

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 ПЛАВЛЕННЫХ 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 каталитической 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 промотирующего действия щелочной добавки в каталитическом 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 промотирования.

Однопромоторованные катализаторы как с протором  $Al_2O_3$ , 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 каталитической активности  $K_{уд}$  для катализаторов с окислами скандия и р.з.э. близки к значению  $K_{уд}$  для катализатора с окисью алюминия ( $\sim 10$  ат<sup>0.5</sup>/час·м<sup>2</sup>).

Различия между катализаторами с разными структурными промоторами были обнаружены при исследовании дважды промотированных образцов. В табл. 1 приведены характеристики дважды промотированных 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  $Al_2O_3$  является резкое снижение необходимого количества окиси калия. Рассмотрим этот эффект более детально.

В соответствии с <sup>(1, 4)</sup>, величина промотирующего 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  $\Delta\phi$  (эВ) от поверхностной концентрации активирующих частиц  $N$  (см<sup>-2</sup>) задана уравнением

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

Таблица 1

№№ п.п.	Структурный промотор	Конп. структурного промотора, мол. %	Конп. щелочного промотора $K_2O$ , мол. %	$S_{уд}^*$ , м <sup>2</sup> /г	$K_{уд}^{**}$ , ат <sup>1/2</sup> /час·м <sup>2</sup>	$N \cdot 10^{-14}^{***}$ , см <sup>2</sup>	$\Delta\phi^{****}$ , эВ
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,76	0	9	10	0	0
2	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56	0,08	3,6	139	5,4	0,88
3	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56	0,13	3,9	196	7,4	1,61
4	To 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,48	0,09	1,7	240	11,3	1,47
10	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,63	0,09	3,0	139	6,4	1,65
11	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,41	0,09	3,5	170	5,5	1,69
12	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,13	0,09	6,3	219	3,0	1,25
13	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,63	0,06	4,8	184	2,7	1,34
14	To 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 каталитическую активность  $K_{уд}$  определяли как отношение константы  $K$ , рассчитанной по уравнению Темкина — Пыжова для реакции синтеза аммиака при 400°С 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).

\*\*\*\*  $\Delta\phi$  — 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  $\Delta\phi$  (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

$$\Delta\phi = (N/N_m) \Delta\phi_{\max}, \quad (2)$$

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

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

Из рис. 1а действительная величина  $N$  может быть определена по экспериментальному значению  $\Delta\phi$  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  $\Delta\phi$ , 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  $N/N' = \eta$  — 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>).

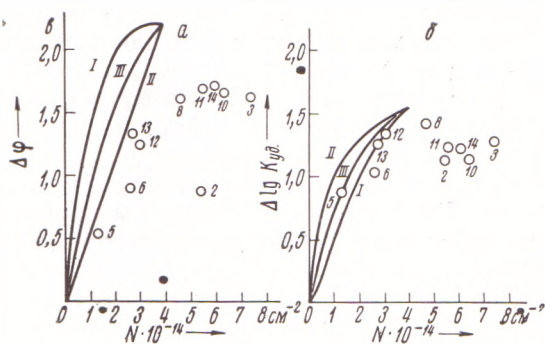


Рис. 1

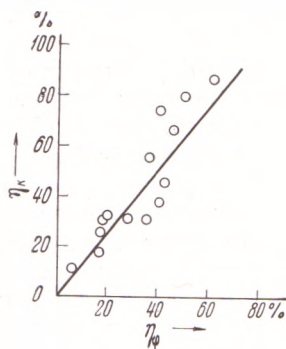


Рис. 3

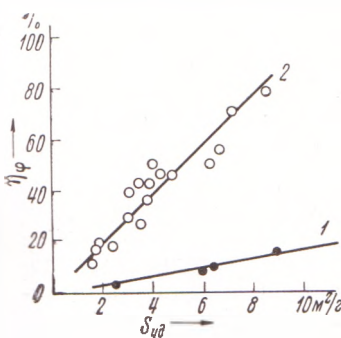


Рис. 2

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  $\eta_{\phi}$  от величины удельной поверхности для катализаторов со структурным промотором  $Al_2O_3$  (I) и с окислами Sc и р.з.э. (2)

Рис. 3. Зависимость между коэффициентами  $\eta_k$  и  $\eta_{\phi}$  для катализаторов со структурными промоторами — окислами Sc и р.з.э.

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

На рис. 16 приведены расчетные зависимости  $\Delta \lg K_{уд} - N$ . Кривую I, отвечающую случаю равномерного распределения активирующих частиц промотора, рассчитывали по уравнению (1):

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

где  $\mu^*$  — дипольный момент активированного комплекса лимитирующей стадии реакции синтеза аммиака, равный  $1,55 \cdot 10^{-18}$  эл.ст.ед. (4). 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 (4) 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 (4).

На рис. 2 для сравнения приведена зависимость коэффициентов  $\eta_\phi$  от  $S_{уд}$  дважды промотированных катализаторов со структурным промотором  $Al_2O_3$ . Для этих катализаторов также имеет место возрастание коэффициентов  $\eta$  с увеличением удельной поверхности, но  $\eta_\phi$  и  $\eta_k$  значительно (в  $\sim 5$  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  $Al_2O_3$ -содержащих катализаторов.

Следствием высоких коэффициентов использования щелочного промотора является резкое уменьшение количества введенной окиси калия по сравнению с  $Al_2O_3$ -содержащими катализаторами. Это, возможно, приводит к большей неравномерности распределения щелочного промотора, что в свою очередь вызывает дополнительное увеличение удельной каталитической 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  $Al_2O_3$ -содержащих катализаторах этот максимум достигается при введении 1—2 мол. %  $K_2O$ , 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. Беренгартен, ДАН, 204, 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 проект. инст. азот. 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).