• 研究论文 •

沉淀方式对氧化还原共沉淀制备 Ru/CeO₂ 氨合成催化剂结构与性能的影响

林建新* 张留明 倪 军 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 采用氧化还原共沉淀法制备了 Ru/CeO₂ 氨合成催化剂, 并运用 N₂ 物理吸附、X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电镜(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, 考察了沉淀时反应液的并流、反加、正加对所制备的 Ru/CeO₂ 催化剂氨合成性能的影响。结果表明, 不同沉淀方式所得到的催化剂, 催化剂的表面织构和金属钌的分散度都存在明显的差别, 最终影响了催化剂的氨合成活性, 其中采用反加法制备的催化剂上钌的分散度(45.6%)和还原性最好, 比表面积最大(120 m²/g), 因而催化活性最高, 在 10 MPa, 10000 h⁻¹, 425 °C 反应时, 出口 NH₃ 浓度达到 12.6%。

关键词 氧化还原共沉淀法; 氨合成; 二氧化铈; 钌

Effect of Redox Co-precipitation Methods on Structure and Catalytic Activity of Ru/CeO₂ Catalysts for Ammonia Synthesis

Lin, Jianxin* Zhang, Liuming Ni, Jun Wang, Rong Wei, Kemei

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

Abstract The Ru/CeO₂ catalyst was prepared by redox co-precipitation methods, including normal precipitation, reverse precipitation and parallel flow precipitation. The obtained catalysts were characterized by N₂ physisorption, X-ray diffraction (XRD), H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR), CO chemisorption, and field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The obvious difference of Ru dispersion and surface texture exist in the catalysts prepared by different methods. The activity test showed that the ammonia synthesis activity of the Ru/CeO₂ catalyst prepared by reverse precipitation was 12.6% at 10 MPa, 10000 h⁻¹, and 425 °C, which was much higher than those obtained by other methods. Such a high catalytic attributes to three facts: the easier reduction, the much higher dispersion of Ru (45.6%) and bigger surface area (120 m²/g).

Keywords redox co-precipitation; ammonia synthesis; cerium dioxide; ruthenium

钌基催化剂被誉为继熔铁催化剂之后的第二代氨合成催化剂^[1,2], 其中石墨化的碳负载钌催化剂已经在工业合成氨反应中应用, 但是由于钌同时又是甲烷化的催化剂, 所以影响了活性碳负载钌催化剂的稳定性^[3,4]。

为了制备更稳定的钌基氨合成催化剂, 近年来人们加强了对高稳定性的金属氧化物负载钌催化剂的研究。一些较稳定的新型氧化物载体, 如 CeO₂-La₂O₃^[5], MgO-CeO₂^[6,7], BaCeO₃^[8,9], MgAl₂O₄^[10]等已被广泛研究。赵雷

* E-mail: lin3jx@fzu.edu.cn

Received June 28, 2011; revised September 8, 2011; accepted September 26, 2011.

Project supported by Innovation Fund of China National Petroleum Corporation (No. 2010D-5006-0502) and National Science and Technology Support Program of China (No. 2007BAE08B02).

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

洪等^[11]研究表明, 稀土氧化物表面存在两种固体碱中心: 一种是弱碱中心, 其强度和 MgO 接近; 另一种是强碱中心, 比 MgO 表面的强碱中心要强得多. 因此, CeO₂ 可能是一较好的钉基催化剂载体.

Niwa 等^[12]研究发现, 以羰基钉前驱体浸渍二氧化铈制备的催化剂 Ru/CeO₂ 具有较高的合成氨活性, 而且表现出较强的稳定性. 但是羰基钉前驱体价格昂贵, 并且在浸渍时必须使用有机溶剂, 使催化剂成本大大增加. 罗小军等^[13,14]用较廉价的 RuCl₃ 为前驱体, 利用共沉淀法制备了 Ru/CeO₂, 并考察不同沉淀剂和沉淀方式对催化剂氨合成催化活性的影响, 尽管采用正加的制备方法氯离子的残留最少, 但是还是无法避免氯离子的残留, 而且催化剂的比表面积较低, 钉的分散度不高, 不利于钉金属的充分利用, 催化剂的低温氨合成活性较低. 二氧化铈载体的制备也已经被广泛的研究, 在低温下制备二氧化铈载体的比表面很高, 但是高温 500 °C 以上, 二氧化铈的比表面积急剧下降^[15,16]. 比表面积较小的二氧化铈不适合作为催化剂的载体. 因此, 如何制备无氯、高比表面积低温高活性的 Ru/CeO₂ 氨合成催化剂是值得进一步研究的.

本文以无氯的钉酸钾作为活性金属钉的前驱体, 利用钉酸钾和硝酸亚铈的氧化还原特性, 采用氧化还原共沉淀制备 Ru/CeO₂ 氨合成催化剂, 详细研究了反应液的正加、反加、并流的添加方式对催化剂氨合成性能的影响, 利用 N₂ 物理吸附、X 射线衍射(XRD)、H₂ 程序升温还原(H₂-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, 讨论了制备方法对催化剂性能的影响.

1 试验部分

1.1 催化剂的制备

将金属 Ru 粉(AR), KOH (AR)和 KNO₃ (AR)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 K₂RuO₄, 冷却备用.

按一定比例将 0.04 mol/L Ce(NO₃)₃·6H₂O (AR, 国药集团化学试剂有限公司)溶液溶解在一定量的去离子水中为 A 液; 一定化学计量的 K₂RuO₄(以钉单质计重量为二氧化铈载体的 4%)溶解在一定量的 2.0 mol/L 的氢氧化钾(AR, 国药集团化学试剂有限公司)溶液中为 B 液.

a 反加: 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/CeO₂ (RP)催化剂.

b 正加: 在搅拌条件下, 在室温下将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液中, 其余操作同上, 得到 Ru/CeO₂(NP)催化剂.

c 并流: 在搅拌条件下, 在室温下将 A, B 溶液同时逐滴加入到 2.0 mol/L 的氢氧化钾溶液中, 其余操作同上, 得到 Ru/CeO₂(PF)催化剂.

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/CeO₂ 催化剂(12~16 目). 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 10 MPa, 反应气为 H₂ 和 N₂ 混合气 [$n(\text{H}_2) : n(\text{N}_2) = 3 : 1$], 空速 10000 h⁻¹. 催化剂活性以反应器出口气体中 NH₃ 的体积分数表示. 测试前催化剂在常压下用反应气分别于 200, 300, 400, 425, 450, 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^[17].

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 Co K α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 20°~90°, 扫描速度 0.2 (°)/s.

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, 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 (H₂-TPR) 试验在美国 Mciromeritics 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 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 进行程序升温至 750 °C, 升温速率 10 °C/min.

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的分散度以及钌的粒径. 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 制备方法对催化剂活性的影响

表 1 显示了不同沉淀方式对氨合成催化活性的影响. 从图 1 中可以看出, 由反加法制备的催化剂表现出了良好的氨合成活性, 在 450 °C 时, 出口氨浓度达到 14.2%. 在低温 425 °C 反应条件下, 氨合成活性明显高于文献报道的用 RuCl₃ 做前驱体的 Ru/CeO₂^[13] 催化剂, 而且也高于以 K₂RuO₄ 为前驱体, 以 CeO₂-MgO 为载体^[18] 的催化剂(氨合成活性分别为 8.45% 和 10.9%), 出口氨浓度分别提高了 49.1% 和 15.6%. 而采用正加法制备的催化剂的氨合成活性最差, 在 400 °C 时只有 6.35%. 通过比较不同制备方法制备的催化剂氨合成转化频率(TOF)也可以看出, 由反加法制备的 Ru/CeO₂ 催化剂具有更高的氨合成转化频率, 这说明活性金属 Ru 的利用率最高.

表 1 沉淀方法对 Ru/CeO₂ 催化剂氨合成性能影响

Table 1 Effect of precipitation methods on the catalytic properties of Ru/CeO₂ catalysts

Sample	Ammonia synthesis/%			TOF/(10 ⁻² s ⁻¹)		
	400 °C	425 °C	450 °C	400 °C	425 °C	450 °C
Ru-CeO ₂ (NP)	6.35	11.10	13.1	4.56	6.86	8.70
Ru-CeO ₂ (RP)	7.7	12.6	14.2	5.46	7.68	9.34
Ru-CeO ₂ (PF)	7.35	12.28	14.0	5.23	7.51	9.22

图 1 不同方法混合液的 pH 变化

Figure 1 Change of the pH value of reaction solution by different methods

(1) Ru-CeO₂ (NP), (2) Ru-CeO₂ (RP), (3) Ru-CeO₂ (PF)

2.2 不同沉淀方式混合溶液 pH 变化

从 3 种沉淀方式反应溶液的 pH 值随反应时间的变化趋势可以看出, Ce(NO₃)₃ 溶液为酸性, 反加法是酸加入碱中, 正加法为碱加入酸中. 反加时酸性的 Ce(NO₃)₃ 溶液遇强碱性的 K₂RuO₄ 溶液要生成铈的氧化物或氢氧化物沉淀, 同时钌酸钾遇到 Ce³⁺ 发生氧化还原反应生成 Ru(OH)₃ 沉淀. 此时混合液 pH 值变化小且维持碱性, 氧化还原反应和 Ce(OH)₃ 沉淀生成反应速度差较小, 有利于钌与 Ce 的沉淀同时生成并造成两产物间在分子水平上的均匀混合, 为后继的高温焙烧过程保持钌粒子的稳定性提供了条件. 正加时混合液呈酸性, 不利于 Ce 的氧化物或氢氧化物沉淀的生成, 造成钌的沉淀速度大于 Ce 的沉淀速度, 钌粒子有可能因此产生团聚. 而初期产生的少量 Ce 的氧化物或氢氧化物沉淀, 会成为后期沉淀 Ce 粒子的晶核, 初期产生的 Ce 核量过少将有利于 Ce 沉淀粒子的长大. 因此在正加的情况下, Ce 与 Ru 粒子都会长大.

2.3 BET 结果

表 2 给出了不同沉淀方式制备的 Ru/CeO₂ 催化剂的表面结构性质. 由表 2 可见, 3 种不同方法制备的催化剂比表面积都超过了 100 m²/g, 与文献[7, 19]报道的同类催化剂相比较比表面积增加了近 50%. 由正加法制备的催化剂的孔容、平均孔径和比表面积都与其它两种方法制备的催化剂存在明显的差别. 其中由反加和并流制备的催化剂表面结构几乎相似, 而由正加法制备的催化剂的孔容和平均孔径较大, 但是表面积较小. 这可能是在生成沉淀时, 由于氧化还原反应速度与 Ce 的沉淀生成速度不同造成的. 图 2 为各催化剂的孔径分布图. 从图 2 和表 2 中可以看出, 由反加和并流法制备的催化剂孔径分布为双峰分布, 且孔径多为小孔, 而采用正加法制备的催化剂孔径分布没有出现双峰分布, 且晶粒度和孔径都较大.

结合表 1 和表 2 可以看出, 催化剂的氨合成转换频率受催化剂比表面积影响很大, Ru/CeO₂ 催化剂的晶粒度越小, 比表面积就越大, 其氨合成转换频率也随之增大. 因此 Ru/CeO₂ 催化剂的比表面积是影响氨合成转换频率的一个关键因素.

2.4 XRD 结果

图 3 为不同制备方法制得 Ru/CeO₂ 催化剂和二氧化铈经 500 °C 焙烧之后的 XRD 谱. 由图 3 可见, 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, 这说明由氧化还原共沉淀制备的 Ru/CeO₂ 催化剂中金属钌的分散均匀^[13] 或者样品中的金属钌与二氧化铈形成了某种固溶

表 2 不同方法制备的 Ru/CeO₂ 催化剂微观结构

Table 2 Microstructure 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	Particle size/nm	$2\theta/(\circ)$	Lattice constant a^a/nm (111)
CeO ₂	ND ^b	ND ^b	ND ^b	13.1	33.35	0.540
Ru-CeO ₂ (NP)	101	0.20	4.72	9.1	33.30	0.541
Ru-CeO ₂ (RP)	120	0.18	3.05	7.6	33.28	0.542
Ru-CeO ₂ (PF)	117	0.17	3.04	7.7	33.31	0.541

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

图 2 不同制备方法制备的样品孔径分布曲线

Figure 2 Pore size distribution of all samples prepared by different methods

(1) Ru-CeO₂ (NP), (2) Ru-CeO₂ (RP), (3) Ru-CeO₂ (PF)

图 3 不同制备方法制备的样品 XRD 谱

Figure 3 XRD patterns of Ru/CeO₂ catalysts prepared by different methods

(1) CeO₂, (2) Ru-CeO₂ (NP), (3) Ru-CeO₂ (RP), (4) Ru-CeO₂ (PF)

体^[20]. 从表 2 各样品的晶格常数可以看出由反加法和并流法制备的样品晶格常数都增大了, 这也证明了钌与二氧化铈形成了某种固溶体, 只是生成的固溶体的量不同, 反加法晶格常数变化最大, 说明生成的固溶体最多. 从各样品 X 射线衍射峰的强度可以看出, 与纯二氧化铈样品相比较加入钌金属以后催化剂的 X 射线衍射峰强

度变弱, 峰宽变宽, 这说明加入钌以后催化剂的晶粒变小. 如表 2 所示, 由谢乐公式计算晶粒大小可知, 利用反加法制备的催化剂晶粒最小, 正加法制备的催化剂晶粒最大. 这说明由氧化还原共沉淀反加法制备的催化剂能有效地防止催化剂的烧结.

2.5 SEM 结果

利用高分辨率场发射扫描电镜观察了三种不同沉淀方式制备纳米 Ru/CeO₂ 催化剂的表面形貌, 其 FE-SEM 照片如图 4 所示. 从照片可以看出, 尽管三种方法制备的 Ru/CeO₂ 催化剂表面形貌差异不明显但还是存在着一定的差别. 由反加法制备的催化剂颗粒大小较均匀, 且颗粒团聚现象不太明显. 而由正加法制备的催化剂颗粒大小最不均匀, 团聚现象明显比反加法严重, 并流法制备的催化剂次之. 这说明反加能使沉淀产物 Ru(OH)₄ 更均匀分散在二氧化铈载体中, 使 Ce(OH)₄ 和 Ru(OH)₄ 的相互阻隔作用增强, 从而有效地控制各自的晶粒长大, 还可以减少经焙烧产生的粒子团聚. 而正加法可能由于钌和铈离子不能同时生成沉淀, Ru 和 Ce 的分散较不均匀, 二者的相互作用较弱, 因而在焙烧时容易团聚.

2.6 CO 吸附结果

不同方法制备的催化剂的 CO 吸附结果如表 3 所示. 可以看出, 由反加法制备的样品中 Ru 的分散度最高, 为 45.6%, 正加和并流法制备的样品的 Ru 分散度略有下降, 分别为 41%和 41.7%, Ru 粒径也相应变大. 这一结果与催化剂的比表面积有关, 比表面积越大, 暴露在催化剂表面的 Ru 就越多, CO 吸附量也越大. 从 CO 吸附数据可以看出, 加料方式不同对钌金属的分散度有一定的影响, 氨合成活性与贵金属钌的分散度有很大关系, 钌的分散度直接影响着催化剂的氨合成活性.

2.7 H₂-TPR 结果

图 5 为未经 H₂ 还原的各催化剂的 H₂-TPR 谱. 由图 5 可见, 与二氧化铈相比较, 加入钌后二氧化铈的还原峰都向低温区移动, 且还原程度都有所增强. 由不同沉

图4 不同沉淀方式制备的 Ru/CeO₂ 催化剂的 FE-SEM 照片
Figure 4 FE-SEM images of Ru/CeO₂ catalysts prepared by different methods

(1) Ru-CeO₂ (NP), (2) Ru-CeO₂ (RP), (3) Ru-CeO₂ (PF)

表3 不同钌催化剂的化学吸附数据

Table 3 Chemisorption data of various Ru catalysts

Sample	CO uptake/ (mL·g ⁻¹)	D _{Ru} /%	d _{Ru} /nm	Ru surface area/ (m ² ·g ⁻¹)
Ru-CeO ₂ (NP)	3.4	41.0	3.2	149.8
Ru-CeO ₂ (RP)	3.9	45.6	2.9	166.5
Ru-CeO ₂ (PF)	3.5	41.7	3.2	152.2

淀方法制备的样品还原特征峰相似,但是峰的强度不同,说明这三种制备方法制备的催化剂组成一样而各生成产物的含量不同. 温度小于 200 °C 的峰归属于 Ru 化合物的还原^[7],而大于 300 °C 的还原峰归属于二氧化铈表面氧的还原峰^[13]. 有研究表明 RuO₂ 中的 Ru 直接从 Ru⁴⁺ 还原到 Ru⁰^[21],没有出现中间的价态,例如 Ru³⁺ 或者 Ru²⁺. 罗小军等^[13]通过传统共沉淀法制备的 Ru/CeO₂ 也没有发现钌的还原峰有两个,而通过氧化还原共沉淀制备的 Ru/CeO₂ 的催化剂出现了两个还原峰. Singh 等^[20]利用共沉淀法制备了 Ce_{1-x}Ru_xO₂ 催化剂,并用 XPS 技术

证明了 Ru 与二氧化铈形成了固溶体. 这说明用氧化还原共沉淀法制备的催化剂中钌存在两种状态 RuO₂ 和 Ce_{1-x}Ru_xO₂, 这与 XRD 试验结果相一致.

图5 不同制备方法 Ru/CeO₂ 催化剂样品的 H₂-TPR 谱
Figure 5 H₂-TPR profiles of all samples prepared by different methods

(1) CeO₂, (2) Ru-CeO₂ (NP), (3) Ru-CeO₂ (PF), (4) Ru-CeO₂ (RP)

从图 5 中可以看到,由不同方法制备的催化剂中钌的还原峰有很大差别,说明不同制备方法制备的催化剂中钌的两种化合物相对含量不同. 从催化剂的耗氢量可以看出,由反加法制备的催化剂钌的耗氢量最大(26.69 mL/g catalyst),高于并流法和正加法(分别是 21.04 mL/g catalyst 和 11.93 mL/g catalyst). 可以很明显地看出,由反加法制备的催化剂钌的低温还原峰强度最强,钌最易还原. 这可能是由于制备方法不同,生成的不同种类钌化合物与二氧化铈的接触程度存在区别. 钌的分散越均匀,催化剂的晶粒越小,越有利于金属钌的还原,因而耗氢量最高. 这说明由反加法制备的催化剂钌的还原程度最大,利用率最高. Aika 等^[22]研究 Ni 对 Ru/CeO₂ 催化剂氨合成活性的影响,认为载体越易还原,载体就能够传递给 Ru 越多的电子,氨合成活性就越高. 本文利用三种制备方法制备的样品中,并流法制备的催化剂载体的还原程度最大,但是钌的还原比反加法差,所以氨合成活性较反加法稍微差一些. 结合表 1 和表 4,由三种制备方法载体的还原程度也存在差别,但是载体的还原程度对催化剂的转化频率影响很小,而催化剂中钌的还原程度及钌在催化剂中的存在形式是催化剂活性以及氨合成转换的决定性因素.

由以上试验结果可以看出,氨合成反应是一个结构敏感性反应,钌粒子越小,比表面积越大,载体的电子传递性越好越有利于氨合成^[23],由氧化还原共沉淀反加法制备的 Ru/CeO₂ 催化剂,钌的分散度最高,比表面积最大,最易于还原,氨合成活性最好.

表 4 各样品 H₂-TPR 数据
Table 4 H₂-TPR data of different samples

Sample	Peak position/°C			H ₂ consumption/ (mL/g catalyst)	
	<i>T</i> ₁	<i>T</i> ₂	<i>T</i> ₃	<i>n</i> ₁	<i>n</i> ₂
CeO ₂	—	—	435	—	2.14
Ru-CeO ₂ (NP)	116	145	407	11.93	6.11
Ru-CeO ₂ (RP)	100	150	380	26.69	3.27
Ru-CeO ₂ (PF)	100	150	395	21.04	9.21

*n*₁, *n*₂: H₂ consumption from TPR.

3 结论

本文比较了不同制备方法正加、并流、反加对氧化还原共沉淀制备 Ru/CeO₂ 催化剂的氨合成性能的影响。发现制备方法对催化剂的微观结构、钌金属的分散度和钌的还原难易程度都会产生影响, 因而各催化剂活性差别较大。采用反加法制备的催化剂, 改善了催化剂的孔结构, 增大了催化剂的比表面, 并且减小了催化剂晶体的粒径, 使其更有利于催化剂活性组分钌的分散, 而且由反加法制备的催化剂钌最易于还原, 因而氨合成活性最高; 而正加法制备的样品催化剂粒子团聚最剧烈, 钌最不易于还原, 氨合成活性最低。Ru/CeO₂ 催化剂的催化性能与钌的分散度、钌在催化剂中的存在形式以及催化剂的表面织构有关。

References

- Bielawa, H.; Hinrichsen, O.; Birkner, A.; Muhler, M. *Angew. Chem.* **2001**, *40*, 1061.
- Zeng, H.-S.; Inazu, K.; Aika, K. *Appl. Catal. A* **2001**, *219*, 235.
- Li, Z.-L.; Liang, C.-H.; Feng, Z.-C.; Ying, P.-L.; Wang, D.-Z.; Li, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *211*, 103.
- Aika, K.; Takano, T.; Murata, S. *J. Catal.* **1992**, *136*, 126.
- Luo, X.-J.; Wang, R.; Ni, J.; Lin, J.-X.; Lin, B.-Y.; Wei, K.-M. *Catal. Lett.* **2009**, *133*, 382.
- Saito, M.; Itoh, M.; Iwamoto, J.; Li, C.; Machida, K. *Catal. Lett.* **2006**, *106*, 107.
- Wang, X.-Y.; Ni, J.; Lin, B.-Y.; Wang, R.; Lin, J.-X.; Wei, K.-M. *Catal. Commun.* **2010**, *12*, 251.
- Yang, X.-L.; Zhang, W.-Q.; Xia, C.-G.; Xiong, X.-M.; Mu, X.-Y.; Hu, B. *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 867.
- Yang, X.-L.; Zhang, W.-Q.; Xia, C.-G.; Xiong, X.-M.; Mu, X.-Y.; Hu, B. *Chin. J. Catal.* **2010**, *31*, 377.
- Fastrup, B. *Catal. Lett.* **1997**, *48*, 111.
- Zhao, L.-H.; Zheng, X.-M.; Fei, J.-H. *Chin. J. Catal.* **1996**, *17*, 227 (in Chinese).
(赵雷洪, 郑小明, 费金华, 催化学报, **1996**, *17*, 227.)
- Niwa, Y.; Aika, K. *Chem. Lett.* **1996**, 3.
- Luo, X.-J.; Wang, R.; Lin, J.-X.; Wei, K.-M. *Chin. J. Catal.* **2009**, *30*, 1125 (in Chinese).
(罗小军, 王榕, 林建新, 魏可镁, 催化学报, **2009**, *30*, 1125.)
- Luo, X.-J.; Wang, R.; Ni, J.; Lin, J.-X.; Wei, K.-M. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 2573 (in Chinese).
(罗小军, 王榕, 倪军, 林建新, 魏可镁, 化学学报, **2009**, *67*, 2573.)
- Yu, Q.-Q.; Liu, Y.-L.; He, T.; Suo, Z.-H. *J. Yantai Univ. (Nat. Sci. Eng. Ed.)* **2010**, *23*, 23 (in Chinese).
(于强强, 刘玉良, 何涛, 索掌怀, 烟台大学学报(自然科学与工程版), **2010**, *23*, 23.)
- Guo, C.-X.; Wang, Y.-J.; Jin, W.-Y.; Luo, M.-F.; Lu, J.-Q. *Chin. Rare Met.* **2009**, *33*, 874 (in Chinese).
(郭存霞, 王月娟, 金炜阳, 罗孟飞, 鲁继青, 稀有金属, **2009**, *33*, 874.)
- Ni, J.; Wang, R.; Lin, J.-X.; Wei, K.-M. *Chin. J. Catal.* **2009**, *30*, 185.
- Wang, X.-Y.; Wang, R.; Ni, J.; Lin, J.-X.; Wei, K.-M. *Chin. J. Catal.* **2010**, *31*, 1452 (in Chinese).
(王秀云, 王榕, 倪军, 林建新, 魏可镁, 催化学报, **2010**, *31*, 1452.)
- Luo, X.-J.; Wang, R.; Ni, J.; Lin, J.-X.; Lin, B.-Y.; Xu, X.-M.; Wei, K.-M. *Catal. Lett.* **2009**, *133*, 382.
- Singh, P.; Hegde, M. S. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3337.
- Bachiller-Baeza, B.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodríguez-Ramos, I. *J. Catal.* **2005**, *229*, 439.
- Izumi, Y.; Iwata, Y.; Aika, K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9421.
- Liang, C.; Wei, Z.; Xin, Q.; Li, C. *Appl. Catal. A: General* **2001**, *208*, 193.

(A1107121 Qin, X.)