

СВЯЗЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И УПРУГОСТИ
ДИССОЦИАЦИИ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ
АММИАКА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Н. П. КУРИН, М. С. ЗАХАРОВ

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

Большой интерес представляет сопоставление каталитических свойств окислов в отношении реакции окисления NH_3 до NO с их упругостью диссоциации.

Для того, чтобы была возможность лучше проследить указанную зависимость, приводится рис. 1. На нем по оси ординат отложены степени окисления (α) NH_3 до NO в проц. при 700°C [6], а по оси абсцисс логарифм упругости диссоциации окислов при этой же температуре [1].

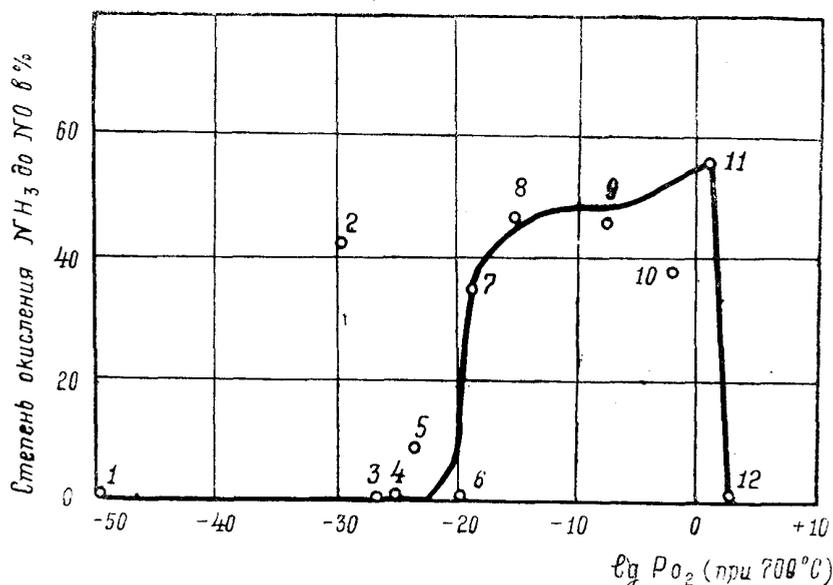


Рис. 1. Зависимость степени окисления NH_3 до NO от логарифма упругости диссоциации окислов:
1— Al_2O_3 ; 2— Cr_2O_3 ; 3— WO_3 ; 4— MoO_3 ; 5— ZnO ; 6— SnO_2 ; 7— NiO ;
8— $\text{PbO}(760^\circ)$; 9— Fe_2O_3 ; 10— CuO ; 11— MnO_2 ; 12— Ag_2O .

Из рисунка видно, что между упругостью диссоциации окислов и их каталитической активностью существует связь, причем характерным является то, что активность катализаторов в отношении реакции окисления аммиака с изменением логарифма упругости диссоциации от -50 до -23 практически отсутствует (исключение Cr_2O_3), а за-

тем резко возрастает. Так, например, в присутствии SnO_2 , имеющей $P_{\text{O}_2} = 10^{-20}$ атм при 700°C , окисление NH_3 не происходит, а в присутствии NiO , имеющей $P_{\text{O}_2} = 10^{-19,5}$, степень окисления при 700°C достигает 34%. На других окислах (PbO , Fe_2O_3 , CuO , MnO_2), логарифм упругости диссоциации которых равен $-15,5$; -8 ; $-2,6$ и $+1$, степень окисления также достигает значительных величин (46,7; 45; 38,9; 58%).

В присутствии же Ag_2O , логарифм упругости диссоциации у которой при 700°C достигает 2,5 (что соответствует 317 атм), окисление аммиака происходит лишь только в первый момент.

Таким образом, с увеличением P_{O_2} от 10 ($\lg P_{\text{O}_2} = 1$, MnO_2) до 317 атм происходит резкое снижение каталитической активности окислов.

Из рис. 1 видно, что окисление аммиака происходит лишь в присутствии тех окислов, упругость диссоциации которых лежит в определенных пределах. Так, при 700°C этот предел равен $10^{-20} - 10$ атм. Исключение составляет лишь окись хрома, упругость диссоциации которой меньше указанной величины, но обладающая довольно значительной активностью. Это, по-видимому, объясняется переходом ее при контактировании в другие окислы, имеющие большую упругость диссоциации.

Так как каталитическая активность окислов зависит от упругости диссоциации их, то можно сделать вывод, что в процессе окисления аммиака на окисных катализаторах большую роль играет кислород кристаллической решетки окисла поверхности катализатора. Причем в процессе катализа происходит поочередное восстановление высшего окисла до низшего или даже до металла и окисление металла или низшего окисла до более высшего. Последний процесс протекает более медленно для тех окислов, которые имеют большую упругость диссоциации кислорода. Падение степени окисления на Ag_2O , по-видимому, и можно объяснить медленным протеканием процесса окисления Ag до Ag_2O кислородом. Отсюда вытекает вывод, что активные окислы должны иметь такую величину P_{O_2} , при которой одинаково хорошо будут протекать как процессы окисления, так и процессы восстановления.

Как показали обследования катализаторной массы после исследования ее каталитической активности, все окислы, имеющие высокую упругость кислорода, подверглись в результате каталитического процесса химическому изменению. Так, MnO_2 восстановился до Mn_2O_3 , V_2O_5 до V_2O_3 , Ni_2O_3 до NiO и т. д. Наличие этих переходов говорит о том, что в качестве катализатора для данной реакции взято вещество, неустойчивое при существующих условиях. А это приводит к тому, что наряду с каталитическими процессами протекает и реакция взаимодействия катализатора с газовой смесью и переход его в новую устойчивую фазу. Существование двух фаз во время реакции невозможно, как показали Вагнер и Хауфе [2]. Следовательно, какая-либо фаза будет устойчива лишь при определенном соотношении реагирующих компонентов. Правильность этих положений была доказана Боресковым [3] на примере окисления SO_2 в SO_3 . Причем полнота перехода взятого окисла в фазу устойчивую при данных условиях будет зависеть от длительности процесса и проницаемости вновь образующейся фазы для реагирующего газа.

В этих случаях каталитические свойства катализатора будут определяться не первоначально взятой формой вещества, а вновь образовавшимся соединением [4].

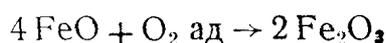
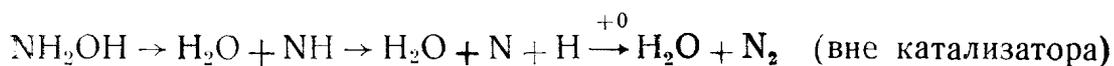
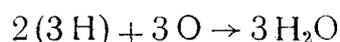
Отсюда нам становится ясным, почему со временем активность

Ni_2O_3 или PbO_2 падает соответственно до активности свежезагруженных NiO и PbO .

Зависимость степени окисления NH_3 до NO от упругости диссоциации окислов и др. позволяет нам утверждать, что процесс окисления NH_3 в основном осуществляется за счет кислорода поверхностных слоев кристаллической решетки окисла, а не за счет адсорбированного поверхностью катализатора кислорода. Следовательно, процесс окисления в присутствии окислов сопровождается более глубокими химическими превращениями, чем этот процесс на платине, на которой окисление происходит за счет адсорбированного кислорода.

Учитывая то, что в процессе окисления аммиака непосредственно участвует кислород кристаллической решетки поверхностного слоя катализатора, можно сказать, что в этом процессе главную роль играют силы химического сродства, действие которых вызывает образование и последовательное разрушение на поверхности катализатора нестойких промежуточных соединений.

Исходя из этого, а также используя гипотезу Маркова [5], мы принимаем, что процесс происходит по схеме, согласно которой окисление аммиака протекает через гидроксилламин (промежуточное соединение):



Безусловно, физическая адсорбция для этого процесса также необходима, но она играет вторичную роль. Посредством последней лишь осуществляется подвод свежих молекул NH_3 и O_2 к активным центрам, на которых и разыгрываются химические процессы, приводящие к образованию конечных продуктов.

При сравнении механизма окисления NH_3 на окисных и платиновых катализаторах видно, что разница их заключается в следующем. На платиновом катализаторе молекулы NH_3 окисляются адсорбированными атомами кислорода (не входящими в состав кристаллической решетки катализатора) и пополнение кислорода происходит за счет активированной адсорбции последнего; на окисном же катализаторе окисление NH_3 происходит кислородом, входящим в состав кристаллической решетки окисла. Вследствие этого высший окисел восстанавливается до более низшего, который снова окисляется кислородом газовой смеси. По нашему мнению увеличение времени контактирования на окисных катализаторах в 520—1300 раз по сравнению с последним на платиновом катализаторе и обуславливается протеканием этого процесса.

Заметив закономерности зависимости степени окисления NH_3 от различных факторов и разобрав предполагаемый механизм окисления последнего, дадим объяснение явлениям, которые мы наблюдали при нашем исследовании.

Общей закономерностью для всех исследованных нами окислов является прохождение изотерм $\alpha = f(V)$ через максимум. При неболь-

ших объемных скоростях меньший выход окиси азота обусловлен диффузией окиси азота навстречу потоку аммиачно-воздушной смеси. Между аммиаком и окисью азота протекает реакция, ведущая к образованию элементарного азота. При высоких температурах к указанному эффекту прибавляется эффект окисления NH_3 в газовой фазе и на стенках реакционного сосуда.

Увеличение скорости потока аммиачно-воздушной смеси приводит к уменьшению встречной диффузии NO , уменьшению доли аммиака, окисляющегося в предкатализаторном пространстве (за счет уменьшения времени пребывания в нем) в газовой фазе и на стенках реакционного сосуда, а следовательно, и к уменьшению дефиксации азота.

Падение степени окисления NH_3 после максимума обуславливается, во-первых, недостаточным временем пребывания NH_3 и O_2 в зоне катализатора, в результате этого NH_3 и O_2 не успевают адсорбироваться на поверхности контакта и проскакивают за зону катализатора, где они могут реагировать между собой с дефиксацией азота; во-вторых, увеличение объемной скорости газа приводит к быстрому уносу NH_2OH с границы раздела катализатор — газовая фаза. Последнее приводит к уменьшению парциального давления гидроксиламина в газовом объеме, а следовательно, и к увеличению скорости диффузии его с поверхности катализатора в газовый объем, где он распадается до элементарного азота по уравнению



Для исследованных катализаторов зависимость степени окисления NH_3 от концентрации его в газовой смеси проходит через максимум, причем для каждого катализатора существует специфичное оптимальное соотношение, при котором наблюдается наибольшая степень окисления.

В табл. 1 приводятся значения оптимальных соотношений $\text{O}_2:\text{NH}_3$ для различных окислов при указанных в этой таблице условиях.

Таблица 1
Оптимальное соотношение $\text{O}_2:\text{NH}_3$ для окислов
при давлении 8 кг/см².

Катализатор	Оптимальное $\text{O}_2:\text{NH}_3$	Температура в °C	Объемная скорость
Cr_2O_3	1,42	700	35300
Ni_2O_3	2,13	700	8900
CdO	2,20	720	16200
NiO	2,08	740	12600
CuO	1,46	760	11600

Прохождение кривых $\alpha = f(X_{\text{NH}_3})$ через максимум можно объяснить следующим образом. При больших концентрациях кислорода при повышенном давлении движущая сила сорбции кислорода на катализаторе будет превышать таковую гидроксиламина, в результате этого гидроксиламин будет сильно десорбироваться с поверхности контакта в газовый объем, где он распадается до N_2 . С уменьшением концентрации кислорода движущая сила сорбции кислорода к контакту будет уменьшаться, что приводит к увеличению времени пребывания NH_2OH на катализаторе, где он распадается до NO . При каком-то определенном соотношении $\text{O}_2:\text{NH}_3$, специфичном для каждого ката-

лизатора, при котором создаются самые лучшие условия как для адсорбции O_2 , так и для превращения NH_2OH в окись азота, наблюдается наибольшая степень окисления NH_3 до NO . Дальнейшее уменьшение концентрации кислорода приводит к тому, что не вся поверхность катализатора будет успевать из-за недостатка кислорода окисляться до более активной формы. В результате этого каталитическая активность катализатора падает, а следовательно, будет падать и степень окисления NH_3 до NO .

Зависимость степени окисления NH_3 до NO от температуры для большинства окислов также проходит через максимум.

Меньшие выходы окиси азота при более низких температурах можно объяснить небольшой скоростью распада, образовавшегося на поверхности контакта гидроксиламина. По этой причине гидроксиламин продолжительное время удерживается на катализаторе и препятствует доступу свежих порций O_2 и NH_3 к последнему. В результате этого в зоне и за зоной катализатора будет происходить взаимодействие NH_3 с O_2 и NO с образованием N_2 .

При увеличении температуры до определенных пределов скорость распада NH_2OH на катализаторе возрастает, следовательно, и возрастает доля поверхности катализатора, освобожденная от ранее образовавшегося NH_2OH и окисленной до более активной формы, что приводит к увеличению скорости адсорбции свежих порций NH_3 и O_2 и выхода NO .

Уменьшение выхода NO при увеличении температуры выше некоторого предела (специфичного для каждого катализатора) обуславливается слишком большой скоростью десорбции NH_2OH с поверхности контакта, распад же вне контакта происходит с образованием азота.

Прохождение зависимости $\alpha = f(t)$ через минимум для катализаторов Ni_2O_3 и Bi_2O_5 обусловлено разложением этих окислов до более низших, а именно до NiO и Bi_2O_3 , которые являются менее активными, чем первые. Вполне реальным будет предположение, что при $660^\circ C$ и $740^\circ C$ закончилось разложение Ni_2O_3 и Bi_2O_5 до низших окислов и увеличение степени окисления NH_3 при дальнейшем повышении температуры вызвано повышением каталитической активности NiO и Bi_2O_3 .

При высоких температурах также может происходить перегрев катализаторов. Это обстоятельство приводит к снижению выхода NO .

Для всех исследованных окисных катализаторов наблюдается резкое снижение выхода NO с увеличением давления газовой смеси выше двух атмосфер. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что при увеличении давления увеличиваются и парциальные давления O_2 и NH_3 в газовой смеси. Последнее приводит к увеличению движущей силы сорбции NH_3 и O_2 к поверхности катализатора. За счет этого время пребывания гидроксиламина на контакте будет уменьшаться и все большая часть его будет переходить в объем, где он распадается до N_2 . Конечно снижение выхода NO с увеличением давления может происходить и за счет увеличения количества NH_3 , окисляющегося в газовом объеме, как это предполагает Марков, но, как показали наши исследования с пустым контактным аппаратом, этот эффект не оказывает решающего влияния на выход NO при увеличении давления.

Выводы

1. Наивысшей активностью обладают те окислы, упругость диссоциации которых лежит в определенных пределах 10^{-20} — 10 атмо-

сфер. Окислы, упругость диссоциации которых лежит выше или ниже этих пределов, оказываются каталитически мало активными.

2. В работе делается предположение относительно механизма окисления NH_3 , согласно которому в реакции принимает участие кислород поверхностных слоев окисла.

3. Приведенные данные дают некоторую ориентировку при разработке более активных неплатиновых катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лоскутов Ф. М. *Металлургия цинка*, Metallurgizdat, 1945.
 2. C. Wagner, K. Hauffe, *Z. Elektrochemie*, **44**, 172, 1938.
 3. Боресков Г. В. *ЖФХ*, **9—10**, 1937, 1940.
 4. Брунс Б. П. *ЖФХ*, **21**, 1011, 1947.
 5. Марков В. П., *Окисление аммиака*, Изд. ГИАП, 1948.
 6. Курин Н. П., Захаров М. С., *Связь электронных и каталитических свойств окислов металлов при окислении аммиака под давлением* (статья помещена в этом сборнике).
-