

Mössbaueruntersuchungen an Magnetit in Katalysatoren für die Ammoniaksynthese

Von

Todor Peev

Institut für physikalische Chemie, Chemisch-Technologische Hochschule,
Burgas, Bulgarien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Dezember 1975)

Mössbauer Investigation of Magnetite in Catalysts of Ammonia Synthesis

Mössbauer spectra of samples of catalysts used in the industrial production of ammonia have been obtained. The differences in the relations of the intensities of the gamma-resonance lines, stipulated for iron in tetrahedric and octahedric coordinations in the magnetite lattice, the presence of quadrupole splitting and additional lines stipulated probably for the presence of ferrites have been analyzed. Some possibilities for studying the influence of the promoters by means of Mössbauer spectroscopy have been discussed.

Mössbaueruntersuchungen an Magnetit¹⁻³ haben gezeigt, daß das γ -Resonanzspektrum desselben auf die Überlagerung von drei seine umgekehrte Spinellstruktur wiedergebenden Zeeman-Sextetten zurückzuführen ist. Bekanntlich sind die Eisenionen in einer Elementareinheit des Magnetits auf Tetraeder- (Lage A) und Oktaederkoordination (Lage B) verteilt. Nach der Theorie von Verwey handelt es sich um einen Elektronenaustausch zwischen den Ferri- und Ferroionen im Oktaederzustand. Aus diesem Grunde lassen sich in Mössbauerspektren bei Zimmertemperatur zwei Sextette mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2 bestimmen, die dem Eisen in Lage A (8 Fe³⁺) bzw. in Lage B (8 Fe³⁺ und 8 Fe²⁺) entsprechen.

Magnetit ist der Hauptbestandteil der in der Ammoniaksynthese verwendeten oxydierten Katalysatorform. Spektren von doppelt mit K₂O und Al₂O₃ in unterschiedlicher Konzentration promotierten Katalysatoren wurden in ⁴ untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß

Tabelle 1. Promotorgehalt der untersuchten Proben

Verbindung	Menge in Gew%			
	1	2	3	4
Al ₂ O ₃	2,98	3,39	3,24	2,51
K ₂ O	1,16	0,73	0,51	1,22
CaO	2,61	4,38	1,53	3,67
SiO ₂	0,67	0,85	0,44	0,52
NiO	0,015	0,015	0,017	0,007
CuO	0,083	0,066	0,01	—
MnO	0,021	0,017	0,010	0,034
MgO	0,26	0,11	0,36	—

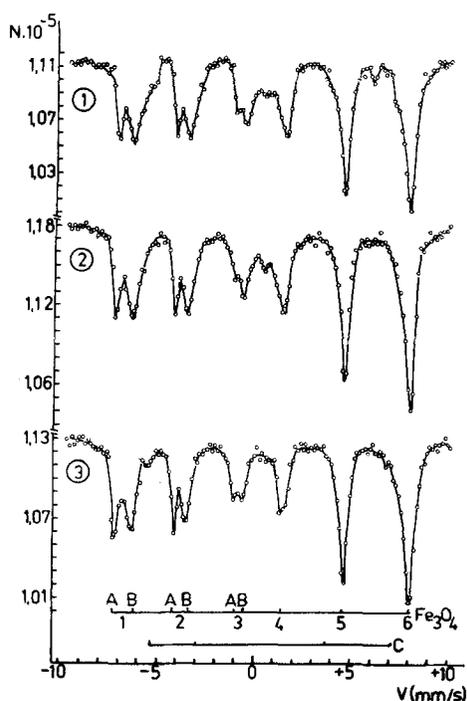


Abb. 1. Mössbauerspektren der oxydierten Form von Industriekatalysatoren (Probe 1, 2 und 3) bei Zimmertemperatur

K₂O die Menge dreiwertigen Eisens in Lage A erhöht; Al₂O₃ begünstigt die Bildung einer neuen Phase durch Umsetzung mit Magnetit.

Die Aufgabe vorliegender Arbeit besteht in dem Vergleich und der Analyse der Mössbauerspektren von Proben verschiedener bei der Ammoniaksynthese verwendeter Katalysatoren, die als 1, 2, 3 und 4 (reduziert) bezeichnet werden.

In Tab. 1 sind die Promotormengen (in Gew%) in Proben der untersuchten Muster zusammengestellt. Die Angaben erfolgten auf Grund von Spektralanalysen, die im Zentralen Wissenschaftlichen Forschungslabor der Chemisch-Technologischen Hochschule Burgas durchgeführt wurden.

Die γ -Resonanzspektren wurden mittels einer ^{57}Co -Quelle in Chrom bei 78 und 298 K aufgenommen. Die Eichung der Geschwindigkeitsskala erfolgte nach dem Spektralzentrum metallischen Eisens. Die für oxydierte Katalysatorproben gewonnenen Mössbauerspektren

Tabelle 2. Parameter der Mössbauerspektren von Katalysatoren*

Probe	Partial- spektrum	H_{eff} , kOe	δ mm/sek	Δ mm/sek
1	A	492 ± 10	$0,40 \pm 0,06$	$-0,16 \pm 0,06$
	B	463 ± 10	$0,74 \pm 0,06$	$-0,09 \pm 0,06$
	C	(404)	(0,53)	(-0,81)
2	A	489 ± 10	$0,38 \pm 0,06$	$-0,34 \pm 0,06$
	B	468 ± 10	$0,38 \pm 0,06$	$-0,15 \pm 0,06$
	C	(403)	(0,43)	(-0,40)
3	A	494 ± 10	$0,41 \pm 0,06$	$0,10 \pm 0,06$
	B	474 ± 10	$0,74 \pm 0,06$	$0,03 \pm 0,06$
	C	(417)	(0,50)	(-0,90)

* Die in Klammern angegebenen Parameter sind mit ungenügender Genauigkeit errechnet.

sind auf Abb. 1 dargestellt. In Tab. 2 sind die effektiven Magnetfelder H_{eff} , die Isomeriewerschiebungen δ und die Quadrupolaufspaltungen Δ für Eisen in den Lagen A und B in der umgekehrten Spinellstruktur des Magnetits, sowie für ein anderes Sechslinienspektrum C zusammengestellt.

Die in der Tab. 2 angeführten Parameter für Eisen in Tetraeder- und Oktaederkoordination stehen in guter Übereinstimmung mit den in ¹⁻⁴ veröffentlichten Angaben für Magnetit und Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese. Konstatiert wurden jedoch auch einige Differenzen, auf die im Folgenden eingegangen werden soll.

In den für die Ammoniaksynthese bestimmten Katalysatoren ist das Intensitätsverhältnis der beiden durch das Vorhandensein zweier Untergitter im Eisen bedingten Linien etwa 1, und nicht 1:2, wie im reinen Magnetit. Das ist ein Hinweis auf eingetretene Veränderungen, die ihren Ausdruck im Anwachsen der Menge dreiwertigen Eisens in Tetraederkoordination und in gestörter Stöchiometrie fin-

den. Unserer Meinung nach liegt der Grund dafür in der kollektiven Wirkung der Promotoren. Eine Beziehung zwischen den Wirkgrößen oder den Linienintensitäten und der Probenzusammensetzung wurde nicht festgestellt. In allen Spektren trat jedoch noch ein Sechslinienpektrum auf, das auf Abb. 1 und in Tab. 2 mit *C* bezeichnet wird. Augenscheinlich handelt es sich um eine neue Verbindung, die im reinen Magnetit fehlt. Auch in ⁴ wird diese Verbindung nicht erwähnt. Die Isomerieverschiebung $\delta_{\text{mitt}} = 0,48$ mm/s weist auf eine Verbindung des dreiwertigen Eisens mit stark gestörter Symmetrie hin. Es ist anzunehmen, daß dieses Sextett einer Superfeinstruktur von entstandenen Ferriten angehört. Für MnFe_2O_4 geben *Tanaka et al.*⁵ $H_{\text{eff}} = 425$ kOe und $\delta = 0,49$ mm/s. Diese Parameter stehen in guter Übereinstimmung mit den von uns ermittelten.

Von Interesse sind auch die Spektren der Proben 1, 2 und 3 bei 78 K. Bei Temperaturen unter 120 K verbietet sich der Elektronenübergang zwischen Ferro- und Ferriionen wegen struktureller Umwandlungen. Die Änderung der Magneteigenschaften wirkt sich auch auf die Mössbauerspektren aus, welche sich in zwei neue Sechslinienpektren umwandeln: Das eine entspricht Fe^{3+} in Tetraeder- und Oktaederkoordination und das zweite Fe^{2+} in Oktaederkoordination. Wir berechneten folgende Parameter: Für Fe^{3+} : $H_{\text{eff}} = 505 \pm 5$ kOe, $\delta = 0,60 \pm 0,06$ mm/s und $\Delta = 0,26 \pm 0,06$ mm/s; für Fe^{2+} : $H_{\text{eff}} = 459 \pm 5$ kOe, $\delta = 0,88 \pm 0,06$ mm/s und $\Delta = -0,07 \pm 0,06$ mm/s. Wesentlicher ist die Veränderung des Flächenverhältnisses, welches nicht mehr $S_{\text{Fe}^{3+}} : S_{\text{Fe}^{2+}} = 2 : 1$ (wie bei reinem Magnetit), sondern etwa 2,5—3 : 1 beträgt. Unserer Ansicht nach ist dieses Ergebnis von wesentlicher Bedeutung. Daraus ergibt sich, daß die Promotoren ein Überwiegen an Ferriionen in den Tetraedern bewirken, Plätze in Oktaederkoordination einnehmen oder Vakanzen in diesen bedingen. Diesbezügliche Literaturangaben sind uns nicht bekannt.

Für die in Tab. 2 angeführten Parameter ist das Vorhandensein einer Quadrupolaufspaltung in den Spektren charakteristisch, im Gegensatz zu denen des Magnetits. Diese allerdings schwach ausgebildete Erscheinung läßt sich mit der Tatsache erklären, daß industriemäßige Katalysatoren grundsätzlich unter Bedingungen gewonnen werden, die vom thermodynamischen Gleichgewicht abweichen, mit dem Ziel der Schaffung einer höheren Anzahl strukturell und chemisch inhomogener aktiver Zentren. Augenscheinlich führen die Variierung der Eisenmenge in den beiden Untergittern (*A* und *B*) und die spezifischen Gewinnungsbedingungen jeder Fabrikmarke von Katalysatoren zu Strukturdeformationen. Ein Maß der Abweichung der Ladungsverteilung von der sphärischen Symmetrie ist die Quadrupolaufspaltung. Unserer Meinung nach liegt hier eine konkrete Möglichkeit der An-

wendung des Mössbauereffektes, die in direkter Beziehung zum technologischen Prozeß steht.

Die Mössbauerspektren der Proben 1—3 bei geringen Geschwindigkeiten sind auf Abb. 2 gezeigt. Sie umfassen den Zentralbereich der Spektren und unterscheiden sich wesentlich von den entsprechenden in ⁴ für doppelt promovierte Katalysatoren. Die Eichung erfolgte in Hinsicht auf das Spektrum von $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CH})_5\text{NO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Es lassen

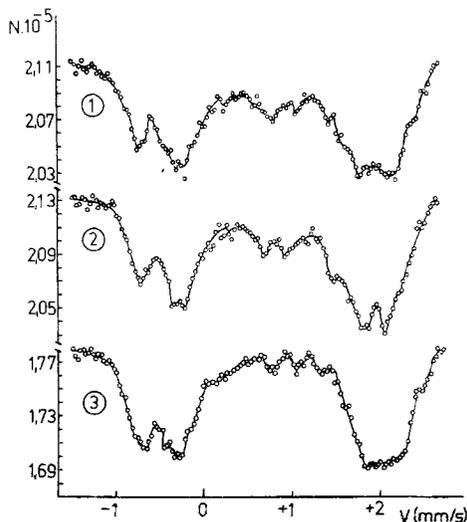


Abb. 2. Mössbauerspektren des Zentralbereiches der Proben 1 bis 3 bei geringem Geschwindigkeitsbereich und Zimmertemperatur

sich eine Reihe von Linien unterscheiden, z. B. bei $0,81 \pm 0,06$ mm/s und $1,08 \pm 0,06$ mm/s in den Spektren 1 und 3; $0,69 \pm 0,06$ mm/s und $0,96$ mm/s in Spektrum 2; $0,15 \pm 0,06$ mm/s und $1,32 \pm 0,06$ mm/s in Spektrum 3, welche zu Dubletten mit den Parametern $\delta_1 = 0,94 \pm 0,06$ mm/s und $\Delta_1 = 0,27 \pm 0,06$ mm/s; $\delta_2 = 0,82 \pm 0,06$ mm/s und $\Delta_2 = 0,27 \pm 0,06$ mm/s; $\delta_3 = 0,73 \pm 0,06$ mm/s und $\Delta_3 = 1,17 \pm 0,06$ mm/s gehören können. Offensichtlich ist auch die Anwesenheit anderer Linien, die vielleicht auf Wüstit, FeAl_2O_4 oder verschiedene Ferrite zurückzuführen sind. Wenn die erwähnten Linien nur das Ergebnis einer Reaktion zwischen Aluminiumoxid und Magnetit wären, so hätten *Yoshioka* und Mitarb.⁴ sie beobachtet. Da sie in der zitierten Arbeit nicht erwähnt werden, und die von uns untersuchten Proben eine ziemlich komplizierte Zusammensetzung aufweisen, erscheint die oben getroffene Annahme hinsichtlich der wahrscheinlichen Zugehörigkeit der Linien recht naheliegend.

Das Mössbauerspektrum eines reduzierten Industriekatalysators (Probe 4) stimmt vollständig mit dem von metallischem Eisen überein. Der Vergleich dieses Spektrums mit den Spektren der oxydierten Katalysatorform (Abb. 1) demonstriert die Möglichkeiten der Kern- γ -Resonanz als Untersuchungsmethode zur Kontrolle des Reduktionsgrades von Katalysatoren für die Ammoniaksynthese mit außerordentlich hoher Genauigkeit bei minimalem Zeitaufwand.

Abschließend läßt sich zusammenfassen, daß die Mössbauer-spektroskopie als äußerst wertvolle Methode zur Bestimmung optimaler Zusammensetzungen (was von erstrangiger Bedeutung für die Katalysatoraktivität ist⁶) und des technologischen Regimes bei der Herstellung von Katalysatoren für die Ammoniaksynthese anzusehen ist. Die von uns durchgeführten Forschungen gestatten den Rückschluß, daß weitere Möglichkeiten in Untersuchungen zum Intensitätsverhältnis partieller Mössbauerspektren, die den Eisenionen in Tetraeder- und Oktaederkoordination entsprechen, zur Verfolgung der Temperaturabhängigkeit der Spektren und zur Erforschung der Quadrupol-aufspaltungen im Zentralteil der Spektren liegen.

Literatur

- ¹ R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov, S. Ofer und E. Segal, Phys. Rev. **122**, 1447 (1961).
- ² V. P. Romanov, V. D. Shecherskij und V. V. Ermenko, Phys. Stat. Sol. (a) **9**, 713 (1962).
- ³ L. Marschak, Diss., Leningrad, 1970.
- ⁴ T. Yoshioka, J. Koezuka und I. Toyoshima, J. Catalysis **14**, 281 (1969).
- ⁵ M. Tanaka, T. Mizoguchi und Y. Aiyama, J. Phys. Soc. Japan **18**, 1091 (1963).
- ⁶ L. D. Kuznecov, P. D. Rabina, V. S. Ssobolevskij und T. Ja. Malyscheva, Trudy GIAP, Chimija i Technologija Azotnych Udobrenii, 1973, 16—27.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. T. Peev
 Institut für physikalische Chemie
 Chemisch-Technologische Hochschule
 BG-8005 Burgas
 Bulgarien