

УДК 541.128.13

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА

*Н. И. Ильченко*

Систематизированы и обобщены данные по каталитическим свойствам различных веществ (металлов, их сплавов, простых и сложных окислов, цеолитов, содержащих катионы металлов) в отношении реакции окисления аммиака. Рассмотрены кинетика и механизм реакции и выделены факторы, определяющие активность и селективность катализаторов. Сформулированы основные закономерности, связывающие физико-химические и каталитические свойства веществ разных типов. Проанализированы взаимоотношения между процессом окисления аммиака и реакциями избирательного окисления органических веществ.

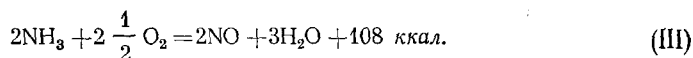
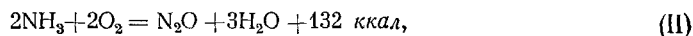
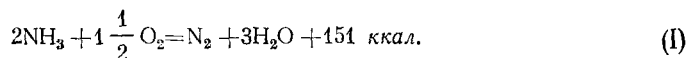
Библиография — 61 ссылка.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2168
II. Окисление аммиака на различных катализаторах	2170
III. Аналогия между процессами избирательного окисления аммиака и органических веществ	2192
IV. Заключение	2193

## I. ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое окисление аммиака принадлежит к числу наиболее интересных и важных процессов гетерогенного катализа. Этот процесс может протекать по следующим трем основным направлениям:



Данные реакции практически необратимы.

На многих катализаторах при 400—500° С одновременно образуются все три азотсодержащих продукта ( $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ) в тех или иных соотношениях. В то же время в присутствии избирательно действующего катализатора и при проведении процесса в определенных условиях (главным образом, температурных) преимущественно протекает одна из реакций (I)—(III). На платиновых или окиснокобальтовых катализаторах при температурах 750—900° основным продуктом является окись азота. Окисление аммиака на платиновых контактах (обычно это сетки из сплава платины с родием или с родием и палладием) составляет основу современного промышленного производства азотной кислоты<sup>1</sup>. На окисномарганцевых катализаторах при более низких температурах (300—400°) с довольно высоким выходом получается закись азота<sup>2</sup>; этот продукт является ценным анестезирующим средством, применяемым в медицине. В присутствии пятиокси ванадия при 500—600° аммиак окисляется

только до молекулярного азота; данный процесс представляет практический интерес для авиации<sup>3</sup>. Таким образом, каждая из реакций (I) — (III) имеет практическое значение.

Указанные катализаторы этих реакций были найдены эмпирическим путем. Усовершенствование существующих катализаторов окисления аммиака и отыскание новых, более эффективных требует разработки научных основ подбора катализаторов рассматриваемого процесса. Для этого необходима систематизация и классификация имеющихся опытных данных, детальное исследование механизма реакции, изучение взаимосвязи между каталитическими и физико-химическими свойствами веществ.

Каталитическому окислению аммиака посвящено очень много исследований<sup>1,2</sup>. Большая часть их относится к изучению реакции на промышленных платиновых (и некоторых окисных) катализаторах синтеза NO, работающих при высоких температурах в диффузионном режиме. Основная особенность данного обзора, отличающая его от других обобщающих работ в области каталитического окисления аммиака, состоит в том, что главное внимание в нем уделено экспериментально обоснованному детальному механизму и химической кинетике реакции, а также проблеме взаимосвязи каталитических и физико-химических свойств веществ. Эти вопросы ранее почти не рассматривались, потому что основные экспериментальные и теоретические исследования в данном направлении выполнены лишь в последние годы.

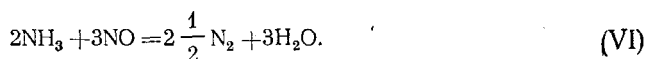
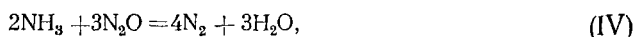
Выяснение закономерностей протекания каталитического окисления аммиака важно не только с точки зрения практики подбора катализаторов этого процесса, но и представляет общетеоретический интерес для решения принципиальных вопросов окислительного гетерогенного катализа.

Рассматриваемая реакция занимает в определенном отношении исключительное положение среди других реакций окисления. С одной стороны, она имеет много общего с реакциями окисления других неорганических веществ (водорода, окиси углерода и т. д.), для которых на первый план выступает проблема предвидения каталитической активности. С другой стороны, при окислении аммиака возникает проблема избирательности каталитического действия, что сближает этот процесс с многочисленными реакциями окисления органических веществ.

В органическом катализе принято различать продукты мягкого и глубокого окисления. Последние характеризуются относительно большей атомной долей кислорода. В ряду продуктов окисления аммиака:  $N_2$  —  $N_2O$  — NO атомная доля кислорода возрастает от 0 до 1/2. В такой же последовательности увеличивается степень окисленности азота и число молекул  $O_2$ , требуемое для окисления одной молекулы  $NH_3$  (см. реакции (I) — (III)). Поэтому естественно считать молекулярный азот продуктом мягкого окисления, а окислы азота — продуктами глубокого окисления (NO — более глубокого, чем  $N_2O$ ).

Вместе с тем между процессами окисления аммиака и органических веществ имеется следующее отличие, касающееся термодинамики реакций. При окислении органических соединений продукты глубокого окисления термодинамически более устойчивы против дальнейшего окисления, чем продукты мягкого окисления. При окислении аммиака картина обратная, как это можно видеть из сравнения стандартных тепловых эффектов реакций (I) — (III) (учет энтропийного фактора не меняет положения). Указанная особенность термодинамики реакций проявляется в том, что последовательной схеме механизма при окислении органических веществ соответствует доокисление продуктов мягкого окисле-

ния молекулярным кислородом, тогда как при окислении аммиака такой схеме отвечает восстановление продукта глубокого окисления исходным окисляемым веществом:



Эта особенность существенно влияет на кинетику процесса.

Обсуждаемый в обзоре материал разделен по основным типам катализаторов окисления аммиака (металлы, их сплавы, простые окислы, сложные и промотированные окисные контакты, цеолиты). Целесообразность такого деления следует из того, что наиболее четких зависимостей между каталитическими и физико-химическими свойствами веществ следует ожидать в пределах группы однотипных катализаторов данного процесса. Каждый раздел построен следующим образом: сначала рассматриваются данные по каталитическим свойствам (ряды активности и селективности), затем обсуждается химическая кинетика и механизм реакции и далее на этой основе анализируется вопрос о взаимосвязи каталитических и физико-химических свойств веществ данного типа.

## II. ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА НА РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

### 1. Окисление аммиака на металлах

В работах <sup>4,5</sup> исследованы каталитические свойства различных металлов при протекании процесса окисления аммиака в кинетической области; опыты проводились при низких температурах (до 370°С), когда

ТАБЛИЦА 1  
Окисление аммиака на металлах \* <sup>4,5</sup>

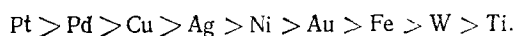
Катализатор	$r$ , молек/см·сек (при 300°С)	$E$ , ккал/моль	Температура начала образования, °С	
			N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O
Pt	$1,70 \cdot 10^{17}$	27	195	215
Pd	$2,69 \cdot 10^{16}$	5	100	150
Cu	$3,31 \cdot 10^{16}$	12	175	260
Ag	$2,52 \cdot 10^{16}$	15	200	210
Ni	$1,23 \cdot 10^{15}$	12	210	270
Au	$8,32 \cdot 10^{14}$	4	180	300
Fe	$6,76 \cdot 10^{14}$	9	230	270
W	$5,90 \cdot 10^{14}$	13	225	300
Ti	$2,24 \cdot 10^{14}$	5	180	**

\* Состав реакционной смеси:  $p_{\text{NH}_3}=0,1$ ;  $p_{\text{O}_2}=0,9$  атм.

\*\* До температуры 370° закись азота не образуется.

продуктами реакции являются N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O. Табл. 1 показывает, что при 300° удельная каталитическая активность металлов в отношении суммарного процесса падает в такой последовательности \*:

\* При температурах ниже 250° палладий активнее платины <sup>6</sup>.

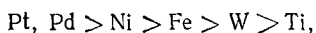


В общем, имеется сходство между этим рядом и теми рядами, которые наблюдаются при окислении водорода<sup>6</sup>:  $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ag} > \text{Au} > \text{Ti}$ , сернистого газа<sup>7</sup>:  $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Au} > \text{W}$  и низших олефинов<sup>8</sup>:  $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Au} > \text{W}$ . При высоких температурах (500—700°) платина по своей активности в реакции окисления аммиака превосходит Rh, Pd, Ir<sup>9</sup>.

В работе<sup>5</sup> отмечается воздействие реакционной среды на Cu, Ti, W, приводящее к частичному окислению этих металлов. При высоких температурах такое воздействие усиливается, и ему подвержена платина и другие металлы<sup>1</sup>. Окисление аммиака на платине начинается при температурах порядка 150—200°. В этих условиях единственным азотсодержащим продуктом реакции является молекулярный азот. При повышении температуры в продуктах реакции появляется закись азота, выход которой проходит через максимум. При температурах порядка 300° начинается образование окиси азота: выход этого продукта увеличивается с температурой и при 700—1000° может достигать 90%. В условиях, благоприятных для синтеза NO, реакция осуществляется во внешнедиффузионной области<sup>1, 2</sup>.

Сходная картина наблюдается и на других металлических катализаторах. Из табл. 1 видно, что на каждом металле азот начинает образовываться при более низкой температуре, чем закись азота. При еще более высоких температурах образуется NO<sup>1</sup>.

При низких температурах (табл. 1) процесс осуществляется в кинетическом режиме, и продуктами окисления аммиака на разных металлах являются N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O. В указанных условиях селективность по закиси азота растет с температурой<sup>4, 5</sup>. На переходных металлах селективность по этому продукту уменьшается в ряду:



т. е. селективность в отношении глубокого окисления аммиака изменяется симбатно с каталитической активностью в отношении суммарного процесса<sup>5</sup>.

Экспериментальные работы по исследованию механизма окисления аммиака на металлах выполнены, по существу, в последние годы. В прежних работах предлагалось множество гипотетических схем, в которых постулировалось промежуточное образование таких частиц, как NH<sub>2</sub>OH, HNO, NH и др. (см. обзор<sup>2</sup>). Эти схемы не были, однако, подкреплены экспериментальными доказательствами, чем и объясняется их обилие.

Для выяснения состава промежуточных поверхностных комплексов, образующихся в ходе каталитического окисления аммиака, в работе<sup>10</sup> методом автоионной масс-спектрометрии исследовался состав частиц, возникающих при взаимодействии смеси NH<sub>3</sub>—O<sub>2</sub> с металлами и десорбируемых с их поверхности при наложении сильного электрического поля. Эксперименты проводились с использованием эмиттеров в виде платиновой иглы и вольфрамовой нити; часть опытов выполнена с аммиаком, меченным <sup>15</sup>N. Помимо ионов, отвечающих исходным веществам и конечным продуктам реакции, были зафиксированы ионы промежуточных соединений HNO и NH (нитроксила и имида), возникающих на поверхности.

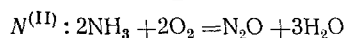
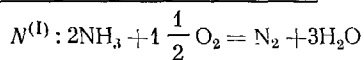
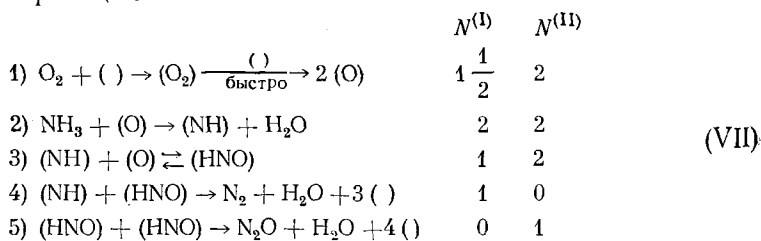
Химическая кинетика реакции окисления аммиака на массивной платине изучена в работе<sup>4</sup> проточным методом (при степенях превращения, не превышавших 15%) и проточно-циркуляционным методом при атмосферном давлении. Опыты проводились в таких условиях, когда продук-

тами реакции были  $N_2$  и  $N_2O$ . Парциальное давление аммиака в реакционной смеси ( $p_{NH_3}$ ) варьировалось в пределах 0,05—0,20 атм, а парциальное давление кислорода ( $p_{O_2}$ ) — в пределах 0,20—0,95 атм; отношение  $p_{O_2}/p_{NH_3}$  изменялось от 1 до 18,9. Полученные данные относятся к стационарному состоянию катализатора. При исследовании температурной зависимости скорости реакции было обнаружено резкое, скачкообразное возрастание скорости при переходе к 240°. При этом происходил быстрый и сильный разогрев катализатора. Такие эффекты наблюдались при различных составах реакционной смеси и скоростях потока и при работе как проточным, так и проточно-циркуляционным методом. Обсуждаемые ниже результаты<sup>4</sup> относятся к той области температур, при которых отмеченные осложнения отсутствуют.

При температурах до 230° С скорости реакций (I), (II) и избирательность не зависят от времени контакта (при практически постоянных значениях  $p_{NH_3}$  и  $p_{O_2}$ ). Это означает, что в этих условиях азот и закись азота образуются параллельно. Одновременно отсюда следует также, что продукты реакции, концентрация которых изменялась в несколько раз, не влияют на скорость окисления аммиака.

Зависимость скорости суммарного процесса и скоростей образования отдельных продуктов ( $r_{N_2}$  и  $r_{N_2O}$ ) от  $p_{NH_3}$  и  $p_{O_2}$  описывается кривыми, имеющими форму гипербол. При малых значениях  $p_i$  скорости пропорциональны  $p_i$  (первый порядок реакции), а при больших значениях  $p_i$  скорости практически не зависят от  $p_i$  (нулевой порядок).

Попытки описать наблюдаемые зависимости кинетическими уравнениями типа уравнений Лэнгмюра — Хиншельвуда не привели к успеху. Учитывая результаты масс-спектрометрического исследования состава промежуточных соединений, образующихся на поверхности платины и вольфрама в ходе каталитического окисления аммиака<sup>10</sup>, и данные по адсорбции кислорода на платине, авторы<sup>4, 11</sup> предложили следующую схему механизма реакции \*



Реакция протекает по двум кинетически независимым маршрутам  $N^{(I)}$  и  $N^{(II)}$ , которым отвечают наборы стехиометрических чисел стадий, приведенные справа в схеме (VII), и итоговые химические уравнения (I) и (II). В первой стадии процесса происходит хемосорбция кислорода, включающая промежуточное образование анионов  $(O_2)^-$ ; на основании имеющихся данных<sup>12</sup> предполагается, что адсорбция  $O_2$  на платине при 200—250° приводит в конечном счете к образованию атомарных ионов кислорода (O), заряженных отрицательно. Данная стадия необратима. Во второй стадии процесса молекулы аммиака, реагируя с поверхностью, покрытой кислородом, образуют адсорбированные части-

\* Здесь и далее символы веществ в скобках обозначают частицы на поверхности, пустые скобки — свободные места на поверхности.

цы (NH), которые в третьей (квазиравновесной) стадии превращаются в поверхностный нитроксил (HNO). Анализ кинетических данных<sup>13</sup> позволяет считать, что частица (NH) занимает одно элементарное место на поверхности, а частица (HNO) — два таких места. Поскольку в первой стадии катализатор отдает электроны адсорбирующемуся кислороду, то естественно считать, что при взаимодействии аммиака с платиной, покрытой кислородом, электроны переходят от аммиака к катализатору. Конечные продукты реакции появляются в последних двух стадиях: N<sub>2</sub> — из (NH) и (HNO), N<sub>2</sub>O — из двух нитроксидов.

Данной схеме механизма соответствуют<sup>13</sup> следующие кинетические уравнения для скорости суммарного процесса  $r$ , стационарной степени заполнения поверхности атомарным кислородом  $\theta$  и селективностей по N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O ( $S_{N_2}$  и  $S_{N_2O}$ ):

$$r = \frac{1}{2} k_2 p_{NH_3} \theta = \frac{1}{2} k_1 k_2 p_{O_2} p_{NH_3} / (k_1 p_{O_2} + \bar{\nu} k_2 p_{NH_3}), \quad (1)$$

$$\theta = \frac{k_1}{k_2} \frac{p_{O_2}}{p_{NH_3}} / \left( \frac{k_1}{k_2} \frac{p_{O_2}}{p_{NH_3}} + \bar{\nu} \right), \quad (2)$$

$$S_{N_2} = \frac{\mu}{\mu + \theta}, \quad (3)$$

$$S_{N_2O} = \frac{\theta}{\mu + \theta}, \quad (4)$$

где

$$\mu = k_4/k_5 K_3. \quad (5)$$

В этих уравнениях  $k_i$  — константы скоростей стадий,  $K_3$  — константа равновесия третьей стадии,  $\bar{\nu}$  — стехиометрический коэффициент, показывающий, сколько молекул O<sub>2</sub> в среднем расходуется на окисление одной молекулы NH<sub>3</sub>; для опытов<sup>4</sup>  $\bar{\nu} = 0,78 \pm 0,02$ . Уравнения (1) — (4) выведены в предположении, что реакция протекает в идеальном адсорбированном слое, причем степень заполнения поверхности атомарным кислородом намного больше, чем другими частицами.

Из рис. 1 видно, что уравнение (1), по которому зависимость между величинами  $p_{O_2}/r$  и  $p_{O_2}/p_{NH_3}$  должна быть линейной, хорошо описывает зависимость  $r$  от состава реакционной смеси. Тангенс угла наклона прямой равен  $2/k_2$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $2\bar{\nu}/k_1$ . Отсюда были рассчитаны значения  $k_1$  и  $k_2$ . Температурная зависимость этих констант подчиняется уравнению Аррениуса, а теплоты активации первых двух стадий составляют  $E_1 = E_2 = 32$  ккал/моль.

Уравнения (3), (4) показывают, что при постоянной температуре селективность данного катализатора должна определяться степенью заполнения поверхности кислородом  $\theta$ , которая, в свою очередь, зависит от состава смеси — от соотношения  $p_{O_2}/p_{NH_3}$ . Из уравнения (2) следует, что  $\theta$  растет с увеличением  $p_{O_2}/p_{NH_3}$  ( $\theta \rightarrow 0$  при  $p_{O_2}/p_{NH_3} \rightarrow 0$  и  $\theta \rightarrow 1$  при  $p_{O_2}/p_{NH_3} \rightarrow \infty$ ). Ожидаемая закономерность состоит в том, что с увеличением  $p_{O_2}/p_{NH_3}$ , т. е. с ростом  $\theta$ , селективность по продукту мягкого окисления — азоту — должна непрерывно падать ( $dS_{N_2}/d\theta = -\mu/(\mu + \theta)^2 < 0$ ), а селективность по продукту глубокого окисления — закиси азота — должна расти ( $dS_{N_2O}/d\theta = -dS_{N_2}/d\theta > 0$ ). Уравнения (3), (4) предсказывают, что при  $\theta \rightarrow 0$ , т. е. когда  $p_{O_2}/p_{NH_3} \rightarrow 0$ , величина  $S_{N_2}$  стремится к единице, а  $S_{N_2O}$  — к нулю. При  $\theta \rightarrow 1$  (при больших значениях  $p_{O_2}/p_{NH_3}$ ) величины  $S_{N_2}$  и  $S_{N_2O}$  стремятся к постоянным значениям, равным соответственно  $\mu/(\mu + 1)$  и  $1/(\mu + 1)$ . Из значений  $S_i$  и  $p_{O_2}/p_{NH_3}$  для одного опыта

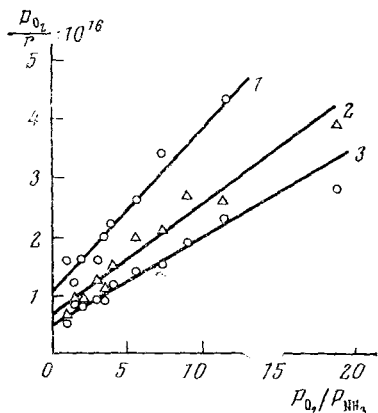


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $p_{O_2}/r$  от  $p_{O_2}/p_{NH_3}$  при температурах 220 (1), 225 (2), 230 (3). Катализатор — платина<sup>4</sup>

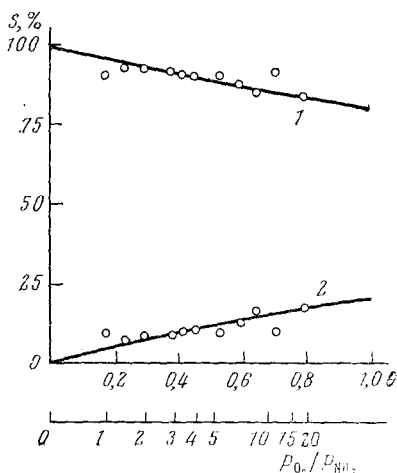


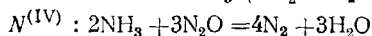
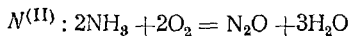
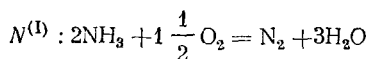
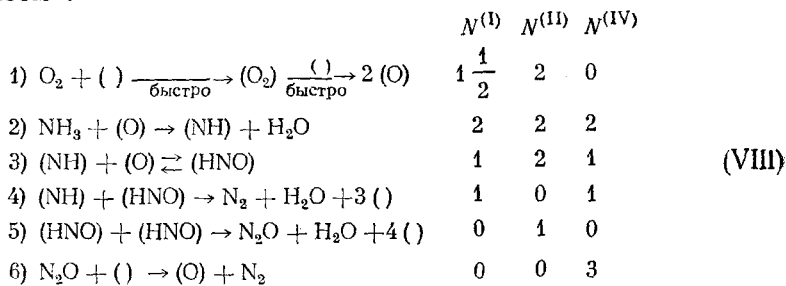
Рис. 2

Рис. 2. Зависимость селективности по  $N_2$  (1) и по  $N_2O$  (2) от  $p_{O_2}/p_{NH_3}$  и  $\theta$  при  $230^\circ$  ( $\mu=3,8$ ;  $k_1/k_2=0,2$ ). Катализатор — платина<sup>4</sup>

можно по уравнению (3) или (4) (с учетом (2)) рассчитать величину  $\mu$  и затем вычислить зависимость селективности от  $\theta$  (или от  $p_{O_2}/p_{NH_3}$ ) для широкого интервала изменений состава реакционной смеси. Результаты такого расчета представлены на рис. 2 в виде сплошных кривых. Удовлетворительное согласие с опытом (точки на рис. 2) показывает справедливость уравнений (3), (4).

Таким образом, экспериментальные кинетические данные согласуются со схемой (VII). Отсюда следует, что эта схема отражает существенные черты механизма реакции на платиновом катализаторе.

При повышении температуры параллельная схема механизма окисления аммиака переходит в параллельно-последовательную; при  $235^\circ$  с увеличением времени контакта селективность по  $N_2O$  уменьшается. Согласно<sup>4</sup>, это объясняется тем, что при достаточно высоких  $p_{N_2O}$  протекает, наряду с реакциями (I), (II), также процесс (IV), приводящий к превращению определенной доли образовавшейся закиси азота в азот. Вероятный механизм процесса в этих условиях выражается следующим образом<sup>4</sup>:



Реакция протекает по трем базисным маршрутам  $N^{(I)}$ ,  $N^{(II)}$ ,  $N^{(IV)}$ , которым отвечают итоговые уравнения (I), (II), (IV). Схема (VIII) получается из схемы (VII), если последнюю дополнить шестой стадией, в которой закись азота необратимо превращается на поверхности в адсорбированный кислород и  $N_2$ . В дальнейшем образовавшиеся в этой стадии атомы (O) реагируют с  $NH_3$  так же, как и атомы (O), возникшие в первой стадии в результате адсорбции молекулярного кислорода. В работе<sup>4</sup> показано, что в условиях проводившихся опытов по окислению аммиака скорость десорбции кислорода, образовавшегося в стадиях 1) и 6), можно считать весьма малой по сравнению со скоростями данных стадий в прямом направлении.

Теория сложных стационарных реакций<sup>14</sup> применительно к схеме (VIII) с учетом предпосылок, отмеченных выше (стр. 2173), приводит к следующим уравнениям по селективности<sup>4</sup>:

$$S_{N_2} = \frac{r_{N_2}}{r} = \frac{r^{(I)} + 4r^{(IV)}}{r} = \frac{\mu}{\mu + \theta} + \frac{2\bar{v}k_6}{k_1} \frac{p_{N_2O}}{p_{O_2}} \quad (6)$$

$$S_{N_2O} = \frac{r_{N_2O}}{r} = \frac{r^{(II)} - 3r^{(II)}}{r} = \frac{\theta}{\mu + \theta} - \frac{2\bar{v}k_6}{k_1} \frac{p_{N_2O}}{p_{O_2}}, \quad (7)$$

где  $r^{(I)}$ ,  $r^{(II)}$ ,  $r^{(IV)}$  — скорости реакции по маршрутам  $N^{(I)}$ ,  $N^{(II)}$ ,  $N^{(IV)}$ ; остальные величины сохраняют прежний смысл. Выражения для  $r$  и для  $\theta$  по-прежнему определяются уравнениями (1) и (2).

Проведя окисление аммиака проточно-циркуляционным методом при практически постоянных значениях  $p_{NH_3}$ ,  $p_{O_2}$  и  $\theta$ , но при существенно различающихся значениях  $p_{N_2O}$ , авторы работы<sup>4</sup> установили, что селективность по  $N_2O$  линейно падает с ростом  $p_{N_2O}$ . Это подтверждает правильность уравнений (6), (7).

Уравнения (6), (7) можно представить в форме

$$S_{N_2} = (S_{N_2})_0 + \Delta,$$

$$S_{N_2O} = (S_{N_2O})_0 - \Delta,$$

где  $(S_{N_2})_0$  и  $(S_{N_2O})_0$  — селективности по  $N_2$  и  $N_2O$  при протекании реакции по чисто параллельной схеме (уравнения (3), (4)), а

$$\Delta = \frac{2\bar{v}k_6 p_{N_2O}}{k_1 p_{O_2}} = \frac{2\bar{v}r_6}{r_1} \quad (9)$$

отражает изменение селективности, вызванное появлением последовательного пути реакции (IV); эта величина определяется соотношением скоростей шестой и первой стадий. Уравнение (9) показывает, что чем выше скорость распада  $N_2O$  по сравнению со скоростью адсорбции  $O_2$ , тем больший вклад в наблюдаемую селективность дает последовательная схема; в этом случае преобладающим источником адсорбированного кислорода становится не  $O_2$ , а  $N_2O$ . Уменьшение времени контакта приводит к снижению  $p_{N_2O}$ , так что при  $\tau \rightarrow 0$ , когда  $p_{N_2O} \rightarrow 0$ , величина  $\Delta$  стремится к нулю — схема становится чисто параллельной (уравнения (6), (7) совпадают с (3), (4)).

Как отмечалось выше, при значительном повышении температуры в продуктах реакции, помимо  $N_2$  и  $N_2O$ , появляется также  $NO$ , т. е. сразу протекают все три процесса (I) — (III). При температурах 700—1000°



на платиновых катализаторах образуется главным образом NO. Одновременно возникает диффузионное торможение процесса, поскольку общая скорость химической реакции резко возрастает. При стехиометрическом (для реакции (III)) соотношении  $O_2 : NH_3$  наблюдаемая скорость окисления аммиака определяется скоростью диффузии кислорода к внешней поверхности массивного катализатора (сетки); при избытке кислорода сверх стехиометрии более чем на 30% лимитирует диффузия аммиака<sup>1</sup>.

Вследствие такого рода макрокинетических затруднений химическая кинетика и механизм реакции при высоких температурах, т. е. в условиях, когда протекает также процесс (III), почти не изучались экспериментально. Можно лишь отметить работу<sup>15</sup>, в которой исследовалось окисление аммиака на платине при низких давлениях (когда диффузия газов облегчена) и было показано, что скорость суммарного процесса описывается уравнением первого порядка:

$$r = k p_{NH_3}^1 p_{O_2}^0. \quad (10)$$

Несмотря на отсутствие необходимого количества экспериментальных данных (которые, очевидно, появятся в будущем), целесообразно обсудить вопрос о вероятных закономерностях, которые можно ожидать при одновременном осуществлении процессов (I) — (III) в кинетической области и при условии, что они протекают параллельно и чисто гетерогенно. В этом случае можно допустить следующий механизм<sup>13</sup>:

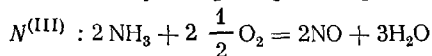
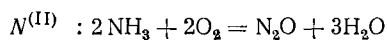
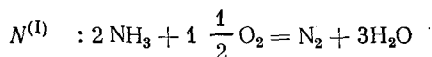
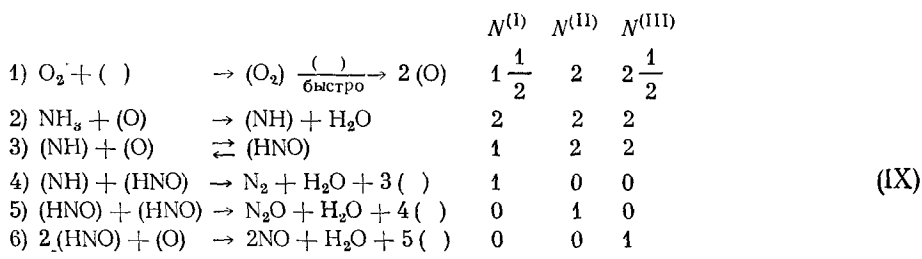


Схема (IX) получается из схемы (VII), если последнюю дополнить предполагаемой стадией 6) \*, вследствие чего появляется третий маршрут реакции  $N^{(III)}$  с итоговым уравнением (III).

Уравнение (I) для скорости суммарного процесса при этом не изменяется. Уравнения для селективности приобретают вид:

$$S_{N_2} = \frac{\mu}{\mu + \theta + \mu' \theta^2}, \quad (11)$$

$$S_{N_2O} = 1 - \frac{\mu}{\mu + \theta + \mu' \theta^2} - \frac{\theta}{1/\mu' + \theta + \mu/\mu' \theta}, \quad (12)$$

\* Опытных данных для обоснования указанной записи стадии (6) пока не имеется; можно допустить и другие ее варианты, например,  $(HNO) + (O) \rightarrow NO + (OH) + \frac{1}{2} O_2$  с последующим превращением  $(OH)$  в  $H_2O$  и т. д.

$$S_{\text{NO}} = \frac{\theta}{1/\mu' + \theta + \mu/\mu'\theta}, \quad (13)$$

где  $\mu$  по-прежнему определяется выражением (5), а  $\mu' = k_6'/k_5$  ( $k_6'$  — константа скорости шестой стадии схемы (IX)).

Тепловой эффект шестой стадии существенно меньше, чем пятой стадии. Действительно, разность теплот этих стадий равна  $q_6 - q_5 = 2q_{\text{NO}} - q_{(\text{O})} - q_{\text{N}_2\text{O}}$ , где  $q_i$  — теплоты образования участников реакций; разность  $2q_{\text{NO}} - q_{\text{N}_2\text{O}}$ , равная  $-23,7 \text{ ккал}^{16}$ , отрицательна, и поскольку теплота адсорбции кислорода  $q_{(\text{O})} > 0$ , то разность  $q_6 - q_5$  существенно меньше нуля. На основании соотношения Бренстеда — Темкина теплота активации стадии тем выше, чем ниже ее тепловой эффект. Поэтому теплота активации шестой стадии выше, чем пятой стадии, так что величина  $\mu'$  растет с температурой. Если температура невысока, то значение  $\mu'$  близко к нулю; в этих условиях, как видно из уравнения (13),  $S_{\text{NO}} \approx 0$ , а уравнения (11), (12) совпадают с (3), (4). При высоких температурах значение  $\mu'$  велико, и величина  $S_{\text{NO}}$  значительна. Это согласуется с тем, что окисление  $\text{NH}_3$  до  $\text{NO}$  проводят, как правило, при высоких температурах.

Из уравнений (11) — (13) вытекает следующее. В смесях, богатых аммиаком (при  $p_{\text{O}_2}/p_{\text{NH}_3} \rightarrow 0$  и  $\theta \rightarrow 0$ ) величина  $S_{\text{N}_2} \rightarrow 1$ , а  $S_{\text{N}_2\text{O}}$  и  $S_{\text{NO}}$  стремятся к нулю. При увеличении избытка кислорода в реакционной смеси (при увеличении  $\theta$ ) величина  $S_{\text{N}_2}$  падает, стремясь к постоянному значению  $\mu/(\mu + 1 + \mu')$  (при  $\theta = 1$ ), а  $S_{\text{NO}}$  растет, стремясь соответственно к значению  $\mu'/(1 + \mu')$ . Зависимость  $S_{\text{N}_2\text{O}}$  от  $\theta$  более сложна: при достаточно больших  $\mu'$  она проходит через максимум. Для иллюстрации всех этих выводов на рис. 3 представлен результат модельного расчета

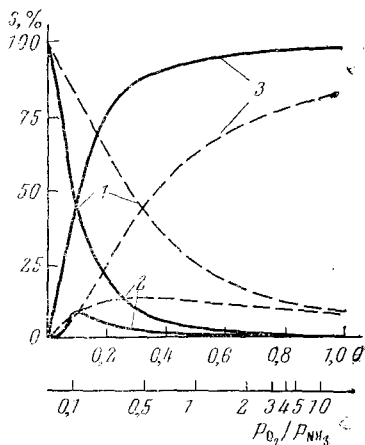


Рис. 3

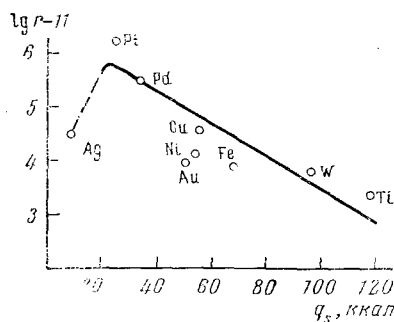


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $S_{\text{N}_2}$  (1),  $S_{\text{N}_2\text{O}}$  (2),  $S_{\text{NO}}$  (3) от состава смеси<sup>13, 46</sup>Рис. 4. Зависимость удельной каталитической активности металлов в отношении окисления  $\text{NH}_3$  (при  $300^\circ\text{C}$ ) от энергии связи катализаторов с кислородом  $q_s$ <sup>30</sup>. Состав смеси:  $p_{\text{NH}_3} = 0,1$ ;  $p_{\text{O}_2} = 0,9 \text{ атм}$ <sup>5</sup>

зависимости селективности от  $\theta$  и  $p_{\text{O}_2}/p_{\text{NH}_3}$  при  $\mu' = 100$  (сплошные кривые) и  $\mu' = 10$  (пунктир); в обоих случаях принималось, что  $k_1/k_2 = 1$ ,  $\bar{v} = 1$ ,  $\mu = 1$ . Видно, что чем выше  $\mu'$ , тем выше селективность по  $\text{NO}$  и ниже селективности по  $\text{N}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ .

Для проверки теоретических расчетов необходимо исследование кинетики окисления аммиака при повышенных температурах в условиях, исключающих влияние процессов переноса и реакций последовательного превращения продуктов. Некоторые сопоставления теоретических и экспериментальных данных можно провести уже в настоящее время.

Так, уравнение (10) для скорости суммарного процесса, отвечающее высоким температурам проведения катализа на платине<sup>15</sup>, согласуется с уравнением (1): при  $k_1 p_{O_2} \gg \sqrt{k_2} p_{NH_3}$  уравнение (1) переходит в (10). Наблюдаемая при 900° на платине<sup>1</sup> зависимость селективности по NO от  $p_{O_2}/p_{NH_3}$  весьма близка к изображенной на рис. 3. Поскольку в этих условиях процесс искажен влиянием внешней диффузии, такое сопоставление не является строгим, все же, по-видимому, оно может служить некоторым аргументом в пользу уравнения (13).

Для полного описания химической кинетики реакции в условиях, когда образуются  $N_2$ ,  $N_2O$  и  $NO$ , следует учесть, что кроме реакций (I)–(IV), возможно и взаимодействие  $NH_3$  с  $NO$ , т. е. реакции (V), (VI). Кинетика процесса (VI), катализируемого платиной, изучалась в работе<sup>17</sup>, где было показано сильное торможение этой реакции кислородом. Механизм реакций (V), (VI) на платине исследован в работе<sup>18</sup> методом меченых атомов. Авторы<sup>18</sup> пришли к заключению, что в ходе указанных реакций при 200° происходит диссоциация молекул  $NH_3$  на поверхности платины с образованием частиц ( $NH_2$ ), которые затем реагируют с  $NO$ , давая  $N_2$  и  $H_2O$ . При высоких температурах допускается дальнейшая диссоциация ( $NH_2$ ) с образованием ( $NH$ ).

По-видимому, вторая стадия в схемах (VII)–(IX), отражающая взаимодействие  $NH_3$  с адсорбированным кислородом, в действительности более сложна, чем это следует из приведенного уравнения этой стадии. Возможно, что образованию частиц ( $NH$ ) из  $NH_3$  и ( $O$ ) предшествует активация молекул аммиака на металлической поверхности, свободной от кислорода<sup>4,5</sup>. Это предположение подтверждается тем, что механические добавки платины к окислам кобальта, марганца, ванадия ускоряют восстановление этих окислов аммиаком<sup>19</sup>. Активация молекул  $NH_3$  на поверхности платины и других переходных металлов может заключаться в разрыве (или сильном ослаблении) связей  $N-H$ . В пользу этого, как отмечается в<sup>4,5</sup>, говорит тот факт, что переходные металлы активно катализируют обмен  $NH_3-D_2$  уже при температурах более низких, чем температуры окисления  $NH_3$ : обмен между  $NH_3$  и  $D_2$  включает промежуточную стадию частичной диссоциации молекул аммиака<sup>20</sup>. Как отмечалось выше, естественно считать, что в ходе взаимодействия  $NH_3$  с ( $O$ ) аммиак выступает в качестве донора электронов. Вывод о переходе электронов от адсорбирующихся молекул аммиака к металлу следует из работы<sup>21</sup>, в которой электрофизическими методами изучалась адсорбция  $NH_3$  на золоте.

Все приведенные схемы предполагают чисто гетерогенный механизм окисления аммиака. Ряд исследователей обсуждает возможность гетерогенно-гомогенного механизма этой реакции на платине, особенно при высоких температурах<sup>1,2</sup>. В работах<sup>22,23</sup> был сделан вывод о переходе процесса в объем. Выше (стр. 2172) отмечалось, что в работе<sup>4</sup> обнаружено скачкообразное ускорение процесса на платине при переходе к 240°. Сходные «критические» явления наблюдались в работе<sup>24</sup>. Одной из вероятных причин этих явлений, согласно<sup>4</sup>, является переход процесса в объем, где реакция протекает по радикально-цепному механизму. В то же время другие авторы (см., например<sup>25,26</sup>) отвергают гетерогенно-гомогенный механизм окисления аммиака. Так, в<sup>26</sup> масс-спектрометрическим анализом не было обнаружено в газовой фазе нестойких промежу-

точных частиц, которые могли бы служить активными центрами объемных цепей при каталитическом окислении аммиака; в этой работе катализ проводился на платине при низких давлениях в широком диапазоне температур (до 1300°).

Очевидно, расхождения между выводами разных работ могут быть в значительной степени отнесены за счет неодинаковых условий проведения опытов. Вопрос о роли объемных цепей в механизме каталитического окисления аммиака требует дальнейших исследований в условиях, возможно, более близких к обычным условиям катализа.

Рассмотрим теперь вопрос о взаимосвязи между каталитическими свойствами металлов в реакции окисления аммиака и их физико-химическими (термодинамическими) свойствами. Основой для такого рассмотрения<sup>27, 28</sup> может служить схема механизма (VII) и отвечающие ей кинетические уравнения (1) — (4).

Естественно, считать, что механизм реакций, протекающих на различных переходных металлах, аналогичен. Об этом свидетельствует, в частности, тот факт, что состав промежуточных азотсодержащих соединений, десорбирующихся с поверхности Pt и W после проведения катализа, сходен<sup>10</sup>. Различия в каталитической активности и селективности разных металлов при постоянном составе реакционной смеси и температуре определяются различиями в величинах констант, входящих в уравнения (1) — (4).

Связь между константами скоростей стадий и термодинамическими характеристиками катализаторов выражается соотношением Бренстеда — Темкина:

$$k_i = g_i K_i^{\alpha_i} = g_i \exp \left( \frac{\alpha_i \Delta S_i^0}{R} \right) \cdot \exp \left( \frac{\alpha_i q_i}{RT} \right), \quad (14)$$

где  $K_i$  — константа равновесия  $i$ -й стадии,  $q_i$  — ее тепловой эффект,  $\Delta S_i^0$  — стандартное изменение энтропии,  $g_i$  и  $\alpha_i$  — постоянные для ряда однотипных катализаторов данного процесса (в этом же ряду величины  $\Delta S_i^0$  также можно считать примерно постоянными<sup>29</sup>).

Общей особенностью стадий схемы (VII) является то, что в них обрывается или разрывается связь кислород — катализатор. Следовательно, каталитическая активность и селективность должны существенным образом зависеть от энергии этой связи, мерой которой можно считать теплоту  $q_s$  процесса связывания кислорода с поверхностью<sup>30</sup>:

$\frac{1}{2} \text{O}_2 + ( ) = (\text{O})$ . Вместе с тем в ходе реакции могут образовываться

и разрушаться связи катализатора с другими атомами (например, с азотом). Используемое приближение заключается в том, что значения энергий этих связей при переходе от одного катализатора к другому изменяются значительно меньше, чем величины  $q_s$ <sup>32</sup>. Аргументом в пользу такого предположения является то, что энергия связи металл — кислород значительно сильнее зависит от природы металла, чем энергия связей металл — азот и металл — водород<sup>31</sup>. Кроме того, поскольку типичное значение коэффициента  $\alpha$  в соотношении (14) равно 0,5<sup>29</sup>, то величины  $\alpha_i$  для разных стадий мы примем одинаковыми, равными  $\alpha$ , что несколько упрощает анализ.

Характер зависимости каталитической активности от  $q_s$  передается величиной  $\rho = \partial \ln r / \partial q_s$ , при  $T, p_i = \text{const}$ , где  $r$  определяется выражением (1). Дифференцируя (1)\* и учитывая (14), а также то, что

\* Коэффициент  $\bar{v}$  обычно изменяется в узких пределах, так что при нашем рассмотрении можно не учитывать зависимость  $\bar{v}$  от  $q_s$ .

$q_1 = 2q_s$  и  $q_2 = q_2' - q_s$  (здесь  $q_2'$  объединяет слагаемые, не зависящие в используемом приближении от  $q_s$ ), получаем

$$\rho = \frac{\alpha}{RT} (2 - 3\theta). \quad (15)$$

При этом

$$\theta = \left[ 1 + \frac{\bar{v}}{A} \exp \left( -\frac{3\alpha}{RT} q_s \right) \right]^{-1}, \quad (16)$$

где  $A$  — постоянная величина. Последнее уравнение показывает, что  $\theta$  растет с увеличением  $q_s$ , стремясь к единице. Если интервал изменений  $q_s$  достаточно велик, то зависимость  $\ln r$  от  $q_s$  проходит через максимум, поскольку при  $\theta \rightarrow 0$   $\rho > 0$ , а при  $\theta \rightarrow 1$   $\rho < 0$ . Положение максимума соответствует  $\rho = 0$ , откуда, на основании (15) оптимальное значение  $\theta$  равно  $2/3$ . Это значит, что среди группы однотипных каталитических систем наибольшую удельную активность при данной температуре и составе смеси проявляет такой катализатор,  $q_s$  для которого соответствует  $\theta = 2/3$ .

В той области, где значение  $\theta$  близко к единице (это достигается при проведении катализа при большом избытке  $O_2$ ), зависимость  $\ln r$  от  $q_s$  должна выражаться прямой с отрицательным наклоном.

$$\rho = -\alpha/RT, \quad (17)$$

т. е. удельная активность должна закономерно падать с ростом  $q_s$ . Рис. 4 показывает, что это наблюдается в действительности. Из уравне-

ния (1) следует, что в данной области  $r \approx \frac{1}{2} k_2 p_{NH_3}$ , т. е. падение активности с ростом  $q_s$  обусловлено тем, что скорость определяется стадией 2), в которой связь кислорода с катализатором разрывается. Полученная зависимость  $\lg r$  от  $q_s$  аналогична соответствующим зависимостям, найденным ранее<sup>30</sup> для процессов окисления водорода, окиси углерода, органических веществ.

Характер изменения селективности в зависимости от  $q_s$  определяется, как видно из уравнений (3), (4), зависимостью величин  $\theta$  и  $\mu$  от  $q_s$ . Применяя (14) для определения  $k_4$  и  $k_5$  и учитывая (5), получаем:

$$\mu = B \exp \left[ \frac{\alpha}{RT} (q^4 - q^5) \right] \cdot \exp \left( -\frac{q_s}{RT} \right), \quad (18)$$

где  $B$  объединяет постоянные величины. Полагая по-прежнему, что при переходе от одного катализатора к другому изменяются главным образом величины  $q_s$ , имеем:

$$q_4 = q_4' - n_{N_2} q_s, \quad q_5 = q_5' - n_{N_2 O} q_s, \quad q_4 - q_5 = q' + (n_{N_2 O} - n_{N_2}) q_s.$$

В этих уравнениях  $q_4'$ ,  $q_5'$  и  $q'$  объединяют слагаемые, не зависящие от  $q_s$ ;  $n_{N_2}$  и  $n_{N_2 O}$  — коэффициенты, определяемые числом связей кислород — катализатор, разрываемых в стадиях 4) и 5). Величину  $q_s$  в используемом приближении можно считать не зависящей от  $q_s$ , так как в третьей стадии связь кислород — катализатор и разрывается, и образуется. Тогда вместо (18) получаем

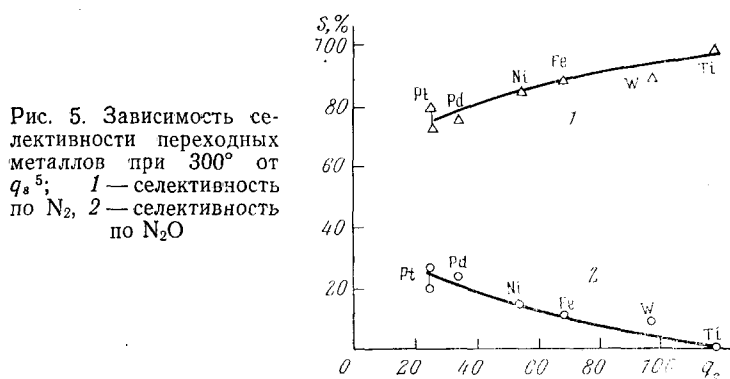
$$\mu = \mu_0 \exp (\alpha \Delta n q_s / RT), \quad (19)$$

где  $\mu_0$  не зависит от  $q_s$ , а  $\Delta n$  равно

$$\Delta n = n_{N_2O} - n_{N_2}. \quad (20)$$

В стадии 4) разрывается меньшее число связей кислород — катализатор, чем в стадии 5), так что  $\Delta n > 0$ ; следовательно, с ростом  $q_s$  коэффициент  $\mu$  увеличивается. Величина  $\theta$  также растет с увеличением  $q_s$  (уравнение (16)). Поэтому при увеличении  $q_s$  селективность по  $N_2$  должна расти, стремясь к единице, а селективность по  $N_2O$  должна падать, стремясь к нулю. Рис. 5 показывает, что наблюдается действительно такая закономерность.

Таким образом, основная причина возрастания селективности по продукту мягкого окисления с увеличением  $q_s$  заключается в том, что при образовании этого продукта (четвертая стадия) разрывается меньшее



число связей кислород — катализатор, чем при образовании продукта глубокого окисления (пятая стадия).

Данный подход можно распространить на более общий случай, когда  $NH_3$  окисляется до  $N_2$ ,  $N_2O$  и  $NO$  (схема (IX), уравнения (11) — (13)). В этом случае ожидаемая на основе теории закономерность состоит в следующем<sup>27, 28</sup>: при увеличении  $q_s$  селективность по продукту мягкого окисления ( $N_2$ ) должна непрерывно расти, по продукту наиболее глубокого окисления ( $NO$ ) — падать. Качественным подтверждением этого является тот факт, что при достаточно высоких температурах платина проявляет большую селективность по  $NO$ , чем  $Pd$ ,  $Rh$ <sup>9</sup> и другие переходные металлы<sup>4</sup>, характеризующиеся более высокими значениями  $q_s$ , чем платина.

Исходя из соотношения Поляни для теплот активации и представлений о том, что чем выше степень окисленности продукта, тем большее число связей кислород — катализатор разрывается в стадии, ведущей к образованию этого продукта, можно показать<sup>33</sup>, что теплоты активации рассматриваемых реакций (на данном катализаторе) должны возрастать в ряду  $E_{N_2} < E_{N_2O} < E_{NO}$ . Поэтому температуры начала образования соответствующих продуктов должны увеличиваться в той же последовательности. Этот вывод подтверждают данные табл. 1, а также тот факт<sup>1</sup>, что  $NO$  на каждом металле начинает образовываться при более высоких температурах, чем  $N_2O$ .

Наблюдаемое с ростом  $q_s$  уменьшение обеих характеристик — активности  $r$  в отношении суммарного процесса и селективности  $S_{N_2O}$  в отношении глубокого окисления  $NH_3$  (см. рис. 4, 5) — объясняет отмеченную ранее (см. стр. 2171) эмпирическую закономерность — симбатное изменение  $r$  и  $S_{N_2O}$ .

## 2. Окисление аммиака на металлических сплавах

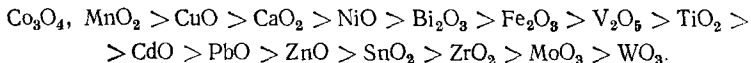
При окислении аммиака до NO в промышленных условиях платина испытывает сильное воздействие реакционной среды, под влиянием которого поверхность платиновых сеток разрыхляется, они становятся хрупкими и постепенно разрушаются. Поэтому внимание исследователей направлено на поиски таких добавок к платине, которые, не снижая ее активности и селективности, повышают прочность и устойчивость катализатора. Этим требованиям удовлетворяют сплавы платины с родием. На практике используют сетки из сплава 90% Pt—10% Rh (из-за высокой стоимости родия иногда применяют сплавы, содержащие 5—7% Rh). При проведении реакции при атмосферном давлении используют несколько менее прочные, но не уступающие по активности Pt—Rh-контактам сплавы Pt с 4% Pd и 3,5% Rh. Высокую активность в отношении окисления аммиака до NO проявляют и некоторые другие сплавы платины (а также палладия) с переходными металлами, в частности сплав Pt с 1% Ir<sup>1</sup>.

Систематических исследований, в которых были бы получены сведения об удельной каталитической активности сплавов и их селективности в кинетическом режиме (в частности, при низких температурах), до сих пор не проведено. Химическая кинетика и механизм окисления аммиака на металлических сплавах также практически не изучены. Можно полагать, что здесь должны наблюдаться такие же закономерности, как и при катализе на индивидуальных металлах.

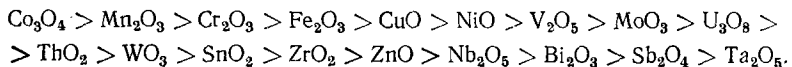
В работе<sup>34</sup> показано, что каталитическая активность сплава 90% Pt—10% Rh повышается, если аммиак окислять не молекулярным кислородом, а смесью O<sub>2</sub>+O. Гомогенное окисление NH<sub>3</sub> атомарным кислородом авторы<sup>34</sup> исключают и полагают, что эффект ускорения достигается либо за счет повышения концентрации адсорбированного кислорода, либо за счет того, что при сильно экзотермическом взаимодействии атомов O с катализатором на поверхности появляются возбужденные активированные частицы. Первое из этих предположений согласуется со схемами (VII)—(IX), поскольку из уравнения (1) следует, что скорость реакции пропорциональна  $\theta$ .

## 3. Окисление аммиака на простых окисных катализаторах

Количественные данные о каталитических свойствах простых окислов в отношении окисления аммиака получены в работах<sup>13, 35, 36</sup> (табл. 2). В условиях этих опытов продуктами реакции были N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O, процесс протекал в кинетической области. Стационарное состояние обычно устанавливалось быстро, в течение 5—10 мин. Фазового превращения окислов (за исключением Ag<sub>2</sub>O) не наблюдали. Табл. 2 показывает, что при 230° удельная каталитическая активность окислов уменьшается в ряду:



Сходный ряд получен в работе<sup>37</sup>, согласно которой активность окислов падает в такой последовательности:



Следует однако отметить, что найденная в<sup>37</sup> активность Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существенно ниже, чем найденная в<sup>36</sup>. По данным<sup>38, 39</sup>, невысокую активность

ТАБЛИЦА 2

## Окисление аммиака на окислах металлов \*13, 35, 36

Катализатор	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Навеска, г	Температурный интервал катализа, °С	lg r—II**	E, ккал/моль	SN <sub>2</sub> O, % при 230° С	Температура начала образования, °С	
							N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5,25	11,25	130—170	2,35	22	38	130	140
MnO <sub>2</sub>	24,60	3,625	110—160	2,35	18	43	110	120
CuO	0,92	10,79	220—260	1,60	23	11	220	230
CaO <sub>2</sub>	3,20	8,56	200—260	0,54	15	50	<200	200
NiO	52,00	11,08	80—160	0,40	11	43****	80	105
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,41	17,31	235—320	0,13	12	0	235	255
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,10	6,72	220—270	0,07	24	17	220	230
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,50	8,80	260—320	—0,16	26	0	260	—
TiO <sub>2</sub>	5,71	8,23	265—320	—0,36	16	8****	265	290
CdO	10,4	16,45	205—275	—0,38	9	13	205	230
PbO	6,00	23,40	240—285	—0,64	16	0	240	260
ZnO	1,00	5,07	265—380	—0,79	31	0	265	295
SnO <sub>2</sub>	2,53	15,69	210—260	—0,90	17	16	<210	210
ZrO <sub>2</sub>	9,60	10,92	245—330	—0,91	18	0	245	>330
MoO <sub>3</sub>	0,33	28,90	330—370	—1,50	33	0	330	—
WO <sub>3</sub>	6,35	19,14	200—380	—2,22	22	0	200	>380
Ag <sub>2</sub> O***	0,09	24,55	115—155	3,40	18	—	125	147

\* Состав реакционной смеси: pNH<sub>3</sub>=0,1; pO<sub>2</sub>=0,9 атм.\*\* r — скорость суммарного процесса (в молек/см<sup>2</sup>.сек) при 230°.

\*\*\* Окисл в ходе катализа восстановился до металла.

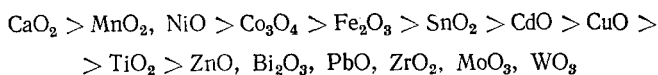
\*\*\*\* SN<sub>2</sub>O для NiO при 160°, для TiO<sub>2</sub> при 290°.

в отношении окисления NH<sub>3</sub> проявляют окислы редкоземельных металлов (La, Ce, Pr), весьма малоактивны Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>. Активность перекиси бария приближается к активности Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>40</sup>.

Итак, среди простых окислов наибольшую активность в реакции окисления аммиака проявляют окислы переходных металлов — Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub> (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO; умеренно активны NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; малоактивны La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Окислы элементов главных подгрупп (кроме перекисей Ca и Ba) малоактивны. Сходные закономерности наблюдаются при окислении водорода<sup>41, 42</sup>, метана, бензола<sup>41</sup> и других неорганических и органических веществ.

При окислении аммиака на окислах металлов, так же как и на металлах, при низких температурах образуется преимущественно N<sub>2</sub>; при повышении температуры реакции в продуктах появляется закись азота, выход которой проходит через максимум; при еще более высоких температурах (400—500°С и выше) аммиак окисляется еще глубже — до NO<sup>1, 2, 35-40</sup>. Как отмечается в работе<sup>33</sup>, на каждом катализаторе температура начала образования продуктов растет в ряду: N<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>O—NO (см. данные<sup>36, 38, 40</sup> и табл. 2).

При низких температурах и невысоких степенях превращения, когда протекают только реакции (I), (II), селективность по N<sub>2</sub>O на большинстве окислов растет с температурой<sup>36, 40</sup>. В этой области селективность по N<sub>2</sub>O уменьшается в ряду:

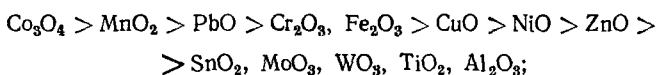


(табл. 2). Сопоставляя эти данные с данными<sup>37, 38</sup>, можно прийти к заключению, что максимальную селективность по N<sub>2</sub>O (минимальную по N<sub>2</sub>) проявляют наиболее активные окислы (MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO,

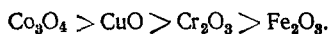


NiO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а также  $\text{CaO}_2$ ), так что наблюдается следующая тенденция: селективность в отношении мягкого окисления изменяется в общем антибатно, а в отношении глубокого окисления — симбатно с каталитической активностью<sup>38</sup>.

При высоких температурах (700—800°) с большой скоростью протекает реакция (III). В данной области температур, вследствие сильного влияния макрокинетических факторов, трудно получить строгие количественные данные о селективности. Качественная характеристика избирательности по NO для разных окислов при температурах 700—800° дается в работах<sup>43, 44</sup>. Согласно<sup>43</sup>, выход NO уменьшается в ряду:



по данным<sup>44</sup> получен ряд



Таким образом, и в этих условиях селективность по продукту глубокого окисления изменяется в общем симбатно каталитической активности в отношении суммарного процесса. Наиболее активный катализатор (среди простых окислов) —  $\text{Co}_3\text{O}_4$  — при низких температурах проявляет достаточно высокую селективность по  $\text{N}_2\text{O}$ , а при высоких температурах — по NO. Этот катализатор иногда используется на практике при окислении  $\text{NH}_3$  до  $\text{NO}$ <sup>4</sup>.

Химическая кинетика и механизм окисления аммиака на окисных катализаторах ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , см. табл. 2) исследованы в работах<sup>13, 35, 45, 46</sup>. Опыты проводили в проточном дифференциальном реакторе (при степенях превращения, не превышающих 20%) и проточно-циркуляционным методом. Реакцию изучали при температурах ниже 400°, когда продуктами ее были  $\text{N}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . Исследование зависимости скоростей реакций (I) и (II) от времени контакта  $\tau$  на наиболее активных катализаторах ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ) показало, что в выбранных условиях величины  $r_i$  (и, следовательно, селективность) не зависят от  $\tau$ . Это означает, что реакции (I), (II) протекают параллельно и не тормозятся продуктами. Зависимость скорости суммарного процесса и частных реакций от  $p_{\text{NH}_3}$  и  $p_{\text{O}_2}$  выражается (на каждом катализаторе) кривыми, имеющими форму гипербол: при малых  $p_i$  наблюдается первый порядок реакции, при больших  $p_i$  — нулевой.

Как и при катализе на платине<sup>4</sup>, схемы типа Лэнгмюра — Хиншельвуда оказались непригодными для истолкования опытных данных. Наиболее подходящей оказалась схема (VII) и отвечающие ей кинетические уравнения (1) — (4). Рис. 6, 7 показывают, что эти уравнения описывают экспериментальные данные для катализатора  $\text{MnO}_2$ . Аналогичный результат получен и для других окислов ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). В работе<sup>13</sup> дана сводка рассчитанных из опытных данных значений констант скорости, теплот активации и энтропий активации первых двух стадий схемы (VII) для указанных катализаторов. Кинетические данные<sup>47</sup> по окислению аммиака на  $\text{Cu}_2\text{O}$  также согласуются с уравнениями (1) — (4).

Полученный вывод об увеличении  $S_{\text{N}_2\text{O}}$  с ростом  $\theta$  согласуется с результатами работы<sup>40</sup>, в которой было найдено, что с увеличением концентрации «избыточного» кислорода на поверхности окислов переходных металлов выход закиси азота растет.

Согласно схеме (VII), стадия адсорбции кислорода необратима. Рассмотрим<sup>45</sup> другой крайний случай, когда в первой стадии устанавливается адсорбционное равновесие. Если такой случай действительно

реализуется, то должны наблюдаться отклонения от уравнения (1). Уравнения для селективности (3), (4) сохраняют прежний вид, однако значения  $\theta$  в них определяются не уравнением (2), а изотермой адсорбции кислорода. Это значит, что при данной температуре селективность не должна зависеть от  $p_{\text{NH}_3}$ , и при постоянном  $p_{\text{O}_2}$  должна быть неизменной; в действительности же  $S_{\text{N}_2\text{O}}$  падает с ростом  $p_{\text{NH}_3}$  (при  $p_{\text{O}_2} = \text{const}$ ), что соответствует уравнению (4).

Независимым доказательством участия в процессе частиц (O) и определяющей роли их поверхностной концентрации  $\theta$  в кинетике реакций служит сходство закономерностей, наблюдаемых при каталитиче-

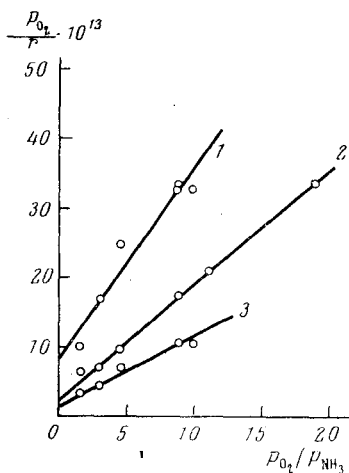


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость  $p_{\text{O}_2}/r$  от  $p_{\text{O}_2}/p_{\text{NH}_3}$  при температурах 135 (1), 145 (2), 155° (3). Катализатор —  $\text{MnO}_2$ <sup>13, 46</sup>

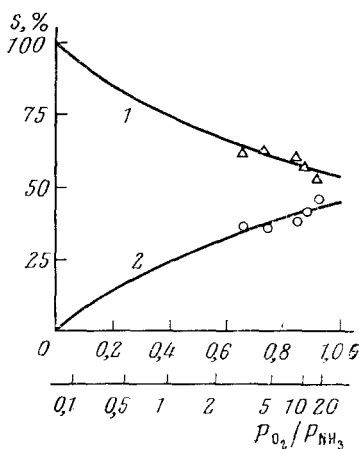


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость селективности по  $\text{N}_2$  (1) и по  $\text{N}_2\text{O}$  (2) от  $p_{\text{O}_2}/p_{\text{NH}_3}$  и  $\theta$  при 145° ( $\mu=1,2$ ;  $k_2/k_2=0,55$ ). Катализатор —  $\text{MnO}_2$ <sup>13, 46</sup>

ском окислении аммиака и при поверхностном восстановлении различных окислов аммиаком (в отсутствии  $\text{O}_2$  в газовой фазе). Было установлено<sup>13, 35</sup> следующее.

1) Состав продуктов при катализе и восстановлении одинаков (см. данные<sup>40</sup>).

2) Скорость суммарного превращения аммиака при восстановлении уменьшается с ростом продолжительности восстановления  $\tau'$ . Этот результат согласуется с уравнением (1), так как с ростом  $\tau'$  величина  $\theta$  непрерывно падает. Если восстановление проводится после обработки катализатора кислородом, когда в исходном состоянии поверхность катализатора полностью окислена ( $\theta$  максимально), то начальная скорость восстановления выше стационарной скорости катализа. При прошествии определенного времени  $\tau'$  скорость восстановления становится равной скорости катализа; в этой точке значения  $\theta$  для катализа и восстановления одинаковы. Если восстановление проводить сразу же после опыта по катализу, то начальная скорость восстановления близка к стационарной скорости катализа.

3) В соответствии с уравнениями (3), (4), селективность по  $\text{N}_2$  растет, а по  $\text{N}_2\text{O}$  падает с ростом  $\tau'$ , т. е. с уменьшением  $\theta$ .

Сходство закономерностей процессов каталитического окисления аммиака и поверхностного восстановления окислов аммиаком указывает на то, что при взаимодействии  $\text{NH}_3$  с поверхностью (вторая стадия в схеме (VII)) происходит переход электронов от молекулы аммиака к катализатору, т. е.  $\text{NH}_3$  выступает в качестве донора электронов. Это согласуется с результатами работ <sup>47, 48</sup>, в которых каталитические свойства окислов в реакции окисления аммиака сопоставлялись с их полупроводниковыми свойствами.

Естественно считать, что отрыв водорода от молекулы  $\text{NH}_3$ , происходящий одновременно с переходом электронов от  $\text{NH}_3$  к катализатору, совершается постепенно, в несколько стадий: образование конечных продуктов из  $\text{NH}_3$  и  $\text{O}_2$  в одну стадию потребовало бы одновременной встречи многих частиц, что маловероятно. Для доказательства участия в процессе частиц  $(\text{NH})$  и  $(\text{HNO})$  или, возможно, других поверхностных комплексов необходимо применение физических методов исследования. Отметим в связи с этим, что наиболее вероятным продуктом взаимодействия  $\text{NH}_3$  с поверхностным кислородом окиси железа при низких температурах, как установлено методом ИК-спектроскопии, являются частицы нитроксильного типа <sup>49</sup>.

Методом ЭПР показано <sup>50</sup>, что при адсорбции аммиака при комнатной температуре на частично восстановленной пятиокиси ванадия, нанесенной на силикагель, молекула  $\text{NH}_3$  входит в первую координационную сферу тетраэдрически координированных ионов  $\text{V}^{4+}$ . В результате этого происходит перестройка координационной сферы и образуется укороченная связь ванадий — кислород, характерная для ионов ванадила. Такое образование нестойкого координационного соединения может быть первичным этапом активации  $\text{NH}_3$  в ходе каталитического процесса, облегчающим последующий этап переноса электронов. Данное предположение представляется вероятным, если учесть склонность катионов переходных металлов к комплексообразованию с аммиаком, молекула которого обладает неподеленной парой электронов.

В последующих стадиях каталитического процесса частицы  $(\text{NH})$  и  $(\text{HNO})$  подобно аммиаку, также выступают в качестве доноров электронов. При превращении этих частиц в продукты реакции ( $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) электроны освобождаются. Поэтому свободным местам поверхности, появляющимся в результате четвертой и пятой стадий схемы (VII), соответствует восстановленная форма катионов катализатора  $\text{M}_{\text{восст}}^{n+}$ , способная отдавать электроны.

При адсорбции акцепторных молекул кислорода на этих центрах электроны присоединяются к молекуле  $\text{O}_2$ , в результате чего образуются атомарные отрицательные ионы  $(\text{O})$ , связанные с окисленной формой катиона  $\text{M}_{\text{окисл}}^{m+}$ . Отсюда следует, что поверхностная концентрация частиц  $(\text{O})$ , равная  $\theta$ , пропорциональна  $[\text{M}_{\text{окисл}}^{m+}]$ , а концентрация свободных мест  $(\quad)$ , равная  $1 - \theta$ , пропорциональна  $[\text{M}_{\text{восст}}^{n+}]$ ; соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм  $\gamma = [\text{M}_{\text{окисл}}^{m+}] / [\text{M}_{\text{восст}}^{n+}]$  в стационарных условиях катализа будет пропорционально  $\theta / (1 - \theta)$ . На основании уравнения (2) это означает, что  $\gamma$  пропорционально  $p_{\text{O}_2} / p_{\text{NH}_3}$ , т. е. степень окисленности поверхности определяется соотношением парциальных давлений кислорода и аммиака в реакционной смеси.

Эта же величина определяет избирательность катализатора (при заданной температуре). Чем выше  $p_{\text{O}_2} / p_{\text{NH}_3}$ , тем больше степень покрытия поверхности кислородом  $\theta$ . Поскольку в активированный комплекс стадии, ведущей к образованию  $\text{N}_2\text{O}$ , входит большее число атомов кислорода, чем в активированный комплекс стадии, приводящей к образо-

ванию  $N_2$  (ср. четвертую и пятую стадии), то повышенные значения  $p_{O_2}/p_{NH_3}$  способствуют увеличению избирательности по более окисленному продукту — закиси азота.

Химическая кинетика и механизм реакции на окислах при повышенных температурах не исследованы. Можно предположить, что для этих условий справедливы схемы типа (VIII), (IX), учитывающие параллельный процесс окисления  $NH_3$  до  $NO$  и последовательную реакцию восстановления закиси азота аммиаком (необходимо также учесть реакции (V), (VI)).

Для обсуждения вопроса о взаимосвязи каталитических и физико-химических свойств окисных катализаторов целесообразно использовать результаты теоретического анализа, проведенного выше применительно к металлическим катализаторам (стр. 2179). Такое рассмотрение, проведенное в работах <sup>27, 28, 36</sup>, опирается на предположение об определяющей роли величины энергии связи кислород — катализатор  $q_s$ . Аргументы в пользу такого предположения получены в работе <sup>36</sup> с помощью квантовохимических расчетов комплексов, моделирующих поверхностные соединения окисленной и восстановленной формы различных окисных катализаторов с кислородом и частицами  $NH$ .

Рис. 8 показывает, что между величинами  $q_s$  и удельной каталитической активностью окислов существует корреляция, предсказываемая уравнением (15). Эта корреляция аналогична той, которая наблюдается

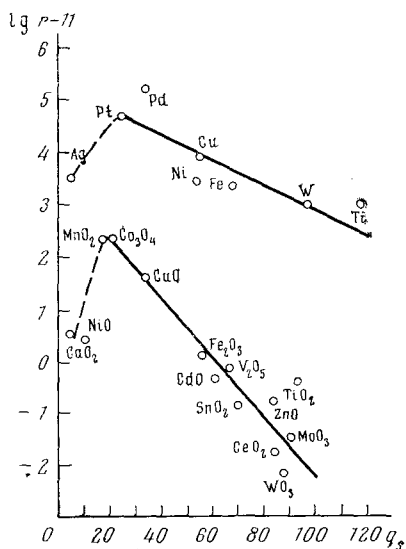


Рис. 8

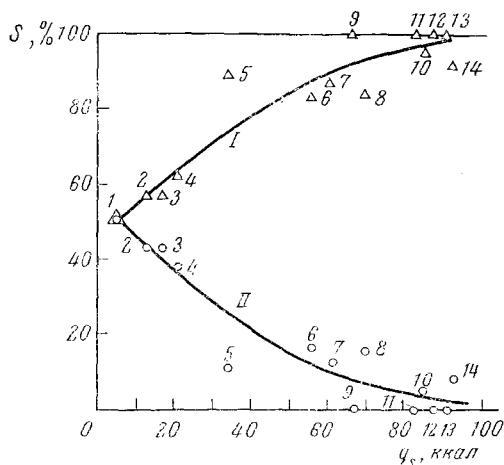


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость удельной каталитической активности металлов и окислов в отношении окисления  $NH_3$  при  $230^\circ$  от  $q_s$ . Состав смеси:  $p_{NH_3}=0,1$ ;  $p_{O_2}=0,9$  атм <sup>36</sup>

Рис. 9. Зависимость селективности окислов по  $N_2$  (I) и по  $N_2O$  (2) при  $230^\circ$  от  $q_s$ : 1 —  $CaO_2$ , 2 —  $NiO$ , 3 —  $MnO_2$ , 4 —  $Co_3O_4$ , 5 —  $CuO$ , 6 —  $Fe_2O_3$ , 7 —  $CdO$ , 8 —  $SnO_2$ , 9 —  $V_2O_5$ , 10 —  $CeO_2$ , 11 —  $ZnO$ , 12 —  $WO_3$ , 13 —  $MoO_3$ , 14 —  $TiO_2$  <sup>36</sup>

для переходных металлов. Вместе с тем видно, что в одинаковых условиях абсолютная активность металлов значительно превосходит абсолютную каталитическую активность окислов <sup>4, 36</sup>. Причину этого различия следует, по-видимому, искать в том, что на переходных металлах

происходит предварительная активация молекул  $\text{NH}_3$  на металлической поверхности, свободной от кислорода, приводящая к разрыву (или сильному ослаблению) связи  $\text{N}-\text{H}$  (стр. 2178); вследствие этого абсолютные значения  $k_2$  для металлов выше, чем для окислов<sup>4</sup>. Аналогичные взаимоотношения между абсолютной каталитической активностью металлов и окислов наблюдаются в реакции окисления водорода и некоторых органических веществ<sup>30</sup>.

Из рис. 9 видно, что с увеличением  $q_s$  селективность процесса по  $\text{N}_2$  растет, а селективность по  $\text{N}_2\text{O}$  падает. Такое изменение селективности вытекает из уравнений (3), (4), (19), (20). В дополнение к проведенному выше анализу рассмотрим<sup>27, 28</sup> зависимость от  $q_s$  скоростей образования  $\text{N}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . Можно показать, что при  $\theta \approx 1$

$$\rho_{\text{N}_2} = \frac{\partial \ln r_{\text{N}_2}}{\partial q_s} = -\frac{\alpha}{RT} \left( 1 - \frac{\Delta n}{1 + \mu} \right),$$

$$\rho_{\text{N}_2\text{O}} = \frac{\partial \ln r_{\text{N}_2\text{O}}}{\partial q_s} = -\frac{\alpha}{RT} \left( 1 + \frac{\Delta n \mu}{1 + \mu} \right).$$

Легко видеть, что величина  $\rho_{\text{N}_2\text{O}}$  отрицательна — так же, как и  $\rho$  (см. (17)); поэтому характер зависимости от  $q_s$  скорости глубокого окисления и общей скорости процесса должен быть качественно одинаков. Разность  $\rho_{\text{N}_2\text{O}} - \rho_{\text{N}_2} = -\alpha \Delta n / RT$  также отрицательна; это означает, что скорость глубокого окисления должна падать с ростом  $q_s$ , более резко, чем скорость мягкого окисления. Опыт подтверждает это следствие (см.

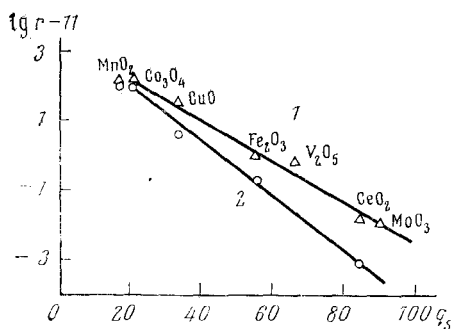


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость скоростей образования  $\text{N}_2$  (1) и  $\text{N}_2\text{O}$  (2) от  $q_s$ <sup>27</sup>

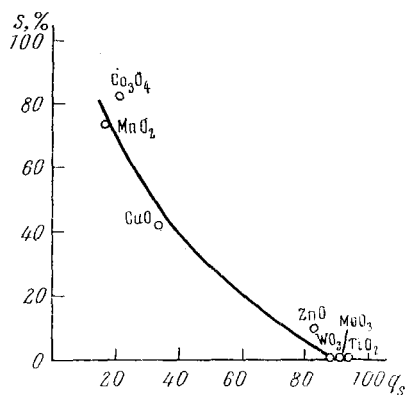


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость селективности окислов по  $\text{NO}$  от  $q_s$ <sup>27</sup>

рис. 10). Чем выше значение  $q_s$ , тем больше вклад  $r_{\text{N}_2}$  в общую скорость, тем выше селективность по продукту мягкого окисления (см. рис. 9).

Это наглядно показывает, что основная причина возрастания селективности по продукту мягкого окисления с увеличением  $q_s$  заключается в том, что при образовании этого продукта разрывается меньшее число связей кислород — катализатор, чем при образовании продукта глубокого окисления<sup>33</sup>.

Распространение данного подхода на более общий случай, когда одновременно протекают реакции (I) — (III), приводит к заключению,

что при высоких температурах селективность по NO должна уменьшаться с ростом  $q_s$ . Рис. 11 показывает, что и это следствие выполняется. Наблюдаемое с ростом  $q_s$  уменьшение каталитической активности в отношении суммарного процесса и селективности по продуктам глубокого окисления объясняет эмпирическую закономерность, отмечавшуюся выше (стр. 2184) — симбатное изменение этих величин в ряду окисных катализаторов.

Предсказываемое теорией<sup>33</sup> возрастание теплот активации в ряду  $E_{N_2} < E_{N_2O} < E_{NO}$  также соответствует опыту, поскольку на каждом окисном катализаторе температуры начала образования продуктов растут в ряду  $N_2 < N_2O < NO$  (см. табл. 2 и данные<sup>36, 38, 40</sup>).

В работах<sup>2, 38, 43</sup> отмечается наличие корреляции между типом проводимости окислов и их каталитическими свойствами в реакции окисления аммиака. Каталитическая активность уменьшается в ряду: полупроводники  $p$ -типа > полупроводники  $n$ -типа > изоляторы; в этой же последовательности селективность по  $N_2O$  (и по NO) растет, а по  $N_2$  — падает. Существование такой корреляции может быть объяснено тем, что имеется качественное соответствие между полупроводниковыми свойствами окислов и энергией связи кислорода с их поверхностью<sup>51</sup>: полупроводники  $p$ -типа ( $MnO_2$ ,  $Co_3O_4$ ,  $NiO$ ,  $CuO$ ) обладают наименьшими значениями  $q_s$ , изоляторы (окислы алюминия, кремния и т. п.) характеризуются наибольшими величинами  $q_s$ , полупроводники  $n$ -типа ( $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$  и др.) занимают промежуточное положение.

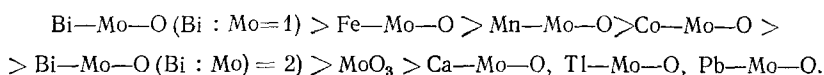
#### 4. Окисление аммиака на сложных и промотированных окисных катализаторах

Высокую активность в отношении низкотемпературного окисления аммиака и в то же время высокую избирательность по  $N_2O$  проявляют сложные окисные катализаторы на основе  $MnO_2$ . Зависимость выхода  $N_2$ ,  $N_2O$  и NO от температуры на этих контактах носит такой же характер, как и на простых окисных катализаторах<sup>1, 2, 40, 52</sup>. В реакции окисления  $NH_3$  до  $N_2O$  при 200—300° весьма эффективен  $MnO_2$  с добавками  $Bi_2O_3$ <sup>2, 39, 53</sup>. Из рассмотренных в предыдущем разделе работ следовало, что закись никеля довольно активна в отношении суммарной реакции и селективна в отношении образования  $N_2O$ . Согласно<sup>48</sup>, небольшие добавки к этому катализатору окислов лития и натрия повышают, а добавки окислов алюминия и железа понижают активность и селективность, т. е. и в этом случае активность и селективность в отношении глубокого окисления изменяются симбатно.

При высокотемпературном окислении аммиака высокую избирательность по NO проявляют в основном сложные катализаторы, химический состав которых подобен составу эффективных катализаторов синтеза  $N_2O$  при низких температурах. По данным<sup>44</sup>, на окиснокобальтовых катализаторах, содержащих добавки окислов Cu, Cr, Zn, Ni, Mg, Fe, Ag, а также хромитов меди и цинка, при 700° достигается выход NO, равный 90—95%; наилучшие результаты дает чистая  $Co_3O_4$ . На практике иногда применяется катализатор 85%  $Co_3O_4$ —15%  $Al_2O_3$ <sup>4</sup>. На окисномарганцевых катализаторах, содержащих добавки окислов хрома и меди, выход NO составляет 60—80%<sup>44</sup>. Довольно активен (но работает нестабильно) контакт  $Fe_2O_3$ — $MnO_2$ — $Bi_2O_3$ ; сложные железохромовые окисные катализаторы более устойчивы и используются в качестве второй ступени в двухступенчатых катализаторах (первой ступенью служат платиновые контакты)<sup>4</sup>.

В противоположность рассмотренным катализаторам на основе  $Co_3O_4$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ , ускоряющим глубокое окисление аммиака, сложные

окисные контакты на основе  $\text{MoO}_3$ , подобно самой  $\text{MoO}_3$ , катализируют практически лишь мягкое окисление  $\text{NH}_3$  (только до  $\text{N}_2$ )<sup>54, 55</sup>. Окислы азота на молибдате висмута<sup>54</sup> и на других молибдатах<sup>55</sup> получаются в очень незначительных количествах. Активность этих систем падает в ряду<sup>55</sup>:



Химическая кинетика и механизм окисления аммиака на сложных окисных катализаторах и закономерности их подбора изучены мало. Все же отдельные известные факты позволяют предположить, что здесь имеется аналогия с катализом простыми окислами:

1) Кинетика суммарного процесса на катализаторе  $\text{MnO}_2\text{—Bi}_2\text{O}_3$ , согласно<sup>39</sup>, описывается зависимостью  $r = kp_{\text{NH}_3}\theta$ , т. е. уравнением (1).

2) На сложных катализаторах наблюдаются те же соотношения между температурами начала образования  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}$ , что и на простых окисных катализаторах.

3) Качественный состав продуктов при поверхностном восстановлении сложных окислов аммиаком и при катализе одинаков<sup>40, 55</sup>, как и в случае простых окислов.

4) Поскольку сложные контакты на основе  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}_2$  обладают значительно меньшей энергией связи кислорода, чем контакты на основе  $\text{MoO}_3$ , то можно утверждать, что для сложных катализаторов качественно справедливы те же зависимости между  $q_s$  и активностью и селективностью, что и для простых окислов: первая группа контактов (на основе  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ) активна и селективна в отношении глубокого окисления аммиака, вторая (на основе  $\text{MoO}_3$ ) — малоактивна, но селективна в отношении мягкого окисления. Сохранение и для сложных окисных катализаторов такого рода зависимостей естественно объясняет наблюдаемую для них антибатность в изменениях  $r$  и  $S_{\text{N}_2}$ .

Таким образом, изменяя введением добавок энергию связи кислород — окисный катализатор, можно направленно регулировать его активность и селективность в реакции окисления аммиака.

В работе<sup>49</sup> был применен принципиально иной метод подбора эффективного низкотемпературного катализатора синтеза азота из аммиака. Идея этой работы состоит в следующем. Поскольку, как мы видели, высокая селективность по  $\text{N}_2\text{O}$  достигается на окислах с небольшими значениями  $q_s$ , то основой для указанного катализатора должны служить такие окислы, как  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Далее, необходимо повысить активность этих окислов, не изменяя величины  $q_s$ , так как в противном случае снизится селективность. Такой путь увеличения активности открывает отмеченная выше неоднотипность переходных металлов и их окислов, связанная с повышенной скоростью активации молекул аммиака на металлических поверхностях. Если в окисел ввести небольшие добавки платины или палладия, то величина  $q_s$  для этого окисла не изменится, но скорость окисления аммиака должна повыситься за счет его активации на металле. Используя этот путь, действительно удалось получить новые весьма активные и селективные катализаторы окисления  $\text{NH}_3$  до  $\text{N}_2\text{O}$  (окислы кобальта или марганца, промотированные платиной). На этих катализаторах при низких температурах (порядка  $200^\circ$ ) достигается полное превращение аммиака, причем селективность по  $\text{N}_2\text{O}$  равна 60—80%<sup>49</sup>.

Исследование кинетики реакции на данных промотированных контактах показало, что для них справедливы те же уравнения (1)—(4), что и для непромотированных окислов. Это свидетельствует о том, что

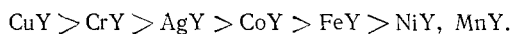
при введении добавок механизм реакции принципиально не изменяется, но значительно повышается скорость взаимодействия аммиака с поверхностным кислородом окисла. Доказательством этого является факт ускорения поверхностного восстановления окислов кобальта и марганца аммиаком в присутствии небольших добавок платины<sup>19</sup>.

Сходный эффект промотирования установлен ранее для реакции окисления водорода на пятиокиси ванадия<sup>56</sup>. Отметим, что реакционная способность аммиака при окислении его на окислах металлов близка к реакционной способности молекулярного водорода<sup>36</sup>.

### 5. Окисление аммиака на цеолитах, содержащих катионы переходных металлов

В работе<sup>57</sup> импульсным методом ( $O_2 : NH_3 = 3 : 1$ ) исследовано окисление аммиака на цеолите типа Y, содержащем катионы  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Ag^+$ . Указанные катионы вводились в исходный цеолит NaY путем ионного обмена из растворов азотнокислых солей металлов. Степень обмена составляла (%): CuY—70,5; FeY—50,0; CoY—55, CrY—80,4; NiY—48,0; MnY—56, AgY—51,7. Окраска цеолитов после обмена соответствовала окраске катионов в водном растворе. В ходе обмена сохранялась кристаллическая алюмосиликатная структура образца NaY. Она не изменялась и после прокаливания полученных образцов при 600°С. Исключение составлял хромовый катализатор, в котором обнаружено появление твердого раствора  $\alpha-Al_2O_3-Cr_2O_3$ .

Каталитическая активность характеризовалась степенью превращения аммиака при одинаковом весовом содержании металла в цеолите. Установлен следующий ряд активности:



Продуктом реакции на всех указанных катализаторах был молекулярный азот. На хромовом и серебряном цеолите образовывалась также в довольно больших количествах закись азота; в присутствии AgY селективность по  $N_2O$  при 400° составляла приблизительно 25%. На других цеолитах селективность по этому продукту равнялась 1—5%. Авторы<sup>37</sup> считают, что процесс протекает по параллельно-последовательной схеме, причем образующаяся  $N_2O$  превращается в  $N_2$  по реакции (IV). Значительная скорость этой реакции при температурах каталитического окисления аммиака установлена для катализатора CuY.

Исследование попеременного окисления катализаторов импульсами кислорода и восстановления окисленных образцов аммиаком показало, что на цеолитах FeY, CuY и CrY, поглощающих  $O_2$ , при восстановлении образуется  $N_2$ ; катализаторы MnY и CoY кислород не поглощают. Адсорбция аммиака на цеолите CuY при комнатной температуре приводит к изменению окраски катализатора: она становится голубой, характерной для координационных соединений  $NH_3$  с  $Cu^{2+}$ . Одновременно изменяется спектр ЭПР образца. Адсорбированный аммиак удаляется при откачке (при 60°С); образец при этом возвращается в исходное состояние. Адсорбция  $O_2$  при 385°С не изменяет спектра ЭПР цеолита. При последующем впуске аммиака при 385° часть ионов  $Cu^{2+}$  восстанавливается; образовавшиеся атомы меди могут быть снова окислены кислородом.

Иная картина наблюдается на цеолите MnY: спектр ЭПР изменяется лишь при адсорбции  $NH_3$  при комнатной температуре. Сохранение сигнала ЭПР при взаимодействии цеолита с  $O_2$  и  $NH_3$  при повышенных тем-



пературах позволяет предположить, что в данном случае валентное состояние марганца в цеолите не изменяется. Рентгенографическое исследование всех цеолитов после воздействия на них тока аммиака при 500° не обнаружило каких-либо изменений по сравнению с исходным состоянием, что свидетельствует об отсутствии металлической фазы.

Если сравнивать катионы металлов, то приведенный выше ряд активности цеолитов существенно отличается от соответствующего ряда, полученного для окисных катализаторов (см. стр. 2182). Очевидно, это связано с тем, что промежуточное химическое взаимодействие при катализе на цеолите носит локальный характер и включает единичный катион катализатора, тогда как при катализе на твердых окислах существенную роль играют также коллективные взаимодействия, обусловленные наличием кристаллической решетки.

Авторы<sup>57</sup> полагают, что на цеолитах CuY и FeY возможен механизм попеременного восстановления — окисления катионов катализатора, а на цеолитах MnY, CoY и NiY, где валентное состояние металлов стабилизировано, вероятен механизм, включающий одновременное взаимодействие катализатора с NH<sub>3</sub> и O<sub>2</sub>.

### III. АНАЛОГИЯ МЕЖДУ ПРОЦЕССАМИ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ<sup>27, 28</sup>

Реакция окисления аммиака является удобным объектом для выяснения общих закономерностей селективного каталитического окисления. Механизм этой реакции во многих существенных чертах сходен с механизмом окисления органических веществ. Это сходство проявляется в кинетике. Так, кинетические уравнения для суммарного окисления *o*-ксилола<sup>58</sup> и аммиака аналогичны. При окислении *o*-ксилола<sup>58</sup>, бутена-1<sup>59</sup> и других веществ (R) селективность по продукту мягкого окисления растет с увеличением отношения  $p_R/p_{O_2}$  в реакционной смеси — подобно тому, как это наблюдается при окислении NH<sub>3</sub>, где селективность по азоту возрастает с увеличением  $p_R/p_{O_2}$ .

Каталитическая активность в отношении окисления как аммиака, так и органических веществ определяется в первую очередь энергией связи кислорода с поверхностью катализатора, причем оптимум соответствует малым значениям  $q_s$ . Сходство механизма этих реакций обуславливает аналогичный характер изменения каталитической активности в зависимости от  $q_s$ . Этим объясняется тот факт, что наиболее активные катализаторы окисления NH<sub>3</sub> и органических веществ одинаковы (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, Pt).

Общим правилом, позволяющим понять характер изменения селективности в зависимости от  $q_s$ , является то, что при образовании продуктов глубокого окисления (CO, CO<sub>2</sub> — при окислении органических веществ; N<sub>2</sub>O, NO — при окислении NH<sub>3</sub>) разрывается большее число связей кислород — катализатор, чем при образовании продуктов мягкого окисления (альдегидов, кетонов и т. д. — в органическом катализе, N<sub>2</sub> — при окислении NH<sub>3</sub>). Следствием этого является возрастание селективности по продукту мягкого окисления и уменьшение селективности по продуктам глубокого окисления при увеличении  $q_s$ . Последнее означает, что высокая селективность по продуктам глубокого окисления достигается на катализаторах с малыми значениями  $q_s$ . Это совпадает с условием наибольшей активности катализатора и объясняет, почему лучшими катализаторами окисления NH<sub>3</sub> до NO и полного сгорания органических веществ являются обычно Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Pt.

Опыт показывает, что для реакций мягкого окисления органических веществ оптимальная величина  $q_s$  близка к значению  $q_s$  для V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и для

сложных катализаторов на основе  $V_2O_5$  и  $MoO_3$ , поскольку эти контакты используются для ускорения данных реакций. Сходство процессов мягкого окисления органических веществ и аммиака проявляется в том, что те же катализаторы применяются и при мягком окислении  $NH_3$ .

Между процессами окисления органических веществ и аммиака существуют и определенные различия. Они касаются в первую очередь термодинамики реакций. При окислении органических веществ продукты глубокого окисления более устойчивы термодинамически, чем продукты мягкого окисления, а при окислении  $NH_3$  — картина обратная (см. стр. 2169). В первом случае целевым продуктом обычно считают продукт мягкого окисления, а во втором случае — продукт глубокого окисления. Это естественно, так как преимущество катализа проявляется в возможности получения термодинамически менее устойчивых продуктов. Указанная особенность термодинамики сравниваемых реакций проявляется в том, что при окислении аммиака (в отличие от окисления органических веществ) последовательной схеме отвечает повышенная скорость образования продукта мягкого окисления и уменьшение наблюдаемой скорости глубокого окисления.

Необходимо отметить, что подход, использованный выше при установлении связи между каталитическими свойствами и химическим строением веществ, имеет определенные ограничения. При более строгом рассмотрении следует учитывать энергетическую неоднородность поверхностного кислорода<sup>60</sup>, которая на данном катализаторе может играть такую же роль, как и изменение энергии связи кислорода при переходе от одного катализатора к другому. Другое упрощение связано с предположением о том, что при переходе от одного катализатора к другому существенным образом изменяются лишь энергии связи кислород — катализатор. При более точном анализе следует учитывать также изменение энергии других связей с катализатором<sup>32</sup>. Учет энергий других связей следует понимать достаточно широко, включая сюда образование координационных соединений за счет  $\pi$ -связей и т. п., а также солеподобных поверхностных комплексов. В последнем случае существенную роль играют кислотно-основные свойства катализатора<sup>61</sup>. Можно предположить также, что при окислении сложных органических молекул определенное значение должен иметь геометрический фактор (необходимость многоточечной адсорбции).

Из рассмотренных результатов следует, что при окислении аммиака кислотно-основные и другие свойства катализаторов играют значительно меньшую роль, чем при окислении органических веществ, так что определяющее значение величины энергии связи кислорода с поверхностью проявляется здесь достаточно четко. В этом отношении окисление аммиака ближе к реакциям окисления таких неорганических молекул, как  $N_2$  или  $CO_2$ .

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный в настоящем обзоре анализ показывает, что с помощью кинетического метода в сочетании с физическими методами исследования удастся установить существенные черты механизма реакции окисления аммиака в условиях, когда продуктами окисления являются азот и закись азота. Из имеющихся данных следует, что этот механизм качественно сходен для металлических и окисных катализаторов. Наблюдаемые различия носят скорее количественный характер и вызваны спецификой взаимодействия окисляемой молекулы с металлической поверхностью.

Рассмотренные схемы механизма, если их сочетать с соотношением Бренстеда — Темкина, служат плодотворной основой для установления взаимосвязи между термодинамическими свойствами веществ и их активностью и селективностью в реакции окисления аммиака.

Вместе с тем необходимо отметить ряд нерешенных проблем, к которым следует отнести исследование химической кинетики и механизма реакции при высоких температурах, когда образуется NO, изучение каталитических свойств сложных катализаторов в кинетической области, выяснение характера промежуточного химического взаимодействия при повышенных температурах, исследование роли гомогенных стадий в механизме окисления аммиака. Решение названных проблем ускорит прогресс в практике подбора новых эффективных катализаторов этой важнейшей каталитической реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Атрощенко, С. И. Каргин, Технология азотной кислоты, «Химия», М., 1970.
2. Дж. К. Диксон, Дж. И. Лонгфилд, В кн. Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, вып. 3, Гостоптехиздат, М., 1963, стр. 302.
3. М. Г. Морехин, В. С. Яковлев, А. Г. Сидорович, Укр. хим. ж., 28, 645 (1962).
4. Н. И. Ильченко, Г. И. Голодец, И. М. Авилова, Теор. эксп. химия, 10, 56 (1974).
5. Н. И. Ильченко, Г. И. Голодец, И. М. Авилова, Кинетика и катализ, 16, 1455 (1975).
6. Г. К. Боресков, Ж. физ. химии, 31, 937 (1957).
7. Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, Е. И. Волкова, ДАН СССР, 92, 109 (1953).
8. W. R. Patterson, C. Kemball, J. Catalysis, 2, 445 (1963).
9. L. Duparc, P. Wenger, Ch. Urfer, Helv. Chim. Acta, 8, 609 (1925); 9, 337 (1926).
10. Н. И. Ильченко, В. Г. Головатый, Б. Г. Мисчанчук, Г. И. Голодец, Теор. эксп. химия, 11, 119 (1975).
11. Н. И. Ильченко, Г. И. Голодец, Всесоюз. конф. по механизму гетерогенно-каталитических реакций, Препринт, докл., № 1, М., 1974.
12. D. Hayward, B. M. W. Trapnell, Chemisorption, Butterworth, L, 1964.
13. N. I. Il'chenko, G. I. Golodets, J. Catalysis, 39, 57 (1974).
14. М. И. Темкин, ДАН СССР, 152, 156 (1963).
15. Л. О. Апелъбаум, М. И. Темкин, ДАН СССР, 74, 963 (1950).
16. К. Е. Уикс, Ф. Е. Блок, Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов, «Металлургия», М., 1965.
17. Е. А. Михайлова, Acta Physicochim. URSS, 10, 653 (1939).
18. K. Otto, M. Shelef, J. I. Kummer, J. Phys. Chem., 74, 2690 (1970).
19. Н. И. Ильченко, Кинетика и катализ, 17, 386 (1976).
20. G. C. Bond, Catalysis by Metals, Acad. Press, L.—N. Y., 1960, p. 223.
21. В. Д. Ягдовский, С. Л. Григорович, Проблемы кинетики и катализа, 12, 108 (1968).
22. М. В. Поляков, Укр. хим. ж., 17, 828 (1951).
23. Д. Владов, ДАН СССР, 109, 561 (1956).
24. В. В. Барелко, Ю. Е. Володин, Там же, 211, 1373 (1973).
25. Д. А. Эпштейн, Там же, 74, 1101 (1950).
26. C. W. Nutt, S. Kapur, Nature, 220, 697 (1968).
27. N. I. Il'chenko, G. I. Golodets, J. Catalysis, 35, 73 (1974).
28. Н. И. Ильченко, Г. И. Голодец, Катализ и катализаторы, 11, 3 (1974).
29. М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 31, 3 (1957).
30. Г. И. Голодец, Ю. И. Пятницкий, Катализ и катализаторы, 4, 25, 41 (1968).
31. K. Tanaka, K. Tamari, J. Catalysis, 2, 366 (1963).
32. Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 14, 7 (1973).
33. Н. И. Ильченко, Г. И. Голодец, Теор. эксп. химия, 9, 36 (1973).
34. E. Mullinari, F. Cramarossa, A. Pullo, L. Triolo, J. Catalysis, 4, 341 (1965).
35. Н. И. Ильченко, Г. И. Голодец, Катализ и катализаторы, 12, 14 (1974).
36. Н. И. Ильченко, В. М. Воротынцев, И. М. Авилова, Кинетика и катализ, 17, 378 (1976).
37. J. E. Germain, R. Perez, Bull. Soc. chim. France, 1972, 2042.
38. N. Giordano, E. Cavaterra, D. Zema, Chim. e l'ind., 45, 15 (1963).
39. H. F. Johnstone, E. T. Houvouras, W. R. Schowalter, Ind. Engng Chem. 46, 702 (1954).
40. W. Krauss, A. Neuhaus, Z. phys. Chem., B50, 323 (1941).
41. В. В. Поповский, Кинетика и катализ, 13, 1190 (1972).
42. В. В. Гончарук, Г. И. Голодец, Катализ и катализаторы, 7, 19 (1971).

43. Н. П. Курин, М. С. Захаров, Катализ в высшей школе, т. 2, Изд-во МГУ, М., 1962, стр. 234.
44. Н. М. Морозов, Л. И. Лукьянова, М. И. Темкин, Кинетика и катализ, 6, 172 (1966).
45. Н. И. Ильченко, Г. И. Голодец, Там же, 15, 398 (1974).
46. N. I. Il'chenko, G. I. Golodets, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1, 149 (1974).
47. L. L. Holbrook, H. Wise, J. Catalysis, 27, 322 (1972).
48. N. Giordano, E. Cavaterra, D. Zema, Там же, 5, 325 (1966).
49. D. W. L. Griffiths, H. E. Hallam, W. J. Thomas, Там же, 17, 18 (1970).
50. В. М. Воротынцев, В. А. Швеи, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, 12, 678 (1971).
51. Г. И. Голодец, Докт. дис., ИФХ АН УССР, Киев, 1968.
52. J. Zawadski, Disc. Faraday Soc., 8, 140 (1950).
53. В. Ф. Постников, Л. Л. Кузьмин, Н. К. Цальм, Ж. прикл. химии, 13, 1348 (1936).
54. Т. Г. Алхазов, К. Ю. Аджамов, А. Е. Лисовский, М. С. Беленький, А. Е. Портянский, Кинетика и катализ, 11, 123 (1970).
55. Ф. Трифиро, П. Чентола, И. Паскуон, П. Иру, Основы предвидения каталитического действия (Труды IV Междунар. конгресса по катализу), т. 1. «Наука», М., 1970, стр. 218.
56. Н. И. Ильченко, В. А. Юза, В. А. Ройтер, ДАН СССР, 172, 133 (1967).
57. О. В. Альтишуллер, О. М. Виноградова, В. А. Селезнев, И. Л. Цитовская, М. Я. Кушнерев, Проблемы кинетики и катализа, 15, 56 (1973).
58. Yu. I. Pyatnitskii, V. M. Vorotintsev, G. I. Golodets, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1, 231 (1974).
59. В. П. Шукин, С. А. Веняминов, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 12, 621 (1971).
60. В. М. Х. Захтлер, Г. Я. Х. Доргело, Я. Фаренфорт, Р. Я. Х. Воорхе, Основы предвидения каталитического действия (Труды IV Междунар. конгресса по катализу), т. 1. «Наука», М., 1970, стр. 355.
61. Г. И. Голодец, ДАН СССР, 184, 1334 (1969).

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского  
АН УССР, Киев.