

钌基和铁基催化剂上氨合成催化反应的氘反同位素效应

林敬东, 廖代伟, 张鸿斌, 万惠霖, 蔡启瑞

厦门大学化学化工学院化学系, 物理化学研究所, 固体表面物理化学国家重点实验室,
醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建厦门 361005

摘要: 氘反同位素效应是合理阐明过渡金属催化剂上氨合成催化反应机理的重要实验依据之一。在 N_2/H_2 (或 D_2) 体积比 1/3, 0.2 MPa, 633~733 K 和 GHSV = 24 000 或 12 000 h^{-1} 的条件下, 检测到了 Ru 基 (纯 Ru, Ru/ γ - Al_2O_3 , K-Ru/ γ - Al_2O_3 , Ru/MgO, K-Ru/MgO 和 Ba-Ru/MgO) 和 Fe 基 (纯 Fe 和 A110-3) 催化剂上强的氘反同位素效应 ($r_D/r_H \approx 2$), 其数值随催化剂和反应温度的变化而变化。这可能是动力学同位素效应与热力学同位素效应二者相互强竞争的结果。

关键词: 合成氨; 氘反同位素效应; 钌基催化剂; 铁基催化剂; 氢助解离; 解离式机理; 缔合式机理

中图分类号: O643/TQ53

文献标识码: A

Deuterium Inverse Isotopic Effect in Ammonia Synthesis over Ru-Based and Fe-Based Catalysts

LIN Jingdong*, LIAO Daiwei*, ZHANG Hongbin, WAN Huilin, TSAI Khirui

National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Institute of Physical Chemistry, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

Abstract: The deuterium inverse isotopic effect (DIIE) is important for the clarification of the ammonia synthesis mechanism over transition metal catalysts. We investigated the DIIE over Ru-based and Fe-based catalysts including pure Fe, multi-promoted fused Fe, pure Ru, Ru/ γ - Al_2O_3 , K-Ru/ γ - Al_2O_3 , Ru/MgO, K-Ru/MgO, and Ba-Ru/MgO under the reaction conditions of N_2/H_2 (or D_2) volume ratio = 1/3, 0.2 MPa, 633–733 K, and GHSV = 24 000 and 12 000 h^{-1} . A strong DIIE (r_D/r_H of about 2) was observed over the above catalysts. The trend of the DIIE with catalysts and temperature indicated a strong competition between the dynamic and thermodynamic factors.

Key words: ammonia synthesis; deuterium inverse isotopic effect; Ru-based catalyst; Fe-based catalyst; hydrogen-assisted dissociation; dissociative mechanism; associative mechanism

氮加氢合成氨 ($N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$) 是一个简单的没有任何副反应和副产物的催化反应。近百年来有关该催化过程的基础和应用研究大大促进了多相催化及表面科学等相关学科的发展^[1], 但对其催化反应机理仍存在两种不同的观点: 解离式机理和缔合式机理^[2,3]。解离式机理认为, 氮分子的解离化学吸附 ($N_2 \rightarrow 2N_{ad}$) 是反应速率控制步骤 (RDS), 这意味着氢没有参与反应速率控制步骤。因此, 只能从催化

剂表面最丰化学吸附物种加氢与加氘的反应平衡常数不同而造成的热力学效应来解释氨合成反应中的氘反同位素效应^[4]。缔合式机理则认为, 氢助分子态氮的解离 ($N_2H_{ad} \rightarrow N_{ad} + NH_{ad}$ 或 $N_2H_{2ad} \rightarrow 2NH_{ad}$) 是反应速率控制步骤, 这表明氢参与了反应速率控制步骤。由于催化剂表面最丰含氢与含氘化学吸附物种的零点能差异导致其反应能垒不同, 因此可以从动力学效应因素来解释氘反同位素效应。

收稿日期: 2009-12-08.

联系人: 林敬东. Tel: (0592)2183045; Fax: (0592)2183043; E-mail: jldlin@xmu.edu.cn

廖代伟. Tel: (0592)2183045; Fax: (0592)2183043; E-mail: dwliao@xmu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20673089); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2009CB939804).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

1960年, Ozaki等^[4]首先报道了双促进熔铁型催化剂上氨合成反应中的氘反同位素效应. 这是合理阐明过渡金属催化剂上氨合成催化反应机理的重要实验依据之一. 因此, 近50年来, 人们不断从实验和理论上研究铁基、钌基或其他过渡金属基氨合成催化剂上的氘反同位素效应^[5~13]. 遗憾的是, 研究结果比较分散且观点不一. 因此, 系统地研究氨合成反应氘反同位素效应仍非常必要.

本文所用纯铁催化剂的前驱体 Fe_2O_3 (99.999%) 由 STREM 化学试剂公司提供. 多促进的熔铁型催化剂 A110-3 (68%~70% Fe, 1.8%~2.4% Al_2O_3 , 1.2%~1.6% CaO 和 0.5%~0.7% K_2O) 由福州大学提供. 纯钌 (99.9%, 200 目) 由 Acros 公司提供. 其余催化剂均采用浸渍法制备.

取一定量 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (37% Ru, 贺利氏工业技术材料有限公司) 溶于 110 ml 丙酮, 按 Ru 与载体质量比 4:100 加入 MgO (在 973 K 煅烧碱式碳酸镁 5 h 制得) 或 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar), 室温搅拌 6 h, 旋转蒸干, 于 383 K 干燥过夜, 制得催化剂 Ru/MgO 或 Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 前驱体. 在常压, 723 K, $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合气 (体积比 1/3) 气氛下预还原 Ru/MgO 或 Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 前驱体 6 h, 然后浸渍于 KNO_3 溶液 (水/乙醇体积比 1:1) 中, K/Ru 原子比为 4, 室温搅拌 4 h, 旋转蒸干, 于 383 K 干燥过夜, 制得催化剂 K-Ru/MgO 或 K-Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 前驱体. 按 Ba/Ru 原子比为 1, 将 Ru/MgO 浸渍于 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 (水/乙醇体积比 1:1) 中, 室温搅拌 4 h, 旋转蒸干, 于 383 K 干燥过夜, 制得催化剂 Ba-Ru/MgO 前驱体.

催化剂评价在固定床微型反应器中进行. 催化剂用量为 0.2 或 0.4 ml. $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合气 (体积比 1/3, 99.999%) 由林德气体公司提供, $\text{N}_2\text{-D}_2$ 混合气 (体积比 1/3, 99.50%) 由中国船舶重工集团公司七一八研究所提供, 经 HON-HG-V-M0.3/1.0 型纯化器 (大连圣迈化学有限公司) 除水和除氧后使用. 催化剂在常压、30 ml/min $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合气中程序升温活化. 活化后切换到所需的反应气 (0.2 MPa, GHSV = 24 000 或 12 000 h^{-1}), 待活性稳定后, 采用滴定法测定不同反应温度 (633~733 K) 下生成的氨量, NH_3 和 ND_3 的生成量分别记为 r_{H} 和 r_{D} , 单位均为 $\text{ml}/(\text{g} \cdot \text{h})$, 同一条件下的 $r_{\text{D}}/r_{\text{H}}$ 比值即为氘反同位素效应的数值.

表 1 为各铁基催化剂和钌基催化剂上的氘反同

位素效应值. 可以看出, 在所有催化剂上都观测到强的氘反同位素效应 ($r_{\text{D}}/r_{\text{H}} \approx 2$), $r_{\text{D}}/r_{\text{H}}$ 随反应温度的变化而有所波动.

表 1 不同反应温度下铁基和钌基催化剂上氨合成反应氘反同位素效应 ($r_{\text{D}}/r_{\text{H}}$)

Table 1 Deuterium inverse isotopic effect ($r_{\text{D}}/r_{\text{H}}$) in ammonia synthesis over Fe-based and Ru-based catalysts at different reaction temperatures

Catalyst	$r_{\text{D}}/r_{\text{H}}$					
	633 K	653 K	673 K	693 K	713 K	733 K
Fe^*	1.79	1.89	1.97	2.05	2.16	2.36
A110-3*	1.93	1.96	2.07	2.13	2.25	2.44
Ru	1.53	1.70	1.40	1.29	1.60	1.63
Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.12	1.44	1.40	1.65	2.03	1.42
K-Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.72	2.02	2.04	2.11	2.39	2.46
Ru/MgO	1.53	1.96	1.71	1.69	1.68	1.77
K-Ru/MgO	2.04	1.92	1.76	1.80	1.83	1.88
Ba-Ru/MgO	2.56	2.10	1.87	1.84	1.77	1.79

Reaction conditions: 0.2 MPa, GHSV = 12 000 h^{-1} (24 000 h^{-1}). r_{D} and r_{H} (ml/(g·h)) are the amounts of ND_3 and NH_3 produced, respectively.

可运用热力学或动力学效应来解释氘反同位素效应. 持解离式机理观点的 Ozaki 等^[4,5]假设, 在非促进和单促进的铁催化剂或高温反应时的双促进铁催化剂表面, 最丰物种是 N_{ad} , 而在双促进铁催化剂表面最丰物种是 NH_{ad} , 认为是 N_{ad} 或 NH_{ad} (或 ND_{ad}) 加氢 (或氘) 成氨反应平衡常数的差异导致了氘反同位素效应, 这是一种热力学效应.

而持缔合式机理观点的蔡启瑞等^[10]则指出, 可以用反应物种的零点能差异而导致的动力学效应来解释氘反同位素效应. 如 Kokes^[14]成功解释了乙烯低温加氢反应的氘反同位素效应, 在这一过程中乙烯并没有解离. 蔡启瑞等^[10]认为, 铁催化剂上的氘反同位素效应可能是动力学效应和热力学效应的综合. 黄开辉^[11]根据缔合式机理推导出与 Temkin-Pizhev 方程形式相似的反应速率方程, 采用 Ozaki 等^[11]报道的动力学实验数据进行了计算. 结果表明, 双促进熔铁型催化剂上的氘反同位素效应是动力学和热力学效应的综合. 廖代伟^[12,13]基于缔合式机理也推导出类似的反应速率方程, 并根据分子光谱结果^[10,15], 从理论上用零点能差异的动力学同位素效应解释了氨合成反应中的氘反同位素效应.

用热力学同位素效应进行解释的前提是假设原子态的吸附氮为表面最丰物种, 但这一假设可能并

不合理. 原位红外光谱和激光拉曼光谱研究结果表明, 在反应条件下分子态吸附氮才是表面最丰物种^[12,15,16]. Takezawa^[8]指出, 只有 L 型的非解离的吸附氮才能表现出氘反同位素效应, 而 H 型的解离的吸附氮只能表现出正常的氘同位素效应. 在铁基和钨基催化剂上已观察到分子态吸附氮的光谱信号 ($2\ 268\sim 1\ 910\text{ cm}^{-1}$)^[10,12,15\sim 17]. 这表明在催化剂表面存在相当数量的具有红外或拉曼活性的分子态吸附氮, 这些被活化的化学吸附态双氮物种足以直接加氢生成氨. 因此, 在氘反同位素效应的解释中应该考虑分子态吸附氮加氢的动力学因素.

动力学同位素效应的统计学表达式可以由过渡态理论和统计力学原理导出, 并可被近似处理成只含零点能一项的表达式, 再按氢的一级同位素效应处理, 则氮加氘与氮加氢成氨反应的速率常数比可写成 $k_D/k_H = \exp\{(1.4388/T)[(\omega_{\text{FeD}} - \omega_{\text{FeH}}) - (\omega_{\text{ND}} - \omega_{\text{NH}})]\}$. 代入相关的振动频率和温度值后可以计算出^[13], 在多促进的熔铁催化剂上, 反应温度为 673 K 时, 按缔合式机理, 若假设 $\text{H}_2\text{N}_2/\text{Fe}$ 或 $\text{D}_2\text{N}_2/\text{Fe}$ 为过渡态, 则 $k_D/k_H = 2.03$, 与 A110-3 催化剂的实验值 2.07 (见表 1) 相当接近; 若假设 HN_2/Fe 或 DN_2/Fe 为过渡态, 则 $k_D/k_H = 1.42$.

综上所述, 理论动力学同位素效应计算值将因相关反应过渡态振动频率和反应温度的变化而变化. 本文结果也表明, r_D/r_H 与反应温度有关, 我们认为, 其变化趋势反映了动力学同位素效应与热力学同位素效应相互强竞争的结果, 而催化剂和反应条件都将影响这一竞争的结果. 例如, 在 MgO 上检测到了归属于分子态吸附氮的 $2\ 170\sim 2\ 150\text{ cm}^{-1}$ 的红外光谱信号, 但在 Al_2O_3 上却很难检测到^[18]. 这表明 MgO 比 Al_2O_3 更有利于吸附活化分子氮. 因此, 在

MgO 与 Al_2O_3 负载的催化剂上, 动力学同位素效应和热力学同位素效应相互竞争的程度是不同的.

总之, 在钨基和铁基催化剂上都检测出强的氘反同位素效应 ($r_D/r_H \approx 2$), 这可能是动力学同位素效应与热力学同位素效应相互强竞争的结果, 暗示着氮合成催化反应中氢参与了反应速率控制步骤, 同时也为缔合式途径为主、解离式途径为辅、二者相互竞争的氮合成催化反应缔合式机理提供了又一重要依据.

参 考 文 献

- 1 Ertl G. *Angew Chem, Int Ed*, 2008, **47**: 3524
- 2 Schlögl R. *Angew Chem, Int Ed*, 2003, **42**: 2004
- 3 Boudart M. *Catal Rev-Sci Eng*, 1981, **23**: 1
- 4 Ozaki A, Taylor H, Boudart M. *Proc R Soc London Ser A*, 1960, **258**: 47
- 5 Aika K, Ozaki A. *J Catal*, 1970, **16**: 97
- 6 Aika K, Ozaki A. *J Catal*, 1969, **13**: 232
- 7 Logan S R, Philp J. *J Catal*, 1968, **11**: 1
- 8 Takezawa N. *J Catal*, 1972, **24**: 417
- 9 Asscher M, Carrazza J, Khan M M, Lewis K B, Somorjai G A. *J Catal*, 1986, **98**: 277
- 10 Liao D W, Zhang H B, Wang Z Q, Tsai K R. *Sci Sin (Ser B)*, 1987, **30**: 246
- 11 黄开辉. 厦门大学学报(自然科学版)(Huang K H. *J Xiamen Univ (Natur Sci)*), 1978, **17**: 130
- 12 廖代伟. [博士学位论文]. 厦门: 厦门大学(Liao D W. [PhD Dissertation]. Xiamen: Xiamen Univ), 1985
- 13 廖代伟. 厦门大学学报(自然科学版)(Liao D W. *J Xiamen Univ (Natur Sci)*), 1995, **34**: 204
- 14 Kokes R J. *Catal Rev*, 1972, **6**: 1
- 15 廖代伟, 王仲权, 张鸿斌, 蔡启瑞. 厦门大学学报(自然科学版)(Liao D W, Wang Zh Q, Zhang H B, Tsai K R. *J Xiamen Univ (Natur Sci)*), 1982, **21**: 100
- 16 Zhang H B, Schrader G L. *J Catal*, 1986, **99**: 461
- 17 Kubata J, Aika K. *J Phys Chem*, 1994, **98**: 11293
- 18 Aika K, Midorikawa H, Ozaki A. *J Catal*, 1982, **78**: 147