文章编号：1001-3555(2013)04-0371-06

双结构助剂对 Ru/AC 氨合成催化剂稳定性的影响

倪　军*，刘本耀，朱永龙，陈　赓，林建新，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： 在高温高压条件下，单结构助剂的 Ru-Ba-K/AC 氨合成催化剂热稳定性较差，少量钐助剂的添加能显著的改善催化剂的稳定性. 研究结果表明，在 Ru-Ba-K/AC 体系中，钐的添加量为 0.5% 时，钐的添加对催化剂活性影响很小，但稳定性显著增强；钐助剂的添加量超过 1% 以后，催化剂的稳定性进一步增强，但催化剂的活性显著下降. 催化剂稳定性提高的主要原因可能是 Sm 掺杂显著提高催化剂结构助剂的抗烧结能力，而且钐的添加抑制了钌表面的氢吸附，提高了炭载体抗甲烷化能力.

关键词： 氨合成；钌催化剂；稳定性；助剂；活性
中图分类号： O643.3　　**文献标志码：** A

Ru/AC 体系的氨合成催化剂具有低温低压高活性的特点，被认为是继铁之后的第二代氨合成催化剂. 但 Ru/AC 体系在反应条件下热稳定性较差，阻碍了钌催化剂的推广与应用.

Ru/AC 体系的氨合成催化剂低温活性高，但由于炭载体在氨合成反应条件下，Ru 能直接催化碳加氢发生甲烷化反应，是影响 Ru/AC 体系的氨合成催化剂寿命关键因素，国内外学者已经在此做了大量的工作[1-2]. 添加助催化剂提高炭载体的甲烷化温度[3-5]以及提高炭载体的石墨化程度[6-9]都能在一定程度上提高载体的稳定性. 但由于传统的制备方法制备的催化剂钌在炭表面高度分散，钌炭接触面积大，在反应条件下 Ru/AC 体系的催化剂甲烷化不能完全消除，催化剂的长周期稳定性较差. Ru/AC 体系的氨合成催化剂热稳定性主要包括钌的热稳定性、载体的热稳定性以及助剂的热稳定性等方面，只有综合考虑各种影响因素，才能进一步提高催化剂的稳定性.

Ru 在没有助催化剂的作用下氨合成活性很低，而为保持催化剂在反应条件下氨合成活性和长周期稳定性，助剂的作用显得尤为重要. Ru 基氨合成催化剂的助剂主要包括结构助剂和电子助剂，对于催化性能而言，一般认为 Ru 基氨合成催化剂的电子助剂效应相较于结构助剂效应是更为重要；而对于催化剂的稳定性而言，催化剂在催化反应过程中，能否保持结构恒定不变是保证催化剂保持一定催化活性的前提，若催化剂的结构发生变化，性能更无从提起，这时结构助剂的作用就显得尤为重要. Ba 作为助催化剂在氨合成催化反应中的作用一直存在争议，被认为既是电子助剂，又是结构助剂[10-13]. 当部分 Ba 助剂与被还原至低价态时，给电子能力增强，电子助剂的作用突显，然后还有部分 Ba 助剂保持 Ba^{2+}，以 BaO 的形态存在，有助于 Ru 粒子的分散，B_5 活性位的形成，防止其烧结，抑制活性炭的甲烷化，从而提高催化剂的热稳定性. 但在高温高压条件下，仅有钡结构助剂的 Ru/AC 体系中钡易还原成氧化钡或金属钡，钡的结构难以长期保持，导致催化剂的热稳定性较差，催化活性不能长期保持. 为了保持钡助剂的结构，有必要引入高温高压状态下热稳定性好结构助剂，进一步提高催化剂的结构稳定性，高熔点难还原的一类金属氧化物对提高催化剂的稳定性非常有效，而在 Ru-Ba-K/AC 体系中，稀土的金属氧化物适量的添加则不仅可能进一步提高催化剂的热稳定性，而且对催化剂活性影响很小，催化剂的性价比较高. Sm 助剂对 Ru 粒子有较好的隔离分散作用，能够抑制 Ru 活性组分的烧结长大，同时低价态 SmO_x 与活性组分发生金属间强相互作用，抑制 H_2 的吸附，从而能抑制催化剂甲烷化反应，适量添加对催化剂活性影响较小，是一种较好的结构助剂[5, 14].

收稿日期： 2013-08-05；**修回日期：** 2013-08-16.
基金项目： 国家科技支撑计划(2007BAE08B02)、福建省自然科学基金(2013J01038)、福建省教育厅科技项目(JK2011005).
作者简介： 倪军(1973-)，男，助理研究员.

我们以石墨化活性炭为载体，自制的水溶性的无氯钌配合物为前驱体，通过采用共浸渍法，通过Sm、Ba助剂的协同作用，控制Ru纳米粒子的粒径分布，改善钌与助剂的结构和相互作用，增强炭载体的抗甲烷化能力，延缓炭载体的流失，增强催化剂的稳定性. 利用CO化学吸附、H_2程序升温脱附(H_2-TPD)、N_2程序升温脱附(N_2-TPD)、高分辨率透射电镜(HRTEM)等手段对催化剂进行了表征，主要研究Sm、Ba双助剂结构对钌系氨合成催化剂稳定性影响的机理.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂采用等体积共浸渍法制备. 将金属钌(AR)，KOH(AR)的粉末按负载量混合均匀置于Ni坩埚中，于600 ℃反应1 h，得到K_2RuO_4，冷却备用；将一定化学计量的甘油溶于一定量的去离子水中，并将K_2RuO_4逐滴加入甘油溶液，搅拌均匀，得到钌配合物前躯体；再将一定计量$Ba(NO_3)_2$添加到钌配合物溶液中；最后将浓硝酸逐滴加入到混合溶液中，pH值调至强酸性，直至溶液中无沉淀，即可用于负载；浸渍后样品用红外灯烘干. 钌、钡、钾及钐的质量分数均以石墨化活性炭质量为基准，钌、钡、氢氧化钾在AC中的负载量分别为4%(w)、10%(w)、16%(w).

1.2 催化剂的表征

CO化学吸附实验是在美国Micromeritics公司AutoChem 2920型自动吸附仪上完成，出口气信号由TCD检测. 催化剂在500 ℃用H_2气还原90 min，然后用He气吹扫60 min后降至50 ℃，待基线平稳后，再以100% CO标准气为吸附气，高纯He为载气，通过脉冲的方式进样吸附，直至峰面积相同. 仪器是根据气体的累积吸附量来计算金属分散、粒径和金属的表面积，CO∶Ru=1∶1.

H_2-TPD测试装置与CO化学吸附相同. 称取催化剂样品于U型石英管中，在500 ℃用H_2气还原60 min，然后用Ar气吹扫120 min后降至50 ℃，再切换到H_2气吸附30 min直至基线平稳，最后在高纯Ar气中进行程序升温至500 ℃，Ar气流量30 mL/min，升温速率20 ℃/min.

N_2-TPD测试装置与CO化学吸附相同. 称取催化剂样品于U型石英管中，在500 ℃用H_2气还原60 min，然后用He气吹扫120 min后，切换成N_2气吹扫吸附降至50 ℃，再切换到Ar气吹扫30 min直至基线平稳，最后在高纯Ar气中进行程序升温至500 ℃，Ar气流量30 mL/min，升温速率20 ℃/min.

HRTEM实验在JEOL 2010F(200 kV)型场发射透射电子显微镜上完成.

1.3 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(粒径1.8～1.5 mm)用量2 mL. 将4组不同的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10 MPa,反应气H_2和N_2体积比为3∶1，空速为10 000 h^{-1}反应温度是400 ℃，耐热后活性测试条件与初活性测试条件相同. 催化剂活性以反应器出口气体中NH_3的浓度(体积分数，φ)表示. 初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 ℃活化2 h，然后在测试条件下稳定3 h. 活性测试反应器出口氨浓度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混合气体积计算出口反应气中氨的浓度[15].

2 结果与讨论

2.1 Sm助剂对氨合成催化剂稳定性的影响

实验以甘油-钌为前驱体，将钌前驱体、Ba助剂前驱体、K助剂前驱体以及Sm助剂前驱体充分混合，再以共浸渍法制备催化剂，其中Ru、Ba、K助剂的含量分别为4%、10%和16%(以炭载体计)，耐热条件为3阶段连续耐热，第1阶段为500 ℃耐热20 h，第2阶段为500 ℃耐热20 h，第3阶段为500 ℃耐热30 h.

图1中给出的是不同含量Sm掺杂钌基氨合成催化剂长周期热稳定性测试结果. 实验分为3个高温耐热步骤，结果表明，没有钐助剂的Ru-Ba-K/AC催化剂，在500 ℃耐热条件下，随着耐热时间的延长，催化剂活性持续下降，耐热20 h后催化剂的活性下降幅度接近10%.

而Ru-Ba-K/AC催化剂掺杂少量的钐助剂后，第1段耐热程序为500 ℃保温20 h，不同含量Sm掺杂催化剂催化活性均显现优异的耐热稳定性，催化剂活性均有不同程度的提高；第2段耐热测试程序为500 ℃保温20 h，此阶段催化剂活性能够保持，活性基本没有发生变化；第3段耐热测试程序

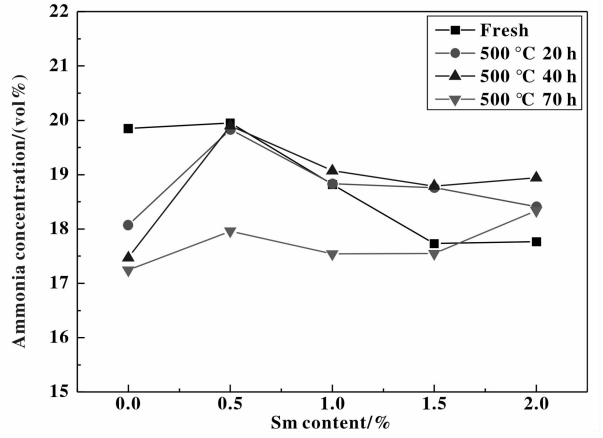

图 1 不同 Sm 含量掺杂对稳定性的影响

Fig. 1 The effect of different Sm contents on stability

为 500 ℃保温 30 h，此阶段除 Sm 掺杂量为 2% 催化剂活性变化不大外，其他 3 组催化剂活性显著下降，降至初活性以下，降幅随着 Sm 助剂的掺杂量的增加而降低. 催化剂在第 3 阶段催化剂活性发生了不同程度的下降，催化剂活性下降的幅度随着 Sm 掺杂量的增加而降低，这可能是因为 Sm 掺杂量较小时，钡作为主要的助剂，对催化剂的活性起着决定性的作用. 但当 Sm 助剂的掺杂量提高，助剂的给电子能力发生较大变化，由于钐的给电子能力较差，催化剂初始活性整体是降低的，钐的过量添加对催化剂的活性不利，但对催化剂的稳定性是有利的，这也说明钐对提高催化剂的结构稳定性是有利的. 综合考虑催化剂的活性和热稳定性，钐的添加量为 0.5% 时催化剂的性价比更高.

2.2 耐热前后 HRTEM 结果对比

在 500 ℃，10 MPa 极端条件下，钐助剂含量为 0.5% 的 Sm-Ba-K-Ru/AC 氨合成催化剂耐热 20 h 前后的活性分别为 19.95 % 和 19.83 %（400 ℃，10 MPa，10 000 h^{-1}），活性基本不变. HRTEM 结果表明，Ru 粒子耐热前后的分散度、金属表面及其纳米粒子尺寸均基本不变，大部分钌纳米粒子的粒径在 3 ~ 4 nm 之间，Ru 粒子没有显著的烧结团聚. HRTEM 结果显示，由于钡钐双结构助剂的作用，Sm-Ba-K-Ru/AC 氨合成催化剂活性和热稳定性都能保持在较高的水平，活性金属钌不易团聚烧结.

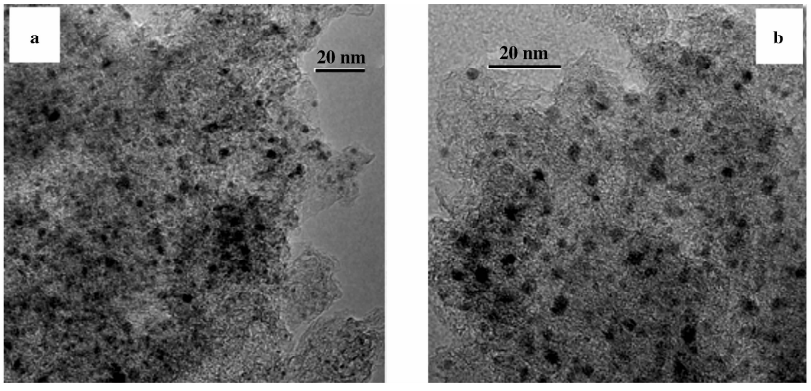

图 2 Sm-Ba-K-Ru/AC 耐热 20 h(500 ℃，10 MPa)前后 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of Sm-Ba-K-Ru/AC

TEM images of catalyst (a) before heat resistance; (b) after 20 h heat resistance (500 ℃, 10 MPa)

2.3 化学吸附

2.3.1 CO 脉冲吸附　　分别给出了不同含量 Sm 掺杂 Ru/AC 氨合成催化剂的 CO 脉冲结果. 结果表明，Ru 的分散度、表面积和粒径在添加 Sm 助剂之后发生较大变化，这与 HRTEM 得出的结果相矛盾. 通过 HETEM 测得，共浸渍法制得的催化剂，活性组分的纳米粒子尺寸大约为 3 ~ 4 nm，而 CO 化学吸附测得的金属粒径远大于 HRTEM 测试的结果，这可能是因为添加的 BaO 助剂量较大，有部分 BaO_x 助剂迁移至活性组分表面[10, 16]，覆盖了部分活性位，从而造成 CO 化学吸附测得的分散度较理论计算值偏低. 催化剂掺杂少量 Sm 助剂之后，TEM 测试数据给出，Ru 粒子的尺寸大小并没有发生明显变化，说明 Sm 助剂的添加对 Ru 的分散度影响很小，但 CO 脉冲测得分散度数据较没有添加 Sm 助剂的催化剂降低 75% 左右，这可能是因为催化剂在还原条件下，部分 Sm 助剂还原成低价态的 SmO_x，迁移在 Ru 粒子表面，与活性组分发生强相互作用，抑制了 CO 分子在 Ru 粒子表面的吸附，从而造成 CO 化学吸附测试值发生显著的变化[17-18].

结合 CO 化学吸附和 TEM 结果，说明 Sm 助剂的添加对钌纳米粒子的大小没有显著影响，钌纳米粒子在耐热前后粒径变化很小，但对钌的化学吸附性能影响显著.

表 1 Sm-Ba-K-Ru/AC CO 脉冲数据

Table 1 CO Pulse Data of Sm-Ba-K-Ru/AC

Catalysts	Dispersion /%	Metal surface area /($m^2 \cdot g^{-1}$ sample)	Partical size /nm
0 Sm-Ba-K-Ru/AC	17.01	1.88	7.8
0.5 Sm-Ba-K-Ru/AC	4.05	0.45	32.73
1.0 Sm-Ba-K-Ru/AC	5.74	0.63	23.07
1.5 Sm-Ba-K-Ru/AC	6.52	0.72	20.31
2.0 Sm-Ba-K-Ru/AC	8.72	0.96	15.20

2.3.2 H_2-TPD 和 N_2-TPD 结果　Ru 系氨合成催化剂在氨合成反应中的特征性质是对 H_2 的强吸附，从而对 N_2 吸附有强烈的抑制作用. 图3 给出的不同含量 Sm 助剂掺杂 Ru/AC 催化剂的 H_2-TPD 结果，发现 Sm 助剂掺杂后，H_2 的低温脱附峰向低温方向移动，同时位于 420 ℃的高温脱附峰消失. 实验结果表明 Sm 助剂的添加后，Ru 表面吸附的 H_2 更容易脱附，抑制了 H_2 吸附[19]；其次，因为活性炭的甲烷化反应是 Ru 活性组分上的一个催化加氢过程，Sm 的掺杂显著抑制了 H_2 在反应条件下的高温吸附，从而减少了炭载体催化加氢的几率，能显著抑制了甲烷化反应[17].

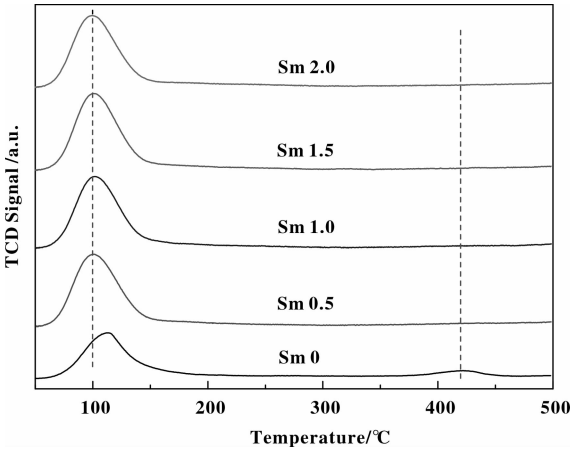

图 3 不同 Sm 含量掺杂的 H_2-TPD 的谱图

Fig. 3 H_2-TPD profiles of catalysts doped with Sm

图 4 中给出的是不同含量 Sm 助剂掺杂催化剂的 N_2-TPD 谱图. 如图所示，随着 Sm 助剂掺杂量的增加，N_2 的低温脱附峰逐渐向低温方向移动；Sm 助剂掺杂后，N_2 的高温脱附起始温度提高，Sm 添加量在 1% 以上时，氮的高温脱附起始温度趋于一致. 实验结果表明，Sm 助剂的掺杂有利于 N_2 的吸附，但其对 N_2 的低温吸附的性能还需进一步的研究.

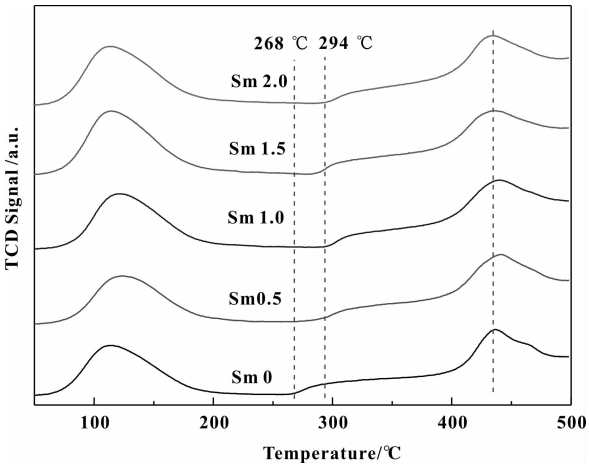

图 4 不同 Sm 含量掺杂的 N_2-TPD 的谱图

Fig. 4 N_2-TPD profiles of catalysts doped with Sm

图 5 和图 6 分别为催化剂耐热前后的 H_2-TPD 和 N_2-TPD 对比，结果显示，催化剂耐热前后氢气和氮气的脱附峰位置和峰形均没有发生变化，且峰面积也变化很小，脱附性能基本没有发生变化. 图 6 给出的是 0.5 Sm-Ba-K-Ru/AC 催化剂耐热前后 N_2-TPD 结果(500 ℃，10 MPa，20 h)，实验结果表明，催化剂在耐热前后，氮的脱附峰峰型变化较小，高温脱附峰的起始位置以及峰位置均向高温方向移动，这可能是由于耐热条件下，温度的升高，Ba 助剂以及 Sm 助剂的还原程度提高，抑制了 H_2 的吸附，提高了对 N_2 的吸附能力. 图5 和图6 结果表明，0.5 Sm-Ba-K-Ru/AC 催化剂耐热前后，其活性组分对原料气的吸脱附能力并没有发生显著变化，表明 0.5 Sm-Ba-K-Ru/AC 催化剂在 500 ℃，10 MPa 极端测试条件下耐热 20 h 后，催化剂各组分以及各组分间的相互作用没有发生显著变化，具有较高的热稳定性.

2.4 甲烷化测试

炭载体在氨合成反应条件下的甲烷化反应是影响 Ru/AC 氨合成催化剂寿命的一个重要因素. 图 7

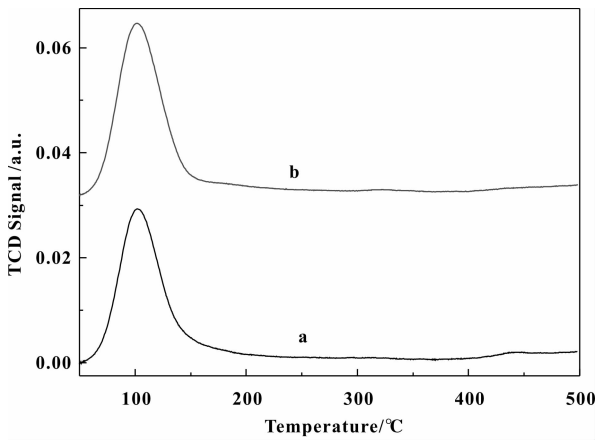

图 5 Sm 掺杂催化剂耐热前后 H_2-TPD 对比

Fig. 5 H_2-TPD profiles of catalysts Doped with Sm before and after the heat resistance (500 ℃, 10 MPa, 20 h)

(a) Prior the Heat Resistance; (b) Post the Heat Resistance

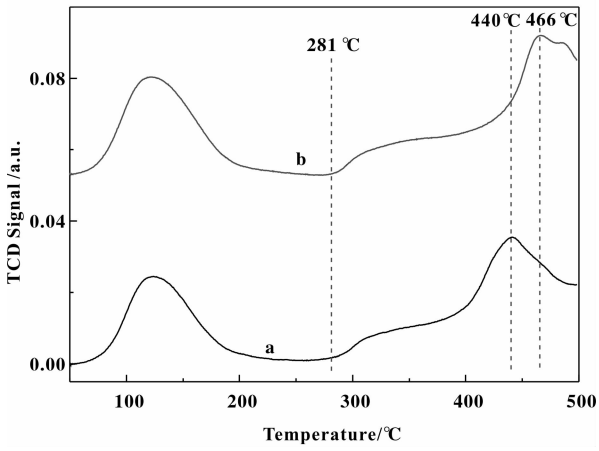

图 6 Sm 掺杂催化剂耐热前后 N_2-TPD 对比

Fig. 6 N_2-TPD profiles of catalysts Doped with Sm before and after the heat resistance (500 ℃, 10 MPa, 20 h)

(a) Prior the Heat Resistance; (b) Post the Heat Resistance

给出的不同 Sm 含量的 Sm-Ba-K-Ru/AC 催化剂上的甲烷测试结果. 实验结果表明，在 450 ℃下，催化剂产生的甲烷量较少，而在 500 ℃的高温下甲烷浓度大幅度增加，说明温度对催化剂的稳定性影响很大，过高的反应温度对催化剂的稳定性不利. 另一方面，催化剂中随着 Sm 的添加量增加甲烷浓度有逐渐减少的趋势，但 Sm 添加量为 0.5% 和 2% 的催化剂，在相同测试条件下其甲烷浓度相差不大，这表明 Sm 的添加可以显著的抑制催化剂的甲烷化，但 Sm 的过量添加对进一步抑制载体的甲烷化作用有限，具体原因需要进一步研究.

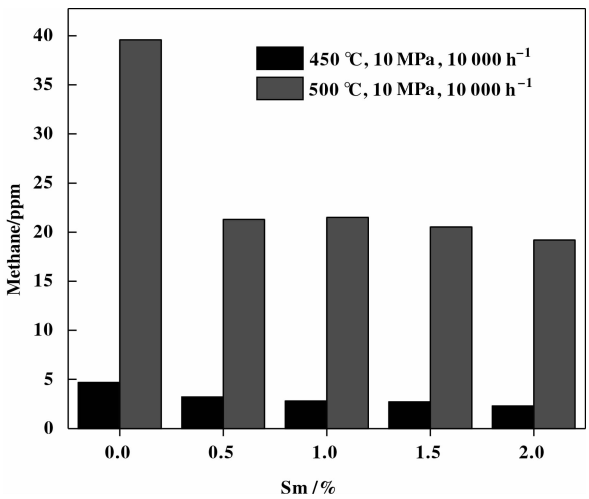

图 7 不同 Sm 助剂掺杂时的甲烷含量

Fig. 7 Methane concentration of catalysts doped with Sm

3 结　论

Ba 助剂添加量较高时，催化剂的热稳定性表现更为优异，但仅靠 Ba、K 助剂，催化剂高温高压条件下活性依然难以保持，而钐助剂的适量添加形成的钡钐双结构助剂其活性和稳定性均较好. 较低含量的钐就能显著提高催化剂的稳定性，钐含量为 0.5% 的 0.5Sm-Ba-K-Ru/AC 催化剂，其活性和稳定性均较高. 钐含量超过 1% 后，催化剂稳定性更强，但氨合成活性较差，催化剂的性价比较低.

参考文献：

[1] Zeng H S, Hihara T, Inazu K, *et al.* Effect of methanation of active carbon support on the barium-promoted ruthenium catalyst for ammonia synthesis [J]. *Catal Lett*, 2001, **76**: 193-199.

[2] Kowalczyk Z, Jodzis S, Sentek J. Studies on kinetics of ammonia synthesis over ruthenium catalyst supported on active carbon [J]. *Appl Catal*, *A*, 1996, **138**: 83-91.

[3] Kowalczyk Z, Jodzis S, Raróg W, *et al.* Carbon-supported ruthenium catalyst for the synthesis of ammonia. The effect of the carbon support and barium promoter on the performance [J]. *Applied Catalysis A*: *General*, 1999, **184**: 95-102.

[4] Zhu Y F, Li X N, Ji D C, *et al.* Study on the carbon-methanation and catalytic activity of Ru/AC for ammonia synthesis [J]. *Chin J Chem Eng*, 2004, **12**: 384-387.

[5] Zhou C, Zhu Y, Liu H. Effect of samarium on methanation resistance of activated carbon supported ruthenium catalyst for ammonia synthesis [J]. *Journal of Rare*

Earths, 2010, **28**: 552-555.

[6] Zheng X L, Zhang S J, Xu J X, *et al.* Effect of thermal and oxidative treatments of activated carbon on its surface structure and suitability as a support for barium-promoted ruthenium in ammonia synthesis catalysts [J]. *Carbon*, 2002, **40**: 2597-2603.

[7] Zhong Z H, Aika K. Effect of hydrogen treatment of active carbon as a support for promoted ruthenium catalysts for ammonia synthesis [J]. *Chem Commun*, 1997, 1223-1224.

[8] Forni L, Molinari D, Rossetti I, *et al.* Carbon-supported promoted Ru catalyst for ammonia synthesis [J]. *Appl Catal*, *A*, 1999, **185**: 269-275.

[9] Rossetti I, Pernicone N, Forni L. Graphitised carbon as support for Ru/C ammonia synthesis catalyst [J]. *Catal Today*, 2005, **102**: 219-224.

[10] Truszkiewicz E, Raróg-Pilecka W, Schmidt-Szalowski K, *et al.* Barium-promoted Ru/carbon catalyst for ammonia synthesis: State of the system when operating [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, **265**: 181-190.

[11] Rossetti I, Mangiarini F, Forni L. Promoters state and catalyst activation during ammonia synthesis over Ru/C [J]. *Appl Catal*, *A*, 2007, **323**: 219-225.

[12] Zeng H S, Inazu K, Aika K. The working state of the barium promoter in ammonia synthesis over an active-carbon-supported ruthenium catalyst using barium nitrate as the promoter precursor [J]. *J Catal*, 2002, **211**: 33-41.

[13] Dahl S, Logadottir A, Jacobsen C J H, *et al.* Electronic factors in catalysis: the volcano curve and the effect of promotion in catalytic ammonia synthesis [J]. *Appl Catal*, *A*, 2001, **222**: 19-29.

[14] Kadowaki Y, Aika K. Promoter effect of Sm_2O_3 on Ru/Al_2O_3 in ammonia synthesis [J]. *J Catal*, 1996, **161**: 178-185.

[15] Lin B, Wang R, Lin J, *et al.* Effect of carbon and chlorine on the performance of carbon-covered alumina supported Ru catalyst for ammonia synthesis [J]. *Catal Commun*, 2011, **12**: 1452-1457.

[16] Hansen T W, Wagner J B, Hansen P L, *et al.* Atomic-resolution in situ transmission electron microscopy of a promoter of a heterogeneous catalyst [J]. *Science*, 2001, **294**: 1508-1510.

[17] Tauster S J S C F, Baker R T K, Horsley J A. Strong interactions in supported-metal catalysts [J]. *Science*, 1981, **211**: 1121.

[18] Ni Jun(倪 军), Wang Rong(王 榕), Lin Jian-xin(林建新), *et al.* Influence of citric acid on structures and catalytic activities of Ru/AC catalysts for ammonia synthesis(柠檬酸对 Ru/AC 氨合成催化剂结构和活性的影响)[J]. *Acta Phys -Chim Sin*(物理化学学报), 2009, **25**: 519-524.

[19] Lin B, Wang R, Lin J, *et al.* Sm-promoted alumina supported Ru catalysts for ammonia synthesis: effect of the preparation method and Sm promoter [J]. *Catal Commun*, 2011, **12**: 553-558.

Effects of Dual Structure Promoters on Ru /AC Catalyst for Ammonia Synthesis

NI Jun, LIU Ben-yao, ZHU Yong-long, CHEN Geng, LIN Jian-xin, WEI Ke-mei

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

Abstract: The thermal stability of the Ru-Ba-K/AC catalysts promoted with single structural additive is poor for ammonia synthesis under the conditions of high temperature and high pressure, but the stability could be sufficient improved by addition of samarium promoter. Results show that the stability is remarkably improved and catalyst activity is weak affected when samarium content was 0.5%. The stability is further strengthen, but a significant reduction of the catalytic activity is observed when samarium content is higher than 1%. The main reasons for significantly improved stability could be that the doping improved the sintering resistance of the structural additives, and methanation resistance by suppressing the hydrogen adsorption on the surface of the ruthenium.

Key words: ammonia synthesis; Ru catalyst; stability; promoter; activity