

碱金属助催合成氨铁催化剂的研究(V)

—氯离子的效应

忻新泉 朱龙根 孟庆金 张雪琴 吴沛成 戴安邦

(南京大学配位化学研究所)

摘 要

本文指出,氯离子是碱金属助催的合成氨催化剂 Fe-AC (活性炭)-K (金属钾)体系的毒物。通过对含氯催化剂的活性测试,配合气相色谱、穆斯堡尔谱以及 X-射线衍射图的研究,所得实验结果指出, KCl 使催化剂中毒的机制是氯离子引起了高分散的小颗粒 α -Fe 的聚结。本文还讨论了氯离子对 Fe 体系和 Ru 体系催化剂的不同影响,归之于 Fe 系合成氨催化剂的结构敏感性。

一、引 言

Fe-碳-K 合成氨催化剂的研究工作已有不少报导[1-5]。凡以 FeCl_3 作为原料的,如 FeCl_3 -石墨-K (或 Na) [2,3], FeCl_3 -AC-K [1,4], FeCl_3 -石墨-有机碱金属体系 [5] 等,催化活性都不高。尽管在催化剂的制备方法,载体的选择、镀钾方式或活化条件等方面作各种改进,但收效都不明显。我们研究的草酸铁-AC-K 催化剂以及其它不含氯离子的催化剂体系对合成氨都有较高的活性。本文探讨了 Cl^- 对 Fe-AC-K 催化剂体系的致毒效应。

二、实验和结果

活性测试装置见前文 [1]。活性测试条件如不另作说明,一般是指:催化剂用量 2ml,空速 1500 小时⁻¹,反应温度 350°C,常压流通体系,氮氢比为 1:3,混合气流镀金属钾 0.5 克。

(一) 用不同铁盐制备的催化剂与合成氨活性的关系

配制各种铁盐溶液,按文献 [1] 中的方法制成含不同铁盐的催化剂 (铁含量约为 90mg/g 催化剂)。在 480°C 氮氢混合气中活化 16 小时,镀钾后测试催化活性。结果

列于表 1。

表 1 不同铁盐制备的催化剂的活性

铁 盐	$\text{Fe}(\text{OH})_3^*$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	FeCl_3
活性($\text{mgNH}_3/\text{小时}$)	9.6	11.6	12.0	0.5

* $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液加氨水制备。

用 FeCl_3 作原料, 其活性明显低于其它铁盐制备的催化剂。与 Ozaki^[4] 报导的 $\text{FeCl}_3\text{-AC-K}$ 体系活性相近。

(二) 活性炭载体的预处理与催化活性的关系

以上海 1 号活性炭为例, 分别用蒸馏水、6N HCl、6N NaOH、30% H_2O_2 、苯、EDTA 浸泡, 然后充分水洗。用 HCl 浸泡的 AC 洗至洗出液与硝酸银溶液无反应; 用 NaOH 处理的洗至加酚酞不显色为止。然后将这些活性炭烘干备用。由这些处理过的活性炭浸泡草酸铁溶液制成的催化剂活性测试结果列于表 2。

表 2 活性炭载体的预处理与催化剂活性的关系

处理活性炭的试剂	H_2O	6N HCl	6N NaOH	EDTA	H_2O_2	C_6H_6
活性($\text{mgNH}_3/\text{小时}$)	11.3	3.0	11.3	11.1	10.5	11.0

由表 2 可见, 除 6N HCl 处理的活性炭外, 其它的活性都非常接近。HCl 处理的活性炭显示低活性, 说明尽管洗至用 AgNO_3 检验无氯离子反应, 但不能排除活性炭中还吸附残留的氯离子。因而降低了催化活性。

(三) 添加 KCl 对催化活性的影响

在草酸铁溶液中添加不同量的 KCl 配制草酸铁-活性炭-氯化钾催化剂。活化后镀金属钌测试合成氨催化活性, 观察 KCl 对催化活性的影响, 结果见图 1 中曲线 a。用三氯化钌代替草酸铁, 添加不同量的 KCl, 制成 $\text{RuCl}_3\text{-AC-KCl-K}$ 催化剂体系, 活性测试结果见图 1 中曲线 b (空速皆为 5000小时^{-1})。

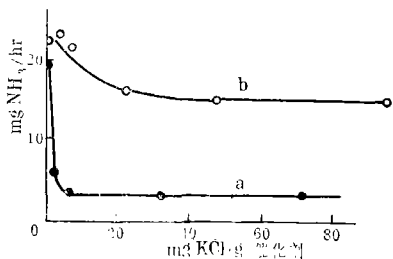


图 1 含 KCl 量不同的催化剂与合成氨催化活性的关系
(a) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 体系, (b) RuCl_3 体系。

从图 1 可见, KCl 对 Fe 系和 Ru 系催化剂的催化活性有着不同的影响。对 Fe 系催化剂(图 1 a 线), 只要微量 Cl^- (几毫克) 就使活性陡然下降。而对于 Ru 系催化剂(图 1 b 线), Cl^- 虽然也有影响, 但远不如 Fe 系催化剂那样敏感。 RuCl_3 本身含有 Cl^- , 是否其中的 Cl^- 已使 Ru 系催化剂活性大幅度下降? 这种可能性可以否定, 因为不添加 KCl 的催化剂样品在 350°C , 常压, 5000 空速条件下出口氨浓度达 $23 \text{mg}/\text{小时}$ 以上。与 350°C 平衡氨浓度相差不远, 表明 Cl^- 对 Ru 系催化剂影响极微。

(四) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{-AC}$ 催化剂的气相色谱热分解研究

把测试样品放在特制的反应管中, 通入纯氢, 控制流量 $40 \text{ml}/\text{分}$, 以每分钟 5°C ($\pm 0.5^\circ\text{C}$) 的速度线性升温加热样品, 每隔一定温度取气样由六通阀送入气相色谱仪进行分析, 色谱柱为 GDX-502 型, 柱长 2 米, 热导检测。关于应用气相色谱仪研究络

合物热分解的详细资料另有报导[6,7]。

这里列出了 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{-AC}$ 和 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{-AC-KCl}$ 二个试样的热分解实验结果, 参见图 2 (a—c)。

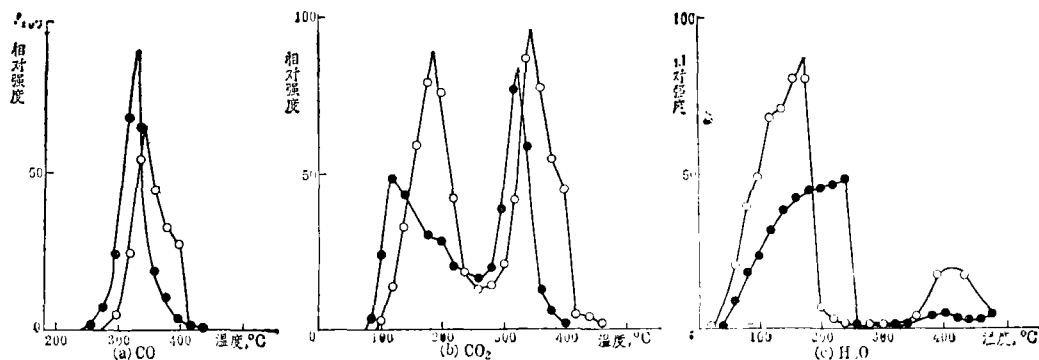
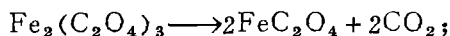


图 2 (a—c) CO 、 CO_2 、 H_2O 的流出曲线

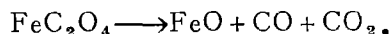
● $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{-AC}$ 体系; ○ $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{-AC-KCl}$ 体系

二个试样的区别除有无 KCl 外 (KCl 含量为 40mgKCl/g 催化剂), 其它条件完全相同。但从 CO 和 CO_2 的流出曲线看来 [图 2(a,b)], 无论是分解的起始温度, 还是分解最高峰值的温度, 含有 KCl 的样品的分解温度都明显后移, 并且峰的形状也有改变。说明 KCl 的存在对于 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{-AC}$ 体系的分解有较强的作用。即 KCl 的存在影响了活性炭对 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的作用。

图 2(b) 中 CO_2 出现二个峰 (100—200°C, 300—400°C) 第一个 CO_2 峰是草酸配体将 Fe^{3+} 离子还原成 Fe^{2+} 离子, 反应方程为:



第二个 CO_2 峰是 FeC_2O_4 进一步分解, 同时放出 CO_2 和 CO [图 2(a)], 反应方程为:



比较图 2(a) 和 2(b) 可以看到 CO 和 CO_2 流出曲线几乎有相同的起始温度、最高峰值温度及终止温度, 而且峰的形状、面积大小也差不多, 说明反应是按上述方式进行的。

KCl 对 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{-AC}$ 体系影响最明显的是还原水的曲线 (图 2(c))。图中显示了二个 H_2O 峰。第一个水峰是吸附水和配位水的脱水峰, 第二个 H_2O 峰 (350°C 以后) 是 FeO 被 H_2 还原而产生的 H_2O 。如果在 He 气流中进行实验就不会出现还原 H_2O 峰。从图 2c 中清楚看到 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{-AC}$ 体系和 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{-AC-KCl}$ 体系二者的还原水峰差别很大。前者只有少量还原 H_2O , 而后者比它大了好几倍。说明 KCl 的存在促使附载在活性炭上的 FeO 容易还原。

(五) X-射线衍射谱图的研究

把以上两个样品在 H_2 气中升温至 500°C 的热分解还原产物, 分

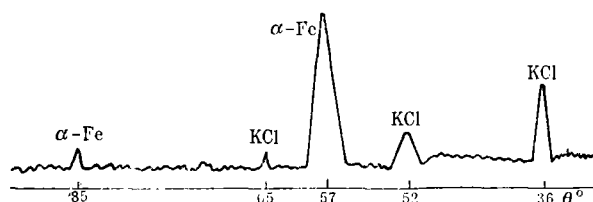


图 3 X-射线衍射谱图。

别用 X-射线衍射法进行研究,添加 KCl 的样品实验结果见图 3。从图 3 可以看到明显的峰形,证明有 KCl 结晶和 α -Fe 结晶存在;但没有发现 FeO 结晶。而不添加 KCl 的 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -AC 分解产物,衍射图上未显示任何谱峰。结合气相色谱法研究得到的 KCl 对 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 分解及活性炭表面 FeO 还原的影响,可以认为 KCl 的存在对草酸铁及其分解产物 FeO 在活性炭上的分布有一定影响,并有利于 FeO 的还原和大颗粒 α -Fe 结晶的形成。

(六) Fe-AC-K 催化剂的穆斯堡尔谱研究*

在我们系列工作的第Ⅷ报中,用穆斯堡尔谱研究了铁-活性炭-钾催化剂体系。指出顺磁区的谱线反映了三种不同状态的铁化合物,即小颗粒 α -Fe、小颗粒 Fe_3C 和小颗粒的低价铁。发现合成氨的高活性与小颗粒 α -Fe 谱线密切有关^[8]。本节将讨论氯离子存在时穆斯堡尔谱图上的变化〔见图 4 (a, b)〕。

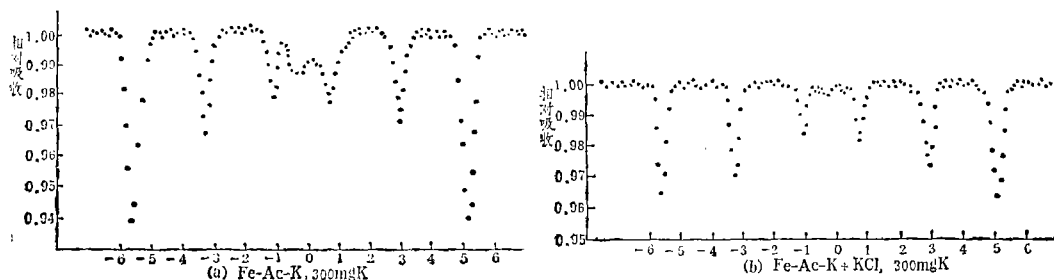


图 4 (a, b) 穆斯堡尔谱图

图 4 (a)是具有高活性的 Fe-AC-K 催化剂体系,图 4 (b)是添加 KCl 的上述体系, KCl 含量为 40mg/g 催化剂,合成氨催化活性降得很低。二者的区别反映在穆斯堡尔谱图上主要是顺磁区域明显不同。添加 KCl 的试样其顺磁区域缩得很小,但还保留了 Fe_3C 的一对四极劈裂, α -Fe 结晶的第四条谱线强度略大于第三条谱线,与图 4 (a) 结果一样。由此推论, KCl 的存在促使顺磁区域内的小颗粒 α -Fe 聚结成大颗粒的 α -Fe 结晶(与 X-射线衍射图结果一致),因而降低了催化活性^[8]。

三、讨 论

从表 1、表 2 和图 1 的实验结果可以看出,只要在铁系催化剂中引入微量 Cl^- , 就能降低催化活性。这清楚地说明 Cl^- 是铁系催化剂的毒物。根据气相色谱法热分解的研究, X-射线衍射分析和穆斯堡尔谱的研究,我们认为 Cl^- 大幅度降低铁系催化剂的合成氨活性是由于 Cl^- 使小颗粒 α -Fe 聚结成大颗粒 α -Fe 结晶的结果。在文献[8]中我们已指出大颗粒 α -Fe 结晶是极少存在合成氨催化活性的。从 X-射线衍射分析的实验表明添加 KCl 的样品有 α -Fe 结晶。穆斯堡尔谱实验表明添加 KCl 的试样在顺磁区的小颗粒 α -Fe 谱线消失,与过热而消失活性的 Fe-AC-K 体系有相类似的穆斯堡尔谱图^[8]。气相色谱法的动态研究指出添加 KCl 的试样改变了草酸铁的分解温度和 FeO 的

* 穆斯堡尔谱由夏元复、叶纯麟二同志测定。

还原情况。

根据上述实验我们认为：在没有 KCl 存在时 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 分散在载体活性炭上。活性炭对它有较强的作用。反映在热分解色谱图上是改变了 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的分解温度和抑制了 FeO 的还原性（纯的 $\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 样品分解后的 FeO 在 300—420°C 之间基本还原完全^[7]）。从 FeO 还原性的几乎消失说明活性炭表面对 FeO 的作用很强，以致温度达到 500°C 还未还原。当有 KCl 存在时，KCl 和草酸铁的水溶液在活性炭表面发生竞争吸附，由于 KCl 占据了不少活性炭表面，降低了草酸铁的分散度，因而改变了 $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -AC 体系的分解温度，使其更接近纯草酸铁的分解温度^[6]。草酸铁的分散度的降低必然使其分解产物 FeO 的颗粒变大，因此 FeO 的还原程度相应增大。这就是造成添加 KCl 试样反映在气相色谱图上有较大的还原水峰和产物的 X-射线衍射图上观察到 α -Fe 结晶的可能原因。

此外，KCl 和 α -Fe 结晶之间不论从构成的原子还是从它们的键作用力考虑都无相似之处，因而推测 KCl 是不会有有利于 α -Fe 的分散。

Dumesic^[9] 在研究含氯的 Ru/Al₂O₃ 和 Ru/SiO₂ 催化剂体系时，也得到了氯离子使 Ru 的分散度大为下降的结论。

氯离子对 Fe 系和 Ru 系催化剂同样能使金属聚结成大颗粒，但比较图 1 可见它对两者的催化活性影响却有很大的差别。Ru 系催化剂的活性并不因为含少量 Cl⁻ 而剧烈下降。这主要是由于 Ru 系催化剂的合成氨活性面是稳定的晶面。虽然随着颗粒度的聚结而减少，但还保持了具有催化能力的活性晶面。而 Fe 系催化剂具有合成氨催化效率的是不稳定的 α -Fe(111) 晶面。当颗粒度很小时暴露的(111)面较多，所以催化活性高。随着颗粒的集结，不稳定晶面遭到严重破坏，活性大幅度下降。合成氨铁系催化剂的结构敏感性就说明这一问题^[9,10]。

参 考 文 献

- [1] 南京大学化学系固氮组, 南京大学学报(自然科学版), 2, 104-22 (1975).
- [2] 蔡铭昆等, 科学通报, 19 (1), 20 (1974).
- [3] Iwasawa, Y., Onishi, T. and Tamaru, K., *Chem. Comm.*, 19, 1051 (1972).
Ichikawa, M., Konda, T., Kawase, K., Sudo, M., Onishi, T. and Tamaru, K., *Chem. Comm.*, 3, 176 (1972).
- [4] Aika, K., Hori, H. and Ozaki, A., *J. Catal.*, 27, 424 (1972).
Ozaki, A., Aika, K. and Hori, H., *Bull. Chem. Soc. Japan* 44, 3216 (1971).
- [5] Постников, В. А., Дмитриенко, Л. М., Иванова, Р. Ф., Добролюбова, Н. Л., Голубева, М. А., Гапеева, Т. И., Чзв, А. Н., СССР Серья, х, 12, 2642 (1975);
Нефедев, А. В., Изв, А. Н., СССР Сирия, X, 10 2376 (1976);
Карпов, В. А., Кин. и Ката., 17 5, 1334 (1976).
- [6] 戴安邦、汪信等, 南京大学研究生毕业论文 (1981).
- [7] 戴安邦、吴沛成等, 南京大学研究生毕业论文 (1981).
- [8] 忻新泉、张雪琴等; 科学通报 2, 93 (1981).
- [9] Dumesic, J. A., 南京大学催化讲座讲义 (第六讲), 1980.
- [10] Dumesic, J. A., Topsoe H., Boudart M., *J. Catal.*, 37, 513 (1975).

STUDIES ON ALKALI METAL PROMOTED IRON CATALYST FOR AMMONIA SYNTHESIS(V)

—EFFECT OF CHLORIDE ION

Xin Xinquan Zhu Longgen Meng Qingjin Zhang Xueqin
Wu Peicheng and Dai Anbang

(*Coordination Chemistry Research Institute,
Nanjing University, Nanjing*)

ABSTRACT

This report points out that chloride ion is a poison for iron catalyst of ammonia synthesis promoted by alkali metal. Results of the experiment on adding KCl to the system Fe-AC (active carbon)-K showed a very marked decrease in catalytic activity (Fig. 1a), while the addition of KCl to the system, Ru-AC-K, activity decreases much less (Fig. 1b), indicating that chloride ion is a poison for iron catalyst but has little effect on ruthenium catalyst for ammonia synthesis.

Gas chromatographic study on $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -AC and $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -KCl-AC systems showed that in hydrogen atmosphere the decomposition of the iron salt took place at different temperatures. In the system that contained KCl, the decomposition products CO and CO_2 appeared at a higher temperature (Fig. 2a, 2b). In hydrogen atmosphere, the reduction of FeO from pure $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ crystals was almost completed at 300-420°C, but FeO of the $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -AC system was reduced only slightly even at 500°C. Under the same condition, FeO from the $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -AC-KCl system was reduced much more as indicated by the amount of water evolved (Fig. 2c). It was therefore postulated that the presence of KCl lowered the degree of dispersion of FeO and made it more easily reduced to form large particles of α -iron of low or no catalytic activity.

X-ray diffraction study of the catalysts by the powder method revealed that the product of the decomposition of $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -KCl-AC gave the characteristic spectrum of α -iron (Fig. 3) while that of $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -AC gave no spectrum. It was also found, by comparing the Mössbauer spectra

of the two systems, that in the catalyst from $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{-KCl-AC}$ system the spectral lines of the fine particulate α -iron in paramagnetic region which corresponded to high catalytic activity disappeared.

In conclusion, it is considered probable that the poisonous effect of chloride ion is due to the agglomeration of the superfine particles of α -iron which are the active centers of the catalyst for ammonia synthesis and ruthenium catalyst is much less sensitive to this agglomeration effect.