

BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN VOL. 39 1678—1681 (1966)

Ammoniak-Synthese an einigen legierten Katalysatoren

Von Rudolf BRILL und Yoshio OHSUMI*

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin Dahlem

(Eingegangen am 25 November, 1965)

Es wird versucht, Eisenkatalysatoren für die Ammoniak-Synthese herzustellen, bei denen dem Eisen Fremdmetalle (Chrom, Nickel, Kupfer) zulegiert sind. Um Katalysatoren mit einer Struktur zu erhalten, die der Struktur der aus reinem Eisen hergestellten vergleichbar ist, wurden die Fremdmetalle als solche oder als Oxide dem Carbonyleisen beigemischt, das dann in üblicher Weise durch Schmelzen im Sauerstoffstrom in Magnetit übergeführt wurde. Eine Mischkristallbildung in der Magnetitphase wurde nur bei Nickel und Chrom gefunden. Durch Reduktion der Spinelle wurde nur bei Nickel eine Legierungsbildung festgestellt. Cr_2FeO_4 war unter unseren Bedingungen (Reduktion bei 400°C mit Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch) nicht reduzierbar. Alle mit Kupfer hergestellten Katalysatoren zeigten im reduzierten Zustand Kupfer neben Eisen. Die Legierungskatalysatoren mit Nickel zeigten bei Gehalten bis zu 5% Nickel innerhalb der Fehlergrenze dieselbe Aktivierungsenergie wie reines Eisen, während Katalysatoren mit 10—30% Nickel eine merklich geringere Aktivierungsenergie aufweisen, jedoch tritt dabei ein Kompensationseffekt auf.

Einleitung

Die vorliegenden Untersuchungen befassen sich mit dem Problem der Beeinflussung der kataly-

tischen Eigenschaften des Eisens für die Ammoniak-Synthese durch Legierungsbildung. Als Legierungspartner wurden zunächst Chrom, Nickel und

* Die jetzige Adresse: Zentrale Forschungsinstitut der Mitsubishi Chem. Ind., Kawasaki, Japan.

Kupfer herangezogen. Um mit reinem Eisen vergleichbare Werte zu erhalten, wurden auch die Legierungen durch Reduktion von Oxiden hergestellt. Die in der Technik gebräuchliche Methode besteht in der oxidativen Verbrennung reinen Eisens (mit geeigneten Zusätzen), wobei sich in weitaus überwiegender Menge der Spinell Fe_3O_4 , der gegebenenfalls einige "Promotoren" unter Bildung eines Mischspinells in Lösung enthält, bildet. Um übersichtlichere Verhältnisse zu haben, wurde auf den Zusatz von Promotoren verzichtet und durch Verbrennung von Carbonyl-eisen erhaltenes Fe_3O_4 nach der Reduktion zu Eisen als Vergleichskatalysator benützt.

Experimentelle Methode

Die oxidischen Legierungskatalysatoren wurden durch Mischung von Carbonyl-eisen mit Carbonyl-Nickel, Chromtrioxid oder Kupfer(II)-oxid und Verbrennen der Mischung im Sauerstoffstrom erhalten. Auf diesem Wege könnten Mischspinelle erhalten werden ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NiFe}_2\text{O}_4$; $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeCr}_2\text{O}_4$; $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CuFe}_2\text{O}_4$), die bei der Reduktion die Legierungen ergeben können.

Die Ammoniak-Synthese an den erwähnten Katalysatoren wurde teils nach der bei Brill und Tauster¹⁾ angegebenen Methode (I), teils in einer Apparatur ausgeführt, die der von Ozaki, Taylor und Boudart²⁾ angegebenen (II) entspricht.

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

(1) **Röntgenprüfung.** — Die röntgenographische Untersuchung zeigte indessen, dass die Legierungsbildung auf diesem Wege unvollständig ist. Die Gitterkonstanten von so hergestellten Legierungen waren zwar, z. B. bei Zusatz von 10% oder 30% Nickel, gegenüber der des reinen Eisens vergrößert. Wegen der äusserst geringen Unterschiede zwischen dem metallischen Atomradius des Eisens (1.241 Å) und dem des Nickels (1.246 Å) konnte jedoch die röntgenographische Methode zur genauen Bestimmung des Nickelgehaltes nicht herangezogen werden.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Analyse der untersuchten Katalysatoren sind in Tabelle I zusammengefasst.

Der beste Literaturwert für reines Eisen ist 2.8664 Å bei 20°. Die Abweichung der in Tabelle I für reines Eisen gegebenen Zahl 2.865 von diesem Wert kennzeichnet etwa die Genauigkeit unserer Messungen, d. h. bei den Legierungen mit 5 und 10% Nickel ist eine Gitteraufweitung nicht zu konstatieren, während die nach dem Sintern der Legierung mit 10% sowie die bei den höherprozentigen Legierungen gefundenen Werte auf eine

TABELLE I. GITTERKONSTANTEN VON EISEN-NICKEL-KATALYSATOREN (in Å)

% Ni	Gitterkonstante der innen-zentrierten Phase	Gitterkonstante der flächenzentrierten Phase	Bemerkungen
0	2.865	—	—
1	2.867	—	—
5	2.867	—	—
10	2.867	—	—
10	2.869	3.587	gesintert
20	2.870	3.587	—
30	2.868	3.578	—
30	2.869	3.587	gesintert

Aufweitung des Eisengitters durch eingebautes Nickel hinweisen. Die Probe mit 10% zeigte nach der Reduktion bei 350° im Röntgenogramm keinerlei Linie von Nickel. Nach dem Sintern bei 450° treten jedoch Nickel-Linien sehr schwach hervor.

Die Probe mit 30% Nickel zeigt diese Effekte nicht. Das Sintern ändert das Intensitätsverhältnis zwischen Eisen- und Nickel-Linien nicht. Eisen sollte in der Lage sein, Nickel bis zu 30% in sein Gitter aufzunehmen unter Erhaltung des kubisch-innenzentrierten Gitters des Alpha-Eisens. Diese Phase soll jedoch metastabil sein und sich in die kubisch-flächenzentrierte Struktur umwandeln.³⁾ Die neben den Eisenlinien in den Röntgenogrammen gefundenen Nickel-Linien zeigen nun interessanterweise eine Gitterkonstante, die erheblich von der des reinen Nickels abweicht. Sie ergibt sich bei allen Diagrammen zu 3.587 Å (bzw. in unbeträchtlicher Abweichung zu 3.587 Å) gegen 3.525 Å für reines Nickel. Für Gamma-Eisen bei Zimmertemperatur wird als Gitterkonstante 3.567 Å angegeben, woraus folgt, dass das Eisen in dieser Phase mehr Raum beansprucht als Nickel. Die gefundene Aufweitung deutet also darauf hin, dass ein Teil des Eisens auch in flächenzentrierter Phase vorliegt. Damit erklärt sich das Erscheinen von Nickel-Linien nach dem Sintern des 10% Nickel enthaltenden Katalysators als eine Ausscheidung der kubisch-flächenzentrierten Eisen-Nickel-Phase beim Sintern. Die beobachtete zusätzliche Aufweitung des Eisen-Gitters beim Sintern ist dann allerdings nicht erklärlich. Jedoch liegt diese Aufweitung innerhalb der Fehlergrenze.

Machen die vorliegenden Befunde bereits wahrscheinlich, dass in der oxidischen Phase Mischkristalle zwischen NiFe_2O_4 und Fe_3O_4 vorlagen, so wird dies durch die Röntgenogramme der oxidischen Katalysatoren bestätigt. Die Literaturwerte für NiFe_2O_4 und Fe_3O_4 sind 8.377 bzw. 8.407 Å. Unsere Messungen ergaben für den 10% Nickel enthaltenden oxidischen Katalysator 8.384 Å, für den mit 20% Nickel 8.382 und 8.386 Å (aus zwei verschiedenen Diagrammen) und für den mit

1) R. Brill und S. Tauster, *Ber. d. Bunsen Ges. f. phys. Chemie*, **67**, 390 (1963).

2) A. Ozaki, H. S. Taylor und M. Boudart, *Proc. Roy. Soc.*, **258**, 47 (1960).

3) R. E. Cech, *J. Metals*, **N. Y.**, **8**, 585 (1956).

30% Nickel 8.373 Å. Der letztere kommt der Zusammensetzung des reinen Spinells NiFe_2O_4 mit 34.4% Nickel sehr nahe.

Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen also, dass im Falle des Nickels zwar die Verteilung dieses Elements im Eisen durch Mischkristallbildung in der Oxidphase bewirkt wird, dass jedoch eine Entmischung im festen Zustand stattfindet, wobei sich ein Teil des Nickel in Form der wahrscheinlich mit Eisen gesättigten Gamma-Phase ausscheidet. Die Vergleichsaufnahme einer mechanischen Mischung von Carbonyleisenpulver mit Carbonylnickelpulver im Verhältnis 70 : 30 zeigt, dass der grösste Teil des Nickels mit Eisen legiert ist und (im Falle des 30% Nickel enthaltenden Katalysators) nur ein kleiner Teil (höchstens 10%) in Form der Gamma-Phase vorliegt.

Der Versuch, Chrom in gleicher Weise in Eisen einzubauen wie Nickel scheitert an der Tatsache, dass der Spinell Cr_2FeO_4 unter unseren Versuchsbedingungen nicht reduziert wird. Dementsprechend treten in den Diagrammen reduzierter Katalysatoren die Linien dieses Spinells auf. Desgleichen besitzen die mit Chrom-Zusatz hergestellten Katalysatoren eine etwa 10 mal so grosse Oberfläche wie die aus reinem Eisen oder Eisen-Nickel-Legierungen bestehenden. Der Grund dafür liegt darin, dass sich der unreduzierte Spinell in sehr feinverteilter Form während der Reduktion zwischen den Eisenkristalliten ausscheidet und so die Bildung grosser Kriställchen hindert. Genau der gleiche Effekt wird bekanntlich durch den Zusatz von Al_2O_3 bewirkt. Ein kleiner Teil des Chroms könnte indessen im Eisen nach der Reduktion vorhanden sein, weil die Gitterkonstante des Eisens bei einem mit 5% hergestellten Katalysator ein wenig vergrössert ist (2,869 Å).

In gleicher Weise war der Einbau von Kupfer in Eisen in Form einer Legierung röntgenographisch nicht nachweisbar. In oxidischer Form zeigte der Katalysator die Linien des Fe_3O_4 und neben diesen noch andere, die vermutlich von CuFe_2O_4 herrühren. Im reduzierten Zustand erschienen bei Zumischung von 20% Kupfer die Linien des Eisens mit normaler Gitterkonstanten und daneben die des Kupfer gleichfalls mit normaler Gitterkonstanten. Da im System Eisen-Kupfer eine Mischungslücke existiert und nur bis etwa 6% Kupfer vom Eisen aufgenommen werden, könnte die durch Bildung dieser Legierung verursachte Vergrösserung der Gitterkonstanten noch gerade im Bereich unserer Fehlergrenze liegen. Jedoch treten bei einem 5% Kupfer enthaltenden Katalysator immer noch die Linien des Kupfer mit normaler Gitterkonstanten auf, so dass im Höchsthalle nur ein sehr geringer Teil des Kupfer mit Eisen legiert vorliegen könnte.

(2) **Kinetik.**—Die Geschwindigkeitskonstanten der Ammoniak-Synthese wurden mittels der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{p_{\text{NH}_3, \text{gl}}}{p_{\text{N}_2}} \times \left\{ \frac{1+a^2}{2} \ln \frac{1+x}{1-x} - a \ln(1-x^2) - a^2 x \right\}$$

ermittelt.⁴⁾ Hier ist $p_{\text{NH}_3, \text{gl}}$, der Gleichgewichtspartialdruck des NH_3 , $x = p_{\text{NH}_3}/p_{\text{NH}_3, \text{gl}}$ und a eine temperaturabhängige Konstante, die ausserdem vom Gleichgewichtsdruck des Ammoniaks und vom Partialdruck des Wasserstoffes abhängt. Der letztere kann aber hier, ebenso wie der Stickstoffpartialdruck p_{N_2} , als konstant angesehen werden, weil die Ammoniak-Ausbeuten immer sehr klein waren.

Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 225 und 350°C. Die aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten gefundenen Aktivierungsenergien sind in der nachstehenden Tabelle II angeführt.

TABELLE II. AKTIVIERUNGSENERGIEN DER UNTERSUCHTEN LEGIERUNGSKATALYSATOREN

Zusammensetzung des Katalysators	Aktivierungsenergie kcal		Oberfläche m^2/g des Katalysators
	Methode I	Methode II	
Reines Eisen	24.6	23.0	1.55
Eisen + 4% Al_2O_3	{ 22.3 23.2	—	28.2
Fe + 0.1% Ni	—	23.9	—
Fe + 1% Ni	23.9	26.3	—
Fe + 5% Ni	23.5	20.5	1.38
Fe + 10% Ni	17.1	—	—
Fe + 30% Ni	17.5	—	2.3
Fe + 0.1% Cr	—	22.3	—
Fe + 1% Cr	—	18.0	13.5
Fe + 5% Cr	{ 23.4 24.2	21.1	13.5
Fe + 0.1% Cu	—	24.3	—
Fe + 1% Cu	—	19.9	—

Die Messwerte nach Methode I sind die zuverlässigeren. Eine Beeinflussung der Aktivierungsenergie ist nur beim Zusatz von Nickel mit hinreichender Sicherheit zu beobachten und dort auch nur bei den höheren Konzentrationen. Man könnte denken, dass die gefundene Erniedrigung mit dem Auftreten der Gamma-Phase bei diesen Zusammensetzungen verknüpft ist, weil der Frequenzfaktor der Arrhenius-Gleichung bei diesen Katalysatoren um einen Faktor von fast 10^3 kleiner ist. Die Ausbeuten, die mit diesen Katalysatoren erreicht werden, waren daher nicht grösser, als die von niedriger legierten oder unlegierten Kontakten (S. Tabelle III).

4) R. Brill und S. Tauster (1. c.), sowie R. Krabetz und Cl. Peters, *Ber. Bunsen Ges.*, **67**, 381 (1963).

TABELE III VERHÄLTNIS DER BILDUNGSGESCHWINDIGKEITEN VON AMMONIAK AN DEM 30% NICKEL ENTHALTENDEN ZU DEM 5% NICKEL ENTHALTENDEN KATALYSATOR PRO OBERFLÄCHENEINHEIT UNTER GLEICHEN BEDINGUNGEN FÜR VERSCHIEDENE TEMPERATUREN

Temp., °C	Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeit
200	1.02
300	0.38
400	0.18

Jedoch müsste dann zusätzlich angenommen werden, dass die Alpha-Phase in diesem Falle inaktiv ist. Einen gewissen Hinweis auf die zunehmende Desaktivierung der Alpha-Phase mit zunehmendem Nickel-Gehalt zeigen allerdings die Frequenzfaktoren der Arrhenius-Gleichung, die

mit zunehmendem Nickel-Gehalt abnehmen, wie Tabelle IV zeigt:

TABELLE IV. AKTIVIERUNGSENERGIE UND FREQUENZFAKTOR VON EISEN-NICKEL-KATALYSATOREN IM VERGLEICH ZUM EISEN

Katalysator	Aktivierungsenergie	Frequenzfaktor
Fe	24.6	2.4×10^8
Fe Ni (1%)	23.9	7.8×10^7
Fe Ni (5%)	23.5	3.8×10^7
Fe Ni (10%)	17.1	0.9×10^5
Fe Ni (30%)	17.5	1.3×10^5

Die Tabelle zeigt weiterhin, dass der Frequenzfaktor bei den hohen Nickel-Gehalten (10 und 30%) mit zunehmender Menge der Gamma-Phase wieder zunimmt. Eine endgültige Entscheidung können erst weitere Versuche ergeben.