

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА АКТИВНОСТЬ
ГЛАДКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗНОГО КАТАЛИЗАТОРА

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

Активность катализатора зависит не только от химического состава и способа изготовления контакта, но и от условий его формирования. Процесс приготовления аммиачного железного катализатора состоит из двух стадий: получение катализатора в виде смеси окислов и восстановление их до металлического железа. Кинетика и механизм процесса восстановления аммиачных катализаторов изучены недостаточно, хотя достоверно известно, что от условий проведения этого процесса значительно зависит активность полученного контакта (1-3). Изучение процесса восстановления технических аммиачных катализаторов сильно осложняется вследствие того, что они представляют собой пористую массу с большой внутренней неравно доступной поверхностью.

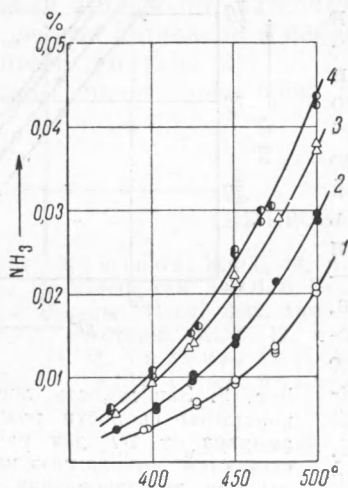


Рис. 1. Зависимость концентрации аммиака в выходящем газе от температуры для различных скоростей вывода газа из системы при восстановлении. 1—4 л/час; 2—15 л/час; 3—26 л/час; 4—50 л/час

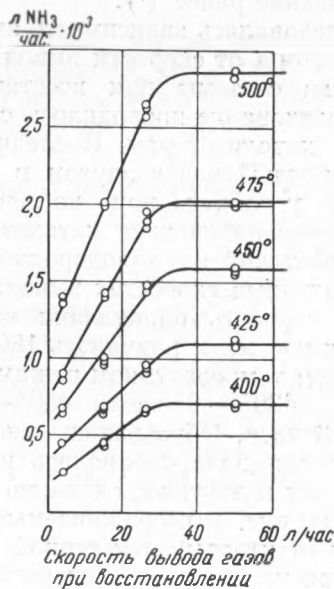


Рис. 2. Зависимость производительности катализатора при различных температурах от скорости вывода газа из системы при восстановлении

лизаторов сильно осложняется вследствие того, что они представляют собой пористую массу с большой внутренней неравно доступной поверхностью.

Ранее было показано (3), что процесс восстановления таких катализаторов тормозится внутренним диффузионным обменом компонентов реакции, что приводит к изменению активности катализатора с изменением

ем зернения (³), а также по глубине куска катализатора (², ³). Чем медленнее будут протекать процессы переноса (внутреннего или внешнего), тем выше будет концентрация паров воды у активной восстанавливаемой поверхности, что, в соответствии с теорией пересыщения С. З. Рогинского (⁴, ⁵), должно отрицательно сказаться на активности катализатора. При исследовании процесса в обычных динамических установках следует ожидать некоторого изменения активности катализатора также

Таблица 1

Скорость вывода газа при восстановл. в л/час.	Колич. воды в г	Колич. кислорода в г
4	0,1586	0,1408
15	0,1748	0,1538
26	0,1686	0,1483
50	0,1668	0,1478

вдоль слоя, обусловленного увеличением концентрации паров воды в газе по мере прохождения его от лобового к замкнутому слою. Изменение активности катализатора вдоль слоя и по глубине зерен, обусловленное влиянием процессов переноса, усложняет изучение формирования катализатора в процессе восстановления.

С целью исключения искажающего влияния процессов внутреннего переноса, а также возможного изменения

активности вдоль слоя катализатора изучение влияния условий восстановления на активность железного катализатора нами было проведено проточно-циркуляционным методом (⁶) на тонкой гладкой железной фольге, промотированной окисью алюминия, на которой мы проводили исследование ранее (⁷).

Исследовалась зависимость активности катализатора от скорости вывода газовой смеси из системы при восстановлении. Все исследование проводилось с одним и тем же катализатором. Последний окислялся каждый раз воздухом в одних и тех же условиях при нагревании до 500°. Восстанавливался катализатор стехиометрической азото-водородной смесью при различных скоростях вывода газовой смеси (скорость циркуляции оставалась одной и той же и равнялась 180 л/час) и при таком температурном режиме: 390° — 3 часа, 430° — 3 часа, 460° — 3 часа, 500° — 3 часа. Образовавшаяся при восстановлении вода собиралась на выходе из системы в ловушке, охлаждаемой жидким воздухом. Вымораживаемый с водой аммиак оттитровывался серной кислотой. Несмотря на различную скорость вывода газовой смеси из системы, количество улавливаемой воды практически оставалось одним и тем же (см. табл. 1).

Активность катализатора определялась по скорости реакции синтеза аммиака при потоке газовой смеси 7 л/час в интервале температур 375—500°. Как видно из рис. 1, чем выше была скорость вывода газа из системы при восстановлении, а значит, чем меньше была концентрация паров воды в циркулирующем газе, тем более активным оказывался катализатор. Такие результаты и следовало ожидать согласно теории приготовления активных катализаторов Рогинского (⁴, ⁵). Восстановление проводилось при скоростях вывода газовой смеси 4, 15, 26 и 50 л/час. Активность катализатора при этом изменилась немного больше, чем в 2 раза.

Из рис. 2, на котором представлена зависимость производительности катализатора от скорости вывода газовой смеси из системы при восста-

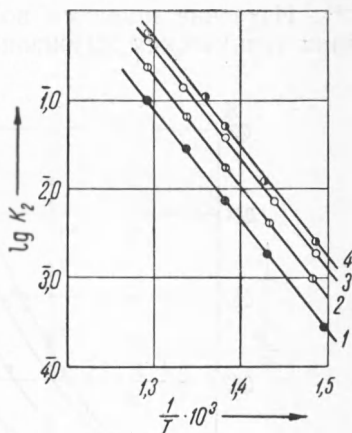


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости разложения аммиака от $1/T$ для различных скоростей вывода газа из системы при восстановлении катализатора; 1—4 л/час; 2—15 л/час; 3—26 л/час; 4—50 л/час

новлении, видно, что до определенного предела (до некоторого значения концентрации H_2O) наблюдается линейная зависимость, после чего производительность от концентрации паров воды не зависит.

Константы скорости реакции разложения аммиака K_2 рассчитаны по уравнению Темкина и Пыжова. Значение энергии активации во всем интервале температур равно $59 \pm 1,0$ ккал/моль. Согласно установившимся представлениям, процесс синтеза аммиака протекает на широко неоднородной поверхности катализатора. Наблюдаемое рядом авторов изменение значения энергии активации процесса на катализаторах одного состава, но различной активности может служить в пользу этого представления. Полученные нами данные не согласуются с представлением о широкой неоднородности поверхности катализатора синтеза аммиака. Кривые зависимости $\lg K_2$ от обратной температуры остаются на всем протяжении параллельными друг другу.

Но так как наблюдаемое явление пока проверено при изменении активности катализатора всего лишь в 2 раза, мы не можем сделать однозначного вывода по этому вопросу. Возможно, что в узких пределах изменения активности катализатора мы не заметили небольшого изменения энергии активации и наблюдали изменение предэкспоненциального множителя (см. табл. 2).

Авторы признательны проф. В. А. Ройтеру за ценные советы по работе.

Поступило
8 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Лачинов, ЖФХ, 14, 1260 (1940). ² Н. А. Стукановская, Диссертация, Инст. физ. хим. им. Л. В. Писаржевского АН УССР, 1949. ³ О. А. Стрельцов, Диссертация, Инст. физ. хим. им. Л. В. Писаржевского АН УССР, 1949. ⁴ С. З. Рогинский, ЖПХ, 17, 3 (1944). ⁵ С. З. Рогинский, ЖПХ, 17, 97 (1944). ⁶ М. И. Темкин, С. Л. Киперман, Л. И. Лукьянова, ДАН, 74, 763 (1950). ⁷ А. Н. Герасенкова, М. Т. Русов, О. А. Стрельцов, ДАН, 96, № 5 (1954).

Таблица 2

($t = 500^\circ$; $E_p = 57500$ кал/моль. Константы скорости рассчитаны на единицу поверхности катализатора)

Скорость вы- вода газа при восстановл. в л/час.	$K_2 \cdot 10^3, \frac{\text{атм.}^3}{\text{см}^2 \cdot \text{сек.}}$	$L_0, \left(\frac{\text{дин}}{\text{см}^2} \right)^{3/2} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек.}^{-1}$
4,0	0,99	$1,81 \cdot 10^{20}$
15,0	2,26	$4,10 \cdot 10^{20}$
26,0	4,11	$7,46 \cdot 10^{20}$
50,0	5,14	$9,33 \cdot 10^{20}$