ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНДУСТРИАЛЬНОГО
Том 59, III ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА 1941

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ ЦИНК-МЕДНЫХ МЕТАНОЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Н. П. Курин и Е. Н. Стрелецкая

Сообщение III

В предыдущих сообщениях I[1]) и II[2]) были приведены данные по каталитической активности системы, состоящей до восстановления из сульфидов цинка и меди. Активность, характеризуемая степенью разложения паров метанола, изучалась в зависимости от содержания CuS в катализаторе до восстановления (от 0 до 70% весовых), объемной скорости (от 420 и до 2100) и температуры (250—425°C). В результате было установлено, что при исследованных условиях наивысшая активность данной каталитической системы проявляется для катализаторов, содержащих до восстановления от 1 до 4% сульфида меди. Кроме этого было показано, что изменение активности не подчиняется правилу аддитивности и имеет сложный характер. Однако, при увеличении содержания CuS с 50 до 70% активность системы неуклонно падает. В связи с изложенным естественно возникает необходимость исследовать данную каталитическую систему при еще более высоких концентрациях CuS (от 70 до 100%). С этой целью мы приготовили и испытали катализаторы с 90 и 95% CuS по методике и на установке описанных в I и II сообщениях.

Кроме этого было также изучено влияние метода приготовления на активность сульфидных цинк-медных метанольных катализаторов. Дело в том, что все предыдущие наши исследования производились с катализаторами, приготовленными методом механического смещения раздельно осажденных сульфидов цинка и меди. Известно[3]), что для ряда процессов катализаторы, полученные совместным осаждением компонентов, при одинаковом химическом составе, оказывались более активными по сравнению с катализаторами, приготовленными путем механического смешения.

Далее многими авторами было показано[4]), что активность осажденных окисных катализаторов в значительной степени зависит от концентрации исходных растворов.

В связи с вышеизложенным были приготовлены методом совместного осаждения и испытаны по ранее установленной методике три катализатора с одинаковым химическим составом (ZnS + 4% CuS) соответствующим наиболее активному катализатору, полученному методом механического смешения компонентов. Совместное осаждение сульфидов цинка и меди производилось из 0,5; 1,0 и 2,0 нормальных, по отношению к азотнокислому цинку, растворов. С этой целью, к водному раствору, имеющему заданную нормальность по азотнокислому цинку (напр., 0,5 и т. д.) и содержащему необходимое количество азотнокислой меди, прибавлялся ацетат аммония и затем пропускался ток сероводорода до прекращения выделения сульфидов цинка и меди.

Было замечено, что при пропускании сероводорода из раствора в первую очередь выделяется сульфид меди, который, при недостаточном пере-

мешивании, оседает на дно, а затем уже выделяется сульфид цинка. Для предупреждения оседания на дно сульфида меди и, тем самым, для равномерного распределения последнего в сульфиде цинка, через раствор пропускался интенсивный ток сероводорода, который и перемешивал раствор. Температура во время осаждения, как и в предыдущих опытах, поддерживалась комнатная. Полученные совместным осаждением осадки быстрее отстаивались и фильтровались нежели это имело место при раздельном осаждении, что указывает на их меньшую дисперсность. Дальнейшая обработка осадков производилась так, как это описано в сообщении I.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Рассмотрим вначале результаты, относящиеся к катализаторам, полученным методом смешения сульфидов цинка и меди.

Время восстановления катализаторов с 90 и 95% CuS равнялось соответственно 31 и 25 часам, причем конечная температура восстановления была повышена до 450°C. Данные, приведенные в таблице 1, указывают

Таблица 1.

Процент разложения метанола в зависимости от температуры и объемной скорости в присутствии катализатора, исходная форма которого состояла из:

10% ZnS + 90% CuS

Температура контактного аппарата в °C	Процент разложения метанола при объемных скоростях				
	420	600	1200	1800	2100
450°C	3,11	2,56	1,25	0,745	0,284

на весьма низкую активность катализатора, имевшего до восстановления 90% CuS. При т-ре 450°C и наименьшей, из применявшихся нами, объемной скорости 420—процент разложения метанола составляет всего лишь 3,11%. При более низких температурах разложения паров метанола до образования не конденсирующихся газообразных продуктов не наблюдалось. Катализатор, содержавший до восстановления 95% CuS оказался не активным, так как в присутствии его даже при 450°C метанол не разлогался. Состав газообразных продуктов разложения метанола (таблица 2),

Тбалица 2.

Состав газообразных продуктов разложения метанола в присутствии катализатора, который до восстановления содержал 10% ZnS + 90% CuS.

Температура в °C	Объемная скорость	Состав газа в объемных процентах					
		Поглощенное H_2SO_4	Поглощенное NaOH	CO	CH_4	H_2	$\frac{H_2}{CO}$
450 °C	420	2,2	4,0	22,3	5,36	65,7	2,93
	2100	3,6	2,0	17,6	3,83	70,9	4,0

полученных в присутствии катализатора с 90% CuS, характеризуется пониженным содержанием окиси углерода (от 17,6 до 22,3%), высоким содержанием метана, значительными количествами углекислоты и органических продуктов, поглощаемых серной кислотой. Отношение $\frac{H_2}{CO}$ значи-

тельно отличается от стехиометрического отношения (2,93—4,0 вместо 2). Все это указывает на то, что кроме основных реакций, обусловливающих протекание разложения по суммарному стехиометрическому уравнению $CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2$, одновременно протекают побочные реакции, приводящие к образованию CO_2, CH_4 и др.

Подводя итоги изучения каталитической активности системы, состоящей до восстановления из сульфидов цинка и меди и полученной методом механического смешения раздельно осажденных ZnS и CuS, следует указать, что из всех исследованных и описанных в сообщениях I, II и III катализаторов наиболее активными оказались те из них, которые до восстановления содержали от 1 до 4% CuS (см. рис. 1, 2 и 3), их и следует, в первую очередь, рассматривать как наиболее перспективные для испытания под давлением и промышленного использования.

Результаты исследования активности совместно осажденных сульфидных катализаторов приведены в таблице 3 и представлены на рис. 4, 5, 6, 7, 8 и 9.

Таблица 3.

Процент разложения метанола в присутствии совместно осажденных сульфидных цинк-медных катализаторов. Состав катализатора до восстановления 96% ZnS + 4% CuS.

Температура контактного аппарата в °C	Процент разложения метанола при объемных скоростях				
	420	600	1200	1800	2100
	Осаждение из 0,5 нормального раствора				
300	19,25	15,2	7,43	5,18	4,93
325	89,8	73,7	42,6	34,0	30,5
350	100,0	100,0	81,0	65,7	61,4
375	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	Осаждение из 1,0 нормального раствора				
275	3,76	1,75	0,99	0,717	0,534
300	11,7	9,94	6,56	5,06	4,66
325	100,0	78,3	50,4	34,8	30,6
350	100,0	100,0	85,4	69,5	61,3
375	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	Осаждение из 2 нормального раствора				
300	3,48	2,5	1,31	0,989	0,947
325	38,8	26,9	12,4	6,8	5,65
350	100,0	100,0	70,4	48,5	43,6
375	100,0	100,0	83,0	71,7	65,3
400	100,0	100,0	78,6	72,5	62,8

Из таблицы 3 и рисунков 4—9 видно, что в присутствии совместно осажденных сульфидных цинк-медных катализаторов, зависимость процента разложения паров метанола от объемной скорости и температуры имеет такой же вид, как и в присутствии катализаторов, полученных методом смешения раздельно осажденных сульфидов, т. е. с увеличением объемной скорости процент падает, а с повышением температуры непрерывно возрастает. Исключение составляет катализатор, осажденный из 2-нормального раствора. В этом случае увеличение процента разложения при объемных скоростях 1200—2100 с повышением температуры имеет место только до 375°C; при дальнейшем возрастании температуры до 400°C процент разложения падает, что, повидимому, связано с разрушением активных модификаций катализатора вследствие явления синтеринга.

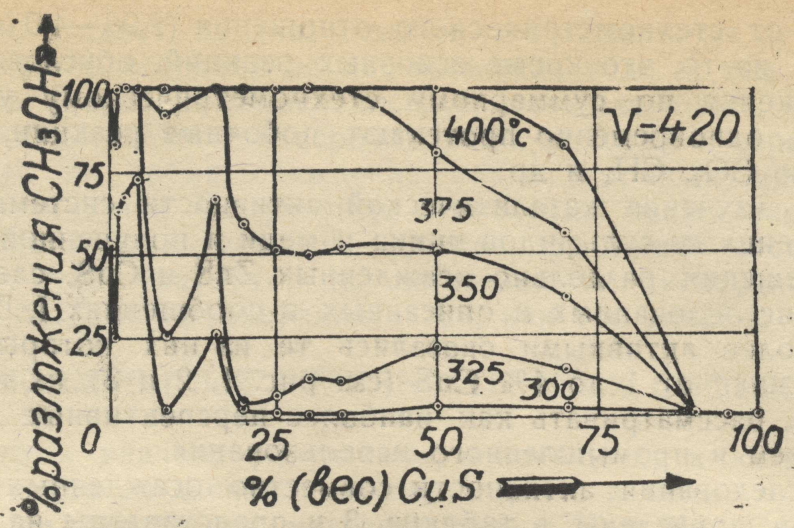

Рис. 1

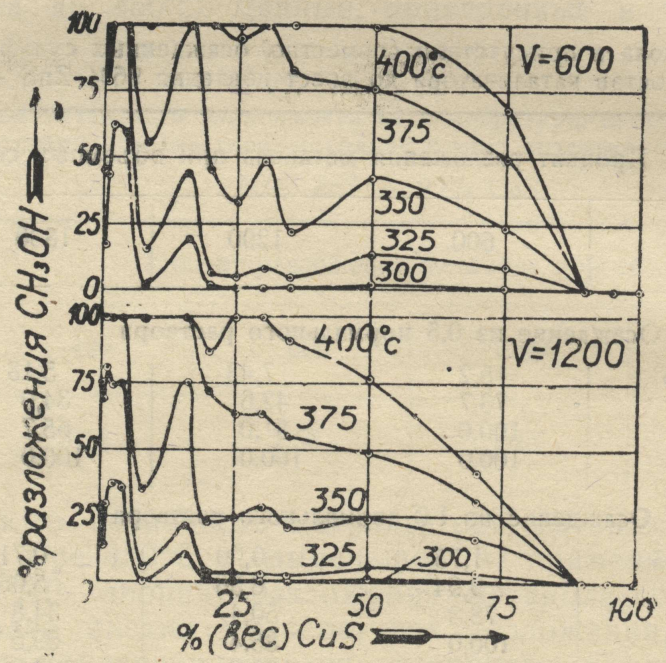

Рис. 2

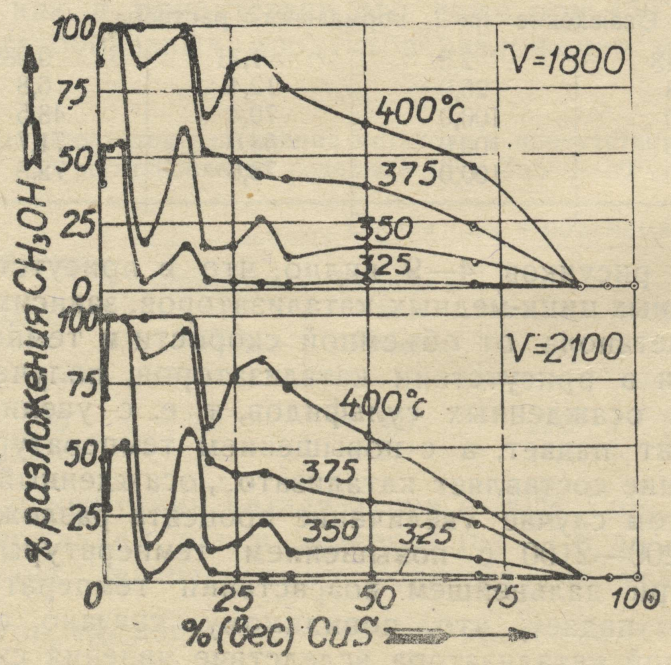

Рис. 3

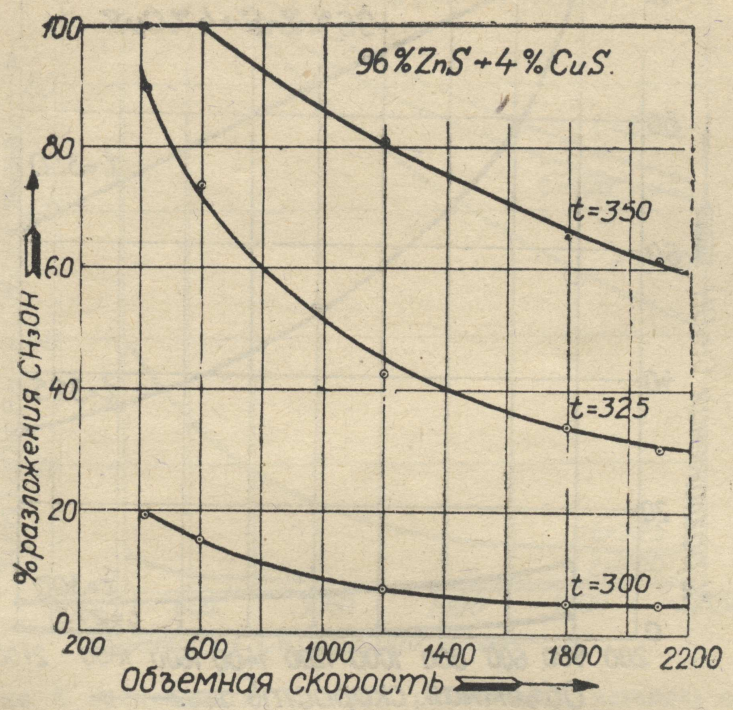

Рис. 4. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного методом совместного осаждения сульфидов цинка и меди из 0,5 нормального раствора.

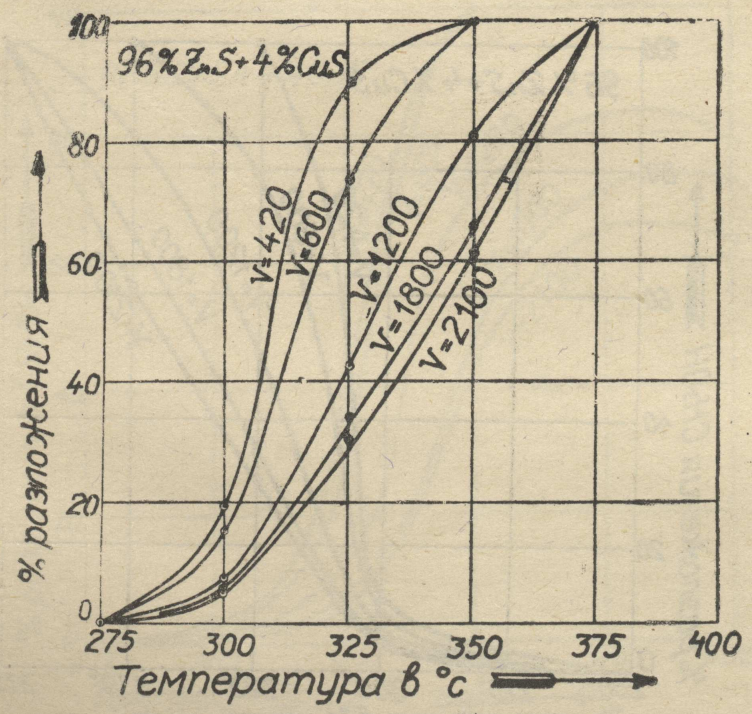

Рис. 5. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного методом совместного осаждения сульфидов цинка и меди из 0,5 нормального раствора.

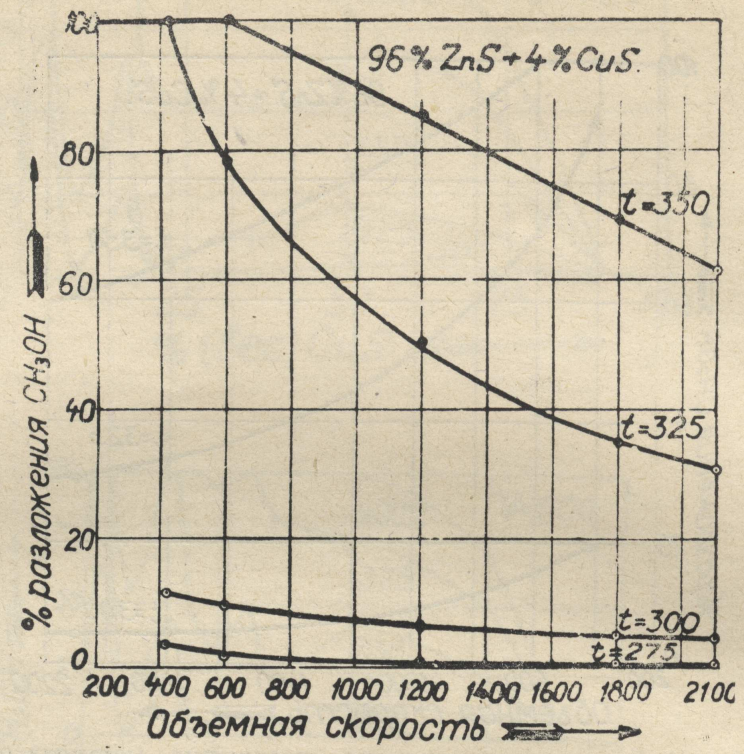

Рис. 6. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного методом совместного осаждения сульфидов цинка и меди из 1,0 нормального раствора.

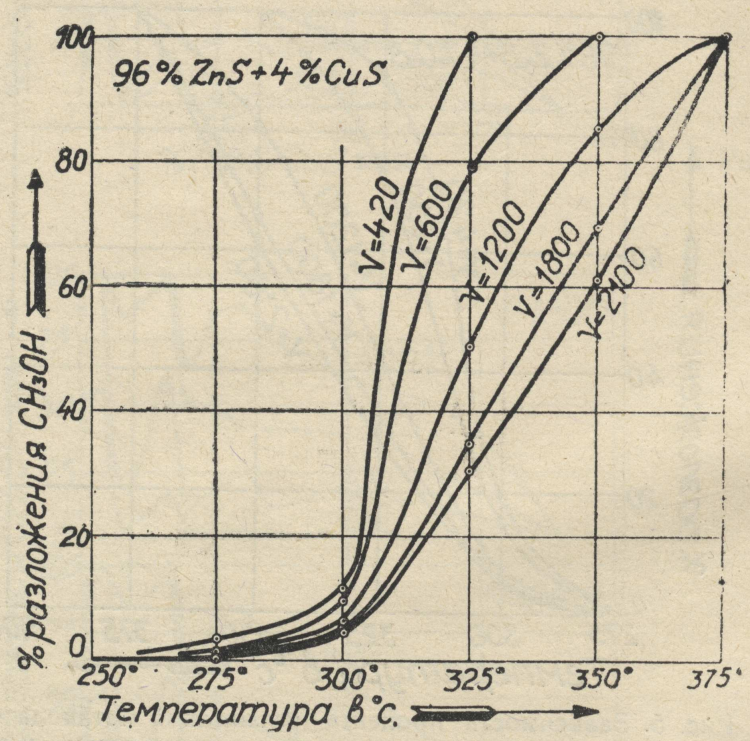

Рис. 7. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного методом совместного осаждения сульфидов цинка и меди из 1,0 нормального раствора.

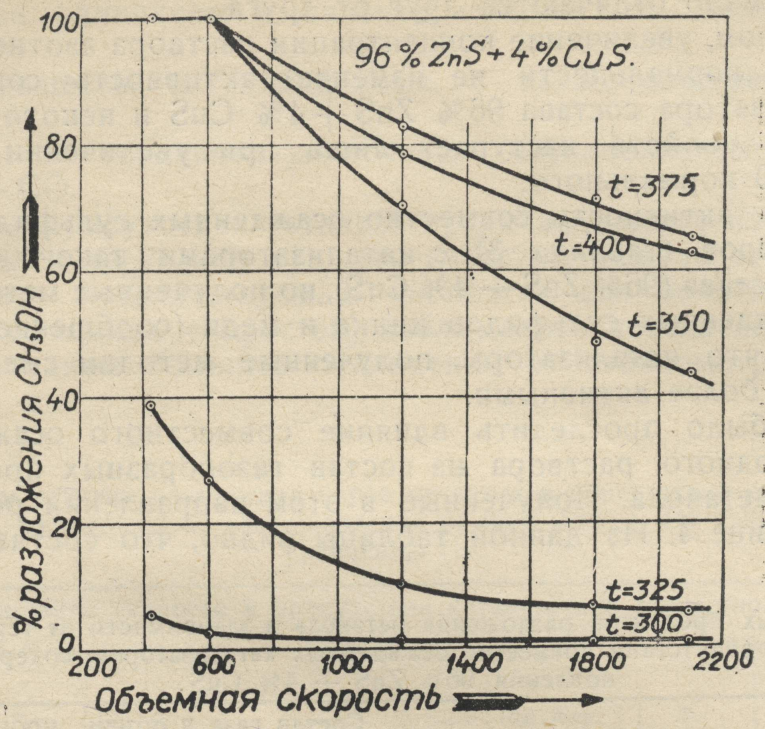

Рис. 8. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного методом совместного осаждения сульфидов цинка и меди из 2,0 нормального раствора.

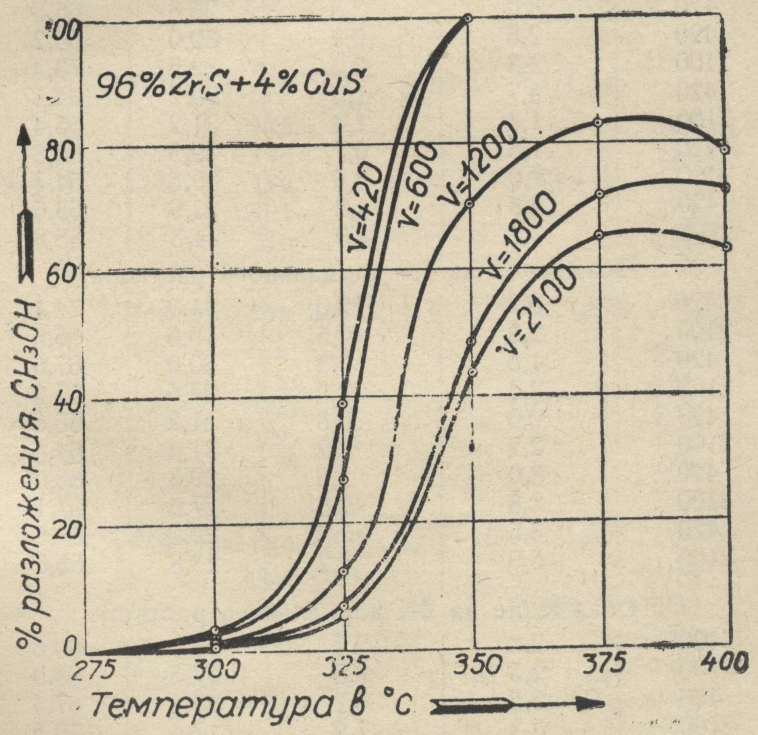

Рис. 9. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии катализатора, полученного методом совместного осаждения сульфидов цинка и меди из 2,0 нормального раствора.

Сопоставляя между собой процент разложения паров метанола в присутствии катализаторов совместно осажденных из 0,5 и 1,0 нормальных растворов можно заметить, что абсолютные величины активности этих катализаторов мало отличаются друг от друга.

Таким образом, увеличение концентрации раствора азотнокислого цинка от 0,5 до 1,0 нормальности не изменяет активность совместно осажденного катализатора состава 96% ZnS + 4% CuS и некоторое ухудшение каталитических свойств наступает лишь при увеличении концентрации раствора до 2,0 нормального.

Сопоставляя активность совместно осажденных сульфидных цинк-медных катализаторов (таблица 3) с катализаторами такого же исходного химического состава (96% ZnS + 4% CuS), но полученных методом смешения раздельно осажденных сульфидов цинка и меди (сообщение I, таблица 1), можно видеть, что катализаторы, полученные методом смешения сульфидов, оказались более активными.

Интересно было проследить влияние совместного осаждения и концентрации исходного раствора на состав газообразных продуктов разложения паров метанола. Полученные в этом направлении результаты приведены в таблице 4. Из данной таблицы видно, что состав газообразных

Таблица 4.

Состав газообразных продуктов разложения метанола в зависимости от температуры и объемной скорости в присутствии совместно осажденных катализаторов, содержащих до восстановления 96% ZnS + 4% CuS.

Температура контактного аппарата	Объемная скорость	Состав газа в объем. проц.					
		Поглощенное H_2SO_4	Поглощенное NaOH	CO	H_2	CH_4	$\frac{H_2}{CO}$
		Осаждение из 0,5 нормального раствора					
300	420	3,0	2,8	26,8	66,5	—	2,48
325	420	2,6	0,2	30,0	66,2	—	2,19
	2100	2,8	0,2	22,6	73,4	—	3,24
350	420	9,7	1,3	29,2	64,1	0,33	2,19
	2100	1,4	1,4	31,2	65,4	0,33	2,09
375	420	1,5	0,7	29,3	66,8	0,68	2,27
	2100	2,0	2,5	30,5	64,7	—	2,12
400	420	2,8	4,2	23,9	68,6	—	2,87
	2100	3,2	4,0	24,3	65,8	—	2,71
		Осаждение из 1,0 нормального раствора					
300	420	3,2	12,0	11,3	72,1	—	6,38
	2100	2,8	10,6	19,6	66,6	—	3,4
325	420	1,5	0,5	30,0	67,6	—	2,26
	2100	2,8	2,0	27,6	67,2	—	2,47
350	420	2,0	0,8	31,2	65,6	—	2,1
	2100	2,2	1,2	31,4	64,6	—	2,06
375	420	3,0	2,6	29,8	65,0	—	2,18
	2100	2,8	2,6	27,6	67,1	—	2,43
	420	3,5	5,3	22,2	68,6	—	3,1
400	2100	6,0	5,2	23,8	65,6	—	2,76
		Осаждение из 2-х нормального раствора					
300	420	2,8	2,7	27,5	66,6	0,6	2,41
	2100	2,5	9,5	17,5	68,0	0,7	3,89
325	420	2,5	6,7	22,4	67,4	0,68	3,01
	2100	3,3	7,9	17,6	70,5	0,52	4,25
350	420	2,5	2,0	31,1	62,5	0,32	2,01
	2100	2,0	3,8	24,4	67,8	—	2,78
375	420	2,2	4,9	26,3	65,7	0,33	2,5
	2100	2,4	4,3	27,3	65,5	—	2,4
400	420	4,2	5,8	23,8	66,2	—	2,78
	2100	4,4	6,8	23,2	65,2	—	2,81

продуктов разложения паров метанола мало зависит от концентрации исходного раствора азотнокислого цинка. Составы газов, полученные в присутствии катализаторов, осажденных из 0,5 и 1,0 нормальных растворов, практически одинаковы и характеризуются невысоким содержанием органических веществ и углекислоты, а также отношением $\frac{H_2}{CO}$ мало отличающимся от стехиометрического, обусловливаемого реакцией $CH_3OH \rightarrow 2H_2 + CO$.

Состав газа в присутствии катализатора, осажденного из 2-нормального раствора, оказался несколько худшего качества, нежели это имело место для первых двух катализаторов. В частности, для большинства условий (температур и объемных скоростей) наблюдалось повышенное содержание углекислоты, а также большее отклонение от стехиометрического вели-

Таблица 5.

Константы скорости реакции разложения паров метанола в присутствии совместно осажденных катализаторов, состоявших до восстановления из 96% ZnS + 4% CuS, вычисленные по уравнению (I).

Объемная скорость V	Константы скорости в присутствии катализатора совместно-осажденного из:								
	0,5 N раствора			1,0 N раствора			2,0 N раствора		
	K	$K_{ср.}$	log $K_{ср.}$	K	$K_{ср.}$	log $K_{ср.}$	K	$K_{ср.}$	log $K_{ср.}$
Температура 275°C; 1/T. 10^3 = 1,825									
420				32,9					
600				21,4	25,40	1,4048			
1200				24,1					
1800				26,1					
2100				22,6					
Температура 300°C; 1/T. 10^3 = 1,745									
420	202			115			31,7		
600	220			138			32,3		
1200	201	211	2,3243	176	169	2,2279	33,4	35,4	1,549
1800	206			201			37,7		
2100	228			215			42,1		
Температура 325°C; 1/T. 10^3 = 1,672									
420	1570			—			495		
600	1680			1830			448		
1200	1600	1690	3,2279	1990	1870	3,2718	366	374	2,5729
1800	1790			1850			286		
2100	1830			1840			275		
Температура 350°C; 1/T. 10^3 = 1,605									
1200	4010			4340			1970		
1800	4470	4410	3,6444	4840	4640	3,6665	2960	2640	3,4216
2100	4750			4740			3000		
Температура 375°C; 1/T. 10^3 = 1,543									
1200							4330		
1800							5260	4990	3,6981
2100							5380		
Температура 400°C; 1/T. 10^3 = 1,486									
1200							4150		
1800							5550	5000	3,699
2100							5290		

чины $\frac{H_2}{CO}$. Обращает на себя внимание малое содержание метана или полное его отсутствие и с этой точки зрения, полученные этим методом катализаторы, обладают повышенной селективностью действия.

Ввиду малой активности катализаторов с высоким процентом CuS (90 и 95%) для них не были получены данные, необходимые для вычисления температурной зависимости констант скоростей и энергии активации. Что касается совместно осажденных катализаторов, то, как показывает таблица 5, в присутствии их разложение паров метанола протекает по нулевому порядку и удовлетворительно выражается кинетическим уравнением Н. П. Курина (см. сообщения I и II):

$$K = V(1+\alpha)\frac{273}{T}\alpha. \qquad (1)$$

Вычисленные по уравнению Arrhenius методом, описанным в сообщении I, величины энергий активаций приведены в таблице 6.

Таблица 6.

Величины энергии активации для катализаторов, полученных совместным осаждением (исходный состав Zns + 4 % Cus).

Раствор	Область температур в °C	Энергия активации в кал/моль	Область температур в °C	Энергия активации в кал/моль
0,5 норм.	300 –325	56700	325—350	27000
1,0 „	275 - 325	56700	325—350	27000
2,0 „	300—350	60000	350 – 400	20800

Из рис. 10 видно, что прямые $\log K = f\left(\frac{I}{T}\right)$ имеют резкий излом, причем энергии активации для катализаторов, совместно осажденных из 0,5 и 1,0 нормальных растворов, в соответствии с рис. 10, для областей пониженных и повышенных температур оказались соответственно равными 56700 и 27000 кал/моль, т. е. изменение концентрации раствора от 0,5 до 1,0 нормальности не изменяет энергию активации. Повышение концентрации раствора до 2-нормального приводит к некоторому увеличению энергии активации при пониженных т-рах (60000 кал/моль). В общем энергия активации совместно осажденных катализаторов оказалась несколько более высокой по сравнению с аналогичными величинами для большинства катализаторов, полученных смешением раздельно осажденных ZnS и CuS. Нулевой порядок разложения и наличие направленного к верху перелома прямой $\log K = f\left(\frac{I}{T}\right)$ показывают, что в присутствии совместно осажденных катализаторов, как и в случае катализаторов, полученных смешением, механизм разложения метанола состоит из двух

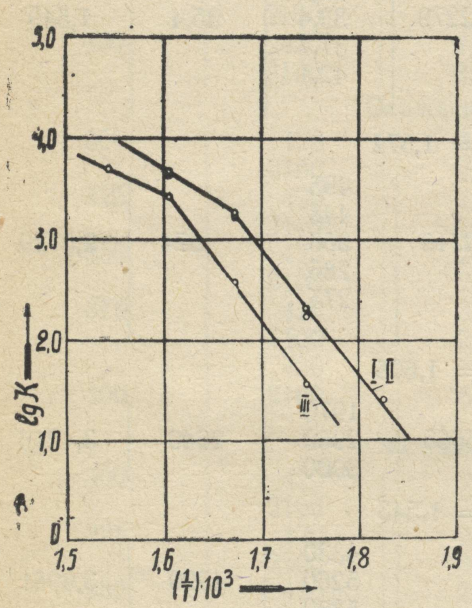

Рис. 10.

последовательных реакций, причем по одной из них адсорбированный метанол на поверхности катализатора разлагается с выделением формальдегида и водорода, и по второй реакции формальдегид распадается на водород и окись углерода (см. сообщение I и II).

Как уже отмечалось в сообщениях I и II, отсутствует какая-либо простая зависимость между исходным составом цинк-медных сульфидных катализаторов и их каталитической активностью, например, типа той, которая определяется правилом аддитивности. Аналогичная картина наблюдается и при сопоставлении активности, измеряемой процентом разложения, с энергией активации. Действительно, сопоставляя процент разложения метанола (рис. 1, 2 и 3) с соответствующими энергиями активации (таблица 7) для некоторых случаев, например, повышение энергии акти-

Таблица 7 *).

Значения энергий активации процесса разложения паров метанола в присутствии цинк-медных катализаторов.

Исходный состав катализатора в весовых процентах	Область температур в °C	E— энергия активации	Область температур в °C	Энергия активации E кал/моль
ZnS	250—325	42400	—	—
„ + 0,5% CuS	250—350	43200	—	—
„ + 1,0 „	250—325	49500	—	—
„ + 2,0 „	250—325	47800	—	—
„ + 4,0 „	250—325	49300	—	—
„ + 8,0 „	300—350	54500	—	—
„ + 16,0 „	300—375	32700	—	—
„ + 20,0 „	300—375	44400	—	—
„ + 25,0 „	300—375	52800	375—400	30200
„ + 30,0 „	300—350	67000	350—400	31100
„ + 35,0 „	300—360	60800	360—400	30800
„ + 50,0 „	275—354	450 0	354—400	26300
„ + 70,0 „	300—350	48000	360—425	17000

вации ведет к падению активности; однако, в других случаях изменение величины E сопровождается противоположным ожидаемому результатам, т. е. вместо повышения или понижения скорости разложения наблюдается, соответственно, ее замедление или увеличение.

В качестве вероятного можно привести следующее объяснение данного явления. Как известно, формальная связь константы скорости химической реакции с энергией активации выражается уравнением (2)

$$K = \text{Const.}\, e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad (2)$$

Для мономолекулярных гомогенных газовых реакций Const. является независимым от температуры фактором, который согласно Polanyi и Wigner [5]) в большинстве случаев по порядку своей величины соответствует внутримолекулярной частоте. Можно полагать, что законы, управляющие скоростью химических реакций в трехмерных газах, имеют силу также и для двухмерных газов, представляющих из себя пленки, адсорбированные на твердой поверхности катализатора, в которых молекулы могут перемещаться только в двух направлениях. Как уже указывалось выше, разложение паров метанола в присутствии исследованных нами катализаторов является процессом нулевого порядка, характеризую-

*) Таблица заимствована из сообщений I и II.

щегося полным покрытием реагирующим веществом активной поверхности контакта; таким образом, разлагаться могут лишь активные адсорбированные молекулы. Истинный процесс разложения паров метанола в адсорбционном слое состоит из 2-х последовательных мономолекулярных реакций

$$CH_3OH \rightarrow CH_2O + H_2,$$

$$CH_2O \rightarrow CO + H_2,$$

причем первая из них является наиболее медленной, а, следовательно, и определяющей суммарную скорость процесса при повышенных, вторая— при пониженных температурах.

Величину Const в уравнении (2) для указанных реакций, протекающих в двухмерном газе на поверхности катализаторов, можно представить как произведение A. const, где const аналогична величине Const в уравн. (2), но отнесена к единице активной поверхности; величина A есть не что иное, как общая активная поверхность, которой обладает один насыпной объем дробленого катализатора. Таким образом,

$$K = A.\ \text{const}\ e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad (3)$$

В связи с этим, отмеченное выше несоответствие между скоростью разложения паров метанола в присутствии цинк медных катализаторов и энергией активации можно объяснить тем, что величина A. const в уравнении (3) может изменяться настолько сильно, что происходящее, например, увеличение скорости процесса разложения вследствие уменьшения энергии активации будет полностью погашаться или дажа перекрываться. Если по аналогии с мономолекулярной реакцией в газовой фазе принять величину const в уравн. (3) независимой от температуры и равной для всех исследованных нами цинк-медных катализаторов, несмотря на различную энергетическую ценность (измеряемую энергией активации) их активной поверхности, то, зная для каждого из них энергию активации и константу скорости K, можно вычислить степень развития активной поверхности одного катализатора по отношению к другому. Для этого выражение температурной зависимости константы скорости для катализатора, принимаемого за стандартный, напишем с индексами (1)

$$K_1 = A_1\ \text{const}\ e^{-\frac{E_1}{RT}}, \qquad (4)$$

а аналогичную функцию для какого-либо другого катализатора, сравниваемого со стандартным с индексами (2),

$$K_2 = A_2\ \text{const}\ e^{-\frac{E_2}{RT}}. \qquad (5)$$

Разделив уравн. (5) на уравн. (4) получим

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{A_2}{A_1}\ e^{\frac{E_1-E_2}{RT}},$$

откуда степень развития активной поверхности катализатора II по отношению к катализатору I будет равна

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{K_2}{K_1}\ e^{\frac{E_2-E_1}{RT}}. \qquad (6)$$

Вычисленные по уравнению (6) величины $\frac{A_2}{A_1}$ приведены в таблице 8. При вычислениях для области пониженных температур (250—325°C) за единицу принята активная поверхность катализатора, состоявшего до

Таблица 8.

Значения величины $\frac{A_2}{A_1}$

Исходный состав катализатора	$\frac{A_2}{A_1} = \frac{K_2}{K_1} 1 \frac{E_2 - E_1}{KT}$ при температурах					
	250°	275°	300°	325°	375°	400°C
ZnS	1	1	1	1	—	—
„ + 0,5% CuS	1,16	1,71	1,01	1,27	—	—
„ + 1,0 „	$6,37.10^2$	$9,61.10^2$	$5,71.10^2$	$4,34.10^2$	—	—
„ + 2,0 „	$1,87.10^2$	$1,57.10^2$	$1,54.10^2$	$1,0.10^2$	—	—
„ + 4,0 „	$5,85.10^2$	$8,0.10^2$	$6,10.10^2$	$3,69.10^2$	—	—
„ + 8,0 „	—	$5,99.10^3$	$1,28.10^3$	$1,72.10^3$	—	—
„ + 20 „	—	—	0,244	0,227	—	—
„ + 25 „	—	—	$1,43.10^2$	$1,80.10^2$	1	1
„ + 30 „	—	—	$3,33.10^8$	$3,25.10^8$	1,82	1,98
„ + 35 „	—	—	$1,20.10^6$	$1,29.10^6$	1,36	1,32
„ + 50 „	—	0,684	0,375	0,465	0,0334	0,0331
„ + 70 „	—	—	2,62	3,57	$1,44.10^{-3}$	$1,29.10^{-3}$

восстановления из чистого ZnS; для области повышенных температур за стандарт принят катализатор с исходным составом ZnS + 25% CuS. Как показывает таблица 8, при правильности сделанного предположения относительно постоянства величины const в уравн. (3) введение в катализатор различных количеств сульфида меди при т-рах 250—325°C в большинстве случаев увеличивает активную поверхность смешанного катализатора по сравнению с активной поверхностью катализатора, полученного из чистого ZnS. Для наиболее активных катализаторов с содержанием в исходной своей форме от 1 до 4% CuS увеличение активной поверхности в сравнении со стандартным катализатором составляет от 150 до 600 раз; однако, для некоторых менее активных катализаторов (с 35 и 30% CuS) это увеличение достигает $1,29.10^6$—$3,25.10^8$ раз.

Что касается повышенных температур (350—400°C), при которых лимитирующей является реакция $CH_3OH \rightarrow CH_2O + H_2$, то увеличение в исходной форме катализатора количества сульфида меди выше 25% приводит сначала к медленному, а затем быстрому падению активной поверхности. Таким образом, из всего вышеизложенного видно, что реакционная поверхность восстановленных цинк-медных катализаторов различается в зависимости от исходного состава как по качеству (измеряемому энергией активации), так и количеству активных участков (центров) или активной поверхности. Причины данного явления кроются в том, что сама исходная, аморфная, тонко дисперсная сульфидная форма не является катализатором и в период восстановления под влиянием паров метанола, окиси углерода и водорода она разрушается с удалением серы и образованием новой каталитически активной кристаллической системы, состоящей из окиси цинка, металлических цинка и меди, а также возможно и твердых растворов.

Поскольку в зависимости от содержания CuS в смешанном катализаторе изменяются условия образования и формирования катализатора и его активной поверхности, постольку и следует ожидать появления различий в качестве и количестве активных центров, и это должно быть в первую очередь связано со степенью дисперсности. Однако, не следует ожидать прямой зависимости между степенью дисперсности и активностью. Как показал ряд исследователей [6]), возрастание степени дисперсности приводит к увеличению активности лишь до известного предела, перевалив который активность начинает уменьшаться.

В связя с этим, наличие минимумов и максимумов активности исследованной нами каталитической системы при изменении ее исходного состава можно объяснить возможностью образования различных степеней дисперсности лежащих как в до оптимальной, так и после оптимальной областях для каталитически активных компонентов, из которых состоят восстановленные сульфидные цинк-медные катализаторы и неизбежно происходящим при этом наложением их активностей.

Следует указать, что отсутствие параллелизма между изменениями скорости разложения метанола и энергией активации можно с формальной стороны объяснить и другим способом. Именно, для этого достаточно предположить, что в уравнении (3) A остается постоянной, а величина const может изменяться при переходе от одного катализатора к другому и тем самым компенсировать или перекрывать происходящие изменения в скорости разложения вследствие одновременного изменения энергии активации. Кроме указанных двух крайних случаев возможен и промежуточный случай, когда в уравнении (3) при переходе от одного катализатора к другому будут одновременно изменяться как A, так и const. В последних двух случаях данные, приведенные в таблице 8, будут соответствовать значениям $\frac{const_2}{const_1}$ и $\frac{A_2\, const_2}{A_1\, const_1}$.

В этой связи постановка рентгеноскопических исследований с целью определения строения и степени дисперсности восстановленных цинк-медных катализаторов позволила бы проверить правильность приведенных выше соображений относительно связи константы скорости со степенью дисперсности и энергией активации для исследованной нами каталитической системы.

ВЫВОДЫ.

1. По ранее разработанной методике (сообщ. I) была исследована активность сульфидных цинк медных метанольных катализаторов, полученных методом смешения раздельно осажденных ZnS и CuS следующих исходных составов: ZnS + 90% CuS и ZnS + 95% CuS.

Кроме этого, были также подвергнуты испытанию катализаторы, приготовленные методом совместного осаждения сульфидов из водных растворов азотнокислых цинка и меди различных концентраций.

Условия исследования: температура 250—450°C, объемная скорость 420—2100.

2. Катализатор, приготовленный методом смешения и имевший до восстановления 90% CuS лишь при 450°C начинал разлагать метанол с образованием неконденсирующихся газообразных продуктов. Катализатор с исходным составом ZnS + 95% CuS оказался совершенно не активным и не разлагал метанол даже при 450°C.

3. В присутствии совместно осажденных сульфидных цинк-медных катализаторов (состав до восстановления 96% ZnS + 4% CuS) так же, как для катализаторов, полученных механическим смешением с увеличением объемной скорости, степень разложения падает, а при возрастании температуры увеличивается.

4. Повышение концентрации растворов с 0,5 до 1,0 нормальности практически не изменяет активности совместно осажденных катализаторов и некоторое ухудшение каталитических свойств наступает лишь при увеличении концентрации раствора до 2-х нормального.

5. Состав газообразных продуктов разложения паров метанола мало зависит от концентрации исходного раствора и характеризуется невысоким содержанием органических веществ и углекислоты, малым содержа-

нием или полным отсутствием метана и отношением $H_2:CO$ близким к стехиометрическому.

Разложение паров метанола в присутствии совместно осажденных катализаторов протекает по кажущемуся нулевому порядку и удовлетворительно выражается кинетическим уравнением Н. П. Курина:

$$K = V(1+\alpha)\frac{273}{T}\alpha .$$

Энергии активации для катализаторов, полученных методом совместного осаждения из 0,5 и 1-нормальных растворов для областей пониженных (275—325°С) и повышенных (325—350°С) температур, оказались соответственно равными 56700 и 27000 кал/моль; для катализатора, осажденного из 2-нормального раствора в области температур 300—350°С, Е равна 60000, а при 350—400°С—20800 кал/моль. Механизм разложения метанола такой же, как и в присутствии катализаторов, приготовленных методом механического смешения.

7. Отсутствие нормальной зависимости между энергией активации и активностью для катализаторов, полученных методом смешения раздельно-осажденных сульфидов цинка и меди, объясняется различиями в степени развития реакционно-способной поверхности, которая в свою очередь связана с дисперсностью восстановленных катализаторов. С этой последней также связывается появление максимумов и минимумов на кривых процента разложения = f (% CuS).

8. Подводя итоги изучения каталитической системы, состоящей до восстановления из механических смесей раздельно осажденных сульфидов цинка и меди, следует указать, что из всех описанных в сообщениях I, II, и III катализаторов (от 100% ZnS до 100% CuS) наиболее активными оказались те из них, которые до восстановления содержали от I до 4% CuS их следует в первую очередь рассматривать, как наиболее перспективные для испытания под давлением и промышленного использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курин и Танцов—Известия Томского индустриального института им. С. М. Кирова, том 59, III, 1941 г.
2. Курин и Прорвин—Известия Томского индустриального института им. С. М. Кирова, том 59, III 1941 г.
3. Frolich и Fenske, Ind. Eng. Chem. 20, 694, 1928.
4. Ипатьев и Долгов—Журнал Химической Промышленности 6,825, 1931 г.
Долгов,—Методы химического использования окиси углерода, ОНТИ, 1936.
5. Polanyi и Wigner, Z. physik. Chem. (A) 139, 439, 1928.
6. Levi и Haardt, Atti R. Accad. del Lincei Roma, 6, 3, 91 215; Gazz. chim. Ital., 56, 424 1926
Данков, Журнал Химической промышленности 4, 326, 1933 г.
Данков и Кочетков,—Доклады Академии Наук СССР, 359, 1934.
Рубинштейн, Acta Physicochimica URSS, 7, 101, 1937; Изв. Академ. Наук СССР, Химич. серия 4, 46 1938.