

Бутенко А.Н., Лобойко А.Я., Привалова Г.С.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА ДО ОКСИДА АЗОТА (II) НА МЕТАЛЛОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Процесс каталитического окисления аммиака до оксида азота (II) всесторонне исследуется на протяжении уже длительного времени. Многими авторами проведены испытания многочисленных образцов катализаторов различного состава и структур.

На современном этапе развития производства азотной кислоты наибольшее применение в промышленности в качестве катализаторов окислительной конверсии аммиака до оксида азота (II) получили два вида каталитических систем: так называемые платиноидные сетки, представляющие собой сплавы платины с палладием, родием и рутением, а также двухступенчатые катализаторы, состоящие из одной платиноидной сетки и слоя неплатинового катализатора.

В Украине в основном используют платиновые сплавы №1 и №5, состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав платиноидных катализаторов

Сплав	Pt	Pd	Rh	Ru
№1	92,5	4,0	3,5	–
№5	81,0	15,0	3,5	0,5

Комбинированные, т.е. двухступенчатые катализаторы применяют под атмосферным давлением, однако это позволяет обеспечить не только общий выход оксида азота (II), соответствующий выходу при эксплуатации трех платиноидных сеток, но и сократить единовременные затраты в производстве азотной кислоты примерно в три раза, а также уменьшить удельные потери платины в процессе на 10–15 % [1].

В связи с постоянно возрастающим дефицитом платиноидных металлов особый интерес для современных исследований представляют поиски более дешевых металлооксидных контактных масс с целью возможности отказа от использования платиноидов. Однако в связи с тем, что проблема замены дорогостоящих платиноидных контактов оксидными все еще не решена можно прийти к выводу, что одной из весомых причин этого является отсутствие должного внимания к теоретическому обоснованию подбора состава последних.

Результаты проведенных различными учеными и экспериментаторами исследований [2–4] не дают возможности расположить оксиды металлических элементов в ряд последовательного возрастания их активности и селективности в данном процессе. Это, очевидно, связано с тем, что основное внимание исследователи уделяют различным методам приготовления и испытания катализаторов, а не их природе.

При окислении аммиака до оксида азота (II) более высокие значения активности и селективности могут быть достигнуты на оксидах, у которых металлический элемент

находиться в проміжній ступені окислення або в процесі експлуатації переходить в неї. Наприклад, на оксиді кобальта (II, III) максимальний вихід при 700 °C і 0,10132 МПа становить 96 % [5], в той час як на оксиді кобальта (II) при тих же умовах – 76,6 % [6]. На наш погляд, це явище обумовлено поочередним окисленням і відновленням оксидів металічних елементів на поверхні гранули каталізатора, стійких при температурах проведення досліджуваного процесу.

Максимальний вихід оксиду азота (II) в даному процесі згідно даних досліджень авторами [7], може бути досягнуто з використанням оксидів перехідних металічних елементів IV періоду, особливо оксиду кобальта (II, III), заліза (III), хрому (III).

Залежність виходу оксиду азота (II) від температури для цих оксидів, отримана в ході досліджень [8], наведена на малюнку. З цією метою в реактор завантажували оксидні контакти у вигляді таблеток. Висота шару каталізатора становила 40–50 мм, витрата амміачно-повітряної суміші 350–400 дм<sup>3</sup>/ч з об'ємною часткою амміака 7–10,5 %. Результати експериментів показали, що для всіх залежностей існує оптимальне значення температури, при якому вихід цільового продукту приймає максимальне значення. Слід зауважити також, що оптимальна температура конверсії амміака в оксид азота (II) змінюється в широкому інтервалі температур для різних складів металоксидних каталізаторів: від 650 °C для оксиду кобальта (II, III) до 850 °C для оксиду хрому (III).

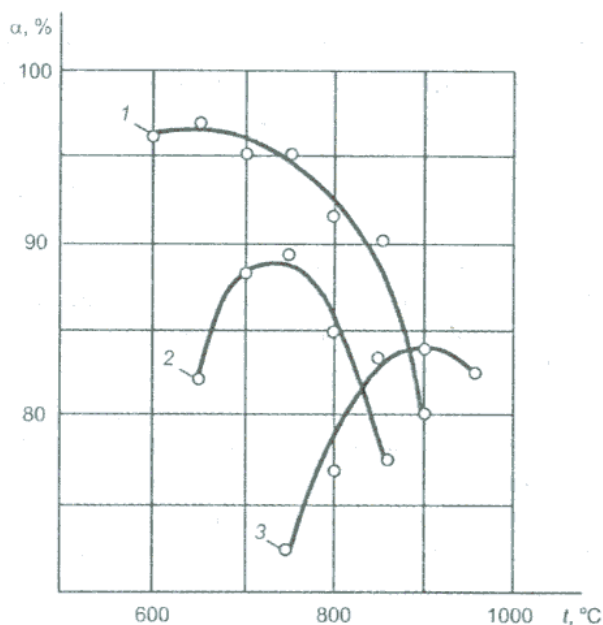
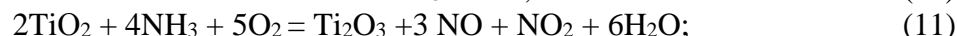
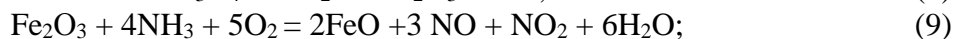
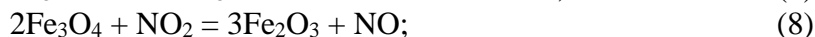
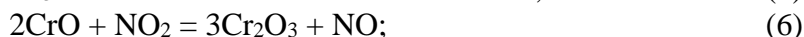
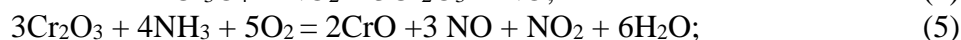
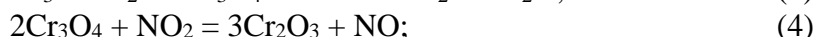


Рисунок – Залежність виходу оксиду азота (II) від температури: 1 – Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 2 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Поскольку современная теория катализа при характеристике каталитических свойств того или иного контакта связывает активность с числом электронов на внешнем энергетическом уровне, но не связывает ее с окисленной или восстановленной формами данного катализатора, то на наш взгляд возникает необходимость учитывать термодинамическую возможность взаимного перехода металлического элемента из окисленной формы в восстановленную и обратно в процессе протекания каталитического процесса. Для теоретического обоснования подбора каталитически активных оксидных систем была взята во внимание энергия Гиббса не только как показатель термодинамической вероятности, но и как следствие возможности протекания процесса, т.е. определенных окислительно-восстановительных реакций, имеющих место в ходе проведения окислительной конверсии аммиака до оксида азота (II), так как именно в таком случае проявляется природная сущность каталитической активности исследуемых оксидных систем. Для подтверждения указанного выше проводили расчеты термодинамических функций состояния системы, связанных с протеканием реакций, связанных с обратимым переходом одного окислительного состояния металлического элемента в другое. Уравнения последних приведены ниже:



В табл. 2 приведена зависимость максимального выхода оксида азота (II) от значений термодинамических функций состояния системы в ходе реакции окисления аммиака до оксида азота (II) на оксидах различных металлических элементов при оптимальной для конкретного состава катализатора с одной стороны и используемой в промышленности с другой температуре.

Зависимость оптимальной температуры проведения процесса  $T_{\text{опт}}$  от температуры плавления оксидов металлических элементов согласно [8] выражается следующим соотношением:

$$T_{\text{опт}} = k_1 \cdot T_{\text{пл}}, \quad (13)$$

где  $T_{\text{пл}}$  – температура плавления оксида металлического элемента, К;  $k_1$  – эмпирический коэффициент, который составляет 0,42–0,50.

Данное уравнение справедливо для оксидов хрома (III), железа (III) и оксида титана (IV).

Оксид же кобальта (II, III) не плавится, а подвергается разложению. Максимальное значение выхода оксида азота достигается при температуре, которая находится в следующей зависимости от температуры разложения [8]:

$$T_{\text{опт}} = k_2 \cdot T_{\text{разл}}, \quad (14)$$

где  $T_{\text{разл}}$  – температура разложения оксида металлического оксида, К;  $k_2$  – эмпирический коэффициент, который варьируется в пределах 0,72–0,80 и составляет для оксида кобальта (II, III) 0,784.

Значения стандартных энтальпий и энтропий образования веществ взяты из [9], а энергия Гиббса соответствующих реакций рассчитана с помощью уравнения второго приближения [10] для оптимальной температуры и температуры проведения процесса при атмосферном давлении в промышленности, а именно 1073 К. Значения максимального выхода оксида азота (II) при оптимальной температуре проведения процесса взяты на основании данных [11].

Анализ полученных результатов свидетельствуют также и о термодинамической возможности протекания процесса окисления аммиака до оксида азота (II) на приведенных оксидных катализаторах за исключением оксида титана (IV). Причем максимальный выход оксида азота (II) соответствует минимальному значению энергии Гиббса для процессов, протекающих на указанных выше оксидных системах.

Термодинамически наиболее вероятна реакция (1) с использованием оксида кобальта (II, III). Реакция (2) термодинамически возможна, однако значение энергии Гиббса достаточно высокое, что, очевидно, можно объяснить значительную потерю активности кобальт оксидного катализатора во времени (всего 4 месяца эксплуатации), а значит и его низкую термостабильность при температуре выше оптимальной.

Реакции (3–10) на оксидах хрома (III) и железа (III) до оксидов с более низкой степенью окисления также термодинамически возможны. Различия в экспериментально полученных значениях выхода оксида азота (II) можно объяснить тем, что оксид хрома (III) может переходить как в оксид хрома (II), так и в оксид хрома (II, III). Следовательно, в данном процессе может идти одновременно как минимум две параллельные реакции с образованием смеси оксидов в различном соотношении в зависимости от условий протекания процесса. Аналогичная ситуация наблюдается и для оксида железа (III).

Таблица 2 – Зависимость максимального выхода оксида азота (II) от значений термодинамических функций состояния системы в ходе реакции окисления аммиака на оксидах различных металлических элементов

Катализатор	Реакция	$T_{\text{пл}} (T_{\text{разл}}), \text{ К}$	$T_{\text{опт}}, \text{ К}$	Значения термодинамических функций				Максимальный выход NO при $T_{\text{опт}}, \%$
				$\Delta S_{298}^0, \text{ Дж/К}$	$\Delta H_{298}^0, \text{ кДж}$	$\Delta G_T^0, \text{ кДж}$	$\Delta G_{1073}^0, \text{ кДж}$	
$\text{Co}_3\text{O}_4$	(1)	1178	923	-475,36	-1053,25	-754,03	-745,94	96,5

	(2)			-58,22	-112,93	-38,39	-20,66	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(3)	2613	1123	-446,67	-695,57	-382,39	-378,12	84,0
	(4)			-86,91	-470,61	-381,41	-377,50	
	(5)			-463,33	-752,69	-421,06	-415,89	
	(6)			-70,25	-413,49	-342,74	-339,73	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(7)	1473	1023	-474,13	-991,03	-656,75	-650,69	89,0
	(8)			-59,45	-175,15	-115,89	-113,10	
	(9)			-931,09	-470,01	-604,10	-598,62	
	(10)			-63,57	-764,56	-698,00	-694,65	
TiO <sub>2</sub>	(11)	2143	973	-608,86	873,75	1392,59	1434,56	2,0
	(12)			75,28	-2039,93	-2174,86	-2198,36	

Значения энергии Гиббса для реакций (4, 6, 8, 10) свидетельствуют о том, что возможность протекания обратного процесса с образованием активного оксида металлического элемента для железа и хрома относительно значения для реакции (2) значительно выше. Подтверждением этого является промышленное использование катализаторов на основе оксидов хрома (III) и железа (III), которые в отличие от оксида кобальта (II, III), показывают стабильную работу в течение регламентированного срока службы в качестве второй ступени, хотя выход оксида азота (II) при их применении ниже.

Согласно экспериментальным данным оксид титана (IV) практически не проявляет каталитических свойств в данном процессе, что подтверждается и теоретически, т.е. путем расчета энергии Гиббса, которая свидетельствует о термодинамической невозможности протекания реакции (11).

Значения энергии Гиббса, рассчитанной для оптимальной температуры проведения процесса окисления аммиака до оксида азота (II), ниже, чем для температуры, применяемой в промышленности, что свидетельствует о более высокой термодинамической вероятности протекания процесса в первом случае. Однако стоит отметить, что согласно рассчитанным данным существует принципиальная возможность протекания процесса в производственных условиях, то есть промышленное использование таких металлооксидных катализаторов.

Полученные данные свидетельствуют о целесообразности обоснования методики подбора, а, следовательно, и использования катализаторов конкретного состава на основании результатов, полученных в ходе теоретических исследований и расчетов. Анализ экспериментальных данных и рассчитанных термодинамических функций состояния системы подтверждает существование определенной обратной зависимости между выходом оксида азота (II) и значениями энергии Гиббса.

Использование оксида кобальта (II, III) в качестве катализатора данного процесса является наиболее перспективным, однако при условиях промышленной эксплуатации такой контакт будет подвергаться относительно быстрой дезактивации за счет процесса спекания, т.е. сокращения числа активных центров, и не проявит максимальной активности. Для использования кобальтоксидного катализатора в производственных условиях очевидно необходимо повышение его термостабильности. Возможными вариантами решения указанной проблемы является нанесение активной каталитической массы на носитель, а также введением в ее состав добавок, способствующих повышению термостабильности.

На основании расчета термодинамических параметров протекания процесса на металлооксидных катализаторах можно констатировать, что окислительно-восстановительный процесс, связанный с переходом оксидного катализатора из окисленной формы в восстановленную характеризует величину его каталитической активности в исследуемом процессе. В то же время термодинамические параметры обратного процесса, т.е. процесса перехода каталитической системы из восстановленной в окисленную, отражают длительность эксплуатации.

#### Литература

1. Янковский Н.А. Производство слабой азотной кислоты / Н.А. Янковский, И.М. Демиденко. – Горловка: ОАО «Концерн Стирол», 2006. – 138 с.
2. V.A. Sadykov et al. / Oxide catalysts for ammonia oxidation in nitric acid production: properties and perspectives / V.A. Sadykov, L.A. Isupova, I.A. Zolotarskii, L.N. Bobrova, A.S. Noskov, V.N. Parmon, E.A. Brushtein, T.V. Telyatnikova, V.I. Chernyshev, V.V. Lunin // Applied Catalysis A: General. – 2000.– №204. – p. 59–87.
3. Termain I.E., Perer R. – Bull. Soc. Chim. France, 1972, №5, p. 2042–2047.
4. Biordano N., Cabbatera E., Lema D. – Chim. et ind., 1963, v. 15, №1, p.44–45.
5. Морозов Н.М., Лукьянова М.Н., Темкин М.И. – Кинетика и катализ. – 1966.– вып. 1.– с. 172–175.
6. Атрощенко В.И. Технология азотной кислоты / В.И. Атрощенко, С.И. Каргин. – М.: Химия, 1970. – 496 с.
7. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л. Каталізатори в технології неорганічних речовин: монографія / Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О.Я. Лобойко, А.М. Бутенко, Г.І. Гринь, І.О. Слабун; ред. : Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О.Я. Лобойко; Нац. техн. ун-т "Харк. політехн. ін-т".– Х.: Підручник НТУ "ХПІ", 2013.– 219 с. – укр.
8. Бутенко А.Н. Подбор и исследование неплатиновых катализаторов окисления аммиака до окиси азота / А.Н. Бутенко : Автореф. дис. на соискание научн. степени канд. техн. наук.– Харьков, 1976.– 20 с.
9. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко. – 5-е изд. – М. : Колос, 2006. – 480 с.
10. Лидин Р.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М. : Химия, 1987. – 320 с.
11. Караваев М.М. Каталитическое окисление аммиака / Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф. – М. : Химия.– 1983.– 232 с.

#### Bibliography (transliterated)

1. Yankovskiy N.A. Proizvodstvo slaboy azotnoy kisloty. N.A. Yankovskiy, I.M. Demidenko. – Gorlovka: ОАО «Kontsern Stirol», 2006. – 138 p.
2. V.A. Sadykov et al. Oxide catalysts for ammonia oxidation in nitric acid production: properties and perspectives. V.A. Sadykov, L.A. Isupova, I.A. Zolotarskii, L.N. Bobrova, A.S. Noskov, V.N. Parmon, E.A. Brushtein, T.V. Telyatnikova, V.I. Chernyshev, V.V. Lunin. Applied Catalysis A: General. – 2000.– #204. – p. 59–87.
3. Termain I.E., Perer R. – Bull. Soc. Chim. France, 1972, #5, p. 2042–2047.

4. Biordano N., Cabbatera E., Lema D. – *Chim. et ind.*, 1963, v. 15, #1, p.44–45.
5. Morozov N.M., Lukyanova M.N., Temkin M.I. – *Kinetika i kataliz.* – 1966.– вип. 1.– p. 172–175.
6. Atroschenko V.I. *Tehnologiya azotnoy kisloty.* V.I. Atroschenko, S.I. Kargin. – М.: Himiya, 1970. – 496 p.
7. Tovazhnyanskiy L.L. *Katalizatori v tehnologiyi neorganichnih rechovin: monografiya.* L.L. Tovazhnyanskiy, O.Ya. Loboyko, A.M. Butenko, G.I. Grin, I.O. Slabun; red. : L.L. Tovazhnyanskiy, O.Ya. Loboyko; *Nats. tehn. un-t "Hark. polItehn. In-t".*– H.: Pidruchnik NTU "HPI", 2013.– 219 p. – ukr.
8. Butenko A.N. *Podbor i issledovanie neplatinovyih katalizatorov okisleniya ammiaka do okisi azota.* A.N. Butenko : Avtoref. dis. na soiskanie nauchn. stepeni kand. tehn. nauk.– Harkov, 1976.– 20 p.
9. Lidin R.A. *Himicheskie svoystva neorganicheskikh veschestv.* R.A. Lidin, V.A. Molochko. – 5-e izd. – М. : Kolos, 2006. – 480 p.
10. Lidin R.A. *Spravochnik po neorganicheskoy himii. Konstantyi neorganicheskikh veschestv.* R.A. Lidin, V.A. Molochko, L.L. Andreeva. – М. : Himiya, 1987. – 320 p.
11. Karavaev M.M. *Kataliticheskoe okislenie ammiaka.* Karavaev M.M., Zasorin A.P., Kleshev N.F. – М. : Himiya.– 1983.– 232 p.

УДК 661.556

Бутенко А.М., Лобойко О.Я., Привалова Г.С.

### **ТЕРМОДИНАМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОКИСЛЕННЯ АМІАКУ ДО ОКСИДУ АЗОТУ (II) НА МЕТАЛООКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ**

У статті розглянуто існуючі каталізаторні системи, що використовують на вітчизняних підприємствах. Підкреслено необхідність теоретичного обґрунтування підбору металооксидних каталізаторів окисної конверсії амоніаку до нітроген (II) оксиду. Приведені результати розрахунків термодинамічних функцій стану системи за використанням таких контактів. Підтверджена наявність залежності між енергією Гіббса та вихідом цільового продукту.

Butenko A.N., Loboyko O.Ja., Pryvalova G.S.

### **THERMODYNAMIC FEATURES OF OXIDATION OF AMMONIA IN NITRIC OXIDE (II) ON METAL OXIDE CATALYST**

In paper reviews the existing catalyst systems used in domestic enterprises. The necessity of theoretical justification of the selection of metal oxide catalysts for the oxidative conversion of ammonia to nitrogen (II) oxide is emphasizes. The results of calculations of the thermodynamic functions of the system state using these contacts are presented. The presence of relationship between Gibbs energy and yield of the product is confirmed.

