



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107413341 B

(45)授权公告日 2019.08.20

(21)申请号 201710434695.8

(22)申请日 2017.06.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107413341 A

(43)申请公布日 2017.12.01

(73)专利权人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌区珞珈山
武汉大学

(72)发明人 游志雄 陈岷轩

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 42222

代理人 马丽娜

(51)Int.Cl.

B01J 23/648(2006.01)

C01C 1/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 101053835 A,2007.10.17,

CN 101322938 A,2008.12.17,

CN 1621148 A,2005.06.01,

CN 1389295 A,2003.01.08,

CN 102909030 A,2013.02.06,

郑勇等.“碳化硅为载体的氨合成催化剂的
制备及性能研究”.《无机化学学报》.2008,第24
卷(第6期),第1007-1011页.Yu Horiuchi et al..“Development of
Ruthenium-loaded Alkaline-earth Titanates
as catalysts for Ammonia Synthesis”.
《Chemistry Letters》.2013,第42卷(第10期),
第1282-1284页.

审查员 钟玉姣

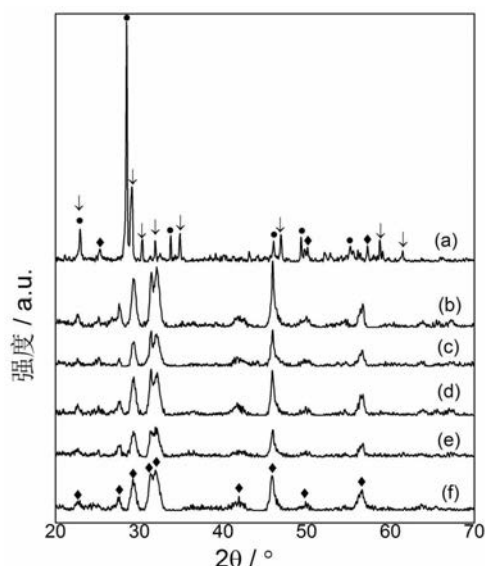
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

一种负载于铌酸锶表面的钌基催化剂及其
制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种负载于铌酸锶表面的钌催化剂及其制备方法和应用。将 $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 载体分散在钌前驱体溶液中,搅拌后旋干溶剂,将所得混合物置于石英管中,升温至 200°C ,或真空下还原2-20 h脱去羰基,即得到负载于铌酸锶表面的钌催化剂;其中,Ru和 $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 质量比为0.1~16:100,所述的 $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 载体, $x=1$ 或2, $y=2$, $z=6$ 或7,其比表面积为 $20\sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ 。本发明制备方法简单,通过简单的水热反应即可制备得到较大比表面积的氨合成催化剂载体,制备的催化剂催化活性高、稳定性好、安全性能高,在氨合成领域具有良好的应用前景。



1. 一种用于氨合成的钌基催化剂,其特征在于:以 $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 为载体, $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 表面负载活性成分钌,其中,Ru和 $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 质量比为0.1~16:100, $x=1$ 或2, $y=2$, $z=6$ 或7, $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 的比表面积为20-150 m^2/g ,所述的 $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 为 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 或 SrNb_2O_6 。

2. 根据权利要求1所述的钌基催化剂,其特征在于: $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 表面还负载有助剂金属化合物,所述的助剂金属化合物为碱金属化合物、碱土金属化合物、稀土金属化合物的一种或几种,助剂金属化合物与钌的摩尔比为0-15:1。

3. 根据权利要求2所述的钌基催化剂,其特征在于:所述的碱金属化合物为醋酸钠、醋酸钾、醋酸铷、醋酸铯、硝酸钠、硝酸钾、硝酸铷、硝酸铯中的一种或几种;所述的碱土金属化合物为醋酸钙、醋酸钡、醋酸锶、硝酸钙、硝酸钡、硝酸锶中的一种或几种;所述的稀土金属化合物为醋酸镧、醋酸钆、醋酸铈、硝酸镧、硝酸钆、硝酸铈中的一种或几种。

4. 根据权利要求3所述的钌基催化剂,其特征在于:所述的助剂金属化合物为硝酸铯或硝酸钡。

5. 一种制备权利要求1所述的钌基催化剂的方法,其特征在于,包括以下步骤:将 $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 载体分散在钌前驱体溶液中,搅拌后旋干溶剂,将所得混合物置于石英管中,升温至200 $^{\circ}\text{C}$,氩气氛围或真空下还原2-20h,即得到上述钌基催化剂;其中,Ru和 $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 质量比为0.1~16:100,所述的 $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 载体, $x=1$ 或2, $y=2$, $z=6$ 或7,其比表面积为20-150 m^2/g ;所述的 $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 载体通过以下方式制备得到:将Nb前驱体和Sr前驱体在溶剂A中混合后于50-250 $^{\circ}\text{C}$ 加热1-72h即成;其中,Nb和Sr的摩尔比为0.5~5.0,所述的Nb前驱体为Nb的氧化物、氢氧化物、盐中的一种或几种,所述的Sr前驱体为Sr的氧化物、氢氧化物、盐中的一种或几种,所述的溶剂A为水、醇类、超临界 CO_2 中的一种或一种以上的混合物。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于:所述的钌前驱体为 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 、 RuCl_3 中的一种或几种。

7. 一种制备权利要求2所述的钌基催化剂的方法,其特征在于,包括以下步骤:将权利要求1所述的钌基催化剂浸渍在含助剂金属化合物的溶液中,除去溶剂后干燥处理;所述的助剂金属化合物为碱金属化合物、碱土金属化合物、稀土金属化合物的一种或几种,助剂金属化合物与钌的摩尔比为0-15:1。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于:所述的碱金属化合物为醋酸钠、醋酸钾、醋酸铷、醋酸铯、硝酸钠、硝酸钾、硝酸铷、硝酸铯中的一种或几种;所述的碱土金属化合物为醋酸钙、醋酸钡、醋酸锶、硝酸钙、硝酸钡、硝酸锶中的一种或几种;所述的稀土金属化合物为醋酸镧、醋酸钆、醋酸铈、硝酸镧、硝酸钆、硝酸铈中的一种或几种。

9. 权利要求1-4任一项所述的钌基催化剂在氨合成领域中的应用。

一种负载于铌酸锶表面的钌基催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化领域,涉及一种负载于铌酸锶表面的钌基催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 氨合成作为一种有效的人工固氮手段,提供了人体40-60%的氮元素来源。氨是制造化肥、炸药和其它含氮化合物的前驱体。因易于被液化(0.86MPa at 20℃或-33.4℃at 0.1MPa)且不含碳,近年氨被看作是一种最接近实用的可再生燃料,也被认为是可以协调能源和环境问题的重要的氢能载体。目前氨主要是通过Haber-Bosch工艺由铁($\text{Fe-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$)催化氢气和氮气反应来合成的,2013年全世界的氨产量达到了1.65亿吨。因为氮分子三重键的解离能(dissociation energy)非常大(945kJ/mol),所以Haber-Bosch工艺必须运行在高温(400-600℃)高压(20-100MPa)下,导致合成氨工业消耗了全世界能耗的1%。现阶段,合成氨工业的原料氢主要是通过大规模高压天然气改质(methane steam reforming)得到的。未来用作可再生能源和氢能载体的氨,其原料最终将会从不能再生的天然气过渡到生物质或电解水(电能源自可再生能源)。这些小规模、低压氢源对合成氨催化剂提出了新的挑战。因此开发一种在温和条件下具有高性能的催化剂来替代传统铁催化剂,不仅是提升传统Haber-Bosch工艺的需要,也是应对未来氨新能源挑战的需要。

[0003] 铌酸锶因具有优良的光电性能和非线性光学性能、良好的光学效应和电学性能而在光催化以及激光、电池等领域应用广泛。然而其在合成氨方面的应用却从未报道。传统铌酸锶的合成采用的是固相合成法,固相合成法所需温度高、能耗大,并且合成的铌酸锶的比表面积也很小,很大程度上影响了其性质并限制了其应用。

[0004] 目前氨合成催化剂其活性组分多为Fe、Ru,载体多为 MgO 、 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、碳等,已经工业化的钌基催化剂载体是石墨化碳,因为在合成氨反应条件下碳载体会跟氢气发生甲烷化反应而逐渐流失。此外,碳材料具有易燃性,在工业上使用也具有一定的安全隐患。因此,提供一种化学性质稳定、使用安全的钌基催化剂载体仍然是一个重要课题。

发明内容

[0005] 为了解决上述问题,本发明将钌负载于具有较高比表面积的铌酸锶表面,制备出了催化活性高、稳定性好、使用安全的合成氨催化剂。

[0006] 本发明提供的技术方案具体如下:

[0007] 一种用于氨合成的钌基催化剂,以 $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 为载体, $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 表面负载活性成分钌,其中,Ru和 $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 质量比为0.1~16:100, $x=1$ 或2, $y=2$, $z=6$ 或7, $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 的比表面积为20-150 m^2/g 。

[0008] $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 表面还负载有助剂金属化合物,所述的助剂金属化合物为碱金属化合物、碱土金属化合物、稀土金属化合物的一种或几种,助剂金属化合物与钌的摩尔比为0-15:1。

[0009] 优选地,所述的碱金属化合物为醋酸钠、醋酸钾、醋酸铷、醋酸铯、硝酸钠、硝酸钾、

硝酸铷、硝酸铯中的一种或几种；所述的碱土金属化合物为醋酸钙、醋酸钡、醋酸锶、硝酸钙、硝酸钡、硝酸锶中的一种或几种；所述的稀土金属化合物为醋酸镧、醋酸钆、醋酸铈、硝酸镧、硝酸钆、硝酸铈中的一种或几种。进一步地，所述的助剂金属化合物为硝酸铯或硝酸钡。

[0010] 一种制备上述钌基催化剂的方法，包括以下步骤：将 $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 载体分散在钌前驱体溶液中，搅拌后旋干溶剂，将所得混合物置于石英管中，升温至 200°C ，氩气氛围或真空下还原2-20h脱去羰基，即得到上述钌基催化剂；其中，Ru和 $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 质量比为0.1~16:100，所述的 $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 载体， $x=1$ 或 2 ， $y=2$ ， $z=6$ 或 7 ，其比表面积为 $20\text{--}150\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0011] 所述的 $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 载体通过以下方式制备得到：将Nb前驱体和Sr前驱体混合后于 $50\text{--}250^\circ\text{C}$ 加热1-72h即成；其中，Nb和Sr的摩尔比为0.5~5.0，所述的Nb前驱体为Nb的氧化物、氢氧化物、盐中的一种或几种，所述的Sr前驱体为Sr的氧化物、氢氧化物、盐中的一种或几种。

[0012] 所述的钌前驱体为 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 、 RuCl_3 中的一种或几种。

[0013] 一种制备负载有助剂金属化合物的钌基催化剂的方法，包括以下步骤：将上述钌基催化剂浸渍在含助剂金属化合物的溶液中，除去溶剂后干燥处理；所述的助剂金属化合物为碱金属化合物、碱土金属化合物、稀土金属化合物的一种或几种，助剂金属化合物与钌的摩尔比为0-15:1。

[0014] 所述的碱金属化合物为醋酸钠、醋酸钾、醋酸铷、醋酸铯、硝酸钠、硝酸钾、硝酸铷、硝酸铯中的一种或几种；所述的碱土金属化合物为醋酸钙、醋酸钡、醋酸锶、硝酸钙、硝酸钡、硝酸锶中的一种或几种；所述的稀土金属化合物为醋酸镧、醋酸钆、醋酸铈、硝酸镧、硝酸钆、硝酸铈中的一种或几种。

[0015] 上述钌基催化剂在氨合成领域中的应用。

[0016] 本发明的原理如下：铌酸锶的存在对钌基催化剂的合成氨活性具有促进作用，且含铌酸锶的催化剂载体的比表面积宜控制在 $20\text{--}150\text{m}^2/\text{g}$ 之间：如果载体的比表面积小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ ，会导致负载在其上的活性金属钌的颗粒粒径大于 15nm ，从而降低其催化合成氨的性能；如果载体的比表面积大于 $150\text{m}^2/\text{g}$ ，会导致负载在其表面的活性金属钌颗粒粒径小于 2nm ，也会降低其催化合成氨的性能。

[0017] 在铌酸锶载体的制备过程中，可根据铌和锶的前驱体不同，选用能够溶解或分散相应前驱体的溶剂如水、醇类、超临界 CO_2 等的一种或一种以上的混合物；且该合成反应适宜在封闭的反应体系（如压热釜）中进行，反应温度宜在 $50\text{--}250^\circ\text{C}$ 之间，更优先的在 $150\text{--}220^\circ\text{C}$ 之间。反应时间宜为1-72h，优选的反应时间为24-48h；反应时间太短，铌和锶的前驱体反应不充分，得不到理想的载体；反应时间太长，会增加合成过程的能耗。反应得到的样品经过常用的固液分离手段（如过滤、离心等）即可将合成的催化剂载体回收，然后经过常规干燥手段（如晾干、烘干、冷冻干燥、真空干燥等）干燥即可。

[0018] 铌酸锶表面钌的负载率为铌酸锶载体质量的0.5-16%；若负载率低于0.5%，催化剂对合成氨的催化作用不明显；若钌的负载率高于16%，会导致钌颗粒粒径太大，降低单位钌的催化效率。

[0019] 在铌酸锶表面负载钌的基础上，还可以通过添加适量的碱金属、碱土金属、稀土金

属的一种或一种以上的混合物作为助剂来提高催化剂的催化性能。所述碱金属包括含钠化合物、含钾化合物、含铷化合物、含铯化合物的一种或一种以上的混合物，具体地可以添加NaOH、KOH、RbOH、CsOH等作为助剂。所述碱土金属包括含钙化合物、含钡化合物、含锶化合物等的一种或一种以上的混合物，具体地可以添加CaO、SrO、BaO等作为助剂。所述稀土金属化合物包括含镧化合物、含铈化合物、含钆化合物的一种或几种，具体地可以添加La₂O₃、CeO₂、Sm₂O₃等作为助剂。碱金属、碱土金属和稀土金属助剂的适宜添加量为相对于负载于铌酸锶表面的钨的摩尔数的0.1-15倍。添加量大于或等于0.1倍，有利于助剂分布在活性钨纳米颗粒的周围，从而有效地促进钨的催化性能。添加量不大于15倍，是为了避免催化剂表面的钨纳米颗粒被助剂完全覆盖，从而阻碍反应物与钨表面原子发生接触而降低其催化活性。

[0020] 本发明利用上述催化剂，在一定的温度、压力和空速下，使N₂和H₂发生反应生成氨气。氨合成反应的温度宜设置在250-500℃的范围之内。反应温度高于250℃，是为了保证钨催化氮气分子的活化速度足够快。另外反应温度设置在500℃以下是为了防止钨活性组分的劣化。氨合成反应的压力适宜设置在0.1-5.1MPa的范围内。压力高于0.1MPa有利于反应平衡向氨生成的反向偏移。压力不高于5.1MPa，可以节省因升压带来的能源消耗。氨合成反应的空速(GHSV)宜选择1000-1000000的范围之内。GHSV设置在1000以上，可以有效避免生成的氨气再次被分解成氮气和氢气。而GHSV设置在1000000以下，可以节省用于循环未反应气体所消耗的能量。

[0021] 本发明具有以下优点和有益效果：

[0022] (1) 本发明制备方法简单，通过简单的水热反应即可制备得到较大比表面积的氨合成催化剂载体。

[0023] (2) 本发明制备的催化剂催化活性高、稳定性好、安全性能高。

附图说明

[0024] 图1为Sr_xNb_yO_z载体的XRD图谱；其中，(a) Sr/Nb=0.5，(b) Sr/Nb=1.0，(c) Sr/Nb=1.5，(d) Sr/Nb=2.0，(e) Sr/Nb=2.5，(f) Sr/Nb=3.0，●：Nb₂O₅，↓：SrNb₂O₆，◆：Sr₂Nb₂O₇。

[0025] 图2为实施例7制备的催化剂的催化稳定性测试效果图。

[0026] 图3为实施例8制备的催化剂的催化稳定性测试效果图。

具体实施方式

[0027] 下面将借助实施例对本发明进行详细地说明。这些实施例并非对本发明的保护范围进行任何限定，凡是利用本发明说明书的内容和思想所做的等效结果或等效工艺变换，或将其直接或间接运用在其它相关领域，均同理包含在本发明的保护范围之内。

[0028] 实施例1：Sr_xNb_yO_z载体的制备

[0029] (1) 以NbCl₅、乙醇、氨水为起始原料，制得Nb₂O₅反应前驱体。该前驱体的制备过程如下：首先将2.5g NbCl₅溶解于25mL乙醇中，搅拌条件下缓慢加入125mL4%的氨水，搅拌2-4h后将该混合溶液离心水洗1-6次，最后一次上层清液的pH在10-11之间。

[0030] (2) 将步骤(1)离心得到的固体放入压热釜中，反应温度设置在200-220℃之间，反应24h-48h。

[0031] (3) 将步骤(2)制备的混合物抽滤水洗、离心水洗至没有Cl⁻，冻干后得到Nb₂O₅·

$n\text{H}_2\text{O}$ 。其中 Nb_2O_5 的质量百分数占到总质量的94.8–99.99%。

[0032] (4) 按摩尔比 $\text{Sr}:\text{Nb}=0.5-2:1$ 将步骤(3)制备的 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 粉末与 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 混合。

[0033] (5) 将步骤(4)混合好的固体放入压热釜中,反应温度设置在200–220℃之间,反应24h–48h,反应后将固体冻干,即得到片状结构的 $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 载体。

[0034] 实施例2:钨基催化剂的制备

[0035] (1) 取1.0g NbCl_5 、10mL乙醇、44g蒸馏水以及10mL 25%的氨水,混合均匀后搅拌8h,然后离心水洗3次。将沉淀转移到100mL的压热釜中,加入50mL蒸馏水,上层清液的 $\text{pH}=10.51$,200℃下反应24h。

[0036] (2) 水热反应后,取反应后的溶液在40℃下旋蒸,进一步去除氨和乙醇。抽滤水洗去 Cl^- ,并用 AgNO_3 检验,直到无沉淀产生。将抽滤后除去滤液固体冻干48h,得到0.4715g白色粉末 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

[0037] (3) 取0.200g $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,以摩尔比 $\text{Nb}:\text{Sr}=1:1$ 与 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 混合,然后加入30mL蒸馏水,此时上层清液的 $\text{pH}=13.27$,200℃下水热反应24h。

[0038] (4) 抽滤水洗反应后的物质,冻干48h或80℃下真空干燥10h,得到0.2878g $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 载体。

[0039] (5) 取0.0088g十二羰基三钨溶于10mL四氢呋喃中,待十二羰基三钨溶解后加入0.2012g $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 载体,搅拌5h后旋转蒸发3h得到混合物。

[0040] (6) 将上一步得到的混合物放入石英管中,以5℃/min的速度升温至200℃,氩气氛围下还原脱去羰基,还原时间为9–11h,得到钨基催化剂。

[0041] (7) 将钨基催化剂造粒,取粒径范围在0.22–0.45微米的钨基催化剂0.1033g,装入石英管中,进行催化活性测试。

[0042] 实施例3:钨基催化剂催化氨合成

[0043] 本实验采用硫酸吸收氨、硫酸电导率变化的方法来计算合成氨的速率。

[0044] 将200mL硫酸溶液($c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.00108\text{mol/L}$)倒入250mL的三口烧瓶中,搅拌器的速度调至30rpm,水浴温度调节为25℃。

[0045] 按气流速率比=3:1通入 H_2/N_2 , $\text{H}_2:45\text{mL/min}$, $\text{N}_2:15\text{mL/min}$,压力为0.1MPa。300℃还原5h后走程序升温曲线测定不同温度点的催化活性。到达每个测试的温度点,先等待30min,然后测试30min。

[0046] 表1是不同的测试温度点的氨合成速率($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}} \cdot \text{h}^{-1}$),其中Ru的负载率为2wt%

[0047]

温度(℃)	300	350	400	450	500
氨合成速率($\mu\text{mol/h/g}$ 催化剂)	0	57	246	845	1599

[0048] 实施例4:不同负载率的钨基催化剂的氨合成活性测试

[0049] 将1.0g NbCl_5 、10mL乙醇、44g蒸馏水、10mL 25%的氨水混合后搅拌8h,然后离心水洗3次。将沉淀转移到100mL的压热釜中,加入50mL蒸馏水,上层清液的 $\text{pH}=10.51$,200℃

下反应24h。水热反应后,取反应后的溶液在40℃下旋蒸,进一步去除氨和乙醇。抽滤水洗去 Cl^- ,并用 AgNO_3 检验,直到无沉淀产生。将抽滤后除去滤液固体冻干48h,得到0.4715g白色粉末 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

[0050] 取0.2002g $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,以摩尔比 $\text{Nb}:\text{Sr}=1:2$ 与 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 混合,然后加入30mL蒸馏水,此时上层清液的 $\text{pH}=13.53$ 。200℃下水热反应24h。抽滤水洗反应后的物质,冻干48h,得到0.3305g $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 载体。

[0051] 分别取0.0044g、0.0088g、0.0176g十二羰基三钨溶于10mL四氢呋喃中,待十二羰基三钨溶解后加入0.2012g $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 载体。搅拌5h后旋转蒸发3h得到混合物。将上一步得到的混合物放入石英管中,以5℃/min的速度升温至200℃,氩气的氛围下还原脱去羰基,还原时间为9-11h,得到钨基催化剂。将钨基催化剂造粒,取粒径范围在0.22-0.45微米的钨基催化剂0.0992-0.1331g,装入石英管中,进行催化活性测试。

[0052] 本实验采用硫酸吸收氨、硫酸电导率变化的方法来计算合成氨的速率。

[0053] 将200mL硫酸溶液($c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.00108\text{mol/L}$)倒入250mL的三口烧瓶中,搅拌器的速度调至30rpm,水浴温度为25℃。

[0054] 按气流速率比 $=3:1$ 通入 H_2/N_2 , $\text{H}_2:45\text{mL/min}$, $\text{N}_2:15\text{mL/min}$,压力为0.1MPa。500℃还原3h后走程序升温曲线测定不同温度点的催化活性。到达每个测试的温度点,先等待30min,然后测试30min。

[0055] 表2是不同负载率(1%-4%)的钨基催化剂的氨合成速率($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}} \cdot \text{h}^{-1}$)

[0056]

温度(℃)	300	350	400	450	500
1wt%Ru/SN	0	23	41	256	658
2wt%Ru/SN	0	57	246	845	1599
4wt%Ru/SN	22	101	585	1708	1385

[0057] 实施例5:添加助剂 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的钨基催化剂的制备

[0058] 将1.0g NbCl_5 、10mL乙醇、44g蒸馏水、10mL 25%的氨水混合后搅拌8h,然后离心水洗3次。将沉淀转移到100mL的压热釜中,加入50mL蒸馏水,上层清液的 $\text{pH}=10.51$,200℃下水热反应24h。水热反应后,取反应后的溶液在40℃下旋蒸,进一步去除氨和乙醇。抽滤水洗去 Cl^- ,并用 AgNO_3 检验,直到无沉淀产生。将抽滤后除去滤液固体冻干48h,得到0.4715g白色粉末 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

[0059] 取0.2002g $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,以摩尔比 $\text{Nb}:\text{Sr}=1:2$ 加入 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,加入30mL蒸馏水,此时上层清液的 $\text{pH}=13.53$,200℃下水热反应24h。抽滤水洗反应后的物质,冻干48h,得到0.3305g $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 载体。

[0060] 将0.0088g十二羰基三钨溶于10mL四氢呋喃中,待十二羰基三钨溶解后加入0.2012g $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 载体,搅拌5h后旋转蒸发3h得到混合物。将上一步得到的混合物放入石英管中,以5℃/min的速度升温至200℃,氩气的氛围下还原脱去羰基,还原时间为9-11h,得到

钌基催化剂。

[0061] 分别以摩尔比Ba:Ru=2:1、4:1、8:1加入Ba(NO₃)₂,加入10mL蒸馏水,待Ba(NO₃)₂溶解后,加入0.1527g钌基催化剂,搅拌5h后旋转蒸发得到混合物。将上一步得到的产物造粒,取粒径范围在0.22-0.45微米的催化剂0.0992-0.1331g,装入石英管中,进行催化活性测试。

[0062] 本实验采用硫酸吸收氨、硫酸电导率变化的方法来计算合成氨的速率。

[0063] 将200mL硫酸溶液($c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.00108\text{mol/L}$)倒入250mL的三口烧瓶中,搅拌器的速度调至30rpm,水浴温度为25℃。按气流速率比=3:1通入H₂/N₂,H₂:45mL/min,N₂:15mL/min,压力为0.1MPa。500℃还原3h后走程序升温曲线测定不同温度点的催化活性。到达每个测试的温度点,先等待30min,然后测试30min。

[0064] 表3不同助剂负载率的催化剂的氨合成速率($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}} \cdot \text{h}^{-1}$)

[0065]

温度(℃)	300	350	400	450	500
2Ba-Ru/SN	0	209	857	2998	3428
4Ba-Ru/SN	42	421	2317	3972	2784
8Ba-Ru/SN	34	274	1592	3502	2498

[0066] 实施例6:添加助剂CsNO₃的钌基催化剂的制备

[0067] 将1.0g NbCl₅、10mL乙醇、44g蒸馏水、10mL 25%的氨水混合后搅拌8h,然后离心水洗3次,将沉淀转移到100mL的压热釜中,加入50mL蒸馏水,上层清液的pH=10.51,200℃下反应24h。水热反应后,取反应后的溶液在40℃下旋蒸,进一步去除氨和乙醇。抽滤水洗去Cl⁻,并用AgNO₃检验,直到无沉淀产生。将抽滤后除去滤液固体冻干48h,得到0.4715g白色粉末Nb₂O₅·nH₂O。

[0068] 取0.200g Nb₂O₅·nH₂O,以摩尔比Nb:Sr=1:2加入Sr(OH)₂·8H₂O,加入30mL蒸馏水,此时上层清液的pH=13.53,200℃下水热反应24h。抽滤水洗反应后的物质,冻干48h,得到0.3305g Sr_xNb_yO_z载体。

[0069] 将0.0088g十二羰基三钌溶于10mL四氢呋喃中,待十二羰基三钌溶解后加入0.2012g Sr_xNb_yO_z载体,搅拌5h后旋转蒸发3h得到混合物。将上一步得到的混合物放入石英管中,以5℃/min的速度升温至200℃,氩气的氛围下还原脱去羰基,还原时间为9-11h,得到钌基催化剂。

[0070] 分别以摩尔比Cs:Ru=2:1、4:1、8:1加入CsNO₃,加入10mL蒸馏水,待硝酸铯溶解后,加入0.1527g钌基催化剂,搅拌5h后旋转蒸发得到混合物。将上一步得到的产物造粒,取粒径范围在0.22-0.45微米的催化剂0.1033g,装入石英管中,进行催化活性测试。

[0071] 本实验采用硫酸吸收氨、硫酸电导率变化的方法来计算合成氨的速率。

[0072] 将200mL硫酸溶液($c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.00108\text{mol/L}$)倒入250mL的三口烧瓶中,搅拌器的速度调至30rpm,水浴温度为25℃。按气流速率比=3:1通入H₂/N₂,H₂:45mL/min,N₂:15mL/

min, 压力为0.1MPa。400℃还原3h后走程序升温曲线测定不同温度点的催化活性。到达每个测试的温度点, 先等待30min, 然后测试30min。

[0073] 表4不同助剂负载率的催化剂的氨合成速率 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}} \cdot \text{h}^{-1}$)

[0074]

温度 (°C)	300	350	400	450	500
2Cs-Ru/SN	76	472	2767	4723	3302
4Cs-Ru/SN	120	1060	4986	4912	2882
8Cs-Ru/SN	73	496	2944	4845	3579

[0075] 实施例7: 添加助剂Ba(NO₃)₂的催化剂的稳定性测试

[0076] 将1.0g NbCl₅、10mL乙醇、44g蒸馏水、10mL 25%的氨水混合后搅拌8h, 然后离心水洗3次。将沉淀转移到100mL的压热釜中, 加入50mL蒸馏水, 上层清液的pH=10.51, 200℃下反应24h。水热反应后, 取反应后的溶液在40℃下旋蒸, 进一步去除氨和乙醇。抽滤水洗去Cl⁻, 并用AgNO₃检验, 直到无沉淀产生。将抽滤后除去滤液固体冻干48h, 得到0.4715g白色粉末Nb₂O₅ · nH₂O。

[0077] 取0.2002g Nb₂O₅ · nH₂O, 以摩尔比Nb: Sr=1: 2加入Sr(OH)₂ · 8H₂O, 加入30mL蒸馏水, 此时上层清液的pH=13.53, 200℃下水热反应24h。抽滤水洗反应后的物质, 冻干48h, 得到0.3305g Sr_xNb_yO_z载体。

[0078] 将0.0088g十二羰基三钨溶于10mL四氢呋喃中, 待十二羰基三钨溶解后加入0.2012g Sr_xNb_yO_z载体, 搅拌5h后旋转蒸发3h得到混合物。将上一步得到的混合物放入石英管中, 以5℃/min的速度升温至200℃, 氩气的氛围下还原脱去羰基, 还原时间为9-11h, 得到钨基催化剂。

[0079] 以摩尔比Ba: Ru=4加入Ba(NO₃)₂, 加入10mL蒸馏水, 待Ba(NO₃)₂溶解后, 加入0.1527g钨基催化剂, 搅拌5h后旋转蒸发得到混合物。将上一步得到的产物造粒, 取粒径范围在0.22-0.45微米的催化剂0.0992g, 装入石英管中, 进行催化活性测试。

[0080] 本实验采用硫酸吸收氨、硫酸电导率变化的方法来计算合成氨的速率。

[0081] 将200mL硫酸溶液 (c(H₂SO₄)=0.00108mol/L) 倒入250mL的三口烧瓶中, 搅拌器的速度调至30rpm, 水浴温度为25℃。按气流速率比=3: 1通入H₂/N₂, H₂: 45mL/min, N₂: 15mL/min, 压力为0.1MPa。500℃还原3h后升温至400℃进行72h的稳定性测试, 每2h进行30min的氨合成速率的测试, 稳定性测试结果如图2所示。

[0082] 实施例8: 添加助剂CsNO₃的催化剂的稳定性测试

[0083] 将1.0g NbCl₅、10mL乙醇、44g蒸馏水、10mL 25%的氨水混合后搅拌8h, 然后离心水洗3次, 将沉淀转移到100mL的压热釜中, 加入50mL蒸馏水, 上层清液的pH=10.51, 200℃下反应24h。水热反应后, 取反应后的溶液在40℃下旋蒸, 进一步去除氨和乙醇。抽滤水洗去Cl⁻, 并用AgNO₃检验, 直到无沉淀产生。将抽滤后除去滤液固体冻干48h, 得到0.4715g白色粉末Nb₂O₅ · nH₂O。

[0084] 取0.200g $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,以摩尔比Nb: Sr=1:2加入 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,加入30mL蒸馏水,此时上层清液的pH=13.53,200℃下水热反应24h。抽滤水洗反应后的物质,冻干48h,得到0.3305g $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 载体。

[0085] 将0.0088g十二羰基三钨溶于10mL四氢呋喃中,待十二羰基三钨溶解后加入0.2012g $\text{Sr}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$ 载体,搅拌5h后旋转蒸发3h得到混合物。将上一步得到的混合物放入石英管中,以5℃/min的速度升温至200℃,氩气的氛围下还原脱去羰基,还原时间为9-11h,得到钨基催化剂。

[0086] 以摩尔比Cs: Ru=8加入 CsNO_3 ,加入10mL蒸馏水,待 CsNO_3 溶解后,加入0.1527g钨基催化剂,搅拌5h后旋转蒸发得到混合物。将上一步得到的产物造粒,取粒径范围在0.22-0.45微米的催化剂0.1033g,装入石英管中,进行催化活性测试。

[0087] 本实验采用硫酸吸收氨、硫酸电导率变化的方法来计算合成氨的速率。

[0088] 将200mL硫酸溶液($c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.00108\text{mol/L}$)倒入250mL的三口烧瓶中,搅拌器的速度调至30rpm,水浴温度为25℃。按气流速率=3:1通入 H_2/N_2 , H_2 :45mL/min, N_2 :15mL/min,压力为0.1MPa。400℃还原3h后升温至400℃进行72h的稳定性测试,每2h进行30min的氨合成速率的测试,稳定性测试结果如图3所示。

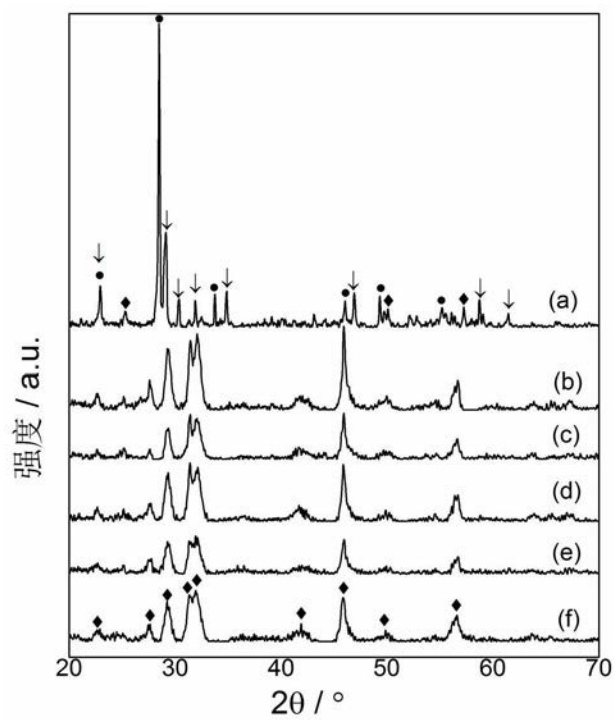


图1

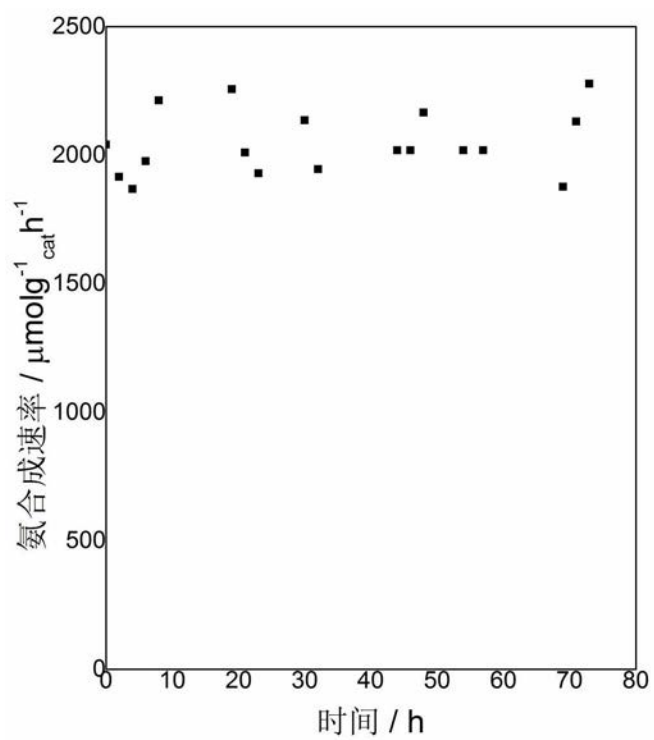


图2

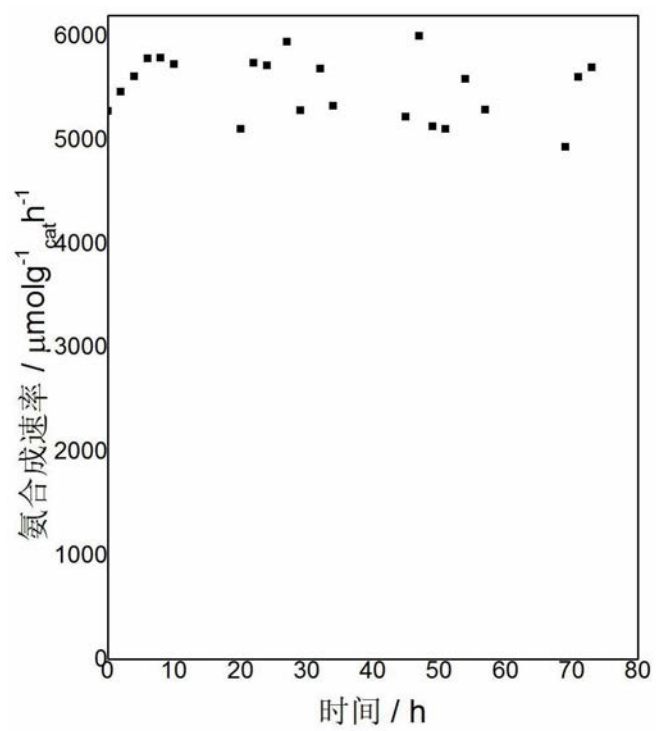


图3