

ВЕРОЯТНЫЙ МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА ПОД ДАВЛЕНИЕМ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСНЫХ ЖЕЛЕЗО—ВИСМУТ—МАРГАНЦЕВЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

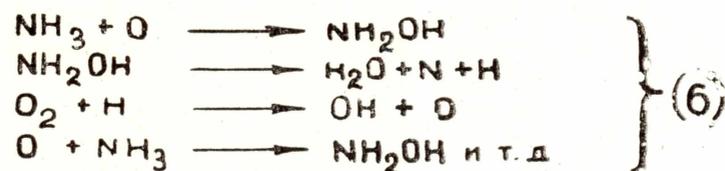
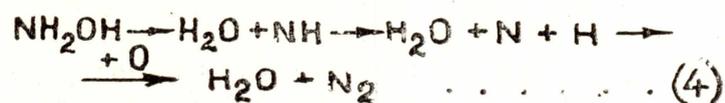
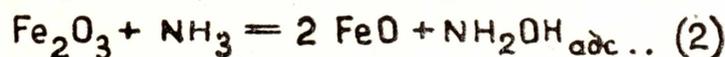
Н. П. КУРИН, П. Е. БОГДАНОВ

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

Ряд исследователей, занимавшихся изучением окислительных газовых реакций в присутствии платины указывает, что адсорбированный на ее поверхности кислород находится главным образом в атомарном состоянии [1]. Это привело к мысли, что при окислении аммиака ударяющиеся о такую поверхность молекулы аммиака вступают в реакцию с атомарным [2] или даже с молекулярным [3] кислородом с образованием различных промежуточных соединений и конечных продуктов окисления (азота, окиси азота, закиси азота). Из-за сложности реакции окисления аммиака для объяснения ее механизма были предложены различные схемы: нитроксильная [4], имидная [5], гидроксилламинная [6, 7]. Кроме этого, имеются указания на образование в процессе окисления аммиака активированного комплекса: катализатор—кислород—аммиак [8]. В последнее время механизм окисления рассматривают с точки зрения электронных явлений в катализе [9] и с позиций радикально-цепной теории Н. Н. Семенова [10].

По нашему мнению предпочтение пока следует отдавать гидроксилламинной схеме. Гидроксилламин был выделен из продуктов реакции окисления аммиака [11], была вычислена продолжительность его «жизни» [2], указывается, что при высоких температурах комплекс (катализатор—кислород—аммиак) дает гидроксилламин.

На основе гидроксилламиновой гипотезы [6] нами был предложен механизм окисления аммиака на окисных катализаторах [12, 13] по схеме:



В свете этого механизма попытаемся объяснить характер полученных нами в работах [12, 13] зависимостей степени окисления аммиака как функции различных факторов в присутствии окисных катализаторов.

Общей закономерностью зависимости «степень окисления аммиака—объемная скорость» (см. рисунки в работах [12, 13]) является прохождение кривых этой функции через максимум. Восходящую часть этих кривых при постоянном давлении, температуре и концентрации аммиака можно объяснить тем, что сначала при малых объемных скоростях, т. е. при большем времени пребывания газовой смеси на катализаторе возможна диффузия окиси азота, образовавшейся в результате распада гидроксил-амина на поверхности катализатора, навстречу потоку аммиачно-воздушной смеси. В этом случае, по-видимому, происходит взаимодействие между поступающим на катализатор аммиаком и навстречу продиффундировавшей окисью азота, приводящее к образованию элементарного азота. В высокотемпературной области процессу дефиксации азота также способствует частичное окисление аммиака в газовой фазе и на стенках контактного аппарата [14].

С дальнейшим ростом объемной скорости (и уменьшением времени реакции) встречная диффузия окиси азота уменьшается, уменьшается и количество аммиака, которое может быть окислено в газовой фазе и на стенках до слоя катализатора и, таким образом, выход окиси азота будет увеличиваться. Однако это увеличение наблюдается до определенного предела, после чего степень окисления аммиака падает. Это падение обусловлено тем, что с ростом скорости газового потока и падением времени реакции аммиак и кислород не будут успевать адсорбироваться на поверхности катализатора и проскакивают через его слой и, реагируя в газовой фазе дают азот и воду. Наряду с этим быстрый газовый поток все больше уносит гидроксил-амин с адсорбированного на катализаторе слоя, вследствие снижения парциального давления этого вещества в газовой фазе и увеличения движущей силы десорбции. Гидроксил-амин, попадая в газовую фазу, распадается с образованием элементарного азота и воды.

В совокупности все эти процессы приводят к снижению степени окисления аммиака, процесс окисления нарушается и в охлажденных нитрозных газах при выходе из контактного аппарата появляется туман мелко-дисперсной аммиачной селитры.

Восходящую часть кривых функции «степень окисления аммиака—температура» можно объяснить ростом скорости процесса окисления аммиака с повышением температуры, что обычно наблюдается для подавляющего большинства реакций. В нашем случае скорость реакции окисления аммиака до окиси азота определяется скоростью распада образовавшегося на поверхности катализатора гидроксил-амина. В связи с относительно медленным распадом гидроксил-амина при низких температурах выход окиси азота также мал, поскольку к поверхности, занятой гидроксил-амином, доступ свежих порций кислорода и аммиака затруднен и они могут прореагировать вместе с окисью азота в газовой фазе с образованием элементарного азота. С ростом температуры до определенных пределов скорость распада гидроксил-амина на катализаторе возрастает, некоторая доля поверхности, ранее занятой гидроксил-амином, освобождается и создается возможность адсорбции новых количеств кислорода и аммиака и выход окиси азота увеличивается.

Что касается ниспадающей части кривых «степень окисления—температура», то ее следует объяснить не за счет падения скорости реакции разложения гидроксил-амина, а за счет процессов, приводящих к его десорбции в газовый объем. Видимо, с дальнейшим увеличением температуры выше некоторого предела скорость десорбции гидроксил-амина начина-

ет все больше превышать скорость реакции разложения этого вещества до окиси азота на поверхности катализатора и поэтому все большие его количества будут переходить в газовый объем, что приводит к образованию азота.

Как было показано в работе [12], зависимость «степень окисления аммиака—температура» в некоторых случаях имеет сложный характер: на кривых рис. 2 а, б, г, д наблюдается наличие максимумов и минимумов. Это говорит о том, что в процессе окисления аммиака катализатор претерпевает изменения, переходя из одной активной формы в другую. Так, в случае катализатора с содержанием 13,8% двуокиси марганца (рис. 2 в в работе [12]) первая активная форма наблюдается при температуре ниже 600°, затем имеется переходная область, где степень окисления аммиака падает, достигает минимума и вновь начинает расти с дальнейшим повышением температуры при участии в процессе второй активной формы катализатора, проходя максимум при 760—800°C. Эти формы могут появиться в результате образования новых соединений в тройном катализаторе, обладающих различной структурой и упругостью диссоциации кислорода. Наряду с изложенным при высоких температурах (свыше 800°C) может произойти перегрев окисных катализаторов, приводящий к его спеканию и, следовательно, снижению выхода окиси азота.

Переходя к рассмотрению степени окисления аммиака, как функции давления, следует заметить, что с ростом последнего при всех изученных катализаторах выход окиси азота падает. Однако при работе с постоянной скоростью аммиачно-воздушной смеси эта зависимость должна обязательно иметь максимум.

Дело в том, что изучаемая нами система аммиак—воздух в качестве термодинамически наиболее устойчивых конечных продуктов должна иметь азот и воду. При каталитическом процессе окисления аммиака необходимым условием для этого является относительно длительное пребывание газа в зоне катализа, так как образующаяся в начале окись азота, как неустойчивый продукт, все равно дефиксируется в азот. Этому также будет способствовать дефиксация азота вследствие взаимодействия аммиака с окисью азота, поступающей в докатализаторное пространство вследствие обратной диффузии.

По мере уменьшения времени реакции создаются все более благоприятные условия для вытеснения окиси азота из каталитической зоны и в связи с этим степень окисления аммиака до окиси азота будет до известного предела возрастать, после чего, при дальнейшем уменьшении времени, аммиак не будет успевать реагировать на поверхности катализатора до окиси азота и начнет проскакивать через катализатор. Это приведет к взаимодействию окиси азота и аммиака с образованием элементарного азота и при слишком малых временах реакции, проскочивший аммиак вместе с окислами азота и водяными парами даже может образовать в области пониженных температур аммиачную селитру.

Полученные нами экспериментальные значения степени окисления аммиака до окиси азота укладываются на исходящую часть кривых «степень окисления, как функция давления и максимум» должен располагаться в области низких давлений (ниже одной атмосферы, см. работу [12]).

Наличие максимума для зависимости «степень окисления аммиака, как функция концентрации аммиака в газовой смеси» скорее всего обусловлено тем, что при сравнительно больших избытках кислорода в аммиачно-воздушной смеси (проц. аммиака мал.) кислород вследствие большей движущей силы адсорбции будет вытеснять с реакционноспособной поверхности катализатора аммиак и гидроксилламин, последние, десорбируясь, в газовом пространстве превращаются в азот и воду.

Уменьшение концентрации в газовой смеси кислорода (% аммиака увеличивается) приводит к уменьшению движущей силы адсорбции кислорода и увеличению на поверхности контакта концентрации аммиака, а следовательно и концентрации гидроксилamina, который здесь же во все большей степени будет распадаться на окись азота и воду.

Наконец, при некотором отношении кислорода к аммиаку, устанавливаются оптимальные условия, при которых достигается наибольшая степень окисления аммиака до окиси азота, связанной с максимальной концентрацией гидроксилamina на поверхности катализатора. Дальнейшее снижение концентрации кислорода в газовой фазе приводит к все большему падению скорости регенерации катализатора за счет окисления кислородом, в результате чего реакционноспособная поверхность катализатора падает. Это вызывает снижение степени окисления аммиака до окиси азота, так как первый будет во все большей степени реагировать по цепному механизму [6] в газовой фазе между кусочками катализатора.

Заключение

В работе дается объяснение характера, полученных нами при повышенных давлениях зависимостей степени окисления аммиака, как функции различных факторов в присутствии окисных катализаторов с позиций гидроксиламминной гипотезы. Высказывается мнение, что при адсорбции аммиака на окисных катализаторах происходит образование гидроксилamina за счет взаимодействия аммиака с кислородом поверхностных слоев кристаллической решетки окислов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gassel, Glückauf, Z. physik. Chem., 9, 435, 1930; 17, 380, 1932.
2. Krauss W., Z. f. Elektrochem., 54, 264, 1950.
3. Andrussow L., Bulletin de la Soc. Chemique de France, 1—2, 45, 1950.
4. Andrussow L., Angewandte Chemie, 63, 21, 1951.
5. Ададунов И. Е., Азотная кислота, 1934.
6. Марков В. П., Теория окисления аммиака, ГИАП, 1948.
7. Апельбаум Л. Е., Диссертация, Ф. Х. И. им. Карпова, 1946.
8. Zawadzki J., Transactions of the Faraday Soc., Discussions, 8, 140, 1950.
9. Атрошенко В. И., Засорин А. П., Труды Харьковского политехнического института, 4, 115, 1954.
10. Бобков С. С., Хим. наука и пром., 2, 34, 1957.
11. Bodenstern, Büttner, Z. angew. Chem., 47, 364, 1934.
12. Курин Н. П., Богданов П. Е., Исследование процесса окисления аммиака под давлением в присутствии железо-висмут-марганцевых катализаторов. Известия ТПИ, т. 92 (в печати).
13. Курин Н. П., Богданов П. Е., Влияние метода приготовления на активность окисно-кобальтовых катализаторов при окислении аммиака под давлением, Известия Томского политех. ин-та, т. 92 (в печати).
14. Вайнштейн Ф. М., Поляков М. В., ЖФХ., т. 15, в 2, 164, 1941.

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОТМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.:	Строка	Напечатано	Следует читать
7	11 сн.	электроакцепторные	электрондонорные
21	11 сн.	кислые фенолы	кислые нитрофенолы, фенолы
22	15 сн.	сульфодилизин	сульфодимезин
33	22 св.	азопроизводимых	азопроизводных
33	7 сн.	акильных	алкильных
37	3 св.	п-ацетаминобензальдегидину	п-ацетаминобензальдегида
38	23 сн.	сукциноксидизы	сукциноксидазы
39	21 св.	интенсивные	интенсивно
48	16 св.	метаборнокислотного	метаборнокислого
49	12 сн.	анилинуксусная	анилин+уксусная кислота
79	6 сн.	хнояновый	яновый
93	2 сн.	до трех почти	до трех часов почти
103	4 сн.	с формальдегидом:	с формальдегидом,
104	9 сн.	Сульфат	Сульфит
118	11 сн.	ПН	АН
126	15 сн.	20—30	20—23
127	1 св.	углем	угля
127	6 св.	приведенных	проведенных
129	16 сн.	при температурах	при различных температурах
132	12 сн.	разделенный	раздельный
164	4 сн.	Летучие горючие	Летучие на горючую массу
169	9 сн.	давления и максимум»	давления» и максимум
169	10 сн.	исходящую	нисходящую