

金属蒸气法制备 $\text{Fe}_n/\text{MgO-400}$ 催化剂

吴世华* 张允什 申泮文

(南开大学化学系, 天津 300071)

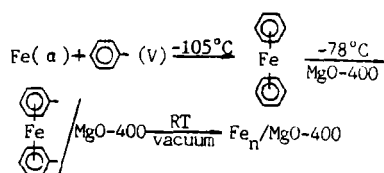
作者应用一种新的方法, 金属蒸气法, 制备了负载金属催化剂 $\text{Fe}_n/\text{MgO-400}$ 。对其进行了 TEM, XRD, Mossbauer 和化学吸附测定。TEM, XRD 和化学吸附结果表明该催化剂 Fe_n 平均粒度很小 ($< 1.7\text{nm}$), 分散度极高。Mossbauer 谱表明 Fe_n 原子簇以零价态存在。作者还研究了 $\text{Fe}_n/\text{MgO-400}$ 在 F-T 反应中的催化性质。

关键词: 金属蒸气合成 负载金属催化剂 分散度 Fischer-Tropsch 反应

金属蒸气合成法是本世纪六十年代末刚刚发展起来的一种新的合成方法⁽¹⁾。长期以来人们主要应用这种方法合成新型无机和金属有机化合物⁽²⁾。近年来, 一些专家开始利用这项技术合成新材料并获得了可喜的成果。Klabunde 和 Ozin 最近把金属蒸气合成技术应用于制备负载金属催化剂获得成功, 从而诞生了一种制备金属催化剂的新方法, 称之为溶剂化金属原子分散技术⁽³⁻⁴⁾。在此基础上我们设计了一种类似于常规制备负载金属催化剂的浸渍法—溶剂化金属原子浸渍 (SMAI) 法。这种方法可以排除常规法制备负载催化剂常用的干燥, 煅烧, 高温还原等步骤和避免制备过程中烧结现象发生, 是制备分散度高的零价金属催化剂的好方法。

实 验 部 分

1. 催化剂的制备 SMAI 法制备 $\text{Fe}_n/\text{MgO-400}$ 催化剂的过程如下,



MgO 在高真空系统上于 10^{-4} 托和 400°C 下脱羟基 4 小时得 MgO-400 。

甲苯经金属钠处理后于氮气流下回流, 再于高真空系统上“冻结—融化”脱氧三次。

二甲苯铁 (O) 配合物溶液是在金属原子反应器 (图 1) 中制备的。制备过程是: 装有 500mgFe 和 5mgFe^{57} 的 $\text{W-Al}_2\text{O}_3$ 坩埚称重后固定在两电极之间。向反应瓶内导入 150ml 上述处理过的甲苯。用液氮—戊烷浴将反应瓶冷却至 -105°C , 开动旋转装置, 待体系压力 $< 10^{-3}$ 托后接通电极电源加热坩埚, 逐渐加大电压直到获得合适的金属蒸发速度。大约 1 小时左右金属蒸发完毕, 铁原子和甲苯共凝聚在反应瓶壁上生成二甲苯铁。温度升至 -96°C 左右共凝聚物融化落入瓶底。二甲苯铁溶液利用真空线转移到干冰—丙酮浴冷却下的 MgO-400 载体上,

本文于 1988 年 9 月 10 日收到。

* 通讯联系人。

在氮气保护下于 -78°C 下搅拌浸渍 4 小时, 然后缓慢升至室温, 在此过程中二甲苯铁分解成 Fe_n 原子簇和甲苯。真空除甲苯得到 $\text{Fe}_n/\text{MgO}-400$ 催化剂, 所得样品直接用于各种测定。

2. TEM 测定

TEM 测定在 Philips 300TEM 电镜上进行。样品磨细后撒在镀碳铜网上, 真空镀碳膜, 在 100kV 电子束下观察。

3. XRD 测定 1 等描述的固定体积真空线上进行的。用 CMT-1000 电容压力计 (精确度在 0.1 托以内) 测量平衡压力。

5. Mossbauer 谱 使用 W-500 Mossbauer 光谱仪。放射源为 50mCi 的 ^{57}Co (Rh)。Mossbauer 谱用电子计算机拟合成 Lorentzian 线形。零化学位移用铁箔校准。

6. 催化性质测定 Fischer-Tropsch 反应在 Pyrex 玻璃制作的连续微反应器中进行, 反应压力为一大气压。反应器与 Varian 3700 气相色谱仪连接, 数据处理由 Apple II c 微机完成。

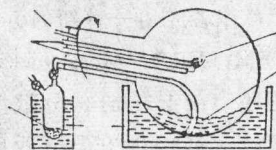


图 1 金属蒸气法制备负载催化剂装置

Fig.1 Apparatus for supported catalyst preparation via metal vapour method

结 果 与 讨 论

1. $\text{Fe}_n/\text{MgO}-400$ 催化剂 Fe_n 颗粒大小表征

已知一些反应的转化数(Turnover Number)与催化剂的金属颗粒大小有关。因此测定催化剂的金属颗粒大小, 弄清它与催化活性和选择性的关系十分重要。我们采用了三种方法(TEM, XRD 和化学吸附)来测定 Fe_n 原子簇的颗粒大小。

(i) TEM 观察结果如图 2 所示。由于 Fe 晶粒与 MgO 之间对比度较差, 只能在载体边缘或薄层处观察到园点状的 Fe_n 颗粒。把电镜图光学放大到 50 万倍, 统计三张照片共 510 个 Fe_n 颗粒, 计算一定直径范围内 (如 1.1-2.0nm) Fe_n 粒子数目占总 Fe_n 粒子数的百分比得到

$\text{Fe}_n/\text{MgO}-400$ 的 Fe_n 颗粒大小分布, 如图 3 所示。晶粒的数平均直径 d_n 采用 $d_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$

式计算。 n_i 为某一直径增量中粒子数, d_i 为某一直径增量中特征直径。计算结果为 $d_n = 1.7\text{nm}$ 。

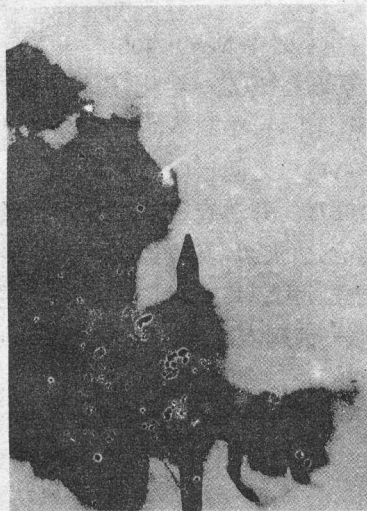
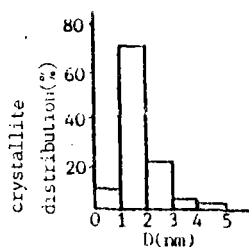
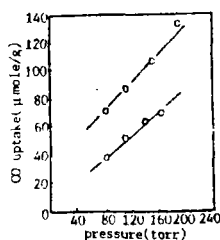


图 2 $\text{Fe}_n/\text{MgO}-400$ 电镜图

Fig.2 Transmission electron micrograph of $\text{Fe}_n/\text{MgO}-400(200000\times)$

图3 $\text{Fe}_n/\text{MgO-400}$ 颗粒大小分布图Fig.3 Crystallite size histogram of $\text{Fe}_n/\text{MgO-400}$

(ii) CO 化学吸附是在 77.4K 下进行的。吸附之前样品在 100℃ 和 10^{-6} 托下除表面杂质 2 小时。第一次吸附为 CO 总吸附量 (可逆吸附+不可逆吸附量)。第一次吸附完成后抽真空两小时, 进行第二次吸附 (可逆吸附)。两次吸附等温线如图 4 所示。两次吸附量之差就是 CO 的化学吸附量。利用 Dumesic^[6] 方法计算平均颗粒大小, $d(\text{nm}) = C/D$, $C = 0.85\text{nm}$, $D = \text{Fe}_s/\text{Fe}_t$, Fe_s 为表面铁原子数, Fe_t 是总的铁原子数。表面化学计量数 $\text{Fe}:\text{CO} = 2:1$ 。或者假设 CO 分子为球形, 按其横截面为 0.135nm^2 进行计算, 两种方法计算结果一致, $d = 1.1\text{nm}$ 。

图4 $\text{Fe}_n/\text{MgO-400}$ 在 77.4K 下 CO 吸附等温线Fig.4 CO isotherms on $\text{Fe}_n/\text{MgO-400}$ at 77.4K

(iii) XRD 增宽法测定 $\text{Fe}_n/\text{MgO-400}$ 样品 Fe_n 颗粒大小时, 在衍射图上观察不到 Fe 的衍射峰。基于 XRD 的测量极限, 可以认为样品中 Fe_n 颗粒平均直径小于 30 Å。这与 TEM 和 CO 化学吸附的测量结果完全相符。三种方法所得到的结果总结于表 1 中。由表 1 和图 3 可以看出 $\text{Fe}_n/\text{MgO-400}$ 催化剂 Fe_n 颗粒很小而且颗粒大小分布范围很窄。

表 1 Fe_n 平均颗粒大小(nm)表征

Table 1 Characterization of Average Size of Fe_n Particles			
sample	CO chemisorption	XRD	TEM
0.51% $\text{Fe}_n/\text{MgO-400}$	1.1	< 3.0	1.7

2. $\text{Fe}_n/\text{MgO-400}$ 催化剂 Fe_n 价态表征

金属原子反应器中刚刚蒸发出来的 Fe 蒸气 99% 以上是以原子状态存在。这种极活泼的 Fe 原子和以后生成的二甲苯铁 (O) 配合物, 甚至负载在 MgO 上的小的 Fe_n 原子簇对空气都十分敏感, 极易被氧化。弄清 $\text{Fe}_n/\text{MgO-400}$ 制备过程中是否被氧化以及 Fe_n 的价态十分重要。我们用 Mossbauer 技术测定了样品中 Fe_n 的价态。掺有 $\text{Fe}^{57}(1\%)$ 的 $\text{Fe}_n/\text{MgO-400}$ 样品的 Mossbauer 谱如图 5 所示。本样品的化学位移 ($I_s = 0.08$) 与文献^[7] 中报导的 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 脱羰基制得的 Fe_n/MgO 化学位移 ($I_s = 0.06$) 以及金属蒸气法制得的 $\text{Fe}_n/\text{沸石}$ 化学位移 ($I_s = 0.07$) 值很一致。这说明在样品制备过程中 Fe 没有被氧化。由图 5 还可以看出 Mossbauer 谱没有磁超精细分裂且具有较大的电四极矩分裂, 这说明样品中 Fe_n 的平均粒度很小, 具有超顺磁性。

3. $\text{Fe}_n/\text{MgO-400}$ 在 F-T 反应中的催化性能

催化剂在手套箱中装入微反应器中, 先用氩气吹洗 4 小时, 升温至 100℃, 通 H_2 气 3 小时, 再升温至 200℃, 继续通 H_2 气 12 小时。这样处理后, 2:1 的 H_2 和 CO 通过催化剂床。

催化性质实验结果如表 2 所示。由催化实验结果可以看出 (1) $\text{Fc}_n/\text{MgO-400}$ 催化剂大约在 230°C 时已经出现 F-T 反应催化活性, 随着温度升高催化活性增大, 选择性没有明显变化。(2) 碳氢化物产物分布规律与 Schulz-Flory (SF) 所描述的 F-T 反应碳氢产物分布规律不符^[9]。相比之下, $\text{Fc}_n/\text{MgO-400}$ 对 C_2 和 C_3 产物都有较高的选择性, 这与 Fc_n 的颗粒小, 分散度高 (77.3%) 有关。因为根据 Jacobs^[10], F-T 产物分布与金属颗粒大小直接有关, 分散度越高, 生成较高分子量的碳氢化物选择性越高。我们的实验结果也支持了这一点。例如 $\text{Fc}_n/\text{MgO-200}$ 催化剂, 其分散度较低 (47%), 在 250°C 时用于催化 F-T 反应的主要产物是甲烷。为了比较, $\text{Fc}_n/\text{MgO-400}$ 和 $\text{Fc}_n/\text{MgO-200}$ 在 250°C 下的 F-T 反应产物分布同时示于图 6 中。(3) 在一定温度下, $\text{Fc}_n/\text{MgO-400}$ 很快 (30 分钟) 达到催化活性极大值, 然后催化活性随时间增长而逐渐降低。催化剂迅速达到催化活性极大值是因为 Fc_n 颗粒极小, 在形成碳化铁相时扩散势垒很低。

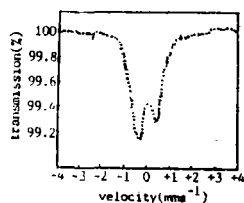


Fig.5 $\text{Fc}_n/\text{MgO-400}$ 室温 Mossbauer 谱

Fig.5 Room temperature Mossbauer spectra of $\text{Fc}_n/\text{MgO-400}$

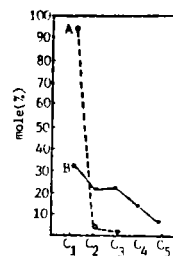


图 6 碳氢产物分布图(250°C)

Fig.6 Hydrocarbon product distribution

(A) $\text{Fc}_n/\text{MgO-200}$ (B) $\text{Fc}_n/\text{MgO-400}$

表 2 $\text{Fc}_n/\text{MgO-400}$ 在 F-T 反应中催化活性和碳氢产物分布

Table 2 Catalytic Activity and Hydrocarbon Product

Distribution for $\text{Fc}_n/\text{MgO-400}$ Catalyst in F-T Reaction

catalyst	reaction temperature ($^\circ\text{C}$)	turnover number $\times 10^5$ (s^{-1})	hydrocarbon product distribution (mole%)				
			C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
0.51% $\text{Fc}_n/\text{MgO-400}$	250	1.6	32	22	23	15	7
0.51% $\text{Fc}_n/\text{MgO-400}$	300	5.2	40	30	20	6	4
0.51% $\text{Fc}_n/\text{MgO-400}$	350	10.5	40	32	22	4	2

综合 TEM, XRD, Mossbauer, 化学吸附和 F-T 反应的测定结果不难看出, 金属蒸气合成法制备的溶剂化金属原子于低温下浸渍载体可获得粒度小, 分散度高的负载金属催化剂。由于这种催化剂金属还原度高, 分散度高, 使得它在某些反应中表现出极高的催化活性和选择性。与普通方法相比, 金属蒸气法制备的负载金属催化剂显示了某些独特的优点, 予期将会有良好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Timms, P.L., *J. C. S. Chem. Comm.*, 1003(1969).
- [2] Blackborrow, J.R., Young, D., *Metal Vapor Synthesis in Organometallic Chemistry*, Springer Verlag, Berlin (1979).
- [3] Klabunde, K.J., *J. Mol. Catal.*, **21**, 57(1983).
- [4] Nazar, L.F., Ozin, G.A. et al., *J. Mol. Catal.*, **21**, 313(1983).
- [5] Lund, C.R.F. et al., *J. Catal.*, **57**, 105(1979).
- [6] Dumesic, J.A. et al., *J. Catal.*, **37**, 513(1975).
- [7] Nazar, L.F. et al., *Angew. Chem. Suppl.*, 898(1983).
- [8] Bussiere, P., *Revue. Phys. Appl.*, **16**, 477(1980).
- [9] Biloen, P. et al., *Adv. Catalysis*, **30**, 165(1981).
- [10] Jacobs, P.A. et al., *J. Catal.*, **65**, 328(1980).

PREPARATION OF $\text{Fc}_n/\text{MgO-400}$ CATALYST BY METAL VAPOR METHOD

Wu Shihua Zhang Yunshi Shen Panwen

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

A new method, the metal vapor method, was employed to prepare supported metal catalyst $\text{Fc}_n/\text{MgO-400}$. The iron atom precursor complex bis(toluene)iron(O) formed in the metal atom reactor was transferred and impregnated (-78°C) into the MgO dehydroxylated at 400°C , followed by removal of the toluene under vacuum. Catalyst $\text{Fc}_n/\text{MgO-400}$ prepared in this way was characterized by TEM, XRD, Mossbauer and chemisorption techniques. The results of TEM, XRD, and chemisorption were in good agreement with each other and indicated the average size of Fc_n particles was quite small ($<1.7\text{nm}$) and the dispersion was very high. Mossbauer measurement showed Fc_n clusters were in a zerovalent state, thus indicating that no oxidation occurred during the preparation. The catalytic properties of $\text{Fc}_n/\text{MgO-400}$ in the Fischer-Tropsch reaction were also studied. The preliminary results showed that the activity of this catalyst for F-T catalysis began around 230°C at 1 atm pressure and increased as the reaction temperature rose. The resultant hydrocarbon distribution does not obey Schulz-Flory behaviour. A relative higher selectivity for C_2 , C_3 hydrocarbons was observed.

Keywords: metal vapor synthesis supported metal catalyst dispersion

Fisher-Tropsch reaction