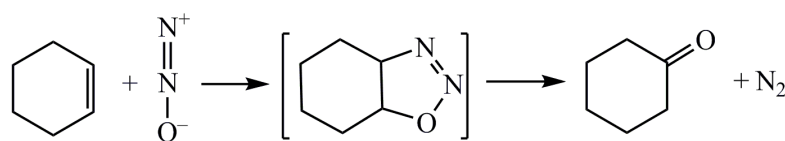


ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ОКИСНЕННЯ АМІАКУ ДО N₂O НА Mn-Ni-Bi-Li-O КАТАЛІЗАТОРІ

Постановка і актуальність задачі. Нітроген (I) оксид традиційно знаходить застосування в різних областях народного господарства: у медицині як анестезуючий засіб, в напівпровідниковій промисловості як засіб очищення, у фармацевтиці, косметичній і харчовій промисловості, а також як добавка для ракетного палива. Об'єми споживання N₂O в цих галузях відносно невеликі. Установки одиначної потужності, як правило, не більше 5 тисяч тонн на рік, що задовольняють необхідні потреби в N₂O, базуються на термічному розкладанні нітрит-нітратних солей. Подальше збільшення потужності таких установок практично неможливе унаслідок високої вибухонебезпеки процесу [1].

Розробка нових каталітичних процесів органічного синтезу, наприклад, газофазної одностадійної технології прямого окиснення бензолу в фенол нітроген (I) оксидом:



вимагає розробки нових великотоннажних технологій одержання N₂O як цільового продукту (з одиначною потужністю на порядок більшою, 50-100 тисяч тонн на рік). Можливим напрямом створення таких процесів є селективне окиснення аміаку киснем в N₂O [2]. З літератури відомо, що високу активність і селективність проявляють складні оксидні каталізатори на основі MnO₂, серед яких особливе місце займає композиція Mn-Bi-O, у присутності якої селективність по N₂O істотно вище за селективність індивідуального манган оксиду. Слід зазначити, що крім високої активності ці каталізатори також повинні задовольняти наступним вимогам: забезпечення високої селективності по N₂O і низькій селективності по NO у всьому температурному інтервалі здійснення процесу окиснення аміаку; ефективність роботи в умовах, коли реакційна суміш містить кисень в кількості близькому, або нижче стехіометрично необхідного; високий ступінь використання активного компоненту; висока механічна міцність [3].

Як правило, відомі масивні каталізатори на основі манган оксиду не задовольняють всієї сукупності вказаних вище вимог [3–7]. Крім того, дослідження на відомих масивних каталізаторах проводилися тільки при достатньо низьких температурах. У зв'язку з цим утворення NO не враховувалося. Дослідження впливу концентрації аміаку проводилося в достатньо вузькому діапазоні (5–10% об.) при великому надлишку кисню в суміші (85–90 % об.), а вплив води не був досліджений. Очевидно, що для оптимізації процесу потрібне вивчення кінетики реакції в широкому температурному діапазоні, при варіюванні в широкому інтервалі концентрації реагентів.

Виходячи з літературних даних і для досягнення поставленої мети, в ході дослідження необхідно було вирішити наступні завдання: розробити високоселективний відносно N₂O каталізатор і вивчити його фізико-хімічні властивості; вибрати оптимальні умови проведення процесу, при яких досягалася б максимальна селективність по N₂O і мінімальна – по NO; встановити чинники, що визначають селективність реакції окиснення аміаку до закису азоту

Експеримент. Установа з проточним реактором ідеального витіснення використовувалася для дослідження каталітичних властивостей різних зразків каталізаторів, визначення основних закономірностей перебігу реакції при різних температурах і складі реакційної суміші, визначення умов проведення реакції, що забезпечують максимальну селективність по закису азоту. Каталітичні характеристики зразків каталізатора визначали при різних температурах і часах контакту, оцінюючи їх за ступенем перетворення аміаку і селективності по N₂O і NO. Реактор розміщався всередині безградієнтної електричної печі з обдуванням. Визначення N₂O із суміші проводилося на хроматографі Цвет-100, з детектором по теплопровідності, вимірювання мікрокількостей N₂O було проведено на аналітичному газовому хроматографі Цвет-500М з детектором електронного захоплення, що оснащений програмою для обробки хроматографічних піків. Методика дозволяла досліджувати процес в широкому інтервалі змін технологічних параметрів і вивчати вплив на вихід N₂O тільки одного з параметрів – тиску, температури, часу каталізу або лінійної швидкості суміші. Точність хроматографічного аналізу наступна: NH₃, H₂O, NO – 10 %, N₂, NO, O₂ – 5 %. Установа з проточно-циркуляційним реактором використовувалася для визначення кінетич-

них закономірностей перебігу реакції, для отримання однопараметричних залежностей швидкостей окиснення аміаку і утворення продуктів реакції від концентрації реагентів і продуктів реакції при різних температурах [8-11]. Вплив концентрації кисню вивчали при фіксованих концентраціях аміаку в реакторі. Вплив концентрації аміаку вивчали при фіксованих концентраціях кисню в реакторі. Вплив води досліджувався при постійних концентраціях аміаку і кисню над каталізатором

Результати та обговорення. Досліджено широкий спектр каталізаторів, хімічний склад яких варіювали в широких межах для того, щоб охопити можливо більший діапазон електронної будови атомів каталізатора [9, 13]. Це дало можливість виявити вплив таких факторів, як енергія зв'язку реагент-каталізатор, наявність неспарених електронів в атомі металу, залежність каталітичної активності оксидів металів IV періоду від числа *d*-електронів і т.д. При збільшенні енергії зв'язку кисню з поверхнею q_s (зміни якої перевищують зміни енергій інших зв'язків з каталізатором) селективність оксидних каталізаторів по продукту м'якого окиснення (N_2) зростає, по продукту найбільш глибокого окиснення (NO) – падає, а селективність по N_2O (проміжна ступінь окиснення) проходить через максимум. При збільшенні ступеня окиснення та кількості зв'язків кисень-каталізатор, що розриваються, спостерігається зростання енергії активації і температур початку утворення продуктів. Зіставлення селективності оксидів по N_2O із типом провідності показує, що спостерігається якісна відповідність між типом провідності та енергією зв'язку кисню з поверхнею: напівпровідники р-типу характеризуються найменшою міцністю зв'язку кисню, ізолятори – найбільшими значеннями q_s . Активність зростає із зниженням енергії зв'язку кисень-каталізатор. Тобто високу селективність по N_2O можливо досягти при використанні каталізаторів, що характеризуються малими значеннями q_s , що співпадає з умовою найбільшої активності в сумарному процесі. Припущення при розробці каталізаторів: на складних каталізаторах спостерігаються ті ж співвідношення між температурами початку утворення N_2 , N_2O , NO; якісно виконуються залежності між енергією зв'язку кисню з поверхнею (q_s), активністю і селективністю; якісний склад продуктів при поверхневому відновленні складних оксидів такий же, як для простих оксидів [3]. Оскільки в межах груп однотипних систем їх каталітичні властивості в реакції окиснення визначаються переважно енергією зв'язку кисень-каталізатор, то модифікування каталізаторів можливо шляхом введення добавок, що утворюють з головним компонентом каталізатору нові хімічні сполуки або тверді розчини для цілеспрямованого підвищення активності та селективності за рахунок наближення q_s до оптимального значення.

На підставі цих теоретичних передумов та проведених експериментальних досліджень низькотемпературного окиснення аміаку на дво-, три- та чотирикомпонентних каталітичних системах запропоновано багатокомпонентні каталізатори складу Mn-Ni-Bi-Li-O із різним співвідношенням компонентів для низькотемпературного окиснення аміаку до N_2O як цільового продукту. Каталізатор, що показав найбільшу селективність, був вибраний для подальших досліджень на лабораторній установці залежності ступеня окиснення аміаку до N_2O від різних технологічних параметрів. Дослідження проводилися: при різному співвідношенні аміаку та кисню; температурі процесу 520 ± 620 K; часу контакту $0,1 \pm 1,6$ с; концентрації аміаку $C_{NH_3} = 4 \div 7$ об. %.

Аміак окиснюється з утворенням N_2 , N_2O і NO. Залежність ступеня окиснення аміаку до N_2O від часу контакту приведена на рис. 1 при різних температурах. Дослідження проводилися спочатку при надлишку аміаку (6% NH_3 + 5% O_2), потім при надлишку кисню (5% NH_3 + 6% O_2) при конверсії аміаку $\sim 99,0$ – $99,8$ %. Результати дослідження показують, що до 610 – $620^\circ K$ селективність по N_2O росте із зростанням температури, потім починає зменшуватися, оскільки починає зростати ступінь перетворення до NO.

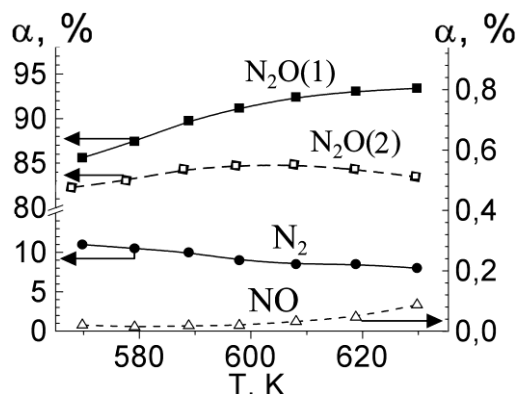


Рисунок 1 – Залежність селективності каталізатору Mn-Ni-Bi-Li-O від температури:
1 – надлишок O_2 , 2 – надлишок NH_3

При надлишку аміаку кількість нітроген (I) оксиду знижується із зростанням температури більше, можливо із-за взаємодії при високих температурах нітроген (I) оксиду з аміаком з утворенням молекулярного нітрогену при неповній конверсії аміаку або при нестачі кисню в реакційній суміші. Ймовірно реакція окиснення NH_3 окисненням та реакція окиснення аміаку нітроген (I) оксидом є конкуруючими. Окиснення є сильнішим окиснювачем, тому реакція окиснення аміаку нітроген (I) оксидом стає помітнішою при нестачі кисню в реакційній суміші. Отже, для зменшення внеску побічної реакції $3\text{N}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 = 4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, процес необхідно проводити в умовах надлишку кисню. В умовах надлишку кисню селективність запропонованого каталізатора по нітроген (I) оксиду істотно вище при високих температурах, чим в умовах надлишку NH_3 .

Вплив вмісту кисню у вихідній реакційній суміші на селективність каталізатору показано на рис. 2(а). Збільшення концентрації кисню при незмінній концентрації аміаку призводить до незначного росту конверсії аміаку, зниженню концентрації азоту і NO. Селективність по N_2O зростає з ростом концентрації кисню. Цей висновок корелює з літературними даними, що стверджують, що селективність визначається ступенем окисненості поверхні, тобто співвідношенням форм катіону каталізатора, що окиснені та відновлені. А це співвідношення визначається співвідношенням кисню до аміаку в реакційній суміші [3,5].

Результати дослідження ступеня перетворення до N_2 , N_2O і NO в залежності від концентрації аміаку на розробленому каталізаторі Mn-Ni-Bi-Li-O наведено на рис. 2(б). При збільшенні концентрації аміаку зростає селективність по N_2 , і знижується селективність по N_2O і NO.

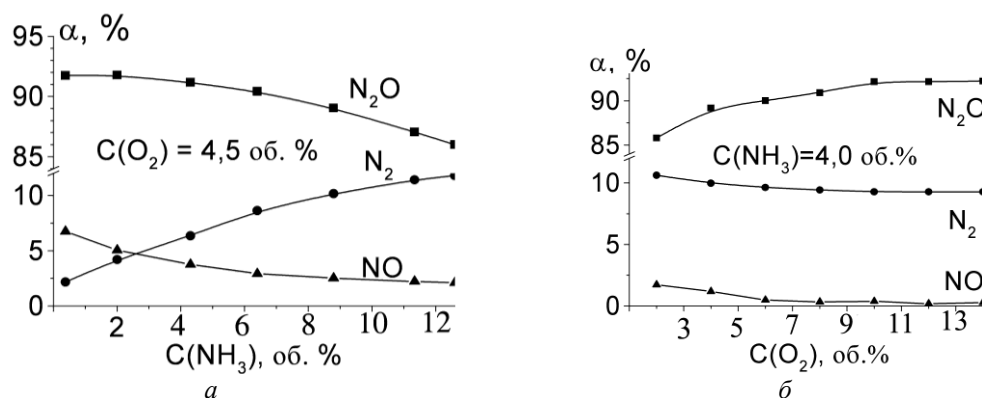


Рисунок 2 – Залежність селективності каталізатору Mn-Ni-Bi-Li-O: а – від концентрації NH_3 в суміші; б – від концентрації O_2 в суміші

Для пояснення отриманих залежностей і пошуку оптимальних умов проведення реакції було досліджено залежності розрахованих на основі експерименту та розробленої моделі швидкостей реакцій, що перебігають, від температури і концентрації реагентів і продуктів. Збільшення концентрації аміаку призводить до росту швидкості його окиснення. Швидкість утворення N_2 збільшується сильніше, ніж швидкості утворення N_2O і NO. Дослідження на розробленому каталізаторі показали, що відповідно до порядків реакцій, при збільшенні концентрації NH_3 збільшується селективність по N_2 і знижується селективність по N_2O і NO.

З температурних залежностей швидкостей реакцій на Mn-Ni-Bi-Li-O каталізаторі визначено енергії активації: 89,7 кДж/моль ($\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}$), 76,3 кДж/моль ($\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$), 96,3 кДж/моль ($\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$). Оскільки енергії активації утворення N_2O і NO перевищують енергії активації утворення N_2 , то спостерігається зростання селективності по N_2O із підвищенням температури. Збільшення концентрації кисню призводить до росту швидкості окиснення аміаку. При цьому швидкості утворення N_2 і N_2O збільшуються, а швидкість утворення NO знижується, і тому зростає селективність по N_2O . Збільшення концентрації аміаку, у свою чергу, призводить до росту швидкості його окиснення. Оскільки швидкість утворення N_2 збільшується різкіше, ніж швидкість утворення нітроген (I) оксиду, селективність по N_2O знижується.

Оскільки одним із продуктів реакції є вода, то було досліджено вплив H_2O на селективність каталізатору при варіюванні концентрації води від 0 до 30% при незмінній концентрації аміаку. Залежність селективності розробленого Mn-Ni-Bi-Li-O каталізатору від концентрації води в реакційній суміші при різних температурах наведено на рис. 3(а). У діапазоні концентрацій води 5÷25% ступінь перетворення до N_2O росте із зростанням концентрації води, що характеризується високою селективністю по N_2O (92,5÷93,5%) і низькою селективністю по NO (не вище 0,1÷0,2%) при 600÷610 К.

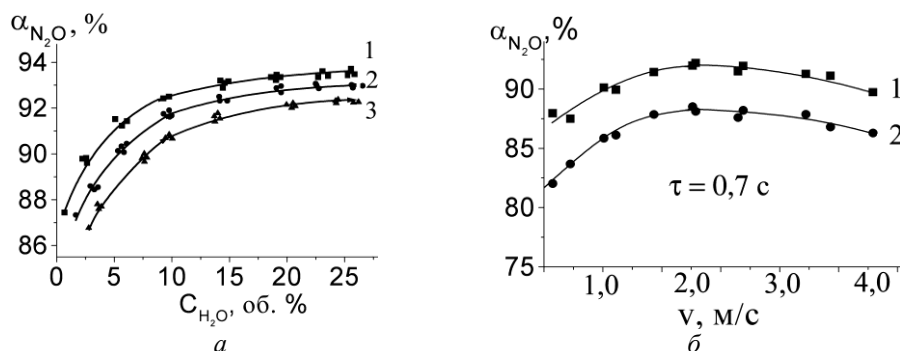


Рисунок 3 – Залежність ступеня перетворення до N₂O на каталізаторі Mn-Ni-Bi-Li-O:
 а – від концентрації в суміші води: 1 – 610 К, 2 – 600 К, 3 – 590 К;
 б – від лінійної швидкості: 1 – надлишок O₂, 2 – надлишок NH₃

Дослідження кінетики процесу показали, що збільшення концентрації води приводить до зниження загальної швидкості окиснення аміаку, при цьому вода зменшує більшою мірою швидкість утворення нітрогену, ніж нітроген (I) оксиду. Співвідношення швидкостей обумовлює ріст селективності по нітроген (I) оксиду з ростом концентрації води. Оскільки з ростом конверсії аміаку концентрація аміаку зменшується, а води – збільшується, це сприяє росту селективності по N₂O на розробленому каталізаторі Mn-Ni-Bi-Li-O. Отже, вода гальмує швидкість окиснення аміаку і сприяє зростанню селективності по нітроген (I) оксиду.

Результати дослідження залежності селективності по N₂O від лінійної швидкості показали, що висока селективність по N₂O спостерігається у відносно невеликому діапазоні лінійних швидкостей (рис. 3(б)).

Залежність конверсії NH₃ і селективності по N₂O від часу контакту досліджувалась в широкому діапазоні температур. Час контакту варіювали шляхом зміни навішення каталізатору. Дослідження впливу часу контакту (рис. 4) показали, що з ростом часу контакту конверсія аміаку збільшується, утворення N₂O зростає, тоді як концентрація азоту залишається практично незмінною, подальше збільшення часу контакту мало впливає на ступінь перетворення до NO в дослідженому діапазоні температур.

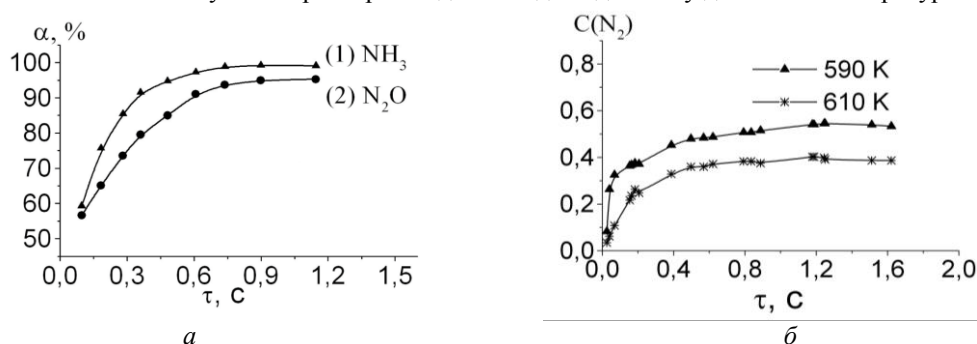


Рисунок 4 – Залежності: а – ступені перетворення до N₂O і загального ступеня перетворення NH₃ при T = 610 К; б – концентрації N₂ на каталізаторі Mn-Ni-Bi-Li-O від часу контакту

На підставі проведених досліджень визначені оптимальні умови проведення процесу для розробленого каталізатора Mn-Ni-Bi-Li-O: високі концентрації кисню і води і низька концентрація NH₃, температура 590–610 К. Принциповий характер отриманих залежностей корелює з літературними даними [4–8], але селективність по нітроген (I) оксиду розробленого каталізатора Mn-Ni-Bi-Li-O значно вище при меншій селективності по нітроген (II) оксиду.

Висновки. Таким чином, одержані результати свідчать, що розроблений каталізатор характеризується високою активністю, при T = 590÷610 К ступінь перетворення по аміаку складає 99,4÷99,6%. Визначено умови, при яких на розробленому каталізатору Mn-Ni-Bi-Li-O досягається максимальна селективність по цільовому продукту N₂O (92,5÷93,5%) і мінімальна по NO (0,1÷0,2%): надлишок O₂, C(H₂O) ~25 об. % в газовій фазі, T = 600÷610 К, час контактування ~1,2 с.

Література

1. Современная химия оксида азота (I) / [Леонтьев А.В, Фомичева О.А., Проскурина М.В., Зефиров Н.С.] // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 2. – С. 107–119.

2. Nitrous oxide in oxidation chemistry and catalysis: application and production / [V.N. Parmon, G.I. Panova, A. Uriarte, A.S. Noskova] // *Catalysis Today*. – 2005. – V. 100, № 1–2. – P. 115–131.
3. Ильченко Н.И. Каталитическое окисление аммиака / Ильченко Н.И. // *Успехи химии*. – 1976. – Т. XLV, № 12. – С. 2168–2195.
4. Пат. 2185237 Российская федерация, МПК⁷ В 01 J 23/10, В 01 J 23/34, С 01 В 21/22, С 01 В 21/26. Катализатор и способ получения закиси азота / Иванова А.С., Славинская Е.М., Полухина И.А. и др. ; заявитель и патентообладатель Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН – № 2001113846/04 ; заявл 21.05.2001 ; опубл.20.07.2002, Бюл. №12.
5. Пат. 2211087 Российская федерация МПК⁷ В 01 J 23/84, В 01 J 23/843, С 01 В 21/22, В 01 J 23/83, В 01 J 101:32. Катализатор получения закиси азота и способ / Мокринский В.В., Носков С.А. Иванова А.С. ; заявитель и патентообладатель Ин-т катализа им. Г.К.Борескова СО РАН – № 2002117190/04 ; заявл. 27.06.2002 ; опубл. 27.08.2003, Бюл. №7.
6. Сильченкова О.Н. Механизм низкотемпературного окисления аммиака на оксидах металлов по данным спектроскопических измерений / Сильченкова О.Н., Корчак В.Н., Матышак А.А. // *Кинетика и катализ*. – 2002. – Т. 43, № 3. – С. 394–402.
7. Ammonia oxidation into nitrous oxide over Mn/Bi/Al catalyst. I. Single cooling tube experiments/ Noskov A.S., Zolotarskii I.A., Pokrovskaya S.A. et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2003. – V. 91, № 2–3. – P. 235–242.
8. E. M. Slavinskaya. Studies of the mechanism of ammonia oxidation into nitrous oxide over Mn-Bi-O/ α -Al₂O₃ catalyst / [E. M. Slavinskaya, S. A. Veniaminov, P. Notté, et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2004. – V. 222, № 1. – P. 129–142.
9. Bliznjuk O.N. Production of nitrogen (I) oxide by low-temperature oxidation of ammonium / Bliznjuk O.N., Prezhdo V.V. // *Polish Journal of Applied Chemistry*. – Poland, Wydawnictwo PZWL, 2003. – V. 47, № 2. – P. 65–72.
10. Близнюк О.Н. Разработка нового способа получения медицинской закиси азота / Близнюк О.Н. // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – Харків, 2000. – № 2. – С. 68–72.
11. Близнюк О.Н. Технологические основы получения оксида азота (I) / Близнюк О.Н., Савенков А.С. // *Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин : збірник наукових праць міжнар. наук.-практ. конф.* – Черкаси : Вертикаль, 2004. – С. 20–21.
12. Близнюк О.Н. Исследование и разработка новой технологии получения оксида азота (I) – закиси азота / Близнюк О.Н., Савенков А.С., Огурцов А.Н. // *Вісник НТУ "ХПІ"* – Харків : НТУ "ХПІ", 2005. – № 25 – С. 37–46.
13. Bliznjuk O.N. Cleaner production of nitrogen (I) oxide by catalytic oxidation of ammonia / O. Bliznjuk, A. Savenkov, V. Jakovishin, P. Kapustenko // *CHISA-2008 : 18th International congress of chemical and process engineering*. – Praha, 2008. – On CD-ROM.

УДК 54.44.677.042.62

Близнюк О.Н., Савенков А.С., Огурцов А.Н.

ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА ДО N₂O НА Mn-Ni-Bi-Li-O КАТАЛИЗАТОРЕ

Для разработки технологии получения N₂O селективным каталитическим окислением аммиака изучены кинетические закономерности для выбора оптимальных условий проведения процесса. Определены условия, при которых достигается максимальная селективность разработанного катализатора по N₂O 92,5–93,5%, и минимальная селективность по NO 0,1–0,2% при конверсии NH₃ 99,4–99,6%.

Bliznjuk O.N., Savenkov A.S., Ogurtsov A.N.

KINETIC RELATIONS STUDY OF LOW-TEMPERATURE AMMONIA OXIDATION TOWARD N₂O ON Mn-Ni-Bi-Li-O CATALYST

Kinetic relations of low-temperature ammonia oxidation toward N₂O on catalyst Mn-Ni-Bi-Li-O were studied for determination of the optimal conditions of a new technology of inexpensive N₂O production. Dependence of the activity and the selectivity of the catalyst Mn-Ni-Bi-Li-O on different technological parameters were investigated. The selectivity to nitrous oxide and nitrogen oxide reached 92,5–93,5% and no more than 0.2%, respectively, at 99,4–99,6% conversion of ammonia.