

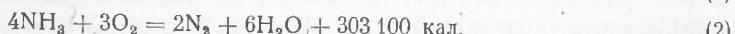
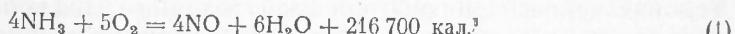
ХИМИЯ

Д. А. ЭПШТЕЙН

О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 19 VIII 1950)

Вопросу о механизме и кинетике окисления аммиака в присутствии катализаторов посвящено много исследований ((^{1-4, 7}) и др.). Однако до настоящего времени не имеется общепринятой теории окисления аммиака. Это объясняется не только общим состоянием теории гетерогенного катализа, но и специфическими особенностями данной реакции. Она протекает полностью в присутствии соответствующих катализаторов (сплавов металлов платиновой группы) чрезвычайно быстро — в десятитысячные доли секунды с образованием окиси азота и молекулярного азота, согласно схемам (в данной статье исключается рассмотрение направления реакции в сторону образования закиси азота):



Соотношение выходов окиси азота и молекулярного азота определяется условиями течения реакции (температурой, концентрацией реагирующих веществ и др.), причем реакция чрезвычайно чувствительна к изменению условий: высокий выход окиси азота (максимально до 98%) получается в узком интервале изменений условий.

Боденштейн и сотрудники (^{3, 7}) поставили цель — выделить промежуточные продукты окисления. В качестве таковых они называют на основе результатов химического анализа гидроксиламин и азотистую кислоту. Образование гидроксиламина признается первой стадией катализического процесса, далее разветвляющегося и приводящего в конечном счете к образованию окиси азота и молекулярного азота.

Несмотря на большое число работ, посвященных доказательствам этой теории, в том числе и недавно опубликованную работу Вендланда (¹¹), нельзя согласиться с подобной трактовкой: она противоречит современным взглядам на гетерогенный катализ. Стабильные продукты, которые удалось получить при изменении условий реакций (для исключения реакций в газовой фазе опыты проводились под вакуумом с немедленным охлаждением газов от температуры примерно 1000° до — 200°), не могут рассматриваться как промежуточные продукты окисления при других условиях. Еще менее убедительны нитроксильная теория Андруссова (¹), теория гомогенно-гетерогенного катализа М. Полякова (^{6, 10}) и др. В работе М. Темкина и Л. Апельбаума (⁸) вопрос о механизме окисления аммиака обходится. Эти авторы ограничиваются вопросом о скорости окисления аммиака и дают формулу для вычисления количества „прореагировавшего аммиака“.

Нам представляется, что имеющийся обширный экспериментальный материал, в том числе и промышленный опыт, позволяет сделать ряд теоретических обобщений. В первую очередь необходимо обсудить следующие вопросы.

1. Протекают ли какие-либо реакции или отдельные стадии реакции в свободном объеме контактной зоны.

2. Протекают ли какие-либо реакции до катализатора на стенках аппаратов или насадки и какие реакции протекают непосредственно после катализатора.

3. Возможность параллельных и последовательных реакций для отдельных участков реакции в зоне катализа.

4. Вероятный механизм контактного окисления аммиака, удовлетворительно объясняющий наблюдаемые кинетические закономерности.

1. Окисление аммиака на катализаторах из металлов платиновой группы протекает полностью, как уже указывалось выше, в течение примерно 10^{-4} сек. Если реакция осуществляется под атмосферным давлением, то наилучшие выходы окиси азота (96—98%) получаются при температуре около 800° на катализаторе в виде 2—3 сеток из сплава платины с родием с толщиной нити 0,06—0,09 мм. Сетки можно расположить одна на другой без промежутков (так и поступают в производстве), но, как показывают лабораторные исследования, если они разделены промежутками в 10—20 мм, то выход окиси азота не изменяется. Аналогичные результаты получаются, если после платиновой сетки поместить на таком же расстоянии слой неплатинового катализатора⁽⁵⁾. Следовательно, увеличение длительности пребывания газовой смеси в объеме катализаторной зоны в сотни раз не меняет соотношения скоростей реакций, представленных суммарными уравнениями (1) и (2). Известно, что аммиак горит в кислороде в отсутствие катализатора с образованием исключительно азота, но рассматриваемые условия неблагоприятны для этой реакции. Исключаются, очевидно, и все другие реакции в объеме, как, например, диссоциация аммиака, окиси азота, взаимодействие аммиака и окиси азота, реакции в газовом объеме с участием промежуточных продуктов окисления.

Очевидно, что как образование окиси азота, так и образование молекулярного азота в данных условиях являются катализитическими реакциями и в объеме не протекают.

2. Еще до катализатора возможно частичное окисление аммиака на поверхности стенок аппарата или поверхности насадки с образованием, главным образом, молекулярного азота⁽⁶⁾. Но это предварительное контактирование может быть исключено выбором соответствующего материала для изготовления реакционных аппаратов и поддержанием достаточно низких температур газа до катализатора. За слоем катализатора при охлаждении газовой смеси окись азота окисляется в двуокись азота. Если время пребывания газа на катализаторе было недостаточным и некоторое количество аммиака „проскочило“, то аммиак может далее прореагировать с двуокисью азота с образованием в конечном итоге азота и окиси азота. Эта цепь реакций, как и реакция до катализатора, может затемнить истинную картину течения катализитических реакций и должна учитываться при рассмотрении результатов исследования.

3. Аммиак и окись азота при условиях процесса являются термодинамически неустойчивыми. Их разложение возможно в присутствии соответствующих катализаторов. Можно считать установленным, что окись азота при условиях контактного окисления аммиака не разлагается⁽⁸⁾. Аммиак же может разлагаться, хотя скорость этой реакции значительно меньше скорости окисления аммиака⁽¹⁾.

4. Характерно, что все известные для данной реакции катализаторы, как платиновые, так и неплатиновые, обладают способностью адсорбии-

ровать в значительных количествах кислород, причем при высоких температурах протекает активированная адсорбция. Далее известно, что для направления реакции в сторону образования окиси азота необходимо, чтобы в газовой смеси содержался некоторый избыток кислорода, примерно 1,3—1,4 по отношению к требуемому согласно уравнению (1). Большой избыток не влияет на соотношение выходов азота и окиси азота. Отсюда можно сделать вывод, что окисление аммиака до окиси азота происходит на поверхности катализатора при участии сорбированного кислорода, причем существенна степень заполнения поверхности катализатора кислородом. На поверхности катализатора, свободной от кислорода, возможна диссоциация аммиака с образованием молекулярного азота. Наблюдающееся со временем падение выходов окиси азота может быть объяснено увеличением доли поверхности катализатора, на которой более вероятна адсорбция аммиака: на поверхности катализатора задерживаются посторонние вещества.

С повышением температуры скорость активированной адсорбции кислорода возрастает, соответственно увеличивается доля поверхности, покрытой активированно адсорбированным кислородом, и должен возрасти относительный выход окиси азота. Он, действительно, достигает максимума в определенной области температур. Дальнейшее повышение температуры должно привести и приводит к снижению выхода окиси азота, так как оно не благоприятно для активированной адсорбции кислорода и, с другой стороны, содействует реакции диссоциации аммиака.

Увеличение длительности контактирования сверх необходимой для течения реакции при соблюдении неизменными всех прочих условий не должно влиять на соотношение выходов окиси азота и азота. Указываемое в ряде работ снижение выхода окиси азота при увеличении длительности контактирования реакции может быть объяснено несоблюдением постоянства прочих параметров, например линейной скорости газа, или побочными процессами, например реакциями до катализатора. Для получения высоких выходов окиси азота необходима при одинаковой длительности реакции определенная высота слоя катализатора. Например, при применении катализаторов из платино-родиевого сплава в виде сеток под атмосферным давлением необходима высота слоя в 2 или 3 сетки. На одной сетке получаются более низкие выходы. С увеличением высоты слоя при неизменной длительности реакции увеличивается линейная скорость газовой смеси, возрастает скорость переноса кислорода к поверхности катализатора и доля поверхности, покрытой кислородом, что и должно благоприятно сказываться на выходе окиси азота. Увеличение при этом скорости переноса аммиака не может ускорить диссоциацию аммиака, так как условием диссоциации аммиака является «обнажение» поверхности катализатора от кислорода.

Таким образом, можно следующим образом представить ход процесса катализитического окисления аммиака: аммиак и кислород дифундируют к поверхности катализатора, который обладает способностью активированно адсорбировать кислород. Соотношение концентраций реагентов, температура и другие условия должны способствовать наиболее полному покрытию поверхности катализатора активированным сорбированным кислородом. Аммиак реагирует с этим кислородом с образованием активного комплекса, содержащего атом кислорода, связанный непосредственно с атомом азота, и распадающегося с образованием сорбированной окиси азота и водорода, окисляемого в воду. Образование молекулярного азота происходит вследствие диссоциации аммиака на не защищенных кислородом участках поверхности.

Поступило
14 VIII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Andrussov, Zs. angew. Chem., **41**, 2621 (1928). ² F. Raschig, *ibid.*, **40**, 1183 (1927). ³ M. Bodenstein, *ibid.*, **40**, 174 (1927); Zs. Elektrochem., **41**, 466 (1935). ⁴ И. Ададуров, ЖФХ, **8**, 147 (1936). ⁵ Д. Эпштейн и Н. Ткаченко, ЖПХ, **11**, 731 (1938). ⁶ М. Поляков и Ф. Вайнштейн, ЖФХ, **15**, 164, (1941). ⁷ W. Krauss и A. Neuhaus, Zs. phys. Chem., B, **50**, 323 (1941). ⁸ М. Темкин и Л. Апельбаум, ЖФХ, **22**, 179 (1948). ⁹ В. Атрощенко и С. Каргин, Технология азотной кислоты. 1949. ¹⁰ М. Поляков, ДАН, **69**, 217 (1949). ¹¹ R. Wendland, Zs. Elektrochem., **53**, 307 (1949).