

## МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

УДК 541.128.13:542.91:546.171.1:546.96'36'26:541.124

### ОБРАЗОВАНИЕ АММИАКА НА КАТАЛИЗАТОРАХ (Ru + Cs)/C В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АДсорБИРОВАННОГО АЗОТА С ВОДОРОДОМ, ДИФФУНДИРУЮЩИМ ИЗ ОБЪЕМА ЦЕЗИЙ-РУТЕНИЕВЫХ ЧАСТИЦ

© 2003 г. С. Н. Трухан, В. П. Иванов, Д. И. Кочубей, П. Г. Цырульников\*,  
Н. М. Добрынкин, А. С. Носков

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

*\*Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*

Поступила в редакцию 09.10.2002 г.

На катализаторах синтеза аммиака (Ru + Cs)/C, активированных в реакционных условиях ( $P = 30$  атм,  $T = 650$  К, отношение начальных давлений  $P_{N_2}/P_{H_2} = 1/3$ ), обнаружены высокотемпературные состояния аммиака:  $\alpha$  ( $T_{max} = 625$  К),  $\beta$  ( $T_{max} = 750$  К) и водорода:  $\alpha$  ( $T_{dec} = 550\text{--}750$  К),  $\beta$  ( $T_{dec} = 750\text{--}900$  К) и  $\gamma$  ( $T_{dec} > 900$  К). Предложен механизм образования аммиака в результате взаимодействия хемосорбированного азота с водородом, диффундирующим из объема цезий-рутениевых частиц.

В последнее время возрос интерес к проблеме синтеза аммиака из азота и водорода на рутениевых системах. Это связано, прежде всего, с тем, что в присутствии рутениевых катализаторов, реакция протекает при более низких давлениях, чем на известных композициях на основе магнетита [1, 2].

Современные представления о механизме синтеза аммиака на рутениевых катализаторах основаны, главным образом, на результатах кинетических исследований и данных о взаимодействии азота и водорода, полученных с помощью физических методов при невысоких давлениях. Общепринято, что механизм реакции включает стадии диссоциативной адсорбции азота и водорода, последовательного присоединения атомов водорода к азоту и десорбции аммиака (см., например, [3, 4]).

В данной работе на основании термодесорбционных исследований активированных в реакционных условиях катализаторов (Ru + Cs)/C предложен новый механизм образования аммиака при температурах 550–800 К в результате взаимодействия хемосорбированного азота с водородом, растворенным в цезий-рутениевых частицах.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали катализаторы состава 4% – Ru, 13.6% – Cs, 82.4% – C (серии А и Б), приготовленные последовательным нанесением на поверхность сибунита ( $S_{БЭТ} = 320$  м<sup>2</sup>/г) рутения (из карбамидного комплекса Ru(II)) и цезия (из раствора CsNO<sub>3</sub>). Затем образцы серии А обрабаты-

вали Ag (2 ч при 623 К) и H<sub>2</sub> (2 ч при 573 К), а катализаторы серии Б – в обратной последовательности. Образцы серии Б имели более высокую дисперсность и более равномерное распределение цезия и рутения по грануле носителя [5].

Синтез аммиака проводили в проточном реакторе из нержавеющей стали при  $P = 30$  атм,  $T = 650$  К и соотношении реагентов N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1/3. Активность катализаторов оценивали по содержанию аммиака (в %) на выходе из реактора.

После каталитических опытов образцы охлаждали в реакционной среде до комнатной температуры. Затем ~30 мг катализатора измельчали и перемешивали в ступке, и часть полученного порошка (2 мг) помещали в вакуумную камеру для исследования методом температурной программированной десорбционной масс-спектрометрии.

Установка, в которой проводились эти исследования, была сконструирована специально для исследования порошкообразных образцов [6]. Анализ газовой фазы проводили с помощью монопольного масс-спектрометра МХ-7304 с разрешающей способностью, равной 2М на 50%-ном уровне. Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ. Давление остаточных газов в камере не превышало 10<sup>-5</sup> Па.

Образцы нагревали до 1000 К со скоростью 0.2 К/с без какой-либо предварительной обработки и записывали ~20 масс-спектров в диапазоне  $m/z$  от 1 до 155.

Для количественного определения состава газовой фазы предварительно были измерены со-

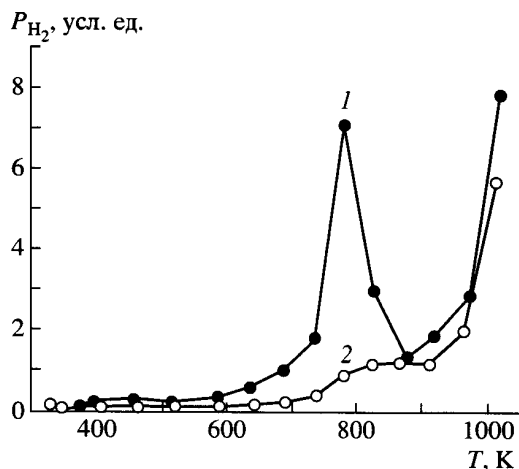


Рис. 1. ТД-спектры водорода для активного (1) и неактивного (2) катализаторов (Cs + Ru)/С.

отношения интенсивностей основного и второстепенных пиков в масс-спектрах ряда молекул.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на одинаковый состав образцов серий **А** и **Б**, они существенно различались по активности. На катализаторах серии **А** содержание  $\text{NH}_3$  составляло ~12%, а на образцах серии **Б** < 0.1%. Одна из возможных причин такого различия может быть связана с высокой дисперсностью рутения в неактивном катализаторе вплоть до атомного уровня [5].

В масс-спектрах наблюдали пики, соответствующие  $m/z = 2, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 28, 30, 44, 133, 149, 150$ . После определения текущего состава газовой фазы строили термодесорбционные спектры (ТД-спектры) отдельных соединений или молекул.

В нашем случае решить задачу построения ТД-спектров удалось сравнительно просто. Прежде

отношения интенсивностей пиков в масс-спектрах некоторых молекул

Молекула	$m/z$ (отношение интенсивностей, усл. ед.)
$\text{H}_2$	1 (0.02), 2 (1)
$\text{NH}_3$	14 (0.02), 15 (0.08), 16 (0.8), 17 (1)
$\text{H}_2\text{O}$	16 (0.01), 17 (0.23), 18 (1)
$\text{N}_2$	14 (0.16), 28 (1)
$\text{CO}$	16 (0.1), 28 (1)
$\text{NO}$	14 (0.075), 15 (0.01), 16 (0.01), 30 (1)
$\text{CO}_2$	16 (0.09), 28 (0.1), 44 (1)

Полученные значения с хорошей точностью совпадают с данными [7].

все, ясно, что набор молекул (или соединений), которые могут десорбироваться с поверхности катализаторов ограничен ( $\text{H}_2, \text{NH}_3, \text{N}_2, \text{C}_x\text{H}_y(\text{OH})_z, \text{Cs}$ , а также  $\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{NO}, \text{CO}_2$  и  $\text{CsOH}$ ), которые могли образоваться при взаимодействии образца с атмосферой. В связи с этим очевидно, что ТД-спектр для массы  $m/z = 2$  определяется исключительно десорбцией  $\text{H}_2$  (рис. 1), для  $m/z = 18 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $m/z = 30 - \text{NO}$ ,  $m/z = 44 - \text{CO}_2$ ,  $m/z = 133 - \text{Cs}$ ,  $m/z = 149 - \text{CsOH}$  (для молекулы  $\text{CsOH}$  основной пик соответствует фрагменту  $\text{CsO}$ ). Поскольку в масс-спектрах отсутствовали пики с  $m/z = 13, 26, 27, 31$ , характерные для углеводов и спиртов, был сделан вывод, что соединения  $\text{C}_x\text{H}_y(\text{OH})_z$  не десорбируются с поверхности катализаторов.

В связи с тем, что разрешающая способность масс-спектрометра не позволяла получить сигналы от  $\text{OH}^+$  и  $\text{NH}_3^+$ , а также  $\text{NH}^+$  и  $\text{NO}^{2+}$ , ТД-спектр аммиака рассчитывали двумя способами: 1) с учетом вклада  $\text{H}_2\text{O}$  в общую интенсивность пика с  $m/z = 17$  по формуле  $I_{17} - k(\text{H}_2\text{O}, 17)I_{18}$ , где  $k(\text{H}_2\text{O}, 17) = 0.23$  (см. таблицу); 2) по соотношению  $1/0.08(I_{15} - k(\text{NO}, 15)I_{30})$  (учет вклада  $\text{NO}^{2+}$  в интенсивность пика с  $m/z = 15$ ). В обоих случаях с хорошей точностью (5%) получали одинаковый результат. ТД-спектры  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$  строили аналогичным способом. Окончательная проверка правильности построения ТД-спектров, проведенная путем расчета из них масс-спектров (с использованием данных таблицы), показала полное соответствие между рассчитанными и полученными экспериментально масс-спектрами.

Наиболее существенные различия (на порядок и более) ТД-спектров образцов серий **А** и **Б** были отмечены для  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2$ . ТД-спектры остальных молекул различались незначительно.

В ТД-спектре водорода катализатора серии **А** (рис. 1) можно выделить три состояния:  $\alpha$  с температурой десорбции ( $T_{\text{дес}}$ ) в области 550–750 К,  $\beta$  с  $T_{\text{дес}} = 780$  К и  $\gamma$ , соответствующий десорбции водорода, начинающейся при 900 К. Количество водорода, десорбирующегося с поверхности катализатора серии **Б** в области температур до 900 К, примерно на порядок меньше.

Десорбция аммиака и водорода (состояния  $\alpha$  и  $\beta$ ) с поверхности активного катализатора происходит в одном и том же температурном диапазоне (ср. рис. 1 и 2). В ТД-спектрах аммиака можно различить два состояния с  $T_{\text{max}} = 625$  и 750 К. Количество аммиака, десорбирующегося с поверхности неактивного катализатора, было по крайней мере на два порядка меньше, чем в опыте с образцом серии **А**.

Ранее было найдено, что водород, хемосорбированный на рутении при давлении значительно ниже атмосферного, десорбируется при гораздо более низких температурах, например, с  $\text{Ru}(11-21)$

и Ru(0001) – до 400 К [8, 9]. При разложении адсорбированных частиц  $\text{NH}_x$  десорбция водорода происходит при температурах, не превышающих 500 К [10, 11]. Высокотемпературные состояния водорода на чистом рутении после адсорбции при  $P < 1$  атм не зафиксированы. Однако высокотемпературные формы водорода могут возникнуть в более “жестких” условиях. Так, после проведения синтеза аммиака при  $P = 2$  бар на грани Ru(0001) наблюдали выделение водорода из объема в температурном интервале – 600–1300 К [12]. При этом скорость десорбции водорода с ростом температуры увеличивалась почти линейно. При адсорбции водорода на грани (10–10) после предварительной адсорбции азота (посредством его стимуляции электронами ионизационного датчика) обнаружено появление нескольких состояний водорода с  $T_{\text{дес}} = 450, 550$  и 650 К [13]. Авторы предположили, что первое состояние обусловлено разложением  $\text{NH}_x^{\text{адс}}$ , а второе и третье – соответствуют либо разложению соединений  $\text{NH}_x^{\text{адс}}$ , либо стабилизации хемосорбированным азотом. Последнее, однако, противоречит данным работы [14], в которой показано, что на грани Ru(0001) азот дестабилизирует водород. Кроме того, на катализаторе Ru/MgO также наблюдали состояние водорода, которому соответствовал температурный интервал десорбции 450–600 К [15].

Данные о влиянии цезия на состояние водорода, адсорбированного на рутении, в литературе отсутствуют. Известно лишь, что в присутствии цезия уменьшается теплота хемосорбции водорода на рутении [16], что должно приводить к сдвигу пиков в ТД-спектрах адсорбированного водорода в сторону низких температур.

Таким образом, маловероятно, что наблюдаемые в данной работе состояния водорода обусловлены его десорбцией с поверхности. По-видимому, состояния  $\alpha$  и  $\beta$ , показанные на рис. 1, соответствуют водороду, выделяющемуся из приповерхностной области, а состояние  $\gamma$  – из объема цезий-рутениевых частиц. Интересно, что недавно было обнаружено образование гидрида  $\text{Cs}_{3-\delta}\text{RuH}_{7-\delta}$  при давлении водорода 1500 бар [17]. Возможно, что и в нашем случае в условиях проведения реакции (30 атм) происходит не просто растворение водорода, а образование гидридоподобного соединения  $\text{Cs}_x\text{RuH}_y$ . Структурные нарушения, вызванные высокой дисперсностью активного компонента и реакционной средой, могут способствовать снижению энергии активации диффузии водорода в объем цезий-рутениевых частиц и образованию  $\text{Cs}_x\text{RuH}_y$  при более низких давлениях. При нагреве такого образца в условиях вакуума может происходить распад гидрида  $\text{Cs}_x\text{RuH}_y$  с последующей диффузией водорода в приповерхностную область, а затем на поверхность по следующей схеме:

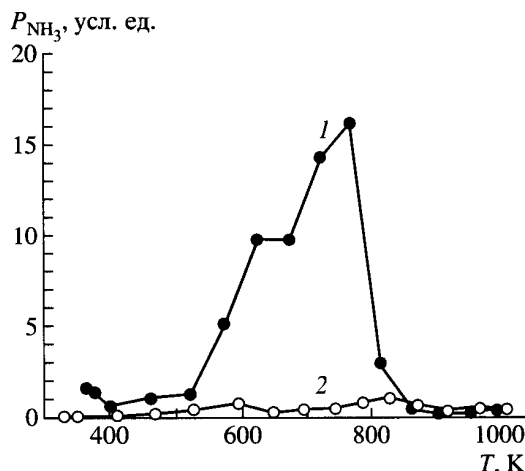
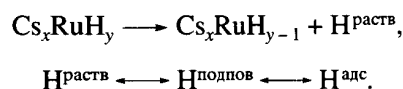


Рис. 2. ТД-спектры аммиака для активного (1) и неактивного (2) катализаторов (Cs + Ru)/C.



Десорбцию аммиака с поверхности металлического рутения в условиях высокого вакуума до сих пор наблюдали лишь при  $T < 350$  К [18]. При более высоких температурах аммиак разлагался с выделением водорода (до 500 К), а затем азота при 600–900 К [11]. Промотирование поверхности рутения цезием, как известно, вызывает снижение энергии связи аммиака с рутением [19].

В связи с вышесказанным наиболее разумным объяснением наблюдаемой десорбции аммиака при высоких температурах является его образование в результате взаимодействия адсорбированного азота с диффундирующим из объема водородом. При больших степенях заполнения поверхности молекулами азота ( $T = 500$ –600 К) весь водород связывается с азотом, и наблюдается лишь десорбция аммиака. По мере уменьшения покрытия поверхности азотом с большей вероятностью должна происходить ассоциативная десорбция водорода, что проявляется сначала в плавном росте скорости десорбции водорода (до  $T = 700$  К), а затем – в резком ее увеличении ( $T = 700$ –800 К), когда концентрация азота на поверхности мала. При еще более высокой температуре ( $T = 900$ –1000 К) наблюдается лишь десорбция водорода, выделяющегося из объема частиц.

Детальный механизм процесса образования аммиака в рассматриваемом случае пока остается неясным. Последовательное присоединение атомов водорода к  $\text{NH}_x^{\text{адс}}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) кажется маловероятным, поскольку, как упоминалось ранее, при  $T > 500$  К должны быстро происходить как разложе-

ние частиц  $\text{NH}_x^{\text{adc}}$ , так и ассоциативная десорбция адсорбированного водорода [8, 11, 20]. Поэтому одним из возможных объяснений образования  $\text{NH}_3$  при  $T > 500$  К может быть взаимодействие адсорбированного азота или аминогрупп с одним или одновременно с несколькими атомами водорода, находящимися в приповерхностной области или внедренными в поверхность:  $\text{NH}_x^{\text{adc}} + y\text{H}_{\text{подпов}} \rightarrow \text{NH}_{x+y}^{\text{adc}}$  ( $y, x + y = 1, 2, 3$ ). Дефектная поверхность активных частиц и большие количества приповерхностного водорода должны способствовать этому процессу, снимая структурные ограничения, характерные для регулярных поверхностей.

С помощью предложенного механизма синтеза аммиака на катализаторах (Cs + Ru)/C можно объяснить различия в активности катализаторов серии А и Б. Высокая дисперсность частиц Ru в образцах серии Б препятствует образованию достаточного количества растворенного водорода, что приводит к резкому снижению каталитической активности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dahl S., Taylor P.A., Törnqvist E., Chorkendorff I. // J. Catal. 1998. V. 178. № 2. P. 679.
2. Pat. 4163775 USA; Pat. 4568532 USA; Pat. 4479925 USA.
3. Dahl S., Sehested J., Jacobsen C.J.H., Törnqvist E., Chorkendorff I. // J. Catal. 2000. V. 192. № 2. P. 391.
4. Hinrichsen O., Rosowski F., Muhler M., Ertl G. // Chem. Eng. Sci. 1996. V. 51. № 10. P. 1683.
5. Dobrynkin N.M., Tsyulnikov P.G., Shitova N.B., Noskov A.S., Kochubey D.I., Zaikovskii V.I., Shiljapin D.A., Malakhov V.V., Bukhtiyarov V.I., Prosvirin I.P., Dovlitova L.S., Trukhan S.N., Ivanov V.P. // The fourth international Tokyo conference on advanced catalytic science and technology. Jpn, 2002. P. 114.
6. Трухан С.Н., Иванов В.П., Бальжинимаяев Б.С. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 4. С. 617.
7. Selected mass spectral data. Research project 44. Texas: Americal Petroleum Institute. 1947–1969.
8. Fan C.Y., Jacobi K. // Surf. Sci. 2001. V. 482–485. Pt. 1. P. 21.
9. Shi H., Jacobi K. // Surf. Sci. 1994. V. 313. № 3. P. 289.
10. Dietrich H., Jacobi K., Ertl G. // Surf. Sci. 1996. V. 352–354. № 1–3. P. 138.
11. Dietrich H., Jacobi K., Ertl G. // Surf. Sci. 1997. V. 377–379. P. 308.
12. Dahl S., Taylor P.A., Törnqvist E., Chorkendorff I. // J. Catal. 1998. V. 178. № 2. P. 679.
13. Dietrich H., Jacobi K., Ertl G. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 22. P. 9313.
14. Seets D.C., Wheeler M.C., Mullins C.B. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 10399.
15. Zupanc C., Henrichsen O., Muhler M. 5th Europ. Congr. on Catalysis, 2001. University of Limerick, Ireland. № 21-O-06. ([http://www.ul.ie/~cer/ec5/Books\\_of\\_Abstracts/Sym21-JM-a.doc](http://www.ul.ie/~cer/ec5/Books_of_Abstracts/Sym21-JM-a.doc))
16. Fastrup B. // Catal. Lett. 1997. V. 48. № 1–2. P. 111.
17. Bronger W., Sommer T., Auffermann G., Muller P. // J. Alloys and Compounds. 2002. V. 330–332. P. 536.
18. Benndorf C., Madey T.E. // Surf. Sci. 1983. V. 135. № 1–3. P. 164.
19. Shi H., Jacobi K., Ertl G. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 3. P. 1432.
20. Rauscher H., Kostov K.L., Menzel D. // Chem. Phys. 1993. V. 177. № 2. P. 473.