

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. ПОДЯКОВ, В. И. УРИЗКО и Н. П. ГАЛЕНКО

**К ВОПРОСУ О РЕАЛЬНОСТИ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ АММИАКА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 9 II 1951)

В ряде лабораторных исследований (1-3) было установлено существование оптимальных для каталитического окисления аммиака в окись азота температуры и скорости потока аммиачно-воздушной смеси. При температурах ниже оптимальной (около 800°) и чрезмерно больших скоростях газового потока имеет место проскок аммиака через катализатор — платиновую сетку, а при температурах выше оптимальной и чрезмерно малых скоростях газового потока все в большей степени вместо окиси азота получается азот.

В нескольких работах (4-6) была установлена линейная связь между оптимальной температурой и длительностью контактирования аммиачно-воздушной смеси с катализатором; были предложены эмпирические формулы для этой зависимости. В ряде работ было обнаружено аномальное влияние примесей на выход окиси азота, например весьма малые примеси яда сероводорода повышают выход на 5—6% (7) и даже 20—30% (8).

Приведенные и аналогичные им закономерности и факты сыграли значительную роль в создании различных гипотез о механизме каталитического окисления аммиака. Здесь упомянем лишь о предположении (9), согласно которому окись азота образуется вблизи катализатора, на поверхности которого происходит только первичный акт; например, разложение аммиака до имида, чрезмерно длительное пребывание последнего на поверхности ведет к разложению его до азота; наоборот, отравление наиболее активных центров катализатора, на которых легко идет разложение аммиака или имида, обуславливает повышение выхода окиси азота (8).

В связи с этим представляло интерес изучение оптимальных условий, относительно существования которых в литературе имелись возражения (6-10). Ниже приводится часть данных, полученных в нашей лаборатории с целью проверки реальности этих оптимальных условий.

В большой серии опытов нами прежде всего было установлено следующее:

1. Как оптимальные для выхода окиси азота температура и длительность контактирования, так и углы наклона прямых зависимости между этими условиями зависят от размеров кварцевых сосудов.
2. Разложение окиси азота идет, в согласии с литературными данными (10, 11), чрезвычайно медленно и не может быть причиной дефиксации аммиака до азота в неоптимальных условиях.

На основании этих результатов был сделан вывод о том, что этой дефиксации содействуют кварцевые стенки реакционных сосудов до попадания аммиака на катализатор.

Ниже приводится часть результатов, полученных при проверке правильности этого вывода.

На рис. 1 показана зависимость степени разложения аммиака от температуры и скорости потока аммиачно-азотной смеси (8% аммиака) в кварцевом сосуде, освобожденном от платиновой сетки, распыленной на стенках платины.

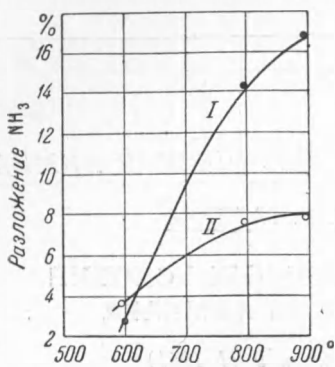


Рис. 1. Зависимость разложения аммиака от температуры при разных скоростях потока аммиачно-азотной смеси (8% NH₃). I — для 0,5 л/мин, II — для 2 л/мин

Из этого рисунка видно, что каталитическая дефиксация аммиака при температурах выше 800° может быть объяснена разложением аммиака до попадания его на платину. В этом процессе явно участвуют стенки реакционного сосуда.

Следует иметь в виду, что в условиях катализа значительная часть этих стенок покрыта распыленной платиной, что, несомненно, снижает процент распада аммиака до попадания его на катализатор.

Рис. 4 подтверждает правильность последнего вывода. Ничтожно малая примесь яда сероводорода снижает процент разложения аммиака в отсутствие платины в связи с отравлением стенок кварцевого сосуда. Такая же примесь сероводорода в присутствии платины (см. выше) повышает выход окиси азота на 5—6% и даже на 20—30%.

Сейчас это понятно. Сероводород отравляет стенки сосуда и в условиях катализа это ведет к предотвращению разложения аммиака до попадания его на катализатор. Специальными опытами, путем увеличения размеров реакционных сосудов, нами показана возможность при помощи сероводорода снизить на 50—60% степень разложения аммиака в отсутствие платины, с соответствующим повышением выхода окиси азота в присутствии платины.

Механизм дефиксации аммиака до попадания его на катализатор нами не изучался, но на основании работ нашей лаборатории (12) его

Из рис. 1 видно, что аммиак в смеси с азотом особенно хорошо разлагается при малой скорости газового потока (0,5 л/мин), т. е. в условиях, при которых идет хорошо дефиксация аммиака при катализе.

Еще лучше, как и следовало ожидать, идет разложение аммиака (9%) в смеси с воздухом. Это видно из рис. 2, а и б, на которых приведена зависимость распада аммиака от температуры и скорости газового потока.

На рис. 3 сопоставлена зависимость разложения аммиака от температуры без катализатора (I) и зависимость выхода окиси азота от температуры в присутствии катализатора (II) при одинаковых прочих условиях.

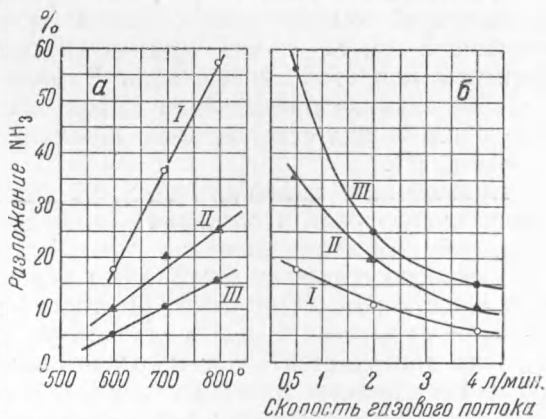


Рис. 2. а — зависимость разложения аммиака от температуры при разных скоростях потока аммиачно-воздушной смеси (8% NH₃). I — для 0,5 л/мин, II — для 2 л/мин, III — для 4 л/мин; б — зависимость разложения аммиака от скорости потока аммиачно-воздушной смеси (8% NH₃). I — для 600°, II — для 700°, III — для 800°

безусловно можно считать гетерогенно-гомогенным. Сказанное относится также к реакции за катализатором (¹³, ¹⁴). Эта реакция зарождается не только на поверхности платины, но и на стенках реакционного сосуда. Что же касается места образования окиси азота, то этот вопрос и в данном исследовании не получил разрешения.

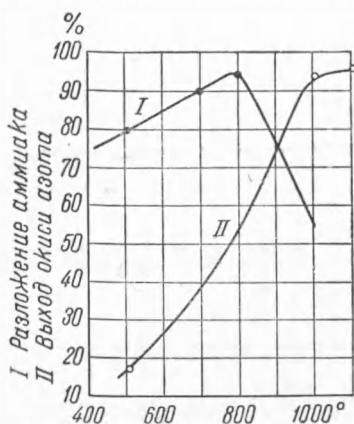


Рис. 3. Зависимость выхода окиси азота в присутствии платины (II) и степени разложения аммиака (I) от температуры при прочих одинаковых условиях. Скорость газового потока 1 л/мин

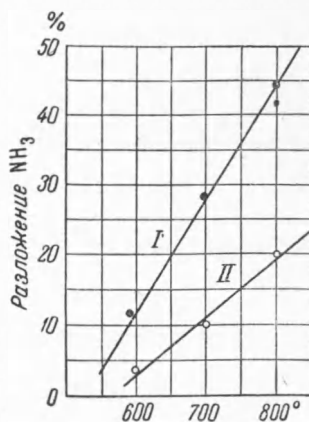


Рис. 4. Зависимость степени разложения аммиака в некаталитических условиях от температуры (I). Скорость потока аммиачно-воздушной смеси 2 л/мин, 8% NH₃; II — с примесью 0,1% сероводорода

Итак, для основного процесса каталитического окисления аммиака характерно отсутствие оптимальных условий и отсутствие, следовательно, линейной связи между оптимальной температурой и длительностью контактирования.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
25 X 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Маляревский и Н. Маляревская-Кабаченко, ЖХП, 2, 7 (1925).
- ² L. Andrussow, Zs. angew. Chem., 39, 321 (1926); Ber., 59, 458 (1926).
- ³ И. Ададуров и Р. Вайншенкер, Укр. хим. журн., 5, 1 (1930).
- ⁴ И. Либинсон, Журн. хим. пром., 8, 342 (1931); Сборн. Окисление аммиака, 1936.
- ⁵ Г. Боресков, ЖПХ, 5, 2 (1932).
- ⁶ В. Атрошенко, ЖПХ, 8, 25 (1935); В. Атрошенко и Е. Седашева, ЖПХ, 14, 500 (1941).
- ⁷ Д. Ий и П. Эммет, Сборн. Окисление аммиака, 1936, стр. 227.
- ⁸ М. В. Поляков, Ф. М. Вайнштейн и Л. А. Костюченко, Изв. Ин-та физ. хим. АН УССР, 14 (1947).
- ⁹ J. A. Christiansen, Handb. der Katalyse, 6, 300, 1943.
- ¹⁰ Л. Апельбаум и М. Темкин, ЖФХ, 22, 2 (1948).
- ¹¹ P. Wachman and G. Taylor, Journ. Phys. Chem., 33, 447 (1929).
- ¹² М. В. Поляков, Усп. хим., 3, 351 (1948).
- ¹³ Ф. М. Вайнштейн и М. В. Поляков, ЖФХ, 2, 164 (1941).
- ¹⁴ В. И. Атрошенко и С. И. Каргин, Технология азотной кислоты, 1949.