

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА ПОД ДАВЛЕНИЕМ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСНЫХ КОБАЛЬТО-АЛЮМИНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Н. П. КУРИН, М. С. ЗАХАРОВ

(Представлено проф. докт. хим. наук А. Г. Стромбергем)

Как показали Н. П. Курин и П. Е. Богданов, чистая окись--закись кобальта обладает значительными каталитическими свойствами в отношении реакции окисления аммиака под давлением. По нашим исследованиям окись алюминия при этих условиях катализирует процесс окисления аммиака лишь в сторону образования элементарного азота. По опытам Скотта [1], проведенным при атмосферном давлении, введение окиси алюминия в кобальтовый катализатор увеличивает активность последнего. В этой связи представляло существенный интерес выяснить, как изменяют каталитические свойства окиси--закиси кобальта добавка окиси алюминия при повышенном давлении (8 кг/см^2), особенно имея ввиду образование смешанного катализатора из полупроводников дырочной (окись--закись кобальта) и электронной (окись алюминия) проводимости. С этой целью были исследованы кобальто-алюминиевые катализаторы, содержащие 5, 10 и 15% окиси алюминия.

Так как в литературе имеются сведения, что в одних случаях давление прессования не оказывает влияния на каталитические свойства веществ [2], в других оказывает положительное [3, 4, 5], а в третьих — отрицательное влияние [6], то наряду с исследованиями каталитических свойств непрессованных окисных кобальто-алюминиевых катализаторов была исследована активность и прессованных под давлением 800 кг/см^2 катализаторов этой системы, содержащих 5 и 10% окиси алюминия.

Катализаторы получались соосаждением 25-проц. раствором аммиака из полунормальных (по кобальту) химически чистых нитратов кобальта и алюминия в присутствии перекиси водорода. Перед осаждением растворы подогревались до температуры $70-80^\circ$. Во время осаждения раствор с осадком энергично перемешивался. Полученный осадок фильтровался и промывался при комнатной температуре до отрицательной реакции на нитрат-ионы. Отфильтрованный осадок переносился на стекло и сушился при комнатной температуре до твердого состояния (3 суток), а затем в течение 9 часов при постепенно повышающейся температуре прокаливался до 600° . Прокаленное вещество дробилось и для исследования отбиралась фракция в $1,5-2,0 \text{ мм}$. Для приготовления прессованных катализаторов масса, полученная после прокаливания, тщательно растиралась и прессовалась в виде брикетов под давлением 800 кг/см^2 . Брикеты дробились и для исследования отбиралась фракция в $1,5-2,0 \text{ мм}$. Объем катализаторов в контактной трубке составлял 23 см^3 , а высота слоя $5,2-5,4 \text{ см}$. Исследования проводились при полном окислении аммиака в зоне контактного аппарата. Продолжительность испытания каждого из непрессованных катализаторов составляла $200-230$ часов, а прессованных — $100-150$ часов.

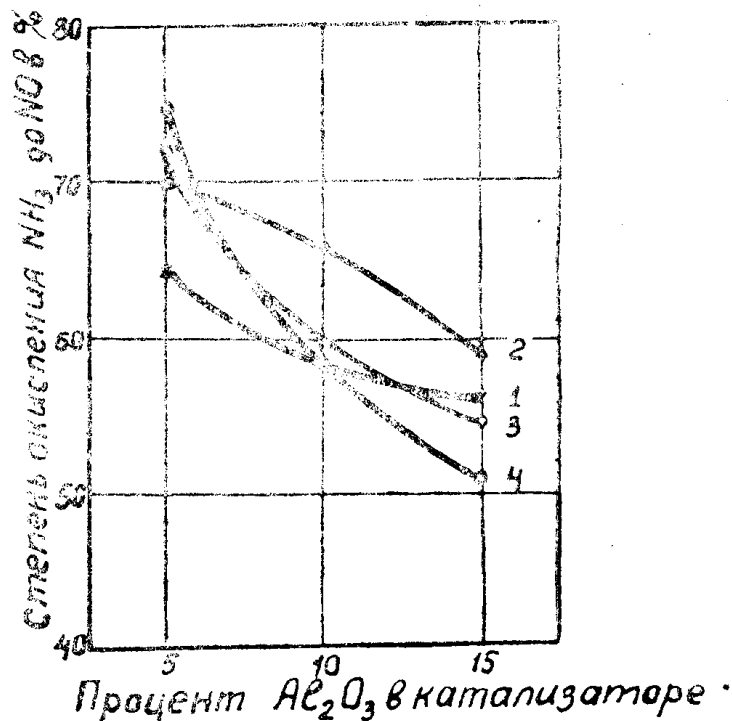


Рис. 1.

Зависимость степени окисления аммиака до окиси азота от содержания окиси алюминия в катализаторе. Давление газовой смеси 8 кг/см². Объемная скорость газа 22 000 час⁻¹ 1-640°, 2-660°, 3-700°, 4-720°С.

Исследования показали, что увеличение содержания окиси алюминия в кобальтовом катализаторе приводит к снижению выхода окиси азота (рис. 1).

Степень окисления аммиака до окиси азота в присутствии всех катализаторов проходит через максимум с увеличением концентрации аммиака, объемной скорости газа и температуры контактирования.

Оптимальные температуры контактирования в присутствии непрессованных катализаторов с увеличением содержания в них окиси алюминия с 5 до 10 и 15% снижаются и достигают следующих величин: 800, 780 и 680°С, а в присутствии прессованных катализаторов первых двух составов: 780 и 740°С. Максимальные выходы окиси азота последовательно уменьшаются в присутствии непрессованных катализаторов с 83 до 73,5 и 59,8%, а в присутствии прессованных — с 75 до 55,8%. При увеличении процента окиси алюминия оптимальные объемные скорости, подаваемой газовой смеси, смещаются в сторону меньших величин. Так при температуре 760° с увеличением содержания окиси алюминия последовательно с 5 до 10 и 15% в непрессованном катализаторе оптимальные объемные скорости соответственно достигают 73 000, 50 000—60 000 и 25 700. В присутствии прессованных катализаторов первых двух составов при 760° оптимальные объемные скорости достигали лишь 16 000 и 12 000.

Все катализаторы имели практически одинаковую удельную поверхность (около 14 м²/г), несмотря на различное содержание в них окиси алюминия. Однако, степень окисления аммиака до окиси азота с увеличением содержания окиси алюминия в последних, довольно резко уменьшалась. Одной из возможных причин этого уменьшения является окисление аммиака при повышенном давлении на окиси алюминия, содержащейся в поверхностном слое катализатора, причем, чем больше окиси алюминия содер-

жится в катализаторе, тем больше ее будет и в поверхностном слое последнего, а следовательно, тем большая доля аммиака будет окисляться до азота.

Из этих опытов отчетливо видно, что введение в окись—закись кобальта, обладающей дырочной проводимостью, добавки с электронной проводимостью (окись алюминия) приводит к снижению выхода окиси азота; можно предположить, что происходит уменьшение дырочной проводимости смешанного катализатора.

Из выше приведенных данных видно, что непрессованные катализаторы являются значительно активнее прессованных под давлением в 800 кг/см^2 , хотя те и другие имели одинаковые удельные поверхности. По всей вероятности, в данном случае, прессование приводит к образованию в катализаторе тонких пор, через которые реагирующие вещества не могут проникнуть ко всей поверхности контакта, что, естественно, приводит к снижению выхода окиси азота. Конечно, снижение выхода окиси азота на прессованных катализаторах также частично может происходить и за счет структурной деформации активных центров.

Выводы

1. Исследованы динамическим методом каталитические свойства для реакции окисления аммиака под давлением непрессованных кобальто-алюминиевых катализаторов, содержащих 5, 10 и 15% окиси алюминия, и прессованных катализаторов, содержащих 5 и 10% окиси алюминия.

2. Степень окисления аммиака до окиси азота с изменением температуры, объемной скорости и концентрации аммиака проходит через максимумы и уменьшается с увеличением давления газовой смеси.

3. Введение в кобальтовый катализатор окиси алюминия в изученных пределах снижает степень окисления аммиака при давлении 8 кг/см^2 , что, по-видимому, связано с увеличением окисления аммиака до элементарного азота на окиси алюминия.

4. Добавка электронного полупроводника (окись алюминия) к дырочному полупроводнику (окись—закись кобальта) приводит к снижению выхода окиси азота, что, вероятно, обусловлено уменьшением дырочной проводимости смешанного катализатора.

5. Прессование исследованных катализаторов под давлением 800 кг/см^2 снижает каталитическую активность их, что, по-видимому, связано с уменьшением реакционно-доступной поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Scott, J. Ind. Eng. Chem., 16, 81, 1924.
2. Курин Н. П., Перминов Д. Ф., Известия ТПИ, 61, 121, 1948.
3. Плотников В. А., Иванов К. Н., Поспехов Д. А., ЖХН, 8, 119, 1931.
4. Иванников П., ЖОХ, 9, 176, 1939.
5. Верещагин Л. Ф., Фрейдлин Л. Х., Рубинштейн А. М., Нуманов Н. У., Изв. АН СССР, 6, 809, 1951.
6. Стерлигов О. Д., Гонигберг М. Г., Рубинштейн А. М., Казанский Б. А., Изв. АН СССР, ОХН, 1, 35, 1953.