

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА
В ПЛАВЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ИМПУЛЬСНО-
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПО АДсорбЦИИ КИСЛОРОДА

Е.В.Сливинский, А.Я.Розовский, Ю.Б.Каган
Ф.В.Кореневская, С.М.Локтев, А.Н.Башкиров

Институт нефтехимического синтеза АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию 16 июля 1975

Модифицирована методика определения поверхности железа в многокомпонентных катализаторах по хемосорбции кислорода из потока гелия. Методика опробована на серии плав-
ленных и нанесенных железных катализаторов. Результаты
совпадают с определениями, полученными в статической уста-
новке по хемосорбции окиси углерода.

A method for determining the surface area of iron in multicomponent
catalysts has been developed based on chemisorption of oxygen from a
helium stream. The method has been tested by using a series of fused
and supported catalysts. The results agree well with the data obtained
in a static system according to carbon monoxide conversion.

Определение поверхности различных компонентов в железных
катализаторах обычно проводят на основе данных по хемосорбции
азота, окиси и двуокиси углерода [1]. Методика этих измерений
сложна, трудоёмка и требует использования вакуумной техники.
В последние годы появились простые, динамические методы, пре-
дусматривающие проведение эксперимента при атмосферном давле-
нии с применением хроматографа для оценки количества адсорби-
рованного вещества. Буянов с сотрудниками [2] разработали им-
пульсно-хроматографический метод определения поверхности желе-

за в нанесённых катализаторах типа Fe/Al_2O_3 по адсорбции кислорода. Согласно [2] кислород подаваемый в виде отдельных импульсов полностью поглощается образцом до тех пор, пока не будет достигнуто полное заполнение поверхности железа адсорбированным кислородом, так что в последующих импульсах поглощение кислорода отсутствует. В этом случае для определения поверхности железа в образце требуется оценить суммарное количество поглощенного кислорода.

Указанная методика даёт удовлетворительные результаты при определении поверхности железа в нанесённых катализаторах, содержащих относительно небольшое количество железа (см. рис.).

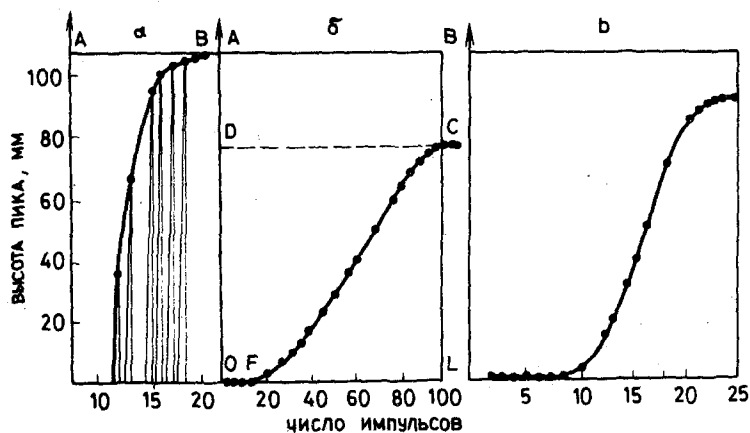


Рис.1. Кривые, проведённые по вершинам пиков непоглощённого кислорода на адсорбционных хроматограммах.
 а - нанесённый катализатор $Fe/\gamma Al_2O_3$;
 б - плавленный железный катализатор;
 в - нанесённый катализатор Fe/SiO_2 .

Однако, применение её к используемым в процессах синтеза аммиака и синтеза органических соединений из CO и H₂ плавным железным катализатором, а также к образцам, содержащим значительное количество нанесённого железа, показало, что в этих случаях требуется, по крайней мере, корректировка расчётного метода.

Ниже изложены соответствующие экспериментальные данные и предлагаемая модифицированная методика определения поверхности железа в указанных катализаторах.

Методика эксперимента. Схема примененной для исследований установки аналогична описанной в работе [2]. Регистрирующим устройством служил хроматограф ХТ-8. В качестве адсорбата применяли кислород, газоносителем служил гелий. Все газы предварительно очищали от примесей по [2]. Навески предварительно восстановленных катализаторов перегружались в ампулы хроматографической установки при комнатной температуре в атмосфере углекислого газа или гелия. Далее образцы обрабатывали водородом при 1 атм, 450° в течение трех часов, продували гелием в течение 30 мин и охлаждали в токе гелия (3 л/час) до комнатной температуры.

При продувке гелием проводили анализ отходящего газа, что позволяло наблюдать за процессом десорбции водорода. По данным хроматографического анализа содержание водорода в гелии, пропускаемом со скоростью 3 л/час, составляло менее $5 \cdot 10^{-2}\%$ через 30 мин после начала продувки. Следовательно, за время продувки десорбция водорода практически завершалась.

Методика приготовления катализаторов приведена в [3]. Образцы плавных железных катализаторов готовили сплавлением

смеси магнитной окиси железа с промотирующими добавками с последующей переплавкой. Нанесенные железные катализаторы готовили пропиткой носителя (SiO_2 , Al_2O_3) водными растворами азотно-кислого железа, с последующим высушиванием при 80° (3 час) и прокаливанием при 450° (3 час.). Катализаторы восстанавливали водородом в проточно-циркуляционной установке при 450° в течение 12 часов.

Результаты эксперимента. На рисунке (а) показан фрагмент хроматограммы импульсов кислорода после частичного поглощения в слое катализатора $\text{Fe}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ с малым содержанием Fe (сплошная линия АВ соответствует высоте пика кислорода в исходных импульсах). Кривая, огибающая вершины пиков, соответствует, очевидно, изменению концентрации кислорода в зависимости от количества пропущенных импульсов. Вид этой кривой соответствует данным [2]: начиная с 17 импульса кислород практически не поглощается образцом.

Иная картина наблюдается при поглощении кислорода плавленным железным катализатором. Соответствующая огибающая для этого образца приближается к асимптоте, ордината которой существенно ниже высоты исходного пика (б). В этом случае, следовательно, наблюдается также медленное поглощение кислорода, скорость которого практически не зависит от времени (от числа импульсов). Аналогичная кривая (в) с относительно более высоким значением асимптоты была получена для ненанесенного железного катализатора с большим содержанием железа (15,6 вес.%).

Как видно из приведенных данных, эффект медленного поглощения кислорода с практически постоянной скоростью (при подаче кислорода в виде отдельных импульсов) наблюдается для об-

разцов характеризующихся наличием объёмной фазы металлического железа значительной протяжённости. Так, даже в нанесённом образце, содержащем 16 вес.% железа, отношение числа атомов в объёме железа к числу поверхностных превышает 10^3 . Естественно, поэтому предположить, что указанный эффект связан с процессами, затрагивающими объём металла. Таким процессом в данном случае может быть поглощение кислорода объёмом железа, диффузия кислорода на поверхность железа, "закрытую" пленкой промоторов, занимающих значительную часть поверхности и т.п. Возможно также альтернативное объяснение, включающее диффузию водорода из объёма железа к поверхности (за период времени между импульсами) и удаление части хемосорбированного кислорода в виде воды. Во всех случаях, однако, количество расходуемого кислорода будет превышать количество, требующееся для формирования хемосорбированного монослоя, так что метод [2] приведёт к завышенным величинам удельной поверхности железа. Для получения правильных значений этой величины требуется учесть расход кислорода на "объёмные" процессы. В рамках рассмотренных моделей к наилучшему согласию с экспериментальными данными приводит допущение, что расход кислорода на "побочные" процессы постоянен и определен ординатой указанной выше симптомы. Вытекающую отсюда методику определения удельной поверхности железа в катализаторе иллюстрирует рисунок. Площадь фигуры OABCO соответствует значению удельной поверхности железа, определенному по способу [2], площадь фигуры OFCLO по предлагаемому в настоящей работе.

В таблице, найденные указанными способами, значения удельной поверхности железа в катализаторах, содержащих различные

промоторы, сопоставлены с величинами, определёнными по прочной адсорбции окиси углерода при 78°C объёмным методом [1].

Как видно из таблицы, использование предлагаемой методики приводит к величинам удельной поверхности железа, хорошо согласующимся с данными, полученными на основе наиболее "ортодоксального" из имеющихся методов.

Таблица

Состав и удельная поверхность железа
плавленных железных катализаторов

| Промотирующие добавки | | Удельная поверхность катализатора, м ² /г | Удельная поверхность железа, м ² /г. Fe | | |
|--------------------------------|--------|--|--|-------------|--|
| Тип | мол. % | | По прочной адсорбции, CO | Методом [2] | С учётом растворения O ₂ предложенным методом |
| Al ₂ O ₃ | 6 | 20 | 5,7 | 6,8 | 5,9 |
| K ₂ O | 0,6 | 0,9 | 0,5 | 1,0 | 0,6 |
| K ₂ O | 0,9 | 0,8 | 0,6 | 0,8 | 0,5 |
| Al ₂ O ₃ | 1 | | | | |
| K ₂ O | 0,4 | 6,6 | 2,2 | 2,9 | 2,3 |
| Al ₂ O ₃ | 0,7 | | | | |
| K ₂ O | 1 | 3,0 | 1,3 | 2,1 | 1,5 |
| *)- | - | 30 | 0,9 | 1,3 | 1,1 |

*) Образец нанесённого железного катализатора типа Fe/SiO₂ (силикагель широкопористый), содержащий 15,6 вес. % железа в виде Fe⁰.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.Я.Розовский, Ф.В.Кореневская: Кинетика и катализ, 7, 1100 (1966).
- [2] Р.А.Буянов, О.П.Криворучко, В.В.Малахов, Л.Г.Матвиенко, Н.Е.Буянова, О.Н.Чернявская: Кинетика и катализ, 10, 894 (1969).
- [3] А.Н.Башкиров, С.М.Локтев, Ю.Б.Каган, Т.В.Сабилова: Труды института нефти АН СССР, 13, 180 (1959).