



Reakcje i procesy katalityczne (cz. IV)

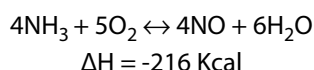
Zenon Sarbak*

Utlenianie amoniaku

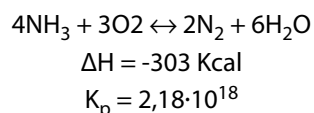
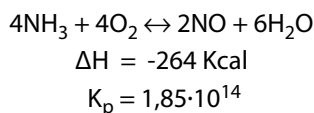
Utlenianie amoniaku można przeprowadzić w dwóch kierunkach: (1) selektywnego do utleniania do tlenku azotu i (2) selektywnego utleniania do azotu. Pierwszy proces odgrywa ważną rolę w otrzymywaniu kwasu azotowego, natomiast drugi w zmniejszaniu lub całkowitej emisji amoniaku do powietrza lub jego usuwaniu ze środowiska wodnego. Z tych powodów powyższe procesy będą omówione oddzielnie.

Selektywne utlenianie amoniaku do tlenku azotu

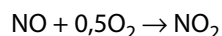
Utlenianie amoniaku w tym procesie polega na jego reakcji z tlenkiem powietrza w obecności katalizatora w temperaturze powyżej 1000 K [1].



obok tej reakcji mogą przebiegać inne homogeniczne



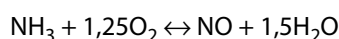
W stanie równowagi termodynamicznej produktami reakcji są azot i woda. Wynika więc, że reakcję syntezy należy przerwać w momencie, gdy stężenie tlenku azotu osiąga maksymalną wartość. Tlenek azotu łatwo ulega utlenieniu do ditlenku azotu:



Dla reakcji przebiegającej w 1000K $\Delta H = -13,75 \text{ Kcal/mol NO}$,
 $K = -188$

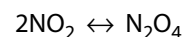
podczas gdy w 400K $\Delta H = -13,66 \text{ Kcal/mol NO}$,
 $K = -3,483 \cdot 10^3$

Te same wartości dla reakcji:

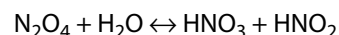


wynoszą: $\Delta H = 54,1 \text{ Kcal/mol NH}_3$,
 $K = 1,87 \cdot 10^{14}$

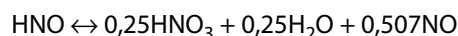
Ditlenek azotu łatwo ulega w fazie gazowej dimeryzacji:



powstający produkt jest w fazie ciekłej bardzo reaktywny:



następnie kwas azotowy (III) ulega dalszej przemianie w fazie ciekłej:

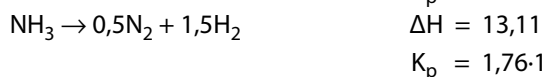


ostatni z tych produktów jest utleniany przez tlen w ciekłej fazie do NO_2 i N_2O_4 .

(1) Poza niepożądanymi reakcjami (2) i (3) przebiegają inne, które zachodzą podczas utleniania amoniaku w 1000 K.



(2) $\text{NH}_3 + 1,5\text{NO} \rightarrow 1,25\text{N}_2 + 1,5\text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = -108,21 \text{ Kcal/mol NH}_3$
 $K_p = 3,09 \cdot 10^{14}$



(3) $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 0,5\text{N}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = -65,855$
 $K_p = 1,85 \cdot 10^{14}$

Proces otrzymywania NO a dalej HNO_3 był badany już do dłuższego czasu. W 1838 roku Kuhlmann zastosował gąbkę platynową, jednakże katalizator ulegał szybkiemu zatruciu związkami siarki i arsenu zawartymi w technicznym amoniaku. Zatrucie dotyczy szczególnie utleniania NH_3 do NO na gąbce platynowej jako katalizatora w bardzo wysokiej temperaturze przy krótkim czasie kontaktu wynoszącym 10^{-3} do 10^{-4} s.

W 1909 roku Kaiser zastosował siatkę wykonaną z drutu platynowego o średnicy 0,06 mm zawierającą 1050 otworów na 1 cm^2 . Siatki pracujące pod ciśnieniem do 5 barów wykonane są z platyny i 5-7% rodu. Dodatek rodu zastosowano w 1934 roku [2] i wykazano, że przeciwdziała on większym stratom platyny podczas procesu utleniania. Straty platyny spowodowane są z wchodzeniem platyny w reakcję z tlenem i odparowaniem powstającego PtO_2 . Stosowane są również siatki z 3600 oczkami/ cm^2 , pracujące pod ciśnieniem 3-7 barów zawierające stop platyny (90%) i rodu (10%).

Bardzo krótki czas kontaktu nie pozwalał przez długie lata na wykrycie „krótko żyjących” produktów (ugrupowań) pośrednich. Wprowadzenie nowych technik badawczych np. lasero-

wo indukowanej fluorescencji pomogłoby w rozwiązaniu tego zagadnienia. Wyniki badań AES i LEED uzyskane przy bardzo niskim ciśnieniu na monokryształach platynowym oraz na drucie platynowym [3-7] wykazały, że w instalacjach przemysłowych całkowita szybkość procesu jest kontrolowana przez przeniesienie masy, a selektywność w utlenianiu amoniaku jest określana przez konkurencję między cząsteczkami NH_3 i O_2 w chemisorpcji na centrach aktywnych. Stwierdzono, że w zakresie badanych temperatur na centrach aktywnych zachodzą następujące procesy:

- poniżej 200°C - całkowite pokrycie przez atomy N
- $200 - 500^\circ\text{C}$ - pokrycie przez cząsteczki HN_3
- $500 - 1000^\circ\text{C}$ - pokrycie przez cząsteczki O_2
- powyżej 1000°C - rozkład NH_3 .

Temperatura w instalacjach przemysłowych wynosi około 850°C . Stwierdzono, że w tej temperaturze przy ciśnieniu 3-6 barów następuje tworzenie NO z optymalną selektywnością. Jeśli zastosuje się wyższe ciśnienie, to wówczas temperatura procesu musi być również wyższa i wynosić $920-940^\circ\text{C}$.

Optymalne warunki pracy katalizatora platynowego podano w tabeli 1 [8].

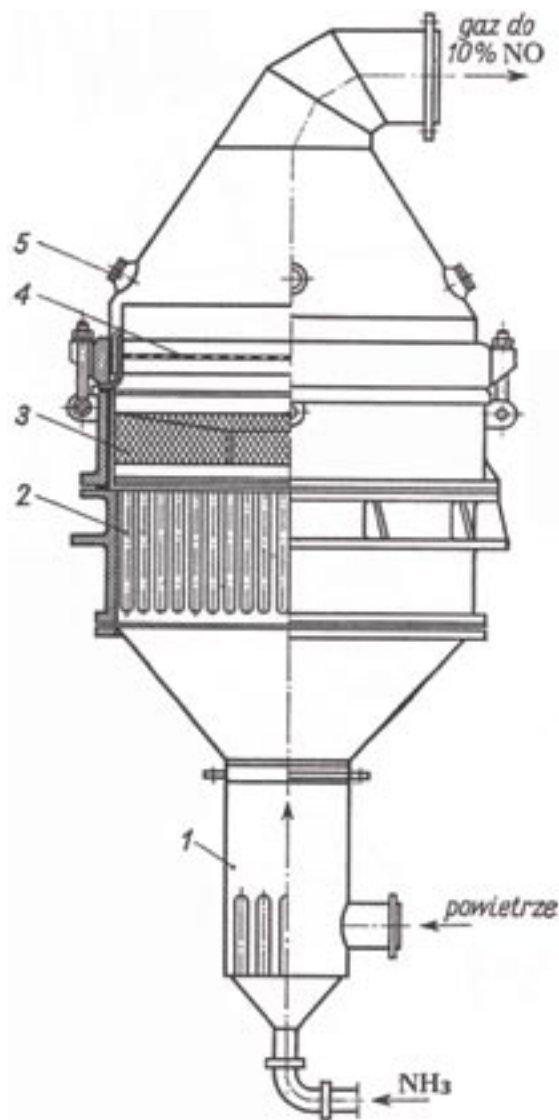
Obliczenia transportu masy dla amoniaku wskazują maksimum frakcji molowej 0,05 do 0,06 na powierzchni katalizatora gąbki. Takie małe wartości oraz niski stosunek NH_3/O_2 mniejszy niż stechiometryczny (0,3 lub mniej w stosunku do 0,8 stechiometrycznego) zapewnia niskie stężenia NH_3 na powierzchni katalizatora podczas reakcji. Takie warunki powodują obniżenie szybkości reakcji ubocznych.

Wykazano, że wydajność utleniania amoniaku w stosunku do tlenu azotu zależy od rodzaju katalizatora, temperatury i czasu zetknięcia mieszaniny reagującej z katalizatorem.

Przeprowadzone badania wykazały, że można stosować katalizatory Pt lub Pt-Rh różnego kształtu, najczęściej w postaci: preaktywnych siatek, siatek tkanych [1.]

Zwiększenie zawartości rodu ponad 10% nie jest pożądane ponieważ prowadzi to do obniżenia aktywności katalitycznej. Stwierdzono, że wprowadzenie do katalizatora platynowego zamiast części rodu palladu (Pt 90%, Rh 5%, Pd 5%) nie powoduje utraty aktywności i selektywności.

Obecnie najważniejszymi producentami omówionych wyżej katalizatorów są Engelhard, Johnson-Metthey i Degussa



Rys. 1. Reaktor katalitycznego utleniania amoniaku [8]
1 - mieszalnik gazów, 2 - filtry porolitowe, 3 - pierścienie Raschiga, 4 - siatka katalityczne, 5 - wziernik

Tabela 2. Reaktory utleniania amoniaku [10]

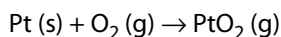
Typ reaktora	Liczba warstw siatek	Szybkość przepływu gazu (m/s)
Niskociśnieniowy	3 - 5	0,4 - 1,0
Średniociśnieniowy	6 - 10	1 - 3
Wysokociśnieniowy	20 - 50	2 - 4

Tabela 1. Optymalne warunki utleniania amoniaku w katalizatorze platynowym

Metoda	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Stężenie amoniaku (%)	Wydajność utleniania amoniaku (%)	Straty platyny (g/tona HNO_3)	Czas pracy (miesiąc)
Niskociśnieniowa (1-2bar)	810-850	12,0-12,5	97 - 98	0,04-0,05	8 - 12
Średniociśnieniowa (3-7 bar)	870-890	10,5-11,0	97 - 96,5	0,10-0,11	4 - 6
Wysokociśnieniowa (8-12 bar)	920-940	10,3-10,5	94,5 - 95,5	0,25-0,30	1,5 - 3



Pracujące katalizatory ulegają powolnej dezaktywacji. Początkowo powierzchnia katalizatorów staje się chropowata a następnie zauważa się powstawanie powierzchniowych narośli związanych z migracją metali i wzrostem powierzchni właściwej katalizatora. Niektóre z tych narośli są trwale związane z powierzchnią katalizatora i są zdmuchiwane przez strumień wprowadzonego do reaktora gazu. W ten sposób siatka katalizatora ulega mechanicznej destrukcji związanej z utlenianiem platyny:



Wraz ze wzrostem temperatury reakcji zauważa się znaczny ubytek platyny. Stwierdzono, że przy wzroście temperatury z 820°C do 920°C ubytek jest dziesięciokrotnie większy [3].

Jednocześnie zauważono, że rod migruje na powierzchnię katalizatora i tworzy Rh_2O_3 co również jest przyczyną dezaktywacji [9].

Jak przedstawiono w tabeli 1 w utlenianiu amoniaku stosuje się trzy rodzaje reaktorów, w których umieszcza się różną liczbę warstw katalizatorów wykonanych z siatek oraz stosuje się różne szybkości gazu (tabela 2).

W reaktorach niskociśnieniowych stosuje się siatki o średnicy dochodzącej do 4 m a w średnio- i wysokociśnieniowych średnica wynosi około 1 m. Siatki spoczywają na nośnikach ceramicznych. Strumień gazów wyprowadza się od dołu. Typowy reaktor do katalizacyjnego utleniania amoniaku przedstawiono na rys. 1.

Katalizatory stosowane w utlenianiu amoniaku ulegają zatruciu lub dezaktywacji przez prawie wszystkie pyły i inne zanieczyszczenia zawarte w powietrzu i strumieniu wprowadzonego do reaktora amoniaku. Stwierdzono, że również rdza (tlenki żelaza) ma negatywny wpływ na aktywność i selektywność procesu. Należy również oczyścić powietrze ze związków siarki i oleju, który może być wprowadzony z kompresorów powietrza. Z tego powodu bardzo ważną czynnością jest oczyszczanie gazów.

Drugi problem związany z procesem utleniania amoniaku związany jest ze stratą platyny. Część platyny wychwytuje się na filtrach. Jednakże gdy siatka platynowa utraci 1/3 ciężaru, wówczas ulega ona wymianie na nową. Starą siatkę przeznaczają do przetopienia. Obliczono, że z 1 g platyny powinno uzyskać się 1500 kg kwasu azotowego.



Mennica

Metale Szlachetne



Oferuje wyroby z metali szlachetnych do zastosowań przemysłowych i laboratoryjnych.

W ofercie znajduje się między innymi sprzęt laboratoryjny:

- Tygły laboratoryjne, cylindryczne, stożkowe, palcowe w szerokim zakresie pojemności
- Pokrywki do tygłów
- Parownice od 20 do 500 ml
- Ezy bakteriologiczne 0,001 ml i 0,010 ml
- Drobną sprzęt laboratoryjny na zamówienie klienta

Laboratorium Analityczne Mennicy- Metale Szlachetne S.A.
oferuje usługi w zakresie analizy wyrobów z metali szlachetnych, stopów jubilerskich, drutów termoparowych, farb do ceramiki i porcelany, katalizatorów, kąpiel galwanicznych, opakowań, produktów spożywczych.

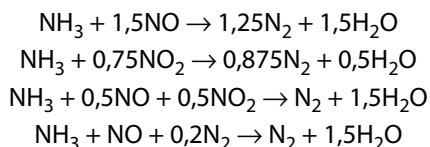



Mennica-Metale Szlachetne S.A.
ul. Pereca 21, 00-958 Warszawa
www.mennica-metale.com.pl

Wydział Handlu i Marketingu:
tel.: 22 656 40 37, 22 656 40 96, 22 656 40 82
faks: 22 656 45 01
e-mail: beata_weronska@mennica.com.pl

Laboratorium Analityczne:
tel.: 22 656 43 77, 22 656 40 35, 22 656 40 31
faks: 22 656 43 85
e-mail: laboratorium@mennica.com.pl

Tlenek azotu, który nie został wykorzystany w utlenianiu lub przekształcaniu w kwas azotowy musi być usunięty w taki sposób aby nie zatruwał środowiska. Emisja NO_x zgodnie z obecnymi uregulowaniami musi być utrzymywana poniżej 200 ppm. Nowoczesne urządzenia adsorpcyjne muszą być niejednokrotnie wspomagane przez reaktory katalityczne. Wówczas gazy odlotowe ulegają następującym przemianom:

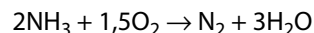


Reakcje katalityczne zachodzą zwykle w obecności katalizatorów zawierających metal szlachetny np. 0,1% Pt- 3% Ni/Cl₂O₃ lub niektóre tlenki metali jak np. V₂O₅, CoMoO_x, WO₃.

Najbardziej aktywnym okazał się V₂O₅, który w zakresie temperatur 250-400°C usuwał z gazów odlotowych NO_x do stężeń 50-100 ppm. Katalizatory do tych procesów produkuje Engelhard oraz United Catalysts dla licencjonowanych procesów BASF, Gulf (obecnie Chevron) i Mitsubishi.

Selektywne katalityczne utlenianie amoniaku do azotu

Selektywne katalityczne utlenianie amoniaku do azotu jest jednym z interesujących i ważnych procesów opartych na reakcji:



Jednocześnie mogą zachodzić reakcje prowadzące do powstania NO, N₂O i H₂O.

Proces można prowadzić w wysokich temperaturach 750-900°C na katalizatorach platynowych lub Co₃O₄ z wytworzeniem NO_x

Tabela 3. Utlenianie amoniaku w obecności metali [11]

Katalizator	Stabilność reakcji w 300°C (mol/cm ² ·s)	Energia aktywacji (kcal/mol)	Temperatura początkowa tworzenia (°C)	
			N ₂	N ₂ O
Pt	1,70 10 ¹⁷	27	195	215
Pd	2,69 10 ¹⁶	5	100	150
Cu	3,31 10 ¹⁵	12	175	260
Ag	2,52 10 ¹⁵	15	200	210
Ni	1,23 10 ¹⁵	12	210	270
Au	8,32 10 ¹⁴	4	180	300
Fe	6,76 10 ¹⁴	9	230	270
W	5,90 10 ¹⁴	13	225	300
Ti	2,24 10 ¹⁴	5	180	

Tabela 4. Utlenianie amoniaku (p_{NH3} = 0,1, p_{O2} = 0,9 atm.) w obecności tlenków metali [11]

Katalizator	Zakres temperatury reakcji katalitycznej (°C)	log r - 11*	Energia aktywacji (kcal/mol)	Temperatura początkowa tworzenia (°C)	
				N ₂	N ₂ O
Co ₃ O ₄	130 - 170	2,35	22	130	140
MnO ₂	110 - 160	2,35	18	110	120
CuO	220 - 260	1,60	23	220	230
CaO	200 - 260	0,54	15	<200	200
NiO	80 - 160	0,40	11	80	105
Bi ₂ O ₃	235 - 320	0,13	12	235	255
Fe ₂ O ₃	220 - 270	0,07	24	220	230
V ₂ O ₅	260 - 320	-0,16	26	260	-
TiO	265 - 320	-0,36	16	265	290
CdO	205 - 275	-0,38	9	205	230
PbO	240 - 285	-0,64	16	240	260
ZnO	265 - 380	-0,79	31	265	295
SnO ₂	210 - 260	-0,90	17	<210	210
ZrO ₂	245 - 330	-0,91	18	245	>330
MoO ₃	330 - 370	-1,50	33	330	-
WO ₃	200 - 380	-2,22	22	200	>380
Ag ₂ O	115 - 155	3,40	18	125	147

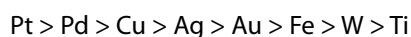
*r - szybkość reakcji w 230°C (mol/cm²·s)



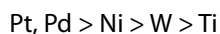
i niskich temperaturach (<500°C) z tworzeniem N₂, N₂O i NO w obecności różnych katalizatorów. Niskotemperaturowy proces selektywnego utleniania katalitycznego prowadzić można dla wysokiego stężenia amoniaku (1 – 30%) oraz niskiego stężenia (< 1000 ppm).

W pracy przeglądowej Ilchenki [11] zestawiono wyniki badań niskotemperaturowego utleniania amoniaku w wysokim stężeniu (p_{NH3} = 0,1, p_{O2} = 0,9 atm.) na metalach i tlenkach metali jako katalizatorach (tabela 3 i 4).

Na podstawie danych zamieszczonych w tabeli 3 wynika, że w 300°C ogólna aktywność katalityczna metali w utlenianiu amoniaku zmniejsza się w następującej kolejności:

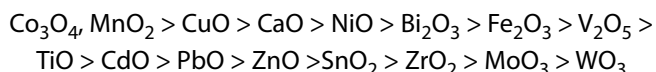


W niskotemperaturowym utlenianiu amoniaku na metalach produktami są azot i tlenek diazotu. Stwierdzono, że selektywność reakcji względem tlenku diazotu wzrasta wraz z temperaturą i dla metali przejściowych obniża się zgodnie z poniższą sekwencją:

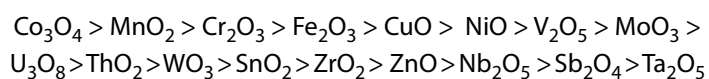


Z kolei w tabeli 4 przedstawiono wyniki aktywności katalitycznej otrzymane w temperaturze 230°C dla wybranych tlenków metali.

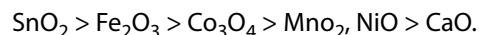
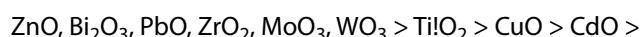
Przedstawione w powyższej tabeli wyniki wskazują, że aktywność ogólna maleje według następującej kolejności:



Szereg ten jest podobny do szeregu otrzymanego na podstawie badań Germaina i Pereza [12].



W omawianej pracy [11] przy niskim stopniu przemiany w niskotemperaturowej konwersji selektywność w tworzeniu azotu zmniejsza się ze wzrostem aktywności katalitycznej z wyjątkiem dla katalizatora CuO i układu się w poniższej sekwencji:



Ponadto stwierdzono, że w badanej reakcji katalizator Ag₂O ulega redukcji do metalu. Wykazano, że warunki reakcji mają taki sam wpływ zarówno na katalizatory metaliczne jak i tlenkowe. Wzrost aktywności i jednocześnie obniżenie selektywności w stosunku do azotu. Badania przeprowadzone przez Manogne i współpracowników [13-15] związane były z utlenianiem amoniaku na nośnikowanych katalizatorach platynowych. Wykazano, że poniżej 200°C badane katalizatory ulegają znacznej dezaktywacji, natomiast w wyższych temperaturach (do 350°C) dezaktywacji nie stwierdzono.

Z kolei Altshuller i Kushnerev [16] wykazali, że w utlenianiu suchego amoniaku aktywne są zeolity typu Y poddane wcześniej wymianie jonowej kationami metali przejściowych. Malejący szereg aktywności jest następujący:



i jest on nieco inny niż szereg ustalony dla tlenków metali. Badania nad katalitycznym utlenianiem gazu koksowniczego zawierającego 10% amoniaku w obecności katalizatorów Cu-V naniesionych na TiO₂-Al₂O₃ wykazały [16], że przy szybkości objętościowej 25 500 h⁻¹ i temperaturze 500°C reakcja zachodziła prawie całkowicie z emisją niewielkiej ilości – rzędu kilka ppm NO_x. Należy podkreślić, że w utlenianym gazie znajdowały się niewielkie ilości siarkowodoru i kwasu siarkowego(V).

Utlenianie amoniaku występującego w niskim stężeniu związane jest z procesem oczyszczania gazów odlotowych. De Boer i współpracownicy [17] przedstawili badania, w których wykazali, że aktywność i selektywność w utlenianiu amoniaku na nośnikowym katalizatorze molibdenowym jest zależna od stężenia amoniaku (tabela 5).

W literaturze [17 – 22] opisano szereg katalizatorów takich jak V₂O₅, WO₃, MoO₃ naniesionych na różne nośniki, które były aktywne w utlenianiu amoniaku w małych stężeniach w zakresie temperatur 300 – 400°C. Najlepszym okazał się katalizator molibdenowy promotorowany tlenkiem ołowiu(II) naniesiony na SiO₂, który całkowicie utleniał amoniak w temperaturze około 400°C.

Sazonowa i współpracownicy [23] badali katalizatory w utlenianiu amoniaku w zakresie temperatur 250 – 400°C. Wykazali, że najbardziej aktywnym i selektywnymi są: V/TiO₂, Cu/TiO₂

Tabela 5. Wpływ ciśnienia pacjalnego amoniaku na jego utlenienie [17]

Stężenie NH ₃ (ppm)	Szybkość reakcji w 325 °C (10 ⁻⁸ mol/s·g kat)	Selektywność w 450 °C (%)		
		N ₂	N ₂ O	NO
1 000	8,5	22	18	60
2 600	22,6	61	13	26
4 200	25,5	80	8	12

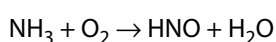
i Cu/ZSM-5. Jednakże, w niskiej temperaturze (250°C) najbardziej aktywnymi wydają się być Fe-Cr-Zn-O, LaCoO₃ i Cu-ZSM-5 z niższą selektywnością. Ponadto stwierdzili, że katalizatory Cu/TiO₂ preparowane z użyciem CuSO₄ · 5H₂O i Cu(NO₃)₂ · H₂O mają podobną aktywność, ale pierwszy z nich utlenia amoniak tylko do azotu.

Z kolei F. Dannevang [24] opatentował niskotemperaturowe (200 – 500°C) utlenianie amoniaku z gazu odlotowego na katalizatorach Cu, Co i Ni naniesionych na SiO₂ i dotowanych małymi ilościami (100 – 2 000 ppm) metali szlachetnych. Stwierdził wzrost selektywności z 26 – 53% do 78 – 99% a ponadto wzrost oporności katalizatorów na zaszarczenie.

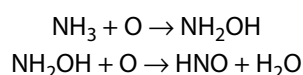
Li and Armor [25] przeprowadzili utlenianie amoniaku do azotu w temperaturach 200 – 350°C stosując jako katalizatory Pd, Rh i Pt naniesione na Al₂O₃ lub ZSM-5. Stwierdzono, że wprowadzenie 5% pary wodnej do procesu w temperaturze 200 – 250°C powoduje obniżenie aktywności podczas gdy para wodna nie wpływa na aktywność w wyższych temperaturach. W badanych warunkach nośnik ZSM-5 poddany wcześniej wymianie jonów Na⁺ na kationy metaliczne był bardziej aktywny niż Al²O³. Selektywność reakcji w kierunku tworzenia azotu była względnie wysoka na katalizatorach zawierających Rh i Pd, natomiast niska na katalizatorach Pt.

Badania przeprowadzone przez Wollnera i Langa [26] wykazały, że 80 – 100% konwersję w utlenianiu amoniaku uzyskano w 300°C stosując tlenkowy katalizator miedziowo-manganowy osadzony na ditlenku tytanu.

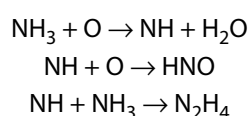
Andrussow [27] postulował, że reakcja utleniania amoniaku na katalizatorach platynowych zachodzi z wytworzeniem ugrupowań pośrednich, które określił jako nitroksyle HNO:



a które jak twierdził Bodentein [28, 29] mogły powstawać z hydroksyloaminy:

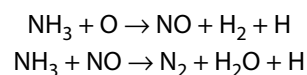


Z kolei Raschig [30] i Zawadzki [31] twierdzili, że w pierwszym etapie produktem pośrednim w utlenianiu amoniaku było ugrupowanie imidowe, które następnie mogło utworzyć z tlenem nitroksyl lub z amoniakiem hydrazynę:

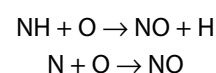


Cytowani wyżej badacze twierdzili, że w wyniku utworzenia takich produktów pośrednich można uzyskać produkty utleniania amoniaku NO, N₂O, N₂ i H₂O.

Całkowicie inne wyniki uzyskała Fogel i współpracownicy [32], którzy na podstawie badań przeprowadzonych na drucie platynowym utleniali amoniak w zakresie temperatur 25–1200°C pod ciśnieniem parcyjnym 10⁻⁴ Torr. Stosując spektrometrię mas stwierdzili, że nie tworzą się ugrupowania pośrednie takie jak HNO, NH₂OH, HNO₂ i N₂O. Według nich mechanizm przemian opiera się na następujących reakcjach:

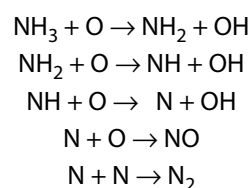


Bardzo podobny mechanizm sugerowali Nutt i Kapur [33, 34]. Badania przeprowadzone przez Asschera i współpracowników [35] z zastosowaniem multifotonowej techniki laserowej wykazały, że na kryształach Pt(111) tworzą się dwa różne ugrupowania NO:

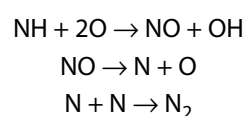


Pierwsza z reakcji jest znacznie szybsza, co związane jest z wysokim stosunkiem O₂/NH₃. Reakcja ta ma również wyższą energię aktywacji w porównaniu do drugiej.

Badania utleniania amoniaku przeprowadzono również przez Miehera i Ho [36] na kryształach Pt(111) metodami temperaturowo programowanej reakcji powierzchniowej (TRSR), dyfrakcji powolnych elektronów (LEED) oraz spektroskopii strat energii elektronów (EELS). Dzięki tym technikom zidentyfikowano następujące ugrupowania pośrednie: OH, NH i NH₂ lecz brak było jednoznacznych dowodów obecności ugrupowań NO. W konkluzji autorzy stwierdzają, że badana reakcja przebiega w wyniku rozkładu NH₃ przez tlen atomowy a następnie przez reakcje wytworzonych w kolejnych etapach ugrupowań azotowych z atomami tlenu i ostatecznie z utworzeniem NO lub N₂:



Podobny mechanizm proponują Bradley i współpracownicy [37]. Jednakże według nich tworzenie NO zachodzi na innej drodze, a azotu w wyniku rozkładu NO:

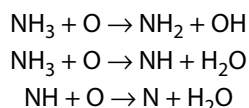


Van den Broek i współpracownicy [38] stwierdzili, że reakcji NH z OH jest etapem limitowanym szybkością, a tworzenie N₂O zachodzi w wyniku reakcji NO z N.



Fahmi i van Santen [39] twierdzą, że podczas utleniania amoniak dysocjuje tylko wtedy gdy tlen jest obecny na powierzchni platyny. Ponadto wykazali, że woda zatrzuwa reakcję utleniania amoniaku z powodu jej własności kwasowych.

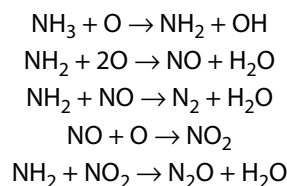
W przypadku katalizatorów miedziowych amoniak może być utleniony do NH_2 i NH już w bardzo niskich temperaturach – poniżej 30°C w wyniku oksodehydrogenacji. W wyższych – około 125°C ugrupowania imidowe ulega reakcji dehydrogenacji i powstaje azot atomowy [40-42]:



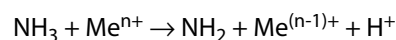
Jednakże azot atomowy jest przyczyną tworzenia stabilnego ugrupowania powierzchniowego $-\text{Cu}-\text{O}-\text{N}$, w wyniku czego dalsze reakcje są zahamowane.

Stosując współczesne techniki eksperymentalne takie jak TPD, TPRS i EELS, XPS badano adsorpcję samego amoniaku jak i amoniaku w obecności cząstkowego lub atomowego tlenu na ścianie w (111) metalicznego srebra [43-45]. Wykazano, że w pierwszym etapie powstawał kompleks ditlen- NH_3 , a powstający w jednym z następnych etapów azot atomowy był bardzo reaktywny w tworzeniu NO i N_2 .

Szerokie badania nad utlenianiem amoniaku na Cr_2O_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 i ZnO przeprowadzili Matyshak z współpracownikami [46-49]. Zidentyfikowano szereg ugrupowań powierzchniowych. W pierwszym etapie cząsteczka amoniaku zostaje skoordynowana powierzchniowo z katalizatorem. Następnie w wyniku oksodehydrogeacji powstaje ugrupowania NH_2 , które bezpośrednio ulega utlenieniu do NO . Z kolei NO w reakcji z NH_2 daje N_2 , jednocześnie może ulegać utlenieniu do NO_2 . Autorzy sugerują, że w wyniku reakcji NH_2 i NO_2 powstaje N_2O :



Adsorpcję i utlenianie amoniaku w obecności katalizatorów Cr , Mn , Fe , Co , Ni i Cu naniesionych na TiO_2 (anataz) badali Ramis i współpracownicy [50-52]. Stwierdzili, że powierzchniowymi ugrupowaniami pośrednimi są NH_2 , N_2 , N_2H_4 , które tworzą się w wyniku poniższych reakcji:



METTLER TOLEDO

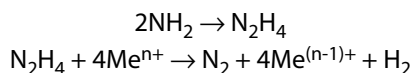
W naszej ofercie:

- mikrowagi
- wagi analityczne, precyzyjne i przemysłowe
- komparatory
- wagosuszarki
- ph-/jonometry i elektrody
- pipety automatyczne
- aparaty do miareczkowania
- systemy analizy termicznej
- gęstościomierze, refraktometry, wiskozymetry
- automatyczne reaktory laboratoryjne
- systemy pomiarowe ph-/Redox, O_2 , przewodności, zmętnienia



Mettler-Toledo Sp. z o.o., 02-822 Warszawa, ul. Poleczki 21
tel. (22) 545 06 80; fax (22) 545 06 88
e-mail: Polska@mt.com, www.mt.com

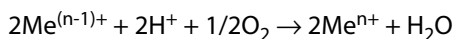




gdzie:

Me^{n+} - kation metaliczny katalizatora

Jednocześnie obserwowano reoksydację kationu metalicznego katalizatora:



Na podstawie przedstawionych wyników badań można wnioskować, że selektywne utlenianie amoniaku do azotu zachodzi głównie na dwóch drogach. Pierwsza związana jest z bezpośrednim utlenianiem ugrupowań NH_x do azotu atomowego i następną rekombinacją do cząsteczki N_2 . Druga droga prowadzi przez rekombinację NH_x do hydrazynowego produktu pośredniego N_2H_4 i jego utlenienie do N_2 . Innymi drogami utleniania amoniaku jest dwustopniowa reakcja. W pierwszym etapie ugrupowania NH_x są utleniane do NO_x a w drugim NO_x reagując z NH_x w wyniku selektywnej katalitycznej redukcji daje N_2 .

W związku z wzrastającym znaczeniem procesu usuwania amoniaku z gazów odlotowych coraz więcej badań skupia się na jego selektywnej przemianie do azotu. Obecnie przebadano szereg katalizatorów takich jak tlenki Ni, Fe i Mn naniesione na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [53,54], $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$ [55,56], Cu-Mn/TiO_2 [57], TiO_2 naniesione na pilarowane gliny wcześniej poddane wymianie jonowej kationami Fe [58], zeolity poddane wymianie jonowej kationami Fe [59,60], $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [61] i $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ [62]. Qi i współpracownicy [63] stosując katalizator Fe - ZSM-5 wykazali, że amoniak jest utleniany przez tlen do NO, który następnie reaguje z pozostałym NH_3 dając azot. Z kolei Chmielarz i współpracownicy [64] zastosowali w omawianej reakcji heterostrukuralny porowaty syntetyczny saponit, a w pracy [65] pilarowany wermikulit i flooptyt. Lenihan i Curtis [66] jako katalizator zastosowali miedź naniesioną na zeolit β , a Lin i współpracownicy mangan z żelazem nanieśli na ultrastabilizowany zeolit Y. Wszystkie te katalizatory okazały się aktywnymi w omawianej reakcji.

Z powyższych danych widać wyraźnie, że w laboratoriach trwają intensywne badania nad selektywnym utlenianiem amoniaku, zarówno do tlenków azotu – procesu ważnego w produkcji kwasu azotowego jak i do azotu – procesu ważnego w ochronie środowiska.

Literatura

- [1] H. Rase, Handbook of Commercial Catalysts, CRC Press, Boca Raton, 2000 s. 235.
 [2] D.L. Handfort, K.N. Tilley, Ind. Eng. Chem., **26**, 1287 (1934).
 [3] S.I. Clarke, W.J.W.J. Mazzafró, w Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Tom 17, Wiley, New York, 1969 s. 80.

- [4] J.L. Gland, V.N. Korchak, J.Catal., **53**, 9 (1978).
 [5] T. Pignet, L.D. Schmidt, J.Catal., **40**, 212 (1970).
 [6] M.H. Stacey, w Catalysis: Specjal Periodical Report, Tom 3, Chem. Soc., London, 1980, s.98.
 [7] D.G. Loffer, L.D. Schmidt, A.I.Ch.E.J., **21**, 786 (1975).
 [8] Kępiński, Technologia Chemiczna Nieorganiczna, PWN Warszawa s. 420
 [9] G.R.Gillespie, D.Goodfellow, Chem. Eng. Prog. **70**, 81 (1974).
 [10] M.Thiemann, E.Scheibler, K.W.Wiegand., Ullmann's Encyclopedia of Chemistry, Wiley/VCH, Weinheim, 1991, s. 293.
 [11] N.I. Ilchenko, Russian Chem. Rev., **45**, 1119 (1976).
 [12] J.E. Germain, R. Perez, Bull. Soc. Chim. France, **2**, 2024 (1972).
 [13] J.J. Ostermaier, J.R. Katzer, W.H. Manogue, J. Catal., **41**, 277 (1976).
 [14] J.J. Ostermaier, J.R. Katzer, W.H. Manogue, J. Catal., **33**, 457 (1974).
 [15] J.E. Delaney, W.H. Manogue, Proc. 5th Int. Congr. Catal., **1**, 267 (1973).
 [16] T.Shikada, M.A. Sannma, Y.Tachibana, US Patent **5**, 139,756 (1992).
 [17] M.de Boer, A.J. van Dillen, J.W. Geus, Catal. Letters, **11**, 227 (1991).
 [18] F.J.J.G. Janssen, F.M.G. van den Kerkhof, KEMA Sci&Tech Report **3** (1985).
 [19] J.P. Chen, R.T. Yang, Appl. Catal., **80**, 135 (1992).
 [20] G. Tuenter, W.F. van Leeuwen, L.J.M. Snepvangers, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **25**, 633 (1986).
 [21] E.T.C. Vogt, A. Boot, J.W. Geus, F.J.J.G. Janssen, J. Catal., **114**, 313 (1988).
 [22] J.J.P. Biermann, F.J.J.G. Janssen, J.W. Geus, J.Mol. Catal., **60**, 229 (1990).
 [23] N.N.Sazonova, A.V. Simakov, H. Veringa, React. Kinet. Catal. Lett., **57**, 71 (1996).
 [24] F. Dannevang, US Patent 5, 587, 134 (1996).
 [25] Y. Li, J.N. Armor, Appl. Catal. B, **13**, 131 (1997).
 [26] A. Wollner, F. Lang, Appl. Catal. A, **94**, 181 (1993).
 [27] L. Andrussow, Z. Ang. Ch., **39**, 321 (1926).
 [28] M. Bodenstein, Z.Elektroch., **41**, 466 (1935).
 [29] M. Bodenstein, Z.Elektroch., **47**, 501 (1935).
 [30] F. Raschig, Z. Ang. Ch., **40**, 1182 (1927).
 [31] J. Zawadzki, Disc. Faraday Soc., **8**, 140 (1950).
 [32] Ya M. Fogel,, B.T. Nadykto, V.F. Rybalko, V.I. Shvachko, and I.E. Korobchanskaya, Kinet. Catal., **5**, 431 (1964).
 [33] C.W. Nutt and S. Kapur, Nature, **220**, 697 (1968).
 [34] C.W. Nutt and S. Kapur, Nature, **224**, 169 (1968).
 [35] M. Asscher, W.L. Guthrie, T.H. Lin. and G.A. Somorjai, J. Phys. Chem., **88**, 3233 (1984).
 [36] W.D. Miecher, and W. Ho, Surf. Sci., **322**, 151 (1995).
 [37] J.M. Bradley, A. Hopkinson and D.A. King, J. Phys. Chem., **99**, 17032 (1995).
 [38] A.C.M. van den Broek, J. van Grondelle and R.A. van Santen, J. Catal., **185(2)**, 297 (1999).
 [39] A. Fahmi and R.A. van Santen, J. Phys. Chem., **197**, 203 (1996).
 [40] A.F. Carley, P.R. Davies and M.W. Roberts, Chem. Commun.,



35, 1793 (1998).

[41] A.F. Carley, P.R. Davies, G.U. Kulkarni and M.W. Roberts, *Catal. Lett.*, **55**, 97 (1999).

[42] B. Afsin, P.R. Davies, A. Pashusky, M.W. Roberts and D. Vincent, *Surf. Sci.*, **284**, 109 (1993).

[43] D.M. Thornburg and R.J. Madix, *Surf. Sci.*, **220**, 268 (1989).

[44] A.F. Carley, O.R. Davies, M.W. Roberts, K.K. Thomas and S. Yan, *Chem. Commun.*, **35**, 12 (1998).

[45] A.F. Carley, P.R. Davies, and M.W. Roberts, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **2**(5), 525 (1997).

[46] V.A. Matyshak, O.N. Silchenkova, I.N. Staroverova and V.N. Korchak, *Kinetics and Catalysis*, **36**(5), 677 (1995).

[47] O.N. Silchenkova, A.A. Ukharskii and V.A. Matyshak, *Kinetics and Catalysis*, **35**(5), 708 (1994).

[48] V.A. Matyshak, A.A. Burkhardt and K.H. Schnabel, *Kinetics and Catalysis*, **26**(2), 334 (1995).

[49] V.A. Matyshak, *Kinetics and Catalysis*, **30**(1), 160 (1989).

[50] J.M.G. Amores, V.S. Escibano, G. Ramis, G. Busca, *Appl. Catal. B*, **13**, 45 (1997).

[51] G. Ramis, L. Yi, G. Busca, *Catal. Today*, **28**, 373 (1996).

[52] M. Trombetta, G. Ramis, G. Busca, B. Montarni, A. Vaccari, *Langmuir*, **13**, 4628 (1997).

[53] M. Amblard, R. Burch, B.W.L. Southward, *Appl. Catal. B*, **22**, L159 (1999).

[54] M. Amblard, R. Burch, B.W.L. Southward, *Catal. Today*, **59**, 365 (2000).

[55] L. Gang, J. van Grondelle, B.G. Anderson, R.A. van Santen, *J. Catal.*, **186**, 100 (1999).

[56] T. Curtin, F. O'Regan, C. Doconinck, N. Kuttle, B.K. Hodnett, *Catal. Today*, **55**, 189 (2000).

[57] A. Wöllner, F. Lang, H. Schmelz, H. Knözinger, *Appl. Catal. A*, **94**, 181 (1993).

[58] R.Q. Long, M.T. Chang, R.T. Yang, *Appl. Catal. B*, **33**, 97 (2001).

[59] R.Q. Long, R.T. Yang, *Chem. Comm.*, **5**, 1651 (2000).

[60] R.Q. Long, R.T. Yang, *J. Catal.*, **201**, 145 (2001).

[61] R.Q. Long, R.T. Yang, *J. Catal.*, **207**, 158 (2002).

[62] P. Fabrizioli, T. Burgi, A. Baiker, *J. Catal.*, **207**, 88 (2002).

[63] G. Qi, J.E. Gatt, R.T. Yang, *J. Catal.*, **226**, 120 (2004).

[64] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, D. Drozdek, R. Dziembaj, P. Cool, E.F. Vansant, *Catal. Today*, **114**, 319 (2006).

[65] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, M. Piwowarska, *Topics in Catalysis*, **52**, 1017L (2009).

[66] S. Lenihan, T. Curtin, *Catal. Today*, **145**, 85 (2009).

[67] Q. Lin, J. Li, I. Ma, J. Hao, *Catal. Today*, **151**, 251 (2010).

**Prof. Zenon Sarbak, Pracownia Adsorpcji i Katalizy w Ochronie Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań; sarbak@amu.edu.pl*

MERAZET S.A. - TWÓJ PARTNER OD PONAD 50 LAT



Nowości w ofercie:

- autoklawy poziome i pionowe - HMC EUROPE
- zmywarki - Smeg
- homogenizatory, młynki, reaktory - Kinematica
- systemy oczyszczania wody - Elga
- komory laminarne - Steril
- zbiorniki do przechowywania azotu i prób biologicznych w ciekłym azocie - Air Liquide

Zapewniamy:

- profesjonalne doradztwo i kompleksowe wyposażenie laboratoriów
- serwis gwarancyjny i pogwarancyjny urządzeń
- walidacje i okresowe przeglądy urządzeń laboratoryjnych

Pełna oferta: www.merazet.pl

Jakość usług potwierdzona certyfikatem
PN-EN ISO 9001:2001



MERAZET S.A.

ul. J. Krauthofera 36, 60-203 Poznań; tel. 061/ 8644 600, fax 061/ 8651 933

<http://www.merazet.pl> e-mail: optyka-labor@merazet.pl