

УДК 541.124+542.97.3

РОЛЬ ВОДОРОДА В РЕАКЦИЯХ СИНТЕЗА АММИАКА И МЕТАНОЛА

© 2021 г. В. Н. Меньшов^а, *, Л. А. Тубин^а

^аООО “НИАП”, ул. Кирова, 11, Новомосковск, Тульская обл., 301670 Россия

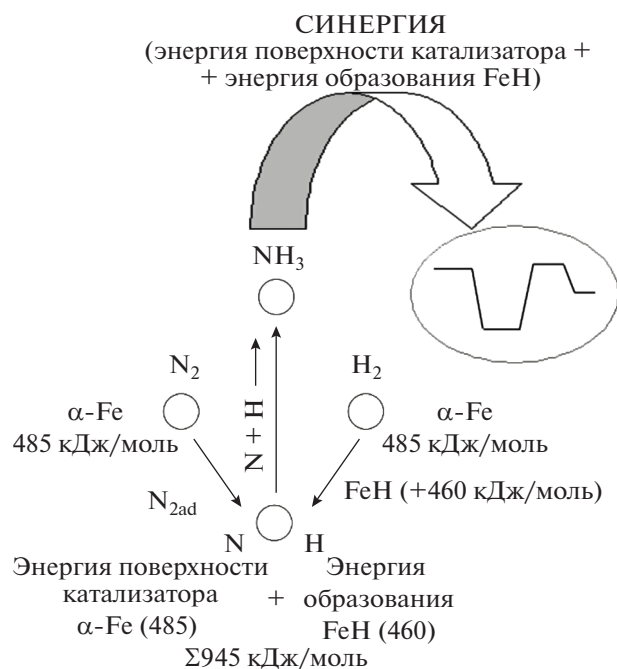
*e-mail: vnmenshov@gmail.com

Поступила в редакцию 22.11.2020 г.

После доработки 22.07.2021 г.

Принята к публикации 23.07.2021 г.

Проанализированы публикации, посвященные механизмам синтеза аммиака на железном катализаторе и метанола на медь–цинк–алюминиевом катализаторе. На основе анализа энергетического баланса отдельных стадий реакций предложена гипотеза, согласно которой водород является источником энергии, необходимой для хемосорбции других реагентов. При синтезе аммиака это реализуется через образование поверхностных гидридов железа, а при синтезе метанола – поверхностных гидридов цинка. Показана энергетическая диаграмма, где на стадии диссоциации фрагменты адсорбированной молекулы азота получают дополнительную энергию в результате формирования гидроксида железа, что обеспечивает разрыв связи в молекуле азота. Предложена схема синтеза метанола, согласно которой медная и оксидноцинковая поверхности катализатора проявляют себя как самостоятельные фазы, синтез протекает на медной поверхности, а промежуточная стадия окисления CO до CO₂ – на оксидноцинковой и медной одновременно. Рассмотрен механизм превращения CO₂ в метанол, включающий стадии посадки его на хемосорбированный на медной поверхности водород, образования формиата, гидрирования формиата до муравьиной кислоты, расщепления муравьиной кислоты на гидроксил и формил с дальнейшим гидрированием до метанола. При этом молекулы CO₂ перемещаются с оксидноцинковой поверхности на медную, а молекулы H₂O – в обратном направлении. Гетерогенный катализ рассматривается с позиций потенциальной теории адсорбции, в рамках которой предложены кинетические уравнения синтеза аммиака и метанола. Целью работы является уточнение механизма рассматриваемых процессов.



Ключевые слова: свободная энергия поверхности, катализатор, формиатный механизм, интермедиаты, энергия диссоциации

DOI: 10.31857/S0453881121060137

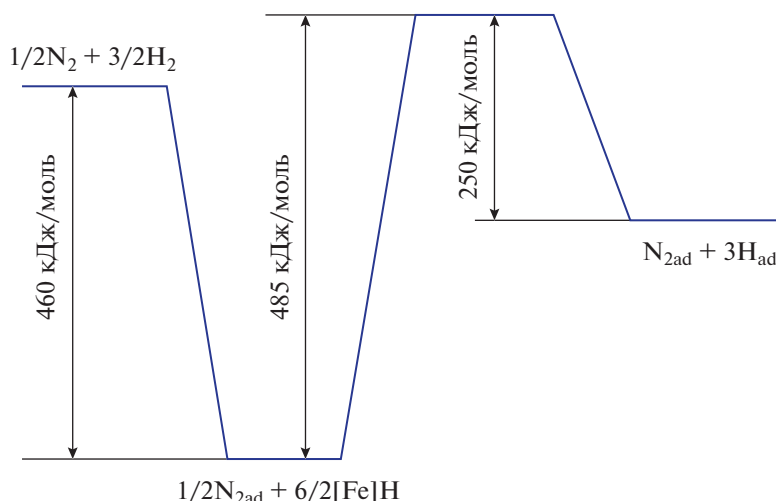


Рис. 1. Энергетическая диаграмма, показывающая ход диссоциации молекулы азота.

ВВЕДЕНИЕ

В работе авторов [1] представлен энергетический баланс диссоциативной хемосорбции молекулы азота на поверхности железного катализатора, который дополняет механизм реакции синтеза аммиака и позволяет по-новому оценить роль водорода в этой реакции.

Суть изложенного материала сформулирована в виде энергетической диаграммы диссоциативной хемосорбции молекул азота и водорода на железном катализаторе, которая представлена на рис. 1.

Из энергетической диаграммы (рис. 1) видно, что свободной энергии активного центра α -Fe (460 кДж/моль) для диссоциации молекулы азота недостаточно. В работе [2] были выведены значения для прочности химической связи (550 кДж/моль) между металлом и азотом на поверхности Fe(100) и Fe(111), что подтверждает порядок рассчитанной нами свободной энергии поверхности. На стадии диссоциации реакционные фрагменты адсорбированной молекулы азота дополнительно получают энергию от адсорбированной системы за счет образования гидроксида железа (порядка 460 кДж/моль), преодолевая активационный барьер разрыва связи в молекуле азота. Диссоциативная хемосорбция азота была изложена авторами [3] в виде следующей последовательности стадий: $N_2 \rightleftharpoons N_{2ad} \rightarrow 2N_{ad}$, т.е. “прямой” механизм $N_2 \rightarrow 2N_{ad}$ представляется маловероятным, что подтверждается энергетической диаграммой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО СИНТЕЗУ АММИАКА

Гетерогенный катализ на неоднородной поверхности рассматривается с позиций потенци-

альной теории адсорбции, в рамках которой предложено кинетическое уравнение [4, 5]:

$$\frac{dy}{dt} = k(A + 1)\exp(-bY), \quad (1)$$

где k – константа скорости процесса; b – постоянная, изменяющаяся с температурой; t – время контактирования; $Y = \frac{X}{X_p - X}$, X и X_p – соответственно текущая и равновесная концентрации аммиака или метанола в прореагировавшем газе, об. %.

Для синтеза аммиака параметр $A = 0$, и интегральная форма уравнения (1) имеет вид:

$$X = X_p \frac{1}{b} \frac{\ln(bkt + \exp(bY_0))}{1 + \frac{1}{b} \ln(bkt + \exp(bY_0))}, \quad (2)$$

где $Y_0 = \frac{X_0}{X_p - X_0}$, X_0 и X_p – соответственно текущая и равновесная концентрации аммиака в исходном газе, а величины b и k в зависимости от температуры аппроксимируются уравнениями:

$$b = \frac{3850}{T} - 4.06, \quad (3)$$

$$k = 10^8 \exp\left(-\frac{114860}{RT}\right). \quad (4)$$

Время контактирования, вычисляемое для рабочих условий в реакторе, с:

$$t = E_0 \frac{3600}{V_{vol}} \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T}, \quad (5)$$

где E_0 – порозность неподвижного слоя катализатора; P и P_0 – давление газа при рабочих и нормальных условиях соответственно; T и T_0 – абсо-

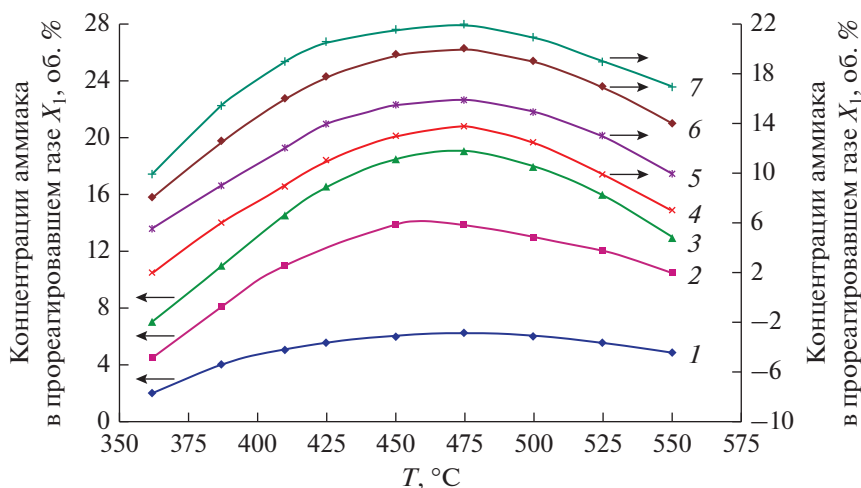


Рис. 2. Зависимость концентрации аммиака в прореагировавшем газе X_1 от температуры при объемной скорости азото-водородной смеси $3 \times 10^4 \text{ ч}^{-1}$, давлении 30 МПа и различном составе (мольном отношении $\text{H}_2 : \text{N}_2$) смеси: 1 : 3 (1); 1 : 1 (2); 2 : 1 (3); 10 : 1 (4); 7 : 1 (5); 5 : 1 (6); 3 : 1 (7).

лютная температура при рабочих и нормальных условиях соответственно; V_{vol} — объемная скорость реакционной смеси при нормальных условиях; 114860 кДж/кмоль в уравнении (4) — кажущаяся энергия активации синтеза аммиака.

На рис. 2 и 3 приведены кривые, рассчитанные по уравнению (1), и точки, характеризующие опытные данные, для широкого диапазона изменения условий синтеза аммиака.

Как видно из рис. 2 и 3, опытные и расчетные значения по содержанию аммиака в прореагировавшем газе хорошо согласуются. Следовательно, уравнение (1) применимо в широких пределах изменений технологических параметров. Температура процесса учитывается константами k и b , а давление — равновесной концентрацией аммиака. Исследования синтеза аммиака проводили на установке проточного типа. Применяли гранулированный железный катализатор марки СА-1 со средним ситовым диаметром 0.75 мм.

Кинетическое уравнение (1) использовали для расчета температурного режима в насадке промышленной колонны синтеза аммиака. Рассчитанные температуры в катализаторных коробках с помощью как уравнения (1), так и уравнения Темкина—Пыжова, удовлетворительно согласуются с данными, полученными промерами этих температур применением термомпары в промышленных условиях.

Логичным будет продолжение работы по уточнению влияния водорода в процессе синтеза метанола на катализаторе $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

В промышленных условиях метанол производят из нестехиометрической смеси водорода, диоксида углерода и окиси углерода при давлении 50–100 бар и температуре 500–550 К с использованием катализатора $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ марки KATALKO 51-8 фирмы “Klariant” [6, 7].

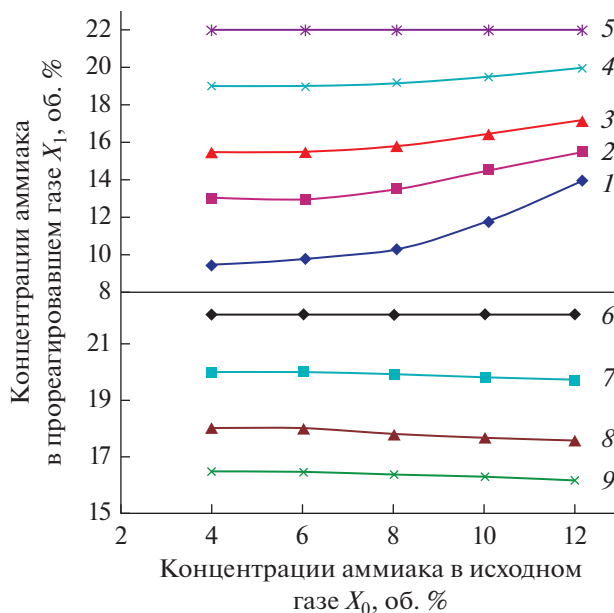
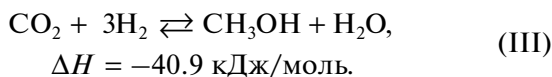
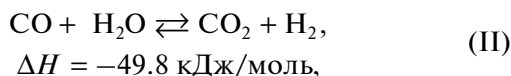
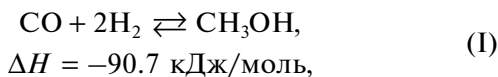


Рис. 3. Зависимость концентрации аммиака в прореагировавшем газе X_1 от его концентрации в исходном газе X_0 при объемной скорости азото-водородной смеси $3 \times 10^4 \text{ ч}^{-1}$, давлении 30 МПа и различной температуре: 350 (1), 385 (2), 400 (3), 425 (4), 450 (5), 475 (6), 500 (7), 525 (8) и 550 °C (9).

Водород и оксиды углерода, содержащиеся в синтез-газе, вступают в следующие основные обратимые химические реакции:



Термодинамическое равновесие диктует проведение процесса с низкой конверсией за проход и большой кратностью циркуляции реакционной смеси. Реакция сильно экзотермична, поэтому максимальной конверсия будет при низких температурах и высоких давлениях. Оптимальное стехиометрическое соотношение компонентов синтез-газа для синтеза метанола достигается при $M = 2$. Модуль M определяется через концентрации компонентов реакционной смеси следующим образом: $M = ([\text{H}_2] - [\text{CO}_2])/([\text{CO}] + [\text{CO}_2])$. Вместе с тем, модуль M не зависит от равновесия реакции паровой конверсии CO (уравнение (II)), и поэтому его не следует использовать для описания реакционной способности синтез-газа. Для этой цели применимо соотношение CO/CO₂.

Эксперименты по изотопному обмену и другие исследования показывают, что основным источником углерода для образования метанола, полученного из синтез-газа на Cu/ZnO/Al₂O₃-катализаторе, является CO₂, и по этому вопросу достигнут консенсус [6, 8–10]. Однако, несмотря на большое количество работ по каталитическому гидрированию CO₂ в метанол, механизм реакции на молекулярном уровне до сих пор остается спорным.

Проанализируем влияние водорода на процесс синтеза метанола из CO₂, CO, H₂ на Cu/ZnO/Al₂O₃-катализаторе. Катализатор производится как однородная смесь оксидов меди, цинка, алюминия и перед вводом в эксплуатацию подвергается восстановлению, после которого твердыми фазами становятся металлическая Cu, ZnO и Al₂O₃. Общеизвестно, что металлическая медь представляет собой активную фазу в гидрировании CO₂ [6, 8, 9]. При деформации кристаллов на стадии приготовления и восстановления катализатора формируется его поверхностная система. Свободная энергия поверхности YS связана с энергией когезии твердого тела, H_{coh} , и с числом связей между атомом и его ближайшими соседями, которые необходимо разорвать для образования поверхности [7]:

$$YS = H_{\text{coh}} \frac{Z_s}{Z} N_s, \quad (6)$$

где Z_s – число недостающих ближайших соседей у поверхностного атома; Z – координационное число объемного атома; N_s – плотность атомов на поверхности.

С использованием имеющихся данных по энергии когезии кристаллической меди, равной 387 кДж/моль, и типичных для гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки значений (Z_s/Z) и N_s находим, что свободная энергия поверхности меди в катализаторе равна порядка 422 кДж/моль.

Рассмотрим процесс диссоциации H₂ на Cu-поверхности катализатора. Авторы [11] утверждают, что молекулярно адсорбированное состояние не существует для молекулы H₂ на чистых поверхностях меди и никеля. Энергия диссоциации молекулы водорода составляет порядка 435–460 кДж/моль. Свободная энергия поверхности медного компонента катализатора (422 кДж/моль) близка к энергии диссоциации молекулы водорода. При анализе вариантов дополнительного источника энергии на поверхности катализатора можно предположить, что одним из них способен быть оксид цинка, который может выступать в качестве промотора меди. Свободная энергия поверхности кристалла оксида цинка, при энергии когезии порядка 400 кДж/моль, достигает более 360 кДж/моль, что вполне компенсирует дефицит энергии для диссоциации молекулы водорода на поверхности медной фазы катализатора:



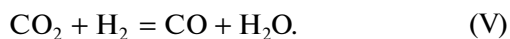
При адсорбции молекулы CO на активные центры поверхности медного компонента катализатора может проходить его гидрирование по реакции (I) до формула HCO (энергия связи составляет более 75 кДж/моль) и далее через формальдегид до метанола.

Однако параллельно с синтезом метанола протекает процесс паровой конверсии CO на поверхности катализатора. Эксперименты по изотопному обмену [6] показали, что метанол синтезируется главным образом из CO₂, произведенного по реакции паровой конверсии CO и, соответственно, роль CO в процессе изменяется.

Свободные энергии поверхности компонентов катализатора меди и оксида цинка равновелики, они могут проявлять себя как самостоятельные фазы. Поэтому допускается адсорбция молекул реагентов на разных фазах поверхности катализатора. Дополнительным источником энергии на поверхности оксида цинка может выступать энергия связи гидроксида цинка, а также медная составляющая поверхности катализатора в качестве промотора оксида цинка.

Понимание того, как создается активный центр на Cu/ZnO/Al₂O₃, является ключом для разработки активных и селективных каталитиче-

ских систем. Возможность водорода адсорбироваться на разных компонентах катализатора позволяет молекулам CO и CO₂ взаимодействовать с ним и другими адсорбированными образованиями как на Cu-, так и на Zn-поверхности. Базовые плоскости кристалла оксида цинка (структура вюрцита) полярны. Плоскости (0001) соответствует поверхность, ограниченная катионами цинка (Zn–ZnO), плоскости (0001*) – поверхность, ограниченная анионами кислорода (O–ZnO). В результате адсорбции и диссоциации молекулы водорода на поверхности оксида цинка (Zn–ZnO) формируется гидрид цинка, средняя энергия связи которого составляет 263 кДж/моль. При адсорбции CO₂ на ZnO-поверхность создаются условия для взаимодействия с водородом и протекания обратной реакции паровой конверсии CO с образованием воды:

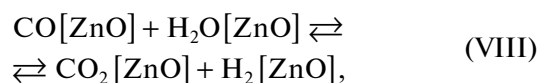
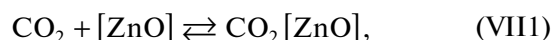
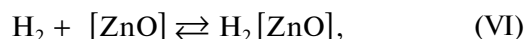


Исследование адсорбции воды на поверхности ZnO различными методами показало, что часть молекул воды находится непосредственно в форме H₂O, часть – в диссоциативной форме [12, 13]. При адсорбции молекулы CO на ZnO-поверхность, где имеются адсорбированные молекулы H₂O, возможна прямая реакция паровой конверсии CO по окислительно-восстановительному механизму. Таким образом, фиксируется, что ZnO-поверхность катализатора располагает избытком свободной энергии для протекания на ней реакции паровой конверсии CO параллельно с паровой конверсией CO и синтезом метанола на Cu-поверхности. В результате протекания трех процессов одновременно появляется избыток воды в системе, которая смещает химическое равновесие в сторону увеличения образования CO₂. Вновь образованная молекула CO₂ по реакции (II) десорбируется с ZnO-поверхности (энергия десорбции – 15 кДж/моль) и затем адсорбируется на Cu-поверхность, где взаимодействует с поверхностным атомом водорода, превращаясь в метанол по реакции (III). Источником кислорода в метаноле служит CO₂, образующийся из CO [14]. Известно, что на атомно-гладких плоскостях Cu(111) и Cu(100) характер адсорбции воды недиссоциативный. Энергия адсорбции недиссоциированной H₂O на Cu-поверхности не превышает 34 кДж/моль, что делает возможным ее десорбцию с последующей адсорбцией на ZnO-поверхность с сохранением ее молекулярной формы [15]. Кроме того, не исключается поверхностная диффузия воды с образованием водно-молекулярных ассоциатов из нескольких молекул воды. Экспериментальные оценки энергетического барьера поверхностной диффузии воды для металлов составляют от 5 до 20 кДж/моль. Необходимо подчеркнуть особенность процесса

паровой конверсии CO. Реакцию осуществляют, как правило, с использованием нестехиометрической смеси, и при избытке водяного пара побочные реакции практически не протекают. Вероятно поэтому процесс (II) идет на относительно “свободной от других реакций” поверхности оксида цинка. Молекула CO₂, которая десорбируется с ZnO на освобожденные активные центры Cu-поверхности, создает замкнутый цикл обмена с молекулой воды в процессе паровой конверсии CO. Это также дает основание заключить, что большая часть молекул CO превращается в CO₂ на ZnO-поверхности и, возможно, подтверждает причину неучастия углеродосодержащих промежуточных соединений в паровой конверсии CO. Напрашивается идея рассматривать протекание процесса синтеза метанола из CO, CO₂ и H₂ на Cu/ZnO/Al₂O₃-катализаторе по уравнению (I) в две стадии последовательно по CO₂: реакция (II) на ZnO- и Cu-поверхностях и реакция (III) на Cu-поверхности.

ОБСУЖДЕНИЕ РАССМОТРЕННЫХ ВАРИАНТОВ

В результате изложенного представляется необходимым ввести в схему механизма синтеза метанола на Cu/ZnO/Al₂O₃-катализаторе стадии реакции паровой конверсии CO на оксиде цинка:



Проведенный авторами [10] анализ литературы показывает, что для медьсодержащих катализаторов формиатный механизм синтеза метанола из CO₂ наиболее убедителен. Схема механизма включает следующие стадии: диссоциативную адсорбцию водорода на медной части поверхности катализатора, непосредственное взаимодействие CO₂ с поверхностным H* и образование формиатов (НСОО*) по механизму Или–Ридила. Отметим, что формиат и метоксигруппа являются единственными экспериментально наблюдаемыми интермедиатами в условиях синтеза метанола на коммерческом катализаторе:



Механизм синтеза метанола через последовательное гидрирование формиата в муравьиную кислоту рассмотрен в работе [16, 17]. Полученные данные подтверждают благоприятность протека-

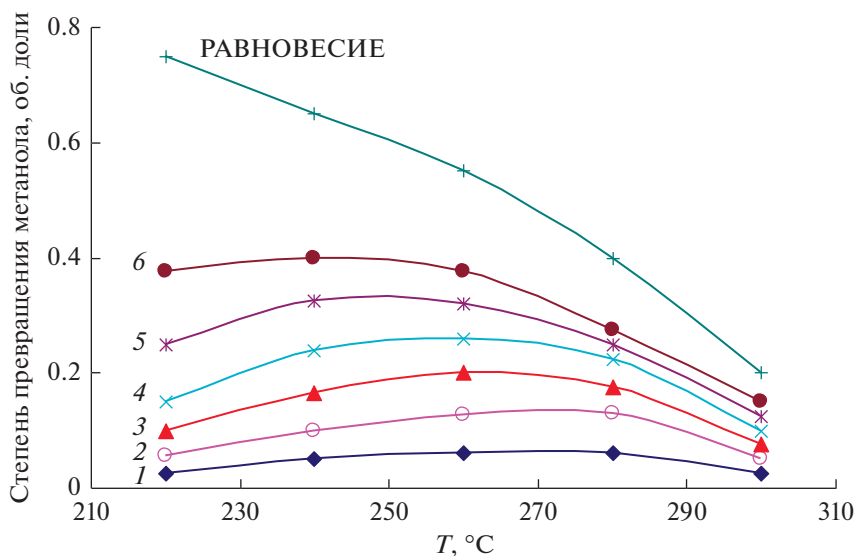
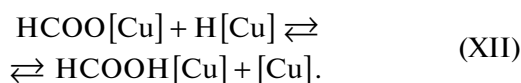


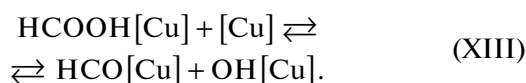
Рис. 4. Зависимость степени превращения метанола (об. доли) от температуры процесса синтеза метанола на Cu–Zn-катализаторе. Времена контактирования ключевого реагента 1.2 (1), 1.75 (2), 5.0 (3), 7.0 (4), 14.0 (5) и 28.0 с (6).

ния маршрута реакции через муравьиную кислоту. Монодентантный формиат легко переходит в бидентантный формиат. Молекула водорода затем внедряется по связи Cu–O формиата, в результате чего атом водорода присоединяется к кислороду, преобразуя формиат в муравьиную кислоту, а оставшийся гидрид-ион регенерирует активный центр, образуя H* [10]:

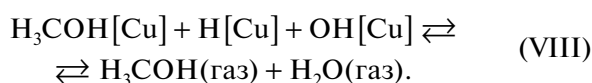
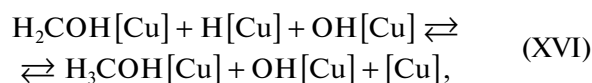
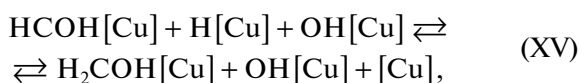
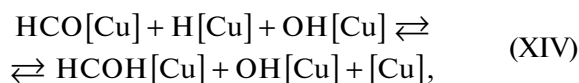


Представляется, что гидрирование адсорбированных формиатов является стадией, определяющей скорость синтеза метанола на Cu, т.к. метанол десорбируется при той же температуре, что и адсорбированный формиат разлагается до CO₂ и H₂ [8].

От остальных карбоновых кислот муравьиная кислота отличается тем, что карбоксильная группа в ней связана не с углеводородным радикалом, а с атомом водорода. Муравьиная кислота проявляет свойства как карбоновых кислот, так и альдегидов, т.е. представляет собой альдегидокислоту. Специфические свойства муравьиной кислоты (*HCOOH) создают условия расщепления ее (элиминирует OH), подобно альдегиду, на формил (*HCO) и гидроксил (*OH) на активном центре катализатора. Энергия связи между атомом углерода и гидроксильной группой в муравьиной кислоте составляет около 360 кДж/моль и является наименьшей между ее атомами.



Дальнейшее превращение поверхностного формила (*HCO) в метанол протекает через гидрирование в формальдегид (*H₂CO) и метокси (*H₃CO):



Кинетику синтеза метанола оценивали с помощью уравнения (1) при следующих условиях: давление – 5–30 МПа; температура – 220–300°C; время контактирования ключевого реагента – 0.4–10 с; состав исходного газа, об. %: H₂ – 69–79; CO – 9–29; CO₂ – 0–12; параметр A – 0.45–1.97. Часть данных заимствована из работы [18].

Константы b и k уравнения (1) для медьсодержащего катализатора определяются уравнениями:

$$b = 2.6 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{15000}{RT}\right), \quad (7)$$

$$k = 0.54 \times 10^7 \exp\left(-\frac{75000}{RT}\right). \quad (8)$$

Параметр A , учитывающий соотношения между реагентами в исходном газе, рассчитывали по соотношению $A = 0.5 (N_{H_2} - N_{CO_2}) / (N_{CO} + 2N_{CO_2})$.

На рис. 4 приведены кривые, рассчитанные по уравнению (1), и точки, характеризующие опытные данные по содержанию метанола в прореагировавшем газе. Между расчетными и экспериментальными результатами наблюдается хорошее согласие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный материал позволяет по-новому посмотреть на роль водорода в процессах синтеза аммиака и метанола.

1) Энергетическая диаграмма (рис. 1) иллюстрирует диссоциативную адсорбцию молекулы азота, при которой необходимая дополнительная энергия обеспечивается за счет образования гидроксида железа. Кинетическое уравнение (1), основанное на закономерностях потенциальной теории адсорбции, хорошо описывает экспериментальные данные в широком диапазоне их изменения.

2) Представляется обоснованным добавить в схему механизма синтеза метанола из CO , CO_2 и H_2 на $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -катализаторе реакцию паровой конверсии CO (II) на ZnO -поверхности, которая становится основной по производству молекулы CO_2 – непосредственного предшественника метанола. Появляется замкнутый цикл, в котором молекулы CO_2 , полученные по реакции (II), десорбируются с ZnO -поверхности и направляются на освободившиеся активные центры Cu -поверхности для гидрогенизации в метанол, а десорбированные с Cu -поверхности молекулы H_2O адсорбируются на поверхность ZnO , смещая равновесную реакцию (II) вправо.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Меньшов В.Н., Тубин Л.А.* // Изв. Акад. наук. Серия хим. 2018. № 6. С. 1104.
2. *Borso F., Ertl G., Grunze M., Weiss M.* // J. Catal. 1977. V. 49. P. 18.
3. *Эртль Г., Ли С.Б., Вайс М.* / Кинетика адсорбции азота на поверхности Fe(111). В: Наука о поверхности, 114, 1982. С. 515.
4. *Анохин В.Н., Меньшов В.Н., Зуев А.А.* // Журн. прикладной химии. 1975. Т. 18. Вып. 3. С. 16.
5. *Анохин В.Н., Меньшов В.Н., Тарасов Л.А., Шарков А.В., Бабанков В.П.* Теоретические основы катализа в технологии связанного азота. Вып. 1. Москва: НИИТЭ-ХИМ, 1978. 33 с.
6. *Розовский А.Я., Лин Г.И.* Теоретические основы процесса синтеза метанола. Москва: Химия, 1992. 272 с.
7. *Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х.* Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: ИД Интеллект, 2013. 504 с.
8. *Waugh K.C.* / Catal. Lett. 2012. V. 142. P. 1153.
9. *Chinchen G.C., Mansfield K., Spencer M.S.* // Chemtech. 1990. V. 20. P. 692.
10. *Волнина Э.А., Кипнис М.А.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 1. С. 107.
11. *Norskov J.K.* // Rep. Progr. Phys. 1990. V. 53. № 10. P. 1253.
12. *Woll C.* // Prog. Surf. Sci. 2007. V. 82. P. 55.
13. *Wang Y., Meyer B., Yin X., Kunat M., Lan genberg D., Traeger F., Birkner A., Woll Ch.* // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 266104.
14. *Rozovskii A.Ya., Lin G.I.* // Top. Catal. 2003. V. 22. P. 137.
15. *Кузнецов А.М.* // Соровский образовательный журн. 2000. Т. 6. № 5. С. 45.
16. *Kattel S., Ramirez P.J., Chen J.G., Rodriguez J.A., Liu P.* // Science. 2017. V. 355. P. 1296.
17. *Grabow L.C., Mavrikakis V.* // ACS Catal. 2011. V. 1. P. 365.
18. *Барковский А.И., Померанцев В.М., Анохин В.Н.* / Физ.-хим. основы синтеза метанола. "Метанол-3". Тез. докл. 3-го всесоюзного совещания. Наука, 1986. С. 16.

The Role of Hydrogen in Ammonia and Methanol Synthesis Reactions

V. N. Menshov¹, * and L. A. Tubin¹

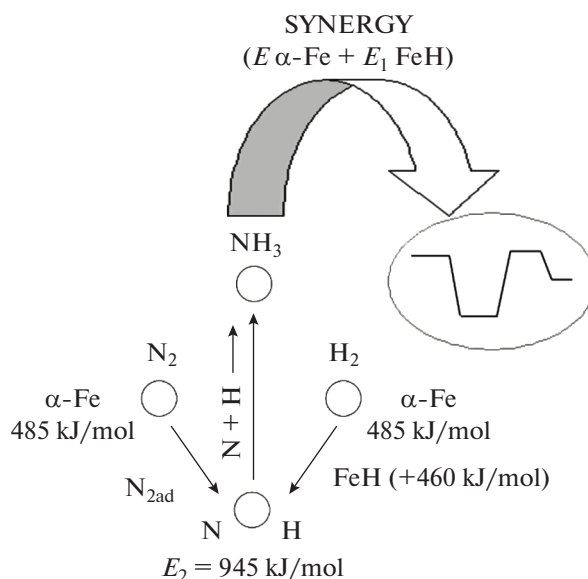
¹LLC "NIAP", Kirova Str. 11, Novomoskovsk, 301670 Russia

*e-mail: vnmenshov@gmail.com

The publications devoted to the mechanisms of the ammonia synthesis on an iron catalyst and methanol synthesis on a copper-zinc-aluminum catalyst are analyzed. Based on the analysis of the energy balance of individual reaction stages, a hypothesis has been proposed, according to which hydrogen is a source of energy required for the chemisorption of other reagents. In the ammonia synthesis, this is realized through the formation of surface iron hydrides, and in the methanol synthesis - surface zinc hydrides. An energy diagram is shown, where at the stage of dissociation, fragments of the adsorbed nitrogen molecule receive additional en-

ergy as a result of the iron hydride formation, which ensures the bond break in the nitrogen molecule. A scheme for the methanol synthesis has been proposed, according to which the copper and zinc oxide surfaces of the catalyst are self-dependent phases, the synthesis proceeds on the copper surface, and the intermediate stage of CO oxidation to CO₂ – on the zinc oxide and copper surfaces simultaneously. The mechanism of the CO₂ conversion into methanol is considered, including the stages of CO₂ fixation on hydrogen chemisorbed on a copper surface, formation of formate, hydrogenation of formate to formic acid, decomposition of formic acid into hydroxyl and formyl with further hydrogenation to methanol. In this case, CO₂ molecules move from the zinc oxide surface to the copper one, and H₂O molecules – in the opposite direction. Heterogeneous catalysis is considered from the standpoint of the potential theory of adsorption, within which kinetic equations for the ammonia and methanol synthesis are proposed. The aim of the work is to clarify the mechanism of the considered processes.

Graphic abstract



Keywords: free surface energy, catalyst, formate mechanism, intermediates, dissociation energy