

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Ю. Е. Синяк, С. З. Рогинский, М. И. Яновский,
Изотопный обмен CO_2 , хемосорбированной на же-
лезном катализаторе синтеза аммиака,
Докл. АН СССР, 1958, том 118, номер 4, 727–730

<https://www.mathnet.ru/dan22722>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.80

22 мая 2025 г., 02:37:56



Ю. Е. СИНЯК, член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ
и М. И. ЯНОВСКИЙ

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН CO_2 , ХЕМОСОРБИРОВАННОЙ НА ЖЕЛЕЗНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ СИНТЕЗА АММИАКА

Каталитический синтез аммиака из азота и водорода на железном катализаторе с добавками алюминия и калия явился объектом большого числа исследований, однако природа промотирующего действия этих добавок до сих пор остается невыясненной.

В работе одного из нас ⁽²⁾ среди возможных применений изотопов к исследованию катализаторов подчеркивалось использование измерений скоростей изотопного обмена атомов поверхности с газами. По сравнению с предложенным ранее для изучения неоднородности дифференциальным изотопным методом ^(1, 3-5) кинетический изотопный метод имеет ряд преимуществ, так как при его применении уменьшается вероятность перераспределения молекул и, что весьма существенно, все измерения проводятся при неизменяющемся заполнении поверхности.

Впервые изучение скорости изотопного обмена хемосорбированной окиси углерода на поверхности железного катализатора синтеза аммиака было проведено Айшенсом ⁽⁶⁾. В его опытах константа скорости обмена хемосорбированной C^{14}O с C^{12}O газовой фазы постепенно падала, что нельзя объяснить влиянием взаимодействия, ввиду постоянства заполнения в условиях опыта. Автор приходит к выводу о неоднородности участков, хемосорбирующих CO . Аналогичные результаты получены Н. П. Кейер ⁽⁷⁾, изучавшей изотопный обмен ацетилена над никелевым катализатором. Кинетика обмена удовлетворяет билогарифмическим зависимостям, характерным для широко неоднородных поверхностей с экспоненциальным распределением участков по энергиям активации.

В настоящей работе исследовалась кинетика изотопного обмена CO_2 на дважды промотированном железном катализаторе синтеза аммиака.

Экспериментальная часть

Работа проводилась на дважды промотированном железном катализаторе синтеза аммиака при 21° , восстановленном и запассивированном вне реакционной системы*. Состав катализатора (в процентах): FeO 27,3; Al_2O_3 3,94; K_2O 1,82; CaO 0,084; MgO 0,021; SO_3 0,017; SiO_2 0,16.

По данным В. Н. Шишковой, поверхность катализатора, определенная по БЭТ, составляет $13 \text{ м}^2/\text{г}$.

Запассивированный катализатор помещался в реакционный сосуд и восстанавливался в токе чистого водорода в течение 2 час. при 500° при объемной скорости 15 000.

Активная углекислота получалась из $\text{BaC}^{14}\text{O}_3$ и 96% H_2SO_4 . Полученный газ вымораживался в ловушке с жидким азотом, а неконденсирующиеся газы откачивались до 10^{-4} мм рт. ст. Система очистки состояла из колонок с силикагелем, ловушек с «сухим льдом» и P_2O_5 .

* Пассивация катализатора проводилась по методу, описанному М. И. Темкиным.

Неактивная углекислота получалась пиролитическим разложением бикарбоната натрия и подвергалась такой же очистке.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Существенную часть установки составлял кварцевый реактор 1, в котором помещалась определенная навеска катализатора (4,1 г), счетная камера 2 и магнитный циркуляционный насос 3.

Работа проводилась следующим образом. В калиброванный предварительно объем, на оттренированный

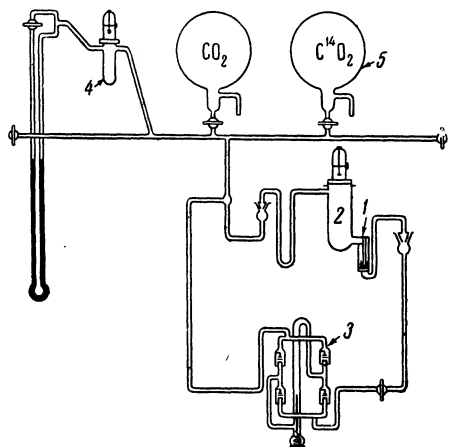


Рис. 1. Упрощенная схема экспериментальной установки; 1 — реактор, 2 и 4 — счетные камеры с торцовыми счетчиками, 3 — магнитный циркуляционный насос, 5 — колбы для хранения газов

контакт пускалась порция активной $C^{14}O_2$. После установления равновесия (через 20 мин.) не поглощенная $C^{14}O_2$ вымораживалась из циркуляционного контура жидким азотом. Предварительными опытами было определено, что адсорбционная емкость образца по CO_2 составляла 3,24 мл (н. т. д.). Затем в контур пускалась порция неактивной CO_2 до давления 100 мм рт. ст. (41 мл) и включался циркуляционный насос. Изменение изотопного состава газовой фазы регистрировалось торцовым счетчиком МСТ-17, вмонтированным в счетную камеру. Для предохранения слюдяного окна счетчика от выдавливания в вакуум (толщина окна $4,5 \text{ мг/см}^2$) применялись специальные стеклянные решетки. В показания счетчика вводилась поправка на самопоглощение в газовой фазе, а в случае больших активностей — на разрешающее время установки.

Непосредственное и непрерывное измерение изотопного состава газовой фазы, использованное в настоящей работе, имеет преимущество перед методом отбора проб, с переводом в активный осадок $BaC^{14}O_3$. В нашей работе имеется возможность проводить измерения через небольшие интервалы времени и с большой точностью. В дальнейшем предполагается осуществить автоматическую запись показаний, используя для этого интегрирующий измеритель скорости счета.

Нижние кривые показывают, что поглощенная CO_2 не десорбируется в атмосфере CO , H_2 и Ag при давлении 500 мм рт. ст. Если же в прибор впускают CO_2 , в газовой фазе наблюдается быстрый рост активности. Как видно из кривых, 75% активности от равновесия появляются за первые 3—4 мин., после чего рост активности весьма незначителен, и примерно через 20—25 час. не удается зарегистрировать заметного изменения активности ($A_{I \text{ обм}}$) в газовой фазе. После установления равновесия CO_2 вымораживалась в калиброванный сосуд (4) со счетчиком МСТ-17 и определялась ее суммарная активность ($A_{I \text{ обм}}$). Было установлено, что $A_{I \text{ обм}}$ составляет величину порядка 40—50% от общего количества поглощенной $C^{14}O_2$. После этого на катализатор пускалась повторно такая же порция неактивной CO_2 . Активность ($A_{II \text{ обм}}$) в газовой фазе росла незначительно. Эта операция была еще раз повторена. Роста активности ($A_{III \text{ обм}}$) в газовой фазе заметить не удалось. Затем реактор был нагрет до температуры 475° . Нагревание вызывает появление в газовой фазе активности (A_{IV}), составляющей примерно 20% от общей активности, поглощенной контактом. Лишь введение в циркуляционный контур водорода при температуре 475° позволяет снять остальную часть активности. Пока еще не удалось установить химический состав газов, выделяющихся после нагревания и при обратной работе катализатора водородом при температуре $475\text{—}500^\circ$.

На рис. 2 представлены только что описанные этапы кинетического опыта. Подобные опыты повторялись многократно, и характер изменений хорошо воспроизводился.

В другой серии опыты проводились следующим образом. На тренированном катализаторе вначале поглощали определенную порцию неактивной CO_2 ($1,64 \text{ см}^3$ н. т. д.), а затем строго дозированную порцию ($0,82 \text{ см}^3$ н. т. д.),

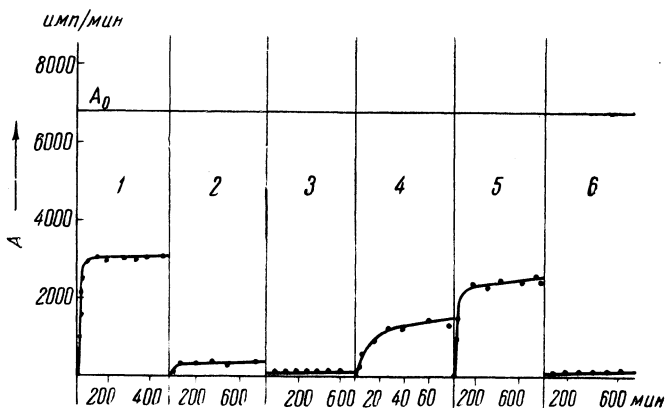


Рис. 2. Переход в газовую фазу хемосорбированной CO_2 при различных условиях. 1, 2 и 3—обработка катализатора тремя последовательными порциями неактивной CO_2 ; 4 — нагрев катализатора при температуре 475° ; 5 и 6 — две последовательные обработки катализатора водорода при температуре 475°

активной C^{14}O_2 , после чего проводился обычный кинетический опыт. В другом опыте такая же порция ($0,82 \text{ см}^3$ н. т. д.) активной C^{14}O_2 поглощалась катализатором непосредственно после тренировки с последующим снятием кривой изотопного обмена (рис. 3).

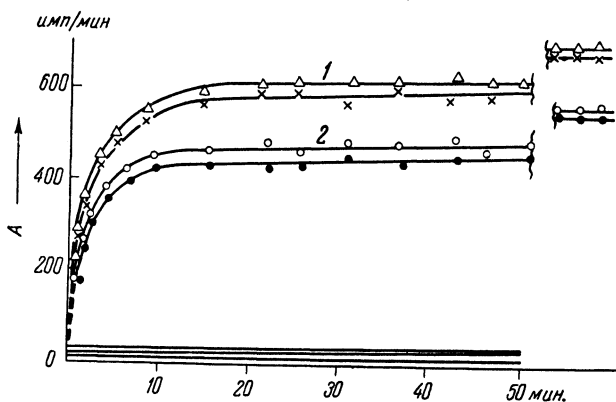


Рис. 3. Зависимость скорости изотопного обмена от порядка заполнения поверхности катализатора. 1 — вначале поглощено $1,64 \text{ мл}$ неактивной CO_2 , а затем $0,82 \text{ мл}$ активной C^{14}O_2 , 2 — активная C^{14}O_2 поглощена непосредственно на тренированный катализатор

Как видно из рис. 3, процент обмена зависит от последовательности поглощения: если активная C^{14}O_2 поглощается вначале, то доля обмена на 15—20% ниже, чем при обратной последовательности.

Доля обмениваемого CO_2 зависит не только от последовательности поглощения, но и от степени заполнения активных участков.

На рис. 4 представлены результаты измерения скорости обмена CO_2 для опытов, в которых на катализатор предварительно было посажено $2,85 \text{ см}^3$ неактивной CO_2 и лишь $0,42 \text{ мл}$ активной C^{14}O_2 . В этом случае доля обмена составляет около $60\text{--}65\%$. Приведенные данные указывают на наличие двух резко отличных по свойствам участков, характеризующих щелочную часть поверхности катализатора. По-видимому, мы имеем дело либо с существованием по крайней мере двух химически различных форм щелочного промотора, либо с наличием набора участков, резко отличных по своей активности.

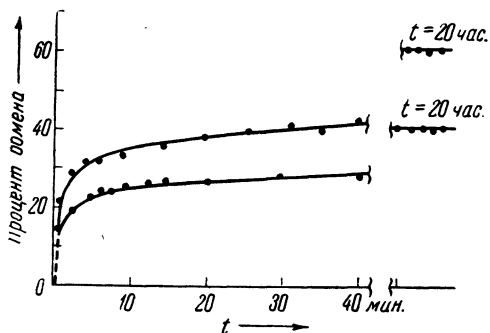
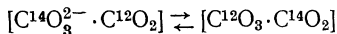


Рис. 4. Зависимости скорости изотопного обмена от степени предварительного заполнения поверхности неактивной CO_2

Широкое обследование большого числа катализаторов синтеза аммиака, различным образом промотированных, позволит глубже подойти к вопросу о промотирующем действии щелочной добавки и о роли CO_2 как каталитического яда.

Отсутствие перехода активности при длительной циркуляции в атмосфере CO , H_2 и Ag и быстрый обмен при наличии в газовой фазе CO_2 указывает на то, что механизм обмена в исследованном случае, по-видимому,

близок к предложенному некоторыми авторами процессу обмена $(^8) \text{CO}_2$ на карбонатах щелочных и щелочно-земельных элементов. По этой схеме первой стадией является адсорбция газа на поверхности карбоната с образованием поверхностного соединения адсорбированной двуокиси с карбонатом



с последующей десорбцией C^{14}O_2 в объем, т. е. происходит двойной обмен с образованием промежуточного комплекса, а не диссоциативный обмен через газовую фазу.

Авторы выражают глубокую благодарность И. П. Сидорову и С. С. Лачинову за предоставление катализаторов и ряд ценных советов при выполнении работы.

Поступило
25 VII 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Roginskii, O. Todes, Acta Physicochim. URSS, 21, 519 (1946). ² С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, сер. физ., 3, № 2, 350 (1940). ³ С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, 1956. ⁴ Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, ДАН, 57, 157 (1947). ⁵ J. T. Kummer, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 73, 2811 (1951). ⁶ R. P. Eischens, J. Am. Chem. Soc., 74, 6167 (1952). ⁷ Н. П. Кейер, Тез. совещ. по применению изотопов в катализе, М., 1956, стр. 61. ⁸ В. А. Шушунов, Б. Г. Зайцев, ЖФХ, 30, № 2, 321 (1956).