

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОКИСНО-КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ЕГО АКТИВНОСТЬ ПРИ ОКИСЛЕНИИ АММИАКА ПОД ПОВЫШЕННЫМ ДАВЛЕНИЕМ

Н. П. КУРИН, П. Е. БОГДАНОВ

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

Известно, что окисно-кобальтовые катализаторы при атмосферном давлении дают высокую степень окисления аммиака до окиси азота и представляют значительный интерес для замены ими дорогих платиновых катализаторов в азотнокислотном производстве [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Однако в литературе отсутствуют данные относительно окисления аммиака в присутствии неплатиновых окисных катализаторов под повышенным давлением за исключением указания о том, что в этих условиях они затухают [3, 4].

Целью настоящей работы является изучение влияния метода приготовления Co_3O_4 на её каталитические свойства при окислении аммиака под давлением 8 кг/см^2 , при котором работает ряд отечественных азотнокислотных заводов.

Отсутствие достаточно хорошо разработанной теории каталитических процессов не позволяет заранее устанавливать рациональную методику приготовления активных катализаторов, и поэтому до сих пор при разработке катализаторов для практического применения приходится идти опытным путем.

Для приготовления окисно-кобальтовых катализаторов в виде Co_3O_4 нами были использованы два метода: а) метод термического разложения солей и б) метод осаждения.

Первый метод исключает заражение получаемого Co_3O_4 ионами примесей; второй метод, давая тонкодиспергированный осадок, не исключает возможности некоторого захвата продуктом посторонних ионов из раствора.

Первые два образца были получены термическим разложением химически чистых $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и CoC_2O_4 при $550-600^\circ$ с последующим растиранием и прессованием при 1000 кг/см^2 .

Третий образец был изготовлен через гидроокись кобальта. С этой целью из горячего однонормального раствора азотнокислого кобальта посредством раствора едкого кали производилось осаждение розово-красной гидрозакиси кобальта. Осадок отфильтровывался, отмывался до исчезновения реакции на ионы NO_3^- по дифениламину и окислялся 10-проц. раствором перекиси водорода до $\text{Co}(\text{OH})_3$. Последний промывался дистиллированной водой, сушился при 105°C , прессовался в таблетки и нагревался при $200^\circ-2$ часа, $400^\circ-2$ часа и при $550-600^\circ-3$ часа.

Во всех случаях для загрузки в контактный аппарат отбиралась фракция 1,5—2 мм.

Характеристика катализаторов приведена в табл. 1. Для закисью-окиси кобальта, полученной путем осаждения, была приближенно определена методом адсорбции метиленовой голубой [13] величина удельной поверхности, которая для свежеприготовленного образца составила $50 \text{ м}^2/\text{г}$ и для отработанного— $39,8 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таблица 1

Характеристика катализаторов

№ п п	Катализатор	Объем загружен. катализатора в см^3	Высота слоя в мм	Температура зажигания в град. С	Усадка в %	Объемный вес свежих катализаторов в $\text{г}/\text{см}^3$	Длительность работы в час.
1	Co_3O_4 , приготовленный разложением $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12,5 25,0	35 75	400 380	— 6,63	— 1,742	— 39
2	Co_3O_4 , приготовленный разл. CoC_2O_4	34	82	—	—	—	—
3	Co_3O_4 , приготовленный осаждением с помощью КОН	13	40	320	12,45	1,391	168
		13	40+слой асбеста	—	—	—	110
		22 25	60 75	320 320	— —	1,390 1,365	234 50

При исследовании каталитических свойств через слой катализатора непрерывно пропускалась аммиачно-воздушная смесь и степень окисления NH_3 до NO определялась методом эвакуированных шаров [3].

Полученные результаты и их обсуждение

Первым были исследованы каталитические свойства окисного кобальтового катализатора, приготовленного методом термического разложения азотнокислого кобальта. При температуре 700°C и высоте слоя 35 мм максимальная степень окисления NH_3 в NO при оптимальной объемной скорости¹⁾ 20000 составила всего лишь 15%.

В дальнейшем была увеличена высота слоя катализатора до 75 мм в надежде получить более высокие результаты. В этом случае при объемных скоростях 5000—10000, температуре 500°C и $\text{C}_{\text{NH}_3} = 9,2\%$ степень окисления составила 50%, при более высоких температурах эта величина была значительно ниже и при температуре 680°C , близко лежащей к области важных для техники температур, степень окисления при объемных скоростях 15000—20000 оставалась очень низкой (22—32%).

При высоте слоя катализатора 75 мм увеличение содержания аммиака с 9,7 до 13,8% (объемн.) и температуре 640° вызывает дальнейшее снижение степени окисления.

В присутствии Co_3O_4 , приготовленного термическим разложением щавелевокислого кобальта, наибольший выход окиси азота при $8 \text{ кг}/\text{см}^2$

¹⁾Под объемной скоростью понимается количество газа в м^3 , проходящее через м^3 насыпного объема катализатора в час при нормальных условиях.

($C_{\text{NH}_3} = 10,2\%$) был получен при 700° , объемной скорости 9150 и составил $68,3\%$. При температуре 600° и той же объемной скорости степень окисления не превышала 60% . Дальнейшее увеличение скорости приводит к проскоку аммиака через катализатор.

Процесс окисления аммиака в присутствии Co_3O_4 , полученного методом осаждения, был исследован при различных температурах, объемных скоростях, концентрациях аммиака и при трех различных его высотах. Как видно из рис. 1, а, при высоте слоя 40 мм максимальная степень окисления NH_3 до NO при температуре 700°C составила 65% .

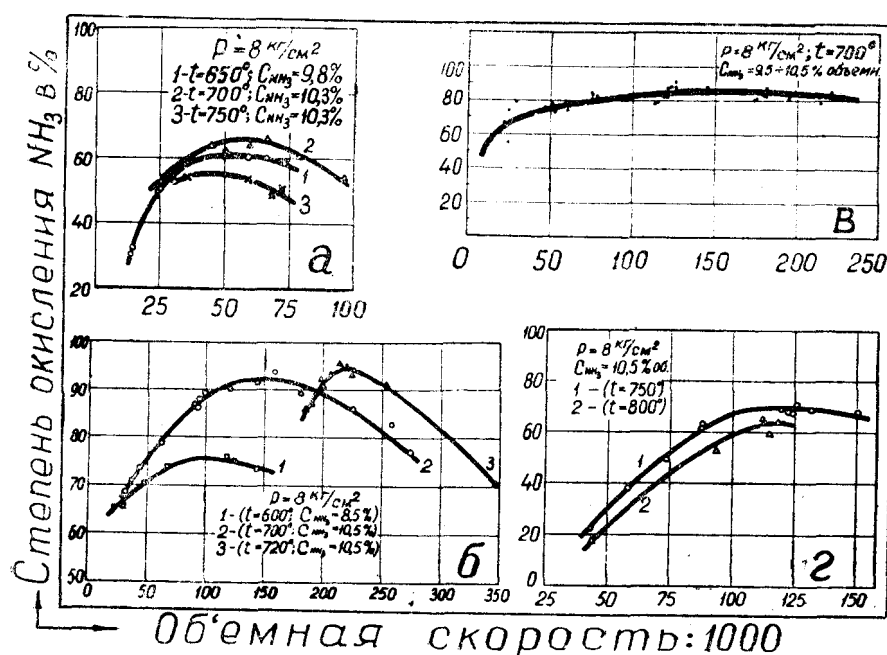


Рис. 1. Зависимость степени окисления NH_3 до NO от объемной скорости в присутствии Co_3O_4 , полученной методом осаждения КОН. Высота слоя: а — 40 мм; б — 60 мм; в — 75 мм; г — 40 мм + слой асбеста.

С повышением высоты слоя до 60 мм (рис. 1, б) процесс окисления аммиака при давлении 8 кг/см^2 становится более совершенным: максимальная степень окисления аммиака до окиси азота при 700° и 720° и концентрации NH_3 — $10,5\%$ (объемн.) повышается соответственно до 92 и 95% . Одновременно с этим резко увеличивается производительность катализатора, что характеризуется возможностью достижения указанных высоких степеней окисления при объемных скоростях $V = 150000$ — 220000 .

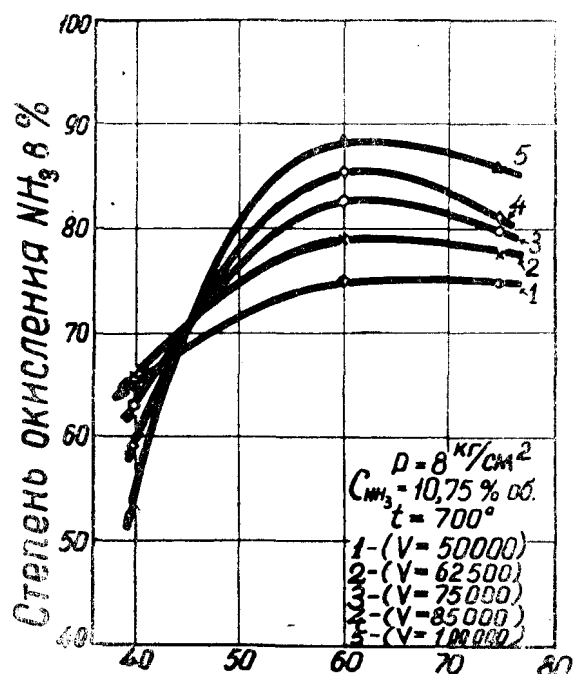
С дальнейшим увеличением высоты слоя катализатора до 75 мм при температуре 700°C (рис. 1, в) степень окисления (α) снижается, однако кривая $\alpha = f(V)_{C_{\text{NH}_3}, t, p}$ идет почти параллельно оси абсцисс в широком интервале объемных скоростей 50000 — 250000 . Максимальная степень окисления при этих условиях составляет 85% .

Более наглядно влияние высоты слоя катализатора (h) представлено на рис. 2, откуда видно, что кривые $\alpha = f(h)_{C_{\text{NH}_3}, V, t, p}$ проходят через максимум, лежащий при $h = 60 \text{ мм}$.

Вариации процесса с целью выявления оптимальных условий окисления при высоте слоя 60 мм привели к тому, что при высокой объемной скорости 218000 и температуре 720°C оптимальная концентрация аммиака лежит в пределах $9,2$ — $9,7\%$ (объемных) и достигнутая

степень окисления возросла до 97—98% (рис. 3). Наряду с высокой степенью окисления процесс характеризуется большой устойчивостью.

Сопоставляя данные, полученные при окислении аммиака в присутствии трех образцов закись-окси кобальта, следует признать, что



Высота слоя катализатора в мм

Рис. 2. Зависимость степени окисления NH_3 до NO от высоты слоя катализатора Co_3O_4 , приготовленной осаждением KOH .

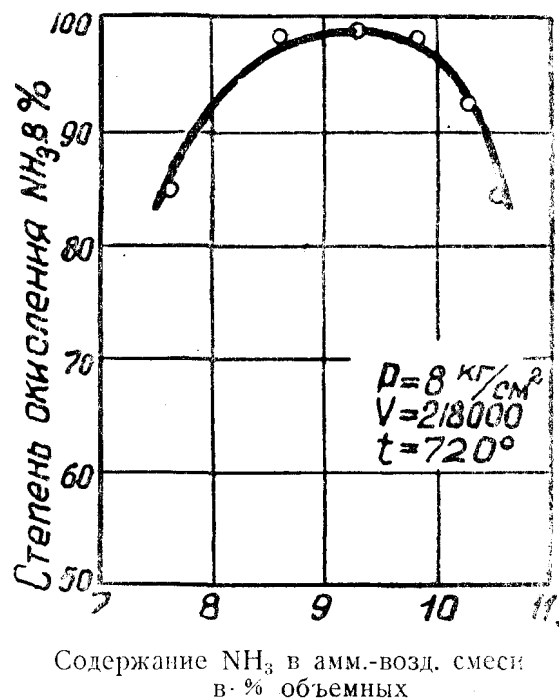


Рис. 3. Зависимость степени окисления NH_3 до NO от концентрации аммиака (C_{NH_3} — % объемн.) в исходной аммиачно-воздушной смеси при высоте слоя катализатора в 60 мм.

наилучшие результаты по степени окисления и производительности достигнуты в присутствии Co_3O_4 , полученного методом осаждения. Для него при давлении 8 кг/см², концентрации аммиака 10,5% и 700°C зависимость степени окисления (α) от объемной скорости (V) можно выразить эмпирическим уравнением

$$\alpha = 55,63 + 44,4 \cdot 10^{-5} \cdot V - 13 \cdot 10^{-10} \cdot V^2 \dots$$

Учитывая трудности регулировки температурного режима при осуществлении процесса окисления аммиака при высоте слоя катализатора 40 мм и пониженные степени окисления, нами было сделано предположение, что это связано со значительными тепловыми потерями с верхних слоев катализатора. Чтобы сохранить тепло в верхнем слое катализатора, были поставлены опыты со слоем тепловой изоляции из малоактивного асбеста над катализатором (газовый поток проходил через катализатор сверху вниз). Высота слоя асбеста составляла 40 мм. Опыты показали, что в данном случае процесс окисления аммиака до NO улучшается. Это выражается в некотором повышении степени окисления аммиака до окиси азота и в возможности работать при значительно более высоких объемных скоростях (рис. 1, 2). Так, при концентрации аммиака 10,5% и температуре 750°C без тепловой защиты верхних слоев катализатора степень окисления и оптимальная объемная скорость соответственно равнялись 55% и 50000 (кривая 3 рис. 1, а), в то время как с тепловой защитой (кривая 1 рис. 1, 2) при прочих равных условиях эти величины повысились до 70% и 125000.

Таким образом, тепловая изоляция верхних слоев катализатора при малой высоте его слоя делает процесс более устойчивым и позволяет работать при значительно больших объемных скоростях с получением более высокой степени окисления аммиака до окиси азота.

Двухступенчатый окисный катализатор

Д. А. Эпштейн и Н. М. Ткаченко [7] исследовали при атмосферном давлении двухступенчатый катализатор, состоявший из одной платино-родиевой сетки и окисного железо-висмутового катализатора. Степень окисления аммиака (α) составила 94—96%.

Позже это предложение было использовано для окисления аммиака при атмосферном давлении [4, 8].

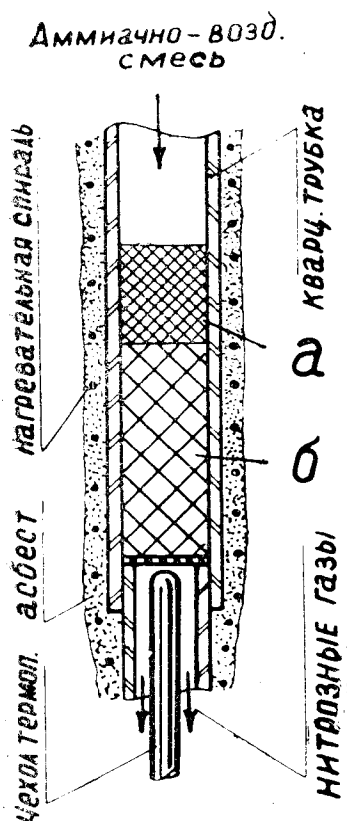


Рис. 4. Контактная трубка с двухступенчатым катализатором: а — Co_3O_4 , приготовленный осаждением KOH ; б — Fe_2O_3 —68,6; Vi_2O_3 —19,4; MnO_2 —12% (весов).

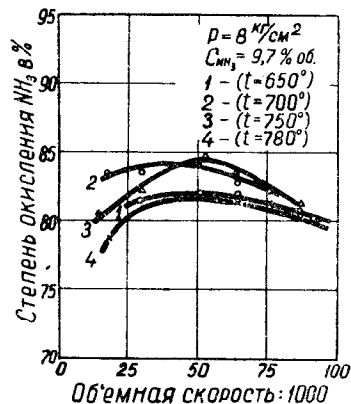


Рис. 5. Зависимость степени окисления NH_3 до NO от объемной скорости в присутствии двухступенчатого окисного катализатора.

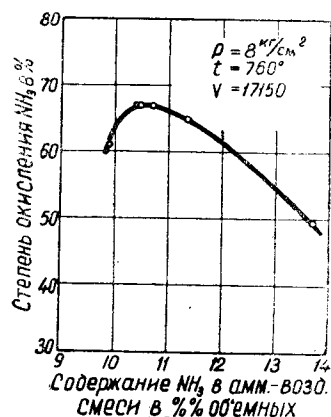


Рис. 6. Зависимость степени окисления NH_3 до NO от концентрации аммиака (C_{NH_3} —% объемн.) в исходной аммиачно-воздушной смеси в присутствии двухступенчатого окисного катализатора.

В послевоенный период двухступенчатое окисление аммиака при атмосферном давлении в присутствии платинового и неплатинового катализаторов внедрено в производство на одном из отечественных азотнокислотных заводов [9, 10]. Указывается, что на таком катализаторе степень окисления аммиака такая же, как и на платинородие-

вых сетках [10]. Наряду с этим несколько снижаются потери платины (с 0,05—0,55 г/т HNO_3 до 0,04 г/т HNO_3), однако они остаются высокими.

В этой связи представлял интерес использовать в качестве запала найденный нами наиболее активный кобальтовый катализатор, поместив его над окисным менее активным железо-висмут-марганцевым катализатором [11]. На слой железо-висмут-марганцевого катализатора (Fe_2O_3 —68,6; Bi_2O_3 —19,4; MnO_2 —12% высотой в 60 мм, рис. 4,б), был загружен окисно-кобальтовый катализатор, полученный методом осаждения (рис. 4,а). Общая высота окисного двухступенчатого катализатора составила 87 мм.

Характер зависимости степени окисления аммиака до окиси азота (α) от объемной скорости, концентрации аммиака (C_{NH_3}) и давления (рис. 5, 6, 7) в присутствии исследованного нами двухступенчатого катализатора остается таким же, как это имело место для различных видов окисных катализаторов, описанных в работе [11].

При содержании в исходной смеси 9,7% (объемн.) NH_3 (оптимальная концентрация при ведении процесса окисления в присутствии окиснокобальтового катализатора, полученного методом осаждения) и давления 8 кг/см² максимальная степень окисления NH_3 до NO в присутствии двухступенчатого окисного катализатора была получена при 750°C, объемной скорости 50000 и составила 84,8% (рис. 5).

Влияние двухступенчатости процесса окисления аммиака в присутствии окисных кобальтового и железо-висмут-марганцевого катализаторов выражается в повышении степени окисления аммиака и в возможности работы при более высоких объемных скоростях. Так, при давлении 8 кг/см², объемной скорости 25000, температуре 700°C, концентрации аммиака 10,3% и высоте слоя 40 мм в присутствии окисного кобальтового катализатора (кривая 2 рис. 1,а) степень окисления составила 54%. При тех же условиях и высоте слоя 87 мм окисный железо-висмут-марганцевый катализатор [11] обеспечивал степень окисления, равную 80%. Двухступенчатое окисление (кривая 2 рис. 5) примерно в этих же условиях повышало степень окисления до 83,5%.

Оптимальные объемные скорости в присутствии железо-висмут-марганцевого катализатора с 12% MnO_2 [11] лежали около 20000. Эта величина для полученного осаждением кобальтового катализатора высотой 40 мм составила 50000. Двухступенчатый катализатор мог работать при той же повышенной объемной скорости, как и окисно-кобальтовый катализатор (рис. 1, а, и 5).

Время контактирования, рассчитанное по уравнению Н. П. Курина,

$$\tau = \frac{\beta \cdot P \cdot 273 [10000 - C_{\text{NH}_3} \cdot (125 + 1,75\alpha)] \cdot 3600}{10000 \cdot V \cdot (273 + t)},$$

где β —доля свободного пространства в контактной зоне ($\sim 0,5$);

P —давление в системе в кг/см²;

C_{NH_3} —концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси (% объемн.);

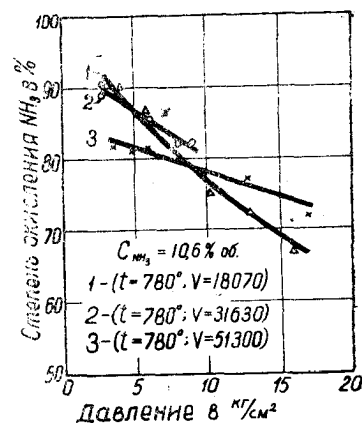


Рис. 7. Зависимость степени окисления NH_3 до NO от изменения давления в присутствии двухступенчатого окисного катализатора.

α — степень окисления аммиака в %;

V — объемная скорость;

t — температура опыта в °C;

τ — время в секундах для железо-висмут-марганцевого катализатора с 12% MnO_2 , кобальтового катализатора, полученного методом осаждения, при высоте слоя 60 мм и в присутствии двухступенчатого катализатора при оптимальных условиях оказалось соответственно равным 0,158; 0,012 и 0,059 секунды, то есть даже в наиболее благоприятном случае (кобальтовый катализатор, полученный соосаждением) эта величина в 20—100 раз больше, чем для платинового катализатора.

Максимальная степень окисления при двухступенчатом окисном катализаторе, равная 84,8% все же была ниже, чем это имело место при проведении процесса на чисто кобальтовом катализаторе при оптимальных условиях и высоте его слоя 60 мм (95—98%).

Однако по нашему мнению это связано не с принципом двухступенчатости, а с недостаточностью опытов по разработке оптимальных условий работы двухступенчатого катализатора. Правильный подбор высот запального кобальтового и менее активного железо-висмут-марганцевого катализаторов, а также разработка оптимальных условий по объемным скоростям, концентрациям аммиака и температурам обеспечит получение высоких степеней окисления при меньших суммарных стоимостях катализатора. Возможно удастся осуществить высокоэффективный процесс окисления аммиака под давлением в присутствии многоступенчатого контакта, состоящего из отдельных слоев (больше двух), различных по природе неплатиновых катализаторов.

Что касается механизма окисления аммиака в присутствии кобальтовых катализаторов, то мы предполагаем, что важнейшей стадией этого процесса является взаимодействие адсорбированного аммиака с кислородом поверхностных слоев кристаллической решетки Co_3O_4 с образованием гидроксиламина и последующим течением процесса по схеме, описанной в сообщении о железо-висмут-марганцевых катализаторах [11].

Причины, обуславливающие повышенные каталитические свойства кобальтового катализатора, полученного методом соосаждения, связаны с более высоким развитием его реакционнодоступной поверхности и изменением ее активности в свете учения о полупроводниковом катализе [12] за счет возможного захвата осадком Co_3O_4 небольших количеств трудно удаляемых при промывке ионов калия.

Выводы

1. Исследованы три окисно-кобальтовых катализатора, приготовленных методом термического разложения азотнокислого и щавелевокислого кобальта и осаждением с помощью едкого калия.

2. Показано, что наибольшей активностью обладает контакт, приготовленный методом осаждения раствором едкого калия. На этом катализаторе под давлением 8 кг/см² достигнута степень окисления аммиака, равная 95% при объемной скорости — 225000, температуре 720° и при содержании в исходной смеси 10,5% (объемн.) NH_3 .

3. С увеличением высоты слоя осажденного катализатора при прочих постоянных условиях степень окисления сначала возрастает, а затем падает. Оптимальная высота слоя катализатора составляет 60 мм.

Условия окисления NH_3 до NO при малой высоте контактного слоя улучшаются при защите верхних слоев катализатора от теплотерь.

4. Изучен двухступенчатый катализатор. При применении в качестве запала слоя кобальтового катализатора повышается производительность железо-висмут-марганцевого катализатора и этим создаются принципиальные возможности повышения производительности единицы катализаторного пространства без применения платины.

5. Окисный кобальтовый катализатор, полученный методом осаждения едким калием из раствора азотнокислого кобальта, является весьма перспективным для осуществления процесса окисления аммиака до окиси азота под давлением 8 кг/см^2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Scott, W. W., Jnd. Eng. Chem., **16**, 75, 1924.
 2. Scott W. W., Leech W. D. Jnd. Eng. Chem., **19**, 170, 1927.
 3. Атрощенко В. И. Каргин С. И. Технология азотной кислоты, Госхимиздат, 1949.
 4. Боресков Г. К., Бахуров В. Г. Материалы по техн. информации ГИАП, февраль 1950.
 5. Атрощенко В. И., Засорин А. П. Труды Харьковского политехнического института, **4**, 115, 1954.
 6. Griesbach R., Reinhardt P. D., Z. anorg. allg. Chem., **5**, 241, 1955.
 7. Эпштейн Д. А., Ткаченко Н. М. Ж.П.Х., **11**, 5, 1938.
 8. Арсеньева Л. З. Производство азотной кислоты в Германии, ГИАП, 1949.
 9. Мельников Е. Я. Ж. П. Х., **30**, 1439, 1957.
 10. Миниович М. А., Беляев Н. И. Хим. наука и промышленность, **1**, 661, 1956.
 11. Курин Н. П., Богданов П. Е. Исследование процесса окисления аммиака под давлением в присутствии железо-висмут-марганцевых катализаторов (статья помещена в этом сборнике).
 12. Рогинский С. З., Хим. наука и промышленность, **2**, 138, 1957.
 13. Брунауэр С., Адсорбция газов и паров, т. 1, 1948.
-