

Ru/Ba-ZrO₂ 催化剂的制备及其氨合成性能研究

王自庆 陈赓 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 福建福州 350002)

摘要 分别采用柠檬酸络合法、改性共沉淀法和湿浸渍法制备了掺 Ba 纳米 ZrO₂ 材料, 负载 Ru 后用于催化氨合成反应。采用 X 射线衍射、CO₂ 程序升温脱附(CO₂-TPD)、N₂ 物理低温吸附、H₂ 程序升温还原技术(H₂-TPR)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和 CO 化学吸附对载体材料和催化剂进行了表征。结果表明, 不同方法制备载体的物相结构和织构性能均有明显差别, 负载 Ru 后催化剂的氨合成性能差别也较大。其中, 以柠檬酸络合法制备的载体材料中 Ba 以 BaZrO₃ 的形式存在, 钙钛矿型 BaZrO₃ 具有较强的供电子能力, 电子可以通过 Ru 与载体间强相互作用传递到 Ru 表面, 有效地促进 N≡N 的断裂, 使催化剂的低温活性显著提高。在 425 °C, 3 MPa, 空速为 10000 h⁻¹ 条件下, 出口氨浓度为 5.72%。其氨合成活性分别是改性共沉淀法和湿浸渍法制备催化剂的 3.8 倍和 14.3 倍。

关键词 制备方法; 钡; 二氧化锆; 钌; 氨合成

Preparation of Ru/Ba-ZrO₂ Catalyst and Its Performance for Ammonia Synthesis

Wang, Ziqing Chen, Geng Lin, Jianxin* Wang, Rong Wei, Kemei

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

Abstract The Ba-doped ZrO₂ materials were prepared by three methods and used as support for Ru catalysts for ammonia synthesis, i.e., citric acid sol-gel method (SG), modified co-precipitation (CP) and impregnation method (IP). The certain amount of analytical-grade Zr(NO₃)₄•5H₂O and Ba(NO₃)₂ were dissolved in deionized water to form a transparent mixed nitrate solution. The citric acid was slowly added into the mixture to form a transparent solution and then heated to 80 °C under vigorous stirring until all the water evaporated and a viscous material was obtained. After calcination at 750 °C for 5 h and a puffy white powder was obtained. This was BZ-SG. The solution of NH₃•H₂O and K₂C₂O₄•H₂O was added dropwise to the mixture solution of Zr(NO₃)₄•5H₂O and Ba(NO₃)₂ with vigorous stirring, and the obtained white suspension was aged at 60 °C for 60 min. The resulting precipitate was centrifuged and washed with distilled water for several times, and then calcined at 750 °C for 5 h. The obtained white solid was named as BZ-CP. The Zr(OH)₄ was prepared by adding the KOH into the Zr(NO₃)₄•5H₂O solution. Then the obtained Zr(OH)₄ was baked at 300 °C for 3 h and impregnated with aqueous solution of Ba(NO₃)₂. After dried at 85 °C for 12 h, the sample was heated at 750 °C for 5 h and obtained the BZ-IP sample. Ruthenium catalysts were prepared by impregnating the supports directly with K₂RuO₄ solution. After reduction with ethyl alcohol, then was dried at 120 °C for 12 h. The samples with 4 wt% Ru were labeled as RBZ-X (X=SG, CP and IP). The molar ratio of Ba to Zr in all the samples is 1 : 9. The composites materials and catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction of H₂ (H₂-TPR), temperature programmed desorption of CO₂ (CO₂-TPD), N₂ adsorption-desorption isotherms, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and CO chemisorption. The results displayed that the RBZ-SG catalyst showed the highest activity for ammonia synthesis compared to those of RBZ-CP and RBZ-IP. The optimum ammonia concentration over RBZ-SG catalyst is 5.72% under the conditions of 3 MPa, 10000 h⁻¹ and 425 °C. This activity is 3.8 and 14.3 times of that of RBZ-CP and RBZ-IP, respectively. Such high activity is mainly resulted from the presence of BaZrO₃, which has high electron-donating ability. Mobile electrons would be transferred from BaZrO₃ to the Ru metal surface by means of the strong metal-support interaction existed between Ru and reduction BaZrO₃, which can facilitate the cleavage of N≡N and enhance the activity for ammonia synthesis sufficiently.

Keywords preparation method; barium; zirconium; ruthenium catalysts; ammonia synthesis

1 引言

合成氨工业是化学工业发展的基础支柱产业, 其产物对于国民经济的发展具有重要意义。同时氨合成反应

又是多相催化反应的经典模型反应, 催化科学领域许多新理论和新发现都是由该反应推广开的。因此, 不管从工业化应用角度还是从基础理论研究角度, 氨合成反应

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

Received October 11, 2012; published December 18, 2012.

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

项目受国家科技支撑计划(No. 2007BAE08B02)和中石油科技创新基金(No. 2010D-5006-0502)资助。

都被认为是一个永远没有结尾的故事. 继熔铁之后的第二代 Ru 催化剂自从被发现以来, 就一直是催化领域的研究热点, 国内外许多有实力的催化专家都曾致力于该领域的研究^[1-5]. 其中, 以石墨化活性炭材料为载体的钌催化剂在 20 世纪 90 年代就已经实现了工业化. 虽然, 载体的甲烷化问题制约了其在工业领域的大规模推广, 但这并未降低科研人员的研究热情. 近年, 钌基氨合成催化剂的研究仍然取得了大量的可喜成就. 工业应用方面, 国内学者 Li 等^[6]以廉价 RuCl_3 为前驱体制备的双助剂催化剂 Ba-Ru-K/AC 在 375 °C 的低温条件下其出口氨浓度即可以达到 20.4%, 具有广阔的推广前景; 理论研究方面, Larichev 等^[7,8]的研究结果进一步完善了 Ru 基氨合成催化剂的电子授受理论.

近来我们研究发现, Ba 掺杂 ZrO_2 材料负载的 Ru 催化剂也表现出优异的氨合成性能, 低压活性甚至优于其它催化剂的高压活性^[9]. 这与早期印度学者的研究结论锆基材料并不是钌基氨合成催化剂的理想载体相反^[10,11]. 但是在文献[9]中我们只是对该发现作为通讯进行报道, 并未能揭示载体材料与氨合成活性间的构效关系和高活性机理. 因此, 本文尝试采用柠檬酸络合法、草酸盐改性共沉淀法和湿浸渍法制备了三种 Ba 掺杂的 ZrO_2 材料, 然后采用浸渍法制备了三种负载型 Ru 催化剂, 运用 XRD、 N_2 物理吸附、 H_2 -TPR、 CO_2 -TPD、SEM、TEM、XPS 和 CO 化学吸附等手段系统研究了 Ba 的存在状态对催化剂织构性能、供电子能力和还原能力的影响, 最终揭示该催化剂具有高活性的机理.

2 结果与讨论

2.1 制备方法对 Ba 存在形式的影响

三种载体材料的 XRD 表征结果见图 1. 由图中结果可以发现, 采用不同方法制备 Ba 掺杂 ZrO_2 材料中 Ba 物种的存在状态明显不同. 采用柠檬酸络合法制备的样品中 Ba 只以 BaZrO_3 的形式存在, 未发现有明显的 BaCO_3 衍射峰; BZ-IP 中则仅有 BaCO_3 物相的出现, 未发现 Ba 的其它物种; 对于采用草酸盐改性共沉淀法制备的 BZ-CP 样品中既含有 BaZrO_3 物种, 也有 BaCO_3 的特征衍射峰出现. 这主要是因为, 柠檬酸的多官能团可以通过螯合反应与金属离子络合, 使其组分原子在分子水平上均匀分布, 因而 Ba^{2+} 可以与 Zr^{4+} 实现均匀混合^[12]. 这种原子级的分散更有利于 Ba 与 Zr 物种的直接接触, 在高温焙烧条件下有利于 Ba 向 BaZrO_3 物种的转化. 而采用草酸盐改性共沉淀法制备样品时, BaC_2O_4 和 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 产生的浓度积常数不同, 因此很难实现 Ba 物种与 Zr 物种的均匀混合. 高温焙烧过程中, 只有与 Zr 物种直接接触的那部分 Ba 物种才能与 Zr 物种相互作用生成 BaZrO_3 . BZ-IP 制备过程中, 在浸渍 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 之前 ZrO_2 的晶格结构已经形成, 后来浸渍的 Ba 很难再进入 ZrO_2 的晶格. 经高温焙烧后, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 分解得到的 BaO

将分散到 ZrO_2 的孔道中, 二次焙烧也不能够使其和 ZrO_2 再发生反应, 所以没有 BaZrO_3 生成. 而 ZrO_2 表面的 BaO 物种在空气气氛中很难稳定存在, 极易与空气中的 CO_2 发生反应生成 BaCO_3 ^[13].

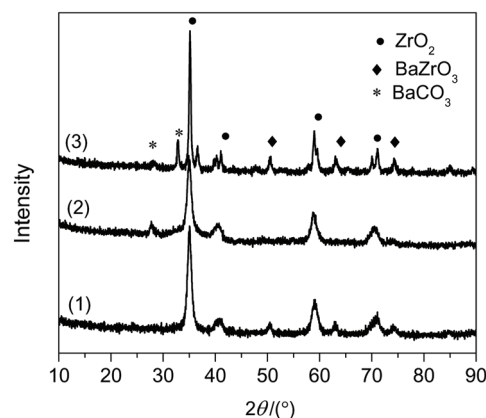


图 1 不同制备方法制备 Ba- ZrO_2 载体材料的 XRD

Figure 1 XRD patterns of Ba- ZrO_2 supports prepared by different methods. (1) BZ-SG, (2) BZ-IP, (3) BZ-CP

2.2 N_2 低温物理吸附-脱附结果

表 1 列出了不同制备方法得到载体材料的织构性能. 不同方法制备样品 BZ-SG, BZ-CP 和 BZ-IP 的比表面积分别为 25.4 m^2/g , 8.7 m^2/g 和 4.9 m^2/g , 其数值悬殊较大. 同时还可以发现, 不同样品的孔体积、孔径大小和孔径分布的差别也很明显, 样品 BZ-SG 的织构性能明显优于样品 BZ-CP 和 BZ-IP. 根据推进剂化学原理^[14,15], 柠檬酸-硝酸盐燃烧反应过程中可以产生大量的气体(N_2 , CO_2 和 H_2O), 这些气体的产生对材料比表面积和孔体积的扩大均有明显促进作用. 研究表明^[16], 在利用湿浸渍法制备 BaO 改性氧化物纳米材料时, 少量 BaO 的掺入有利于材料抗烧结能力的提高, 可以改善复合氧化物的稳定性, 使其比表面积提高. 但是, 当 Ba 含量超过 5% 时材料的比表面积则开始急速下降, 主要因为大量 BaO 进入材料孔道中造成表面孔的堵塞所致. 在本文中 BaO 在 Ba- ZrO_2 材料中的质量分数为 12.16%, 显然远远大于 5% 且 ZrO_2 的比表面积也小于 Al_2O_3 , 所以样品 BZ-IP 的制备过程中, 浸渍的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 会将 ZrO_2 原有的孔结构堵塞, 因而使材料的比表面积和孔容都大幅度减少.

另外, 不同方法制备载体材料的孔径分布曲线差别也较大(见图 2). 样品 BZ-SG 的孔径分布为明显的双峰分布, 孔径主要分布在微孔和介孔区, 最可几分布分别为 1.8 nm 和 7.5 nm, 样品 BZ-CP 的孔径分布曲线也为典型的双峰分布, 由此可发现 Ba 的引入可以有效地抑制小孔的烧结, 增大样品的孔体积, 提高其热稳定性^[16]. 只有 BZ-IP 的孔径分布曲线明显为单峰分布, 孔径最大. 合适的孔径大小有利于活性组分的负载和分散, 而孔径过大可能会导致活性组分的烧结和粒子变大, 对催化活性的提高产生不利的影响.

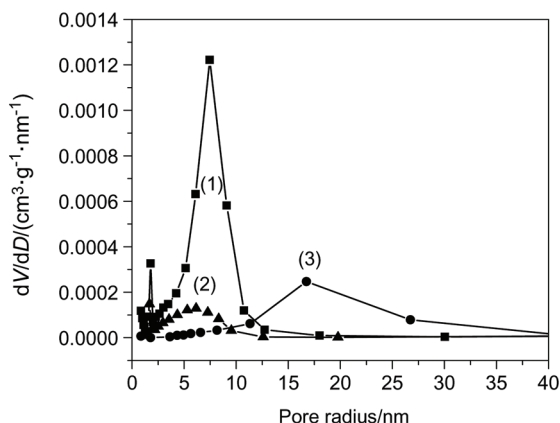


图2 制备方法对 Ba-ZrO₂ 载体材料孔径分布曲线的影响

Figure 2 Effect of preparation methods on the pore size distribution of different samples: (1) BZ-SG, (2) BZ-CP, (3) BZ-IP

表1 不同制备方法制备载体的织构性能

Table 1 The texture properties of Ba-ZrO₂ supports prepared by different methods

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{p}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	D/nm	ZrO ₂ crystallite size ^a /nm
BZ-SG	25.4	0.10	15.4	14.8
BZ-CP	8.7	0.05	20.4	102.6
BZ-IP	5.9	0.03	14.2	14.2

^a Estimated by the Scherrer equation.

2.3 载体的碱性

对于 Ru 基催化剂, 载体表面碱性强度与催化剂的氨合成性能密切相关^[13,17,18]. 为此, 本文采用 CO₂-TPD 技术对催化剂表面碱性位的分布情况进行了表征, 曲线峰值温度可以直观地体现载体材料表面碱性位的强度, 而峰面积则可以表现出碱性位的数量. 图 3 为以 CO₂ 为吸附质 Ba-ZrO₂ 纳米材料的 CO₂-TPD 谱图. 由图可以发现, 三种材料的 CO₂-TPD 谱图差距非常明显. 采用柠檬酸络合法和改性共沉淀法制备的样品 BZ-SG 和 BZ-CP 在测试温度范围内为明显的三峰脱附, 脱附曲线的峰值温度均相差不大, 而样品 BZ-IP 则为双峰脱附, 这可能与材料的组成有关. 结合图 1 样品的 XRD 谱图, 我们认为样品 BZ-SG 和 BZ-CP 在 405 K 处的肩峰可能是由于 BaZrO₃ 的生成导致的. 低温脱附曲线峰面积的大小排序可以表述为: BZ-IP > BZ-SG > BZ-CP. 但是催化剂 RBZ-IP 的氨合成活性却是最低的, 由此说明弱碱性位数量对催化剂活性基本没有影响. 分析高温脱附峰则可以发现, 三种材料的 CO₂-TPD 脱附曲线的峰值温度和峰面积均按照 BZ-IP < BZ-CP < BZ-SG 的顺序依次递增, 而此变化趋势与其氨合成活性的变化趋势可以很好的吻合. 因此, 对于 Ba 掺杂 ZrO₂ 负载 Ru 催化剂, 氨合成活性与体系碱性是正比的, 且体系碱性对氨合成活性的影响要强于其它表面性质, 这与文献[17]的研究结论相一致.

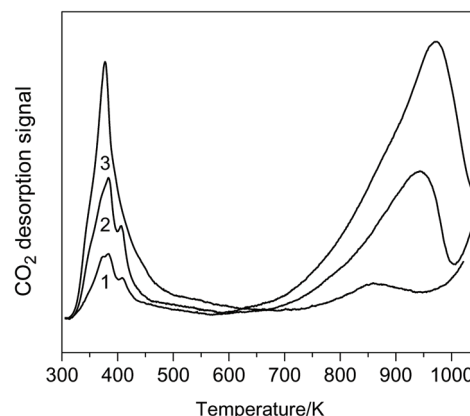


图3 不同催化剂载体的 CO₂-TPD

Figure 3 CO₂-TPD profiles of the Ba-ZrO₂ support prepared by different methods: (1) BZ-SG, (2) BZ-CP, (3) BZ-IP

2.4 催化剂的形貌及微观形态

图 4 为不同方法制备催化剂的 SEM 照片. 由图可以发现, 不同制备方法得到催化剂表面形貌差别较大. 采用改性共沉淀法制备的 RBZ-CP, 颗粒大小参差不齐, 且有明显的团聚现象. 而由柠檬酸络合法制备 RBZ-SG 的颗粒大小则相对较为均匀, 且颗粒边缘较为清晰, 分散性能好, 没有烧结现象. 这主要是柠檬酸的网状结构可以对材料粒子起到阻隔作用, 即使柠檬酸燃烧后形成的无定形碳在未完全燃烧前也可以防止粒子烧结团聚. 而采用湿浸渍法制备的 RBZ-IP 样品, 由于二次烧结和 BaO 的进入使得表面变得光滑, 粒子边缘几乎消失, 呈现出层状分布, 烧结现象严重.

为了进一步了解催化剂的微观形态, 又采用透射电镜对 723 K 反应气还原 10 h 后的样品进行了测试, 结果如图 5. 由图可以发现, 不同方法得到催化剂表面 Ru 粒子的大小和分布区别非常明显. 其中, RBZ-SG 中 Ru 粒子大小较为均匀, 粒径主要分布在 1.2~4.0 nm 之间, 该范围内的 Ru 粒子易于形成 B₅ 位, 有利于活性位的形成^[13]. RBZ-CP 中 Ru 粒子粒径大小差别较大分布在 1.0~7.8 nm 之间, 且可以发现载体材料的堆积较为紧凑, 说明 RBZ-IP 中存在明显的烧结现象. 而对于 RBZ-IP 催化剂中 Ru 粒子的粒径普遍较大, 且出现较为明显的团聚现象. 且在负载 Ru 粒子的载体表面还存在很多颜色较浅的封闭区域, 这可能是 Ba 物种堵塞了 ZrO₂ 表面孔后产生的密闭孔道. 由 TEM 照片可以直观地观测到, 柠檬酸络合法制备的 RBZ-SG 样品中大量的 Ru 粒子夹在载体的层之间, 即活性组分被载体包埋现象; 在 RBZ-CP 样品的边缘处, 也可以明显地观察到 Ru 粒子被载体覆盖的现象. 这种包埋使金属与载体的接触面积增大, 有利于金属-载体强相互作用(SMSI)的形成^[23~26]. 而在 BZ-IP 表面的 Ru 粒子较大, 且 Ru 粒子之间的边缘不明显, 这应该是由载体比表面积过小, 不利于载体分散, 还原后的 Ru 粒子在载体表面发生团聚现象.

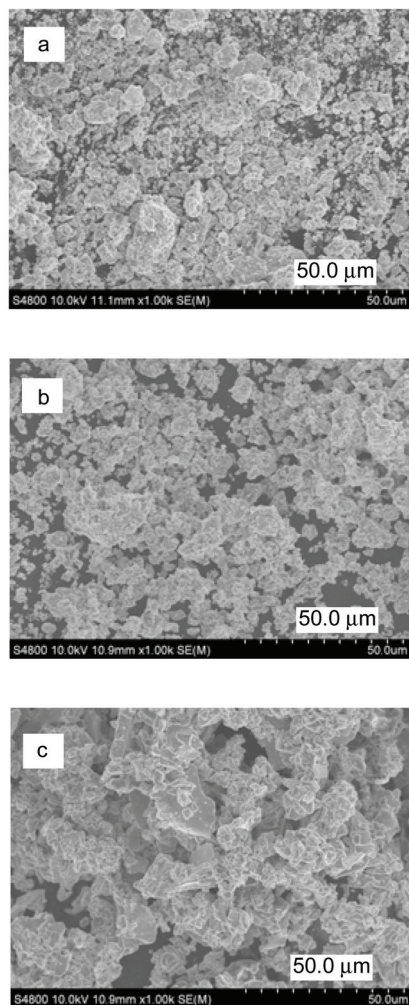


图4 不同催化剂的 SEM 照片

Figure 4 SEM images of different catalysts. (a) RBZ-CP, (b) RBZ-SG, (c) RBZ-IP

2.5 催化剂的 H₂-TPR

图6为不同制备方法得到载体材料负载钌后催化剂的 H₂-TPR 谱图, 其耗氢量见表2. 在大多数负载型钌催化剂中, 钌的还原过程表现为双峰过程: 低温峰为高分散状态 Ru 物种或表相 RuO_x 的还原, 高温峰则为体相中 RuO_x 粒子的还原^[13]. 由图6明显可以发现, 样品 RBZ-SG 和 RBZ-CP 均表现为正常的双峰还原过程, 但是 RBZ-SG 的还原峰面积明显大于 RBZ-CP 和 RBZ-IP 的还原峰面积. 根据文献[19], 钙钛矿复合氧化物内部和表面存在丰富的流动氧, 这些流动氧在还原性气氛中很容易被还原, 这与我们近来的研究结果也可以很好的吻合^[20]. 而 ZrO₂ 晶格中的氧物种稳定性较高, 本身很难被 H₂ 还原, 即使负载贵金属或掺杂后其还原温度也在 500 °C 以上^[21,22]. 综合以上分析可以推断, 样品 RBZ-SG 高温处还原峰应为催化剂表面 Ru 物种还原与载体中 BaZrO₃ 还原的复合峰. 表2 催化剂还原的实际耗 H₂ 量与理论耗 H₂ 量的比较也可以发现, 催化剂实际耗氢

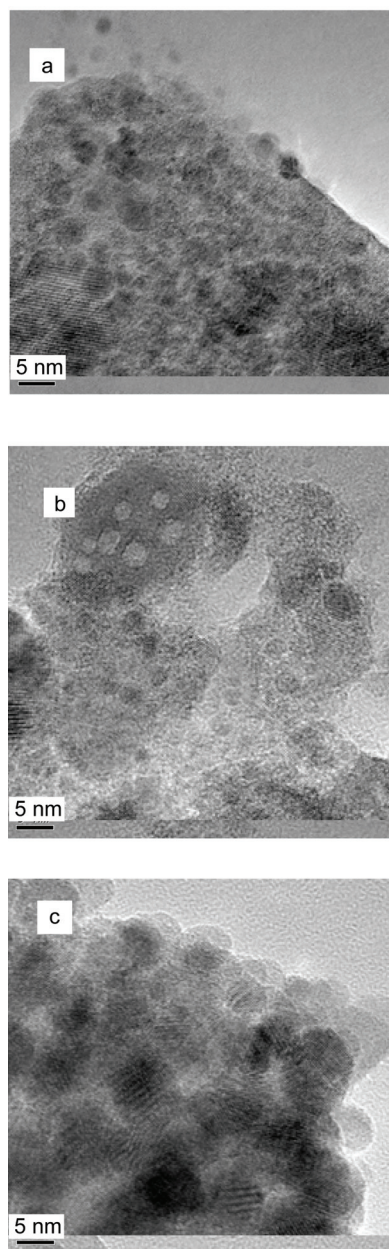


图5 不同催化剂的 TEM 照片

Figure 5 TEM images of different catalysts: (a) RBZ-CP, (b) RBZ-SG, (c) RBZ-IP

量远远大于 $\text{RuO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ru} + 2\text{H}_2\text{O}$ 反应过程的理论耗 H₂ 量. 这也可以证明, RBZ-SG 的 H₂-TPR 谱图不仅为 Ru 物种的还原峰, 还包括载体材料的还原峰. 大量研究已经证明^[23,24], 负载在可还原性载体表面的 Ru 粒子可以降低载体的还原温度, 增大催化剂的还原程度. 还原态的载体物种可以迁移到 Ru 粒子表面, 增大活性组分与载体的接触面积使金属-载体强相互作用增强. 电子可以通过这种强相互作用将电子传递到 Ru 粒子表面, 从而有效地促进 N≡N 的解离, 进而使得催化剂活性显著提高^[25,26].

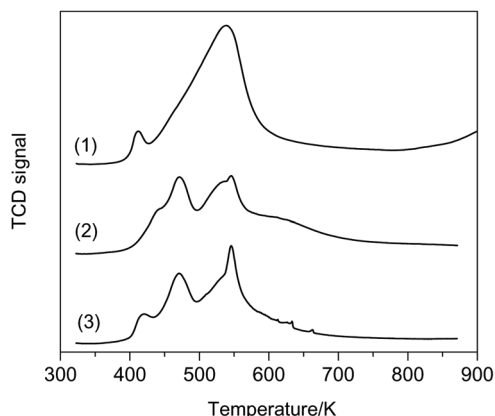
图6 不同方法制备催化剂的 H₂-TPR

Figure 6 H₂-TPR profiles of the Ru/Ba-ZrO₂ catalysts prepared by different methods: (1) RBZ-SG, (2) RBZ-CP, (3) RBZ-IP

表2 催化剂的 H₂-TPR 数据Table 2 H₂-TPR data of different catalysts

Sample	Peak temperature/K			H ₂ consumption/(mL·g ⁻¹)		
	T ₁	T ₂	T ₃	n ₁	n ₂	n ₃
RBZ-SG	416	548	—	1.97	26.36	—
RBZ-CP	475	550	—	5.46	15.82	—
RBZ-IP	420	475	550	1.15	3.94	12.12

样品 BZ-CP 是采用草酸盐改性共沉淀法制备的, 在制备过程中由于 BaC₂O₄ 和 Zr(OH)₄ 形成的浓度积常数不同, 形成的两种沉淀很难混合均匀, 只有部分 BaO 可以进入 ZrO₂ 的晶格结构形成 BaZrO₃. 剩余的 Ba 可能以 BaO 的形式均匀地分散在 ZB-SG 材料中, 后续浸渍的 Ru 会与多余的 BaO 接触使得 Ru 物种不能够暴露, 使其还原难度加大. RBZ-IP 催化剂在整个还原温度范围内出现三个还原峰, 还原峰分别为 420 K, 475 K 和 550 K, 与其它方法制备催化剂相比 Ru 物种的还原变得更加困难. 胡斌等^[13]将采用湿浸渍法制备 Ba-Ru/Al₂O₃ (3:1) 氨合成催化剂用于 H₂-TPR 实验时也发现了相同的情况, 这主要是因为助剂 BaO 的量超过了单层分布量, 活性组分浸渍后会有部分 Ru 物种被附着在载体表面的 BaO 覆盖, 使这部分 Ru 物种不能在还原气氛中暴露, 造成还原困难, 使得还原温度上升.

2.6 催化剂的 XPS

图 7 为经还原后各催化剂的 Ru 3d 的 XPS 谱图. 其中 283~286 eV 的谱峰为 C1s 和 Ru 3d_{3/2} 的重叠峰, 因此在利用 XPS 研究 Ru 基催化剂时, 一般以 Ru 3d_{5/2} 为研究对象^[6-8,13]. 我们采用 X 射线光电子能谱技术对催化剂表面 Ru 的存在状态进行了研究, 由拟合后的谱图明显可以发现三个样品在 280.5~282 eV 范围内均有明显的出峰, 这说明三种载体表面均有 RuO₂ 形式的 Ru 物种存在, 这是由于暴露于空气中后样品被氧化的结果^[13]. 而对于催化剂 RBZ-SG 和 RBZ-CP 中 Ru 3d_{5/2} 在

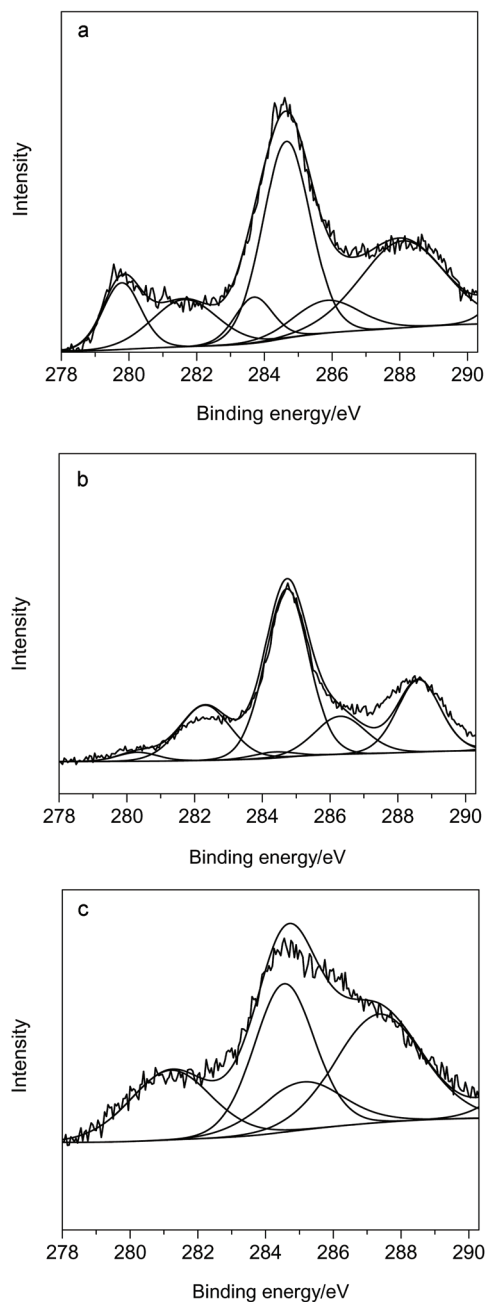


图7 不同催化剂的 XPS

Figure 7 XPS spectra of various catalysts: (a) RBZ-SG, (b) RBZ-CP, (c) RBZ-IP

279.5 和 280.0 eV 也有峰值出现, 此处的峰值略低于金属 Ru 的结合能(280.05 eV). 此结果说明, 催化剂 RBZ-SG 中 Ru 物种主要以 Ru⁰ 的形式存在, 而 RBZ-CP 中也可能有少量的 Ru 物种以单质的形式存在. 这可能是因为, 以改性共沉淀法和湿浸渍法制备载体材料的比表面积和孔容均较小, 活性组分主要分散在载体表面很容易与空气接触而被氧化(见表1). BZ-SG 具有较大的比表面积和孔体积, 浸渍的 Ru 物种极易进入载体孔道而被 K 助剂和载体包覆, 降低了其与空气的接触面积. 同时,

存在于 Ru 和还原态 BaZrO₃ 间的强相互作用也可以增加载体与 Ru 的接触面积, 增加载体表面 Ru⁰ 的含量. RBZ-CP 中之所以含有少量 Ru⁰, 可能就是由于此原因导致的.

同时我们还可以发现, RBZ-SG 中 Ru3d_{5/2} 的峰值为 279.5 eV 明显小于 Ru 单质的标准结合能. 这说明 BZ-SG 载体具有较强的供电子作用, 可以增大 Ru 粒子周围的电子密度, 进而降低 Ru3d_{5/2} 的结合能. Ru 粒子周围的电子可与吸附在催化剂表面的 N₂ 发生相互作用, 促进 N≡N 的解离, 使催化剂的活性显著提高, 这与先前的研究结果很好的吻合, 这也是对氨合成反应中经典电子授受理论的直观体现^[7]. 最近, Pan 等^[5,34]的研究也发现相比较于 Ru 粒子的大小分布, 载体的供电子作用才是 Ru 基催化剂氨合成活性提高的主要原因.

2.7 XRF 和 CO 吸附

为了排除催化剂元素组成差异对催化剂性能的影响, 我们又采用 XRF 对催化剂的元素组成和含量进行了测试, 结果见表 3. 元素分析结果显示, 三种催化剂在元素组成和含量与理论值相差不大. 为进一步了解活性组分 Ru 在载体表面的分散性能, 我们又开展了 CO 化学吸附实验, 结果如表 4. 由表明显可以发现, 基于 CO 吸附结果得到的 Ru 粒子尺寸远远大于 TEM 照片中观测到 Ru 粒子大小, 原因主要有三个方面: 一是, 测试方法中计算模型本身存在的误差^[30]; 二是, 催化剂表面 Ru 粒子与载体间存在金属-载体强相互作用, 大量 Ru 粒子被载体覆盖, 使得测试误差变大^[24]; 三是, Ru 粒子发生明显团聚, 使 Ru 粒子变大, 导致测试误差变大. 虽然采用 CO 化学吸附测试催化剂中 Ru 粒子大小和分散度存在误差, 但是大量研究已经证实该方法测试结果与 TEM 法相差不大, 仍然常被作为一种有效的方法而得到广泛应用^[25-29]. 因此, 参照 TEM 结果可以推测 RBZ-SG 误差较大的原因是第二点导致的, 同时 RBZ-SG 不吸附 CO 的性能恰恰又证明了催化剂中 SMSI 的存在^[24]. 而 RBZ-IP 则是由于 Ru 粒子团聚导致的. 此结果可与 TEM 和 H₂-TPR 的结果很好的吻合, 也与文献^[31]的研究结论一致.

表 3 不同催化剂的元素分析

Table 3 Elemental concentrations of different catalysts

Sample	Elemental concentration/%					
	RuO ₂	BaO	ZrO ₂	K ₂ O	SiO ₂	F
RBZ-SG	4.02	11.13	82.04	2.58	—	—
RBZ-CP	3.89	10.53	81.98	2.43	0.24	0.75
RBZ-IP	3.95	10.92	81.76	2.55	0.17	0.56

2.8 催化剂的氨合成活性

不同方法制备 Ba 掺杂 ZrO₂ 材料负载 Ru 催化剂的氨合成性能如图 8. 由图明显可以发现, 不同方法得到

表 4 不同方法制备催化剂的 CO 化学吸附结果

Table 4 CO pulse chemisorptions characteristics of different Ru catalysts

Catalyst	CO pulse chemisorptions			
	CO uptake/ ($\times 10^{-2}$ mL·g ⁻¹)	Dispersion/%	Metal area/ (m ² ·g ⁻¹)	d_{Ru}/nm
RBZ-SG	7.05	0.87	3.18	96.8
RBZ-CP	10.00	1.17	4.28	46.9
RBZ-IP	9.53	1.04	3.64	58.4

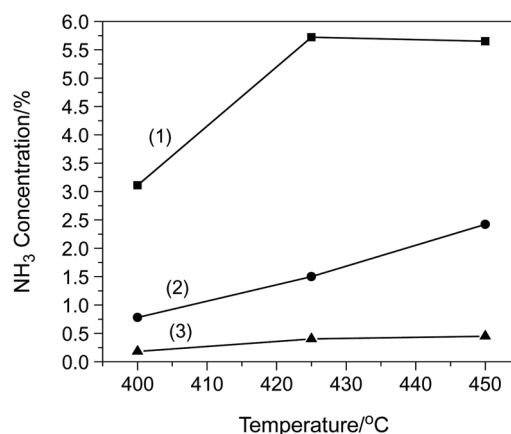


图 8 不同方法制备 Ba-ZrO₂ 负载钌催化剂的氨合成活性

Figure 8 Catalytic performance of Ru catalysts supported on Ba-ZrO₂ support prepared by different methods. Condition: N₂:H₂=1:3, 3 MPa, 10000 h⁻¹. (1) RBZ-SG, (2) RBZ-CP, (3) RBZ-IP

催化剂的活性差距非常明显, 样品 RBZ-SG 的氨合成活性最高. 在 425 °C, 3 MPa, 10000 h⁻¹ 的条件下其出口氨浓度达到最大值为 5.72%, 分别是样品 RBZ-CP 和 RBZ-IP 的 3.8 和 14.3 倍. 同时, 特别是在低温条件下样品 RBZ-SG 的出口氨浓度与近来文献报道的 10 MPa 和 10000 h⁻¹ 条件下的 Ba-Ru/BN^[27]、Sm-Ru/Al₂O₃^[28] 和 Ru/Sm₂O₃^[29] 等催化剂相比都具有明显优势.

钌基氨合成催化剂中, 催化剂活性主要由活性位数目、Ru 与载体界面性质和载体供电子性能决定^[32,33]. 近来大量研究发现, 存在于载体或助剂与活性组分 Ru 之间的电子传递现象才是影响催化剂活性的主要原因^[5,34]. 而且, Larichev 等^[8]认为不管是助剂还是载体都不能直接将电子传递给 Ru 粒子, 必须经过 Ru 与载体或助剂的界面才能传递到 Ru 粒子表面. Kowalczyk 等^[35]在研究活性炭表面 Ba 助剂对 Ru 催化剂的促进机理时发现, H₂ 气氛中 Ba(NO₃)₂ 分解后助剂的存在形式主要为 BaO_{1-x} (Ba+BaO), 电子可以通过活性组分与还原态助剂组成的特殊界面由助剂传递到 Ru 表面, 从而有效地促进 N₂ 的解离. 其它学者^[7,36,37]在利用先进的表征技术研究 Cs 助剂对活性炭、MgO 和 Al₂O₃ 负载 Ru 催化剂的促进机理时也发现了 Ru 与还原态的 Cs(Cs_{2+x}O) 之间的特殊界面, 电子可以通过还原性 Cs 物种与 Ru 的界面传递到 Ru 表面. 因此, 助剂存在形式的还原性能越强, 其供电

子能力就越强,促进作用也更明显.

H₂-TPR 实验结果可以发现, Ru 的负载可以有效地促进载体中 BaZrO₃ 的还原, 还原态 BaZrO₃ 与 Ru 可以产生强相互作用, 从而使催化剂的还原程度进一步增大. 由 CO₂-TPD 结果则可以发现, 不同方法得到载体材料的供电子能力差距明显, 柠檬酸络合法制备的 BZ-SG 的碱性最强. 因此, 载体中的电子可以通过 Ru 与 BaZrO₃ 相互作用的界面传递到 Ru 粒子表面, 而在 RBZ-IP 催化剂载体中没有足够的电子供传递, 也不存在有效的界面传递电子. RBZ-CP 中虽然也有少量的 BaZrO₃ 存在, 但是不管是从碱性位数量还是从金属-载体强相互作用强度的角度去考虑, 其电子传导效率都低于 RBZ-SG 催化剂, 这与我们 XPS 的实验结果正好吻合. 近来, 对 BaZrO₃ 与 BaCO₃ 混合体系还原能力结果也显示, 混合相中 BaZrO₃ 的纯度越高, 材料的还原能力就越强^[20]. 所以, 从载体中 Ba 的存在状态分析, 不管是还原能力还是供电子能力按照 BaCO₃ < BaZrO₃ + BaCO₃ < BaZrO₃ 顺序依次递增的规律与催化剂活性变化规律是一致的, 与催化剂表面氨合成反应的速率也是一致的. 另外, 根据 TEM 的结果, 分析 RBZ-SG 和 RBZ-CP 表面 Ru 粒子的尺寸大小可以发现, 虽然两种催化剂中 Ru 粒子的尺寸差别不大, 但其活性差距则较为明显. 因此, 相比于 Ru 粒子大小, Ru 粒子与载体之间的电子传导作用才是影响活性的主要因素, 此结论可以与文献[34]的结论相吻合.

3 结论

采用三种不同方法制备的载体中 Ba 的存在形式不同, 不同形式 Ba 的化合物具有不同的碱性和还原能力. 采用柠檬酸络合法制备的 Ba 掺杂 ZrO₂ 材料中, Ba 主要以 BaZrO₃ 的形式存在. 还原性气氛中, 催化剂表面的 Ru 可以促进 BaZrO₃ 的还原, 还原后的物种会迁移到 Ru 粒子表面, 使金属与载体的强相互作用增强. BZ-SG 具有较强的供电子能力, 可以通过这种金属-载体强相互作用将电子传递到 Ru 粒子表面, 提高催化剂的 N₂ 解离能力, 使催化剂的低温氨合成活性最高. 因此, 柠檬酸络合法是一种更为有效的制备高效 Ru 基催化剂的方法.

4 实验部分

4.1 载体的制备

4.1.1 柠檬酸络合燃烧法

将 Zr : Ba : 柠檬酸物质的量比为 9 : 1 : 20 的混合物溶于少量的蒸馏水中, 得到无色澄清粘稠液. 将此溶液在 80 °C 水浴中缓慢加热 4 h, 以蒸发过量的水分, 再在 90 °C 恒温条件下加热 12 h, 以促进混合物的凝胶化. 将得到的黄色凝胶置于 120 °C 干燥 12 h, 在 300 °C 下焙烧 1 h 得到前驱体, 再于 750 °C 下焙烧 5 h 即得到钡掺杂氧化锆复合材料, 记为 BZ-SG.

4.1.2 草酸盐改性共沉淀法

将物质的量之比为 9 : 1 的 Zr(NO₃)₄·5H₂O 和 Ba(NO₃)₂ 溶于去离子水中, 室温下搅拌至澄清溶液. 然后将混合溶液在 60 °C 温度下搅拌 30 min, 将一定计量比的 K₂C₂O₄·H₂O 和 NH₃·H₂O 混合溶液缓缓加入上述溶液中, 沉淀完全后在母液中老化 1 h, 经过滤后以去离子水反复洗涤沉淀物. 将得到的沉淀物在 85 °C 干燥 12 h, 再在 750 °C 下焙烧 5 h 得到钡掺杂氧化锆的复合材料, 所得的样品记为 BZ-CP.

4.1.3 湿浸渍法

ZrO₂ 的制备方法如文献[12], 沉淀物的焙烧温度为 300 °C, 其它制备条件相同. 按照 Zr : Ba 为 9 : 1 的比例将 Ba(NO₃)₂ 溶液浸渍到 ZrO₂ 材料中. 在 85 °C 干燥 12 h, 再在 750 °C 下焙烧 5 h 得到钡掺杂氧化锆的复合材料, 所得的样品记为 BZ-IP.

4.2 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备 Ru 基催化剂. 将上述各载体浸渍于一定量的 K₂RuO₄ 溶液中, 于红外灯下烘干. 然后以无水乙醇还原后, 经烘干、压片、破碎和筛分后用于催化氨合成反应, 得到的 Ru 基氨合成催化剂分别记为 RBZ-SG, RBZ-CP 和 RBZ-IP. 以上各催化剂样品中 Ru 占载体的质量分数均为 4%.

4.3 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 (12~16 目) 装量为 2 mL. 将四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 3 MPa, 反应气为 H₂/N₂=3 : 1 的混合气, 空速 10000 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.

4.4 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, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 10°~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, 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 $P/P_0=0.99$ 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.

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 10 kV.

Ru 粒子微观结构测试在 JEOL 2010F(200 kV) TEM 上进行。

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, 测试方法和程序见文献[13]。测试过程中所用样品的质量为 60 mg。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。载体材料表面碱性强度的测试采用 CO₂ 程序升温脱附法, 具体的方法和测试程序见文献[15]。采用 CO 化学吸附测试催化剂中活性组分的分散性能, 测试程序和方法参考文献[14]进行。所用样品的质量为 100 mg。

XPS 表征实验在美国 Physical Electronics 公司生产的 Quantum 2000 Scanning Esca Microprobe 光电子能谱仪上进行, 采用 Al K α 射线为激发光源, $h\nu=1486.69$ eV, 激发功率为 22.8 W, X-Ray 束斑为 200 μm^2 , 电子出射角度为 45.0°, 分析时真空度保持在 5×10^{-7} Pa, 通过能选用 117.40 eV。实验结果得到的电子结合能用 C 1s (284.8 eV) 谱校正。实验中所用样品的还原程序与活性测试阶段样品的还原程序相同。

X 射线荧光光谱(XRF)采用荷兰 PANalytical 公司的 Axion 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。

References

- [1] Aika, K.; Ohya, A.; Ozaki, A.; Inoue, Y.; Yasumori, I. *J. Catal.* **1985**, *92*, 305.
- [2] Liang, C.-H.; Li, Z.-L.; Qiu, J.; Li, C. *J. Catal.* **2002**, *211*, 278.
- [3] Cai, Y.; Lin, J.-D.; Chen, H.-B.; Zhang, H.-B.; Guo, D.-L.; Liao, D.-W. *Chin. Chem. Lett.* **2000**, *11*, 373.
- [4] Liu, H.-Z. *Ammonia Synthesis Catalysts: Practice and Theory*, Chemical Industry Press, Beijing, **2007** (刘化章, 氨合成催化剂—理论与实践, 化学工业出版社, 北京, **2007**.)
- [5] Guo, S.-J.; Pan, X.-L.; Gao, H.-L.; Yang, Z.-Q.; Zhao, J.-J.; Bao, X.-H. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5379.
- [6] Li, Y.; Pan, C. Y.; Han, W.-F.; Chai, H.-F.; Liu, H.-Z. *Catal. Today* **2011**, *174*, 97.
- [7] Larichev, Y. V.; Moroz, B. L.; Zaikovskii, V. I.; Yunusov, S. M.; Kalyuzhnaya, E. S.; Shur, V. B.; Bukhtiyarov, V. I. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 9427.
- [8] Larichev, Y. V.; Moroz, B. L.; Bukhtiyarov, V. I. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *258*, 1541.
- [9] Lin, J.-X.; Wang, Z.-Q.; Zhang, L.-M.; Ni, J.; Wang, R.; Wei, K.-M. *Chin. J. Catal.* **2012**, *33*, 1075. (林建新, 王自庆, 张留明, 倪军, 王榕, 魏可镁, 催化学报, **2012**, *33*, 1075.)
- [10] Masthan, S. K.; Rama-Rao, K. S.; Rao, P. K. *Indian J. Chem. A* **1993**, *32*, 383.
- [11] Masthan, S. K.; Rama-Rao, K. S.; Rao, P. *Indian J. Chem. A* **1995**, *34*, 146.
- [12] Yang, W.-S.; Liu, Q.-G.; Qiu, W.-H.; Lu, S.-G.; Yang, L.-L. *Solid State Ionics* **1999**, *121*, 79.
- [13] Yang, X.-L.; Xia, C.-G.; Tang, L.-P.; Xiong, X.-M.; Mu, X.-Y.; Hu, B. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26*, 3263. (杨晓龙, 夏春谷, 唐立平, 熊绪茂, 慕新元, 胡斌, 物理化学学报, **2010**, *26*, 3263.)
- [14] Guo, X.-M.; Mao, D.-S.; Lu, G.-Z.; Wang, S. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2012**, *28*, 170. (郭晓明, 毛东森, 卢冠忠, 王嵩, 物理化学学报, **2012**, *28*, 170.)
- [15] Guo, X.; Mao, D.; Lu, G.; Wang, S.; Wu, G. *J. Catal.* **2010**, *271*, 178.
- [16] Du, S.-W.; Wang, R.; Lin, B.-Y.; Wei, K.-M. *Chin. J. Catal.* **2008**, *29*, 463. (杜书伟, 王榕, 林炳裕, 魏可镁, 催化学报, **2008**, *29*, 463.)
- [17] Yang, X.-L.; Tang, L.-P.; Xia, C.-G.; Xiong, X.-M.; Mu, X.-Y.; Hu, B. *Chin. J. Catal.* **2012**, *33*, 447. (杨晓龙, 唐立平, 夏春谷, 熊绪茂, 慕新元, 胡斌, 催化学报, **2012**, *33*, 447.)
- [18] You, Z.; Inazu, K.; Aika, K.-I.; Baba, T. *J. Catal.* **2007**, *251*, 321.
- [19] Hayakawa, T.; Suzuki, S.; Nakamura, J.; Uchijima, T.; Hamakawa, S.; Suzuki, K.; Shishido, T.; Takehira, K. *Appl. Catal. A* **1999**, *183*, 273.
- [20] Wang, Z.-Q.; Lin, J.-X.; Wang, R.; Wei, K.-M. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2013**, *29*, DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.018 (王自庆, 林建新, 王榕, 魏可镁, 无机化学学报, **2013**, *29*, DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.018.)
- [21] Li, J.; Chen, J.; Song, W.; Liu, J.; Shen, W. *Appl. Catal. A* **2008**, *334*, 321.
- [22] Chen, J.; Yao, C.; Zhao, Y.; Jia, P. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 1630.
- [23] Yang, X.; Zhang, W.; Xia, C.-G.; Xiong, X.-M.; Mu, X.-Y.; Hu, B. *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 867.
- [24] Tauster, S. J.; Fung, S. C.; Baker, R. T. K.; Horsley, J. A. *Science* **1981**, *211*, 1121.
- [25] Lin, J.-X.; Zhang, L.-M.; Ni, J.; Wang, R.; Wei, K.-M. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 137. (林建新, 张留明, 倪军, 王榕, 魏可镁, 化学学报, **2012**, *70*, 137.)
- [26] Luo, X.-J.; Wang, R.; Ni, J.; Lin, J.-X.; Wei, K.-M. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 2573. (罗小军, 王榕, 倪军, 林建新, 魏可镁, 化学学报, **2009**, *67*, 2573.)
- [27] Xu, C.-F.; OuYang, L.; Zhang, J.; Zhou, B.; Li, Y.; Liu, H.-Z. *Chin. J. Catal.* **2010**, *31*, 677. (徐春风, 欧阳亮, 张佳, 周斌, 李瑛, 刘化章, 催化学报, **2010**, *31*, 677.)
- [28] Lin, B.; Wang, R.; Lin, J.; Du, S.; Yu, X.; Wei, K. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 1838.
- [29] Zhang, L.; Lin, J.; Ni, J.; Wang, R.; Wei, K. *Catal. Commun.* **2011**, *15*, 23.
- [30] Taylor, K. C. *J. Catal.* **1975**, *38*, 299.
- [31] Iwamoto, J.; Itoh, M.; Kajita, Y.; Saito, M.; Machida, K. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 941.
- [32] Izumi, Y.; Aika, K.-I. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10346.
- [33] Izumi, Y.; Iwata, Y.; Aika, K.-I. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9421.
- [34] Gao, W.-J.; Guo, Sh.-J.; Zhang, H.-B.; Pan, X.-L.; Bao, X.-H. *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 1418. (高伟洁, 郭淑静, 张洪波, 潘秀莲, 包信和, 催化学报, **2011**, *32*, 1418.)
- [35] Truszkiewicz, E.; Raróg, P. W.; Schmidt, S. K.; Jodzisz, S.; Wilczkowska, E.; Lomot, D.; Kaszkur, Z.; Karpński, Z.; Kowalczyk, Z. *J. Catal.* **2009**, *265*, 181.
- [36] Larichev, Y. V.; Moroz, B. L.; Moroz, E. M.; Zaikovskii, V. I.; Yunusov, S. M.; Kalyuzhnaya, E. S.; Shur, V. B.; Bukhtiyarov, V. I. *Kinet. Catal.* **2005**, *46*, 89.
- [37] Rossetti, I.; Sordelli, L.; Ghigna, P.; Pin, S.; Scavini, M.; Forni, L. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3757.

(Cheng, B.; Fan, Y.)