

研究简报

LaNi₄Fe催化合成氨反应性能的研究

阎杰 汪根时 刘少勇 王文龙 宋德瑛

(南开大学化学系, 天津)

用冶金法、还原扩散法、共沉淀法制得了LaNi₄Fe, 并对其催化合成氨反应性能进行了研究。实验结果表明: 还原扩散法, 共沉淀法制得的LaNi₄Fe催化活性均比冶金法好。X-射线分析指出LaNi₄Fe在合成氨反应过程中变为Ni₄Fe和LaN。

关键词: 还原扩散 共沉淀 LaNi₄Fe催化活性 合成氨

我们在研究LaNi₄Fe贮氢材料时发现, 它可在较温和的条件下可逆地吸放氢。我们试图将它用作氮合成反应的催化剂, 实验表明LaNi₄Fe在合成氨反应中有一定的催化活性。

一、实验部分

1. 冶金法: 将摩尔比为1:4:1的金属La、Ni、Fe在WS-1小型非自耗电弧炉中, 高纯氩气保护下, 反复熔炼数次即得。

2. 还原扩散法: 有人曾用还原扩散法以CaH₂作还原剂制得LaNi₅⁽¹⁾和LaNi_{5-x}Cu_x⁽²⁾。本文用金属钙作还原剂。

按摩尔比为1:4的量称取铁粉和镍粉, 与1.1倍理论量的La₂O₃放在一起研磨混匀, 然后, 将理论量3倍的金属钙屑与研细的混和物按照混和物—钙分层方式放入管式炉的镍舟中。氢气氛下升温到1100℃, 恒温4小时后, 自然冷却至室温, 样品依次用水浸泡, 再用稀盐酸、蒸馏水、无水乙醇洗涤, 干燥后即得产品。

3. 共沉淀法:

(1) 制备FeNi₄(C₂O₄)₅·XH₂O: 配制摩尔比为Fe²⁺:Ni²⁺=1:4的溶液, 将超过计算量50%的草酸溶于无水乙醇中, 两者在电磁搅拌下并流沉淀, 静置后抽滤, 烘干即得FeNi₄(C₂O₄)₅·XH₂O。

(2) FeNi₄和LaNi₄Fe的制备: 取一定量的FeNi₄(C₂O₄)₅·XH₂O, 在管式炉中, 600℃下通H₂还原, 恒温2.5小时后即得FeNi₄合金。然后与La₂O₃、Ca反应得到LaNi₄Fe, 其反应物之间的比例, 反应条件, 后处理方法均与“还原扩散法”相同。

二、样品 LaNi_4Fe 的分析

1. 物相鉴定: 用D/max-rA X—射线衍射仪对上述三种方法制得的样品进行物相分析, 其结果基本相同, 属 CaCu_2 立方晶系。

2. 化学元素组成分析: 用VF-320 X—荧光分析仪测得其元素组成, 冶金法为 $\text{La}_{1.07}\text{Ni}_4\text{Fe}_{1.01}$, 还原扩散法为 $\text{La}_{1.08}\text{Ni}_4\text{Fe}_{1.02}$, 共沉淀法为 $\text{La}_{1.01}\text{Ni}_4\text{Fe}_{0.99}$ 。

三、结果与讨论

LaNi_4Fe 的催化活性是在合成氨催化活性评价装置上进行的^[3]。所用的气体是 $\text{N}_2:\text{H}_2 = 1:3$ (体积比) 标准混合气。测试前 LaNi_4Fe 要在一定条件下用 H_2 进行活化^[4]。实验表明, LaNi_4Fe 经 H_2 活化后, 其催化性能大为提高, 冶金法制得的 LaNi_4Fe 不经 H_2 活化几乎没有催化活性, 而还原扩散法, 共沉淀法制得的 LaNi_4Fe 不经 H_2 活化也有一定的催化活性。

不同的因素对催化反应有不同的影响, 结果如下:

1. 温度对催化反应的影响: 为了比较这三种方法制得的 LaNi_4Fe 的催化活性, 实验均在相同的条件下进行。

图1是在压力为 50kgf/cm^2 , 空速为 15000h^{-1} 的条件下, 反应速率与温度的关系。从图看出: 在相同反应温度下, 共沉淀法和还原扩散法制得的样品催化活性均高于冶金法样品。

2. 压力对催化反应的影响: 从图2可知三种样品在反应温度为 510°C , 空速为 15000h^{-1} 的条件下, 合成氨的反应速率随压力的变化 (在实验范围内) 呈线性关系, 即随着压力的增加, 反应速率增大。共沉淀法和还原扩散法样品的催化性能优于冶金法样品。

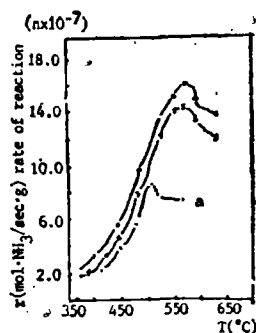


图1 γ -T关系图

Fig. 1 Graph of $\gamma(\text{mol}\cdot\text{NH}_3/\text{sec}\cdot\text{g})$ - $T(^{\circ}\text{C})$

- a. sample of metallurgy
- b. sample of diffusion
- c. sample of coprecipitation

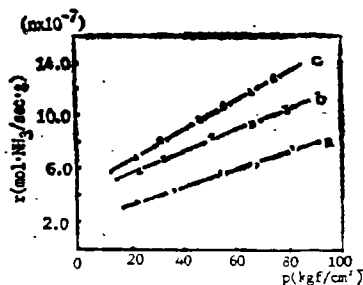


图2 γ -P关系图

Fig. 2 Graph of $\gamma(\text{mol}\cdot\text{NH}_3/\text{sec}\cdot\text{g})$ - $P(\text{kgf/cm}^2)$

3. 空速对催化反应的影响: 图3是三种样品在反应温度为 510°C , 压力为 50kgf/cm^2 下反应速率随空速的变化, 空速越大, 反应速率也越大。此图也说明共沉淀法和还原扩散法样品较冶金法样品催化活性高。

4. 反应后催化剂组分的变化: LaNi₄Fe在催化合成氨反应后, 原有的LaNi₄Fe特征峰完全消失, 而生成LaN和FeNi₄的特征峰。其结果如图4所示。

从LaN单独对合成氨的催化性能看, 它的催化活性是很低的, 因此发生催化作用主要是Ni和Fe原子。

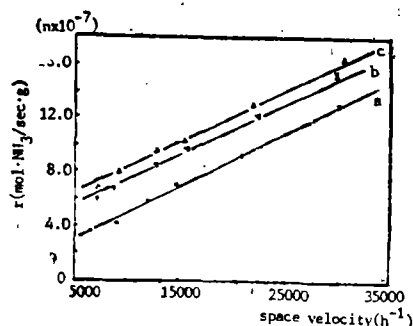


图3 反应速率——空速关系图

Fig. 3 Graph of rate of reaction (mol·NH₃/sec·g) and space velocity (h⁻¹)

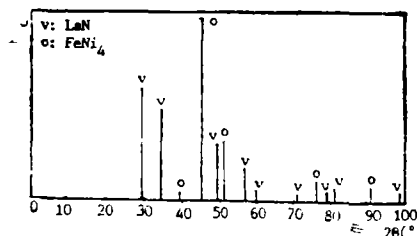


图4 LaNi₄Fe 经氨合成后衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of LaNi₄Fe after ammonia synthesis

5. 催化剂比表面对催化反应的影响: 不同方法制得的LaNi₄Fe催化性能之所以存在差别, 主要原因是与它们的比表面有密切关系。将三种样品过100目筛, 发现冶金法样品的比表面最小, 而共沉淀法样品的比表面最大, 所以共沉淀法样品的催化活性最强。其测定结果如表1。

表1 样品比表面测定结果

Table 1 Tested Value of Surface Specific for Samples

sample	sample of metallurgy	sample of diffusion	sample of coprecipitation
specific surface (m ² /g)	0.89	1.47	2.06

初步试验表明, LaNi₄Fe做为合成氨的催化剂, 热稳定性能良好, 经过约150小时的降温、升温试验, 其催化活性没有降低。若能进一步提高LaNi₄Fe的比表面, 则有可能应用于合成氨反应。

参 考 文 献

- [1] 申泮文、汪根时等, 高等学校化学学报, 1(2), 109(1980)。
- [2] 郑朝贵、董成等, 金属学报, 20(6), 12(1984)。
- [3] 朱怀勇, 南开大学一九八六年硕士论文。
- [4] 申泮文、汪根时等, 稀土, (3)14(1981)。

CATALYTIC ACTIVITY OF LaNi_4Fe FOR SYNTHESIS OF AMMONIA

Yan Jie Wang Genshi Liu Shaoyong Wang Wenlong Song Deying

(*Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin*)

The title compound has been prepared by use of metallurgy, reduction-diffusion and coprecipitation methods. It has catalytic activity for synthesis of ammonia. Experimental results show that the catalytic activity of LaNi_4Fe made by coprecipitation or reduction-diffusion is better than that of LaNi_4Fe made by metallurgy.

X-ray diffraction pattern shows that LaNi_4Fe convert into Ni_4Fe and LaN in the process of synthesis of ammonia.

Keywords reduction-diffusion coprecipitation catalytic activity of LaNi_4Fe synthesis of ammonia