

高通量筛选技术在氨分解制不含 CO_x 氢中的应用刘红超^{1,2}, 王 华¹, 沈江汉^{1,2}, 孙 颖^{1,2}, 刘中民¹

(1. 中国科学院 大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

[摘要] 采用高通量筛选技术对负载型过渡金属催化剂催化氨分解制不含 CO_x 氢进行研究。实验结果表明, 负载型 Ru, Ir, Co, Ni 等催化剂对氨分解制氢具有很高的活性。与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 13X, TiO_2 , NaY 相比, SiO_2 对催化剂催化性能提高最大。氨的转化率随着反应温度的升高而提高, 随着空速增加(在一定的范围内)而降低。15% Co/ SiO_2 在 843 K、空速为 5 L/(h·g) 时, 氨的转化率达到 99%。

[关键词] 高通量筛选; 氨; 氢气

[中图分类号] TQ 246 [文献标识码] A

组合技术最大的特点是可以一次合成成百上千个目标化合物且通过高通量筛选技术筛选出性能最佳的试样。因此组合技术应用到多相催化领域受到了人们的普遍关注^[1-3], 很多综述性文章^[4,5]对组合多相催化的研究进展进行了评述。

质子膜燃料电池由于具有能量转换效率高、零污染排放的优点受到了人们的重视^[6]。由于 CO_x 的存在会降低质子膜燃料电池的使用寿命, 因此, 有必要开发不含 CO_x 的洁净氢源。由于氨分解产物为 N_2 和 H_2 且使用适当的吸附剂就能把少量未分解的氨降到 2×10^{-7} 以下; 同时, 与甲醇重整制氢相比氨分解制氢更经济^[7]。所以, 氨分解制取不含 CO_x 的氢得到了很多研究者的关注^[6,8,9]。文献^[10]对氨分解制不含 CO_x 氢的进展作了详细的评述。在氨分解制不含 CO_x 氢的研究中, 主要集中在对贵金属催化剂的评价筛选, 缺乏系统的对非贵金属催化剂的考察评价。

本工作借助于自行开发的组合多相催化技术平台, 对负载型过渡金属催化剂氨分解制不含 CO_x 氢进行高通量筛选, 并对不同的载体以及反应条件对催化剂性能的影响进行了研究。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, TiCl_3 , H_2IrCl_6 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及其它的金属硝酸盐溶于水, VOC_2O_4 溶于草酸, PdCl_2 溶于稀盐酸, 配成一定浓度的溶液, 利用组合制备系统^[2]采用传统湿式的等体积浸渍方法制备催化剂。催化剂的载体使用前焙烧 3 h, 然后放在干燥器内备用。

1.2 实验装置

实验采用了自行设计的 40 通道快速升温反应

器^[3]。该反应器的主体部分是钻有多个直径一致细孔的不锈钢圆柱体。孔的上端有内螺纹, 下端连接不锈钢毛细管。装填催化剂的反应器通过螺纹密封在圆柱体上。通过催化剂床层的物料由 40 根不锈钢毛细管导入多通道质谱检测系统^[2,3]。

1.3 催化剂的表征

1.3.1 元素组成

催化剂的元素含量组成由荷兰 Philips 公司 Magix601 型 X 射线荧光光谱仪测定。催化剂研磨成细粉后压片, 采用无标定量法测定负载组份的含量。

1.3.2 比表面和孔分布测定

采用美国 Micrometric2010 物理吸附仪测定催化剂的比表面和孔道分布。试样首先在 573 K 抽空处理 6 h, 然后以氮气为吸附气体, 在液氮温度下进行物理吸附测定。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的高通量筛选

在进行高通量筛选时, 每个反应管中催化剂装填量大约为 0.1 g (40~60 目) (依据各通道的气体流动速度的差别进行适当的调节), 以保证 40 通道中反应空速相同。催化剂在 823 K 于 He 气氛中进行活化 2 h, 降至 573 K, 通入 75% 的高纯氨气以及 25% 的 He (作为参比气), 氨的反应空速为 900 mL/(h·g), 从 573 K 以 4 K/min 的速率程序升温至 923 K, 在 923 K 保持一定的时间。在反应过程中利用多路阀质谱检测系统进行在线检测。为了保证分析时没有上一个试样的残留, 在进行取样前用所选择通道的气体对系统吹扫 6 s, 每一个通道的取样时

[作者简介] 刘红超(1978-), 男, 河南省许昌市人, 博士生。联系人: 刘中民, 电话 0411-84379149, 电邮 liuzm@dicp.ac.cn。

间为9 s,这样对每个通道的分析需要15 s,完成一个循环仅需要10 min。为了完成所有试样的分析,选定它们的碎片进行检测,它们是: m/e 2(H_2), 4(He), 16(NH_3), 18(H_2O), 28(N_2)。

图1是923 K氨在以 SiO_2 为载体各种过渡金属为活性组分的催化剂上的反应结果。由于有3个反应管尾端连接的毛细管被堵塞,图1仅列了在其余37个催化剂上的反应结果。从图1可以看出:在不同的催化剂上相应物质的相对信号强度是有着明显的差别,特别是空白通道与相邻通道间数据没有相互影响,这说明不同的催化剂对氨分解的催化性能可以借助于组合技术得以有效的区分;在单个催化剂上随着氨信号强度的降低氢和氮信号强度会相应的升高,说明检测结果是可信的;在装填相同催化剂上相应物质的相对信号强度基本保持一致,这说明了各个反应管的反应条件保持了基本的一致,数器具有可重复性。

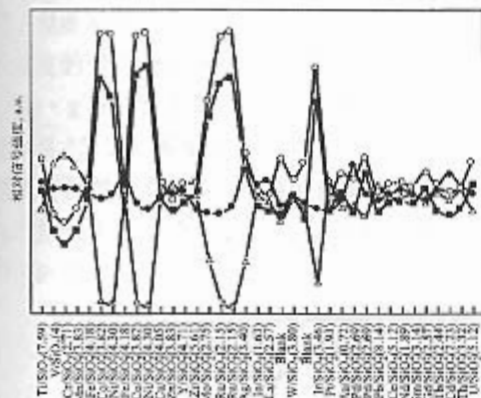


图1 在923 K时氨在负载过渡金属上的反应物和产物的相对信号强度
△ NH_3/He ; ● H_2O/He ; ○ N_2/He ; ■ H_2/He

由图1可以看出,以Ru, Ir等贵金属和Ni, Co等非贵金属为活性组分的负载型催化剂对氨分解均具有较高的催化活性,且Ru的反应活性最高。Choudhary^[8]和Yin等^[9]也得出了有相同的结论。除以上催化剂外,从图1中可以看出,以Mo为活性组分的负载型催化剂也存在一定的活性。在氨气气氛中利用程序升温技术能够使得 MoO_3 生成大比表面积的 Mo_2N ^[11]且对氨分解具有极高的催化活性^[12]。我们在在线检测分析的过程中也发现Mo催化剂上水的相对信号强度略有增加,这也说明了部分 MoO_3 在程序升温的过程中被部分氮化。因此,认为Mo催化剂对氨分解具有一定的活性是由于在氨气氛下 MoO_3 部分被氮化从而形成 Mo_2N 。

图2给出了分别以 SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, 13X, TiO_2 ,

NaY为载体的镍催化剂对氨分解催化性能的比较。从图2可以看出,催化剂对氨分解的催化活性顺序为 $Ni/SiO_2 > Ni/\gamma-Al_2O_3 > Ni/13X > Ni/TiO_2 > Ni/NaY$ 。Choudhary等^[8]在镍负载在HZSM-5, HY, Al_2O_3 , SiO_2 载体上对氨分解制氢的研究中也发现 Ni/SiO_2 催化性能在一定的范围内是最好的。

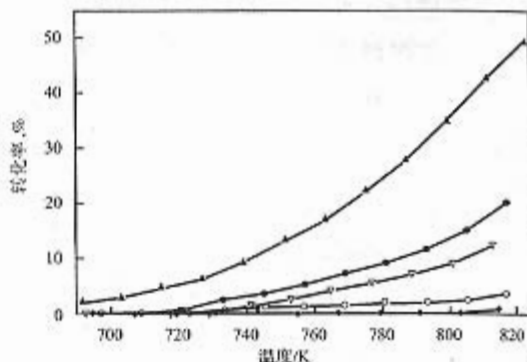


图2 负载4%镍的不同载体对氨分解的影响

▲ Ni/SiO_2 ; ● $Ni/\gamma-Al_2O_3$; ▽ $Ni/13X$; ○ Ni/TiO_2 ; ◆ Ni/NaY

图3给出了不同载体对Co催化剂的催化活性的影响。由图3可见,催化剂对氨分解的催化活性顺序为 $Co/SiO_2 > Co/\gamma-Al_2O_3 > Co/13X > Co/TiO_2 > Co/NaY$,和镍催化剂有着一致的变化。由图2和图3对比可以看出,尽管活性组分不同,但是,载体对催化剂的影响的变化是一致的。表1给出了各种载体的物理吸附表征参数。同样是金属氧化物载体, SiO_2 的比表面积和孔体积比 $\gamma-Al_2O_3$ 和 TiO_2 的都大,这样有可能导致在相同量的条件下所负载的金属氧化物可以更多地进入 SiO_2 的孔道,从而分散比较均匀;和分子筛13X和NaY载体相比,尽管它们的比表面积基本一致,但是,13X和NaY的孔径分别为0.9~1 nm和0.7~0.8 nm,与 SiO_2 相比较小,同时,由于Al在分子筛孔道中的存在使得分子筛内部电场对活性组分的分布产生影响;分子筛孔比较小也有可能影响反应物或产物分子在催化剂上的吸附和扩散。以上原因可能导致了同时具有微孔和中孔结构的 SiO_2 作为载体表现出较13X和NaY更好的催化活性。

尽管分子筛13X和NaY的碱性比 SiO_2 和 $\gamma-Al_2O_3$ 要强一些,但是有可能由于其物理性质的差异,导致了它们作为载体未能够影响催化剂的催化性能。因此,我们认为在氨分解制氢的研究中,催化剂载体的酸碱性以及导电性固然对催化剂的催化性能有很大的影响,但是载体的孔径、孔分布以及比表面等物理性质对催化剂的制备以及催化剂的催化性

能的影响是不能够忽视的。

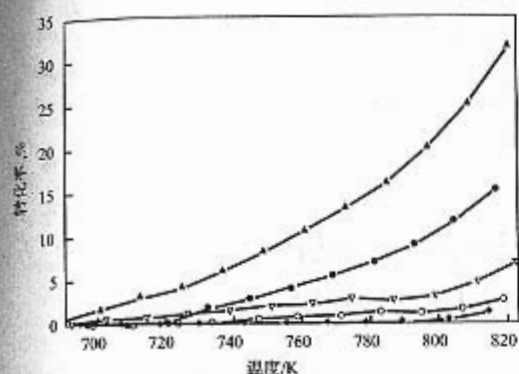


图3 负载4%钴下不同载体的影响

▲ Co/SiO₂; ● Co/γ-Al₂O₃; ▽ Co/13X; □ Co/TiO₂; ◆ Co/NaY

2.2 催化剂的固定床评价

为了进一步考察温度在不同空速下对氨分解反应的影响,采用了传统的固定床反应装置对 15% Co/SiO₂ 进行了进一步的研究。图 4 给出了不同空速下温度对氨分解的影响。从图 4 中可以看出,随着温度的升高氨的转化率不断的升高。在空速为 5 L/(h·g) 时随着温度从 773 K 到 843 K 的增加转化率从 53.5% 增加到 99.1%, 在 853 K 的时候色谱检测不到氨的信号。在相同的温度的条件下,当空速增加到 10 L/(h·g) 时,氨的转化率明显低于低空速时的结果。

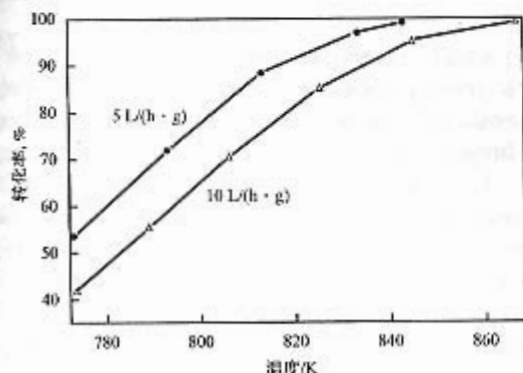


图4 温度在不同空速下对氨催化分解活性的影响

3 结论

(1) 利用高通量筛选技术可以实现了氨分解制氢催化剂快速筛选。

(2) 在氨分解制氢的催化剂筛选过程中筛选了

近百个催化剂,发现以 Ru、Ir、Ni 和 Co 等催化剂对氨分解具有较高的活性。

(3) 载体的物理性质如比表面、孔径以及孔分布等对催化剂的制备及催化性能具有极大的影响。

(4) 温度的增加有助于氨转化率的提高,空速在一定范围内的增大则会导致氨转化率的降低。15% Co/SiO₂ 在空速为 5 L/(h·g) 温度为 843 K 的条件下能够使得氨的转化率达到 99%。

参考文献

- Hoffmann C, Schmidt H W, Schüth F. A Multipurpose Parallelized 49-Channel reactor for the Screening of Catalysts: Methane Oxidation as the Example reaction. *J Catal*, 2001, 198(2): 348-354
- Wang H, Liu Z M, Shen J H. Quantified MS Analysis applied to Combinatorial Heterogeneous Catalyst Libraries. *J Combin Chem*, 2003, 5: 802-808
- Wang H, Liu Z M, Shen J H, et al. High-Throughput Characterization of Heterogeneous Catalysts by Temperature-Programmed Analysis Method. *Catal Commun*, 2004, 5: 55-58
- 王华, 刘中民. 组合多相催化研究进展. *化学进展*, 2003, 15(4): 256-263
- Senkan S. Combinatorial Heterogeneous Catalysis - a New Path in an Old Field. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(2): 312-329
- Chellappa A S, Fisher C M, Thomson W J. Ammonia Decomposition Kinetics over Ni-Pt/Al₂O₃ for PEM Fuel Cell Applications. *Appl Catal A*, 2002, 227(1-2): 231-240
- Metkemeijer R, Achard P. Comparison of Ammonia and Methanol Applied Indirectly in a Hydrogen Fuel Cell. *Int J Hydrogen Energy*, 1994, 19(6): 535-542
- Choudhary T V, Sivadinarayana C, Goodman D W. Catalytic Ammonia Decomposition: CO_x-Free Hydrogen Production for Fuel Cell Application. *Catal Lett*, 2001, 72(3-4): 197-201
- Yin S F, Zhang Q H, Xu B Q, et al. Investigation on the Catalysis of CO_x-Free Hydrogen Generation from Ammonia. *J Catal*, 2004, 224(2): 384-396
- Yin S F, Xu B Q, Zhou X P, et al. A Mini-Review on Ammonia Decomposition Catalysts for On-Site Generation of Hydrogen for Fuel Cell Applications. *Appl Catal A*, 2004, 277(1-2): 1-9
- Volpe L, Boudart M. Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Surface Area: I. Nitrides. *J Solid State Chem*, 1985, 59(3): 332-347
- Wise R S, Markel E J. Catalytic NH₃ Decomposition by Topotactic Molybdenum Oxides and Nitrides: Effect on Temperature Programmed γ-Mo₂N Synthesis. *J Catal*, 1994, 145(2): 335-343

(编辑 李治泉)