

# 氨合成催化剂及其催化反应机理研究进展\*

王丽华 陈守正

(福建师范大学化学系 福州 350007)

廖代伟\*\* 蔡启瑞

(厦门大学物理化学研究所 化学系和固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

**摘 要** 本文综述了氨合成这一最重要的工业多相催化过程 80 多年来的研究进展。介绍了氨合成熔铁催化剂、氨合成钌催化剂的发展以及对氨合成催化反应机理的不同看法。

**关键词** 氨合成 铁催化剂 钌催化剂 催化反应机理

## Advances in the Catalysts and Mechanism for Ammonia Synthesis

Wang Lihua Chen Shouzheng

(Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Liao Daiwei Cai Qirui

(Institute of Physical Chemistry, Department of Chemistry and The State Key Laboratory of Physical Chemistry on Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** The advances in ammonia synthesis as is one of the most important industrial heterogeneous catalytic processes are reviewed. The developments of both fused iron catalysts and ruthenium catalysts and the different opinions on catalytic mechanism for ammonia synthesis are discussed.

**Key words** ammonia synthesis; iron catalysts; ruthenium catalysts; catalytic mechanism

## 一、引 言

继二氧化硫氧化和氨氧化过程工业化数年之后, 1910 年德国 BASF 所采用的传统合成氨方法被认为是首先大规模应用的催化过程之一。80 多年来, 这一极其重要而又简单的合成氨多相催化反应及被广泛采用并赢得巨额利润的合成氨催化剂一直是催化界和工业界最重要的研究课题之一。许多研究者的深入广泛研究, 对整个催化科学及相关学科的发展作出

收稿 1998 年 3 月, 收修改稿 1998 年 11 月

\* 国家自然科学基金、固体表面物理化学国家重点实验室和福建炼油厂资助项目

\*\* 通讯联系人

了巨大的贡献,特别是明确了催化作用中的结构效应、电子效应和协同效应等三大因素。80余年来,虽然催化剂的配方有所不同,工业生产的流程和设备也不断改进和完善,但本质上并没有太大的变化,还没有摆脱高温高压等苛刻条件,催化剂的基本成分也没什么大变化,仍是以铁为主要成分,以碱金属为电子促进剂和其它氧化物为结构促进剂的双促进熔铁型催化剂,如英国的ICB5-4催化剂约含0.8% K<sub>2</sub>O、2.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2.0% CaO、0.3% MgO、0.4% SO<sub>2</sub>和痕量的TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>与V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[1]</sup>。直到60年代后,由于各学科的相互渗透,人们开始意识要跳出铁催化剂的框框,开辟新的固氮方法和合成氨催化剂,通过模拟和推理,试验和分析,研制出一些新型合成氨催化剂。如Tamaru<sup>[2]</sup>和Ozaki<sup>[3]</sup>在1968—1971年间提出的过渡金属电子授受(EDA)型合成氨催化剂,虽说这种催化剂可在常压和比传统熔铁催化剂低100 的条件下合成氨且催化活性也高2—3倍,但一直未能实现工业化。到了70年代,世界能源日趋紧张,致使合成氨的成本提高。为了降低成本,世界各国都致力于开发低温低压下高活性的氨合成催化剂,如英国石油公司和美国KLG公司<sup>[4,5]</sup>联合开发了钨基氨合成催化剂。这可以说是继铁催化剂以后的第二代合成氨催化剂。值得注意的是,对于这一典型催化反应的机理,至今仍未取得一致的看法。本文就氨合成铁催化剂、氨合成钨催化剂以及氨合成催化反应机理的国内外主要研究进展作一综述,并就温和条件下新型高效合成氨催化剂的开发提出我们的看法。

## 二、合成氨铁催化剂

这一类合成氨催化剂主要是以铁的氧化物为母体,以还原铁为催化剂主要活性成分,并掺加各种促进剂和载体的催化剂。

### 1 母体

工业氨合成铁催化剂的母体氧化物在化学计量上并非完全和四氧化三铁一样,一般采用铁比( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ )来表征催化剂中铁的价态状况。早期的研究表明,铁比对制得的催化剂活性有较大的影响。就氨产率而言,适宜的铁比范围为0.5—0.6。刘化章等<sup>[6-12]</sup>研究了 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 的比例对活性的影响,指出随着催化剂母体 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 比,即相组成的变化,催化活性呈驼峰形曲线。在 $Fe^{2+}/Fe^{3+} < 1$ 的范围内,活性与 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 关系呈火山形曲线。当 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 接近0.5( $Fe_3O_4$ )时活性较高;当 $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 1$ 时,活性最低;当 $Fe^{2+}/Fe^{3+} > 1$ 时,随着 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 的增大,活性增高;当 $Fe^{2+}/Fe^{3+} > 3.33$ 以后,母体开始形成铁离子缺位的、非整比的氧化亚铁即维氏体 $Fe_{1-x}O$  ( $0.04 \leq x \leq 0.10$ )相;当 $Fe^{2+}/Fe^{3+} > 5$ 后,熔铁催化剂的活性达到了最高值,此时催化剂母体形成了完全的维氏体结构,活性、还原性也有较大提高;当 $Fe^{2+}/Fe^{3+} > 8.2$ 时,催化剂活性有所下降。刘化章等<sup>[12]</sup>还指出:决定氨合成熔铁催化剂变化本质的是具有不同晶体结构的氧化物( $Fe_3O_4$ 、 $Fe_5O_4$ 、 $Fe_{1-x}O$ )的分子比,当分子比 $f$ 为1(只有一种铁氧化物、一种晶体结构)时,熔铁催化剂具有高活性;当分子比 $f$ 为0.5(两种铁氧化物以两种不同的晶体结构并存)或任何两种物相的混杂(使 $f < 1$ )均将导致活性降低,从而推断,母体相组成的单一化是铁催化剂高活性的必要条件,其中以 $FeO$ 单相具有最高活性。因此,只要催化剂母体相组成单一化,就有可能获得性能优良的新型氨合成熔铁催化剂。这一研究结果突破了沿袭80多年的熔铁催化剂“组成接近磁铁矿( $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0.5$ )时具有最高活性”的经典结论<sup>[13]</sup>,发现了氨合成催化剂研究的新领域——维氏体体系。

### 2 促进剂

### (1) 铁族或邻铁族过渡金属

关于铁族或邻铁族过渡金属元素的促进作用,近年来已有大量研究工作报告<sup>[14-25]</sup>。据报 Co 本身的氨合成活性很低,但其作为促进剂则可大大提高传统双促进熔铁型催化剂的高温活性。如 Kalenczuk<sup>[18]</sup>的研究表明,在 Fe/A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中加入钴会提高其合成氨活性。Kalenczuk<sup>[14]</sup>用扫描电镜、X-射线衍射和莫斯鲍尔谱研究了钴助催化剂对于氮、氢、氨在含钴的铁催化剂表面上的影响。在 10 MPa、350—450 °C 下,通过对传统合成氨熔铁型催化剂和一系列含钴量不同的熔铁催化剂的研究表明,钴的添加提高了合成氨催化活性。当钴的含量为 5.5% (重量比) 时,催化剂的活性最高。这是由于钴的添加促进了氮的化学吸附和氨的脱附,从而提高了催化活性。Kalenczuk<sup>[21]</sup>的研究还表明在 Fe/MHC (MHC 为碱式碳酸镁) 中添加钴会增加其活性。魏可镁等<sup>[26]</sup>也开发了含钴合成氨催化剂,如 A<sub>201</sub> 和 A<sub>202</sub> 等。A<sub>201</sub> 型氨合成催化剂是铁钴双活性组分的低温高活性催化剂,具有良好的热稳定性和抗毒性。A<sub>202</sub> 型氨合成催化剂在同等条件下的合成氨活性、耐热性和抗毒性均优于 A<sub>201</sub> 催化剂。另外,含钴催化剂的形状对其活性也有一定的影响。Wang 等<sup>[17]</sup>的研究表明,钴在不规则催化剂和球状催化剂中的作用不同:对于不规则催化剂,活度和比表面随钴含量增加而增加,随铁原子比增加而减少;而对于球状催化剂,虽比表面减少,但比活性增加,因此整体活性还是增加的。关于合金催化剂,据报锰-铁合金的氨合成活性很高,而 Ni 的添加则降低了铁的合成活性,Mo 的添加存在临界最大含量。据报铁钨合金的活性超过纯铁催化剂,并随合金中钨的含量增加而升高。从这些研究结果我们可得出,铁族或邻铁族金属元素的添加大多可能有利于铁催化剂合成氨活性的提高。

### (2) 稀土金属及其氧化物

关于稀土金属及其氧化物的作用,我国也进行了一些研究<sup>[27-29]</sup>。国外也报道了一些含 Sm<sup>[30]</sup>、Zr<sup>[31]</sup>、Pd<sup>[32]</sup>、Rh<sup>[32]</sup> 的催化剂研究结果,发现稀土金属及其氧化物是对氨合成非常有效的促进剂。我国有丰富的 Ti、Zr、Nb 等稀有金属资源,因此,以稀有金属氧化物为促进剂,有希望成为我国改进工业合成氨铁催化剂的研究方向之一。

### (3) 碱金属、碱土金属及其氧化物

K 是一种重要的促进剂。Kowalczyk 等<sup>[33]</sup>通过氮的程序升温表面反应(TPSR)的研究表明,K 对熔铁型氨合成的交叉频率没有影响,但影响氨分解的交叉频率,且影响程度随氨在气相中浓度的增加而增加。Kowalczyk<sup>[34]</sup>通过比较 Fe-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 和 Fe-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-K<sub>2</sub>O 两种催化剂,说明在低温下 K 对催化剂的影响较强,特别是氨在气相中分压较高时。Pallekjanzyk 等<sup>[35]</sup>通过莫斯鲍尔谱的研究表明:在潮湿条件下,K-C-Fe/A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性与工业用催化剂的活性相当或更高,钾的加入提高了铁的分散度和改善了 Fe(111) 晶面物种。碱性 CaO 的添加可减少 K<sub>2</sub>O 和 A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 的作用,而使大部分 K<sub>2</sub>O 余留下来作活化铁用,也能增强 A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稳定铁表面和抑制烧结,还能使催化剂增强抗硫、抗氯、抗磷毒害的能力。MgO 能抑制铁晶粒的长大,增强催化剂的热稳定性,并能增大还原后的铁比表面。

## 3 载体

A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体<sup>[36]</sup>可增加铁的表面积,并保持其多孔结构,防止烧结引起的铁晶粒增大,从而使表面稳定。Peter 等<sup>[37]</sup>讨论了 Fe-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂比表面和氧化铝含量间的关系,指出催化剂比表面先随氧化铝含量增多而增大,而后趋于一定值。一般含 2% 的氧化铝是较适宜的,过高浓度的氧化铝会导致催化剂表面氢负电粒子的增加,而使催化活性降低,这种效应

在高温高氢氮比的情况下更加明显。SiO<sub>2</sub>可稳定铁晶粒,增强催化剂抗水和耐热性。

#### 4 中毒

上面讨论了促进剂、母体和载体对铁催化剂合成氨活性的影响。事实上,如果催化剂中含有氯、硫、磷、氧及其它化合物(CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等)就会引起催化剂中毒,且活性越高的催化剂对毒性的敏感性就越大。W augh等<sup>[38]</sup>对中毒机理进行了研究。Fastrup等<sup>[39]</sup>的研究表明,氧对合成氨铁催化剂的影响较大。有ppm量的O<sub>2</sub>就能使催化剂中毒,这就要求合成气应脱除氧气。氧的中毒效应尤其在以碱金属为促进剂时最为明显。A rabczyk等<sup>[40]</sup>的研究表明Cl也是熔铁型催化剂的一种毒物,它可以影响铁的活性,提高合成氨过程的表现活化能。

### 三、合成氨钌催化剂

合成氨熔铁型催化剂要在高温、高压和耗能高的苛刻条件下使用,且催化剂的活性并不是很高。而氨合成钌催化剂可能是一种较好的催化剂。它在低温低压下活性很高,常压下比氨合成铁催化剂的活性高10—20倍,且对水、CO和CO<sub>2</sub>不敏感,但合成氨钌催化剂在高压下未必比合成氨铁催化剂来得优越,而且钌的母体化合物、载体和促进剂对钌催化剂的催化性能影响很大。

#### 1 母体钌化合物

RuCl<sub>3</sub>是常见的化合物,性质稳定,常用来制备钌基催化剂。但其还原后残留少量氯离子在钌表面上,对催化剂有毒害作用<sup>[41]</sup>。因此,人们探索着不含氯的钌化合物做母体。A ika等<sup>[42]</sup>曾分别用不同钌化合物为母体,用类似方法制备一系列含2%Ru(重量比)的Ru/A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,发现不含氯的母体比含氯的母体催化活性和氢吸附量都高得多。Chao等<sup>[43]</sup>也对钌的母体化合物的催化活性进行研究。在常压下,温度300—450℃,发现从Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>为母体制得的Ru<sub>3</sub>/KY和Ru<sub>3</sub>/NaY比由Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>制得的Ru<sub>3</sub>/KY和Ru<sub>3</sub>/NaY活性高得多。意大利帕尔玛大学的几位教授<sup>[44]</sup>研究了Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>-K<sub>2</sub>O/A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NiRu<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>-K<sub>2</sub>O/A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,发现前者活性是后者的两倍。M urata等<sup>[41]</sup>的研究表明:以RuCl<sub>3</sub>为母体制得的RuCl<sub>3</sub>/M gO催化剂中,大部分Cl离子在M gO上,但还有少部分在金属Ru表面上。当加入KNO<sub>3</sub>作促进剂时,K/Ru>3才产生促进作用,这说明钾与氯先作用,再向钌提供电子,这无疑增加了钾的用量,也说明了用氯化钌作催化剂是不适宜的。但有人提出氯以何种形式引入催化剂中对催化性能有不同的影响。如果氯以载体成分存在,则表现活化能增加,氨合成活性下降;若氯离子以母体阴离子的形式存在,则表现活化能降低,氨合成活性变化不大。

#### 2 钌催化剂的促进剂

钌催化剂的促进剂包括碱金属和碱土金属、稀土金属、铜系金属氧化物。一般认为,钌催化剂的电子因素是最重要的,结构因素不象铁催化剂那么重要。而促进剂促进作用的大小随着促进剂给电子能力的增大而增大。因此,碱金属和碱土金属氧化物或氢氧化物是钌催化剂有效的促进剂。Izam i等<sup>[45]</sup>通过在Ru/M gO和Ru-Cs/M gO两种催化剂上吸附氢对氮分子的吸附作用和反应速度的影响,说明氢的偶极效应是由于添加了促进剂铯而增强的。Kubota等<sup>[46]</sup>的红外光谱研究表明,在Ru/A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Ru/M gO上,于-113—27℃观测到2214cm<sup>-1</sup>和2168cm<sup>-1</sup>的氮吸附峰,当加入硝酸铯后,Ru-Cs/A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Ru-Cs/M gO上的吸

附峰分别为  $2095\text{cm}^{-1}$  和  $1910\text{cm}^{-1}$ , 这些吸收频率的变化是由于钌颗粒受促进剂的影响。Aika 等<sup>[47]</sup>的研究表明, 虽然稀土金属的碱性并不强, 稀土金属氧化物却是  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  很有效的促进剂。例如, 在  $\text{Ru}-\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上的反应速度比在  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru}-\text{CsOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  上的反应速度来得快。这是由于在  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ru}-\text{CsOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  上有共存氢而被减速, 而  $\text{Ru}-\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  则是由于氢的释放, 同时还发现了  $\text{Ru}-\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  在高压合成条件下活性较强也是由于  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  的加入而减少了氢的抑制作用, 且与碱金属氧化物或氢氧化物不同, 稀土氧化物不易迁移, 因此少量稀土金属就可产生明显的促进作用。而  $\text{Ru}-\text{Cs}/\text{Al}_2\text{O}_3$  只有当  $\text{Cs}/\text{Ru} = 10$  时, 活性才达最大值。

### 3 钌催化剂的载体

由于碳具有传输电子的能力, 早期的氨合成钌催化剂大多采用碳为载体。Ozaki 等<sup>[42]</sup>发现了以钌为活性组分, 金属钾为促进剂的  $\text{Ru}-\text{K}-\text{C}$  催化体系对氨合成有高的活性。在 250 °C、常压下比同样条件下双促进熔铁型催化剂的活性高 10 倍。Kowalczyk 等<sup>[48]</sup>的研究表明, 活性碳在 1900 °C 加热下, 其相当部分已打开的微孔消失, 同时形成了端层结构。当氨氢混合气加热到 470 °C, 通过分散在粗糙的、不定形的碳表面的氨合成钌催化剂没有活性, 而分散在端层结构的碳上的氨合成钌催化剂则有活性。Zhong 等<sup>[49]</sup>的研究也表明了活性碳在 800~915 °C 条件下氢化 12 h, 可以有效地除去碳表面的杂质, 增强催化剂活性。Kowalczyk 等<sup>[50]</sup>通过氨合成活性的检测, 说明经过处理的碳的活性比未经处理的碳的活性强。印度的科研人员采用涂碳氧化铝 (CCA) 作为催化剂的载体, 他们制备的催化剂  $\text{Ru}-\text{Cs}/\text{CCA}$  ( $\text{Ru}:\text{Cs}:\text{CCA} = 10:51:100$ ) 在常压 350 °C、2200  $\text{h}^{-1}$  空速  $\text{H}_2/\text{N}_2 = 3$  的条件下, 催化剂的效率达到 94%。最近, Masthan 等<sup>[51]</sup>证实了  $\text{Ru}-\text{Cs}/\text{CCA}$  或  $\text{Ru}-\text{Cs}-\text{Ba}/\text{CCA}$  与氨的合成活性相关联。

近年来, 许多科研人员倾向于用难还原的金属氧化物作为钌催化剂的载体。Masthan 等<sup>[52]</sup>通过研究  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru}/\text{ZrO}_2$  和  $\text{Ru}/\text{MgO}$  催化剂, 发现载体不同, 钌在载体上的分散度和活性均不同。Fisher 等<sup>[53]</sup>研究了在  $\text{Ru}/\text{M}/\text{X}$  ( $\text{X} = \text{沸石}, \text{M} = \text{碱金属或碱土金属}$ ),  $\text{Ru}-\text{M}/\text{MgO}$  和  $\text{Ru}-\text{M}/\text{SiO}_2$  三种催化剂上的合成氨催化作用, 指出常压下在  $\text{Ru}/\text{KX}$  催化剂上的合成氨交叉频率随钌原子簇尺寸大小而显著不同, 证实了已知的结构敏感性。在  $\text{Ru}/\text{CsX}$  催化剂上的合成氨交叉频率优于  $\text{Ru}/\text{KX}$  催化剂, 这与促进剂的碱性排列顺序相一致。然而碱土金属在  $\text{Ru}/\text{X}$ 、 $\text{Ru}/\text{SiO}_2$  催化剂上的促进作用比碱金属的强。另外,  $\text{Ru}/\text{BaX}$  的交叉频率远大于  $\text{Ru}/\text{MgO}$  催化剂。Fisher 等<sup>[54]</sup>的研究还表明, 含有碱土金属阳离子的碱式沸石为载体的钌原子簇, 其催化合成氨的反应速度比仅含碱金属阳离子为载体的类似的催化剂的催化合成氨反应速度来得快。Guczi 等<sup>[55]</sup>通过对  $\text{Ru}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ru}-\text{Co}$  在  $\text{NaY}$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上的程序升温还原性的研究, 得出在钌上还原性的顺序为:  $\text{NaY} < \text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3$ , 在钌上还原性的顺序为  $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{NaY} < \text{SiO}_2$ ; 在钌钴合金中, 三价钌离子的还原不受钴的影响。当三价钌离子先与沸石交换时, 钌较易还原, 但钌颗粒不易迁移到沸石的外表面; 而当钌单独或先在沸石上, 则钌就不易还原。Niwa 和 Aika<sup>[56, 57]</sup>通过用镧系氧化物作钌催化剂载体的研究, 说明当镧系氧化物作为载体时, 其催化合成氨活性比作为掺杂剂时高, 且  $\text{Ru}/\text{Ln}_2\text{O}_3$  作载体时催化合成氨活性比其他氧化物 (如  $\text{Ru}/\text{MgO}$ ) 作载体时高。Masthan<sup>[58]</sup>通过  $\text{Ru}/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  催化剂当钌含量从 0.5% 变化到 5% (重量比) 时用去氢的化学吸附和苯的加氢来表征, 结果表明,  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  催化剂中钌的分散度和金属面积都比  $\text{Ru}/\text{ZrO}_2$  上的多 2 倍多; 而

$\text{Ru}/\text{ZrO}_2$  的 BET 面积是  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  的两倍, 苯在  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  催化剂上的加氢速度也是  $\text{Ru}/\text{ZrO}_2$  催化剂上的两倍。Izum i 等<sup>[59]</sup>通过  $\text{Ru}(\text{CO})_{12}/\text{CeO}_2$  在 400 (A) 和 540 (B) 的氢吸附量的比较, 发现在 540 时, 氢的吸附量较大; 但氨合成反应速度则是 400 时大。当在载体上添加镍时, 即在  $\text{Ru}(\text{CO})_{12}\text{-Ni}/\text{CeO}_2$  催化剂(C) 上的氨合成速率在 315 时就比前两者高, 活性顺序(C) > (A) > (B), 这可能是由于载体的还原程度和钌活性位的数目两个因素的影响。

Izum i 和 Aika<sup>[59-61]</sup>研究了 Ru 原子簇作载体的情况。他们发现从  $[\text{Ru}_n\text{N}(\text{CO})_{16}]^-$  制得的  $[\text{Ru}_n\text{N}]$  原子簇作载体的催化剂比从  $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$  制备得到的  $[\text{Ru}_6]$  原子簇作为载体的催化剂的催化合成氨反应速度快得多, 也比从  $[\text{Ru}_n\text{N}(\text{CO})_{16}]^-$  制备得到的聚集体钌原子簇 (N-Ru-Ru) 的催化合成氨反应速度快。此外, 由  $[\text{Ru}_n\text{N}(\text{CO})_{16}]^-$  与  $\text{MgO}$ 、 $\text{K}^+\text{-MgO}$  或  $\text{Cs}^+\text{-MgO}$  制得的  $[\text{Ru}_n\text{N}]$  比通常由  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^-$  或  $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$  制备的钌或钌原子簇作载体具有更高的合成氨活性。

除了钌的母体化合物、促进剂和载体对氨合成钌催化剂的活性产生影响外, 催化剂的制备方法不同也会对其产生影响。如 Masthan 等<sup>[62]</sup>曾研究了  $\text{Cs-Ru}/\text{AC}$  催化剂。他们通过 3 种方法制得该催化剂: (1) 把硝酸铯加入到已还原的  $\text{Ru}/\text{AC}$  中; (2) 同时把硝酸铯和  $\text{RuCl}_3$  加到 AC 上; (3) 把  $\text{RuCl}_3$  加入到已还原的  $\text{Cs}_2\text{O}/\text{AC}$ 。这 3 种催化剂在常压、400 条件下进行氨的合成, 测得 3 种催化剂的活性顺序为(1) > (2) > (3)。BP 与 KLG 开发的钌催化剂, 用  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  升华到含石墨载体上, 载体先用硝酸铷溶液处理过, 催化剂组成为 5% Ru 和 10% Rb 的钌催化剂具有比铁催化剂高 10—20 倍的活性, 氨产率高, 且开始反应的温度和压力低, 氮氢比范围很宽。

上面分别综述了氨合成铁催化剂和氨合成钌催化剂的研究进展。关于合成氨的反应机理, Boudart<sup>[63]</sup>、Fastrup<sup>[64]</sup>、Katz<sup>[65]</sup>、Kuchaev<sup>[66]</sup>、Mckee<sup>[67]</sup>、蔡启瑞<sup>[68]</sup>、戴安邦<sup>[69]</sup>、黄开辉<sup>[70-71]</sup>、Wei<sup>[72]</sup>等都提出了各自的见解。所有这些机理的表示式都与氮、氢、氨在催化剂表面上的存在形式及其相互间以及与催化剂表面原子间的作用形式密切相关。这些机理大致可分为两类: 解离式机理和缔合式机理。虽然多数人支持解离式机理, 但这一机理不能圆满地解释  $\text{N}_2$  化学计量数等于 1 和氘反同位素效应的实验事实。蔡启瑞<sup>[68]</sup>指出, 工业氨合成反应机理可能是以化学吸附氮与化学吸附氢加成反应为速度控制步骤的缔合式机理作为反应途径, 而与之竞争的是按解离式机理的次要反应途径。

廖代伟和蔡启瑞等对铁催化剂上的氨合成反应进行了系统研究。他们<sup>[73-75]</sup>的激光 Raman 和 FTIR 谱原位动态互补研究表明, 在反应条件下, 铁催化剂表面的主要化学吸附物种是分子态的  $\text{N}_{2,\text{ad}}$ , 而不是原子态的  $\text{N}_{\text{ad}}$ , Zhang 和 Schrader<sup>[76]</sup>就双促进铁催化剂上的氨分解反应进行了原位激光 Raman 光谱研究, 结果亦表明分子态吸附氮是主要吸附物种。廖代伟等指出, 在反应条件下, 铁催化剂表面可能发生化学吸附  $\text{N}_{2,\text{ad}}$  分子重新取向至解离的过程。但是由于大量化学吸附氮的存在, 这一过程不可能进行到底。因为足够活化的化学吸附  $\text{N}_{2,\text{ad}}$  分子无需解离就可以发生对称或不对称加氢或氢解反应, 随即加氢成氨。在局部活性氢缺乏的部位, 少数  $\text{N}_{2,\text{ad}}$  分子可解离后再按解离式机理加氢成氨。双氮在铁催化剂活性中心的配位化学吸附及其加氢模式的量子化学研究<sup>[77]</sup>以及最近黑美军等<sup>[78]</sup>的催化反应能量学方法研究结果也支持了蔡启瑞机理。

## 四 结 束 语

80 多年来氨合成催化反应的广泛深入研究所取得的成果为多相催化基础的奠定以及整个催化科学的发展都作出了巨大的贡献。世界能源日趋紧张,高活性、低能耗并可在温和条件下使用的合成氨催化剂无疑是合成氨工业的发展趋势。熔铁型催化剂无法摆脱苛刻的使用条件,而以钨基为母体的合成氨催化剂已在这方面有所改进,因此进一步开发非铁系温和高效合成氨催化剂将具有重要的经济价值。

## 参 考 文 献

- [1] 南京化工研究院译,合成氨催化剂手册 (*Handbook of Catalysts for Ammonia Synthesis*),石油化学工业出版社,北京,1977,136-155
- [2] Tamaru K, *J. Phys. Chem.*, **1968**, 75, 1739
- [3] Ozaki A, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, 44, 3216
- [4] 林伟忠 (Lin W Z), 刘化章 (Liu H Z), 现代化工 (*Modern Chem. Ind.*), **1994**, 14(7), 12-17
- [5] 石天宝 (Shi T B), 化工进展 (*Prog. Chem. Eng.*), **1993**, 6, 46-51
- [6] 刘化章 (Liu H Z), 胡樟能 (Hu Z N), 李小年 (Li X N) 等, 化工学报 (*J. Chem. Eng.*), **1994**, 45(4), 385-392
- [7] 刘化章 (Liu H Z), 胡樟能 (Hu Z N), 李小年 (Li X N) 等, 工业催化 (*Ind. Catal.*), **1994**, 2(2), 19-26
- [8] 刘化章 (Liu H Z), 胡樟能 (Hu Z N), 李小年 (Li X N) 等, 浙江工学院学报 (*J. Zhejiang Univ. Technol.*), **1994**, 1, 27-35
- [9] 胡樟能 (Hu Z N), 刘化章 (Liu H Z), 蒋祖荣 (Giang Z R) 等, 浙江化工 (*Zhejiang Chem. Ind.*), **1994**, 25(2), 32-37
- [10] 刘化章 (Liu H Z), **1986**, CN 86 108 528
- [11] 刘化章 (Liu H Z), 胡樟能 (Hu Z N), 李小年 (Li X N) 等, 浙江工学院学报 (*J. Zhejiang Univ. Technol.*), **1993**, 2, 15-23
- [12] 刘化章 (Liu H Z), 李小年 (Li X N), 中国科学 (B 辑) (*Sci. China B*), **1995**, 25(1), 1-6
- [13] Streltsov O A, Fedun O S, Artyukh Yu N *et al.*, *Tezisy Dokl-Ukr Resp Konf Fiz Khim*, **1977**, 12, 159-160
- [14] Kalenczuk R J, *Catal. Lett.*, **1995**, 33(3-4), 331-338
- [15] Kalenczuk R J, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1995**, 64(4), 398-406
- [16] Kalenczuk R J, *Appl. Catal. A-Gener.*, **1994**, 112(2), 149-160
- [17] Wang W X, Zhao H Q, Du B S *et al.*, *Appl. Catal. A-Gener.*, **1995**, 122(1), 5-20
- [18] Kalenczuk R J, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1994**, 59(1), 73-81
- [19] Ageeva IV, Kryliya A V, *J. Appl. Chem. USSR*, **1992**, 65(9), 1758-1760
- [20] Yastim irskii V K, Ischenko E V, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1992**, 48(2), 385-389
- [21] Kalenczuk R J, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1992**, 54(4), 349-357
- [22] 仰华胃 (Yang H W), 化肥工业 (*Fertilizer Ind.*), **1995**, 22(4), 26
- [23] 王文祥 (Wang W X), 刘照穹 (Liu Z Q), 张元珍 (Zhang Y Z) 等, 化学通报 (*Chemistry Bull.*), **1996**, 9, 51-53
- [24] 李基涛 (Li J T), 蔡丽芬 (Cai L F), 化肥与催化 (*Fertilizer and Catal.*), **1991**, 2, 30
- [25] 赵合全 (Zhao H Q), 王文祥 (Wang W X), 化肥与催化 (*Fertilizer and Catal.*), **1989**, 2, 11
- [26] 魏可镁 (Wei K M), 俞秀金 (Yu X J), 王榕 (Wang R) 等, 工业催化 (*Ind. Catal.*), **1995**, 3

(3), 14- 20

- [27] 许清淮 (Xu Q Z), 四川化工 (*Sichuan Chem. Ind.*), **1992**, 4, 35- 37
- [28] 邱国涛 (Qiu G T), 化肥与催化 (*Fertilizer and Catal.*), **1991**, 1, 13- 15
- [29] 刘望生 (Liu W S), 湖南化工 (*Hunan Chem. Ind.*), **1990**, 2, 41- 42
- [30] Uchida H, Ishikawa K, Suzuki T, Inoue T, Uchida H H, *J. Alloys Comp.*, **1995**, 222, 153- 159
- [31] Wang X K, Shan N F, Han S H, Gu H G, *Acta Chim. Sin.*, **1994**, 52(6), 613- 619
- [32] Homann K, Kuchlenbeck H, Freund H J, *Z. Phys. Chem.: Inter. J. Res. Phys. Chem. & Chem. Phys.*, **1997**, 198(1- 2), 135- 147.
- [33] Kowalczyk Z, Sentek J, Jodzisz S *et al.*, *J. Catal.*, **1997**, 169(2), 407- 414
- [34] Kowalczyk Z, *Catal Lett.*, **1996**, 37(3- 4), 173- 179
- [35] Pattekjanczyk A, Miczko B, Morawski A W, *Appl Catal A-Gener.*, **1996**, 141 (1- 2), 1- 16
- [36] Vacini C A, *Synthesis of Ammonia*, Macmillan, London, **1971**, Chap. 5
- [37] 余祖熙等编著 (eds Yu Z X *et al.*), 化肥催化剂使用技术 (*Tech. of Fertilizer Catalyst*), 化学工业出版社 (Chemical Industry Press), 北京 (Beijing), **1988**
- [38] Waugh K C, Butler D, Hayden B E, *Catal Lett.*, **1994**, 24(1- 2), 197- 210
- [39] Fastrup B, Nielson H N, *Catal Lett.*, **1992**, 14(2), 233- 239
- [40] Aabczyk W, Narkiewicz U, Moszynski D, *Appl Catal A-Gener.*, **1996**, 134(2), 661- 668
- [41] Murata S, Aika K, *Appl Catal A-Gener.*, **1992**, 82(1), 1- 12
- [42] Aika A, Hori H, Ozaki A, *J. Catal.*, **1972**, 27, 424
- [43] Chao K J, Lin L H, Yang M H, *Catal Lett.*, **1996**, 38, 279- 282
- [44] 林治田 (Lin Z T), 化肥工业译丛 (*Translated Series of Chem. Ind.*), **1991**, 1, 110
- [45] Izumi Y, Hoshikawa M, Aika K, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, 67(12), 3191- 3200
- [46] Kubota J, Aika K, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98(44), 11293- 11300
- [47] Kadowaki Y, Aika K, *J. Catal.*, **1996**, 161(1), 178- 185
- [48] Kowalczyk Z, Sectek J, Jodzisz S *et al.*, *Carbon*, **1996**, 34(3), 403- 409
- [49] Zheng Z H, Aika K, *Chem. Commun.*, **1997**, 13, 1223- 1224
- [50] Kowalczyk Z, Sentek J, Jodzisz S, Mizera E *et al.*, *Catal Lett.*, **1997**, 45(1- 2), 65- 72
- [51] Masthan S K, Prasad P S S, Rao K S R, Rao K, *Indian J. Chem. Sect A-Inorg. Phys. Theor. & Anal. Chem.*, **1995**, 34(2), 146- 147.
- [52] Masthan S K, Rao K S R, Rao P K, *Indian J. Chem. Sect A-Inorg. Bio-Inorg. Phys. Theor. & Anal. Chem.*, **1993**, 32(5), 383- 386
- [53] Fisher C T, Davia R J, Gares J M, *J. Catal.*, **1996**, 163(1), 148- 157.
- [54] Fisher C T, Davia R J, Gares J M, *Chem. Commun.*, **1996**, 5, 649- 650
- [55] Gucci L, Sundararajan R, Koppany Z, Zsoldos Z, Schay Z, Mizukani F, Niwa S, *J. Catal.*, **1997**, 167(2), 482- 494
- [56] Niwa Y, Aika K, *J. Catal.*, **1996**, 162(1), 138- 142
- [57] Niwa Y, Aika K, *Chem. Lett.*, **1996**, 1, 3- 4
- [58] Masthan S K, *Indian J. Chem. Sect A-Inorg. Bio-Inorg. Phys. Theor. & Anal. Chem.*, **1996**, 35 (1), 31- 36
- [59] Izumi Y, Iwata Y, Aika K, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100(22), 9421- 9428
- [60] Izumi Y, Aika K, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99(25), 10346- 10353
- [61] Izumi Y, Aika K, *Chem. Lett.*, **1995**, 2, 137- 138
- [62] Masthan S K, Rao K S R, Kaluschnyaya L, Yunusov S M, Shur V B, Volpin M E, *Indian J.*

- Chem. Sect A -Inorg. Bio-Inorg. Phys. Theor. & Anal. Chem.*, **1994**, 33(9), 816- 819
- [63] Boudart M, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1981**, 23, 1
- [64] Fastrup B, *J. Catal.*, **1997**, 168(2), 235- 244
- [65] Katz G, Kosloff R, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103(21), 9475- 9481
- [66] Kuchaev V L, Shaptina E N, Avetisov A K, *Kinet. Catal.*, **1995**, 36(5), 668- 672
- [67] Mckee C S, *Appl. Catal. A -Gener.*, **1995**, 127(1- 2), N4- N5
- [68] Tsai K R, *Paper Presented at the Post Congress Symposium on Nitrogen Fixation after the 7th ICC, Tokyo, 1980*
- [69] 朱龙根 (Zhu L G), 戴安邦 (Dai A B), 固氮通讯 (*Comm. Nitrogen Fixation*), **1981**, 1, 12
- [70] 黄开辉 (Huang K H), 厦门大学学报 (自然科学版) (*J. Xiamen Univ.*), **1978**, 3, 130
- [71] Huang K H, in *New Horizons in Catalysis* (eds. Seiyama T, Tanabe K), Kodansha-Elsevier, Tokyo-Amsterdam, **1981**
- [72] Wei T C, Phillips J, *Adv. Catal.*, **1996**, 41, 359- 421
- [73] 廖代伟 (Liao D W), 王仲权 (Wang Z Q), 张鸿斌 (Zhang H B), 蔡启瑞 (Cai Q R), *Scientia Sinica (Science in China B)*, **1987**, 30(3), 246- 255
- [74] 廖代伟 (Liao D W), 林种玉 (Lin Z Y), 蔡启瑞 (Cai Q R), 厦门大学学报 (自然科学版) (*J. Xiamen Univ.*), **1996**, 35(5), 734- 738
- [75] Chen H B, Liao Y Y, Zhang H B, Tsai K R, *Chin. Chem. Lett.*, **1993**, 4(5), 457
- [76] Zhang H B, Schrader G L, *J. Catal.*, **1986**, 99, 461- 471
- [77] Liao D W, *J. Mol. Struct.*, **1985**, 121, 101- 107
- [78] 黑美军 (Hei M J), 陈鸿博 (Chen H B), 林贻基 (Lin Y J) 等, 厦门大学学报 (自然科学版) (*J. Xiamen Univ.*), **1997**, 6, 879- 885

## 《化学进展》近期要目预告

过硼酸钠在有机物选择性氧化反应中的应用 (徐宏)

硝酮在天然化合物全合成中的应用 (赵宝祥)

化学中的人工神经网络法 (许禄)

金属配合物作为DNA 结构探针的研究进展 (杨频 宋宇飞)

颗粒流体两相流模拟研究进展 (王维 李佑楚)

表面化学反应体系中非线性问题的理论研究 (辛厚文 侯中怀)

石杉碱甲的合成及结构改造研究进展 (曾繁星 蒋华良 杨玉社 陈凯先 嵇汝运)

与铬鞣有关的胶原化学研究进展 (林伟 穆畅道 张铭让)

[4+ 3] 环加成反应研究进展 (欧立公 白东鲁)

超大规模集成电路硅片溶液清洗技术的进展 (张树永 郭永榔 曹宝成 于新好)