

氧化镁载体和氧化钡助剂对钌基氨合成催化剂结构和性能的影响

杨晓龙^{1,2} 夏春谷¹ 唐立平^{1,2} 熊绪茂¹ 慕新元¹ 胡 斌^{*,1}

(¹ 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用不同来源氧化镁(市售 MgO-1, 合成 MgO-2)作为钌基氨合成催化剂载体, 浸渍法制备了添加不同 BaO 助剂含量的 Ba-Ru/MgO 催化剂, 通过 X 射线衍射(XRD)、热重-量热扫描分析(TG/DSC)、N₂-低温物理吸附、透射电镜(TEM)、H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)和 CO₂ 程序升温脱附(CO₂-TPD)等手段对其进行了表征, 考察了不同来源的 MgO 和 BaO 助剂含量对负载型钌基氨合成催化剂的物相结构、织构性质、微观形貌、Ru 物种的还原性质和体系酸碱性质以及催化剂的氨合成活性等方面的影响。结果表明, MgO 的物理性质对所制备的钌基氨合成催化剂的结构以及氨合成活性有较大影响。MgO-2 比表面较大, 总碱性位数量较多, 负载在其表面的 Ru 粒子粒径在 2 nm 左右, $n_{\text{Ba}}:n_{\text{Ru}}$ 为 1.0 时, Ba-Ru(1:1)/MgO-2 催化剂表面的 Ru 物种易于还原, 表面存在的弱碱性位极大地促进了氨合成活性, 在 400 °C 时活性达到 15.40 L·g⁻¹_{Ru}·h⁻¹ (3.0 MPa, 5 000 h⁻¹), 在相同反应条件下比 Ba-Ru/MgO-1 催化剂活性更高。

关键词: 氨合成; 钌; 氧化镁; 碱性

中图分类号: O643.3; TQ113.2; O613.61; O614.82*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)08-1541-09

Effect of MgO Support and BaO Promoter on Structure and Catalytic Activity of Ruthenium Catalysts for Ammonia Synthesis

YANG Xiao-Long^{1,2} XIA Chun-Gu¹ TANG Li-Ping^{1,2} XIONG Xu-Mao¹ MU Xin-Yuan¹ HU Bin^{*,1}

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

(²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A series of Ba-Ru/MgO catalysts were prepared by the impregnation method using commercial (mark as MgO-1) and synthesized MgO (mark as MgO-2) as the support, respectively. The catalysts were characterized by XRD, TG/DSC, N₂ adsorption-desorption, TEM, H₂ TPR and CO₂ TPD. The effect of MgO support and BaO promoter were investigated on the phase structure, texture structure and morphology, reduction process of ruthenium particles, surface properties and catalytic activity in ammonia synthesis. The results indicate that the physical and chemical properties of MgO support have a strong impact on the structure and activity of ruthenium catalyst. The specific surface area and total basic sites number of MgO-2 was higher than that of MgO-1, Ru particles supported over the surface of MgO-2 was about 2 nm and easy to be reduced. When the molar ratio of $n_{\text{Ba}}:n_{\text{Ru}}$ was 1.0, weak basic sites appeared over the surface of Ba-Ru(1:1)/MgO-2, which greatly promoted the ammonia synthesis rate. The ammonia synthesis activity was 15.40 L·g⁻¹_{Ru}·h⁻¹ at 3.0 MPa, 5 000 h⁻¹ and 400 °C for Ba-Ru(1:1)/MgO-2, which was higher than that of Ba-Ru/MgO-1 catalysts at the same conditions.

Key words: ammonia synthesis; ruthenium; MgO; basicity

收稿日期: 2011-03-31。收修改稿日期: 2011-05-15。

国家杰出青年科学基金(No.20625308)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hcom@lzb.ac.cn; Tel: +86-931-4968258

0 引言

钌基催化剂被誉为继熔铁催化剂以来的第二代氨合成催化剂,其主要优点是低温低压活性高,常压下其活性比铁基催化剂高 10~20 倍,是理想的低温低压氨合成催化剂^[1-9]。由于钌是稀有贵金属,因此一般需要用载体负载后使用。20 世纪 70 年代起,国内外学者就已经对各种载体在钌基催化剂中的应用进行了大量研究,包括活性炭和难还原氧化物等^[3-7,9-13]。早期研究结果表明,活性炭载体在氨合成条件下存在易甲烷化问题,造成工业使用过程中催化剂的严重流失^[2];而通过对金属氧化物载体的系统研究,普遍认为氧化物载体的电负性越小(即碱性越强),催化剂的活性越高^[13]。

近 10 年来,基于人们对钌基催化剂的认识并结合科学领域的新技术的发展,人们对活性炭和氧化物负载钌基催化剂在氨合成反应中的应用进行了进一步的研究探索。其中石墨化活性炭,新型炭材料(包括碳纳米管和碳纳米纤维)的研究探索均取得了较好的结果^[14-17]。我国的活性炭、碳纳米管催化剂体系的氨合成活性和稳定性均达到或接近国际先进水平,2004 年,福州大学化肥催化剂国家工程研究中心与永安智胜化工有限公司合作开发钌系氨合成催化剂及铁串钌催化剂合成氨生产线项目,13.0 MPa 和 20.0 MPa 压力下,铁催化剂出口氨浓度为 13%~16%,经钌催化剂后出口氨浓度则可达 19%~21%,氨合成能力则相应提高 43%~51%,生产能耗降低 25 % 以上,这标志着钌系氨合成催化剂研究成果在国内的产业化应用^[2]。氧化物载体由于不存在催化剂流失问题,因此,人们陆续发展了各种新型氧化物载体,如高比表面六铝酸钡^[3]、MgO-CeO₂^[18]、MgAl₂O₄^[5] 和水滑石复合氧化物^[11]等,研究结果表明这些载体负载的钌基催化剂氨合成活性均较高,但由于制备

过程复杂、生产成本较高以及未知的稳定性,因此以上述氧化物为载体的钌基催化剂并未得到人们持续的关注。

MgO 由于具有较强的碱性和供电子能力,化学性质稳定,易进行机械加工成型等特点,因此无论是早期的研究还是近年来的研究均认为 MgO 是钌基氨合成催化剂的优良非炭载体^[6,12]。在氨合成反应过程中,载体不仅是氮氢分子进行反应的场所,而且能够改变 Ru 活性中心的电子性质,从而影响氨合成活性。就 MgO 载体来说,可以通过直接购买 MgO 和实验室沉淀法合成 MgO 得到,我国 MgO 生产方法以煅烧菱镁石等固体矿石为主^[19]。同样作为 MgO 载体,沉淀法合成和商用 MgO 在作为钌基氨合成催化剂载体方面有什么不同呢?哪种 MgO 材料更适宜做载体使用呢?为此,本文采用不同来源的 MgO 载体,以不同含量 BaO 助剂制备了系列(Ba-)Ru/MgO 催化剂,研究了不同 MgO 载体和 BaO 助剂对钌基催化剂性质和氨合成活性的影响,讨论了 MgO 载体和 BaO 助剂对催化体系电子性质的调控作用。

1 实验部分

1.1 载体的合成

将一定量的 Mg(NO₃)₂·6H₂O(分析纯,上海山浦化工有限公司)溶解在蒸馏水中,室温下配制成 2.5 mol·L⁻¹ 的水溶液,搅拌条件下(700 r·min⁻¹)滴加 5 mol·L⁻¹ 的 NaOH(分析纯,天津化学试剂有限公司)的水溶液,待沉淀完全后将反应液静置过夜,抽滤,洗涤,所得白色沉淀在 110 °C 干燥 12 h,500 °C 在马弗炉中焙烧 6 h,研磨备用。记为 MgO-2。市售 MgO(分析纯,轻质,上海山浦化工有限公司)在 500 °C 马弗炉中焙烧 6 h,研磨备用。记为 MgO-1。

MgO 载体的组成分析列于表 1。

表 1 MgO 的组成分析

Table 1 Composition analysis for different MgO samples

Sample	$w_{\text{MgO}} / \%$	$w_{\text{CaO}} / \%$	$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} / \%$	$w_{\text{SiO}_2} / \%$	$w_{\text{Cl}} / \%$
MgO-1	98.84	0.16	0.19	0.09	0.21
MgO-2	99.34	0.34	0.13	0.10	0.03

1.2 钌基氨合成催化剂的制备

采用浸渍法制备钌基氨合成催化剂,钌负载的质量分数为 5.0%。将载体用 Ru₃(CO)₁₂(自制)的四氢呋喃(THF)(分析纯,天津化学试剂有限公司)溶液浸

渍 12 h,室温除去溶剂,于 60 °C 真空干燥 12 h,再在 300 °C 下 H₂ 气氛分解 Ru₃(CO)₁₂。所得样品分为两部分:一部分经压片,破碎,筛分后得无助剂的钌基催化剂 Ru/MgO;另一部分使用 Ba(NO₃)₂(分析纯,上

海化学工业专科学校实验工厂)的水溶液浸渍,静置过夜,110 ℃干燥 12 h,压片,破碎,筛分制备成物质的量比分别为 $n_{\text{Ba}}:n_{\text{Ru}}=1:1$ 、 $2:1$ 、 $3:1$ 的 Ba-Ru/MgO 催化剂。

1.3 催化剂的活性评价

氨合成反应在固定床反应器中进行,催化剂(20~40 目)用量 2 mL,反应压力 3.0 MPa,反应气为 H_2 和 N_2 混合气,空速 5000 h^{-1} 。活性测试前催化剂在常压下用反应气在 450 ℃活化 6 h,然后在测试条件下至少稳定 2 h,产物氨由气相色谱 (Shimadzu GC-9A PORAPAK QS)在线分析。催化剂活性由单位时间内单位质量 Ru 上生成的氨体积量($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{Ru}}\cdot\text{h}^{-1}$)表示。

$$x = [\text{NH}_3 \text{ vol.}\% \cdot \text{Volume space velocity} (\text{h}^{-1}) \cdot \text{Volume of the catalyst}(\text{mL})] / [\text{Mass of the catalyst}(\text{g}) \cdot [\text{NH}_3 \text{ vol.}\% \cdot 5\,000 \cdot 2] / m_{\text{cat}}]$$

1.4 催化剂的表征

XRF 在荷兰 PANalytical 公司的 Magix PW2403 X 射线荧光光谱仪上进行。XRD 在荷兰 PANalytical 公司 Xpert PRO 型 XRD 衍射仪上进行,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154\,06\text{ nm}$),X'Clelator 超能探测器,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $2\theta=15^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率 $0.2^\circ\cdot\text{s}^{-1}$ 。TG 实验在德国 NETZSCH 公司 STA449C 型热分析仪上进行, N_2 气氛,流量 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,升温速率 20 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,解析度 0.1 mg。 N_2 低温物理吸附在 ASAP 2010 型气体吸附仪 (USA Micromeritics)上进行。样品的比表面积采用 BET 方程计算求得;孔容取 $p/p_0=0.99$ 时相应的吸附体积。催化剂微观形貌由日本 JEOL 公司的 JEM-2010 型透射电子显微镜得到。样品的红外光谱(IR)在美国 Nicolet 公司 Nexus 870 型红外光谱仪上测定,KBr 压片,分辨率:0.125 cm^{-1} ,波数范围 4 700~400 cm^{-1} 。

H_2 -TPR 测试采用天津先权公司 TP-5080 型全自动多用吸附仪。称取 50 mg 催化剂样品至于石英管中,在 200 ℃下高纯 Ar 吹扫 30 min,降至室温,继续用高纯 Ar 吹扫至基线平稳。以 10% H_2 -90% Ar 混合气进行程序升温还原至 700 ℃,还原气流速 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,升温速率 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

利用 CO_2 -TPD 化学吸附法测定样品碱性。采用先权公司 TP-5080 型全自动多用吸附仪。称取 100 mg 催化剂样品于石英管中,在流速为 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的高纯 Ar 气流中升温至 450 ℃,吹扫样品 1 h 以脱除吸附在样品表面的杂质,然后在 Ar 气流中降至室温,将 Ar 气流切换成高纯 CO_2 气流,室温下吸

附 CO_2 1 h,吸附完毕后切换回流速为 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 Ar 气流,于 120 ℃吹扫样品表面物理吸附的 CO_2 和弱吸附的 CO_2 后,以 20 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 700 ℃,使吸附在样品表面的 CO_2 脱附。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的氨合成活性

表 2 为不同 MgO 载体,不同 BaO 助剂含量的钌基催化剂的氨合成活性。由于 MgO 载体类型不同,因此即使是相同的 Ba/Ru 物质的量比,负载量也是不尽相同的。另外,采用 X 射线荧光光谱仪对 (Ba-)Ru/MgO 催化剂进行半定量分析,由于 XRF 测量方法自身的局限性,相对误差较大,因此,提供的 Ru 含量的数据并不代表催化剂本身 Ru 的绝对含量。从 XRF 仪器自身的误差范围来考虑,系列样品中 Ru 含量差异是在相对误差范围之内的,因此,氨合成活性评价数据是可信的并且可以用来对比 Ba 助剂对 Ba-Ru/MgO 催化剂体系的影响。在不加入助剂时 Ru/MgO-1 催化剂基本没有活性,Ru/MgO-2 在 400 ℃时活性为 5.02 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{Ru}}\cdot\text{h}^{-1}$,MgO-1 和 MgO-2 载体中均含有微量金属氧化物杂质,由于含量近似 (MgO-1:0.16 % CaO,0.19% Al_2O_3 ,0.09% SiO_2 。MgO-2:0.34 % CaO,0.13% Al_2O_3 ,0.10% SiO_2),因此影响是相同的,Cl 元素对钌基催化剂的氨合成反应有强烈的抑制作用,由表 1MgO-1 载体含有相对较高的 Cl 含量(0.21%),因此 Cl 含量不同可能对不同类型 MgO 制备的(Ba-)Ru/MgO 催化剂的氨合成活性有不同程度的抑制作用。这可能是 Ru/MgO-1 活性较低的一个重要原因。Wei 等^[20-22]认为 Cl 离子对氨合成活性影响的作用机理可能为:(1) Cl 离子可以激活催化剂表面存在的 H_2 吸附位,从而使 H_2 和 N_2 在钌催化剂活性中心进行竞争吸附,抑制 N_2 的活化和氨合成活性;(2) 高电负性的 Cl 离子可以接受来自于 Ru 原子或给电子型助剂的电子,降低表面 Ru 原子的电子云密度,从而抑制 $\text{N}\equiv\text{N}$ 的活化断键过程,降低了氨合成活性。

当 $n_{\text{Ba}}:n_{\text{Ru}}=1:1$ 时,Ba-Ru(1:1)/MgO-1 的氨合成活性在整个温度范围内得到提高,继续增加助剂含量,活性呈现先下降后上升的明显趋势,当 $n_{\text{Ba}}:n_{\text{Ru}}=3:1$ 时,氨合成活性在 450 ℃时达到其最大值 10.73 $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{Ru}}\cdot\text{h}^{-1}$ 。BaO 含量对 MgO-2 负载钌基催化剂的活性影响与 Ba-Ru/MgO-1 不尽相同,尤为突出的是当 $n_{\text{Ba}}:n_{\text{Ru}}=1:1$ 时,在 400 ℃活性达到极大值 15.40 $\text{L}\cdot$

$\text{g}^{-1}_{\text{Ru}} \cdot \text{h}^{-1}$, 是所考察的催化剂中活性最高的一个, 其活性约是负载钌含量 4% 的 K-Ru/MgAlBeO, K-Ru/MgAlO, K-Ru/MgAlCaO, K-Ru/MgAlSrO 和 K-Ru/MgAlBaO 催化剂氨合成活性的 8 倍^[10]。随着 Ba 含量的增大, 活性明显下降。研究表明最佳的 $n_{\text{Ba}}:n_{\text{Ru}}=1:1$, 氨合成活性随着助剂 BaO 含量的继续增加而明显减小^[23]。BaO 的载持量与其自身性质有很大关系, BaO 熔点高, 流淌度小, 少量的 BaO 助剂就能附着在 Ru-MgO 界面, 产生有效的活性位, 而过量地添加则可能会覆盖 Ru/MgO 催化剂表面的活性中心, 影

响 Ru 表面的活性位与反应气体的有效接触, 从而降低催化剂活性。这与本文助剂钡含量对 Ru/MgO-2 催化剂的影响相同。

由表 2 数据还可以看到, 对于以 MgO-1 为载体制备的 (Ba-)Ru/MgO-1 催化剂, 活性随温度的升高而升高, 对于以 MgO-2 为载体制备的 (Ba-)Ru/MgO-2 催化剂, Ru/MgO-2 和 Ba-Ru(1:1)/MgO-2 催化剂的活性随温度的升高而下降, 而 Ba-Ru(2:1)/MgO-2 和 Ba-Ru(3:1)/MgO-2 催化剂的活性随温度的升高而上升。我们将在 2.6 H_2 -TPR 结果部分进行解释。

表 2 催化剂的氨合成活性评价结果

Table 2 Rate of ammonia synthesis of various MgO supported Ru catalysts (3.0 MPa, 5 000 h^{-1} , $V_{\text{N}_2}/V_{\text{H}_2}=3/1$)

Catalyst	$w_{\text{RuO}_2} / \%$	$n_{\text{Ba}}:n_{\text{Ru}}$	$x / (\text{L} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Ru}} \cdot \text{h}^{-1})$		
			400 $^{\circ}\text{C}$	425 $^{\circ}\text{C}$	450 $^{\circ}\text{C}$
Ru/MgO-1	3.22	0	- ^a	- ^a	0.43
Ba-Ru/MgO-1	2.50	1:1	1.84	3.26	3.85
Ba-Ru/MgO-1	3.88	2:1	0.91	0.98	2.25
Ba-Ru/MgO-1	2.58	3:1	4.46	9.22	10.73
Ru/MgO-2	3.78	0	5.02	4.77	3.40
Ba-Ru/MgO-2	2.82	1:1	15.40	13.22	8.15
Ba-Ru/MgO-2	3.37	2:1	7.05	9.64	9.24
Ba-Ru/MgO-2	2.75	3:1	5.53	7.14	8.80

^a not detected

2.2 XRD 结果

图 1 为 MgO 负载钌基催化剂在 H_2 气氛下于 450 $^{\circ}\text{C}$ 还原后的 XRD 图。

由图可见, 由于金属钌分散均匀或者以非晶相存在, 催化剂中均不存在 Ru^0 或 RuO_2 相^[24]。 $n_{\text{Ba}}:n_{\text{Ru}}=1:1$ 时, 图中均出现了对应于 BaCO_3 (PDF No.05-0378)

相的新衍射峰, 这是由于经焙烧后生成的 BaO 晶粒较小, 碱性较强, 极易吸收空气中的 CO_2 , 从而生成 BaCO_3 晶相^[25]。在 Ba-Ru(1:1)/MgO-1 催化剂中, 除了 BaCO_3 新衍射峰同时还出现了对应于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (PDF No.76-0667) 相的新衍射峰, 这是由于 MgO 与空气中的 H_2O 有较高的反应性, 因此可以很容易地生成

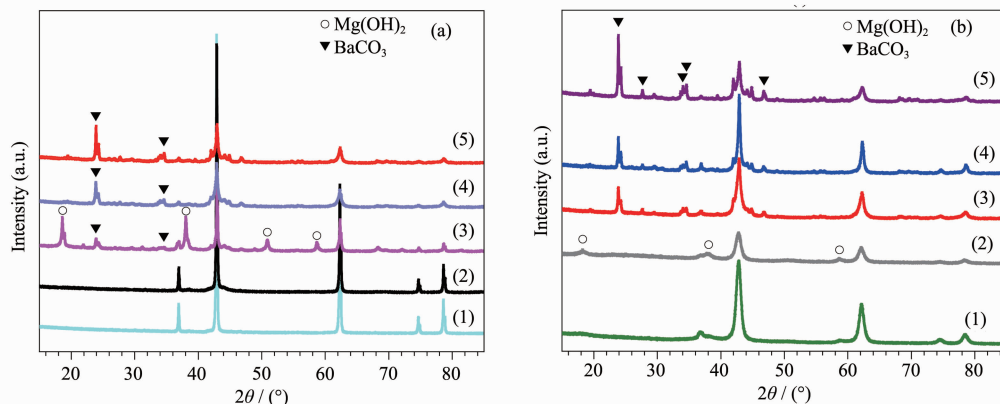


图 1 MgO 负载钌基催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for catalysts supported on MgO (a) MgO-1 and (b) MgO-2: (1) MgO; (2) Ru/MgO; (3) Ba-Ru(1:1)/MgO; (4) Ba-Ru(2:1)/MgO; (5) Ba-Ru(3:1)/MgO

$\text{Mg}(\text{OH})_2^{[3,6]}$ 。 $n_{\text{Ba}}:n_{\text{Ru}}=2:1$ 和 $3:1$ 时,图中均存在 BaCO_3 相的衍射峰。

与 MgO-1 载体相比, MgO-2 载体结晶程度明显较差,峰形较宽,这可能是由于沉淀法合成的 MgO-2 晶粒较小。 Ru/MgO-2 催化剂在不加入 BaO 助剂时也同时出现了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (PDF No. 76-0667) 相的衍射峰,这表明 MgO-2 与 H_2O 的反应性强于 MgO-1 ,更容易潮解。

2.3 TG/DSC 结果

图 2 为 $n_{\text{Ba}}:n_{\text{Ru}}$ 为 1.0 时 $\text{Ba-Ru}(1:1)/\text{MgO}$ 催化剂的 TG/DSC 曲线。 $\text{Ba-Ru}(1:1)/\text{MgO-1}$ 样品的第一个失重峰 $T<150\text{ }^\circ\text{C}$ 为样品表面吸附水的脱除峰,第二个失重峰 $T=150\sim380\text{ }^\circ\text{C}$ 失重率较大,在 DSC 曲线上相应出现了对应的较强吸热峰,因此,在此温度范围内发生了某种化学反应。

从图 1(a) 知, $\text{Ba-Ru}(1:1)/\text{MgO-1}$ 催化剂中存在 BaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 物相, BaCO_3 是碱土金属碳酸盐中最稳定的碳酸盐,其在空气中的理论分解温度高达 $1\ 287\text{ }^\circ\text{C}$,与 BaCO_3 分解相比, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分解温度要低得多,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 分解,至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时分解完全^[26-27]。因此,图 2(a) 中 $280\sim380\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内出现的第二个失重峰为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 物相的热分解过程: $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$, 对应此温度范围内 DSC 曲线上的吸热

峰。

图 2(b) 所示为 $\text{Ba-Ru}(1:1)/\text{MgO-2}$ 催化剂的 TG/DSC 曲线,与图 2(a) 相同, $\text{Ba-Ru}(1:1)/\text{MgO-2}$ 的 TG 曲线在温度范围内也是有两段失重过程,而其 DSC 曲线则出现若干吸热峰。 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的吸热峰为样品表面物理吸附水分的脱除; $250\sim370\text{ }^\circ\text{C}$ 为样品吸水形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相的热分解峰,由图 1(b) $\text{Ba-Ru}(1:1)/\text{MgO-2}$ 表面并无 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶相,因此可能是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量较少 ($<3.0\text{wt}\%$) 或呈无定形态覆盖在表面,相应我们也发现其热分解的吸热峰面积远远小于 $\text{Ba-Ru}(1:1)/\text{MgO-1}$ 催化剂中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的热分解吸热峰面积。

$380\sim680\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内出现 2 个小吸热峰,可能为样品中 BaCO_3 物相的热分解峰。霍超等^[26]研究了掺钡纳米氧化镁负载钌催化剂 Ru/Ba-MgO 催化剂的 TG-DTG 曲线,发现 BaCO_3 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 左右便开始分解,远低于 BaCO_3 理论分解温度。其原因为 BaCO_3 纳米粒子存在的表面效应,纳米颗粒表面能较大,影响催化剂体系吉布斯自由能,从而导致 BaCO_3 稳定性变差,分解温度降低^[28]。在这里,2 个 BaCO_3 分解的吸热峰很可能为 2 种不同形态的碳酸盐物种分解温度不同所致。

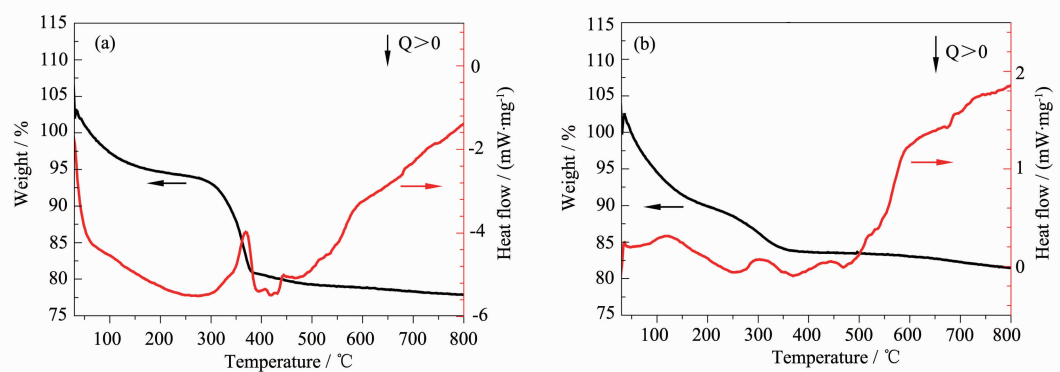


图 2 $\text{Ba-Ru}(1:1)/\text{MgO}$ 催化剂的 TG/DSC 曲线

Fig.2 TG/DSC curves for $\text{Ba-Ru}(1:1)/\text{MgO}$ catalyst (a) $\text{Ba-Ru}[1:1]/\text{MgO-1}$ and (b) $\text{Ba-Ru}[1:1]/\text{MgO-2}$

2.4 N_2 低温物理吸附-脱附结果

表 3 所示为 MgO 负载钌基催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径。由表 3 可见, MgO-1 负载的钌基催化剂的比表面积、孔体积远远小于 MgO-2 负载的钌基催化剂。

随着助剂钡含量的增加,两种类型的催化剂的比表面和孔体积的变化呈现相反的趋势, $(\text{Ba-})\text{Ru}/\text{MgO-1}$ 的比表面和孔体积越来越大,而 $(\text{Ba-})\text{Ru}/$

MgO-2 的则越来越小,这是由于 MgO-1 和 MgO-2 的孔类型不同导致,如图 3 所示, MgO-1 孔类型主要为大孔, BaCO_3 在大孔中的填充不仅不能堵塞孔道,相反, BaCO_3 自身相互连接形成了新的孔道,进而增加了 MgO-1 的比表面积和相应孔容; MgO-2 以介孔为主, BaCO_3 填充在孔径范围较小的介孔中,因此会由于孔道覆盖满从而堵塞孔道,造成比表面积和孔容的下降。

表 3 (Ba-)Ru/MgO 催化剂的织构性质

Table 3 Pore texture properties of (Ba-)Ru/MgO catalysts

Sample	$n_{\text{Ba}}/n_{\text{Ru}}$	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D / nm
Ru/MgO-1	0	10	0.06	24
Ba-Ru/MgO-1	1:1	17	0.09	20
Ba-Ru/MgO-1	2:1	19	0.10	21
Ba-Ru/MgO-1	3:1	63	0.19	12
Ru/MgO-2	0	74	0.34	19
Ba-Ru/MgO-2	1:1	51	0.20	16
Ba-Ru/MgO-2	2:1	47	0.20	17
Ba-Ru/MgO-2	3:1	37	0.18	20

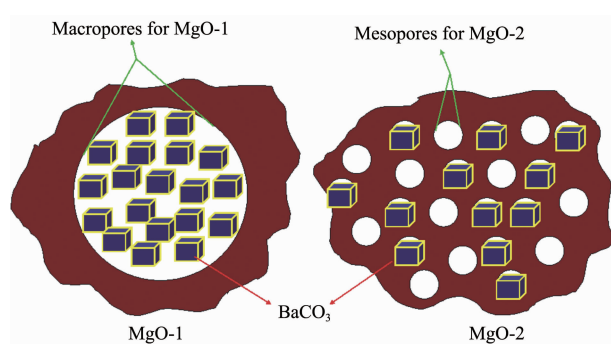


图 3 Ba-Ru/MgO 催化剂的孔道示意图

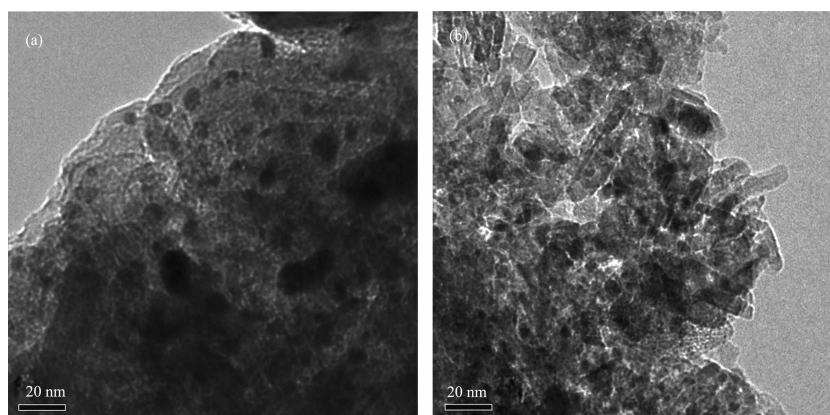
Fig.3 Pore structure of Ba-Ru/MgO catalysts

2.5 TEM 结果

实验及理论计算表明钌催化剂上的氨合成反应是一个结构敏感反应,即钌基氨合成催化剂的活性与负载钌粒子的大小和形态有关,其中由 5 个表面 Ru 原子组成的 B_5 活性位决定了氨合成催化活性的

大小^[29-31]。图 4 所示为 H_2 气氛下 450 $^\circ\text{C}$ 还原后的 Ba-Ru(1:1)/MgO-1 和 Ba-Ru(1:1)/MgO-2 催化剂的 TEM 照片。可以看出,MgO-1 载体几乎没有孔道(图 4(a)),由于 MgO-1 载体的比表面较小,出现 Ru 粒子明显分散较差,聚集长大的情况。与 MgO-1 相比,MgO-2 载体具有相对丰富的孔道(图 4(b)),并且 Ru 颗粒分布比较均匀,对 Ba-Ru (1:1)/MgO-1 和 Ba-Ru (1:1)/MgO-2 催化剂随机选取 100 个 Ru 颗粒进行粒径分布统计,结果表明,Ba-Ru/MgO-1 样品的 Ru 粒径为 5.3 nm,而 Ba-Ru/MgO-2 样品的 Ru 粒径则在 1.8 nm 左右。

研究表明,对于钌基氨合成催化剂,Ru 粒子存在最优的粒径为 1~2 nm,在这个分布范围内,活化 $\text{N}\equiv\text{N}$ 键的呈 B_5 排布方式的钌粒子活性位丰度最大,最多不超过 Ru 原子总数的 9%,这也是 Ba-Ru (1:1)/MgO-2 活性较高的重要原因之一^[31]。



(a) Ba-Ru(1:1)/MgO-1; (b) Ba-Ru(1:1)/MgO-2

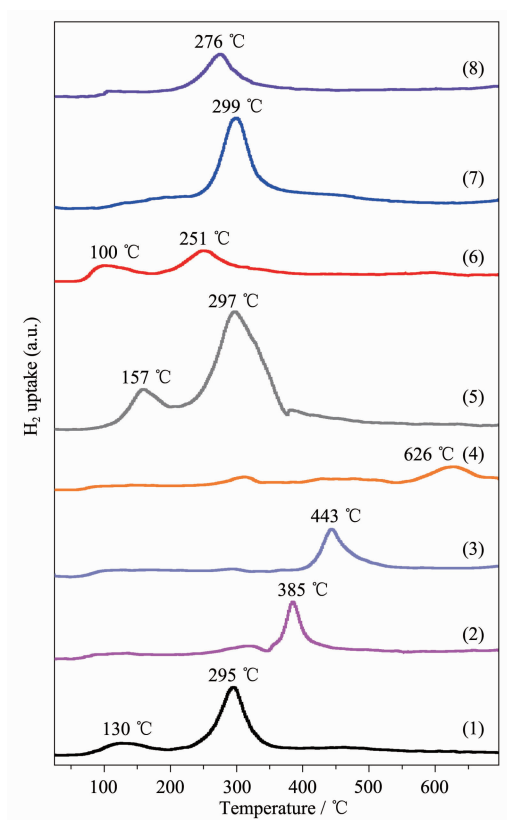
图 4 催化剂的 TEM 照片

Fig.4 TEM images for different Ru catalysts

2.6 H_2 -TPR 结果

图 5 所示为 Ba-Ru/MgO 催化剂的 TPR 图。负载型 Ru 催化剂一般呈现两个还原峰,高温还原峰温

度在 220 $^\circ\text{C}$ 以上,归因为 RuO_2 相的还原峰。低温还原峰出现在 170~180 $^\circ\text{C}$ 左右,归因为分散度较高的 RuO_x 相的还原峰^[32]。由图可以看出,无论是对于市



(1): Ru/MgO-1; (2) Ba-Ru(1:1)/MgO-1; (3) Ba-Ru(2:1)/MgO-1; (4) Ba-Ru(3:1)/MgO-1; (5) Ru/MgO-2; (6) Ba-Ru(1:1)/MgO-2; (7) Ba-Ru(2:1)/MgO-2; (8) Ba-Ru(3:1)/MgO-2

图 5 MgO 负载钌基催化剂的 H_2 -TPR 曲线

Fig.5 TPR profiles for MgO supported Ru catalysts

售 MgO 和沉淀法合成 MgO, Ru/MgO 催化剂中均在 140~150 °C 出现弱的低温还原峰, 随着加入助剂 BaO 含量的增大, Ba-Ru/MgO-1 催化剂均不存在低温还原峰, RuO_2 还原峰向高温方向移动, 这是由于 MgO-1 的比表面较小(表 3), 导致 Ru 粒子的分散情况较差, Ru 粒径较大, 主要以 RuO_2 相被还原。Seetharamulu 等^[11]也观察到随着助剂 BaO 含量的增加, 还原峰向高温方向移动, 我们认为主要由两个原因造成, 一方面, 助剂 BaO 的加入使得样品中 $BaCO_3$ 的含量增加, 另一方面, 过量 BaO 覆盖在 Ru 颗粒表面, 导致 Ru-BaO 界面难于有效接触反应气, 还原过程需要的温度越来越高。正如我们在表 2 活性数据中看到的, 以 MgO-1 为载体制备的 (Ba-)Ru/MgO-1 催化剂, 产生钌活性中心需要的还原温度越来越高, 因此活性随温度的升高而升高。与 MgO-1 载体相比, 采用 MgO-2 载体制备的钌催化剂的还原峰温度随助剂 BaO 含量增加发生的移动并不明显, 这可能是由于 MgO-2 载体拥有比 MgO-1 更大

的比表面积, Ba 助剂除了分布在 Ru 粒子表面, 还可以分散在 MgO 载体表面, Ru-BaO 界面易于接触反应气, 因此, Ba 助剂的增加对还原峰温度影响不明显。对于 Ba-Ru(1:1)/MgO-2 催化剂, 还原过程明显分为两步进行: 100 °C 和 251 °C, Ru 物种的还原发生在较低温度。由于还原过程发生在较低温度, 因此相应的 Ru/MgO-2 和 Ba-Ru(1:1)/MgO-2 催化剂活性随反应温度的升高而降低。当助剂含量继续增加, 低温还原峰消失, 高温还原峰温依次为 299 和 276 °C。对应的 Ba-Ru(2:1)/MgO-2 和 Ba-Ru(3:1)/MgO-2 催化剂的氨合成活性随反应温度的升高而增大。

2.7 CO_2 -TPD 结果

利用 CO_2 -TPD 技术对 MgO 载体及其负载钌基氨合成催化剂的表面碱性进行了测定, 结果如图 6、7 所示。与 MgO-1 的碱性相比, MgO-2 的碱性较大。由图 7 可以看出, 在整个温度范围内, (Ba-)Ru/MgO-1 催化剂均出现 2 个 CO_2 脱附峰, 分别归因为弱碱性位 (weak basic sites, wbs) 和中等强度的碱性位 (medium basic sites, mbs), wbs 为晶格氧键合的表面的 OH 基团形成, mbs 为三配位的 O^{2-} 阴离子形成^[33]。Ru/MgO-1 的 wbs 脱附峰温度较低 (60 °C), mbs 强度较弱, 脱附峰温度在 320 °C。加入 BaO 助剂后, 可以观察到 wbs 峰位向高温方向移动, 这表明由于 MgO-1 的比表面积较小, 添加的 BaO 助剂大部分覆盖在了载体表面, 造成表面被体相晶格氧键合的 OH 基团与 BaO 作用形成的单齿或双齿螯合的碳酸盐覆盖^[33], 越来越难于脱附引起峰温升高。随着助剂含量的增加, mbs 的峰位并没有发生明显变化, 但其强度明显越来越强, 这表明 O^{2-} 与周围 3 个 O^{2-} 配位形成的 mbs 数量随着助剂 BaO 增加而增加。与 MgO-1 载体不同, 在 (Ba-)Ru/MgO-2 催化剂上除了 wbs 和

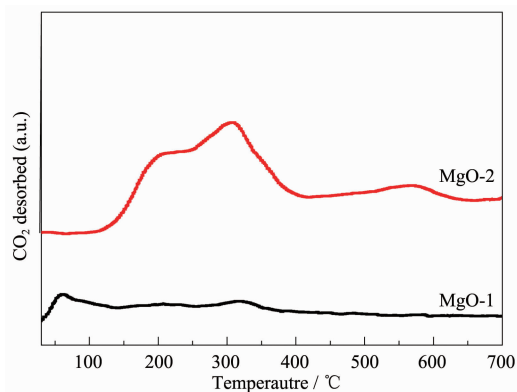
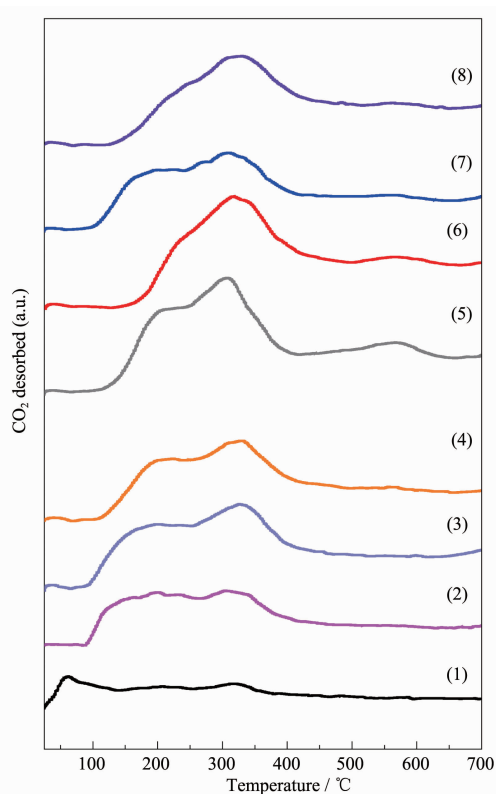


图 6 不同 MgO 载体材料的 CO_2 -TPD 曲线

Fig.6 CO_2 -TPD profiles for MgO support



(1): Ru/MgO-1; (2) Ba-Ru(1:1)/MgO-1; (3) Ba-Ru(2:1)/MgO-1; (4) Ba-Ru(3:1)/MgO-1; (5) Ru/MgO-2; (6) Ba-Ru(1:1)/MgO-2; (7) Ba-Ru(2:1)/MgO-2; (8) Ba-Ru(3:1)/MgO-2

图 7 MgO 负载钌基催化剂的 CO₂-TPD 曲线

Fig.7 CO₂-TPD profiles for MgO supported Ru catalysts

表 4 MgO 载体和 MgO 负载钌基催化剂的 CO₂-TPD 峰面积

Table 4 Peak area of CO₂-TPD for MgO and MgO supported Ru catalysts

Sample	Peak Area (a.u.)	Sample	Peak Area (a.u.)
MgO-1	1 582	MgO-2	4 315
Ba-Ru(1:1)/MgO-1	2 888	Ba-Ru(1:1)/MgO-2	3 605
Ba-Ru(2:1)/MgO-1	3 471	Ba-Ru(2:1)/MgO-2	3 095
Ba-Ru(3:1)/MgO-1	3 250	Ba-Ru(3:1)/MgO-2	2 987

3 结 论

采用浸渍法由不同来源的 MgO 载体制备了一系列添加不同含量的 BaO 助剂的钌基氨合成催化剂,通过对这些催化剂的物相结构、织构性质、微观形貌、表面碱性以及 Ru 活性物种的还原性质的考察,发现由于理化性质的不同,不同来源的 MgO 载体制备的钌基催化剂的氨合成活性有较大差别。市售 MgO 载体结晶程度好,晶粒尺寸较大,氯离子含量较高,比表面积小,负载其上的 Ru 粒子粒径较大,难以还原,氨合成活性较差,不适宜用作钌基氨合成

mbs 峰位外,还在 570 °C 观察到弱的宽峰,研究表明 $T > 500$ °C 时的 CO₂ 脱附峰归属为强碱性位(strong basic sites, sbs),是由四配位的 O²⁻阴离子形成的,峰强度随着助剂的增加而减小,强 Lewis 碱特征正是 MgO-2 载体适于广泛用作钌基氨合成催化剂载体的重要原因,在反应过程中载体表面的 Ru 原子通过其 *d* 轨道向 N₂ 分子的反键轨道提供电子,使 N₂ 的解离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,则催化剂活性越高^[7,34]。表 4 列出了 MgO 载体和 Ba-Ru/MgO 催化剂的 CO₂-TPD 峰面积,可以看出, MgO-1 的碱性远远小于 MgO-2 的,随着 BaO 助剂添加量的增加,很明显 Ba-Ru/MgO-1 催化剂的碱性呈现增大趋势, Ba-Ru(2:1)/MgO-1 和 Ba-Ru(3:1)/MgO-1 体系的碱性均较大,其活性相应较高(表 2)。与 Ba-Ru/MgO-1 体系不同, BaO 助剂的加入导致 Ba-Ru/MgO-2 体系碱性逐渐减小,这表明 MgO-2 自身碱性较强,加入的 BaO 不仅没有增大体系碱性,相反,由于和空气中的 CO₂ 作用生成 BaCO₃ 覆盖在 MgO 表面导致 BaCO₃-MgO 界面难于对 CO₂-TPD 实验中的 CO₂ 气氛进行有效的化学吸附,从而降低 Ba-Ru/MgO-2 催化体系的总碱性。当 $n_{Ba}:n_{Ru}=1:1$ 时,尽管其碱性较 Ru/MgO-2 要小,但由于 BaO 对 Ru⁰ 表面 B₅ 活性位的结构促进作用,使其适于 N₂ 的解离吸附,从而促进氨合成反应速率,提高氨合成活性^[14]。

催化剂载体;而沉淀法合成的 MgO 载体结晶程度差,比表面积相对较大,介孔分布较多, Ru 粒子粒径较小且分散均匀,容易在低温下还原,最重要的是,表面存在较多类型的 Lewis 强碱性位,易于将电子传递给吸附在 Ru⁰ 表面的 N₂ 的反键轨道,从而加快氨合成反应的速度控制步骤,提高氨合成催化活性。

参考文献:

- [1] ZHENG Yong(郑勇), ZHENG Ying(郑瑛), WEI Ke-Mei(魏可镁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue*

- Xuebao), **2008,24**(6):1007-1011
- [2] YANG Xiao-Long(杨晓龙), HU Bin(胡斌), XIA Chun-Gu(夏春谷), et al. *Ind. Catal. (Gongye Cuihua)*, **2010,18**(3):5-16
- [3] You Z X, Inazu K, Aika K, et al. *J. Catal.*, **2007,251**:321-331
- [4] Larichev Yu V, Shlyapin D A, Tsyrlunikov P G, et al. *Catal. Lett.*, **2008,120**:204-209
- [5] Szmigiel D, Raróg-Pilecka W, Mikiiewicz E, et al. *Appl. Catal. A.*, **2004,273**:105-112
- [6] Xu Q C, Lin J D, Liao D W, et al. *Catal. Commun.*, **2008,9**: 1214-1218
- [7] WU Shan(吴山), ZHENG Chun-Ming(郑春明), CHEN Ji-Xin(陈继新), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2004,25**: 873-877
- [8] Zheng Y, Zheng Y, Li Z H, et al. *J. Mol. Catal. A.*, **2009, 301**:79-83
- [9] YANG Xiao-Long(杨晓龙), XIA Chun-Gu(夏春谷), HU Bin(胡斌), et al. *Acta. Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010,26**(12):3263-3272
- [10] GUO Wei-Ming(郭伟明), YANG Zhen-Wei(杨振威), LIAO Dai-Wei(廖代伟), et al. *Chem. Res. Appl. (Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **2006,18**(9):1106-1109
- [11] Seetharamulu P, Hari Prasad Reddy K, Padmasri A H, et al. *Catal. Today*, **2009,141**:94-98
- [12] Wu S, Chen J X, Zheng X F, et al. *Chem. Commun.*, **2003**,2488-2489
- [13] Aika K, Takano T, Murata S. *J. Catal.*, **1992,136**:126-140
- [14] Truszkiewicz E, Raróg-Pilecka W, Kowalczyk Z, et al. *J. Catal.*, **2009,265**:181-190
- [15] Yu X J, Lin B Y, Wei K M, et al. *Catal. Lett.*, **2008,124**: 168-173
- [16] Gong B B, Wang R, Wei K M, et al. *Catal. Lett.*, **2008,122**: 287-294
- [17] Liang C H, Li Z L, Li C, et al. *J. Catal.*, **2002,211**:278-282
- [18] Saito M, Itoh M, Machida K, et al. *Catal. Lett.*, **2006,106**: 107-110
- [19] GAO Jie(高洁), DI Xiao-Liang(狄晓亮), LI Yu-Yun(李昱昀), et al. *Chem. Production Technol. (Huagong Shengchan Yu Jishu)*, **2005,12**:36-40
- [20] Lin B Y, Wang R, Wei K M, et al. *Catal. Commun.*, **2007,8**: 1838-1842
- [21] Rosowski F, Hornung A, Muhler M, et al. *Appl. Catal. A.*, **1997,151**:443-460
- [22] Siporin S, Davis R. *J. Catal.*, **2004,225**:359-368
- [23] Murata S, Aika K. *J. Catal.*, **1992,136**:118-125
- [24] Okal J. *Catal. Commun.*, **2010,11**:508-512
- [25] HUO Chao(霍超), YAN Gang(晏刚), LIU Hua-Zhang(刘化章), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2007,28**: 484-488
- [26] HUO Chao(霍超), XIA Qing-Hua(夏庆华), LIU Hua-Zhang(刘化章), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2009,30**: 218-222
- [27] Xu T, Huang X M. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **2010,87**:217-223
- [28] Piacentini M, Maciejewski M, Baiker A. *Appl. Catal. B*, **2006,66**:126-136
- [29] Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, et al. *Catal. Today*, **1998, 41**:207-219.
- [30] Dahl S, Logadottir A, Norskov J K, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **1999,83**:1814-1817
- [31] Raróg-Pilecka W, Mikiiewicz E, Kowalczyk Z, et al. *J. Catal.*, **2005,231**:11-19
- [32] Jacobsen C J H, Dahl S, Chorkendorff I, et al. *J. Mol. Catal. A.*, **2000,163**:19-26
- [33] Liu Z, Cortés-Concepción J A, Amiridis M D, et al. *Appl. Catal. A.*, **2006,302**:232-236
- [34] MENG Ming(孟明), LIN Pei-Yan(林培琰), FU Yi-Lu(伏羲路). *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2000,21**:286-288