

ВЛИЯНИЕ КАЛИЯ, ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ И ДАВЛЕНИЯ ПРЕССОВАНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАКИСИ-ОКИСИ КОБАЛЬТА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА ДО ОКИСИ АЗОТА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Н. П. КУРИН, Р. К. ТАРАНЕНКО

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

Разработка активных и достаточно устойчивых неплатиновых катализаторов для окисления аммиака под давлением представляет существенный промышленный и научный интерес.

Каталитические свойства закиси-окиси кобальта в реакции окисления аммиака до окиси азота при атмосферном давлении были исследованы рядом авторов [1, 2, 3]. По данным М. И. Темкина с сотрудниками [3], степень окисления на Co_3O_4 при работе с чистой аммиачно-воздушной смесью в лабораторных условиях близка к 97%.

Одним из авторов настоящего сообщения с сотрудниками [4] было показано, что каталитические свойства Co_3O_4 при окислении аммиака под давлением зависят от метода получения. Так, Co_3O_4 , полученная термическим разложением солей, ниже по активности Co_3O_4 , полученной осаждением едким кали. В этой связи представляло существенный интерес выяснить влияние содержания калия на каталитические свойства этого окисла. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования влияния содержания калия, давления прессования и температуры осаждения на каталитические свойства Co_3O_4 в реакции окисления аммиака под давлением 8 кг/см^2 .

Таблица 1

Физико-химическая характеристика катализаторов

Катализатор	Содержание калия		Давление прессования	Объем катализатора	Высота слоя катализатора	Усадка катализатора	Потеря в весе катализатора	Насыпной вес		Удельная поверхность		Температура зажигания	Длительность испытания
	свеж.	от-раб.						свеж.	от-раб.	свеж.	от-раб.		
	%	%						г/см ³	г/см ³	м ² /г	м ² /г		
1	0,046	0,0112	2500	17,4	60	26,60	0,84	1,35	2,05	31,35	4,47	180	26
2	0,106	0,061	2500	19,0	60	11,66	0,69	1,13	1,71	39,30	9,73	180	29
3	0,15	0,054	2500	17,8	60	16,66	2,96	1,17	1,85	39,90	4,64	180	30
4	1,02	0,040	2500	17,5	60	21,66	3,85	1,14	1,55	42,0	4,58	180	32
5	1,76	0,0402	2500	17,0	60	30,10	5,26	1,03	1,71	44,3	2,58	180	25
6	5,74	0,064	2500	17,5	60	26,65	10,79	1,42	2,22	47,5	2,92	180	27

Для изучения влияния содержания калия было приготовлено 6 катализаторов (полученных осаждением при 95°C) по [4]. Исследование катализатора проводилось на проточной установке. Степень окисления определялась методом эвакуированных колб [6]. Анализ катализаторов на содержание калия проводился методом фотометрии пламени на универсальном монохроматоре УМ-2. Удельная поверхность катализаторов определялась по адсорбции воздуха [7]. Физико-химическая характеристика катализаторов приведена в табл. 1.

Полученные результаты и их обсуждение

Изучение каталитических свойств Co_3O_4 в зависимости от содержания калия проводилось в интервале температур 650—800°C, содержания аммиака в аммиачно-воздушной смеси 9,4—10,3% объемн. при объемных скоростях в пределах от 10000 до 80000 час^{-1} . Влияние объемной скорости и температуры. В присутствии исследованных катализаторов степень окисления аммиака до окиси азота (α) как функция объемной скорости (V) при постоянной температуре (T), давлении (P), концентрации аммиака (C_{NH_3}) и содержании калия ($\text{C}_{\text{калий}}$) проходит через максимум. Такую зависимость можно проследить на примере катализатора, содержащего 0,046% калия (рис. 1). Из рисун-

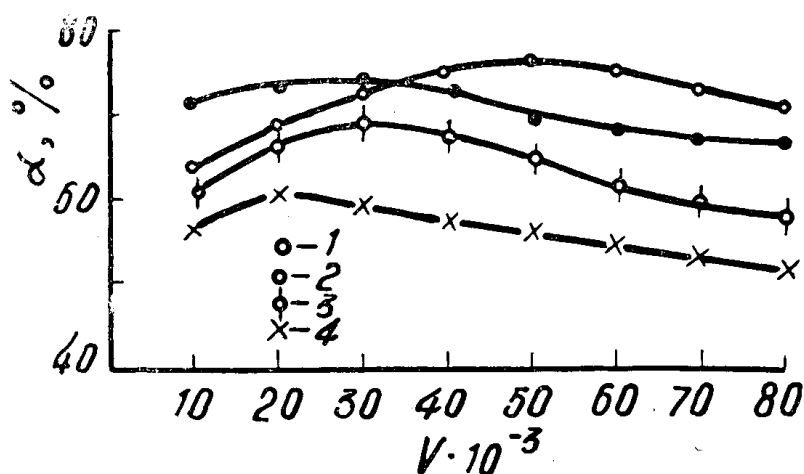


Рис. 1. Зависимость степени окисления NH_3 до NO (α) от объемной скорости в присутствии $\text{Co}_3\text{O}_4 + 0,046\%$ К. $P = 8 \text{ кг/см}^2$, температура: 1 — 650, 2 — 700, 3 — 750, 4 — 800°C

ка следует, что для каждой температуры существует своя оптимальная объемная скорость. Повышение температуры от 650 до 800°C ведет к снижению оптимальных объемных скоростей с 50000 до 20000 час^{-1} и степени окисления аммиака от 76,3 до 60,7%.

Зависимость степени окисления аммиака от температуры для катализатора, содержащего 0,046% калия, представлена на рис. 2. Как видно из рисунка, для малых объемных скоростей (10000—30000 час^{-1}) оптимальная температура равна 700°C. Увеличение объемной скорости от 40000 до 80000 час^{-1} понижает оптимальную температуру в область температур ниже 650°C. Повышение температуры с 750 до 800°C приводит к снижению степени окисления аммиака для всех изученных объемных скоростей.

Влияние калия на активность Co_3O_4 . Степень окисления аммиака в присутствии Co_3O_4 как функция содержания калия и темпе-

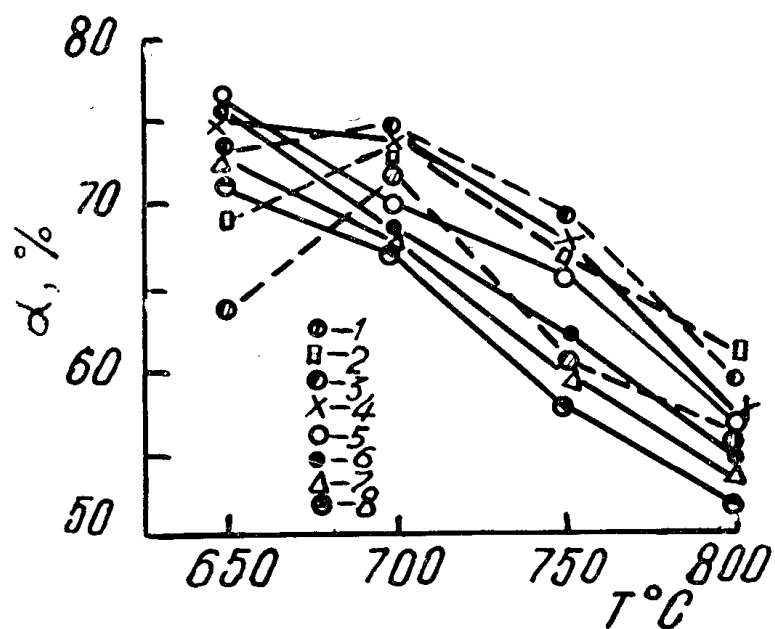


Рис. 2. Зависимость степени окисления NH_3 до NO (α) от температуры в присутствии $\text{Co}_3\text{O}_4 + 0,046\%$ К. $P = 8 \text{ кг/см}^2$, объемные скорости: кривая 1—10000, 2—20000, 3—30000, 4—40000, 5—50000, 6—60000, 7—70000 и 8—80000 час^{-1}

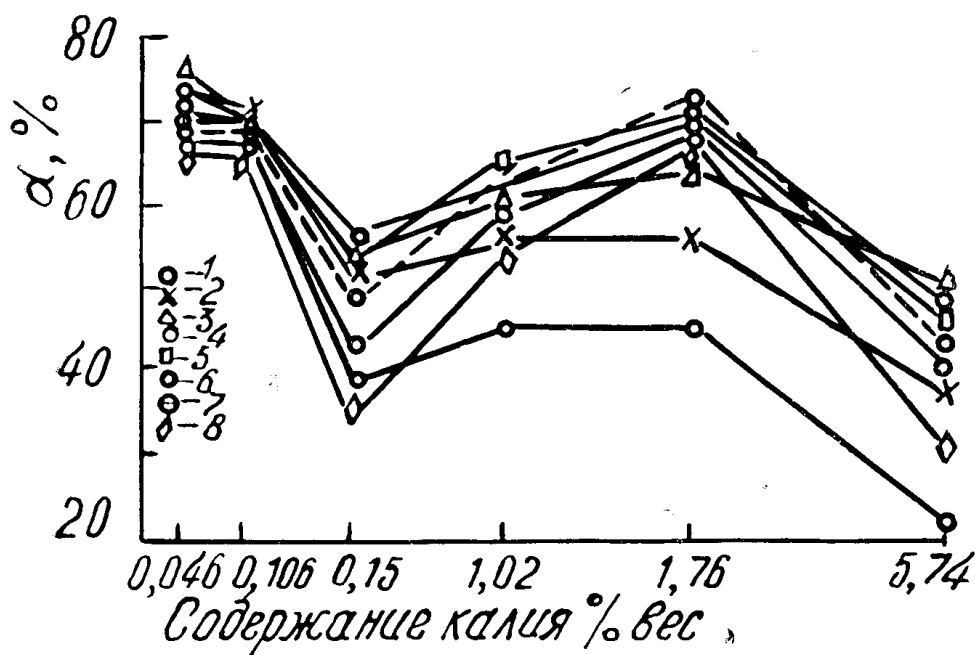
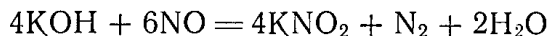


Рис. 3. Зависимость степени окисления NH_3 до NO (α) от содержания калия в Co_3O_4 . $P = 8 \text{ кг/см}^2$, $T = 700^\circ\text{C}$, объемные скорости: кривая 1—10000, 2—20000, 3—30000, 4—40000, 5—50000, 6—60000, 7—70000 и 8—80000 час^{-1}

ратуры характеризуется сложной зависимостью. При постоянных объемных скоростях, температурах 650—700°C степень окисления аммиака до окиси азота с увеличением содержания калия в Co_3O_4 от 0,046 до 0,15% падает, затем при увеличении калия до 1,76% возрастает и при дальнейшем росте этой добавки до 5,74% снова падает (рис. 3). Аналогичная картина наблюдается и при температуре 800°C, с той лишь разницей, что в области содержаний калия 0,046—0,106% имеется некоторое повышение степени окисления аммиака до окиси азота и, таким образом, на кривых $\alpha = f(C_{\text{калий}})$ появляется два максимума (при 0,106 и 1,76% калия). При 750°C первый максимум на кривых $\alpha = f(C_{\text{калий}})$ сдвигается в сторону большего содержания калия (0,15%). Следовательно, одно и то же малое содержание калия при изменении температуры влияет различно на каталитические свойства Co_3O_4 . Так, если для катализатора, содержащего 0,046% калия, максимум степени окисления аммиака до окиси азота наблюдается при температуре 650—700°C, то при 800°C максимум сдвигается на катализатор, содержащий 0,106% калия. Такой двойственный характер действия малых присадок наблюдался в [8—11] при изучении катализаторов в различных реакциях.

Увеличение содержания калия в Co_3O_4 от 1,76 до 5,74% постепенно снижает степень окисления аммиака при всех объемных скоростях и температурах до пределов, характерных для Co_3O_4 , полученной термическим разложением азотнокислого кобальта, на которой степень окисления аммиака не превышала 50% [4].

Увеличение содержания калия приводит к возрастанию потерь в весе катализатора в процессе исследования (табл. 1). Так, если свежие катализаторы отличаются содержанием калия на 2 порядка, то отработанные содержат в пределах одного порядка (табл. 1). Унос калия можно объяснить взаимодействием образующейся в процессе окисления окиси азота с гидроокисью калия по реакции [12]:



и последующим испарением образовавшегося KNO_2 , так как последний при температурах опытов обладает некоторой упругостью паров.

Как следует из [13], оставшееся количество калия в катализаторах, вероятно, вступает в химическое взаимодействие с Co_3O_4 с образованием кобальтита калия типа шпинели $\text{K}_2\text{Co}_2\text{O}_4$.

Увеличение содержания калия от 0,046 до 5,74% приводит к возрастанию удельной поверхности прокаленных при 600°C свежих катализаторов от 31,4 до 47,5 $\text{м}^2/\text{г}$. Удельная поверхность большинства отработанных при температуре 800°C катализаторов уменьшается до 2,6—4,6 $\text{м}^2/\text{г}$.

Производительность единицы поверхности по NO ($\text{см}^3/\text{м}^2\text{час}$) рассчитывалась по формуле:

$$A_{\text{NO}} = \frac{V_{\text{к}} V C_{\text{NH}_3} \alpha}{S_{\text{к}}},$$

где $V_{\text{к}}$ — объем катализатора, см^3 ;

V — объемная скорость, час^{-1} ;

C_{NH_3} — содержание NH_3 в аммиачно-воздушной смеси, % объемн.;

α — степень окисления аммиака до окиси азота, %;

$S_{\text{к}}$ — общая поверхность катализатора, м^2 .

Расчеты показывают, что производительность единицы поверхности катализаторов по NO при 650°C возрастает с увеличением объемной скорости, но как функция содержания калия имеет минимум (при 0,15% калия) и два максимума (при 0,046 и 1,76% калия), с общей тенденцией к снижению при увеличении калия. Однако если максимум производительности при 650°C соответствует катализатору, содержащему

0,046% калия, то при 800°C максимум наблюдается для катализатора, содержащего первоначально 1,76% калия (в отработанном 0,0402%).

Производительность единицы поверхности по NO при 800°C значительно выше (в 3,25—9,2 раза) аналогичной величины, характерной для 650°C, что объясняется ростом скорости реакции с температурой.

Влияние температуры осаждения и давления прессования. В [14] осадку $\text{Co}(\text{OH})_3$ приписывается кристаллическая структура, а в [15]

указывается, что частицы $\text{Co}(\text{OH})_3$ не имеют заметно выраженной кристаллической решетки и должны рассматриваться как гели. Здесь же отмечается, что понижение температуры осаждения ведет к образованию мелких частиц $\text{Co}(\text{OH})_3$, которые не укрупняются при последующем нагреве. В этой связи нами было приготовлено 3 образца Co_3O_4 по [4], осажденных при температурах 40, 70, 95°C.

Как показали наши опыты, повышение температуры осаждения исходной формы катализатора (гидроокиси кобальта) с 40 до 95°C существенно снижает каталитическую активность Co_3O_4 при окислении аммиака под давлением (рис. 4). Удельная поверхность свежей Co_3O_4 не зависит от температуры осаждения

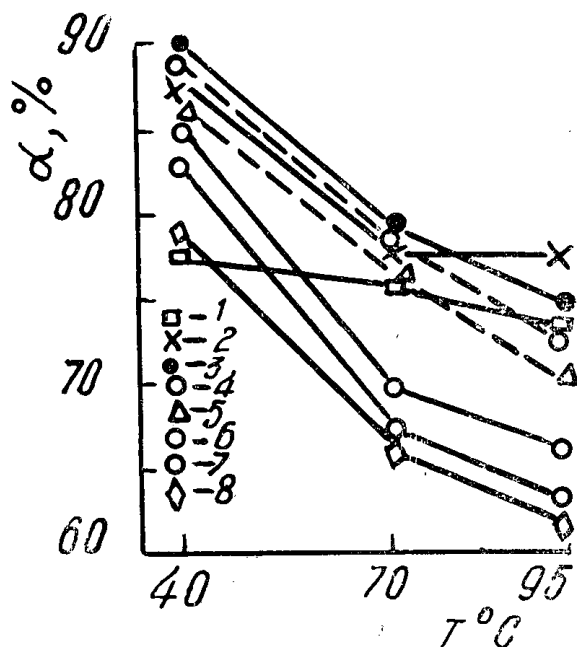


Рис. 4. Зависимость степени окисления NH_3 до NO (α) от температуры осаждения гидроксидов кобальта. $P = 8 \text{ кг/см}^2$, $T = 650^\circ\text{C}$, объемные скорости: кривая 1—10000, 2—20000, 3—30000, 4—40000, 5—50000, 6—60000, 7—70000 и 8—80000 час^{-1}

исходной гидроксидов кобальта и равна $\sim 23 \text{ м}^2/\text{г}$. Насыпной вес как для свежих, так и для отработанных катализаторов уменьшается с повышением температуры осаждения.

Производительность единицы насыпного объема катализатора по NO для малых объемных скоростей (10000—20000 час^{-1}) и 650°C практически не зависит от температуры осаждения катализатора; при более высоких объемных скоростях и температурах 650 и 800°C она понижается с ростом температуры осаждения и тем больше, чем выше объемная скорость.

Прессование катализаторов в одних случаях не изменит каталитических свойств, в других оказывает положительное или отрицательное

Таблица 2

Давление прессования, кг/см^2	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$		Насыпной вес, г/см^3	
	свежий	отработанный	свежий	отработанный
непрессован	42,90	5,56	0,895	1,77
1250	34,48	7,14	1,03	1,93
2500	33,00	7,18	1,29	1,82
3750	27,65	6,72	1,38	1,99
5000	24,30	7,35	1,35	1,96

влияние [5, 16—20]. Нами было приготовлено 5 образцов Co_3O_4 , спрессованных под различным удельным давлением (табл. 2).

Удельная поверхность свежих прокаленных при 600°C катализаторов с увеличением давления прессования от 0 до 5000 кг/см^2 непрерывно понижается. Что касается степени окисления аммиака до окиси азота, то она является более сложной функцией давления прессования, имеющей минимум при 1250 и максимум при 3750 кг/см^2 (рис. 5). С повышением температуры от 650 до 800°C резкость указанных минимумов

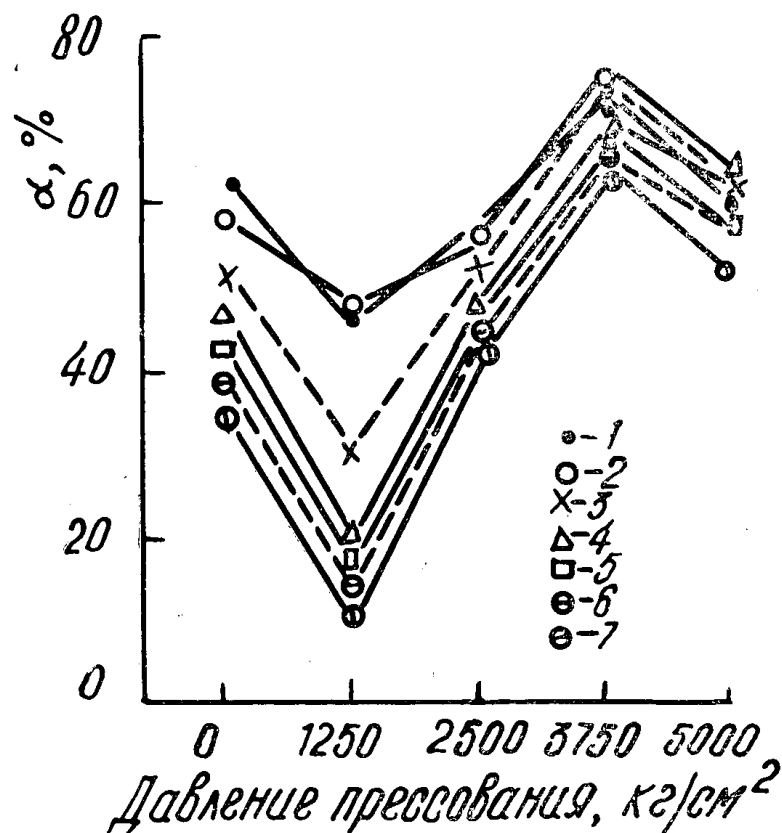


Рис. 5. Зависимость степени окисления NH_3 до NO (α) от давления прессования Co_3O_4 . $P=8 \text{ кг/см}^2$, $T=800^\circ$, объемные скорости: кривая 1—10000, 2—20000, 3—30000, 4—40000, 5—50000, 6—60000 и 7—70000 час^{-1}

и максимумов возрастает. Максимальная степень окисления аммиака до окиси азота составила: $81,3\%$ в присутствии непрессованной Co_3O_4 и $82,1\%$ для прессованной при 3750 кг/см^2 . Таким образом, для процесса окисления аммиака под давлением 8 кг/см^2 оптимальное давление прессования Co_3O_4 равно 3750 кг/см^2 . При этом давлении Co_3O_4 более производительна и устойчива в сравнении с непрессованной.

Из табл. 3 видно, что с увеличением температуры от 650 до 800°C производительность единицы поверхности катализатора по NO растет при всех исследованных объемных скоростях. Исключением является катализатор, спрессованный при давлении 1250 кг/см^2 , для которого при объемных скоростях $40000\text{—}70000 \text{ час}^{-1}$ наблюдается снижение производительности единицы поверхности. Как следует из табл. 4, наиболее устойчивым к изменению температуры в интервале $650\text{—}800^\circ\text{C}$ является катализатор, спрессованный при давлении 3750 кг/см^2 , для которого

падение производительности единицы насыпного объема не превышает 15%.

Таблица 3

Отношение производительности 1 м² поверхности катализатора, полученной при 800 С к аналогичной величине при 650°С (*n*)

Давление прессования, кг/см ²	Значения <i>n</i> при объемных скоростях							
	10000	20000	30000	40000	50000	60000	70000	80000
непрессован	3,23	2,83	2,51	2,38	2,23	2,09	2,08	2,03
1250	1,47	1,50	1,04	0,83	0,71	0,67	0,45	—
2500	2,55	2,37	2,28	2,15	2,25	2,23	2,18	2,46
3750	2,83	2,49	2,62	2,66	2,44	2,49	2,77	2,97
5000	1,88	1,81	1,67	1,57	1,53	1,46	1,44	1,42

Таблица 4

Отношение производительности 1 см³ насыпного объема катализатора, полученной при 800° С к аналогичной величине при 650°С (*m*)

Давление прессования, кг/см ²	Значения <i>m</i> при объемных скоростях							
	10000	20000	30000	40000	50000	60000	70000	80000
непрессован	0,83	0,72	0,65	0,61	0,57	0,52	0,53	0,52
1250	0,57	0,58	0,40	0,29	0,28	0,24	0,18	—
2500	0,78	0,73	0,70	0,66	0,69	0,69	0,67	0,76
3750	0,99	0,87	0,92	0,93	0,85	0,87	0,97	1,04
5000	0,83	0,80	0,74	0,69	0,67	0,64	0,63	0,62

Выводы

1. Введение добавки калия в исследованных пределах не дает по активности промышленно приемлемых кобальтовых катализаторов для окисления аммиака до окиси азота при давлении 8 кг/см². Возможно, резкое модифицирование Со₃О₄ происходит при концентрациях калия ниже 0,046%.

2. Повышение температуры осаждения исходной формы катализатора (гидрозакиси кобальта) от 40 до 95°С существенно снижает каталитическую активность Со₃О₄ при окислении аммиака до окиси азота под давлением.

3. Степень окисления аммиака до окиси азота является сложной функцией давления прессования Со₃О₄. Оптимальное давление прессования Со₃О₄ равно 3750 кг/см².

ЛИТЕРАТУРА

1. W. W. Scott, I. Eng. Chem., 16, 75, 1924.
2. R. Griesbach, P. Reinhardt, Z. anorg. allg. Chem., № 5-6, 241, 1955.
3. М. И. Темкин, Н. М. Морозов, В. М. Пыжов, Л. О. Апельбаум, Л. И. Лукьянова, В. А. Демидкин. Сб. «Проблемы физической химии», 2, 14. Госхимиздат, 1959.
4. Н. П. Курин, П. Е. Богданов. Сб. «Катализ в высшей школе», 2, 226. Изд. МГУ, М., 1962.
5. Н. П. Курин, М. С. Захаров. там же, стр. 236.

6. В. И. Атрощенко, С. И. Каргин. Технология азотной кислоты М., Госхимиздат, стр. 466. 1962.
 7. А. Л. Клячко-Гурвич. Изв. АН СССР, ОХН № 10, 1884, 1961.
 8. С. З. Рогинский, Ф. Ф. Волькенштейн. Сб. «Катализ», изд. АН УССР, Киев, стр. 35. 1950.
 9. Г. М. Жаброва. Усп. химии, 20, 4, 450, 1951.
 10. Г. М. Жаброва, Е. А. Фокина. Изв. АН СССР, ОХН, 6, 936, 1955.
 11. И. Б. Рапопорт, В. Н. Кулаков. ДАН СССР, 123, 5, 887, 1958.
 12. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Госхимиздат, М., стр. 688, 1960.
 13. Ф. М. Перельман, А. Я. Зворыкин, И. В. Гудима. Кобальт, изд. АН СССР, М.-Л., стр. 57, 1949.
 14. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский. Термодинамические константы неорганических веществ. Изд. АН СССР, стр. 201, 1949.
 15. С. И. Соболев. ЖОХ, 33, 901, 1953.
 16. Н. П. Курин, И. И. Перминов. Изв. Томск. политехн. ин-та, 64, 121, 1948.
 17. Л. Ф. Верещагин, Л. Х. Фрейдлин, А. М. Рубинштейн, И. У. Наумов. Изв. АН СССР, ОХН, 809, 1951.
 18. О. Д. Стерлигов, М. Г. Гоникберг, А. М. Рубинштейн, Б. А. Казанский. Изв. АН СССР, ОХН, 28, 1953.
 19. И. Е. Неймарк, Л. Х. Фрейдлин, А. И. Растрененко, Н. В. Борунова. Изв. АН СССР, ОХН, 786, 1956.
 20. С. А. Сигов, З. М. Лейкин, Ю. И. Ибрагимов. ДАН УзССР, № 10, 31, 1957.
-