

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Н. ГЕРАСЕНКОВА, М. Т. РУСОВ и О. А. СРЕЛЬЦОВ

**КИНЕТИКА СИНТЕЗА АММИАКА В УСЛОВИЯХ, СВОБОДНЫХ
ОТ ДИФфуЗИОННОГО ТОРМОЖЕНИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 15 III 1954)

В ряде работ (1-5) Институтом физической химии АН УССР и Институтом физической химии АН СССР совместно с Государственным институтом азотной промышленности была всесторонне изучена роль процессов переноса в аммиачном катализе. Было однозначно доказано, что реакции синтеза и разложения аммиака на пористых дважды промотированных железных катализаторах в широком интервале давлений при температурах выше 400° в сильной степени тормозятся процессами переноса реагентов в порах зерен катализатора.

Цель настоящей работы заключалась в том, чтобы исследовать кинетику каталитической реакции синтеза аммиака в условиях, свободных от искажающего влияния процессов внешней и внутренней диффузии. В качестве катализатора было взято в виде тонкой фольги (0,1 мм) железо армко, промотированное окисью алюминия. Нанесение промотора на железную поверхность проводилось следующим образом. Поверхность катализатора окислялась парами воды при $450-470^{\circ}$ до Fe_3O_4 , а затем на поверхность наносилась гидроокись алюминия. Для этого железо, нарезанное в виде кружков, погружалось в 10% раствор азотнокислого алюминия и оставлялось после просушки на сутки в атмосфере аммиака.

Известно, что окись алюминия, взаимодействуя с закисью и окисью железа, может давать соединения типа шпинелей, а последние в свою очередь дают твердые растворы с Fe_3O_4 . Чтобы окись алюминия могла прореагировать с окисью — закисью железа в нашем случае, катализатор вновь подвергался действию паров воды при нагревании до 400° . После такой обработки поверхность катализатора оставалась гладкой, без видимых нарушений. Вес катализатора 21,5030 г, его видимая геометрическая измеренная поверхность 580 см^2 .

Катализатор в виде кружков (40 шт.) помещался в кварцевый реакционный сосуд (см. рис. 1) и восстанавливался азото-водородной смесью. Температура опыта контролировалась тремя термopарами. Две из них расположены внутри реактора в пирометрическом кармане, третья — снаружи у внешней стенки сосуда. Точность измерения температуры $\pm 0,5^{\circ}$. Исследование проводилось проточно-циркуляционным методом (6) при атмосферном давлении со стехиометрической азото-водородной смесью

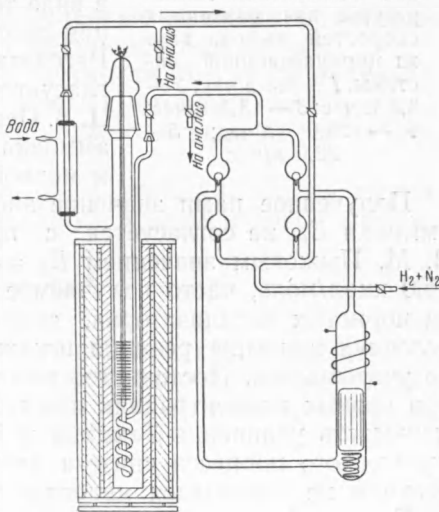


Рис. 1. Схема проточно-циркуляционной установки

в интервале температур 400—500° и следующих скоростях потока газа: 3,5; 6,5; 13,5; 18,0; 22,0 л/час. Скорость циркуляции была не менее 180 л/час, что обеспечивало практически одинаковый состав реакционной смеси на входе и выходе из реактора. Газовая смесь анализировалась на содержание аммиака пропусканием ее через склянки с титрованным раствором серной кислоты. Для контроля постоянства активности катализатора после проведения каждой серии опытов мы возвращались к скорости газового потока 6,5 л/час и температуре 500°, принятых за стандартные условия. Данные обрабатывались по уравнению М. И. Темкина и В. М. Пыжова (7) применительно к проточно-циркуляционному методу. Полученные константы скорости реакции разложения аммиака для каждой из температур практически остаются постоянными при изменении скорости потока газа более чем в 6 раз — от 3,5 до 22 л/час.

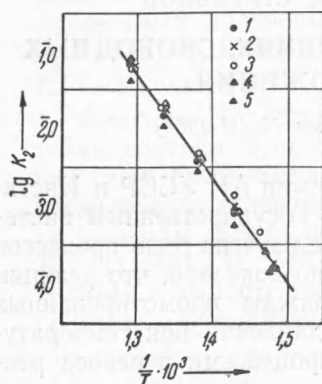


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости разложения аммиака от обратной температуры для различных скоростей вывода газа из циркуляционной системы. 1 — 3,5 л/час; 2 — 6,5 л/час; 3 — 13,5 л/час; 4 — 18,0 л/час; 5 — 22,0 л/час

На рис. 2 представлена зависимость $\lg K_2$ от обратной температуры. Как видно из рисунка, все точки хорошо укладываются на одну прямую, что указывает на протекание процесса во всем исследованном интервале температур в одном кинетическом режиме с энергией активации реакции разложения $59,0 \pm 1,0$ ккал/моль. Большое значение энергии активации, а также постановка эксперимента (катализатор в виде тонкой фольги) говорят о том, что реакция протекает во внешнекинетическом режиме. Рассчитанное значение энергии активации согласуется с полученным М. Т. Русовым и Ц. В. Певзнер, изучавшими процесс разложения аммиака на гладкой железной (54,0 ккал/моль) и медной (60,0 ккал/моль) фольге.

Полученное нами значение энергии активации реакции разложения аммиака E_p не согласуется с предвычисленным М. И. Темкиным и В. М. Пыжовым значением $E_p = 46,5$ ккал/моль. Значение $E_p = 40—45,0$ ккал/моль, часто получаемое из опытных данных синтеза аммиака на пористых катализаторах, явно занижено и объясняется тем, что в этих условиях кинетика реакции искажалась явлениями переноса, что ранее не учитывалось. Постоянство рассчитанных констант скоростей реакций при разных концентрациях аммиака в зоне катализа указывает на применимость уравнения Темкина и Пыжова для описания кинетики каталитического процесса синтеза аммиака в условиях, когда химическая реакция не тормозится явлениями диффузии.

Таким образом, полученные опытные данные в условиях, исключающих диффузионное торможение реакции, однозначно подтверждают правильность основ теории кинетики синтеза аммиака, впервые развитые М. И. Темкиным.

Авторы признательны проф. В. А. Ройтеру за интерес к работе.

Институт физической химии
Академии наук УССР

Поступило
8 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Т. Русов, О. А. Стрельцов, Ц. В. Певзнер, Сборн. Катализ. Изд. АН УССР, 1950, стр. 164.
- ² Н. А. Стукановская, Диссертация, ИФХ им. Писаржевского АН УССР, 1949.
- ³ О. А. Стрельцов, Диссертация, ИФХ им. Писаржевского АН УССР, 1949.
- ⁴ М. Т. Русов, И. П. Сидоров, О. А. Стрельцов, Тр. ГИАП, в. 1, 84 (1953).
- ⁵ М. Т. Русов, И. П. Сидоров, О. А. Стрельцов, Л. М. Яскульская, Тр. ГИАП, в. 2, 80 (1953).
- ⁶ М. И. Темкин, С. Л. Киперман, Л. И. Лукьянова, ДАН, 74, 763 (1950).
- ⁷ М. И. Темкин, В. М. Пыжов, ЖФХ, 13, 851 (1939).