

制备方法对 Ru/CeO₂ 催化剂结构和性能的影响

林建新* 张留明 王 榕 倪 军 魏可镁

(福州大学化肥催化剂国家工程研究中心, 福州 350002)

摘要: 以 K₂RuO₄ 和 Ce(NO₃)₃ 为原料, 利用物质的氧化还原特性制备了 Ru/CeO₂ 氨合成催化剂, 并运用 N₂ 物理吸附、X 射线衍射 (XRD)、FE-SEM、CO 吸附和 H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR) 等技术对其进行了表征, 考察了还原剂和制备方法对所制备的 Ru/CeO₂ 氨合成催化剂结构和性能的影响。结果表明由自身氧化还原法制备的催化剂, 其比表面积最大, 达到了 120 m²·g⁻¹, 钌分散度最高, 为 45.6%, 且催化剂活性最高, 在 10 MPa, 10 000 h⁻¹, 425 °C 反应时, 出口氨浓度达到了 12.6%。

关键词: 氧化还原; 钌; 氨合成; 二氧化铈

中图分类号: O614.82+1; O614.33+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)07-1377-06

Effect of Preparation Method on Structure and Catalytic Activity of Ru/CeO₂ Catalyst for Ammonia Synthesis

LIN Jian-Xin* ZHANG Liu-Ming WANG Rong NI Jun WEI Ke-Mei

(National Engineering Research Center of Chemical Fertilizer Catalyst, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Ru/CeO₂ catalysts were prepared using K₂RuO₄ and Ce(NO₃)₃ as the raw materials by redox methods. The obtained catalysts were characterized by N₂ physisorption, X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), CO chemisorption and temperature-programmed reduction (H₂-TPR). The Ru/CeO₂ catalyst prepared by self redox co-precipitation has the largest surface area of 120 m²·g⁻¹ and the highest dispersion of 45.6%. The Ru/CeO₂ catalyst prepared by self redox co-precipitation shows the best activity, the ammonia concentration in the exit gas reaches 12.6% under the conditions of 10.0 MPa, 425 °C, and 10 000 h⁻¹.

Key words: redox; ruthenium; ammonia synthesis; ceria

0 引 言

由于 CeO₂ 是一种非化学计量化合物, 与过渡金属共存时, 它们之间的协同作用有利于催化剂催化活性和稳定性的提高^[1], 在还原性气氛中, CeO₂ 可产生给电子能力很强的 Ce³⁺ 和氧缺陷, 同时以交换电荷的方式将电子转移到相邻的金属原子上, 促进了反应物种之间的反应^[2]。因此, 二氧化铈被认为是钌基氨合成催化剂的理想载体之一。

大量研究表明钌基氨合成催化剂的制备方法与催化性能密切相关, 常用的制备方法主要有浸渍

法^[3-6], 共沉淀法^[7], 沉积沉淀法^[8], 湿还原法^[9]等。但是上述方法均存在各种各样的缺点。如采用浸渍法必须使用预先制备好的催化剂载体, 而且前驱体要使用价格昂贵的无氯有机钌前驱体和有机溶剂, 导致制备工序繁琐和成本提高。如果使用价格相对便宜的三氯化钌为前驱体, 无论采用何种制备方法氯离子的去除都比较困难, 而采用浸渍法时, 酸性的三氯化钌溶液会与催化剂载体反应使载体的表面结构发生变化。上述方法制备的催化剂的比表面积普遍较小, 钌分散度较低等都不利于提高催化剂的氨合成性能^[10]。最近氧化还原法在材料制备领域多

收稿日期: 2011-10-14。收修改稿日期: 2012-03-16。

中国石油科技创新基金项目 (No.2010D-5006-0502) 和国家科技支撑计划 (No.2007BAE08B02) 资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lin3jx@fzu.edu.cn

有报道^[11-12],唐幸福等^[13]利用催化剂前驱体的氧化还原特性,采用氧化还原共沉淀法制备了大比表面积的 $\text{MnO}_x\text{-SnO}_2$ 催化剂,在低温反应条件下获得了较好催化活性。经研究发现 Ru/CeO_2 催化剂也可以利用较便宜的钌酸钾和硝酸亚铈采用氧化还原共沉淀法制备无氯 Ru/CeO_2 氨合成催化剂,而且制备过程较为简单。

由于还原剂和制备方式不同,其对催化剂的表面织构和催化活性都有影响,为了探索一种最佳的制备途径,本工作以无氯的具有氧化性质钌酸钾为活性金属钌的前驱体,分别以乙醇和三价铈盐为还原剂,采用不同氧化还原法制备了 Ru/CeO_2 氨合成催化剂,并利用 N_2 物理吸附、X 射线衍射(XRD)、X 射线荧光光谱(XRF)、 H_2 程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、CO 化学吸附等手段对催化剂进行了表征。初步考察了不同氧化还原法对 Ru/CeO_2 催化剂结构和氨合成催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 K_2RuO_4 的制备

将金属 Ru 粉(AR,昆明贵金属研究所),KOH(AR)和 KNO_3 (AR,国药集团化学试剂有限公司)的粉末以物质的量的比为 1:1:1 混合均匀置于 Ni 坩埚中,于 100 °C 反应 1 h,600 °C 反应 1 h。反应完全后即得 K_2RuO_4 ,冷却备用。

1.1.2 自身氧化还原共沉淀法(RCP)

按一定比例将 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR,国药集团化学试剂有限公司)溶液溶解在 80 mL 的去离子水中为 A 液;将 K_2RuO_4 (以钌单质计重量为二氧化铈载体的 4%)溶解在 50 mL 的 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾(AR,国药集团化学试剂有限公司)溶液中为 B 液。在搅拌条件下,在室温下将 A 溶液逐滴加入到 B 溶液中,在 60 °C 下陈化 1 h,取出静置冷却至室温,高速离心分离后,再经去离子水多次洗涤,除去硝酸钾及未反应的氢氧化钾。最后在烘箱中 85 °C 干燥 12 h,在空气中 500 °C 焙烧 1 h,得到 Ru/CeO_2 (RCP)催化剂。筛选 12~16 目(1.68~1.19 mm)备用。

1.1.3 乙醇氧化还原共沉淀法(ERCP)

将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR,国药集团化学试剂有限公司)溶解在 40 mL 去离子水中,加入 30% 的 H_2O_2 (AR,国药集团化学试剂有限公司)使 Ce^{3+} 完全转变

为 Ce^{4+} ,再加入 40 mL 乙醇(AR,国药集团化学试剂有限公司)作为溶剂和还原剂,此混合溶液为 A 液,其余制备同上。得到 Ru/CeO_2 (ERCP)催化剂。

1.1.4 改性沉淀沉积法(MDP)

将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR,国药集团化学试剂有限公司)溶解在 80 mL 的去离子水中,加入 30% 的 H_2O_2 使 Ce^{3+} 完全转变为 Ce^{4+} 。在室温搅拌下滴加沉淀剂 KOH 溶液,沉淀完后在 60 °C 陈化 0.5 h,离心水洗杂离子,再将 K_2RuO_4 (以钌单质计重量为二氧化铈载体的 4%)沉积到经去离子水洗过的沉淀中,同时滴加沉淀剂乙醇,再离心水洗,在烘箱中 85 °C 干燥 12 h,在空气中 500 °C 焙烧 1 h,得到 Ru/CeO_2 (MDP)催化剂。筛选 12~16 目(1.68~1.19 mm)备用。

1.2 催化剂的评价

氨合成反应在四槽连续流动反应器中进行,分别加入 2 mL Ru/CeO_2 催化剂(12~16 目,1.68~1.19 mm)。将 3 种催化剂样品分别置于同一个反应器的不同反应槽中,在相同条件下同时进行活性测定,反应压力为 10 MPa,反应气为 H_2 和 N_2 混合气($V_{\text{H}_2}:V_{\text{N}_2}=3:1$),空速 10000 h^{-1} 。催化剂活性以反应器出口气体中 NH_3 的体积分数表示活性。测试前催化剂在常压下用反应气分别于 200,300,400,425,450,475 和 500 °C 活化 2 h,然后在测试条件下稳定 2 h,产物氨气用标准浓度稀硫酸吸收,根据硫酸当量、吸收时间和剩余氢氮气体积计算出口反应气中氨的浓度,以体积分数计^[14-15]。

1.3 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)测试在荷兰 PANalytical 公司 Xpert Pro 型粉末衍射仪上进行,采用 $\text{Co K}\alpha$ 射线 $\lambda=0.117902 \text{ nm}$ 为辐射源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $20^\circ\sim90^\circ$,扫描步长 0.0333° 扫描速度 $0.2^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ 。

X 射线荧光光谱(XRF)采用荷兰 PANalytical 公司的 Axiom 型 X 射线荧光光谱仪分析。通过压片法测定材料的元素组成及其相对百分含量。

N_2 物理吸附使用 NovaWin2 气体吸附仪(美国 Quantachrome Corp)和 Micromeritics ASAP2100 来测定样品的比表面积、比孔容积和孔径分布。称取一定量的样品,在 250 °C 真空脱气预处理 3 h,在液氮温度下进行实验,样品比表面采用 BET 方程计算求得,比孔容积取 $P/P_0=0.99$ 时相应的吸附体积;孔径分布曲线由 BJH 法求出。

氢气程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)试验采用美国

Mcromeritics 公司自动催化剂表征系统 Autochem2910 型自动吸附仪上进行,称取 0.10 g 催化剂样品,置于玻璃反应器内,在 450 °C 用 30 mL·min⁻¹ 高纯 Ar 气吹扫 1 h 后,在 Ar 气氛下降至室温,继续用高纯 Ar 吹至基线平稳。以 10%-H₂-90% Ar 混合气 30 mL·min⁻¹ 进行程序升温至 750 °C,升温速率 10 °C·min⁻¹。

CO 化学吸附试验装置同氢气程序升温还原(H₂-TPR)试验。具体过程如下:称取 0.12 g 的样品置于 U 型石英样品管中,在 450 °C 下用 H₂ 预还原 2 h,用氦气吹扫 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。化学吸附以纯 CO 为标准吸附气,He 气为载气,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钌分散度以及钌粒径。

催化剂的微观/亚微观表面形貌在 Hitachi S-4800 型场发射扫描电镜(FE-SEM)上观察,加速电压为 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

图 1 为不同制备方法制得 Ru/CeO₂ 催化剂经 500 °C 焙烧之后的 XRD 图。经过与国际标准粉末衍射卡片(PDF)对照可知,不同制备方法制得的催化剂均表现为 CeO₂ 的立方萤石结构,各催化剂均没有出现 Ru⁰ 或 RuO₂ 衍射峰,各样品的最强衍射峰(111 晶面)的峰位置在 $2\theta=33.31^\circ$ (Co K α) 处,均大于 FDF

No.01-078-0694 的 CeO₂ 衍射峰,而且通过测量各样品的晶胞参数(表 1)可以发现,Ru 化合物的引入使得各样品的晶胞参数较 CeO₂ 都有所增加,但变化都不是很大。由此推测 3 种方法制备的 Ru/CeO₂ 催化剂中大部分金属钌是分散在载体中的^[16],还有部分的金属钌与二氧化铈形成了某种固溶体^[17]。这与 H₂-TPR 结果相一致。从各样品 X 射线衍射峰的强度可以看出,自身氧化还原法制备的催化剂 X 射线衍射峰强度最强,半峰宽最窄。由谢乐公式计算二氧化铈晶粒大小如表 2 所示,可以看出利用自身氧化还原法制备的催化剂二氧化铈晶粒最大,为 7.7 nm,而由乙醇还原法制备的催化剂中二氧化铈晶粒度最小为 6.5 nm。这可能由于用乙醇做还原剂时,乙醇同时又起到溶剂的作用,使得二氧化铈的晶粒度变小。

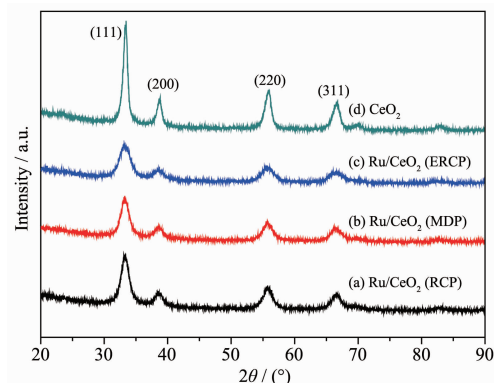


图 1 不同方法制备的样品 XRD 图

Fig.1 XRD patterns for Ru/CeO₂ catalysts prepared by different methods

表 1 不同方法制备的 Ru/CeO₂ 催化剂的织构性质

Table 1 Texture properties of various samples prepared by different methods

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size / nm	Crystallite size* / nm	Lattice constant α / nm ^a (111)
CeO ₂	ND ^b	ND ^b	ND ^b	13.1	5.400
Ru/CeO ₂ (RCP)	120	0.18	3.05	7.7	5.412
Ru/CeO ₂ (MDP)	106	0.17	3.22	7.6	5.415
Ru/CeO ₂ (ERCP)	19	0.03	3.20	6.5	5.416

* Determined by XRD; ^a Lattice constant α was determined by the expression $\alpha = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} (\lambda / \sin \theta)$; ^b ND: Not detected.

表 2 不同钌催化剂的 CO 化学吸附数据

Table 2 CO Chemisorption data of various Ru catalysts

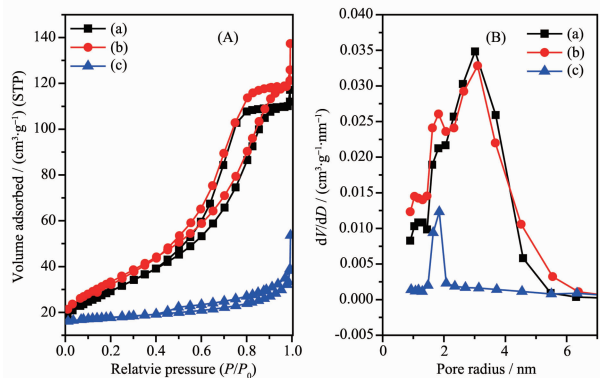
Sample	CO uptake / $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	Dispersion / %	d_{Ru} / nm	Ru surface area / $(\text{m}^2 \cdot \text{g})$
Ru/CeO ₂ (RCP)	3.88	45.6	2.9	167
Ru/CeO ₂ (MDP)	3.29	38.6	3.5	141
Ru/CeO ₂ (ERCP)	2.24	26.3	5.0	98

2.2 N₂ 吸附-脱附结果

图 2 为不同方法制备的 Ru/CeO₂ 催化剂氮气

物理吸附脱附曲线和孔径分布图,表 1 为各催化剂结构分析结果。由图 2A 可以看出,不同方法制备的催

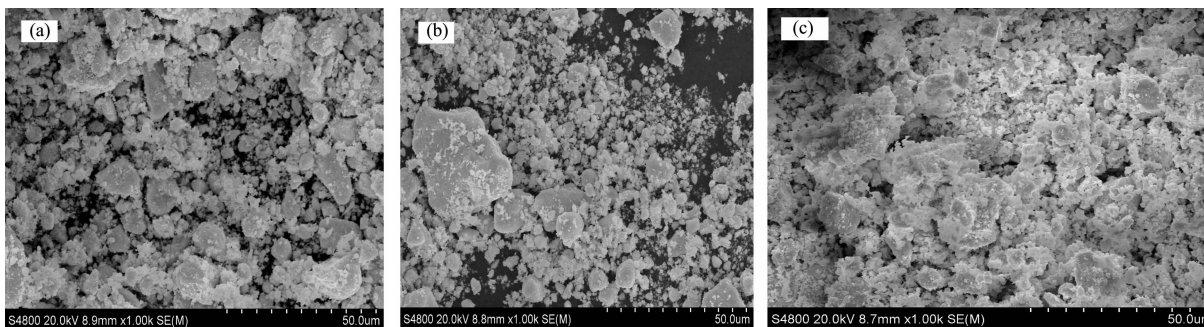
化剂等温线均为 IV 型,说明各催化剂具有相似的孔形状,但是 N_2 吸脱附量存在明显的差别,由乙醇还原共沉淀制备的催化剂 N_2 吸脱附量最少。各催化剂的孔径分布也存在着明显的差别如图 2B 所示。由乙醇氧化还原沉淀法制备的催化剂孔分布较单一,只存在小孔,总孔容也只有 $0.03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。相反由自身氧化还原法和改性沉积沉淀法制备的催化剂孔分布范围较宽,主要是大孔,还有少量的小孔。且两种方法制备的催化剂孔径分布极为相似,明显存在双孔分布形状。由表 1 可知,使用不同方法制备



(a) $\text{Ru/CeO}_2(\text{RCP})$, (b) $\text{Ru/CeO}_2(\text{MDP})$, (c) $\text{Ru/CeO}_2(\text{ERCP})$

图 2 不同方法制备的 Ru/CeO_2 催化剂的氮气吸附-脱附等温线和 BJH 脱附孔分布

Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms (A) for Ru/CeO_2 catalysts prepared by different methods and BJH desorption pore size distribution (B)



(a) $\text{Ru/CeO}_2(\text{RCP})$, (b) $\text{Ru/CeO}_2(\text{MDP})$, (c) $\text{Ru/CeO}_2(\text{ERCP})$

图 3 不同制备方法制备的 Ru/CeO_2 催化剂的 FE-SEM 照片

Fig.3 FE-SEM images for Ru/CeO_2 catalysts prepared by different methods.

2.4 CO 吸附结果

表 2 为不同方法制备的催化剂 CO 脉冲吸附结果。由表可见, $\text{Ru/CeO}_2(\text{RCP})$ 催化剂上 Ru 分散度最高, 为 45.6%, $\text{Ru/CeO}_2(\text{MDP})$ 催化剂的略低, 为 38.6%, 而由乙醇还原法制备的 $\text{Ru/CeO}_2(\text{ERCP})$ 催化剂最低, 只有 26.3%。如此低的钌分散度可能是因为乙醇做还原剂时, 碱性 K_2RuO_4 溶液滴入四价铈

的催化剂比表面积发生了较为明显的变化。 $\text{Ru/CeO}_2(\text{RCP})$ 催化剂的表面积最大为 $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 是催化剂 $\text{Ru/CeO}_2(\text{ERCP})$ 的 6.3 倍。而由改性沉积沉淀法制备的催化剂比表面积小于氧化还原共沉淀。

2.3 不同制备方法对 Ru/CeO_2 表面形貌的影响

由 XRD 结果和 BET 结果可以看出, 由乙醇还原共沉淀制备的催化剂载体二氧化铈的晶粒最小, 而比表面积和孔容积孔径最小, 这是相互矛盾的。为了更好地了解发生这一现象的原因, 我们利用场发射扫描电镜观察了不同方法制备的 Ru/CeO_2 催化剂的表面形貌, 其 FE-TEM 照片如图 3 所示。可以看出, 3 种方法制备的催化剂表面形貌存在明显的差别, 由乙醇作为还原剂制备的 $\text{Ru/CeO}_2(\text{ERCP})$ 催化剂各颗粒之间粘结较为紧密, 像是熔融在了一起, 表面团聚现象最严重。尽管催化剂载体二氧化铈颗粒最小, 但是催化剂二氧化铈各晶粒之间粘结在一起, 致使催化剂空隙减小, 与 N_2 物理吸附结果相一致。自身氧化还原法制备的 $\text{Ru/CeO}_2(\text{RCP})$ 催化剂因为钌化合物与铈化合物混合均匀, 在焙烧过程中起到相互阻隔的作用, 有效地防止了二氧化铈颗粒之间的粘结, 颗粒大小最均匀, 表面团聚现象不明显; 改性沉积沉淀法制备的 $\text{Ru/CeO}_2(\text{MDP})$ 催化剂颗粒大小参差不齐且颗粒较大。这说明利用不同的方法制备组分相同的 Ru/CeO_2 催化剂, 其表面形貌和团聚程度发生了很大的变化。

硝酸铈溶液的瞬间, 钌迅速被乙醇还原生成 $\text{Ru}(\text{OH})_4$ 沉淀, 而此时的反应液还处于酸性状态, 不能使 Ce^{4+} 生成沉淀, 所以随着反应的进行, 钌化合物晶粒逐渐长大, 等反应液的 pH 达到了 Ce^{4+} 生成沉淀时, 大量的 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 沉淀生成会包覆先前生成的钌化合物, 并且经焙烧之后催化剂比表面积又减小的最多, 所以暴露在催化剂外表面的钌更少, 致使钌分散度降

低。而改性沉积沉淀法避免了铈的氧化物的包覆,但是钌主要分布在催化剂的表面,大量的钌晶粒在陈化时也会逐渐长大,并且在催化剂焙烧过程中也会聚集,所以钌分散度也不理想。自身氧化还原共沉淀法在制备催化剂时,由于钌和铈的氧化物可以同时沉淀,能够达到“分子”水平上混合,使得钌更均匀的分散于载体中,与载体形成一种相互阻隔的作用,在焙烧的过程中能够阻止催化剂比表面积的减小和钌粒子的团聚,因而钌分散度最高。

2.5 H₂-TPR 结果

图4为经烧陪后各催化剂的H₂-TPR曲线。由图4可见,尽管各催化剂的组分相同,但是各催化剂的H₂-TPR曲线存在很大差别。除乙醇氧化还原共沉淀法制备的催化剂外,其余两种方法制备的催化剂钌的还原峰都在200℃以下,这与文献报道的钌的还原温度相一致^[18-19]。Ru/CeO₂(RCP)催化剂的氢气消耗峰温度范围较宽从56到186℃。Ru/CeO₂(MDP)催化剂钌的氢气消耗峰又分为两个相互独立的消耗峰,第一个峰的最大耗氢温度大约在100℃左右,第二个耗氢峰在160℃。由乙醇氧化还原共沉淀制备的Ru/CeO₂(ERCP)催化剂钌化合物的氢气消耗峰和CeO₂载体表面氧的还原耗氢峰重叠在一起了,峰出现在150到300℃范围内,明显向高温处移动。各催化剂钌的氢气消耗峰形的不同暗示出不同方法制备的催化剂,钌在CeO₂载体上的存在方式不同。许多研究已经表明钌在催化剂中有两种形式存在,一种是高度分散的RuO_x化合物^[20-21],另一种是高度分散且粒子较小的RuO₂晶粒^[22-23]。Yan等^[24]在研究Ru/SiO₂催化剂时,把低温钌还原耗氢峰归属于高度分散的RuO_x化合物,把高温钌还原耗氢峰归属于RuO₂晶粒(RuO₂+2H₂→Ru+2H₂O)。

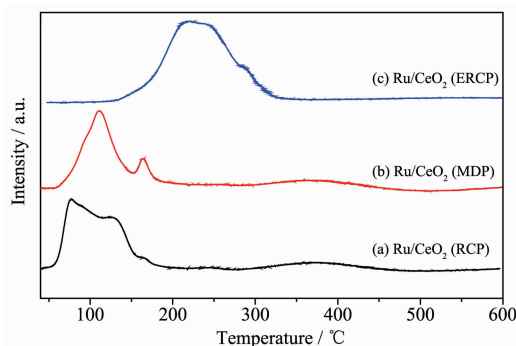


图4 不同制备方法 Ru/CeO₂ 催化剂样品的H₂-TPR曲线

Fig.4 H₂-TPR profiles for samples prepared by different methods

通过比较图4中各样品TPR峰温度可以知道,由自身氧化还原共沉淀制备的Ru/CeO₂(RCP)催化剂钌化合物的还原温度最低,而乙醇氧化还原沉淀法制备的催化剂钌化合物的还原温度最高。杨小龙等^[25]研究Ru/BaCeO₃催化剂的TPR性质时,把钌化合物的易于还原归因于金属-载体的相互作用,这种相互作用越强贵金属化合物越易还原。对于Ru/CeO₂催化剂,Ru化合物的还原温度不同,也可以认为是Ru与CeO₂相互作用的结果^[15],由不同方法制备的催化剂组分相同,而催化剂的还原温度不同,说明不同制备方法制备的催化剂金属-载体相互作用程度不同。由乙醇还原共沉淀制备的催化剂中钌化合物还原温度的升高可以知道,由于钌粒子的团聚和被包覆,使得这种金属-载体相互作用减弱了,所以钌化合物的还原变得困难。本实验中钌化合物还原峰面积大小与钌分散度结果也是相一致,钌分散度越高,钌化合物还原峰面积越大。综合以上试验结果,不同方法制备的催化剂钌与CeO₂载体接触越充分,Ru与CeO₂的相互作用越强,促使催化剂中钌化合物的还原也最容易。

2.6 不同制备方法对 Ru/CeO₂ 氨合成性能的影响

不同制备方法制备的Ru/CeO₂的组成和氨合成活性如表3所示。由表可知,各Ru/CeO₂催化剂的成分基本上一致,而氨合成反应性能差别较大。Ru/CeO₂(ERCP)催化剂的出口氨浓度最低在400℃反应条件下仅为4.2%,Ru/CeO₂(RCP)催化剂的出口氨浓度最高达到了7.7%,由改性沉积沉淀法制备的Ru/CeO₂催化剂的活性次之。王秀云等^[26]利用钌酸钾和硝酸亚铈为前驱体,采用传统沉淀法制备了Ru/MgO-CeO₂催化剂,钌分散度和比表面积分别为21.52%和114 m²·g⁻¹。通过比较可以看出,由氧化还原共沉淀法制备的Ru/CeO₂催化剂比表面积更大,钌分散度更高,并且在催化剂在无助剂的情况下,氨合成活性在低温下均高于Ru/MgO-CeO₂催化剂。在高温反应条件下由改性沉淀沉积法和自身氧化还原法制备的催化剂活性相差不是很大,是因为氨合成催化反应同时受动力学和热力学影响。在低温反应条件下可能动力学影响占主要因素,而高温反应条件下则热力学影响占主要因素。结合各催化剂表面结构表征结果可以知道,由自身氧化还原法制备的催化剂在低温下活性提高的原因可以归结为催化剂比表面积越大,钌分散度越高;Ru与CeO₂接触越充分,钌与二氧化铈的相互促进作用就越强,致使钌化

表 3 不同方法制备的 Ru/CeO₂ 催化剂的组成和氨合成性能Table 3 Catalytic performance and composition of Ru/CeO₂ catalysts prepared by different methods

Sample	Composition of the samples / % ^a			NH ₃ concentration / %		
	CeO ₂	RuO ₂	K ₂ O	400 °C	425 °C	450 °C
Ru/CeO ₂ (RCP)	95.71	3.48	0.81	7.7	12.6	14.2
Ru/CeO ₂ (MDP)	95.56	3.54	0.80	6.5	11.1	13.8
Ru/CeO ₂ (ERCP)	95.57	3.50	0.83	4.2	7.5	12.6

^a Obtained by XRF analysis; Reaction conditions: 10 MPa, 10000 h⁻¹, V_{H₂}:V_{N₂}=1:3.

合物还原越容易,所以氨合成活性越高。

3 结 论

利用不同还原剂和沉淀方法制备了 Ru/CeO₂ 催化剂,通过一系列的表征发现,3 种不同方法制备的 Ru/CeO₂ 催化剂的表面织构和活性明显不同。由自身氧化还原共沉淀法制备 Ru/CeO₂ 催化剂结构和性能最佳,而且这种方法存在以下两方面的优点:一方面,自身氧化还原共沉淀制备的催化剂极大的改善了 Ru/CeO₂ 的孔结构,增大了其比表面积,更有利催化剂活性组分与 CeO₂ 的混合,提高了贵金属分散度。同时高度均匀混合的催化剂又进一步促进了钌与 CeO₂ 的相互作用,进而较大的提高了 Ru/CeO₂ 催化剂活性。另一方面,自身氧化还原共沉淀不需要使用任何辅助试剂,制备工艺简单,成本低廉。所以自身氧化还原共沉淀是一种制备大比表面积,活性组分高度分散催化剂的有效方法。

参考文献:

- [1] Ozawa M, Kato O, Suzuki S, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1996**, **15**:564-567
- [2] Izumi Y, Iwata Y, Aika K I. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**:9421-9428
- [3] YANG Xiao-Long(杨晓龙), XIA Chun-Gu(夏春谷), TANG Li-Ping(唐立平), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**:3263-3272
- [4] Yu X, Lin B, Gong B, et al. *Catal. Lett.*, **2008**, **124**:168-173
- [5] Gong B, Wang R, Lin B, et al. *Catal. Lett.*, **2008**, **122**:287-294
- [6] LIN Jing-Dong(林敬东). *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2004**, **62**:1717-1720
- [7] Luo X, Wang R, Ni J, et al. *Catal. Lett.*, **2009**, **133**:382-387
- [8] Wang X, Ni J, Lin B, et al. *Catal. Commun.*, **2010**, **12**:251-254
- [9] Hosokawa S, Fujinami Y, Kanai H. *J. Mol. Catal. A*, **2005**,

240:49-54

- [10] Bedrane S, Descorme C, Duprez D. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**:1563-1567
- [11] LIU Xing-Quan(刘兴泉), CHEN Zhao-Rong(陈召勇), LI Shu-Hua(李淑华), et al. *Chem. J. Chin. Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2002**, **23**:179-181
- [12] WANG Wen-Liang(王文亮), LI Dong-Sheng(李东升), WANG Wei-Bin(王维斌), et al. *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2004**, **62**(16):1557-1560
- [13] TANG Xing-Fu(唐幸福), LI Jun-Hua(李俊华), WEI Li-Si(魏丽斯), et al. *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2008**, **29**:531-536
- [14] Zhang L, Lin J, Ni J, et al. *Catal. Commun.*, **2011**, **15**:23-26
- [15] ZHANG Liu-Ming(张留明), LIN Jian-Xin(林建新), NI Jun(倪军), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**:2646-2650
- [16] LUO Xiao-Jun(罗小军), WANG Rong(王榕), LIN Jian-Xin(林建新), et al. *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2009**, **30**:1125-1130
- [17] Singh P, Hegde M S. *Chem. Mater.*, **2009**, **21**:3337-3345
- [18] Imamura S, Taniguchi Y I, Ikeda Y, et al. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2002**, **76**:201-206
- [19] Hosokawa S, Kanai H, Utani K, et al. *Appl. Catal. B*, **2003**, **45**:181-187
- [20] Ma L, He D H. *Top. Catal.*, **2009**, **52**:834-844
- [21] Faroldi B, Carrara C, Lombardo E A, et al. *Appl. Catal. A*, **2007**, **319**:38-46
- [22] Sun G, Xu A, He Y, et al. *J. Hazardous Mater.*, **2008**, **156**:335-341
- [23] Bi J L, Hong Y Y, Lee C C, et al. *Catal. Today*, **2007**, **129**:322-329
- [24] Yan Q G, Wu T H, Weng W Z, et al. *J. Catal.*, **2004**, **226**:247-259
- [25] Yang X L, Zhang W Q, Xia C G, et al. *Catal. Commun.*, **2010**, **11**:867-870
- [26] WANG Xiu-Yun(王秀云), WANG Rong(王榕), NI Jun(倪军), et al. *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2010**, **31**:1452-1456