

钙钛矿型 BaZrO_3 负载钌催化剂氨合成和性能研究

王自庆 林建新* 王 榕 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: 采用柠檬酸络合法制备了钙钛矿型 BaZrO_3 纳米材料, 负载 Ru 以后用于催化氨合成反应, 研究了 BaZrO_3 前驱体焙烧温度对载体结构和 Ru/ BaZrO_3 催化剂氨合成反应性能的影响。以 X 射线衍射(XRD)、 CO_2 程序升温脱附(CO_2 -TPD)、 N_2 物理吸附、扫描电镜(SEM)和 H_2 程序升温还原技术(H_2 -TPR)等方法对载体材料和催化剂进行了表征。结果表明, 随着焙烧温度的升高, 材料的比表面积和孔容均不断降低, 但是有利于 BaZrO_3 的生成。在 750 °C 条件下焙烧得到的催化剂表现出最高的氨合成活性。在 425 °C, 5 MPa, 空速为 10 000 h^{-1} 条件下, 出口氨浓度可以达到 9.12%, 这可能是由于载体与活性金属间的强相互作用和载体的强电子传导综合作用所致。

关键词: 钨酸钡; 焙烧温度; 钌; 氨合成; 金属-载体强相互作用

中图分类号: O614.82+1; O614.33+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)03-0493-07

DOI:10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.018

Ru-Based Catalysts Supported on Perovskite Type BaZrO_3 for Ammonia Synthesis

WANG Zi-Qing LIN Jian-Xin* WANG Rong WEI Ke-Mei

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

Abstract: The BaZrO_3 material was synthesized by the citric acid method. A series of Ru/ BaZrO_3 catalyst samples were prepared using the above BaZrO_3 calcined at different temperatures as the support. The support materials and catalyst samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), H_2 temperature programmed reduction (H_2 -TPR), CO_2 temperature programmed desorption (CO_2 -TPD), N_2 adsorption-desorption isotherms and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the catalytic performance is greatly influenced by the calcination temperature of the BaZrO_3 support. The highest catalytic activity for ammonia synthesis is obtained on the Ru-based catalyst with the support calcined at 750 °C. The ammonia concentration of RBZ-750 can achieve to 9.12% under the condition of 425 °C, 5 MPa and 10 000 h^{-1} . The strong metal-support interaction and electron conductivity of the support may be the key factors for the high activity at low reaction temperature.

Key words: barium zirconate; calcinations temperature; ruthenium; ammonia synthesis; metal-support interaction

0 引 言

因为钌基催化剂在温和条件下就具有优异的活性, 因而广泛应用于各类工业反应^[1]。在国外, 以石墨化活性炭材料为载体的钌基催化剂早在 20 世纪 90 年代在氨合成领域就已经实现了工业化应用。国内, 魏可镁课题组^[2], 刘化章课题组^[3]、李灿课题组^[4]

和关乃佳课题组^[5]等相继对碳体系负载的钌基氨合成催化剂进行了研究, 以期望突破技术瓶颈实现低温低压氨合成工艺的大规模推广应用。虽然上述研究取得了一系列可喜的成就, 但还是未能从根本上解决碳载体甲烷化问题^[6]。因此, 以稳定氧化物替代碳体系为载体制备高活性钌基氨合成催化剂成为近年来研究的热点。在 425 °C, 10 MPa 和空速为

收稿日期: 2012-05-14。收修改稿日期: 2012-07-16。

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

*通讯联系人。E-mail: in3jx@fzu.edu.cn

10 000 h⁻¹ 条件下,出口氨浓度较高的报道主要有刘化章等^[7]运用超声共沉淀法制备的 Ru/Ba-MgO 催化剂和林建新等^[8]利用氧化-还原共沉淀法制备的 Ru/CeO₂ 催化剂,其出口氨浓度分别可达 17.26% 和 12.60%,但仍远远低于活性炭体系。显然,继续开展氧化物材料负载钌制备低温低压高活性氨合成催化剂的研究无论在催化反应新理论研究还是在工业化应用方面都具有重大意义。

钙钛矿型质子导体作为一种性能优良的碱性电子导体,在 H₂ 气氛中具有优异的电子传导性能,已经广泛应用于燃料电池、电子元件和电化学合成氨等领域^[9-11]。马桂林等^[9,12-13]研究结果发现稀土元素掺杂的 BaCeO₃ 可以提高材料的稳定性和导电性能,进而使材料的电化学合成氨性能大幅度提高。刘瑞泉等^[14-15]在将其它钙钛矿型质子导体用于氨合成反应时也得到了相同的结论,发现 Y 掺杂的 SrCeO₃ 材料在中温区即表现出优异的电化学性质和氨合成活性。虽然,关于钙钛矿型质子导体在电化学合成氨领域的报道较多,但是将其作为载体材料直接用于工业合成氨领域的报道却不常见^[16]。Yiokari 等^[17]还将高温质子导体 CaIn_{0.1}Zr_{0.9}O_{3-R} 与工业熔铁催化剂相耦合成功的应用于工业高压氨合成反应。研究发现,因为质子导体的电化学促进作用可以使熔铁催化剂的氨合成活性提高 1300%。

我们前期研究发现,将采用柠檬酸络合法制备的 Ba 促进 ZrO₂ 负载钌用于催化氨合成反应时,随着 Ba 含量的增加氨合成活性也可以大幅度提高。钙钛矿材料作为载体负载钌氨合成催化剂与其直接作为电极材料用于电化学合成氨的反应机理不同。钌基催化剂的氨合成性能不仅与材料的纯度有关,还受材料比表面积、表面酸碱性和氧化还原等性能的影响。纳米材料的结构性能和表面性能与其焙烧温度密切相关,而将 BaZrO₃ 制备过程中焙烧温度与材料表面性能相关联的报道相对较少。基于以上讨论,我们采用柠檬酸络合法制备了钙钛矿型 BaZrO₃, 负载钌以后应用于氨合成反应。借助一系列表征,重点研究了 BaZrO₃ 前驱体的焙烧温度对载体的物相、表面酸碱性和还原性能的影响,进一步探索了载体性能和负载钌后催化活性间的构效关系。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

实验中催化剂载体的制备采用柠檬酸络合法。

按照 $n_{\text{Zr}}:n_{\text{Ba}}:n_{\text{柠檬酸}}=1.0:1.0:4.0$ 的量,将硝酸盐溶于少量的蒸馏水中,得到无色澄清粘稠液。将此混合液在 80 °C 水浴中搅拌加热 4 h,以蒸发过量水分,再于 100 °C 恒温条件下加热 12 h,以促进混合物的凝胶化。最后,将得到的黄色凝胶先于 300 °C 下空气气氛中焙烧 1 h 得到材料前驱体,再分别在 600、750、900 和 1 050 °C 温度下空气气氛中静态焙烧 5 h 得到 BaZrO₃ 材料,记为 BZ-*T*(*T* 为样品的焙烧温度)。活性成分的负载采用等体积浸渍法。将上述各载体浸渍于一定量的 K₂RuO₄ 溶液中,于红外灯下烘干后,再用无水乙醇还原,得到的催化剂直接经烘干、压片、破碎和筛分后,记为 RBZ-*T*。以上各催化剂样品中 Ru 的质量分数均为 4%,催化剂颗粒大小为 1.19~1.68 mm(16~12 目)。

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,催化剂装量为 2 mL。将 4 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 5 MPa,反应气为 V_{H₂}/V_{N₂}=3:1 的混合气,空速 10 000 h⁻¹。催化剂活性以反应器出口气体中 NH₃ 的体积百分数表示。测试前催化剂在常压下用反应气分别于 200、300、400、425、450 和 475 °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。

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 CoKα 射线(λ=0.179 03 nm),管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 10°~85°,扫描速度 0.2°·s⁻¹,发散狭缝和防散射狭缝的数值分别为 0.6 和 8 mm。

N₂ 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,经过 250 °C,真空脱气预处理 3 h,在液氮下进行吸附-脱附实验,样品的比表面采用 BET 方程计算求得;比孔容积取 P/P₀=0.99 时相应的吸附体积;孔径分布曲线由 BJH 法求出,数据结果由随机软件计算处理。

氢气程序升温还原(H₂-TPR)测试在美国 Micromeritics 公司自动催化剂表征系统 Autochem2910 型自动吸附仪上进行,称取催化剂样品 0.10 g,置于玻璃反应器内,在 450 °C 下用

30 mL·min⁻¹ 高纯 Ar 气吹扫 1 h, 在 Ar 气氛下降至室温, 继续用高纯 Ar 吹至基线平稳。以 10% H₂/Ar 混合气进行程序升温还原至 750 °C, 还原气流 30 mL·min⁻¹, 升温速率 10 °C·min⁻¹。

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。

利用 CO₂ 化学吸附法测定样品表面的碱性。CO₂ 程序升温脱附(CO₂-TPD)测试在美国 Micromeritics 公司自动催化剂表征系统 Autochem2910 型自动吸附仪上进行。称取样品 60 mg, 置于玻璃反应器内, 在流速为 25 mL·min⁻¹ 的 He 气流中升温至 500 °C, 并在该温度下吹扫样品 90 min 以脱除吸附在样品表面的杂质, 然后在 He 气氛中降温至 50 °C, 恒温并将 He 气流切换为流速为 30 mL·min⁻¹ 的 CO₂, 恒温下吸附 60 min; 接着再切换为流速为 25 mL·min⁻¹ 的 He 气流, 吹扫样品表面物理吸附的 CO₂ 和弱吸附的 CO₂ 后, 再以 10 °C·min⁻¹ 的速率升温至 750 °C, 使吸附在样品表面的 CO₂ 脱附。

2 结果与讨论

2.1 催化剂载体的物相结构

图 1 为材料前驱体经不同温度焙烧后样品的 XRD 图。由图可见高温焙烧的后样品形成了立方结构的钙钛型 BaZrO₃, 还有部分 BaCO₃ 和 ZrO₂ 相。 $2\theta=35.3^\circ$ 、 43.5° 、 50.7° 、 63.4° 、 74.5° 、 85.3° 归属为立方晶相 BaZrO₃ 的特征衍射峰, 随着焙烧温度的不断升高, 衍射峰的峰型变窄, 峰高逐渐变强。当焙烧温度大于 900 °C 时, 样品的衍射峰骤然变得尖锐, 峰强度明显增强。说明当焙烧温度大于 900 °C 时, 生成的 BaZrO₃ 材料发生明显烧结, 晶化程度增强, 粒径变大, 这与 N₂ 物理吸附和 SEM 的结果相一致。图中各样品的 XRD 图中均有明显的 BaCO₃ ($2\theta=28.0^\circ$) 衍射特征峰, 且该衍射峰的强度随着焙烧温度的升高在不断变弱, 说明 BaCO₃ 的分解程度随着焙烧温度的上升逐渐提高, 因而 BaZrO₃ 的含量相对较高。经过

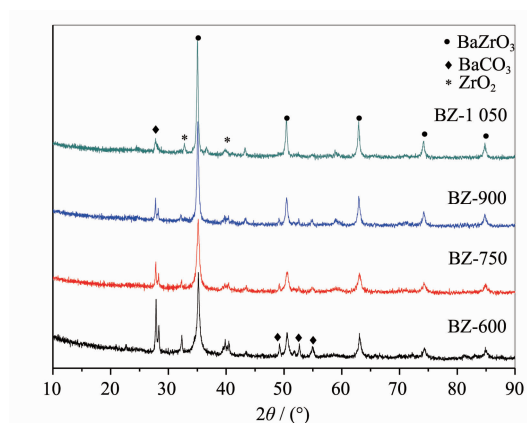


图 1 焙烧温度对催化剂载体物相的影响

Fig.1 XRD patterns of the BaZrO₃ material with different calcination temperatures

1 050 °C 焙烧后 BaCO₃ 的衍射峰依然存在, 说明 BaCO₃ 在 1 000 °C 以上也很难完全分解。图中 $2\theta=32.8^\circ$ 和 39.8° 归属于单斜晶相 ZrO₂ 衍射峰, 其含量随着焙烧温度的升高在不断减小, 这也说明高温焙烧有利于 BaCO₃ 与 ZrO₂ 的相互作用生成 BaZrO₃。

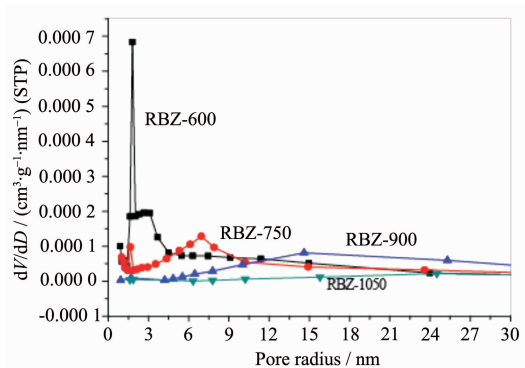
2.2 织构性能

表 1 给出了不同焙烧温度下得到催化剂载体的织构性质。由表可以发现随着焙烧温度的升高材料的比表面积不断降低, 孔体积变小, 焙烧温度由 600 °C 升高到 1 050 °C, 样品的比表面积从 BZ-600 的 14 m²·g⁻¹ 降到了 BZ-1050 的 2 m²·g⁻¹。孔体积也相应的从 0.032 mL·g⁻¹ 降到 0.005 mL·g⁻¹, 这是因为样品的比表面积主要由内表面决定的, 小孔对比表面积的贡献较大, 随着焙烧温度提高, 样品中的小孔明显发生烧结。由图 2 孔径分布曲线可以看出, 当焙烧温度在 600 和 750 °C 时, 得到样品的孔径分布均为双峰分布, 孔径为小孔和介孔。样品 BZ-600 的最可几孔径为 1.7 和 4.0 nm; 而 BZ-750 的最可几孔径在 1.5 和 7.0 nm, 微孔的数量明显减少。焙烧温度到 900 °C 时, 孔径继续增大, 最可几孔径为 15.0 nm, 经 1 050 °C 的高温焙烧后样品的孔径分布为一条直线, 未出现最可几孔径, 材料的孔道结构被完全破坏。由焙烧温度与材料的比表面积、孔体积和平均孔

表 1 不同焙烧温度对载体织构性能的影响

Table 1 Textural properties of BaZrO₃ calcined at different temperatures

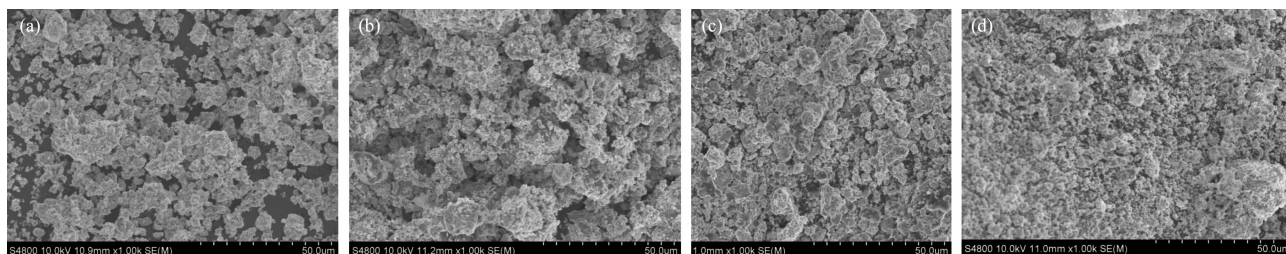
Sample	$A_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p / (\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	d_p / nm
BZ-600	14	0.032	9.3
BZ-750	9	0.027	15.4
BZ-900	5	0.021	15.7
BZ-1050	2	0.005	12.8

图 2 不同焙烧温度制备 BaZrO₃ 的孔径分布图Fig.2 Pore size distribution of the BaZrO₃ calcined at different temperatures

径呈现规律的反比变化,说明高温焙烧会导致烧结对载体材料的表面织构性能产生不利影响。

2.3 催化剂的形貌分析

图 3 是不同温度焙烧得到 RBZ 催化剂的 SEM 图片。由图明显可以看出,随着焙烧温度的提高,催化剂形貌变化非常明显。焙烧温度为 600 °C 时, RBZ-600 样品的颗粒分布相对散乱,边缘较为清晰,颗粒间有一定的缝隙。至 750 °C 时,颗粒的形状变得



(a) RBZ-600; (b) RBZ-750; (c) RBZ-900; (d) RBZ-1050

图 3 焙烧温度对 Ru/BaZrO₃ 催化剂形貌的影响Fig.3 SEM images of Ru/BaZrO₃ catalysts with support calcined at different temperatures

由图 4 可见,载体焙烧温度对催化剂表面碱性位强度和数量的影响均非常明显。各催化剂在测试温度范围内出现了 2 个明显相互独立的 CO₂ 脱附峰,分别归属为弱碱性位和中强碱性位^[20,23]。不同温度范围内 CO₂-TPD 的峰面积大小统计结果见表 2,各样品低温处脱附曲线的峰值温度和面积差别都不大,这说明焙烧温度对弱碱性位强度和数量的影响均不大。从高温处脱附曲线的变化趋势来看,随着焙烧温度的升高,高温脱附峰的温度在不断降低;说明随着焙烧温度的升高,催化剂强碱性位的强度呈现规律性的降低。曲线的峰面积随着焙烧温度升高呈现出先增加而后降低的“山峰”型变化,说明催化剂表面中强碱性位的数量随着焙烧温度的升高先增加

不规整,颗粒间的界限变模糊,颗粒开始相互堆积,出现了轻微的烧结现象;随着焙烧温度的进一步提高,样品 RBZ-900 的颗粒边缘消失,相互粘结,堆集紧密;当焙烧温度达到 1 050 °C 时,催化剂 RBZ-1050 的烧结现象十分明显,基本无法辨别样品颗粒的边缘和颗粒大小。

2.4 催化剂的 CO₂-TPD

负载型钌基氨合成催化剂的催化性能与其载体表面碱性位的强度和数量密切相关^[18-21]。N₂ 在催化剂表面的解离吸附是氨合成反应进行的速控步骤,碱性载体或助剂可以提供电子给活性组分 Ru,有效地削弱 N₂ 分子内的键能,增强 N₂ 的解离吸附,进而促进氨合成反应的进行^[22]。在长期的钌基氨合成催化剂研究工作中,常通过添加碱金属或碱土金属来提高载体表面碱性位的数量以达到提高氨合成反应速率的目的^[3,21,23-24]。利用 CO₂-TPD 技术对催化剂的表面的碱性进行了测定,结果如图 4。CO₂ 的脱附温度可以有效的反映催化剂表面碱性位的强度,而曲线面积则是催化剂表面碱性位数量的体现。

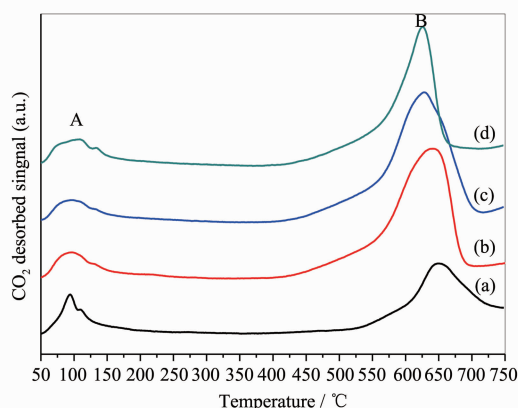
到一个最大值后再降低。由图 1 各样品的 XRD 图我们可以推测,600 °C 焙烧的样品含有大量 BaCO₃, BaCO₃ 不能够产生有效的碱性位,而且还会覆盖样品表面已经产生的碱性位。而随着焙烧温度升高, BaCO₃ 得到进一步的分解产生一部分碱性位,同时先前被覆盖的碱性位也会得到充分地暴露,进而使样品表面的碱性位数量增加。同时我们发现,即使超过 1 000 °C 的焙烧也不能够使样品中的 BaCO₃ 完全分解,材料的比表面积大幅降低,颗粒完全烧结,从而使样品表面的碱性位减少。

2.5 H₂-TPR 结果

图 5 为不同焙烧温度制备催化剂载体和负载 Ru 后催化剂的 H₂-TPR 图。由图 5(A)明显可以发现,

表 2 不同焙烧温度催化剂的 CO₂-TPD 的温度特性和峰面积Table 2 temperature properties and peak area of CO₂-TPD profile for Ru/BaZrO₃ catalysts with support calcined at different temperatures

Sample	Sample Peak / °C		Peak area (a.u.)	
	A	B	A	B
RBZ-600	94.08	648.47	0.089	0.181
RBZ-750	92.79	636.05	0.067	0.587
RBZ-900	94.85	628.20	0.077	0.540
RBZ-1050	105.75	625.57	0.089	0.394



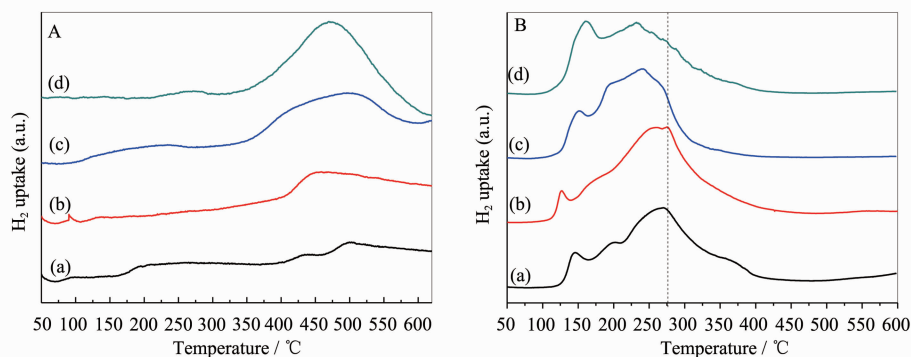
(a) RBZ-600; (b) RBZ-750; (c) RBZ-900; (d) RBZ-1050

图 4 不同焙烧温度制备催化剂的 CO₂-TPDFig.4 CO₂-TPD profiles of Ru/BaZrO₃ catalysts with support calcined at different temperatures

未负载的载体材料在 450~510 °C 温度范围内也存在一个明显的还原峰,此峰可归属为钙钛矿型 BaZrO₃ 中流动氧或晶格氧的还原^[25-26],随着温度的升高其耗氢量分别为 1.84、3.12、6.48 和 8.46 mL·g⁻¹。而活性组分负载后,Ru 在 BaZrO₃ 表面的还原过程表现为明显的双峰过程,且峰型较为相似,但是还原温度差

别较大。低温处还原峰可归属为载体表面分散性能较好的 Ru 物种的还原,而高温处的还原峰可归属为催化剂体相中或颗粒较大 Ru 物种的还原^[19,27]。按照焙烧温度由低到高的顺序催化剂总的耗氢量分别为 63.30、54.71、55.49 和 59.06 mL·g⁻¹。由图还可以明显发现,活性组分负载后载体材料在高温处的还原峰随即消失,这可能是由于金属 Ru 的还原促进了载体的还原从而使得载体还原峰向低温移动^[16,26]。

在 H₂ 气氛下,载体表面的 RuO₂ 被还原为 Ru 单质,其理论耗氢量为 17.10 mL·g⁻¹。经过简单计算,明显可以发现催化剂还原的实际耗氢量明显大于 Ru 物种还原和载体还原耗氢量的加和。所以我们有理由推测,催化剂在高温处的还原峰为体相中 Ru 物种和 BaZrO₃ 中氧物种还原峰的重合峰。主要原因是,BaZrO₃ 晶体具有 ABO₃ 的钙钛矿结构,当处在高温及氧分压较低的 H₂ 还原性气氛中时,BaZrO₃ 分子的氧将以分子状态逃逸,反应式为 BaZrO₃→Ba²⁺Zr⁴⁺_{1-2x}(Zr⁴⁺·e)_{2x}O^{3-2x}+1/2O₂,式中(Zr⁴⁺·e)为 BaZrO₃ 失去氧后多余的一个电子被邻近 Zr⁴⁺捕获形成弱束缚电子,受激发后可跃迁至导带参与导电,同时载体 BaZrO₃ 也成为 n 型半导体^[28-29]。它在能带结构中处



A (a) BZ-600; (b) BZ-750; (c) BZ-900; (d) BZ-1050; B (a) RBZ-600; (b) RBZ-750; (c) RBZ-900; (d) RBZ-1050

图 5 不同焙烧温度对载体材料和催化剂 H₂-TPR 的影响Fig.5 H₂-TPR profiles of BZ support and RBZ calcined at different temperatures

于施主能级,具有高于 Ru 的费米能级的能量,从而影响载体表面金属 Ru 粒子的电子强度,使其供电子能力增强。因此,载体与活性组分间的电势差使得载体表面流动氧的还原温度显著降低;同时由载体传递到 Ru 表面的电子可以有效的促进 $N \equiv N$ 的断裂。这种存在于贵金属与载体间的特殊作用应该是催化剂具有优异活性的主要原因。

在未负载活性组分钌时,载体的耗氢量随着温度的升高而不断增大。这主要是由载体中 $BaZrO_3$ 的纯度决定的,经低温焙烧的载体表面存在大量的 $BaCO_3$ 将减少 $BaZrO_3$ 与 H_2 的接触面积,使材料中流动氧的还原程度降低。但是负载活性组分后样品 RBZ-600 的耗氢量则大大提高,这可能是因为 H_2 在 Ru 表面的氢溢流作用产生的 H^+ 可以与材料表面的 $BaCO_3$ 发生反应促进了 $BaCO_3$ 的分解^[30-31],具体的反应过程还有待进一步研究。

2.6 催化剂的氨合成性能

图 6 为载体焙烧温度对 Ru 催化剂氨合成性能的影响。可以看出,在温度为 750 °C 条件下焙烧得到的催化剂 RBZ-750 具有最高的氨合成活性。在 5 MPa, 10 000 h⁻¹, 425 °C 测试条件下,其出口氨浓度为 9.12%,分别较催化剂 RBZ-600 RBZ-900 和 RBZ-1050 提高了 42.78%、91.55% 和 139.12%。此活性优于近来文献报道的相同条件下 Ru/BN-MgO 和 Ba-Ru/MgO 的氨合成活性^[18,21],也明显大于高温高压条件下 Sm-Ru/Al₂O₃ (7.40%, 10 MPa, 10 000 h⁻¹, 475 °C) 和 Sm-Ru/CCA (7.50%, 10 MPa, 10 000 h⁻¹, 425 °C) 的出口氨浓度^[32-34]。特别是在低温条件下, RBZ-750 催化

剂的出口氨浓度甚至与文献^[35-36]采用氧化还原法共沉淀法制备的 CeO_2 系列载体负载钌催化剂相比都有明显优势。

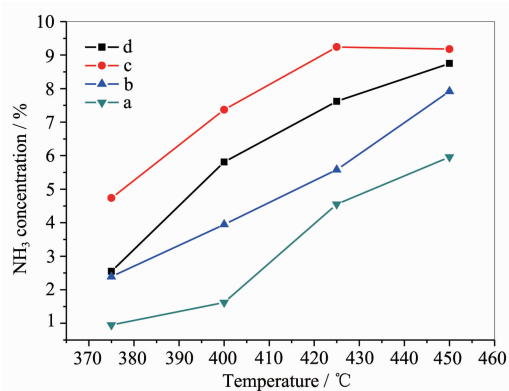
负载型钌基氨合成催化剂的性能主要是由活性位的数量、Ru 与载体界面性质和载体供电子能力决定的^[37-38]。根据 H_2 -TPR 结果,钙钛矿载体在氨合成反应温度内即可被还原,被还原后的载体极易迁移到 Ru 表面将 Ru 粒子覆盖,虽然不利于 Ru 的充分暴露,但是却会使载体与金属之间的接触面积增大,进而使得金属与载体间的强相互作用增强(SMSI)^[39-40]。还原后的载体材料处于活泼状态,电子可以通过 SMSI 传递到 Ru 表面,增加活性组分周围的电子密度。Ru 粒子表面多余的电子可以通过弱化 $N \equiv N$ 来促进 N_2 在催化剂表面的解离脱附,从而使催化剂表面的氨合成活性显著提高^[41]。同时在 Ru 与还原状态载体的接触面上还会产生新的活性位,也会对氨合成性能的提高起到促进作用^[42-43]。但是,随着载体比表面积的减小,活性组分将会在载体表面发生团聚使钌粒子增大,不但会使 Ru 的表面减少同时还会降低 Ru 与载体的接触面积,从而使催化剂表面活性位的数量急剧降低。

3 结 论

本工作采用柠檬酸络合法制备了钙钛矿型 $BaZrO_3$ 材料,系统考察了材料前驱体的焙烧温度对材料织构性能和负载钌后催化剂催化性能的影响。结果表明,不同焙烧温度不但会显著的影响 $BaZrO_3$ 材料的物相结构和织构性能,还会对材料表面中强碱性位的强度和数量产生较大的影响。负载钌后得到催化剂的还原性能和催化活性也表现出很大的差异。经 750 °C 焙烧得到的 $BaZrO_3$ 材料表面具有最多的中强碱性位,负载钌后表现出最优的低温低压氨合成活性。

参考文献:

- [1] WANG Zi-Qing (王自庆), ZHANG Liu-Ming (张留明), LIN Jian-Xin (林建新), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2012**, *33*:377-388
- [2] Zheng X, Zhang S, Xu J, et al. *Carbon*, **2002**, *40*:2597-2603
- [3] Li Y, Pan C, Han W, et al. *Catal. Today*, **2011**, *174*:97-105
- [4] Liang C, Li Z, Qiu J, et al. *J. Catal.*, **2002**, *211*:278-282
- [5] WU Shan (吴山), ZHENG Chun-Ming (郑春明), CHEN Ji-Xin



(a) RBZ-1050; (b) RBZ-900; (c) RBZ-750; (d) RBZ-600

图 6 载体焙烧温度对 Ru/BZ 催化剂氨合成性能的影响

Fig.6 Effect of the support calcination temperature on the catalytic activity of Ru/BZ catalysts under 5 MPa, 10 000 h⁻¹

- (陈继新), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2004**,**25**: 873-877
- [6] ZHENG Yong(郑勇), ZHENG Ying(郑瑛), YU Wei-Peng(于伟鹏), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**:1007-1011
- [7] HUO Chao(霍超), LIU Hua-Zhang(刘化章), YAN Gang(宴刚). *CN101053835*. 2007-05-23
- [8] LIN Jian-Xin(林建新), ZHANG Liu-Ming(张留明), NI Jun(倪军), et al. *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2012**, **70**:137-142
- [9] Ma G, Matsumoto H, Iwahara H. *Solid State Ionics*, **1999**, **122**:237-247
- [10] Marnellos G, Stoukides M. *Science*, **1998**,**282**:98-99
- [11] MA Gui-Lin(马桂林), QIU Li-Gan(仇立干), CHEN Rong(陈蓉). *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2002**,**12**: 2135-2140
- [12] KANG Xin-Hua(康新华), YU Jie(于玠), MA Gui-Lin(马桂林). *Chinese. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**:738-742
- [13] Yin J, Wang X, Xu J, et al. *Solid State Ionics*, **2011**,**185**: 6-10
- [14] Li Z, Liu R, Xie Y, et al. *Solid State Ionics*, **2005**,**176**:1063-1066
- [15] SU Xin-Tai(宿新泰), LIU Rui-Quan(刘瑞泉), WANG Ji-De(王吉德). *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2003**, **61**:505-509.
- [16] Yang X L, Zhang W Q, Xia C G, et al. *Catal. Commun.*, **2010**,**11**:867-870
- [17] Yiokari C G, Pitselis G E, Polydoros D G, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2000**,**104**:10600-10602
- [18] YANG Xiao-Long(杨晓龙), TANG Li-Ping(唐立平), XIA Chun-Gu(夏春谷). et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2012**,**33**:447-453
- [19] YANG Xiao-Long(杨晓龙), XIA Chun-Gu(夏春谷), TANG Li-Ping(唐立平), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**:1541-1549
- [20] Yu X, Lin B, Gong B, et al. *Catal. Lett.*, **2008**,**124**:168-173
- [21] YANG Xiao-Long(杨晓龙), TANG Li-Ping(唐立平), XIA Chun-Gu(夏春谷). et al. *J. Molec. Catal. (Fenzhi Cuihua)*, **2012**,**26**:1-9
- [22] GAO Wei-Jie(高伟洁), GUO Shu-Jing(郭淑静), ZHANG Hong-Bo(张洪波), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2011**,**32**:1418-1423
- [23] Truszkiewicz E, Raróg-Pilecka W, Schmidt-Szaowski K, et al. *J. Catal.*, **2009**,**265**:181-190
- [24] Zheng Y, Zheng Y, Li Z, et al. *J. Molec. Catal. A*, **2009**, **301**:79-83
- [25] Tanaka H, Misono M. *Curr. Opin. Solid. State. Mater. Sci.*, **2001**,**5**:381-387
- [26] Kumar S, Teraoka Y, Joshi A G, et al. *J. Molec. Catal. A*, **2011**,**348**:42-54
- [27] Seetharamulu P, Hari Prasad Reddy K, Padmasri A H, et al. *Catal. Today*, **2009**,**141**:94-98
- [28] HU Quan-Hong(胡全红), LI Xian-Cai(黎先财), YANG Ai-Jun(杨爱军). *Nature Gas Chemical Industry (Tianranqi Huagong)*, **2009**,**34**:1-5
- [29] Li X C, Wu M, Lai Z H, et al. *Appl. Catal. A*, **2005**,**290**: 81-86
- [30] Huo H, Xu Q H, Pan M H, et al. *Catal. Lett.*, **2011**,**141**: 1275-1281
- [31] Ishikawa H, Kondo J N, Domen K. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**:3229-3234
- [32] Lin B, Wang R, Lin J, et al. *Catal. Commun.*, **2007**,**8**:1838-1842
- [33] Lin B, Wang R, Lin J, et al. *Catal. Commun.*, **2011**,**12**:553-558
- [34] Lin B, Wang R, Lin J, et al. *Catal. Commun.*, **2011**,**12**: 1452-1457
- [35] Zhang L, Lin J, Ni J, et al. *Catal. Commun.*, **2011**,**15**:23-26
- [36] LIN Jian-Xin(林建新), ZHANG Liu-Ming(张留明), WANG Rong(王榕), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2012**,**28**:1377-1382
- [37] Izumi Y, Aika K. *J. Phys. Chem.*, **1995**,**99**:10346-10353
- [38] Izumi Y, Aika K. *J. Phys. Chem.*, **1995**,**99**:10336-10345
- [39] Iwamoto J, Itoh M, Kajita Y, et al. *Catal. Commun.*, **2007**,**8**: 941-944
- [40] Tauster S J, Fung S C, Baker R T K. et al. *Science*, **1981**,**211**:1121-1125
- [41] Guo S J, Pan X L, Gao H L, et al. *Chem. Eur. J.*, **2010**,**16**: 5379-5384
- [42] Izumi Y, Iwata Y, Aika K. *J. Phys. Chem.*, **1996**,**100**:9421-9428
- [43] Yue C Y, Trudeau M, Antonelli D. *Chem. Commun.*, **2006**,**18**:1918-1920