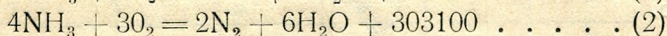
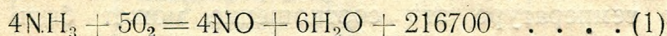


К ВОПРОСУ ОБ ОПТИМАЛЬНОМ СООТНОШЕНИИ КОМПОНЕНТОВ РЕАКЦИИ ПРИ ОКИСЛЕНИИ АММИАКА

В. И. Атрощенко и А. П. Засорин

Характерной особенностью окисления аммиака является возможность образования нескольких продуктов реакции.

При контактном окислении аммиака при высоких температурах в основном образуется окись азота и азот, согласно реакций:



Соотношение реакций 1 и 2, а, следовательно, выход окиси азота определяется наличием активного, специфического катализатора и условиями проведения процесса: температурой, временем соприкосновения газа с катализатором, концентрацией реагирующих веществ и рядом других условий.

При окислении аммиака воздухом содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси ограничивается содержанием в воздухе кислорода.

Минимальное количество кислорода для окисления аммиака в окись азота определяется реакцией 1. Максимальное содержание аммиака в смеси с воздухом при отношении $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1.25 : 1$ составит:

$$\left[\frac{21}{1.25} : \left(100 + \frac{21}{1.25} \right) \right] \cdot 100 = 14.4\%$$

Однако при таком соотношении кислорода к аммиаку степень превращения аммиака в окись азота очень мала. Требуется некоторый избыток кислорода, что влечет за собой снижение содержания аммиака в смеси ниже 14,4%.

Снижение содержания аммиака в смеси ниже 10% нецелесообразно, ввиду снижения концентрации NO и значительного снижения температуры контактирования, что поведет к уменьшению производительности контактного аппарата [1].

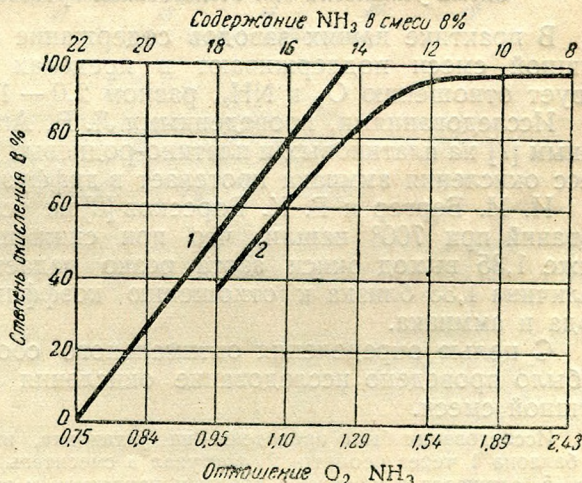


Рис. 1

Зависимость степени окисления аммиака в окись азота от отношения $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ в аммиачно-воздушной смеси: 1—теоретическая; 2—практическая.

В. И. Атрощенко [2], [3] установлена зависимость степени окисления аммиака от соотношения O_2 к NH_3 в смеси при проведении процесса при 900° .

Как следует из полученных им данных, приведенных на рис. 1, при уменьшении отношения O_2 к NH_3 ниже 1,7 — 1,5 начинается резкое снижение выхода окиси азота.

При отношении O_2 к NH_3 , равном 1,7, содержание аммиака в смеси соответствует 11,5%. При отношении O_2 к NH_3 большем чем 1,7, степень окисления NH_3 повышается, но незначительно. При оптимальном соотношении O_2 к NH_3 , равном 1,7 — 1,5, избыток кислорода в смеси против стехиометрического по реакции 1 составляет около 30%.

Только при наличии такого количества кислорода поверхность катализатора может быть покрыта кислородом, что является, по данным Д. А. Эпштейна [4], главным условием достижения высокого выхода окиси азота.

Л. Андрусов [5] отмечает, что хороший выход окиси азота получается, если молекулярное соотношение O_2 к NH_3 будет больше 1,5.

По данным Маркова В. П. [6] на активном катализаторе и при высокой температуре это соотношение может быть доведено до 1,5 — 1,6.

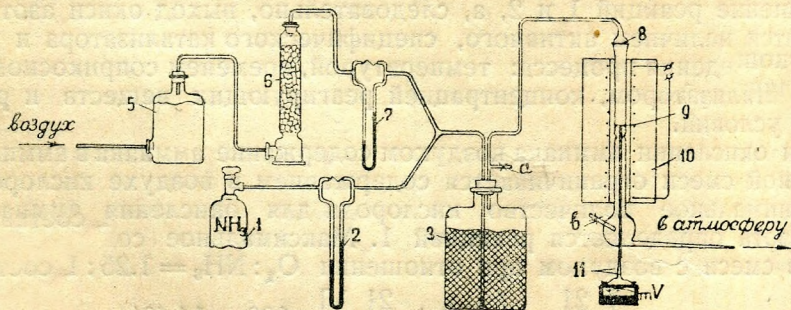


Рис. 2

Схема установки для исследования процесса окисления аммиака.

В практике наших заводов содержание аммиака в аммиачно-воздушной смеси поддерживают в пределах 9,5 — 12,0%, что соответствует отношению O_2 к NH_3 , равном 2,0 — 1,6.

Исследованиями, проведенными Л. Е. Апельбаумом и М. И. Темкиным [7] на платиновых и платино-родиевых сетках, показано, что процесс окисления аммиака протекает в диффузионной области.

И. И. Бергер и Г. К. Боресков [8] на основе проведенных исследований при 700° нашли, что при снижении соотношения $O_2:NH_3$ ниже 1,35 выход окиси азота резко падает. Ими подчеркнuto, что величина 1,35 близка к отношению коэффициентов диффузий кислорода и аммиака.

С целью определения оптимального соотношения O_2 к NH_3 нами и было проведено исследование окисления аммиака в аммиачно-воздушной смеси.

Исследования были проведены на установке, изображенной на рис. 2. Аммиак из баллона 1 через реометр 2 поступал в смеситель 3. Воздух очищался в фильтре—5, осушался в колонке 6 твердым каустиком и замеряемый реометром 7, также поступал в смеситель 3. После смесителя аммиачно-воздушная смесь поступала в контактный аппарат 8. Контактный аппарат представлял собой кварцевую трубку диаметром 22 мм. Контактные сетки 9, состоящие из сплава платины с 10% родия (толщина нитей 0,009 см и число плетений 1024 на $см^2$) в количестве 3 штук закрепля-

лись внутри контактного аппарата между кварцевыми трубками, уплотненными шнуровым асбестом.

Для поддержания желательной температуры в контактной трубке она помещалась в трубчатую печь 10. Температура сеток измерялась милливольтметром при помощи платино-платинородиевой термопары—11.

Газ из точки „а“ анализировался на содержание аммиака, и газ из точки „в“ на содержание окиси азота. По этим анализам определялся процент контактирования. Анализы производились методом эвакуированных шаров, емкостью 250–300 мл. Для поглощения газов колбы заполнялись 25 мл дистиллированной воды и после отбора пробы жидкость шаров, содержавшая аммиак, оттитровывалась 0.1н раствором HCl , содержавшие окись азота—0.1н раствором NaOH .

В начале работы было определено оптимальное время соприкосновения газа с катализатором при температурах 600° , 800° , 1000° и 1200° , соответствующее максимальному выходу окиси азота.

Установлено, что при 600°C время контактирования τ равно $6.00 \cdot 10^{-4}$ сек. (соответственно количество пропускаемой смеси 1 л/мин, % контактирования—96%); при 800°C — $\tau = 2,436 \cdot 10^{-4}$ сек (2 л/мин,

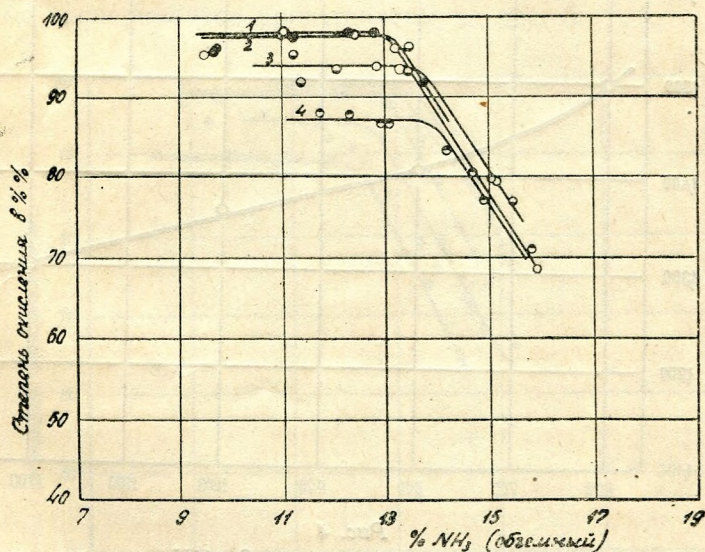


Рис. 3

Зависимость степени окисления аммиака от отношения $\text{O}_2:\text{NH}_3$ в аммиачно-воздушной смеси при различных температурах контактирования:

1 — 600° ; 2 — 800° ; 3 — 1000° ; 4 — 1200°C .

% контактирования—95%); при 1000° — $\tau = 6,84 \cdot 10^{-5}$ сек (6 л/мин, % контактирования—93%) и при 1200° — $\tau = 2,95 \cdot 10^{-5}$ сек (12 л/мин, % контактирования—90%).

Затем было исследовано влияние соотношения аммиака и кислорода в аммиачно-воздушной смеси на степень окисления аммиака при данных температурах и соответственно оптимальном времени соприкосновения газа с катализатором. Содержание аммиака в смеси с воздухом изменялось от 5,0 до 12% объемных.

Результаты исследований представлены кривыми, приведенными на рис. 3.

Как видно из рисунка 3, при изменении концентрации аммиака в исходной смеси при постоянной температуре контактирования и вре-

мени соприкосновения газа с катализатором степень окисления аммиака держится сначала на постоянном уровне, а затем начинает резко падать.

Проведенное исследование показало, что оптимальное соотношение с изменением температуры контактирования не остается неизменным. С увеличением температуры контактирования оптимальное соотношение $O_2:NH_3$ уменьшается. При 600° оно равно 1,5; при $800^\circ=1,4$; при $1000^\circ=1,35$ и $1200^\circ=1,3$ (рис. 4).

Такое уменьшение также объяснимо диффузионным характером процесса окисления аммиака.

При значениях отношения кислорода к аммиаку выше оптимального вся поверхность покрыта кислородом, и скорость процесса лимитируется диффузией аммиака к поверхности катализатора. Аммиак, взаимодействуя с адсорбированным кислородом, образует окись азота.

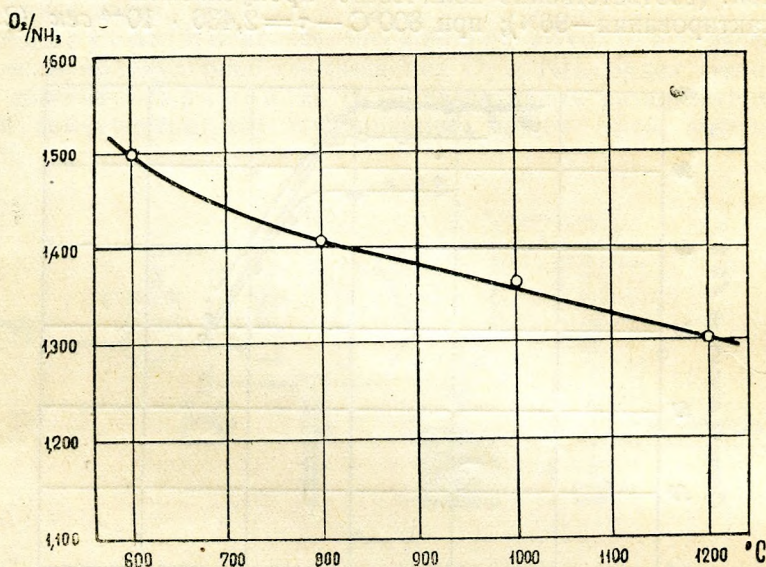


Рис. 4

Изменение оптимального отношения $O_2:NH_3$ при окислении аммиака воздухом на платиновом катализаторе в зависимости от температур контактирования.

При уменьшении отношения $O_2:NH_3$ ниже оптимального лимитирующей стадией контактного процесса будет диффузия кислорода к поверхности. Поверхность катализатора не успевает покрываться кислородом и на участках поверхности, свободной от кислорода, окисление аммиака происходит с образованием элементарного азота.

С увеличением температуры контактирования увеличивается и диффузия аммиака к поверхности катализатора, хотя и в небольшой степени.

Определенной температуре контактирования, как и времени соприкосновения газа с катализатором, соответствует определенное отношение концентраций кислорода и аммиака в исходной смеси.

Однако общий выход окиси азота с повышением температуры уменьшается. Если кривые на рис. 3, лежащие в области малого отношения $O_2:NH_3$ (или высокой концентрации NH_3 в воздушной смеси), продолжить до ординаты, соответствующей 100% контактирования, то

минимальное соотношение $O_2:NH_3$ будет составлять около 1,55. Это соответствует максимально допустимому содержанию аммиака в аммиачно-воздушной смеси около 12%. Теоретически минимальный избыток кислорода по отношению к аммиаку должен составлять не менее 25—30%.

В то же время можно утверждать, что повышение содержания аммиака в воздушной смеси до 12% не должно приводить к снижению выхода окиси азота при условии окисления аммиака на активном катализаторе и соблюдения прочих необходимых условий.

Затем было изучено влияние отношения O_2 к NH_3 в смеси на степень окисления аммиака в зависимости от количества подаваемой на окисление аммиачно-воздушной смеси при неизменной температуре контактирования.

Температура поддерживалась равной 800° , количество смеси изменялось и составляло 2, 4, 8, 19 и 26 литров в минуту. При каждом режиме изменялось количество аммиака в смеси от 7,0 до 16,0% объемных.

Данные экспериментов представлены на рис. 5.

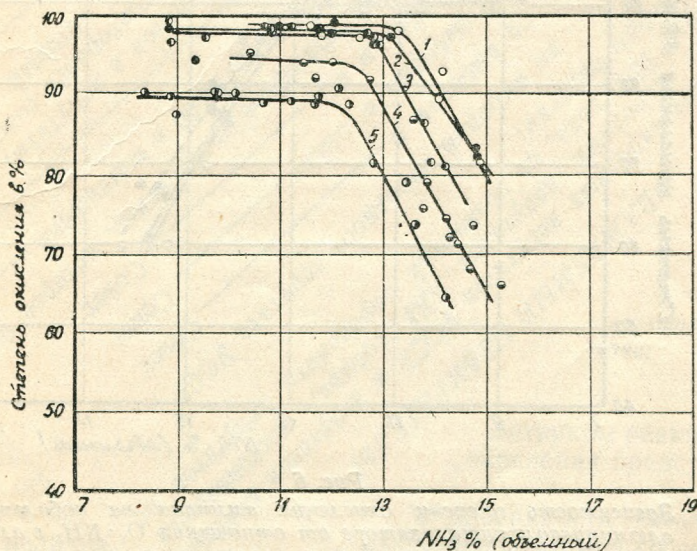


Рис. 5

Зависимость степени окисления аммиака воздухом от отношения $O_2:NH_3$ и от времени соприкосновения газа с катализатором.

1 — $\tau = 2,436 \cdot 10^{-4}$ сек; 2 — $\tau = 1,218 \cdot 10^{-4}$ сек; 3 — $\tau = 0,609 \cdot 10^{-4}$ сек; 4 — $\tau = 0,256 \cdot 10^{-4}$ сек; 5 — $\tau = 0,187 \cdot 10^{-4}$ сек.

10^{-4} сек.

Из полученных результатов видно, что с увеличением количества подаваемой в аппарат аммиачно-воздушной смеси, т.е. при увеличении линейной скорости и при неизменной температуре контактирования, оптимальное отношение $O_2:NH_3$ увеличивается. При подаче смеси 2 л/мин оно равно 1,39, 8 л/мин = 1,43, а при подаче 26 л/мин смеси отношение $O_2:NH_3 = 1,56$.

Уменьшение концентрации аммиака в исходной смеси, выше которой наблюдается резкое падение степени окисления аммиака, так же хорошо объясняется диффузионным характером протекающего

процесса. С увеличением скорости прохождения газа через катализатор раньше наступает момент, когда лимитирующим становится диффузия кислорода к поверхности катализатора. На поверхности катализатора образуются участки, свободные от кислорода, при меньшем содержании аммиака в смеси и в большей степени протекает реакция (2) с образованием элементарного азота.

С увеличением скорости аммиачно-воздушной смеси уменьшается и степень окисления аммиака. С 98% контактирования при скорости газа 2, 4 и 8 л/мин степень окисления уменьшается до 94% при 19 л/мин и до 90% при 26 л/мин.

Прямые, проведенные через точки перегиба кривых, на рис. (5) до пересечения с ординатой, равной 100% контактирования, показывают, что максимально допустимая концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси будет около 12,5%.

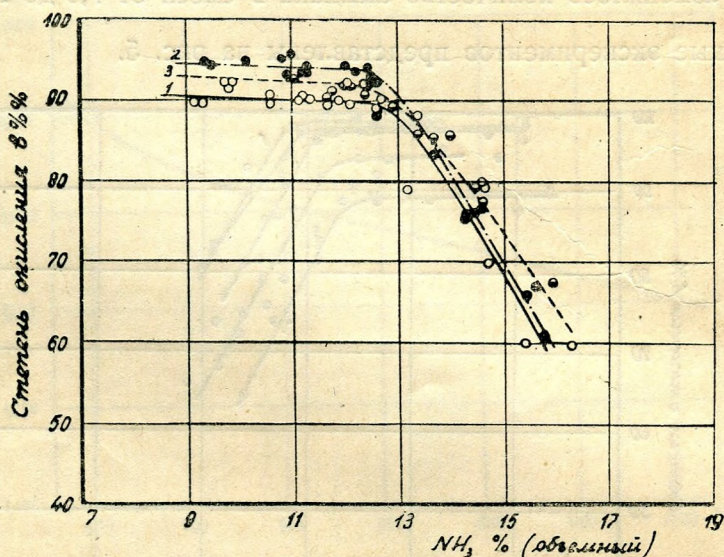


Рис. 6

Зависимость степени окисления аммиака на кобальт-алюминиевом катализаторе от отношения $\text{O}_2:\text{NH}_3$ в аммиачно-воздушной смеси при различных температурах контактирования:

1 — 600°; 2 — 700°; 3 — 800°C.

Такие же исследования были проведены на неплатиновом катализаторе.

В качестве катализатора была взята закись-окись кобальта Co_3O_4 с добавкой 15% Al_2O_3 . Катализатор готовился смешением азотно-кислых солей кобальта и алюминия. Смесь солей тщательно растиралась и перемешивалась, затем просушивалась при 100—110°. Сухая смесь прокаливалась при 600° и таблетировалась в таблетки диаметром 4 мм и высотой 3 мм. Высота слоя катализатора составляла 30 мм.

Изменение степени окисления аммиака при различных соотношениях кислорода к аммиаку в смеси и при различных температурах контактирования было исследовано при скорости газовой смеси, равной 4 л/мин.

Результаты контактирования при 600°, 700° и 800° при изменении содержания аммиака в смеси от 10 до 17% представлены на рис. 6.

Оптимальное соотношение концентраций кислорода и аммиака, в зависимости от температуры в пределах от 600 до 800°, колеблется от 1,55 до 1,5.

Кривым выхода окиси азота в точках перегиба, продолженным до ординаты, соответствующей 100% контактированию, соответствует максимально допустимая концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси 11,5%, и минимальное соотношение $O_2:NH_3$ составит 1,6.

Таким образом, для неплатинового менее активного катализатора, чем платинородиевого, отношение $O_2:NH_3$ должно быть значительно увеличено для обеспечения высокого выхода окиси азота.

При данной физической поверхности платинородиевого катализатора и неплатинового кобальт - алюминиевого, производительность первого катализатора выше второго примерно в 5 раз.

Вследствие меньшей активности неплатинового катализатора получается всегда меньший выход окиси азота и требуется больший избыток кислорода в аммиачно-воздушной смеси, чем для платинового.

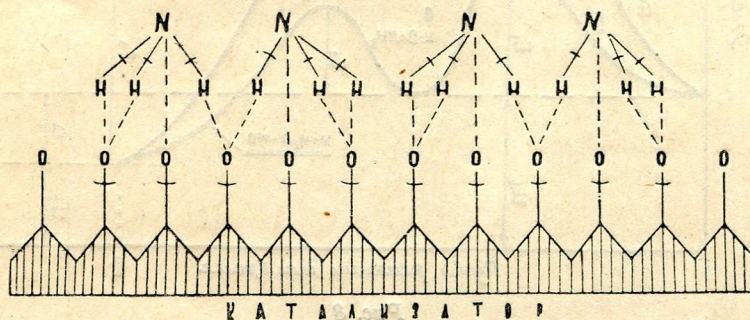


Рис. 7

Схема процесса окисления аммиака на поверхности катализатора:

————— старые связи; - - - - - новые связи;

○ места разрыва старых связей

Катализатор является непосредственным участником реакции окисления аммиака. Ход процесса каталитического окисления представляется следующим образом:

Аммиак и кислород диффундируют к поверхности катализатора. Вследствие наличия на поверхности катализатора атомов со свободными валентностями, происходит в первую очередь активированная адсорбция кислорода, определяемая электронной связью. Вследствие химического взаимодействия кислорода с поверхностью катализатора, ослабляется связь между атомами молекулы и образуется переходящий комплекс адсорбции катализатор-кислород. При последующей стадии активированной адсорбции аммиака образуется новый переходящий комплекс катализатор-кислород-аммиак. Далее происходит перераспределение электронной связи; атомы азота и водорода, соединяясь с кислородом, дают воду и окись азота. Образование новых устойчивых химических соединений NO и H_2O , обладающих малой адсорбционной способностью, приводит к удалению их с поверхности катализатора.

Схематично процесс окисления аммиака на поверхности катализатора изображен на рис. 7.

Вследствие высокого химического сродства водорода к кислороду молекула аммиака распределяется основанием (атомами водорода) к

поверхности катализатора с образованием H_2O . Освободившиеся связи распределяются на близлежащие атомы.

При наличии избытка кислорода на поверхности происходит образование NO , а при недостатке N_2 .

Энергетическое состояние гомогенного и гетерогенного окисления аммиака определяется соотношением, приведенным на рис. 8.

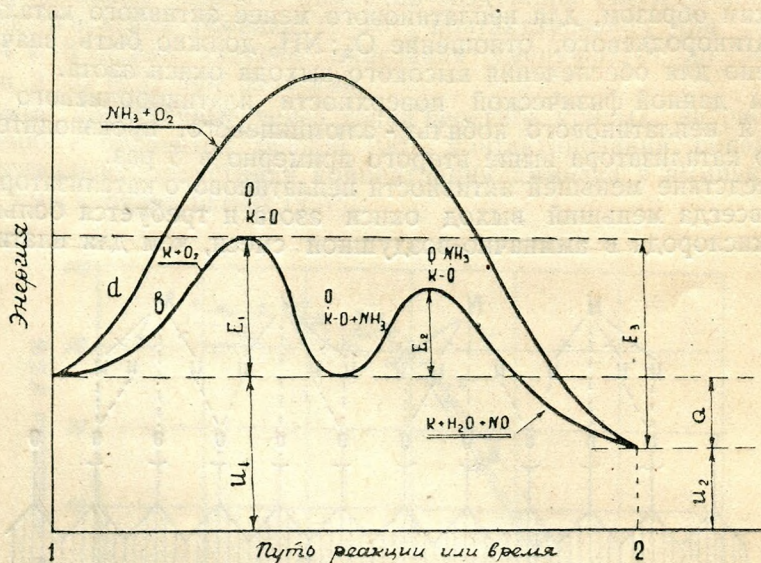


Рис. 8

Энергетическое состояние гомогенного и гетерогенного окисления аммиака.

При гетерогенном окислении аммиака существует минимум два переходных состояния с меньшей энергией активации, чем при гомогенном окислении. Чем активнее катализатор, тем меньше энергия активаций и тем большая возможность получения продукта с меньшей энергией связей.

Обеспечение необходимого избытка кислорода способствует, в свою очередь, обеспечению получения высокого превращения аммиака в окись азота.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что оптимальное соотношение кислорода к аммиаку зависит от активности катализаторов, температуры контактирования и скорости прохождения смеси через катализатор.

2. С увеличением температуры контактирования оптимальное соотношение кислорода к аммиаку уменьшается. С увеличением скорости поступления аммиачно-воздушной смеси на катализатор, оптимальное соотношение кислорода к аммиаку увеличивается.

3. Подтверждается возможность ведения процесса окисления аммиака при высоких температурах, при которых возможно достижение большой скорости реакции и высокого выхода окисла азота путем повышения концентрации аммиака в аммиачно-воздушной смеси, вплоть до 11,5—12%.

4. Объясняется механизм гетерогенного окисления аммиака.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Е. Ададуров, Азотная кислота. ОНТИ Ленинград (1934).
2. В. И. Атрощенко, ЖПХ. № 4—5, 500 (1941).
3. В. И. Атрощенко и др. Технология азотной кислоты, ГХИ Москва (1949).
4. Д. А. Эпштейн, ДАН СССР, 74, 1101 (1950).
5. L. Andrussow, Bull. Soc. chim. France, N 11—12, 981 (1951).
6. В. П. Марков, Окисление аммиака, изд. ГИАП, Москва. (1948)
7. Л. Е. Апельбаум и М. И. Темкин, ЖФХ, 22, 179 (1948).

Поступила 1.10.1953 г.