



# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Э. Х. Еникеев, А. В. Крылова, Л. Д. Кузнецов,  
С. С. Лачинов, С. З. Рогинский, Работа выхода и  
каталитическая активность железных контактов  
аммиачного синтеза,  
*Докл. АН СССР*, 1960, том 131, номер 5, 1126–  
1129

<https://www.mathnet.ru/dan40009>

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: 18.97.14.84

19 мая 2025 г., 05:26:22



Э. Х. ЕНИКЕЕВ, А. В. КРЫЛОВА, Л. Д. КУЗНЕЦОВ, С. С. ЛАЧИНОВ  
и член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ

### РАБОТА ВЫХОДА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЖЕЛЕЗНЫХ КОНТАКТОВ АММИАЧНОГО СИНТЕЗА

Промышленное производство аммиака основано на использовании железных катализаторов, в которые для повышения активности и устойчивости вводят окись калия и окись алюминия. Несмотря на многочисленные исследования, химическое состояние и механизм действия добавок в работающем контакте до сих пор окончательно не выяснены. Это в еще большей мере относится к другим добавкам ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ), при помощи которых в последнее время удалось значительно улучшить аммиачные катализаторы <sup>(1)</sup>. В ряде теоретических исследований, появившихся в литературе <sup>(2)</sup>, каталитическую активность и адсорбционную способность полупроводников и металлов связывают с работой выхода электронов. Э. Х. Еникеевым, Л. Я. Марголис и С. З. Рогинским для  $\text{NiO}$  и  $\text{ZnO}$  <sup>(3)</sup> была установлена непосредственная связь между изменением работы выхода и изменением энергии активации катализа и хемосорбции, вызванными введением различных модифицирующих добавок.

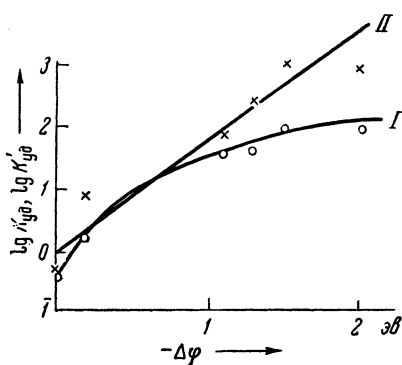


Рис. 1. Зависимость удельных каталитических активностей  $K$  (I) и  $K'$  (II) от изменения начальной работы выхода

Для металлических катализаторов подобных экспериментальных работ почти нет. Поэтому представляло

интерес сопоставить изменение работы выхода с каталитической активностью модифицированных железных катализаторов синтеза аммиака.

Работа выхода электронов  $\phi$  определялась по контактной разности потенциалов, измеренной методом вибрирующего конденсатора <sup>(3)</sup> с точностью  $0,01$  эв. Воспроизводимость измерений в различных опытах составляла  $\pm 0,05$  эв. Для установления прямой связи  $\Delta\phi$  с каталитической активностью желательнее проведение измерений в условиях катализа, однако весьма жесткие условия процесса синтеза аммиака (высокая температура, давление) пока не позволяют это осуществить. Для определения работы выхода брались пассивированные образцы после определения их активности в колонке. Катализаторы измельчались в тонкий порошок в атмосфере азота. Тренировка производилась нагреванием в вакууме или в атмосфере водорода при температуре  $320\text{--}340^\circ$  в описанной ранее специальной ячейке <sup>(3)</sup>. Конструкция прибора обеспечивала идентичность условий тренировки и сводила к минимуму влияние колебаний отсчетного электрода на измеряемую величину. Работа выхода всех пассивированных катализаторов на воздухе была одинакова, и различия между образцами появлялись только после тренировки; это дает основание полагать, что с основной части поверхности кислород был удален. В табл. 1 приведены значения величины кон-

тактной разности потенциалов  $V_k$ , т. е. разности работ выхода данного образца и стандартного золотого электрода, и величины  $\Delta\phi$ , представляющей изменение работы выхода различных промотированных катализаторов по отношению к работе выхода непромотированного катализатора.

Образцы катализаторов готовились в производственных условиях методом окислительной плавки железа с введением различных добавок. Хи-

Таблица 1

Каталитическая активность и работа выхода электрона промотированных железных катализаторов \*

№ образца	Хим. состав в % до восстановления**						Объемная скорость, час <sup>-1</sup> ***	NH <sub>3</sub> , %***	Общ. поверхн. S, м <sup>2</sup> /г	Услови. поверхн. свободн. железа, м <sup>2</sup> /г S <sub>Fe</sub> , г	Удельн. константы скорости, атм <sup>0,5</sup> ·час <sup>-1</sup> ·м <sup>-2</sup>		Контактн. разность потенциалов V <sub>k</sub> , в	Изменение работы выхода при введении добавок —Δφ, эВ
	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>					$K_{уд} = \frac{K}{S}$	$K'_{уд} = \frac{K}{S_{Fe}}$		
1	25,2	74,1	0,2 (примесь)	—	—	—	14500	0,25	0,5	0,325****	2,8·10 <sup>-1</sup>	4,3·10 <sup>-1</sup>	-0,5	0
2	37,2	52,1	10,2	—	—	—	14800	3,6	17	3,9	1,8	7,95	-0,3	0,2
3	22,1	75,1	0,3 (примесь)	2,0	—	—	15000	3,5	0,7	0,35	4,3·10	8,6·10	+0,6	1,1
4	25,0	66,95	4,8	2,3	0,3 (примесь)	0,15 (примесь)	30000	11,0	11,0	2,2	5,5·10	2,7·10 <sup>3</sup>	+0,8	1,3
5	30,8	59,7	3,2	0,9	4,0	0,9	28600	16,4	13,0	1,04	1,1·10 <sup>3</sup>	1,3·10 <sup>3</sup>	+1,0	1,5
6	39,3	54,4	3,1	0,7	2,0	—	30000	17,8	12,0	1,44	1,3·10 <sup>3</sup>	1,1·10 <sup>3</sup>	+1,5	2,0

\* Нами была исследована также каталитическая активность и работа выхода железа армко. Стружка армко с общей поверхностью 1 м<sup>2</sup> при 550°, 300 атм, и объемной скорости 15000 час<sup>-1</sup> практически не обладала каталитической активностью; образец имел наибольшую величину работы выхода.

\*\* Около 0,5% в каждом образце составляли прочие примеси: MgO, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO и др.

\*\*\* Условия испытания: p=300 атм., T=400°.

\*\*\*\* Величина S<sub>Fe</sub> для этого образца не определялась. В таблице приведено значение S<sub>Fe</sub> по литературным данным (?) для катализатора близкого химического состава.

мический состав исследованных катализаторов до восстановления представлен в левой части табл. 1. Активность образцов определялась проточным методом в пятиканальной колонке высокого давления (4), в которую загружалось по 1—2 мл каждого образца катализатора зернением 2—3 мм. Перед испытанием активности проводилось восстановление катализаторов при давлении 100 атм. азото-водородной смесью стехиометрического состава (объемная скорость 30000 час<sup>-1</sup>) методом ступенчатого подъема температуры. Восстановление заканчивалось 2-часовой выдержкой катализатора при температуре 550°. Общая продолжительность восстановления составляла 32 часа. Определение процента аммиака в газовой смеси проводилось при давлении 300 атм., температуре 350—550° и объемных скоростях 15000—30000 час<sup>-1</sup>. После испытания активности образцы катализаторов пассивировались в токе азота с содержанием 0,1% кислорода при комнатной температуре. Общая поверхность пассивированных образцов (S<sub>общ</sub>) определялась методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. По хемосорбции окиси углерода при —78° (5) определялась условная величина части поверхности, свободной от промоторов (S<sub>Fe</sub>, см. табл. 1) \*.

Каталитическая активность образцов представлена в табл. 1 в виде константы скорости реакции, вычисленной из процента аммиака на выходе из колонки по уравнению Темкина (6) и отнесенной к единице общей поверх-

\* Такое толкование S<sub>Fe</sub>, рассчитанного по пределу насыщения CO<sub>хем</sub>, условно, но оно дает представление о емкости поверхности по хемосорбции N<sub>2</sub>. Измерения поверхности были выполнены В. Н. Шишковой, за что авторы выражают ей благодарность.

ности:  $K_{уд} = K/S_{общ}$  и к единице условной поверхности железа, свободной от промоторов:  $K'_{уд} = K/S_{Fe}$ . Из таблицы видно, что при введении 10% окиси алюминия, которая ранее считалась только стабилизирующей примесью (образец 2), удельная каталитическая активность  $K_{уд}$  несколько увеличивается по сравнению с непротитированным катализатором (образец 1). Этому изменению активности соответствует незначительное уменьшение работы выхода (0,2 эв). Добавка 2% окиси калия (образец 3) увеличивает каталитическую активность в 150 раз. Работа выхода при этом уменьшается на 1,1 эв. Активность дважды протитированного катализатора (образец 4), содержащего 2,3%  $K_2O$  и 4,8%  $Al_2O_3$  возросла в 200 раз, а работа выхода уменьшилась на 1,3 эв. Прибавление  $CaO$  (образец 6)  $CaO + SiO_2$  (образец 5) еще больше увеличивает каталитическую активность и уменьшает работу выхода.

На рис. 1 показан сильный плавный рост  $\lg K_{уд}$  с понижением работы выхода электронов ( $I$ ). Крайние образцы отличаются на 2 эв по работе выхода и в 450 раз по удельной каталитической активности. Ввиду того, что емкость хемосорбции  $N_2$  на  $1 \text{ см}^2$  поверхности катализатора при протитировании падает, представляло интерес сопоставление работы выхода с удельной каталитической активностью, отнесенной к условной единице железной поверхности. На том же рисунке  $II$  показывает изменение величины  $\lg K'_{уд}$  с изменением  $\Delta\phi$ . Диапазон изменения  $K'_{уд}$  приближается к 4 порядкам, причем полученную зависимость можно представить прямой линией\*.

При постоянных температуре и  $K_0$  в уравнении Аррениуса изменение каталитической активности для различных образцов связано с изменением энергии активации уравнением

$$j\Delta \lg K'_{уд} = \Delta E. \quad (1)$$

По полученным экспериментальным данным

$$j\Delta \lg K'_{уд} = \alpha\Delta\phi, \quad (2)$$

следовательно, можно ожидать, что

$$\Delta E = \alpha\Delta\phi. \quad (3)$$

Наиболее надежные значения энергии активации имеются для катализаторов 1 и 4 табл. 1.  $E$  изменяется от  $65 \pm 4$  ккал/моль (образец 1) до  $40 \pm 2$  ккал/моль (образец 4), т. е.  $\Delta E_{кин1,4} \sim 25$  ккал/моль. Изменение работы выхода  $\Delta\phi_{1,4} = \phi_4 - \phi_1 = 1,3$  эв. Переводя электронвольты в килокалории на моль, получаем  $\Delta E_{эл}$  около 30 ккал/моль, что близко к  $\Delta E_{кин 1,4}$ , т. е. в уравнении (3)  $\alpha \sim 1$ . Таким образом, изменение энергии активации при изменении работы выхода больше эффектов, ожидаемых по теории Будара для металлов, и соответствует эффектам, теоретически полученным для полупроводников<sup>(8)</sup>.

Величина коэффициента  $\alpha$ , определенная по наклону прямой  $II$  рис. 1, значительно меньше 1 ( $\alpha' = 0,26$ ), что может быть объяснено наличием компенсационного эффекта или недостаточной точностью использованных значений  $E_{кин 1}$  и  $E_{кин 4}$ . Для более глубокого понимания связи каталитической активности и работы выхода необходимо исследование большего числа катализаторов и проведение измерений  $\phi$  в условиях катализа. Количественное сопоставление  $\Delta E_{кин}$  и  $\Delta E_{эл}$  и оценка величины компенсационного эффекта требуют более тщательного измерения энергий активации.

\* Для окончательного установления характера зависимости  $\lg K'_{уд} - (-\Delta\phi)$  необходимо исследование большего числа катализаторов, которое нами в настоящее время и проводится.

Несмотря на отмеченные пробелы, данные излагаемой работы показывают близкий к экспоненциальному рост константы скорости синтеза аммиака, отнесенной к условной единице свободной железной поверхности, с уменьшением работы выхода на железных промотированных катализаторах

$$K'_{\text{уд. промот.}} = K'_{\text{уд. непромот}} \exp(-\alpha \Delta\phi).$$

По-видимому, уменьшение  $\phi$  в первую очередь влияет на  $E$  реакции, уменьшая последнюю. Это говорит в пользу электронного механизма действия добавок и объясняет причину преимущества 3- и 4-компонентных катализаторов.

Более детальный разбор механизма действия добавок выходит за рамки настоящего сообщения.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
21 XII 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. С. Лачинов, Л. Д. Кузнецов и др., Проблемы кинетики и катализа, 10 (1960); A. Nielsen, H. Wohlbro, J. Am. Chem. Soc., 74, 965 (1952). <sup>2</sup> M. Boudart, J. Am. Chem. Soc., 74, 3556 (1952).; J. H. de Voeer, Adv. in Catalysis, 8 (1956). <sup>3</sup> Э. Х. Еникеев, Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, 130, № 4, (1960). <sup>4</sup> Л. Д. Кузнецов, С. С. Лачинов, ЖФХ, 33, № 11 (1959). <sup>5</sup> S. Gupta, R. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 62, 1732 (1940). <sup>6</sup> М. И. Темкин, Хим. наука и пром., № 2, 219 (1957). <sup>7</sup> Catalysis, ed. P. H. Emmett, 3, 1955, p. 283. <sup>8</sup> С. З. Рогинский, ДАН, 126, № 4, 817 (1959).