

溶剂热预还原策略实现高分散钌基颗粒型 催化剂可扩展制备

刘梦然¹, 蔡豪杰², 罗玉宏¹, 王青¹, 梁竞华¹, 蒋榕培¹, 孙海云¹, 方涛^{1*}

(1. 北京航天试验技术研究所航天液体推进剂研究中心, 北京 100074;

2. 航天推进技术研究院, 陕西 西安 710100)

摘要:针对钌基颗粒型催化剂规模化生产中放大效应导致的分散度下降及活性衰减问题, 提出溶剂热预还原策略。该策略采用“先合成调控后负载”的方式, 先合成均匀的钌纳米粒子再负载至颗粒型载体, 有效抑制放大效应导致的不均匀性。该策略规避了传统高温处理导致的结构不可逆破坏, 确保千克级生产中活性组分均匀分散。以 80% 硝酸羟胺水溶液分解为探针反应, 10 轮次实验后活性衰减程度仅为传统催化剂的 1/3。该工艺兼容传统工业浸渍产线, 为钌基负载型颗粒催化剂的规模化制备提供新路径。

关键词:钌基; 溶剂热; 高分散; 颗粒型催化剂; 可扩展制备

中图分类号: TQ11; 069

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)05-0170-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.05.029

Scalable synthesis of highly dispersed Ru-based granular catalysts via solvothermal pre-reduction

LIU Meng-ran¹, CAI Hao-jie², LUO Yu-hong¹, WANG Qing¹, LIANG Jing-hua¹,
JIANG Rong-pei¹, SUN Hai-yun¹, FANG Tao^{1*}

(1. Aerospace Liquid Propellant Research Center, Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China; 2. Academy of Aerospace Propulsion Technology, Xi'an 710100, China)

Abstract: To address the issues of decreased dispersion and activity degradation caused by scale-up effects in the mass production of Ru-based granular catalysts, a solvothermal pre-reduction strategy is proposed. By adopting a “structure-effect regulation first, then loading” approach, uniform ruthenium (Ru) nanoparticles are pre-synthesized and subsequently loaded onto granular supports, effectively mitigating the inhomogeneity inherent in the scale-up process. This strategy circumvents the irreversible structural damage typical of conventional high-temperature treatments, ensuring uniform distribution of active components at the kilogram scale. Using the decomposition of an 80% aqueous hydroxylammonium nitrate (HAN) solution as a probe reaction, the catalyst exhibited an activity attenuation only one-third that of conventional catalysts after 10 cycles. This process is compatible with existing industrial impregnation production lines, providing a new pathway for the Ru-based supported granular catalysts.

Key words: Ru-based; solvothermal; highly dispersed; granular catalyst; scalable synthesis

钌基催化剂是一种常见催化剂^[1], 其具有制备工艺简单成熟、催化活性好的特点, 在化工生产的各个领域均有其身影, 如合成氨^[2-3]、碳一催化^[4-5]、生物质催化转化^[6-7]、航天单组元推进^[8-9]等。钌属于铂族金属, 储量稀有, 每年全球产量仅数十吨, 价格较高且波动较大, 在一定程度上制约了其大规模生产和应用^[10]。钌基催化剂在很多催化领域展现出独有的催化能力, 在高附加值化学品生产和新兴能源领域中具有不可替代性, 尤其是近年来绿色化学与清洁能源的需求增长^[11], 钌基催化剂展现出了非常广阔的应用前景。

在大量已报道的研究中, 钌基催化剂均以粉体

催化剂的形式出现, 这种粉体式催化剂在使用时具有更高的传质效率和催化活性^[12], 但是其仅可用于基础研究中微小规模催化反应, 使用后难以回收二次利用。在规模化的工业多相催化中, 催化剂通常是成型的状态^[13], 如柱状、球状、不规则形状等, 方便在多相催化反应中回收分离。最常见的制备钌基催化剂的方法是浸渍法, 通过将钌前驱体浸渍负载至目标载体上形成催化剂。在使用粉体载体浸渍时, 通常可忽略传质的影响, 但在制备成型催化剂时, 传统方法因传质的不均匀性、还原动力学差异、载体表面不均匀性等原因, 容易导致金属纳米粒子团聚, 传质对催化剂的影响较为显著, 通常表现为活

收稿日期: 2025-07-23; 修回日期: 2026-03-06

作者简介: 刘梦然 (1990-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为能源催化, max6867@163.com; 方涛 (1979-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为航天液体推进剂化学与技术, 通讯联系人, fangtao7217@163.com。

性金属的负载不均匀、粒径不统一、批次稳定性不佳等。由于催化剂中金属纳米粒子在催化反应中会由于颗粒整体迁移(Particle Migration and Coalescence, PMC)和Ostwald熟化现象而自发团聚^[14-15],这种不均匀性会使得团聚现象进一步加剧,导致催化剂活性和寿命的急剧下降。

近年来高度均匀的纳米金属颗粒制备工艺日渐成熟^[16-17],受此类工艺启发,为克服以上问题,本论文研究提出了一种新思路。通过将溶剂热液相还原法与浸渍法结合,利用有机液溶剂热相还原法实现活性金属钌在溶液中的预成核,制备出包含单分散金属钌纳米粒子的金属胶体,再通过真空浸渍法将金属胶体中的纳米粒子负载至载体内外表面,形成高分散钌基催化剂。利用高分辨透射电镜、氢气程序升温还原(H_2 -TPR)手段考察了溶剂热工艺及活性金属负载工艺对催化剂的影响,通过硝酸羟胺催化分解探针反应考察了催化剂的性能,并与传统工艺制备的催化剂进行了比较。最终通过放大实验,验证了该工艺的可扩展制备可行性。该方法制备的催化剂,其活性金属钌纳米粒子粒径分布更加均匀,在一定程度上抑制了金属的团聚现象。这种“先构效调控后负载”的创新路径,克服了批量制备过程中的各种不均匀性所导致的催化剂质量不佳的问题,且在整个流程中不涉及复杂新设备,与传统工业浸渍产线可兼容,具备良好的可扩展制备可行性,具有工业推广的前景。

1 实验部分

1.1 实验药品

三氯化钌(贵研铂业股份有限公司,钌>37%),聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP K30)(阿拉丁试剂,高纯级),柠檬酸(阿拉丁试剂,≥99.5%),盐酸(北京化工厂,37%),颗粒型氧化铝载体为实验室自制,形状为圆柱状,尺寸为16~20目。

1.2 催化剂制备工艺

本研究的催化剂制备分为金属胶体的制备、金属粒子的负载、催化剂的活化3个步骤。具体如下:

1.2.1 金属胶体的制备

金属胶体的制备使用有机液相还原法,其中钌源使用三氯化钌水合物,溶剂使用乙二醇,添加剂采用PVP K30、柠檬酸,聚乙烯吡咯烷酮和柠檬酸的添加量均为溶液中钌摩尔量的1/2。将溶液置入油浴锅中搅拌加热,待油温上升至160℃后随时间延长,溶液会呈现出粉色、墨绿色,将墨绿色作为计时的起

点开始计时,随着时间的延长,溶液中的钌金属纳米粒子会逐步长大。待达到目标时间后,将该容器移入冰浴中瞬间冷却,避免粒子继续生长。本研究选取溶液变为墨绿色1 min后的溶液作为金属胶体浸渍液。将此时的溶液冷却即得到活性金属钌的金属胶体,流程示意图1。

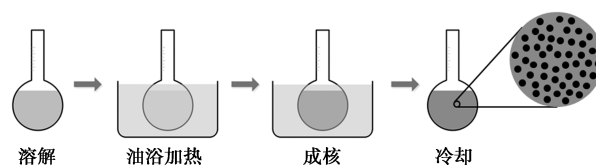


图1 金属胶体制备流程图

1.2.2 金属粒子的负载

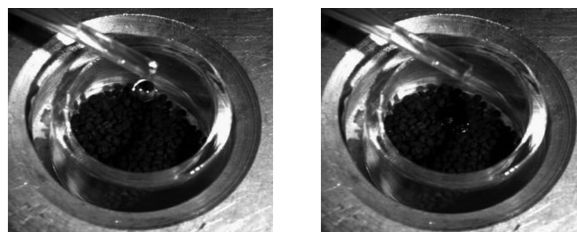
将该金属胶体作为浸渍液用于颗粒型氧化铝载体的浸渍,浸渍方式采用真空浸渍法,通过真空泵将真空度抽至-0.1 MPa,并在真空环境下将金属胶体倒入盛装载体的容器,胶体与载体的体积比为1:1,待完全混合后,恢复常压,浸渍时间为24 h。浸渍后滤掉容器中多余的胶体,将样品放入真空烘箱进行干燥12 h,并通过马弗炉在400℃下焙烧2 h以去除残留的有机物。重复浸渍、干燥、焙烧环节使活性金属负载量达到15%(质量分数)以上,即完成金属粒子的负载。

1.2.3 催化剂的活化

负载后需对活性金属进行二次活化,本研究采用氢氩配气对样品进行活化,所采用氢氩配气中氢气含量为5%,气体流速1 L/min,活化温度为130℃,活化时长2 h,活化后即得最终催化剂样品。

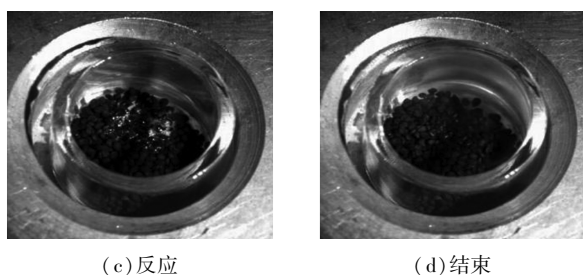
1.3 催化剂性能评价方案

选用催化分解较为困难的80%硝酸羟胺水溶液考察催化剂的性能。实验采用150℃开口式点滴硝酸羟胺溶液的方式,单次点滴量为60 μL,使用高速摄影仪记录从溶液接触催化剂到完全反应所需时间,如图2所示。每次点滴完,催化剂温度会升高,使用风扇对样品进行降温冷却至150℃后,再进行下一次点滴。每个样品进行10次点滴,统计催化反应时间变化规律。



(a) 开始

(b) 接触



(c) 反应

(d) 结束

图 2 催化剂点滴实验

2 结果与讨论

2.1 溶剂热预还原工艺研究

有机溶剂热还原法通常使用醇类作为溶剂,利用醇类物质羟基氢的还原性,在高温下对金属进行还原^[2,18]。因此醇分子中羟基的数量与其还原性成正比,但羟基数量过多会导致分子骨架增大,导致液体的流动性下降。综合以上特点,多采用乙醇、乙二醇或丙三醇作为还原剂,其中以乙二醇最为多见。制备金属纳米粒子的过程中,有机溶剂种类、热处理温度和时长等会影响金属纳米晶体的尺寸和表面性质。其中,保温时长对粒径尺寸的影响最为明显,醇溶剂中金属纳米粒子的生长对成核温度十分敏感,不同温度条件会影响粒子的生长速度。本文研究采用乙二醇作为还原剂进行有机液相还原反应,并添加聚乙烯吡咯烷酮 K30 (PVP K30) 作为添加剂, PVP K30 可与所形成的纳米金属晶体表面发生配位,形成表面覆盖有大量有机网状分子结构的金属纳米粒子,从而对金属粒子起到物理阻隔作用,避免团聚现象发生,见图 3。本研究考察了不同浓度溶液金属成核情况,以溶液由深棕色突变为墨绿色为成核温度,实验结果汇总如表 1 所示。

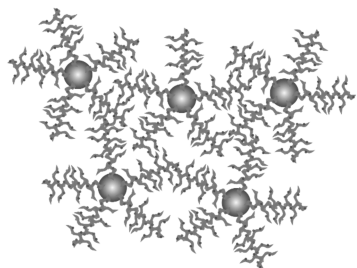


图 3 大分子添加剂对金属纳米粒子的物理阻隔示意图

研究得知使用乙二醇和丙三醇都可以实现三氯化钨的液相还原,当使用乙二醇作为溶剂时,三氯化钨的溶解相对容易,最高可达 200 g/L,溶解时长约为 30 min。而使用乙二醇和丙三醇混合溶液时,溶

表 1 溶液配制和金属成核温度汇总

序号	溶剂种类	溶液浓度/ (g·L ⁻¹)	添加剂 种类	成核温度/ ℃
1	乙二醇	20	PVP K30	137
2	乙二醇	50	PVP K30	153
3	乙二醇	100	PVP K30	160
4	乙二醇	150	PVP K30	160
5	乙二醇	200	PVP K30	160
6	乙二醇	200	—	154
7	乙二醇 80%+丙三醇 20%	50	PVP K30	158
8	乙二醇 80%+丙三醇 20%	100	PVP K30	160
9	乙二醇 80%+丙三醇 20%	150	PVP K30	160

解度未发生明显变化,但溶解时长达到了 60 min 以上。同时研究发现, PVP K30 会造成三氯化钨溶解速度的下降,可能与溶液黏度的上升有关,但如果优先溶解三氯化钨,由于溶液透光性很差,可能无法有效观测 PVP K30 的溶解状态。由表 1 结果可知,随着溶液中三氯化钨浓度的提升,成核的温度有少量升高,可能与溶液中的当量羟基氢含量更多有关。综合考虑还原温度、溶液浓度和溶解速度,我们选择单独乙二醇作为溶剂,三氯化钨浓度 200 g/L。此外,通过对溶剂热反应后的溶液进行静置和强光灯观察发现,未添加 PVP K30 的情况下,金属纳米粒子容易出现沉降现象,上层溶液的透光度高于下层,表明此溶液实为悬浊液,无法维持稳定状态。而添加了 PVP K30 后,金属胶体的状态可以长时间保持,适合作为浸渍液来使用。

对最佳配置下制备的两种不同浓度金属胶体进行高分辨透射电镜表征,结果显示采用 50 g/L 浓度的样品,其金属纳米粒子较为分散,经超声分散后主要位于微栅膜的开孔附近,平均粒径 1.13 nm,见图 4。200 g/L 浓度的样品其金属纳米粒子依然无团聚现象,纳米粒子间距均匀,平均粒径 1.51 nm,略大于低浓度胶体,其粒子密度更高,见图 5。两种金属胶体中纳米粒子的粒径均满足使用要求,高浓

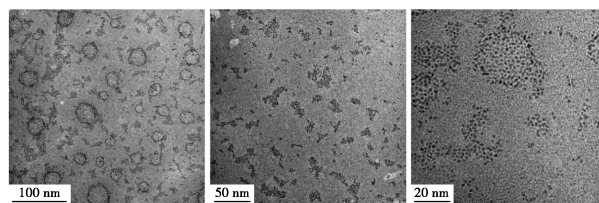


图 4 50 g/L 浓度有机液相还原法制备的钨纳米粒子高分辨透射电镜照片

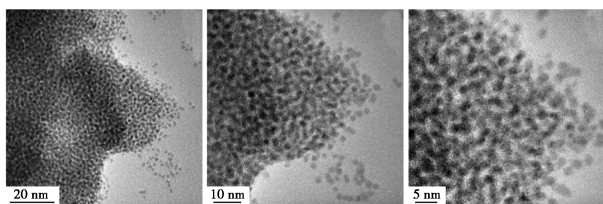


图5 200 g/L浓度有机液相还原法制备的钌纳米粒子高分辨透射电镜照片

度胶体中金属粒子密度更高,更适合作为金属浸渍液使用。所有样品中金属纳米粒子形状为球形至椭圆形,一致性良好。

2.2 活性金属负载工艺研究

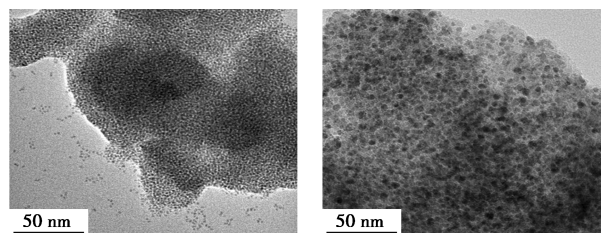
本研究所使用载体为圆柱状颗粒型载体,在实际应用中具有良好的可回收性。当使用水溶液浸渍时,由于水的流动性较强,载体较易被完全浸透。而金属胶体的流动性较差,黏度较水溶液大幅上升,液体浸润至颗粒载体内芯需要的时间较长。为克服该问题,我们使用真空浸渍法,在真空状态下将金属胶体导入盛装载体的容器,并将浸渍时间延长。为对比浸渍时长对浸渍效果的影响,进行了对比实验,结果见表2。由表中结果可知,水溶液浸渍所使用的1 h时长远远无法满足浸渍要求,仅能让金属胶体浸润载体颗粒外表面,当时间逐渐延长至24 h后,载体可被完全浸透,继续延长时间无变化。因此,本研究将浸渍时长设定为24 h。浸渍过程中发现,与传统水溶液浸渍相比,采用金属胶体制备催化剂的工艺周期更长,达到质量分数20%钌载量传统浸渍法需要重复浸渍4次,而金属胶体浸渍需要9次。

表2 不同浸渍时间的浸渍效果

序号	时间/h	浸渍效果
1	1	仅表层变色
2	8	部分浸透,内芯颜色为白色
3	16	部分浸透,内芯颜色比外表浅
4	24	完全浸透,内外颜色一致
5	48	完全浸透,内外颜色一致
6	72	完全浸透,内外颜色一致

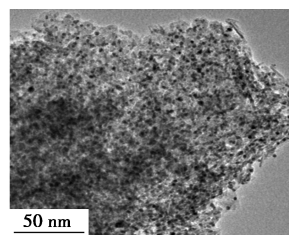
经过浸渍步骤,虽然活性金属钌以较好的粒径均匀性负载至载体上,但与传统浸渍法相比,缺少了金属与载体的强相互作用,造成金属纳米粒子附着不牢固,易发生团聚现象,因此需要对浸渍后的样品进行再次处理,以构筑金属-载体强相互作用。除此之外,通过金属胶体制备的催化剂,活性金属本身虽为还原态,但表面存在较多的有机分子,导致活性

金属表面难以暴露。为实现以上要求,本研究采用不同气氛的热处理方式去除有机物质,帮助暴露活性位点,同时构筑金属-载体的强相互作用。研究了空气气氛和氢氟配气气氛下的情况,并对样品进行了透射电镜表征,结果见图6。由图中可以看出,未经热处理的样品,虽然纳米粒子在载体上均匀分布,但由于缺乏足够的金属-载体相互作用,在电镜制样过程中无法承受超声分散,出现了金属纳米粒子脱落至微栅膜的现象,而经热处理后的样品则无此现象。未经热处理的样品,其金属纳米粒子形状均一,粒子间距均匀,边界清晰易于分辨。经空气热处理后的样品纳米粒子边界模糊,表明其已与载体出现了一定的晶相融合,形成了良好的金属-载体相互作用^[19],同时可提供足够的界面位点,促进催化反应进行。且经热处理后的粒子粒径均存在不同程度的长大,经空气气氛处理后的金属纳米粒子相对更小,其可能在催化反应中具备更多的催化反应位点。经氢氟配气气氛热处理后的样品保留了空气气氛热处理后的模糊粒子边界,且金属粒子与载体之间的衬度明显提升,表明金属结晶度有所提升。为尽可能提高金属-载体之间的相互作用,最终选用先空气热处理,后氢氟配气还原的方式。



(a) 未经热处理

(b) 空气气氛热处理

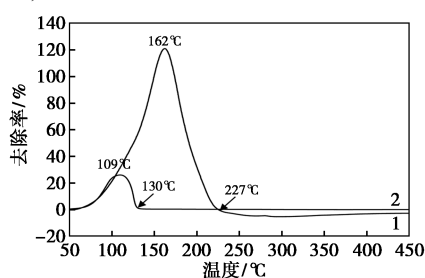


(c) 氢氟配气气氛热处理

图6 不同热处理工艺的催化剂样品透射电镜照片

相对于氢氟气氛处理的样品,单独空气气氛热处理虽能大量脱除样品表面的有机残留,但会导致钌纳米粒子晶界模糊,且表面发生轻微氧化,为此我们进行了 H_2 -TPR表征,测试样品对于氢气的消耗曲线,结果见图7。由图中曲线可知,样品表面存在少量氧化,在低温区出现了氢气消耗,但该氢气消耗的量 and 温度均远低于使用传统浸渍法制备的样品,

表明金属氧化的程度较低,且氧化仅发生在粒子表面配位不饱和的缺陷位点处。因此,在经过空气气氛高温处理后,我们选择 H_2 -TPR 曲线中的氢气消耗终点温度 $130^\circ C$ 作为活化温度,对催化剂进行最终的活化。同时可以发现,使用金属胶体制备的样品其基线十分平整,而传统浸渍法制备的样品在高温区出现了倒峰现象,表明出现了气体释放现象,可能为样品中残留的氯基团在高温下以气体的形式被去除。而使用金属胶体浸渍的样品,其三氯化钨中的氯在溶剂热预还原的过程中已与钨分离,并溶解至溶剂中,在高温处理的过程中极易挥发去除。



1—传统浸渍;2—金属胶体

图 7 H_2 -TPR 曲线

对催化剂中的钨纳米粒子进行了高分辨透射电镜表征,见图 8,图中清晰可见钨晶体表面的晶格条纹。对其不同位置的条纹间距进行测量可得到不同的数值,比对六方相金属钨的(101)和(100)晶面标准间距 0.206 nm 和 0.234 nm 可知,催化剂中暴露的晶面为(101)和(100)晶面,间距为 0.21 nm 和 0.23 nm 的为(101)晶面, 0.26 nm 的为(100)晶面。其数值差异原因为不同位置的钨纳米粒子与载体形成了不同程度的金属-载体强相互作用,因而导致晶格出现不同程度的扭曲,而这种强相互作用带来的晶格扭曲会使得活性金属表面形成更多的晶体缺陷。通常认为,在催化反应中晶体缺陷处的金属配位不饱和程度更高,更易与反应底物生成化学键从而引发催化反应,相比完美晶面的金属有效降低了反应所需的活化能。除该两种晶面外,未见其他

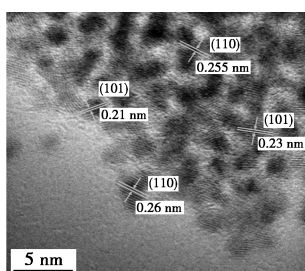
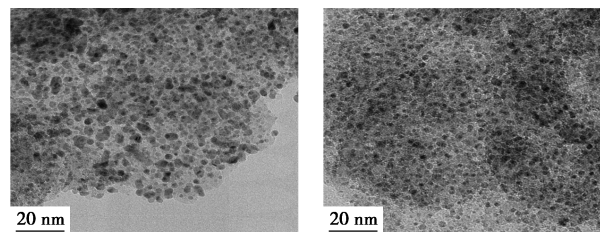


图 8 钨纳米粒子表面的晶格条纹

暴露晶面,未见载体晶面信息,表明载体在经过多次浸渍和热处理后可能出现了结构破坏,处于无定形状态。

随后,使用高分辨透射电镜对使用金属胶体和传统浸渍法制备的催化剂进行了对比,两种催化剂基于同种载体制备,图 9 为二者的透射电镜照片。由图片可以看到通过传统浸渍法所制备的催化剂,金属纳米粒子存在明显的大小不一现象,并且在图 9(a)左上角出现了部分团聚,活性金属的分散性不佳。使用预还原金属胶体策略制备的样品其纳米粒子粒径明显更小,且均匀性更佳。传统浸渍法制备的样品中纳米粒子粒径均匀性较差,最小粒径约 1.1 nm ,最大粒径可达 10 nm ,粒径分布范围极宽。而使用金属胶体制备的样品其粒径尺寸较为均匀,粒径分布范围为 $2\sim 3.8\text{ nm}$,平均粒径约为 3 nm 。



(a)传统浸渍法

(b)金属胶体浸渍

图 9 制备的催化剂样品高分辨透射电镜照片

2.3 催化剂性能评价

为拉开两种高载量钨基催化剂的性能差距,我们选用催化分解难度极高的 80% 硝酸羟胺(HAN)水溶液作为反应物考察性能。采用开口式点滴实验的方式,催化床起始反应温度 $150^\circ C$,使用高速摄影仪记录从反应液接触催化剂到反应完全的时间,每次点滴后将催化剂冷却至 $150^\circ C$ 再进行下一次点滴。对比了使用传统浸渍法制备的催化剂和使用高浓度金属胶体制备的催化剂,记录了 10 次点滴的性能衰减曲线,见图 10。由图中可见,使用金属胶体浸渍制备的样品点滴起始反应时间为 253 ms ,相较传统浸渍法制备样品的 289 ms 更快,与预还原策略制备催化剂中更小的金属粒径分布相符。两种催化剂样品在点滴过程中均存在明显的衰减现象,该现象由反复点滴引发的多次热震所致,在点滴后催化床会升温至 $500\sim 800^\circ C$,在高温环境中不均匀的纳米粒子更易发生 PMC 和 Ostwald 熟化现象^[15],即“类布朗运动”和“以大吞小”现象,而均匀性好的纳米粒子该现象则会被减缓。使用金属胶体制备的样品其衰减速度更慢,经 10 次点滴后共衰减 70 ms ,而传统浸渍法制备的样品则大幅衰减了 210 ms ,该工

艺所制备样品的性能衰减幅度仅为传统方法的1/3。由此可见,通过金属胶体制备的活性金属粒子更为均匀的催化剂,在催化初始活性、性能稳定性及催化寿命上均有明显优势。

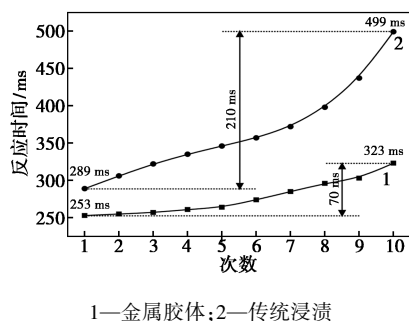


图 10 不同浸渍法制备的催化剂点滴性能对比

由于使用金属胶体的浸渍周期较长,负载量在12%~20%时增速最慢,我们将目标负载量由20%降至15%,浸渍次数由9次减少至与传统浸渍法一致的4次。对比了两种催化剂的性能,见图11。值得注意的是,低载量催化剂的初始活性更高,10次点滴衰减程度与高载量催化剂相当,这可能由于低载量催化剂中金属纳米粒子的间距更大所致,活性金属粒径更小,有效的活性金属位点更多,更不易发生金属团聚失活现象。

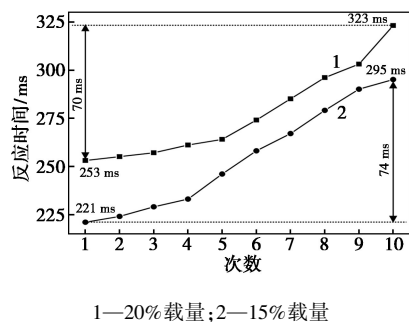


图 11 不同载量的催化剂点滴性能对比

2.4 扩展制备研究

基于当前工艺,我们进行了催化剂的扩展制备可行性研究。分别选用10、300、1 000 g载体进行了平行实验。在催化剂制备过程中,采用了完全一致的浸渍工艺,仅盛装载体的容器容量存在区别,3种量级的样品未出现明显的差异,每次浸渍后的质量增幅基本保持一致。对3批次催化剂样品进行了高分辨透射电镜表征,结果见图12。由图可见,3批次样品未出现明显的差异,粒子分散性均良好,表明该工艺具备良好的可扩展制备能力。随后对3批次样品进行了10轮次的点滴实验,结果见图13。由图可见,3种样品的性能表现基本相当,小批次制备样

品未展现出性能优势。

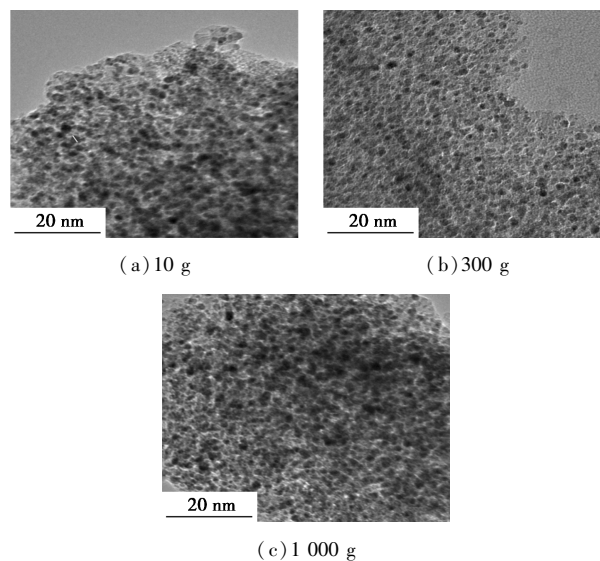


图 12 不同量级制备样品的高分辨透射电镜照片

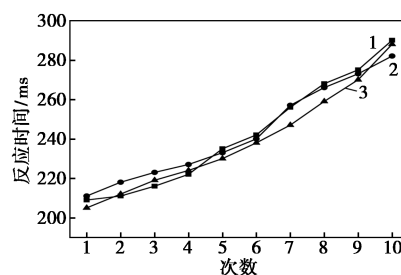


图 13 不同制备量级的催化剂10轮次性能测试

3 结论

针对批量制备的钨基颗粒型催化剂可能存在的批次稳定性不佳、金属分散不均匀等问题,将有机溶剂热还原法与浸渍法结合,对成型氧化铝载体进行活性金属钨负载,制备了粒径分布均匀性良好的钨基催化剂,所制备的钨基催化剂活性金属分布均匀,平均粒径约3 nm,在催化反应中性能稳定,且经过了不同批次的扩展制备,初步验证了该工艺批量制备的可行性。结论如下。

(1) 有机溶剂热还原法对三氯化钨适配性良好,可制备出纳米粒子粒径均一的钨金属胶体。

(2) 在溶液中添加PVP K30有助于稳定钨活性金属纳米粒子的分散状态。

(3) 通过有机液相还原后形成的金属胶体,可作为浸渍液对颗粒型氧化铝载体进行浸渍负载。

(4) 使用金属胶体作为浸渍液制备的催化剂相较于传统浸渍法具有更均匀的粒径分布状态,催化反应中性能表现更为稳定,活性衰减速度更慢。

(5) 15% 负载量的催化剂相较于高载量催化剂展现出更优的催化性能。

(6) 该催化剂制备工艺具有良好的扩展制备可行性, 在 10、300、1 000 g 级别制备中未展现出差异。

(7) 该制备工艺无需复杂、新型设备, 与传统催化剂制备所用设备通用。

参考文献

- [1] Saadatjou N, Jafari A, Sahebdehfar S. Ruthenium nanocatalysts for ammonia synthesis; A review [J]. Chemical Engineering Communications, 2015, 202(4): 420-448.
- [2] Miyazaki A, Balint I, Aika K I, et al. Preparation of Ru nanoparticles supported on γ -Al₂O₃ and its novel catalytic activity for ammonia synthesis [J]. Journal of Catalysis, 2001, 204(2): 364-371.
- [3] Lin B, Heng L, Fang B, et al. Ammonia synthesis activity of alumina-supported ruthenium catalyst enhanced by alumina phase transformation [J]. ACS Catalysis, 2019, 9(3): 1635-1644.
- [4] Chen S, Abdel-mageed A M, Dyballa M, et al. Raising the CO_x methanation activity of a Ru/ γ -Al₂O₃ catalyst by activated modification of metal-support interactions [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(50): 22763-22770.
- [5] Quindimil A, De-la-torre U, Pereda-ayo B, et al. Effect of metal loading on the CO₂ methanation: A comparison between alumina supported Ni and Ru catalysts [J]. Catalysis Today, 2020, 356: 419-432.
- [6] Gao Z, Fan G, Liu M, et al. Dandelion-like cobalt oxide microsphere-supported RuCo bimetallic catalyst for highly efficient hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 237: 649-659.
- [7] Nagpure S, Gogoi P, Lucas N, et al. Novel Ru nanoparticle catalysts for the catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived furanic compounds [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2020, 4(7): 3654-3667.
- [8] Janjua N K, Firdous N, Bhatti A S, et al. Preparation and catalytic evaluation of Ir and Ru catalysts supported in γ -Al₂O₃ for hydrazine decomposition in a 1N microthruster [J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 479: 9-16.
- [9] Jofre F, Soares G, Dias F, et al. Evaluation of Ir/Al₂O₃, Ir-Ru/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalyst performance in a 5N satellite thruster [J]. Acta Astronautica, 2013, 85: 41-50.
- [10] Fang H, Liu D, Luo Y, et al. Challenges and opportunities of Ru-based catalysts toward the synthesis and utilization of ammonia [J]. ACS Catalysis, 2022, 12(7): 3938-3954.
- [11] Hughes A E, Haque N, Northey A, et al. Platinum group metals; A review of resources, production and usage with a focus on catalysts [J]. Minerals, 2021, 10(9): 789.
- [12] Amariei D, Courtheoux L, Rossignol S, et al. Catalytic and thermal decomposition of ionic liquid monopropellants using a dynamic reactor; Comparison of powder and sphere-shaped catalysts [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2007, 46(2): 165-174.
- [13] Porta A, Falbo L, Visconti G, et al. Synthesis of Ru-based catalysts for CO₂ methanation and experimental assessment of intraporous transport limitations [J]. Catalysis Today, 2020, 343: 38-47.
- [14] Zhu Y, An Z, Song H, et al. Lattice-confined Sn (IV/II) stabilizing raft-like Pt clusters; High selectivity and durability in propane dehydrogenation [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(10): 6973-6978.
- [15] Hansen W, Delariva T, Challa R, et al. Sintering of catalytic nanoparticles; Particle migration or Ostwald ripening? [J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(8): 1720-1730.
- [16] Cushing B L, Kolesnichenko L, O'connor J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles [J]. Chemical Reviews, 2004, 104(9): 3893-3946.
- [17] Axet R, Philippot K. Catalysis with colloidal ruthenium nanoparticles [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(2): 1085-1145.
- [18] Zawadzki M, Okal J. Synthesis and structure characterization of Ru nanoparticles stabilized by PVP or γ -Al₂O₃ [J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(11): 3111-3121.
- [19] 刘梦然. 基于层状前体构筑非贵金属催化剂及其催化生物质转化性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2020. ■

天华院南京公司通过 ASME 认证换证审核

近日, 天华化工机械及自动化研究设计院(以下简称“南京公司天华院”)顺利通过美国机械工程师协会(ASME)S(锅炉)/U(压力容器)建造证书换证联合检查, 获专家组一致推荐换发新证。

自 2025 年 12 月启动换证筹备工作以来, 天华院南京公司严格对标 ASME 最新规范要求, 全面修订质保手册、完

善程序文件, 开展焊接工艺评定、无损检测等专项提升。联检期间, ASME 专家组对企业流程管控、质保体系及技术团队给予高度评价。

此次换证成功, 确保了 ASME 资质的连续性, 为天华院在高端装备制造领域拓展国际化市场、提升核心竞争力奠定关键资质根基。

(天华院)