

Л. А. РУДНИЦКИЙ, М. Г. БЕРЕНГАРТЕН

К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОННОМ МЕХАНИЗМЕ ПРОМОТИРОВАНИЯ ЩЕЛОЧЬЮ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ АММИАКА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 18 V 1971)

Введение щелочи в железосодержащий катализатор синтеза аммиака приводит к увеличению его удельной каталитической активности (удельной скорости синтеза) и наряду с этим вызывает снижение работы выхода электрона. Этот факт является экспериментальным обоснованием одного из предложенных механизмов промотирования щелочью в каталитическом синтезе аммиака, обычно называемого «электронным» ⁽¹⁾. Однако какое-либо детальное рассмотрение явления в литературе отсутствует. В настоящей работе (в рамках «электронного» механизма промотирования) дано конкретное рассмотрение взаимоотношения между удельной каталитической активностью и работой выхода электрона катализатора. На основе сравнительно простых моделей взаимного влияния адсорбированных частиц, а также того факта, что адсорбция азота является лимитирующей стадией процесса синтеза ⁽²⁾, получены уравнения, сопоставимые с экспериментальными данными.

Рассмотрим взаимодействие между активированным комплексом адсорбции азота и частицами щелочного промотора на поверхности железа. Представим активные частицы щелочного промотора в виде положительных ионов образующих плоскую решетку на поверхности железа. Поскольку каждый ион образует со своим зеркальным изображением диполь, ось которого нормальна к поверхности металла и положительный конец направлен наружу, поверхность металла покрыта двумерной решеткой диполей μ . Вторым важным следствием пребывания ионов на поверхности металла является возрастание поверхностной концентрации электронов и соответственное увеличение их максимальной кинетической энергии.

С другой стороны, предполагаем, что активированный комплекс адсорбции азота получает от металла некоторый отрицательный заряд $e\eta^{\neq}$ (e — заряд электрона, $\eta^{\neq}$ — степень переноса заряда). Дипольный момент соответственно равен $e\eta^{\neq}a^{\neq}$ ($a^{\neq}$ — плечо переноса заряда на активированный комплекс). Положительный промотирующий эффект (снижение энергии активированного комплекса) достигается как за счет взаимодействия диполей промотора μ с диполем $\mu^{\neq}$ обратного знака, так и за счет повышения уровня энергии с которого осуществляется перенос заряда к активированному комплексу. Рассмотрим оба эффекта отдельно.

1. Описывая диполь-дипольное взаимодействие при разных степенях покрытия поверхности θ Робертс ⁽³⁾ рассматривал «неподвижные» и «подвижные» адсорбционные слои прямоугольной решетки. В первом случае при снижении покрытия параметр решетки диполей не изменяется, но появляются пустые узлы, концентрация которых равна $1 - \theta$. Во втором случае все узлы заняты, но параметр решетки l увеличивается: $l = (\theta N_m)^{-1/2}$, где N_m — число диполей, отвечающее монослойному покрытию.

Если на поверхности железа адсорбирован слой «подвижных» диполей, активированный комплекс адсорбции азота может располагаться только в межузельном пространстве. Определим ΔE — энергию взаимодействия диполей решетки μ с диполем обратного знака $\mu^{\neq}$, расположенным в

центре квадрата прямоугольной решетки. В первом приближении и без учета поляризационных эффектов

$$\Delta E = -\mu^{\neq} \mu \sum \frac{1}{x^3}, \quad (1)$$

где x — расстояние между активированным комплексом и диполем решетки. Суммируя (для более отдаленных соседей интегрируя) вклад всех диполей можно найти

$$\Delta E = -16,7 \mu^{\neq} \mu / l^3 = 16,7 \mu \mu^{\neq} (\theta N_m)^{3/2}. \quad (2)$$

Полученный таким образом коэффициент 16,7 несколько завышен. Более точный расчет (без учета поляризационных эффектов) может быть проведен по уравнению:

$$\Delta E = \frac{\mu^{\neq} \mu}{aa^{\neq}} \sum \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{[x^2 + (a^{\neq} - a)^2]^{1/2}} - \frac{1}{[x^2 + a^2]^{1/2}} - \frac{1}{[x^2 + (a^{\neq})^2]^{1/2}} \right), \quad (3)$$

здесь a — плечо переноса заряда в диполе μ . При $a = 1/2 l$, $a^{\neq} = 3/4 l$ (1,33 Å — радиус K^+ , 2 Å — радиус N_2) соответствующий коэффициент составляет 11,6. При $a = 1/4 l$, $a^{\neq} = 0,375 l$ он равен 12,7. Для оценочного расчета можно принять:

$$\Delta E = -13 \mu^{\neq} \mu / l^3 = -13 \mu^{\neq} \mu (\theta N_m)^{3/2}. \quad (4)$$

Введение в решетку диполей μ момента противоположного знака $\mu^{\neq}$ вызывает образование наведенного момента $F a^{\neq}$ и наведенных моментов (сумма которых $F a \mu^{\neq} / \mu$) в соседях. Здесь $F = 13 \mu (\theta N_m)^{3/2}$ — напряженность электрического поля в центре квадрата, $a^{\neq}$ и a — соответствующие поляризуемости. Наведение моментов вызывает дополнительное снижение энергии на величину $F^2 a^{\neq} / 2$ и увеличение ее на $F a F' \mu^{\neq} / \mu$, где F' — поле, в котором находится каждый ион щелочи. Кроме того, имеет место некоторое повышение энергии в результате взаимодействия зарядов первоначальных диполей с зарядами наведенных в них. Это взаимодействие можно формально представить линейным членом $2 \mu^{\neq} F \times (\alpha^{\neq} / (a^{\neq})^3 + \alpha / a^3)$. Пренебрегаем всеми поляризационными поправками*. Сочетая уравнение (4) с уравнением $\Delta \phi = 4 \pi 300 \mu \theta N_m$, получаем

$$\Delta E = -\frac{13}{4 \pi 300} \mu^{\neq} (\theta N_m)^{3/2}. \quad (5)$$

Из этого уравнения нужно исключить θ , которая не может быть определена из опыта. Воспользуемся для этого уравнением деполаризации Робертса⁽³⁾:

$$\Delta \phi = \mu_0 4 \pi 300 \theta N_m / [1 + 9 \alpha (\theta N_m)^{3/2}]. \quad (6)$$

Здесь μ_0 — момент щелочного промотора при $\theta \rightarrow 0$. Сочетая это уравнение с (5), находим:

$$\Delta E = -\frac{13}{9} \frac{\mu_0 \mu^{\neq}}{\alpha} + \frac{(\Delta \phi)^3}{(\Delta E)^2} \frac{(13)^3 (\mu^{\neq})^3}{9 \alpha (4 \pi 300)^3}. \quad (7)$$

В это уравнение входят определяемые из эксперимента переменные $\Delta \phi$ и ΔE и постоянные μ_0 , $\mu^{\neq}$ и α .

Для сопоставления используем опытные данные по $\Delta \phi$ и $K_{уд}$, полученные для дважды промотированных железных плавящихся катализаторов с 3 вес. % Al_2O_3 и различной концентрацией K_2O ⁽⁴⁾; ϕ — работа выхода электрона, найденная методом термоэлектронной эмиссии. $K_{уд}$ — удельная каталитическая активность катализаторов при 400° и 300 атм. В табл. 1 приведены значения $\Delta \phi = 4,5 - \phi$, где 4,5 эв — работа выхода электрона α -железа⁽⁵⁾ и $\Delta \lg K_{уд} = \lg K_{уд} - 1$, где $(1 - \lg 10)$ — логарифм удельной каталитической активности катализатора без добавки щелочи.

* Более точное уравнение:

$$\Delta E = -\mu^{\neq} F [1 - 2(\alpha^{\neq} / (a^{\neq})^3 + \alpha / a^3)] - F^2 a^{\neq} / 2 + F F' a \mu^{\neq} / \mu.$$

Поскольку энергия активации каталитического синтеза аммиака весьма значительна, ее сравнительно небольшие вариации в результате промотирования не могут быть определены по температурной зависимости $K_{уд}$. Поэтому будем сравнивать удельные скорости синтеза при одной температуре. Примем, что изменение удельной каталитической скорости реакции при введении окиси калия вызвано исключительно снижением энергии активации. Другими словами, что

Таблица 1

Катализатор	Концентрация, K_2O , вес. %	$\Delta\Phi$, в	$\Delta \lg K_{уд}$ (400°C и 300 атм)
1	0,25	0,87	0,28
2	0,5	1,30	0,55
3	1,0	1,75	1,03
4	2,0	1,93	1,43

Примем, что изменение удельной каталитической скорости реакции при введении окиси калия вызвано исключительно снижением энергии активации. Другими словами, что

$$\Delta \lg K_{уд} = -\frac{\Delta E \cdot 2,3}{RT \cdot 23} = -\Delta E / 0,134 \quad (8)$$

(все данные отнесены к 400°C). С учетом уравнения (8) и соответствующих числовых множителей:

$$\Delta \lg K_{уд} = \frac{\mu^\# \mu_0}{\alpha} \frac{13 \cdot 6,03 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}}{9 \cdot 0,134} - \frac{(\mu^\#)^3 (\Delta\Phi)^3}{9\alpha (\Delta \lg K_{уд})^2} \left(\frac{6,03 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12} \cdot 13}{4\pi \cdot 300 \cdot 0,134} \right)^3 \quad (9)$$

Как видно из рис. 1, I, уравнение (9) удовлетворительно описывает зависимость $\Delta \lg K_{уд} - \Delta\Phi$. Отрезок, отсекаемый от оси ординат 2,26. Тангенс угла наклона прямой $-0,23$. Имеем

$$\mu_0 \mu^\# / \alpha = 2,17 \cdot 10^{-13}, \quad (\mu^\#)^3 / \alpha = 1,35 \cdot 10^{-31}. \quad (10)$$

Заимствуем из работы Хигаши, Ри и Эйринга⁽⁸⁾ значение $17 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ поляризуемости для K на W. При этом $\mu^\# = 1,32D$. Если принять расстояние между центром тяжести отрицательного заряда и его зеркальным

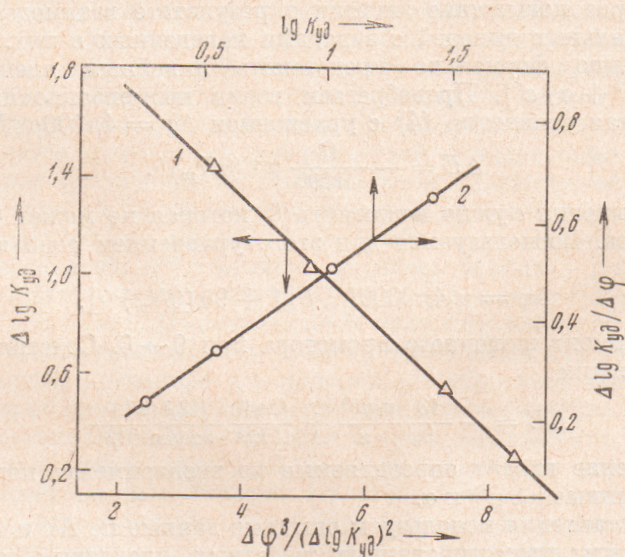


Рис. 1

изображением $a^\#$ равным удвоенному радиусу молекулы азота $4 \text{ \AA}$, то полному переносу заряда соответствует дипольный момент $19,2D$. Таким образом, $\eta^\#$ — степень переноса заряда составляет 0,07 (по-видимому, нижний предел). Приняв $a^\#$ равным радиусу молекулы азота $2 \text{ \AA}$, получим верхний предел 0,14.

II. Для оценки «неэлектростатического» эффекта взаимного влияния адсорбированных частиц воспользуемся моделью поверхностного элект-

ионного газа, предложенной М. И. Темкиным (⁷, ⁸). При покрытии поверхности ионами щелочи θ в поверхностный электронный газ переходит $4N_m$ электронов. При этом максимальное значение кинетической энергии электронов поверхностного электронного газа увеличивается на $\frac{h^2}{4\pi m^*} \theta N_m$ (h — постоянная Планка, m^* — приведенная масса электрона). Соответственно энергия активированного комплекса адсорбции молекулы азота уменьшается на $\eta^* \frac{h^2}{4\pi m^*} \theta N_m$ и

$$\Delta E = -\eta^* \frac{h^2}{4\pi m^*} \theta N_m. \quad (11)$$

Сопоставляя это уравнение с уравнением деполяризации (²) для неподвижного слоя

$$\Delta \varphi = \mu_0 4\pi 300 / (1 + 9\alpha \theta (N_m)^{3/2}), \quad (12)$$

учитывая (8) и числовые множители, получаем:

$$\frac{\Delta \lg K_{\text{уд}}}{\Delta \varphi} = \frac{h^2 \eta^*}{4\pi m^*} \frac{1}{4\pi \mu_0 300 \cdot 0,134} + \Delta \lg K_{\text{уд}} \frac{9\alpha}{4\pi 300 \mu_0} N_m^{1/2}. \quad (13)$$

Рис. 1, 2 показывает, что экспериментальные данные хорошо описываются и этим уравнением*. Отрезок, отсекаемый прямой от оси ординат 0,22 тангенс угла наклона прямой 0,37. Примем $m^* = 1$ и $N_m = 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Тогда:

$$\eta^* / \mu_0 = 4,54 \cdot 10^{16} \quad \alpha / \mu_0 = 4,95 \cdot 10^{-6}. \quad (14)$$

Для $\alpha = 17 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ имеем $\eta^* = 0,16$. Косвенным критерием правильности выбранных констант и уравнений является расчетное значение μ_0 . Оно правильно по порядку величины, но явно занижено (по уравнению (10) 2,8D по (14) 3,5D). Значения μ_0 можно существенно улучшить, используя данные Гомера (⁹) по влиянию K на φ грани 111 W (для этой грани φ равна φ α -железа) при этом применив уравнение, использованное в (⁹): $\Delta \varphi = 2\pi \theta N_m$. Можно показать, что данные (⁹) для грани 111 хорошо описываются уравнением $\mu = \mu_0 / (1 + 9\alpha (\theta N_m)^{3/2})$ и дают значение $\alpha = 28 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. Изменив коэффициент 4π на 2π и используя $\alpha = 28 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, находим: диполь-дипольное взаимодействие $\mu_0 = 7,8D$, $\eta^* = 0,78D$, $\eta^* = 0,08 (0,04)$; поверхностный электронный газ $\mu_0 = 11,6D$, $\eta^* = 0,20$. Совпадение с экспериментальным значением $\mu_0 = 10D$ (⁹) хорошее. Учитывая наложение обоих эффектов, можно считать, что степень переноса заряда на активированный комплекс составляет не более 10—15%.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт азотной промышленности
и продуктов органического синтеза
Москва

Поступило
10 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Х. Еникеев, А. В. Крылова и др., ДАН, 131, 1126 (1960); А. В. Крылова, Л. Д. Кузнецов, И. Н. Конюхова, Кинетика и катализ, 5, 948 (1964).
² I. K. Roberts, Some Problems in Adsorption, Cambridge, 1939. ³ М. И. Темкин, В. М. Пыжев, ЖФХ, 13, 851 (1939). ⁴ М. И. Иванов, Кандидатская диссертация, М., 1968. ⁵ J. Siljeholm, Ann. Phys., 10, 178 (1931). ⁶ J. Higuchi, T. Ree, H. Eyring, J. Am. Chem. Soc., 77, 4969 (1955). ⁷ М. И. Темкин, Сборн. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 484. ⁸ Л. И. Шаховская, Л. А. Рудницкий, Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, Кинетика и катализ, 11, 468 (1970). ⁹ R. Gomer, Disc. Farad. Sci., № 41, 14 (1966).

* В данной работе приведены только те уравнения, которые могут описать экспериментальную зависимость $\Delta \varphi - \lg K_{\text{уд}}$.