碱金属助催的合成氨铁催化剂的研究

——穆斯堡尔谱学方法研究催化剂的结构

忻新泉 张雪琴 孟庆金 王兆先 戴安邦

（南京大学化学系络合物化学研究所）

夏元复 叶纯灏

（南京大学物理系穆斯堡尔科研组）

碱金属助催的合成氨铁催化剂（Fe-Ac-K）体系，在温和条件下较工业铁催化剂具有几乎高一倍的催化活性．本文用穆斯堡尔谱学方法研究 Fe-Ac-K 催化剂体系，得到了有关催化剂活性部位和它结构的许多信息．

实 验 部 分

1. 催化剂的制备：取活性碳样品（Ac）浸泡在 $Fe_2(C_2O_4)_3$ 溶液中，低温干燥，使每克催化剂含Fe量约为 100 mg.

用 Al_2O_3，SiO_2 代替活性碳浸泡 $Fe_2(C_2O_4)_3$ 溶液得到不同载体的催化剂.

2. 催化剂的预还原：在氮氢混合气中升温 500℃，还原 16 小时，冷却后投入金属钾.

3. 催化剂活性的测试：装置同以前的报道，活性测试结果见表 1.

表 1 催化剂组成与活性的关系

（N:H = 1:3, 350℃ 常压，5000 空速）

催化剂组成	投入钾量(mg)	催化活性 $\frac{mgNH_3}{hr}$	穆斯堡尔谱图编号
$Fe_2(C_2O_4)_3$	300	0.5	图 1
$Fe_2(C_2O_4)_3$-Ac	0	~0	图 2
$Fe_2(C_2O_4)_3$-Ac	150	14.1	
$Fe_2(C_2O_4)_3$-Ac	300	20.0	图 3
$Fe_2(C_2O_4)_3$-Ac	450	14.4	图 3
$Fe_2(C_2O_4)_3$-Ac	1000	8.1	
$Fe_2(C_2O_4)_3$-Ac	300(600℃加热 2 小时)	~0	参考图 1
$Fe_2(C_2O_4)_3$-Ac-KCl	300	5.2	
$Fe_2(C_2O_4)_3$-Al_2O_3	300	15.0	图 4
$Fe_2(C_2O_4)_3$-SiO_2	300	8.0	

4. 穆斯堡尔测试样品的制备：将测试活性后的催化剂冷到室温，在氮气保护下转移到熔化的石蜡中．磨碎催化剂，冷却凝固成型，表面再封镀一层石蜡，保存在充满氮气的密封框中

本文 1979 年 3 月 1 日收到.

测试.

5. 穆斯堡尔谱仪：在南京大学物理系穆斯堡尔学科科研组制造的一台电磁振动式等加速穆斯堡尔谱仪上测试[1]. 放射源为以 Pd 为衬底的 Fe^{57}，以透射几何条件工作，样品作为吸收体，用工作于多定标方式的 256 道分析器记录. 放射源作多普勒往返运动，谱仪速度刻度校正采用 25 μm 厚的 99.9% α-Fe 箔. 六线谱内二线半宽度为 0.240 mm/sec，速度刻度线性良好.

测得的所有穆斯堡尔谱经电子计算机拟合.

实 验 结 果

1. $Fe_2(C_2O_4)_3$-K 的穆斯堡尔谱图（图 1）：草酸铁结晶不附载在任何载体上，还原后冷却到室温，加入金属钾，合成氨活性很低. 从谱图上显示出 α-Fe 的六线特征谱图，除六线谱外无任何其它谱线痕迹. 由此推论，(1)大颗粒 α-Fe 晶格不是催化剂的高效活性中心. (2)金属钾与金属铁之间不存在任何作用. Нефедьев 等人研究了 $FeCl_3$-石墨-K 体系，曾提出有可能存在 $Fe^{\delta-}$ 状态[2]，如果金属钾的电子转移到 Fe 上，那末在图 1 上必定会有所反映. 而实际上无迹象证明K上的电子转移到 Fe. 这一结果与 Ozaki[3] 用电导研究的 Ru-Cs 体系结论一致.

2. $Fe_2(C_2O_4)_3$-Ac 的穆斯堡尔谱图(图 2)：从图 2 可见载在活性碳上的草酸铁还原后，除了生成大颗粒 α-Fe 结晶(见磁分裂六线谱)外，在 −0.28 mm/sec 附近的宽吸收峰主要是由超顺磁小颗粒 α-Fe 的贡献形成的，其同质异能移与大颗粒 α-Fe 结晶接近. 这是由于吸附在活性碳孔径 100—200 Å 中的草酸铁还原后形成的小颗粒.

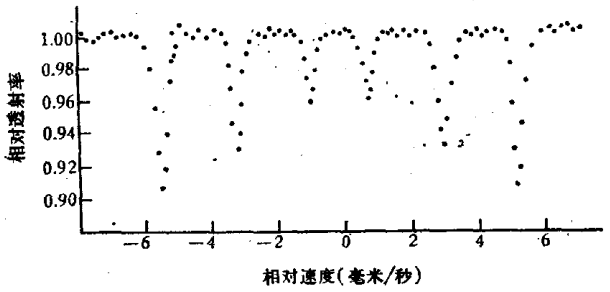


图 1　室温 $Fe_2(C_2O_4)_3$-K 的穆斯堡尔谱

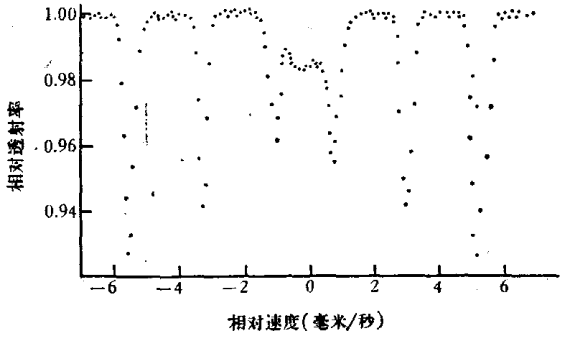


图 2　室温下 $Fe(C_2O_4)_3$ Ac 的穆斯堡尔谱

在谱图上未见大颗粒 Fe_3C 的磁分裂特征谱线，但是在 + 0.40 mm/sec 附近的吸收峰是存在超顺磁 Fe_3C 小颗粒的痕迹. 超顺磁小颗粒 Fe_3C 的穆斯堡尔谱呈现一对四极劈裂[4]，其中的另一条谱线位置大致在−0.28 mm/sec 附近，而与 α-Fe 小颗粒宽吸收峰重合. 高能物理研究所对二茂铁 -Ac-K 体系的穆斯堡尔研究也发现有高度分散的 Fe_3C 小颗粒存在.

由于低价 Fe 化合物的贡献. 使得磁分裂第四条谱线强度大于第三条谱线. 在 $FeCl_3$-石墨-K 体系及二茂铁 -Ac-K 体系中也有这种情况.

谱图表明不存在 Fe_3C 大颗粒和高价铁化合物，这是由于大颗粒化合物容易还原的缘故.

3. $Fe_2(C_2O_4)_3$-Ac-K 的穆斯堡尔谱图(图 3)：载铁催化剂还原后，添加K量不同，催化活性不同(表 1). 可以看到，(1)所有谱图都具有 α-Fe 结晶的典型六线谱. (2)都具有顺磁区域内的上述谱线，只是随金属钾量不同而有所改变，其中变化最明显的是低价 Fe 的谱线. 随K量增加，谱线强度减小. 当K量达到 450 mg 以上时，低价 Fe 的谱线完全消失，α-Fe 第三、四两

条谱线强度基本相等. 金属钾是强还原剂，随钾量增加，少量的小颗粒低价态 Fe 化合物还原成 α-Fe.

4. Fe-Ac-K 催化剂的过热处理：过热样品组成与图 3 a 样品完全相同. 只是在 600℃ 高温处理 2 小时，然后在 350℃ 测试合成氨活性，发现活性几乎全部丧失. 测试穆斯堡尔谱图与 α-Fe 谱符合(参考图 1)，中间的顺磁区域谱线消失. 过热样品顺磁谱线的消失，可以从温度升高，热振动运动增加，小颗粒质点碰撞集结成大颗粒. 再加上钾的还原能力随温度升高而增大. 因此最后都集结成大颗粒 α-Fe 结晶，反映在谱线上成为典型的 α-Fe 六线谱.

5. Fe-Ac-K-KCl 体系的穆斯堡尔谱图：Fe Ac-K 体系中添加少量 KCl，活性显著下降，反映在穆斯堡尔谱图上顺磁区域的小颗粒 α-Fe 谱线几乎消失，低价 Fe 谱线基本不变，Fe_3C 谱略缩小. 关于 Cl^- 中毒机制我们另有专门讨论.

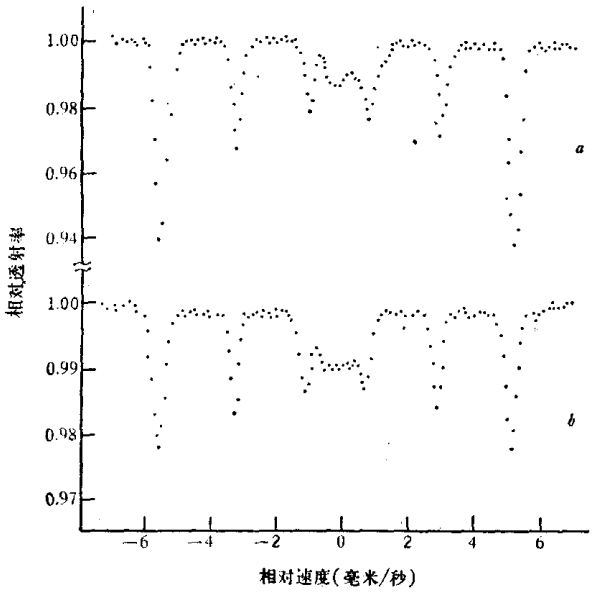


图 3　室温下 $Fe_2(C_2O_4)_3$-Ac-K 的穆斯堡尔谱
(a) K: 300mg　(b)K: 450mg

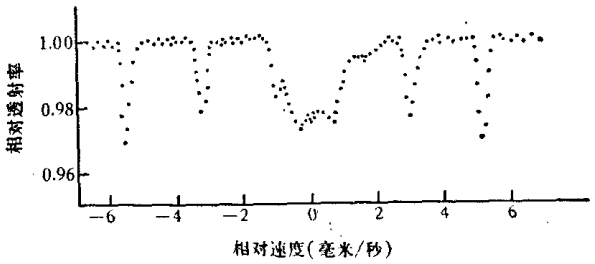


图 4　室温下 Fe-Al_2O_3 K 的穆斯堡尔谱
K:300mg

根据过热样品. 纯草酸铁-K 样品的催化活性和穆斯堡尔谱图得到结论：Fe-Ac-K 合成氨催化剂的高效活性中心是在顺磁区域内的小颗粒结构上，因为这些样品伴随着活性降低的同时，反映在谱图上是顺磁区域谱线的减少消失. 从添加 KCl 的体系可以看到低价 Fe 谱线和 Fe_3C 谱线基本不变. 但该体系的活性大幅度下降，在 Fe-Al_2O_3-K 体系中不会有 Fe_3C 的生成，同样具有合成氨活性. 因此，可以推测低价 Fe 和 Fe_3C 不是催化剂的活性中心. 剩下来的只有小颗粒 α-Fe. 小颗粒 α-Fe 磁各向异性很大，具有各种不稳定晶面，可以构成高效的活性中心. 与目前许多文献报道的 α-Fe(111) 面合成氨催化剂的活性表面结果符合.

6. Fe-Al_2O_3-K 和 Fe-SiO_2-K 的谱图(图 4)：

Al_2O_3、SiO_2 作载体活性不如 Ac 载体. 反映在谱图上有三点不同. (1) Al_2O_3、SiO_2 作载体 α-Fe 六线谱的面积明显减少. (2)顺磁区域出现大量复杂的吸收谱线. (3) 低价 Fe 谱线增加.

这三点看来都与 Al_2O_3、SiO_2 载体的含氧键有关. 由于载体表面氧键的存在. 增加了小颗粒 Fe 化合物还原的困难性. 即使还原了的 α-Fe 小颗粒由于吸附在载体表面上. 因而总有一部分 Fe 的含氧吸附键存在. 由于这种原因. 大颗粒 α-Fe 减少了. 而低价铁谱线增加. 此外还生成了一些 $FeAl_2O_4$[5]、$FeSiO_3$ 等化合物造成了谱线分辨的复杂性.

从穆斯堡尔谱学研究 Fe-Ac-K 合成氨催化剂体系可得到如下的几点结果：

（1）镀钾铁催化剂体系中的 Fe 存在的主要状态是 α-Fe；

（2）Fe 与金属钾无直接作用；

（3）合成氨催化剂的活性结构与谱图的顺磁区域密切有关；

（4）Fe_3C 小颗粒和低价态 Fe 不是活性中心；

（5）小颗粒 α-Fe 是镀钾合成氨催化剂的主要活性中心；

（6）Cl^-中毒机制是由于小颗粒 α-Fe 的凝结；

（7）Al_2O_3、SiO_2 作载体活性不如活性碳．其原因之一是载体表面的氧键，影响了α－Fe 小颗粒结构．

参　考　文　献

[1] 南京大学穆斯堡尔科研组，生物化学与生物物理学报，9(1977)，305.

[2] Нефедьев А. В., Стукан Р. А., *Изв. АН СССР*, Сирия Х, 1976, 10:2376.

[3] Ohya, A., Urabe, K., Ozaki, A., *Chem. Letters*, **3**(1978), 233.

[4] Shechter, H., Ron, M., *Nucl. Phys.*, **A109**(1968), 588.

[5] Yagnik, G. M. & Mathur, H. B., *J. Phys.*, **C1**(1968), 469.