ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
Том 92 ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА 1960 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА ПОД ДАВЛЕНИЕМ В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗО-ВИСМУТ-МАРГАНЦЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Н. П. КУРИН, П. Е. БОГДАНОВ

(Представлено проф. докт. хим. наук Л. П. Кулевым)

Современное производство азотной кислоты базируется на методе окисления аммиака в присутствии дорогостоящих платиновых катализаторов. Известно, что некоторые окислы и их смеси, как Fe_2O_3, Bi_2O_3, MnO_2, Co_3O_4 и др., опробованы в качестве катализаторов при атмосферном давлении в промышленном масштабе [1, 2].

В связи с тем, что значительная часть современных азотнокислотных заводов работает при повышенных давлениях порядка 6—8 *кг/см*^{2} и намечается тенденция строительства новых заводов по переработке аммиака под давлением [3, 4], представляет особый промышленный и научный интерес изучение контактных свойств неплатиновых катализаторов для окисления аммиака при повышенном давлении. В литературе [1, 2] имеются лишь указания о том, что эти катализаторы для работы под давлением непригодны, так как они затухают. Предпринятые коллективом специальности технологии неорганических веществ Томского политехнического института систематические исследования активности различных каталитических систем показывают, что неплатиновые окисные катализаторы работают под давлением устойчиво и в лабораторных условиях можно достичь сравнительно высоких выходов окиси азота.

Целью настоящего исследования является дальнейшее изучение контактных свойств каталитической системы $Fe_2O_3+Bi_2O_3+MnO_2$ для окисления аммиака при повышенных давлениях.

Приготовление катализаторов

По данным Д. А. Эпштейна и Н. М. Ткаченко [5], наибольшей активностью при окислении аммиака под атмосферным давлением обладает окись железа с добавками 20—40 % Bi_2O_3.

Н. П. Курин, П. Е. Богданов и Р. К. Тараненко нашли, что наилучшие выходы окиси азота при давлении 8 *кг/см*^{2} получаются в присутствии контакта, содержащего 80 % Fe_2O_3 и 20 % Bi_2O_3. Состав такого катализатора был взят в основу Н. П. Куриным, Н. И.Суськиным и И. И. Яковлевым при изучении системы железо-висмут-марганцевых катализаторов. Однако последние исследования не были доведены до конца и ограничены лишь изучением указанной системы катализаторов с содержанием MnO_2 до 10 %

по весу. В этой связи наши исследования являются дальнейшим изучением системы железо-висмут-марганцевых катализаторов при более высоких содержаниях MnO_2. Железо-висмутовая часть катализаторов [1]) готовилась методом совместного осаждения гидроокисей из однонормального раствора азотнокислых солей по отношению к железу 24 % аммиачной водой при температуре 75—80°. Осадок отфильтровывался, промывался горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион NO_3^1 по дифениламину.

Активная MnO_2 готовилась методом разложения перманганата калия азотной кислотой [6].

Необходимые весовые количества железо-висмутовой пасты и пасты двуокиси марганца тщательно перемешивались и подвергались естественной сушке в течение суток. Далее катализатор сушился при 40, 60, 80°С в течение 2 часов при каждой температуре и в течение 3 часов при 105°С. Затем образцы нагревались при 200 и 400° по два часа и при 550—600°—три часа.

В контактный аппарат загружалась фракция 1,5—2 *мм*. Часть катализаторов испытывалась в прессованном виде. Механическая прочность приготовленных катализаторов (табл. 1) характеризовалась нагрузкой на раздавливание в 6—8 *кг/см*^{2}.

Полученные результаты и их обсуждение

Исследование катализаторов осуществлялось динамическим методом [7] при давлении 8 *кг/см*^{2}. Степень окисления аммиака до NO определялась с помощью эвакуированных шаров [1].

Влияние объемной скорости

В присутствии исследованных железо-висмут-марганцевых катализаторов степень окисления аммиака (α), как функция объемной скорости (V) при постоянной температуре (t), давлении (P) и концентрации аммиака (C_{NH_3}), проходит через максимум. Проследим эту зависимость на примере катализатора, содержащего 12 % MnO_2 (рис. 1, *в*). В интервале 600—760°С, давлении 8 *кг/см*^{2} и C_{NH_3}—10,6 % (объемн.) оптимальные объемные скорости лежат в пределах 18000 — 22000 час$^{-1}$. Степень окисления аммиака при этих объемных скоростях достигала 80—84 %. С дальнейшим увеличением V (α) начинает падать и, наконец, при V=30000 наблюдается проскок аммиака через слой катализатора.

Аналогичная зависимость наблюдается и в присутствии остальных железо-висмут-марганцевых катализаторов (рис. 1, *а*, *б*, *г*, *д*, *е*, *ж*, *з*, *и*, *к*, *л*). Величины оптимальных объемных скоростей для изученных катализаторов не слишком отличаются друг от друга. Можно указать лишь на появление некоторого максимума оптимальной объемной скорости при возрастании содержания двуокиси марганца в катализаторе. Этот максимум при всех исследованных температурах наблюдается при содержании в катализаторе 12 % MnO_2.

Максимальная степень окисления аммиака до окиси азота была достигнута в присутствии этого катализатора при V=20000, C_{NH_3} = =10, 6 % в исходной смеси и составила 84,0 %.

В условиях оптимальных объемных скоростей катализаторы устойчиво работали в течение длительного времени (см. табл. 1).

---

[1]) Согласно химическим анализам содержание Bi_2O_3 оказалось равным около 22%.

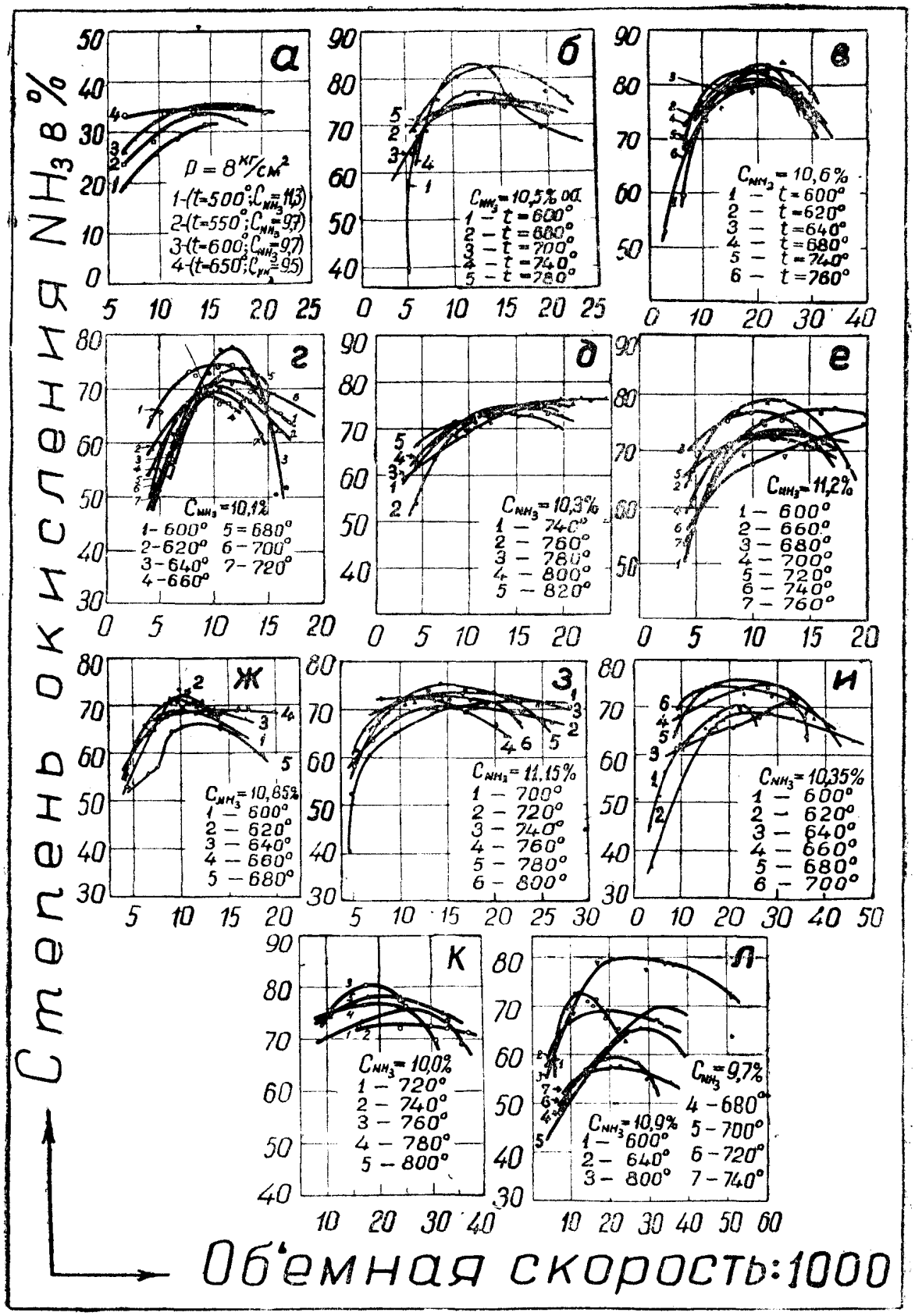

Рис. 1. Зависимость степени окисления NH_3 до NO от объемной скорости при давлении 8 *кг/см*². Окисные железо-висмут-марганцевые катализаторы с содержанием MnO_2 в весов. проц.: *а* — 5 %, *б* — 9 %; *в* — 12,0 %, *г*, *д* — 13,8%, *е* — 17,2 %, *ж*, *з*, *и*, *к* — 18,3 %, *л* — 19,8 %.

Влияние температуры

Для изученных железо-висмут-марганцевых катализаторов зависимость степени окисления аммиака (α) от температуры (t) имеет сложный характер (рис. 2). Для большинства катализаторов и объемных скоростей степень окисления NH_3 до NO сначала с ростом температуры возрастает, а затем падает и, таким образом, кривая

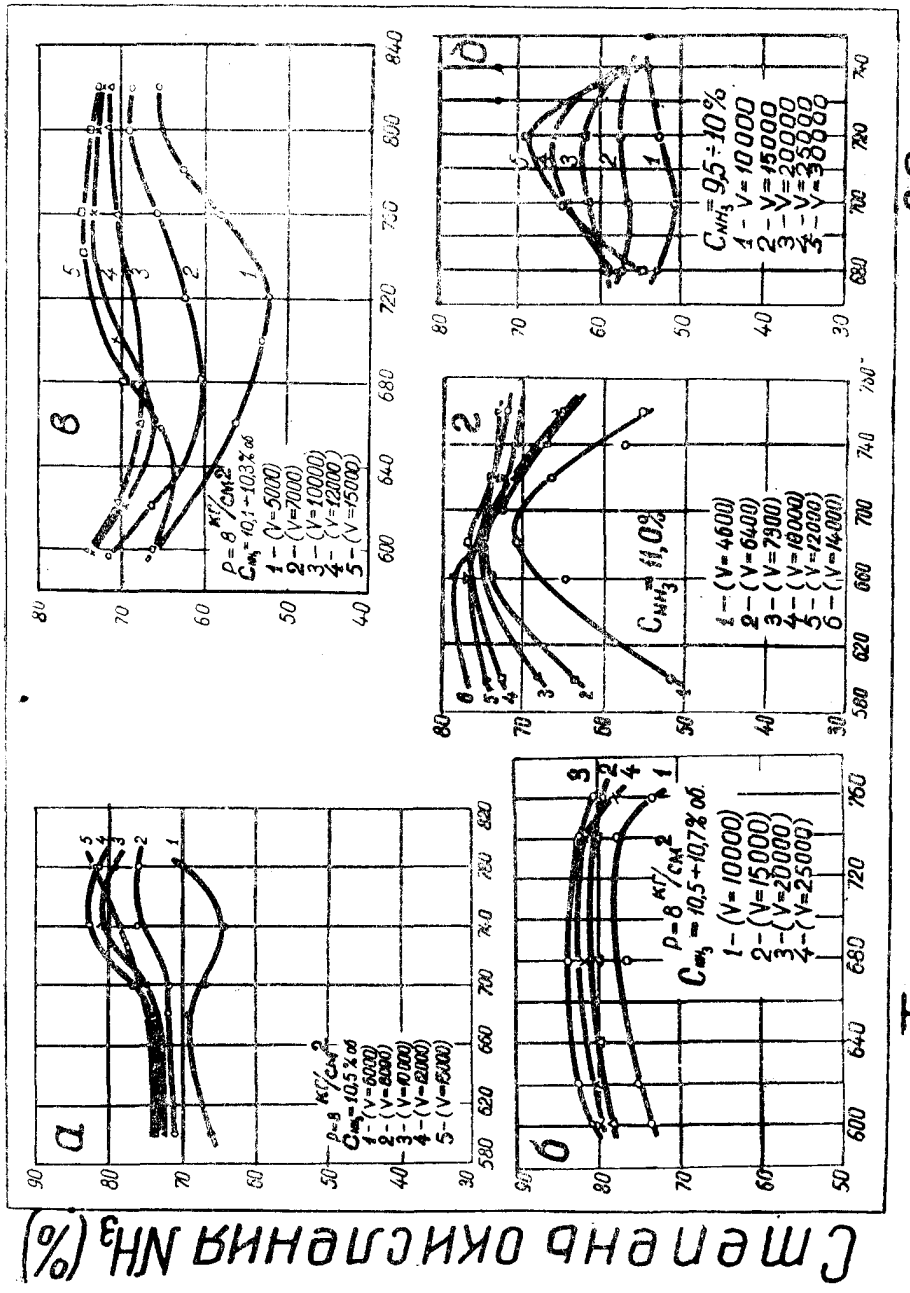

Рис. 2. Зависимость степени окисления NH_3 до NO от температуры при давлении 8 $кг/см^2$. Окисные железо-висмут-марганцевые катализаторы с содержанием MnO_2 в весов. проц: *а*—9%, *б*—12,0 %, *в*—13,8 %, *г*—17,2%, *д*— 19,8%.

$\alpha = f(t)_{V,P,C_{NH_3}}$ проходит через максимум. Каждой объемной скорости соответствует своя оптимальная температура (рис. 2, *а*, *б*, *г*, *д*). В присутствии катализаторов с содержанием 9, 13,8 и 19,8 % MnO_2 при пониженных объемных скоростях $\alpha = f(t)_{V,P,C_{NH_3}}$ имеет минимум (кривые для объемной скорости 5000 и 7000 на рис. 2, *в* и кривые для 10000 и 15000 на рис. 2, *д*), а при некоторых условиях максимум

и минимум (например, кривая 1 рис. 2, *а*). С возрастанием объемной скорости оптимальные температуры при прочих равных условиях изменяются мало и в присутствии катализаторов с содержанием 9, 12, 13,8, 17,2, 19,8 % MnO_2 для большинства объемных скоростей соответственно равны 780, 680, 760, 680 и 720°С. Для наиболее активного катализатора с 12 % MnO_2 область оптимальных температур растянута в пределах 620—740°С.

Влияние давления

Как видно из рис. 3, степень окисления NH_3 до NO с ростом давления падает. Так, в присутствии катализатора с 13,8 % MnO_2 (рис. 3, *б*) при 2 *кг/см*², 720°С и V=8400 степень окисления аммиака составила 94 %, а при 8 *кг/см*² степень окисления NH_3 снизилась до 63,5 % (рис. 3, *б* кривая 4). Это падение степени окисления во мно-

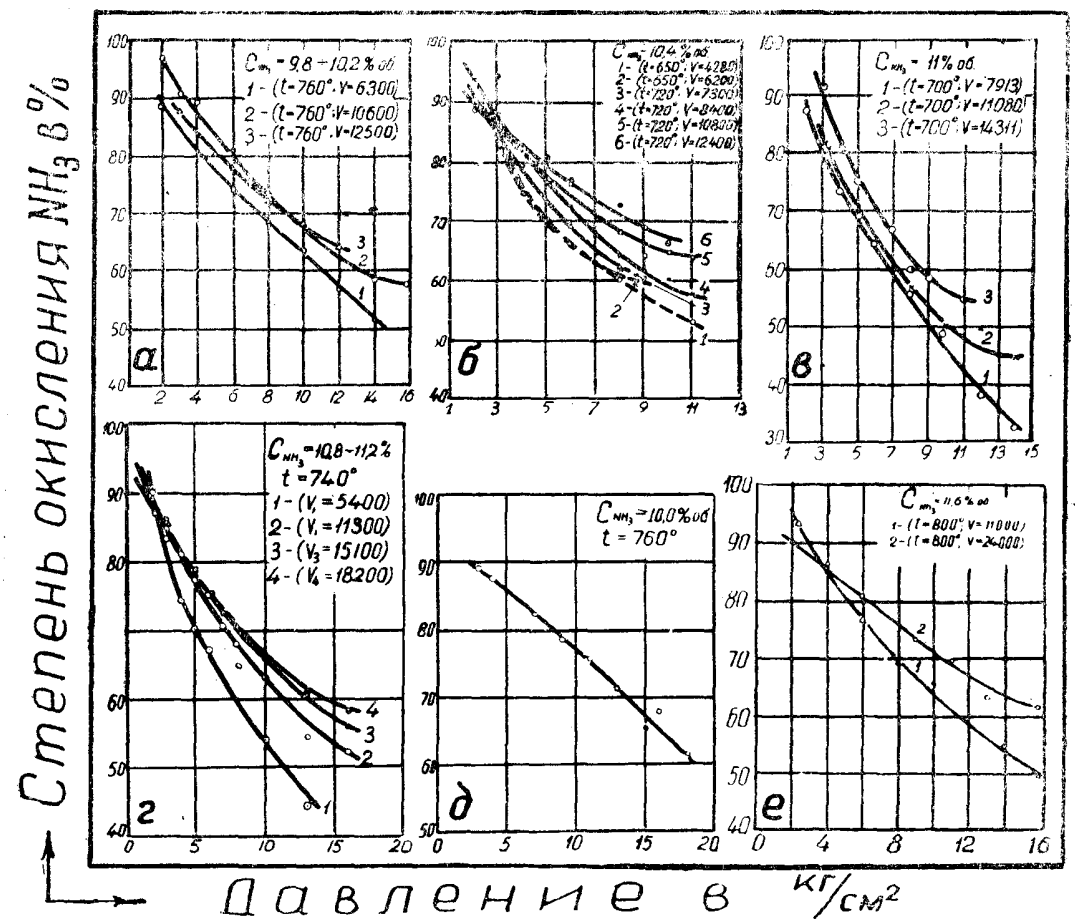

Рис. 3. Зависимость степени окисления NH_3 до NO от давления. Окисные железо-висмут-марганцевые катализаторы с содержанием MnO_2 в весов. проц: *а* — 9%, *б*—13,8%, *в* — 17,2%, *г*, *д* — 18,3%, *е* — 19,8%.

гих случаях происходит приблизительно обратно пропорционально росту давления, что подтверждается прямолинейным или близким к нему характером кривых $\alpha = f(P)_{V,t,C_{NH_3}}$ на рис. 3. Далее в присутствии того же катализатора при 720°С, C_{NH_3} =10,4 % (объемн.) и V = 7300, 8400, и 12400 степень окисления NH_3 оказалась соответственно равной 62,5, 64,0, 68,0 и 72,0 %. Таким образом, увеличение объемной скорости при постоянном давлении и прочих постоянных условиях может служить важным фактором повышения выхода окиси азота при окислении аммиака на неплатиновых окисных катализаторах.

Влияние состава газовой смеси

В литературе [1,8] указывается, что при окислении аммиака на неплатиновых катализаторах содержание NH_3 в исходной смеси должно быть меньшим, чем при осуществлении этой реакции на платиновых катализаторах. Однако в более поздней работе [9] отмечается необходимость более высоких концентраций аммиака для получения повышенной степени окисления в присутствии окисно-кобальтового катализатора. Следует отметить, что все эти работы были проведены

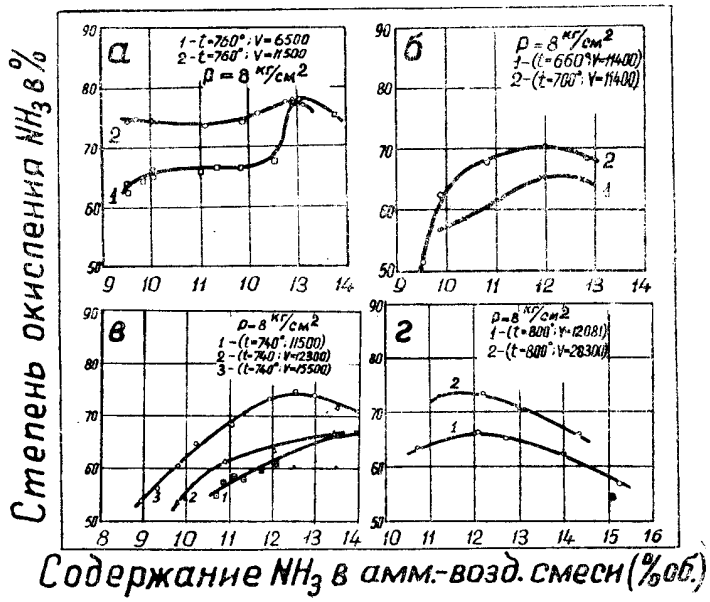

Рис. 4. Зависимость степени окисления аммиака до NO от состава аммиачно-воздушной смеси при давлении 8 *кг/см²*. Окисные железо-висмут-марганцевые катализаторы с содержанием MnO_2 в весов. проц: *а*—9%, *б*—17,2%, *в*—18,3%, *г*—19,8%.

при атмосферном давлении. Как показали наши исследования (рис. 4, *а*, *б*, *в*, *г*), при давлении 8 *кг/см²* степень окисления аммиака как функция содержания его в исходной газовой смеси проходит через максимум. Для всех изученных нами катализаторов максимум этой зависимости наблюдается при содержании в исходной смеси 12÷13,4 % NH_3 (объемн.)

Влияние состава катализатора

В литературе отсутствуют какие-либо данные относительно влияния состава окисных катализаторов на степень окисления NH_3 при повышенных давлениях. Как показали наши исследования (рис. 5), зависимость степени окисления от содержания MnO_2 в железо-висмут-марганцевых катализаторах, полученных по вышеописанной методике, носит сложный характер, определяющийся наличием максимумов и минимумов. Причем положение последних зависит не только от содержания MnO_2, но отчасти и от температуры. Для большинства исследованных условий первый максимум наблюдается при содержании в железо-висмут-марганцевом катализаторе 12 % MnO_2, а второй—при 17, 2 % MnO_2. Наивысшее развитие контактных свойств данной каталитической системы проявляется при содержании в катализаторе 12% MnO_2. При дальнейшем возрастании содержания этой добавки несмотря на наличие второго максимума наблюдается не-

которая тенденция к снижению каталитических свойств в процессе окисления аммиака до окиси азота при давлении 8 *кг/см²*.

Следует отметить, что введение в железо-висмутовый катализатор MnO_2 в изученных пределах дает тройные катализаторы с пониженной активностью.

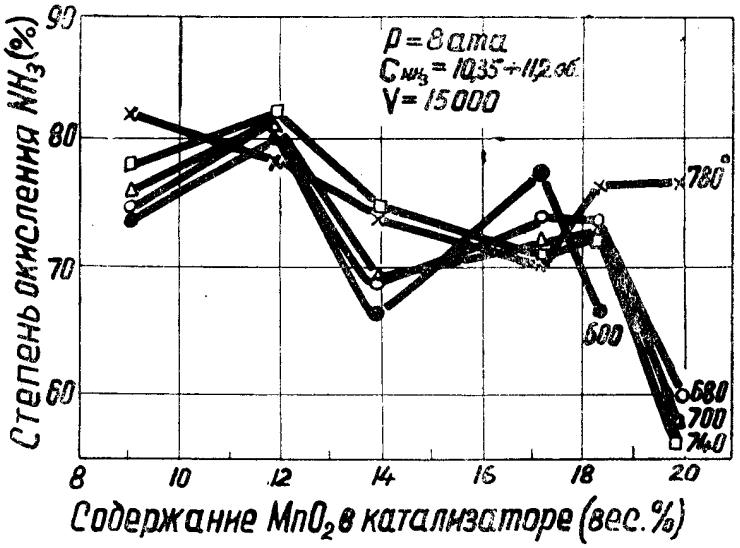

Рис. 5. Зависимость степени окисления NH_3 до НО от содержания MnO_2 (весов. %) в катализаторе.

Предполагаемый механизм окисления аммиака

Полагают, что на платиновых катализаторах аммиак вступает в реакцию с адсорбированным атомарным или молекулярным кислородом с образованием различных промежуточных соединений и конечных продуктов окисления (NO и N_2). Из предложенных схем: нитроксильной [10], имидной [11, 12, 13] и гидроксиламинной [14, 15, 16, 17] наибольшее признание получила последняя. По этой гипотезе допускается взаимодействие NH_3 с адсорбированным на поверхности катализатора атомарным кислородом по реакции

$$NH_3 + O_{адс} \longrightarrow NH_2OH_{адс.} \qquad (1)$$

Учитывая, что на большинстве окисных катализаторов атомарный кислород находится в адсорбированном состоянии в малых количествах [16,18], можно считать, что процесс окисления аммиака осуществляется за счет кислорода поверхностных слоев кристаллической решетки окисла. Например, в качестве первоначальной реакции, ведущей к образованию гидроксиламина, можно представить следующую

$$Fe_2O_3 + NH_3 = 2FeO + NH_2OH_{адс.} \qquad (2)$$

Гидроксиламин, адсорбированный на поверхности катализатора, распадается с отщеплением атомарного водорода и окиси азота по реакции

$$NH_2OH \rightarrow NO + 3H. \qquad (3)$$

Водород же практически мгновенно соединяется с кислородом в воду. Если гидроксиламин не успевает разложиться на катализаторе, то по В. П. Маркову [14] он десорбируется в газовый объем, где распадается на азот и воду по уравнению

Таблица 1

Физико-химическая характеристика катализаторов

№ катализатора	Химический состав, вес. %						Физические характеристики								Примечание
	свежие			отработанные			давление прессов, $кг/см^2$	объем загруженного катализатора, $см^3$	высота слоя, мм	усадка, %	насыпной вес, $г/см^3$	потеря в весе после испытания, %	температура зажигания, градус С.	длительность испытания, час.	
	Fe_2O_3	Bi_2O_3	MnO_2	Fe_2O_3	Bi_2O_3	MnO_2									
1	74,1	20,9	5,0	—	—	—	не прессов	20,0	60		1,450	7,23	350	32	—
2	71,0	20,0	9,0	70,9	20,1	8,9	„	39,0	95	17,36	1,531	1,35	360	78	не спекся
3	68,6	19,4	12,0	69,2	18,8	12,0	„	14,5	87,5	48,5	1,143	1,22	320	76	спекся
								8,0 бывш. в работе	47	4,27	3,250	—	340	69	слегка спекся
4	67,4	18,0	13,8	67,2	19,0	13,8	„	35,0	87	4,59	1,623	1,25	320	271	18 пусков и остановок, не спекся
5	65,4	17,7	17,2	65,9	17,5	17,3	„	35,0	87	36,8	1,050	1,67	340	105	не спекся
6	64,1	17,6	18,3	64,1	17,2	19,0	„	35,5	93	39,8	1,410	0,22	360	138	не спекся
							1000	34,0	84	14,3	1,662	—	360	183	30 пусков и остановок, не спекся
7	62,0	18,2	19,8	—	—	—	1000	39,0	98	33,7	1,080	1,81	380	62	слегка спекся

$$NH_2OH \rightarrow H_2O + NH \rightarrow H_2O + N + H \overset{+0}{\rightarrow} H_2O + N_2, \qquad (4)$$

приводящей за счет рекомбинации атомов азота к его дефиксации.

В присутствии окисного катализатора существенное значение должна иметь регенерация катализатора, связанная, например, с окислением FeO молекулярным кислородом по реакции

$$4\ FeO + O_2 = 2\ Fe_2O_3. \qquad (5)$$

Если этот процесс окажется замедленным, то поверхность катализатора не будет иметь достаточных запасов кислорода, благодаря чему образование гидроксиламина замедляется, в межкусковом пространстве и в порах может появиться избыток аммиака и реакция перейдет в газовый объем по цепной схеме [14]

$$NH_3 + O \rightarrow NH_2OH; \qquad NH_2OH \rightarrow H_2O + N + H;$$

$$O_2 + H \rightarrow OH + O; \qquad O + NH_3 \rightarrow NH_2OH \text{ и т. д.} \qquad (6)$$

Такое течение процесса приведет к образованию элементарного азота и понижению выхода окиси азота. В случае окисления аммиака на железо-висмутовом катализаторе, где Bi_2O_3 является активирующей добавкой, усиление каталитической активности может произойти не за счет взаимодействия FeO со свободным кислородом газовой фазы, а за счет взаимодействия с Bi_2O_3 по реакции:

$$2\ FeO + Bi_2O_3 = Fe_2O_3 + 2\ BiO. \qquad (7)$$

BiO более легко окисляется кислородом в Bi_2O_3, чем FeO в Fe_2O_3.

Аналогичным образом можно было объяснить механизм действия MnO_2, если бы при его введении в катализатор активность последнего возрастала. Однако, в действительности, все исследованные нами железо-висмут-марганцевые катализаторы имеют более низкую активность в сравнении с активностью железо-висмутового катализатора. Для объяснения этого следует признать, что MnO_2 или более устойчивый в области исследованных температур продукт ее диссоциации Mn_2O_3 вступает с $Fe_2O_3 + Bi_2O_3$ в химические соединения или дает твердые растворы с меньшей упругостью диссоциации, что затрудняет первичный акт взаимодействия аммиака с кислородом твердой фазы и тем самым снижает активность тройного катализатора.

В заключение следует отметить, что из-за сложности процессов, имеющих место при окислении аммиака, еще не разработана полная кинетика этого процесса. Поэтому даже в присутствии наиболее изученных платиновых катализаторов кинетика процесса пока что главным образом характеризуется эмпирическими зависимостями [1].

В табл. 2 приведены эмпирические уравнения, позволяющие вычислять степень окисления в зависимости от объемной скорости в присутствии исследованных нами железо-висмут-марганцевых катализаторов при 8 *кг/см*^{2} и C_{NH_3}=10,5 % (объемн.) при оптимальных или близких к ним температурах.

Выводы

1. Был исследован динамическим методом при давлении 8 *кг/см*^{2} процесс окисления аммиака в присутствии окисных железо-висмут-марганцевых катализаторов в зависимости от содержания в них MnO_2

Таблица 2

Катализатор	Температура, равная или близкая к оптимальной, °С	Эмпирическое уравнение
Fe_2O_3 – 71,0%; Bi_2O_3 – 20,0%; MnO_2 – 9%	780	$\alpha^{*}) = 52,43 + 39,5 \cdot 10^{-4} \cdot V^{**}) - 13,5 \cdot 10^{-8} \cdot V^2 \ldots$
Fe_2O_3 – 68,6%; Bi_2O_3 – 19,4%; MnO_2 – 12,0%	680	$\alpha = 49,96 + 39,5 \cdot 10^{-4} \cdot V - 10,06 \cdot 10^{-8} \cdot V^2 \ldots$
Fe_2O_3 – 67,4%; Bi_2O_3 – 19,0%; MnO_2 – 13,8%	800	$\alpha = 61,35 + 10,8 \cdot 10^{-4} \cdot V - 17,3 \cdot 10^{-8} \cdot V^2 \ldots$
Fe_2O_3 – 64,1%; Bi_2O_3 – 17,6%; MnO_2 – 18,3%	780***	$\alpha = 47,27 + 34,5 \cdot 10^{-4} \cdot V - 10,7 \cdot 10^{-8} \cdot V^2 \ldots$

*) α – степень окисления NH_3 до NO; **) – объемная скорость; ***) при $C_{NH_3} = 11,1$ %.

в пределах от 5,0 до 19,8 % весовых. Соотношение между Fe_2O_3 и Bi_2O_3 равнялось 4.

2. Установлено, что степень окисления аммиака по окиси азота при пропускании через указанные катализаторы аммиачно-воздушной смеси с повышением температуры, объемной скорости и процента содержания аммиака проходит через максимум. С повышением давления от 2 до 16 атмосфер степень окисления непрерывно понижается.

3. При давлении 8 *кг/см*^{2} степень окисления аммиака как функция содержания двуокиси марганца в железо-висмут-марганцевом катализаторе является сложной функцией состава. Максимальное развитие каталитических свойств данной системы в области изученных составов проявляется при содержании в катализаторе 12,0 % (вес). MnO_2.

4. Максимальная степень окисления аммиака до окиси азота при объемной скорости 20000 и концентрации аммиака 10÷11 % (объемных) в исходной смеси равнялась 84,0 %, катализаторы в течение длительного времени устойчиво работали и не затухали.

5. В работе приводятся эмпирические уравнения, количественно выражающие влияние объемной скорости на степень окисления, и высказываются некоторые соображения о вероятном механизме процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атрощенко В. И., Каргин С. И., Технология азотной кислоты, Госхимиздат, 1949.
2. Бороскоов Г. К., Бахуров В. Г., Отраслевое бюро технической информации, ГИАП, 1950.
3. Мельников Е. Я., Журнал прикладной химии, **30**, 1439, 1957.
4. Стрельцов С., Журнал химия и химическая технология (переводы), **8**, 3, 1957.
5. Эпштейн Д. А., Ткаченко Н. И., Журнал прикладной химии, **11**, 5, 1938.
6. Алексеевский Е. В. Активная двуокись марганца, Ленинград, 1937.
7. Бороскоов Г. К., Слинько М. Г., Журнал химической промышленности **1**, 19, 1955.
8. Под редакцией Либинсона И., Сборник „Окисление аммиака", ОНТИ, 1936.
9. Атрощенко В. И., Засорин А. П. Труды Харьковского политехнического института, **4**, 115, 1954.
10. Andrussow L., Angewandte Chemie **1**, 63, 21, 1951,
11. Griesbach R., Reinhardt P. D., Z. anorg. allg. Chem., **5**, 241, 1955.
12. Ададуров, И. Е. Азотная кислота, 1934.
13 Zawadzki J.. Transactions of the Faraday Sosiety, Discussions **8**, 140, 1950
14. Марков В. П., Окисление аммиака, ГИАП, 1948.
15. Bodenstein u. Krauss W., Z. phys. Chem., **39**, 83, 1938.
16. Krauss W., Z. f. Elektrochemie **53**, 320, 1949: **54**, 264, 1949; Angewandte Chemie **61**, 388, 1949.
17. Апельбаум, Л. Е. Диссертация, ФХИ. им. Карпова, 1946.
18. Suhrman, Ber. Bundenstagung, Berlin, 1952.