

М. Г. БЕРЕНГАРТЕН, Л. А. РУДНИЦКИЙ, П. Д. РАБИНА,  
Л. Д. КУЗНЕЦОВ, И. Е. ЗУБОВА, А. М. АЛЕКСЕЕВ,  
К. З. ЗАКИЕВА

РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ  
АКТИВНОСТЬ ПЛАВЛЕНЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
СИНТЕЗА АММИАКА, ПРОМОТИРОВАННЫХ ОКИСЛАМИ  
СКАНДИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 6 VIII 1973)

В настоящей статье приведены результаты измерения удельной катализитической активности и работы выхода электрона дважды промотированных катализаторов синтеза аммиака, содержащих в качестве структурного промотора окислы скандия или редкоземельных элементов (р.з.э.), а в качестве модифицирующего промотора — окись калия.

Исследованные катализаторы существенно отличаются по некоторым свойствам от катализатора синтеза аммиака с «классическими» промоторами — окислами алюминия и калия. Это обстоятельство представляется весьма важным, так как теория промодирирующего действия щелочной добавки в катализитическом синтезе аммиака основывалась до настоящего времени на экспериментальных данных, полученных при исследовании железного катализатора с «классическими» промоторами. Изучение катализаторов с другими структурными и модифицирующими промоторами дает возможность проверить и уточнить разработанный ранее<sup>(1)</sup> механизм промодирирования.

Однопромодирированные катализаторы как с протором  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так и содержащие окислы скандия и р.з.э. по работе выхода электрона мало отличаются от  $\alpha$ -железа. Этот факт указывает на то, что вводимые в катализатор окислы скандия и р.з.э. находятся на поверхности катализатора в невосстановленном виде. Соответственно, значения удельной катализитической активности  $K_{ud}$  для катализаторов с окислами скандия и р.з.э. близки к значению  $K_{ud}$  для катализатора с окисью алюминия ( $\sim 10 \text{ ат}^{0,5}/\text{час} \cdot \text{м}^2$ ).

Различия между катализаторами с разными структурными промоторами были обнаружены при исследовании дважды промодирированных образцов. В табл. 1 приведены характеристики дважды промодирированных катализаторов и результаты их исследования. Из приведенных данных видно, что введение модифицирующего промотора — окиси калия приводит к существенному росту активности всех катализаторов и снижению их работы выхода электрона. Важным отличием исследованных в настоящей работе катализаторов от катализаторов со структурным промотором  $\text{Al}_2\text{O}_3$  является резкое снижение необходимого количества окиси калия. Рассмотрим этот эффект более детально.

В соответствии с<sup>(1), (4)</sup>, величина промодирирующего действия щелочной добавки определяется концентрацией, дипольным моментом адсорбированных на поверхности железа частиц  $K$  (активирующих частиц) и характером их распределения по поверхности.

Для однородного (равномерного) распределения зависимость величины снижения работы выхода электрона  $\Delta\varphi$  (эв) от поверхностной концентрации активирующих частиц  $N$  ( $\text{см}^{-2}$ ) задана уравнением

$$\Delta\varphi = \mu_0 4\pi N 300 / (1 + 9\alpha N^2), \quad (1)$$

Таблица 1

№ № п.п.	Структурный промотор	Конц. струк- турного промотора, моль.%	Конц. щелоч- ного промото- ра $K_2O$ , моль.%	$S_{уд}^*$ $m^2/g$	$K_{уд}^{**}$ $at^{1/2}$ час·м <sup>2</sup>	$N \cdot 10^{-14}^{***}$ , см <sup>2</sup>	$\Delta\varphi ^{****}$ , эВ
1	$Al_2O_3$	0,76	0	9	10	0	0
2	$Sc_2O_3$	0,56	0,08	3,6	139	5,4	0,88
3	$Sc_2O_3$	0,56	0,13	3,9	196	7,4	1,61
4	То же	0,56	0,25	1,6	339	36,7	1,65
5	» »	1,70	0,04	7,2	75	1,3	0,54
6	» »	1,70	0,07	6,6	108	2,6	0,89
7	» »	0,56	0,09	1,8	330	10,7	1,56
8	» »	1,70	0,09	4,2	270	4,6	1,61
9	$La_2O_3$	0,48	0,09	1,7	240	11,3	1,47
10	$Ho_2O_3$	0,63	0,09	3,0	139	6,4	1,65
11	$Er_2O_3$	0,41	0,09	3,5	170	5,5	1,69
12	$Sc_2O_3$	1,13	0,09	6,3	219	3,0	1,25
13	$Ho_2O_3$	0,63	0,06	4,8	184	2,7	1,34
14	То же	0,63	0,09	3,2	166	6,0	1,71
15	» »	0,63	0,15	2,4	194	13,3	1,69

\* Удельную поверхность катализаторов  $S_{уд}$  определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота.

\*\* Удельную катализитическую активность  $K_{уд}$  определяли как отношение константы  $K$ , рассчитанной по уравнению Темкина — Пыжева для реакции синтеза аммиака при  $400^\circ C$  и  $p = 300$  атм (<sup>2, 3</sup>) к величине поверхности катализатора.

\*\*\* Величина  $N'$  равна количеству введенных в 1 г катализатора атомов К (в виде  $K_2O$ ), отнесенных к 1 см<sup>2</sup> поверхности катализатора ( $N'$  соответствует покрытию поверхности катализатора частицами К, достигаемому при 100% разложении  $K_2O$  и полном выходе частиц К на поверхность).

\*\*\*\*  $\Delta\varphi$  — величина снижения работы выхода электрона при введении щелочного промотора, отсчитанная от образца 1. Ее определяли, измеряя контактную разность потенциалов методом вибрирующего конденсатора, по методике, описанной в (<sup>3</sup>).

где  $\mu_0$  — начальный дипольный момент калия, адсорбированного на  $\alpha$ -железе, он принят, как и в работе (<sup>4</sup>), равным  $4,4 \cdot 10^{-18}$  эл.ст.ед.,  $\alpha$  — эффективный коэффициент поляризуемости калия на  $\alpha$ -железе, принятый равным  $28 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup> (<sup>1, 4</sup>).

Зависимость  $\Delta\varphi$  (среднего) от  $N$  (среднего) для предельно неоднородной — двухпятенной поверхности (<sup>4</sup>), т. е. поверхности железа с «пятнами», полностью покрытыми калием ( $N=N_m$ ) \*, и «пятнами», свободными от калия ( $N=0$ ), дана уравнением

$$\Delta\varphi = (N/N_m) \Delta\varphi_{max}, \quad (2)$$

в котором  $\Delta\varphi_{max} = \mu_0 4\pi N_m 300 / (1 + 9\alpha N_m^{3/2})$ .

На рис. 1а приведены расчетные кривые  $\Delta\varphi - N$  для равномерного распределения активирующих частиц (I) и для двухпятенной поверхности (II). На этом же рисунке нанесены экспериментальные точки ( $\Delta\varphi, N'$ ) ( $N'$  — максимально достижимое при данном количестве промотора покрытие поверхности катализатора частицами промотора).

Из рис. 1а действительная величина  $N$  может быть определена по экспериментальному значению  $\Delta\varphi$  для случая однородной (кривая I) и предельно неоднородной (кривая II) поверхности. Действительный характер распределения активирующих частиц промотора по поверхности неизвестен. Поэтому значения  $N$ , соответствующие данному  $\Delta\varphi$ , будем определять по условной кривой III, отвечающей промежуточному характеру распределения (средней между кривыми I и II). Сравним определенные таким образом значения  $N$  с  $N'$  (абсциссами экспериментальных точек). Отношения  $N/N' = \eta_\varphi$  — коэффициенты использования щелочного промотора (<sup>4</sup>) даны на рис. 2 в зависимости от величины удельной поверхности.

\*  $N_m$  число активирующих частиц, отвечающее монослою ( $3,9 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>).

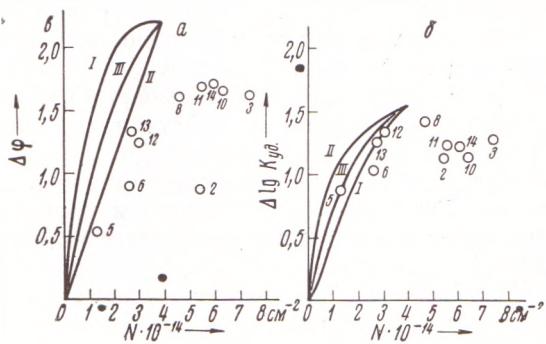


Рис. 1

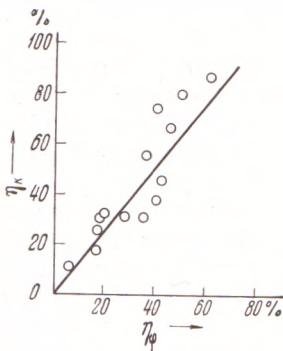


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость  $\Delta\varphi$  (а) и  $\Delta \lg K_{уд}$  (б) от концентрации на поверхности активирующих частиц щелочного промотора. I, II, III – расчетные кривые для равномерного (I), максимально неравномерного (II) и «среднеравномерного» (III) распределения активирующих частиц. Номера точек соответствуют номерам образцов в табл. 1

Рис. 2. Зависимость коэффициентов  $\eta_\varphi$  от величины удельной поверхности для катализаторов со структурным промотором  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1) и с окислами Sc и р.з.э. (2)

Рис. 3. Зависимость между коэффициентами  $\eta_k$  и  $\eta_\varphi$  для катализаторов со структурными промоторами – окислами Sc и р.з.э.

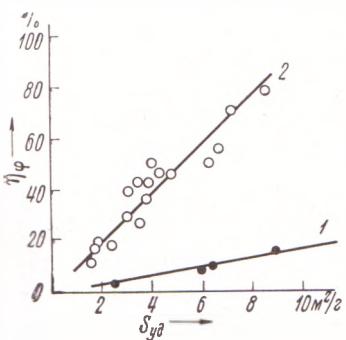


Рис. 2

Определим далее (независимым образом) значения коэффициентов использования  $\eta_k$  по величине промотирующего эффекта  $\Delta \lg K_{уд}^*$ .

На рис. 1б приведены расчетные зависимости  $\Delta \lg K_{уд} - N$ . Кривую I, отвечающую случаю равномерного распределения активирующих частиц промотора, рассчитывали по уравнению (1):

$$\Delta \lg K_{уд} = \frac{13\mu_0\mu^* N^{1/2} 6,03 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}}{0,134(1+9\alpha N^{1/2})}, \quad (3)$$

где  $\mu^*$  – дипольный момент активированного комплекса лимитирующей стадии реакции синтеза аммиака, равный  $1,55 \cdot 10^{-18}$  эл.ст.ед. (1). Кривая I, описывающая случай полностью неравномерного распределения, рассчитана по уравнению (4):

$$\Delta \lg K_{уд} = \lg [\theta \cdot 10^{(\Delta \lg K_{уд})_{\max}} + (1-\theta)], \quad (4)$$

где  $(\Delta \lg K_{уд})_{\max}$  рассчитано по уравнению (3) при  $N=N_m$ . Кривая III так же, как и на рис. 1а, является условной усредненной кривой.

В отличие от рис. 1а, кривая I, отвечающая равномерному распределению промотора на рис. 1б, расположена внизу. Полностью неравномерное распределение в соответствии с использованной моделью (1) обеспечивает более высокие значения удельной каталитической активности при всех  $N < N_m$  по сравнению с равномерным или частично неравномерным распределением активирующих частиц промотора.

Сравнение экспериментальных точек с расчетными зависимостями  $\Delta \lg K_{уд} - N$  позволило так же, как и при использовании данных по  $\Delta\varphi$ , оценить величины коэффициентов использования щелочного промотора

\*  $\Delta \lg K_{уд} = \lg K_{уд} - \lg K_{уд(0)}$ , где  $K_{уд(0)}$  – удельная активность катализатора, не содержащего щелочного промотора ( $K_{уд(0)} = 10 \text{ ат}^{0.5}/\text{час} \cdot \text{м}^2$ ).

$\eta_k$ . Как видно из рис. 3, коэффициенты  $\eta_k$  в целом неплохо согласуются с коэффициентами  $\eta_\phi$ . Коэффициенты  $\eta_k$  в среднем выше коэффициентов  $\eta_\phi$  на 30—40 %. Учитывая приближенность модели и неточность принятых констант, это совпадение можно считать удовлетворительным. Экспериментальные данные, приведенные в настоящей статье, могут быть удовлетворительно описаны теорией промотирующего действия в синтезе аммиака, изложенной в <sup>(4)</sup>.

На рис. 2 для сравнения приведена зависимость коэффициентов  $\eta_\phi$  от  $S_{\text{уп}}$  дважды промотированных катализаторов со структурным промотором  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для этих катализаторов также имеет место возрастание коэффициентов  $\eta$  с увеличением удельной поверхности, но  $\eta_\phi$  и  $\eta_k$  значительно (в ~5 раз) ниже, чем для катализаторов, содержащих в качестве структурного промотора окислы скандия или р.з.э. В сильном увеличении коэффициентов использования щелочного промотора и заключается основное отличие катализаторов со структурными промоторами — окислами скандия или р.з.э. от  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -содержащих катализаторов.

Следствием высоких коэффициентов использования щелочного промотора является резкое уменьшение количества введенной окиси калия по сравнению с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -содержащими катализаторами. Это, возможно, приводит к большей неравномерности распределения щелочного промотора, что в свою очередь вызывает дополнительное увеличение удельной каталической активности.

Этот эффект существует лишь при неполных покрытиях поверхности железа активными частицами промотора. В области покрытий поверхности промотором при  $\theta$ , близком к единице, активность катализатора достигает максимума, величина которого в первом приближении не зависит от природы структурного промотора. На обычных  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -содержащих катализаторах этот максимум достигается при введении 1—2 мол. %  $\text{K}_2\text{O}$ , в то время как для катализаторов, о которых сообщается в данной статье, в области 0,1—0,2 мол. % окиси калия. Таким образом, природа структурного промотора значительно влияет на активность катализатора лишь в области неполных покрытий поверхности активными частицами.

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

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступило  
6 VIII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. А. Рудницкий, М. Г. Беренгарден, ДАН, 201, 396 (1971); Кинетика и катализ, 13, 115 (1972).
- <sup>2</sup> В. Н. Шишкова, И. П. Сидоров, М. И. Темкин, Тр. Гос. н.-и. и проектн. инст. азотн. пром. и продуктов орг. синтеза, 7, 62 (1957).
- <sup>3</sup> М. М. Иванов, Л. А. Рудницкий и др., Кинетика и катализ, 9, 1239 (1968).
- <sup>4</sup> L. A. Rudnitsky, M. G. Berengarten, A. M. Alekseev, J. Catalysis, 30, 444 (1973).