

О. С. ДВОРНИК, О. А. СТРЕЛЬЦОВ, Ю. А. ЛЮБЧЕНКО

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА  
В НЕВОССТАНОВЛЕННЫХ КОНТАКТАХ СИНТЕЗА АММИАКА  
НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

(Представлено академиком В. И. Спицыным 12 XII 1974)

В качестве катализаторов синтеза аммиака в настоящее время широко используются константы на основе железа. Выяснению возможности повышения активности железных катализаторов за счет введения различных промотирующих добавок и изменения условий их формирования посвящено большое количество работ. Свойства катализаторов после их восстановления могут также зависеть от валентного состояния железа в исходном невосстановленном контакте. Представляло интерес изучить влияние содержания двух- и трехвалентного железа в исходной контактной массе на величину общей поверхности, долю поверхности, занятой железом и удельную каталитическую активность.

Катализаторы готовили по описанной ранее методике <sup>(1)</sup> осаждением смеси растворов красной и желтой кровяной соли, взятых в различных соотношениях, хлористым натрием. Осадок сушили, перетирали, прессовали и дробили до зерен нужного размера. Восстановление и кинетические испытания контактов проводили в цельнопаянной стеклянной установке проточного типа при атмосферном давлении, реактор которой был непосредственно соединен с адсорбционной установкой <sup>(2)</sup>. Формирование образцов проводили азото-водородной смесью стехиометрического состава, которую подавали в реактор со скоростью 6 л/час. Во время восстановления температуру ступенчато поднимали от 300 до 400° в течение 20 час. Активность катализаторов определяли при 400 и 375° и объемных скоростях 5000, 9000 и 13 500 час<sup>-1</sup>. Испытания проводили на 1 см<sup>3</sup> катализатора зернения 0,5—1,0 мм. В этих условиях реакция практически не тормозилась процессами внутреннего диффузионного переноса <sup>(3)</sup>, что было также подтверждено контрольным опытом, выполненным на зернах контактов размером 2,5—3,0 мм. После кинетических испытаний образцы тренировали в вакууме при давлении 10<sup>-4</sup>—10<sup>-5</sup> тор в течение 4 час. при 350°. Величину общей поверхности катализаторов определяли по низкотемпе-

Таблица 1

№ образ-ца	Содержание железа в исходном растворе, %		S <sub>об</sub>		S <sub>Fe</sub>		$\frac{k_{ср}}{S_{Fe}}$ , ат <sup>0,5</sup> , час·м <sup>2</sup>		$\frac{k_{ср}}{S_{об}}$ , ат <sup>0,5</sup> , час·м <sup>2</sup>	
	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	м <sup>2</sup> /г	м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	м <sup>2</sup> /г	м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	400°	375°	400°	375°
1	100	0	28,1	15,2	2,1	1,2	388	65	31	5,0
2	67	33	27,8	16,2	1,9	1,1	246	53	17	3,6
3	50	50	29,3	15,9	4,6	2,5	42	10	6,5	1,6
4	33	67	28,3	14,7	5,3	3,5	31	7,1	7,3	1,7
5	16	84	—	—	6,4	3,5	36	7,4	—	—
6	0	100	29,9	19,3	6,0	3,9	24	4,1	4,8	0,8

Таблица 2

№ образ-ца	Т-ра, °С	Содержание аммиака на выходе из реактора, %			k, ат <sup>0,5</sup> /час			k <sub>ср</sub> , ат <sup>0,5</sup> /час
		5000 *	9000 *	13 500 *	5000	9000	13 500	
1	375	0,117	0,077	0,067	87	68	75	78
	400	0,170	0,136	0,109	454	495	447	465
2	375	0,088	0,068	0,064	48	56	70	58
	400	0,146	0,093	0,082	292	270	250	271
3	375	0,063	0,043	0,039	25	23	26	25
	400	0,090	0,061	0,053	123	97	91	104
4	375	0,064	0,044	0,038	26	24	25	25
	400	0,094	0,062	0,055	106	100	115	107
5	375	0,066	0,048	0,038	27	27	25	26
	400	0,098	0,065	0,057	144	114	124	127
6	375	0,052	0,038	0,029	18	16	15	16
	400	0,081	0,061	0,050	91	93	95	93

\* Объемная скорость в час<sup>-1</sup>.

ратурной адсорбции азота по методу БЭТ; долю поверхности, занятой железом, — по хемосорбции окиси углерода при 20° (4). После адсорбционных измерений реактор запаивали, срезали и определяли вес восстановленного катализатора (2). Приведенные в табл. 1 поверхности отнесены к 1 г и 1 см<sup>3</sup> катализатора в восстановленном состоянии. Константы скорости реакции (k) рассчитывали по уравнению М. И. Темкина и В. М. Пыжева (3) с показателем  $m=0,5$  (табл. 2).

Из приведенных данных следует, что соотношение  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  в исходной невосстановленной катализаторной массе оказывает существенное влияние на свойства получаемого после восстановления контакта. При уменьшении содержания  $Fe^{2+}$  общая поверхность ( $S_{об}$ ) остается практически неизменной, доля поверхности, занятой железом ( $S_{Fe}$ ), увеличивается, а ее каталитическая активность уменьшается. Особенно резкие изменения наблюдаются при уменьшении содержания  $Fe^{2+}$  от 100 до 50%, когда удельные константы скорости, рассчитанные на единицу поверхности железа, изменяются в 15—17 раз, а отнесенные к общей поверхности — в 6—7 раз.

Украинская сельскохозяйственная академия  
Киев

Поступило  
14 XI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Ю. А. Любченко, Сб.: Научные основы подбора и производства катализаторов, Новосибирск, 1964, стр. 140. <sup>2</sup> Н. П. Самченко, О. А. Стрельцов, М. Т. Русов, Кинетика и катализ, т. 4, 930 (1963). <sup>3</sup> О. А. Стрельцов, Л. Ф. Антоноук, Э. П. Кузнецова, Сб.: Катализ и катализаторы, Киев, 1967, стр. 155. <sup>4</sup> Н. П. Самченко, М. Т. Русов, Сб.: Катализ и катализаторы, Киев, 1965, стр. 177. <sup>5</sup> М. И. Темкин, В. М. Пыжева, ЖФХ, т. 13, 851 (1939).