,当用 Cs(CsOH) 促进 Ru/HTAC 后,其活性大大提高. 根据电子授-受理论的观点,这是因为 CsOH 的电负性较低,因而 CsOH 可向载体提供电子,HTAC 具有良好的导电性,将电子传递给金属 Ru,使催化剂的活性得以提高. 图 3 为反应前后 nCs-Ru/HTAC 的 Ru 3d 的 XPS 谱. 比较图 3(b) 中各样品和图 2 中 Ru/HTAC 的 Ru 3d_{5/2} 的结合能值,却未发现助剂 CsOH 的存在使催化剂 Ru 3d_{5/2} 的结合能明显变小. 同样,在反应后 nCs-Ru/HTAC 的 Cs 3d_{5/2} 的 XPS 谱中(略)也未见到 Cs 3d_{5/2} 的结合能与 CsOH 的标准结合能相比较而发生规律性的增加,即无法证明 CsOH 已将电子传递给 Ru 或 HTAC. 这一方面说明要验证电子授-受理论还需在实验手段和方法上进行改进;另一方面说明该理论还有待进一步完善.

图 3(a) 为反应前 nCs-Ru/HTAC 的 Ru 3d 的 XPS 谱. 通过比较图 3(a) 和图 3(b) 可以看出,反应前各催化剂 Ru 3d_{5/2} 峰的强度均低于反应后. 这可

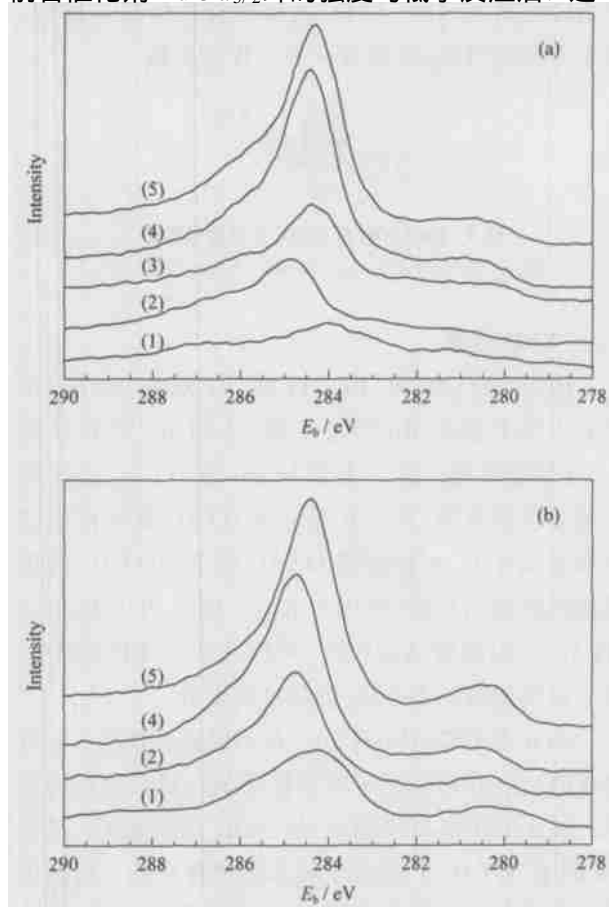


图 3 nCs-Ru/HTAC 反应前后的 Ru 3d 的 XPS 谱
Fig 3 XPS spectra of Ru 3d of nCs-Ru/HTAC before (a) and after (b) ammonia synthesis reaction
n: (1) 1, (2) 5, (3) 10, (4) 15, (5) 20

能是因为反应前金属 Ru 颗粒的表面被 HTAC 中的有机小分子物种所覆盖,使催化剂表面金属 Ru 的含量降低;而反应后由于助剂前驱物 CsNO_3 已经被还原成助剂 CsOH , CsOH 可以抑制有机物分子向金属 Ru 表面延伸覆盖,使催化剂中金属 Ru 的表面暴露出来,从而使其表面含量增大. 由于 CsOH 生成后金属 Ru 的表面含量增大,也因此说明 CsOH 在金属 Ru 表面覆盖较少,即金属 Ru 与助剂 CsOH 之间的相互作用较弱. 因此可以推测, CsOH 和金属 Ru 之间最有可能发生直接接触的地方如图 4 所示,即在助剂、金属及载体三相共接触处,即所谓的 hot ring (热环) 处,这种推测与文献[17]的报道一致. 因此,如果助剂 CsOH 和金属 Ru 之间确实发生了电子传递,那么这种传递可能如前所述是通过 HTAC 完成的,也有可能在此 hot ring 处直接进行,或两种情况同时发生. 另外,助剂 CsOH 对金属 Ru 的影响也有可能是在 hot ring 处通过改变金属 Ru 表面的静电场,使其表面电荷分布发生变化,电子逸出功降低来实现的. 同样,这种解释仍然只是推测,还未得到确切验证,尚有许多工作需要做.



图 4 Ru, CsOH 和 HTAC 之间的位置图
Fig 4 Scheme of Ru and CsOH location on HTAC

2.3 XRD 结果

$\text{RuCl}_3/\text{HTAC}$ 和 Ru/HTAC 的 XRD 谱(略)中均未出现明显的 Ru 的特征峰,表明 Ru 的颗粒较小,分散度较高. 这一方面与 Ru 和 HTAC 之间强的相互作用有关,另一方面也与 HTAC 具有较高的比表面积有关,实验测得 HTAC 和 Ru/HTAC 的比表面积分别为 1026 和 $915 \text{ m}^2/\text{g}$. 图 5 为 $15\text{Cs}/\text{Ru}/\text{HTAC}$ 反应前的 XRD 谱. 可以看出, XRD 谱中出现了强度很高的 CsNO_3 的特征衍射峰.

图 6 为 $15\text{Cs}/\text{Ru}/\text{HTAC}$ 在不同温度反应 3 h 后的 XRD 谱,在活性测定中该催化剂表现出稳定的活性. 图 6 中并未出现明显的 CsOH 的特征峰,说明 CsOH 在 HTAC 上是以非晶态形式存在的. 这是由于 CsOH 和 HTAC 间存在强的相互吸引作用所致. 反应保持了稳定的活性,证明催化剂中的 CsOH 在该温度下至少在数小时内是可以稳定存在的,并未象纯 CsOH 那样完全挥发掉. 这是由于 HTAC 对其

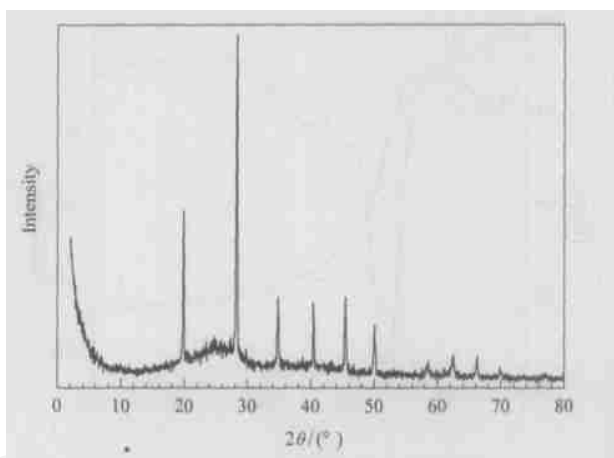


图 5 反应前的 $15\text{Cs}/\text{Ru}/\text{HTAC}$ 的 XRD 谱
Fig 5 XRD pattern of $15\text{Cs}/\text{Ru}/\text{HTAC}$ before ammonia synthesis reaction

强烈的吸附作用抑制了其挥发,也是 CsOH 能作为稳定的助剂而发挥作用的根本原因.

如图 6(1) 所示, $15\text{Cs}/\text{Ru}/\text{HTAC}$ 在 500°C 反应 3 h 后,仍未出现 Ru 的特征衍射峰,说明助剂 CsOH 具有很好的抑制金属 Ru 颗粒聚集的功能. 但是,这种抑制能力也是有限的,当超过一定温度和时间时, CsOH 仍然难以阻止金属 Ru 颗粒的聚集,因而出现了如图 6(2) 所示的金属 Ru 的特征衍射峰.

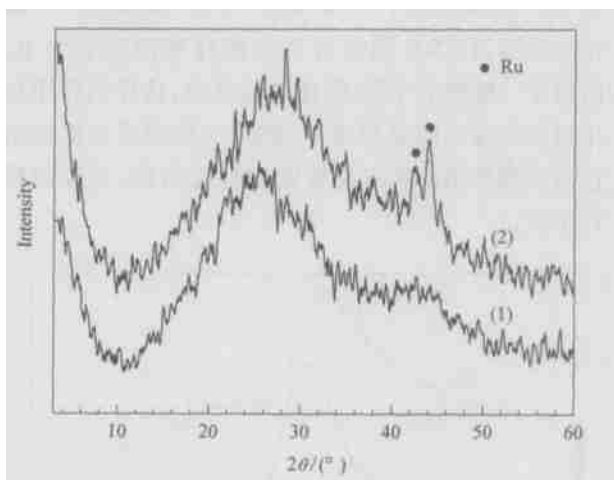


图 6 $15\text{Cs}/\text{Ru}/\text{HTAC}$ 在不同温度合成氨反应 3 h 后的 XRD 谱
Fig 6 XRD patterns of $15\text{Cs}/\text{Ru}/\text{HTAC}$ after ammonia synthesis for 3 h at different temperatures
(1) 500°C , (2) 500°C

2.4 催化剂的活性评价结果

$1\text{Cs}/\text{Ru}/\text{HTAC}$ 催化剂的氨合成活性非常低,在最适宜的反应温度 414°C 时,活性只有 $78 \mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g})$. 图 7 为催化剂 $n\text{Cs}/\text{Ru}/\text{HTAC}$ ($n = 5, 10, 15, 20$) 的氨合成活性随反应温度的变化. 可以

看出,这些催化剂表现出相似的催化活性,最适宜反应温度均在 415 左右,最高活性值为 1 200 $\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 左右,显示出较高的催化合成氨活性。

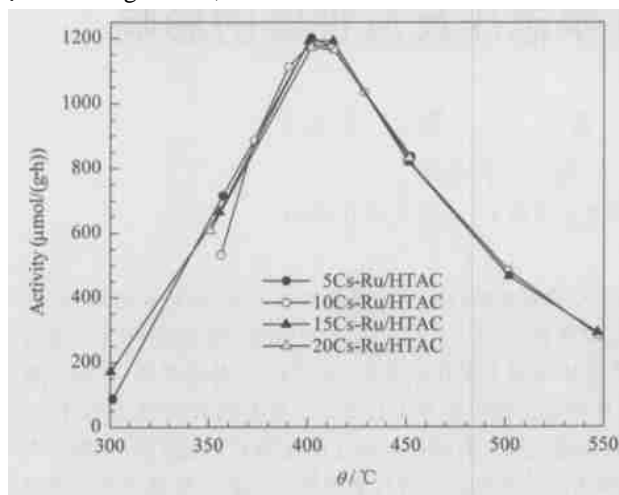


图 7 $n\text{Cs-Ru/HTAC}$ 的催化活性 ~ 反应温度曲线

Fig 7 Dependence of catalytic activity of $n\text{Cs-Ru/HTAC}$ on reaction temperature

1Cs-Ru/HTAC 的活性较低,这是由于催化剂中 CsOH 的含量较低所致。 CsOH 的熔点为 272.3,在合成氨反应中主要以液态形式存在,在 HTAC 表面上具有一定的流动性。因 CsOH 的量较少,且其与 Ru 间的相互吸引力较弱, CsOH 以吸附在 HTAC 上为主,故而所形成的 hot ring 点比较少,同时通过 HTAC 向金属 Ru 提供电子的能力也较弱。

$n\text{Cs-Ru/HTAC}$ ($n = 5, 10, 15, 20$) 的催化活性相似,是因为它们都含有足够量的 CsOH 。若近似地认为 CsOH 吸附在 HTAC 上时只有 Cs^+ 与 HTAC 直接作用接触^[10],根据 Cs^+ 的离子半径 (0.181 nm) 和 Ru/HTAC 的比表面积 ($915 \text{ m}^2/\text{g}$) 计算可知, 5Cs-Ru/HTAC 已基本接近 CsOH 在 HTAC 上的饱和单层吸附。事实上,在制备催化剂时就已经发现,当 $n = 15$ 和 20 时,即 Cs 与 Ru 的原子数比为 15 和 20 时,都有少量 CsNO_3 晶体不能被完全吸附到载体上,即 $n\text{Cs-Ru/HTAC}$ 中的 $n = 15$ 和 20 是不准确的。虽然 $n\text{Cs-Ru/HTAC}$ ($n = 5, 10, 15, 20$) 中 CsOH 含量不完全相同,但是样品中 HTAC 与 CsOH 的接触面积基本相同,即 HTAC 与 CsOH 之间的相互作用基本相同,同时它们所具有的可能起到关键作用的 hot ring 的数目也应该是基本相同的,从而使它们具有相似的氨合成活性。

值得一提的是,本文所发现和讨论的金属、助剂和载体三者之间的相互作用关系仍然是相当不全面的,如文献报道的 Ru 能够促进 HTAC 发生甲烷化反应,在此就没有涉及到,而且有的结论如 hot ring 点的存在和 CsOH 将电子最终传递给了 Ru 等,依然只是推测,尚未得到有力的证据证明,因此还有大量工作有待完善。

参 考 文 献

- 1 陈建军,黄传荣,甘世凡. 化工进展(Chen J J, Huang Ch R, Gan Sh F. *Chem Ind Eng Progr*), 2002, **21**(6): 417
- 2 Rarog W, Kowalczyk Z, Sentek J, Skladanowski D, Zielinski J. *Catal Lett*, 2000, **68**(3/4): 163
- 3 刘化章. 催化学报(Liu H Zh. *Chin J Catal*), 2001, **22**(3): 304
- 4 Jacobsen C J H, Dahl S, Hansen P L, Tornqvist E, Jesen L, Topsoe H, Prip D V, Moenshaug P B, Chorkendorff I. *J Mol Catal A*, 2000, **163**(1/2): 19
- 5 Hansen T W, Wagner J B, Hansen P L, Dahl S, Topsoe H, Jacobsen C J H. *Science*, 2001, **294**(5546): 1508
- 6 Wu Sh, Chen J X, Zheng X F, Zeng H Sh, Zheng Ch M, Guan N J. *Chem Commun*, 2003, (19): 2488
- 7 Hinrichsen O, Rosowski F, Hornung A, Muhler M, Ertl G. *J Catal*, 1997, **165**(1): 229
- 8 Aika K, Takano T, Murata S. *J Catal*, 1992, **136**(1): 126
- 9 Moggi P, Albanesi G, Predieri G, Spoto G. *Appl Catal A*, 1995, **123**(1): 145
- 10 Niwa Y, Aika K-I. *J Catal*, 1996, **162**(1): 138
- 11 Fishel C T, Davis R J, Garces J M. *J Catal*, 1996, **163**(1): 148
- 12 Rao K S R, Masthan S K, Prasad P S S, Rao P K. *Appl Catal*, 1991, **73**(1): L1
- 13 王晓南,朱虹,夏伟琴,刘化章. 催化学报(Wang X N, Zhu H, Xia W Q, Liu H Zh. *Chin J Catal*), 2000, **21**(3): 276
- 14 Zeng H Sh, Inazu K, Aika K-I. *J Catal*, 2002, **211**(1): 33
- 15 Chen H-B, Lin J-D, Cai Y, Wang X-Y, Yi J, Wang J, Wei G, Lin Y-Z, Liao D-W. *Appl Surf Sci*, 2001, **180**(3/4): 328
- 16 Liang Ch H, Li Zh L, Qiu J Sh, Li C. *J Catal*, 2002, **211**(1): 278
- 17 Kowalczyk Z, Krukowski M, Rarog-Pilecka W, Szmigiel D, Zielinski J. *Appl Catal A*, 2003, **248**(1/2): 67

(Ed YHM)