

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА

Н. П. Курин и Г. А. Орман

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГОПКАЛИТА

Как известно¹⁾, окись углерода является контактным ядом для аммиачных катализаторов. Поэтому в настоящее время при производстве синтетического аммиака вынуждены прибегать к тщательной очистке азото-водородной смеси от окиси углерода. Количество окиси углерода в азото-водородной смеси или в водороде зависит от метода получения. Так азото-водородная смесь, полученная из коксового газа глубоким охлаждением по методу Линде, содержит сотые доли процента окиси углерода, при использовании водорода железо парового способа концентрация СО в азото-водородной смеси достигает 0,4—0,8% и, наконец, газовая смесь после конверсии полуводяного газа содержит 3—4% окиси углерода.

При малых концентрациях СО азотоводородную смесь очищают методом метанирования²⁾. При больших же концентрациях (3—4%) окись углерода удаляется из газовой смеси путем ее промывки в аммиачно-медных растворах. Однако этот способ очистки следует отнести к разряду дорогих, так как для предупреждения отрицательного влияния повышенной температуры (вследствие выделения тепла абсорбции) на процесс абсорбции окиси углерода приходится применять специальную аммиачную холодильную установку для охлаждения раствора. Кроме этого, для регенерации отработанного абсорбента требуется специальная аппаратура.

Малая рентабельность подобной мокрой очистки азото-водородной смеси, содержащей 0,4—0,8% окиси углерода, вынуждает направлять неочищенную азото-водородную смесь для переработки на аммиак, что неминуемо приводит к весьма быстрому отравлению катализатора и накоплению метана в циркуляционной газовой смеси, т. е. в конечном счете к снижению производительности промышленных установок и к повышению стоимости синтетического аммиака. В свете изложенного, изыскание новых методов более рациональной и дешевой очистки газов от окиси углерода следует считать целесообразным и в этой связи открываются весьма заманчивые перспективы перед каталитическим избирательным окислением СО до СО₂ в присутствии водорода, так как удаление из газовой смеси образовавшейся углекислоты, например, с помощью щелочного раствора, не представило бы существенных затруднений.

Сущность избирательного каталитического окисления заключается в том, что окись углерода, присутствующая в азото-водородной смеси или водороде при наличии некоторых катализаторов сгорает в углекислоту за счет предварительно выделенных соответствующих количеств кислорода, при этом водород либо совсем не реагирует с кислородом, или реагирует мало; таким образом, при некоторых условиях окись углерода может окисляться быстрее, чем водород³⁾.

В качестве катализаторов для избирательного окисления окиси углерода в присутствии водорода был опробован ряд веществ. Так Rideal и Taylor⁴⁾ показали, что окись меди при температуре 110°C и окиси железа и хрома при температуре 250—350°C обуславливают преимущественное окисление окиси углерода по сравнению с водородом. Скорость избирательного окисления может быть существенно повышена путем введения в катализаторы таких добавок, как окиси церия и тория.

Далее, Rideal⁵⁾ исследовал активность Fe_2O_3 , Fe_2O_3 с добавками 2,5% Cr_2O_3 и 0,5% CeO_2 , CuO , NiO и Pd в виде палладированного асбеста в области температур 150—380°C при исходном составе сухого газа CO от 2,5 до 16,6, O_2 от 5,5 до 39,0 и H_2 от 48,5 до 90,3% (объем.) и различных скоростях пропускания через катализатор (по нашим вычислениям объемные скорости газа в опытах Rideal изменялись от 42,4 до 400 объемов газа 0° и 760 Hg мм на 1 насыпной объем катализатора в час) оказалось, что при температурах около 150°C все перечисленные катализаторы, за исключением палладия, малоактивны; при более высоких температурах идет одновременное окисление как окиси углерода, так и водорода, причем повышение температуры понижает избирательность окисления CO .

Lamb, Scalone и Edgar⁶⁾ применили для избирательного окисления окиси углерода в присутствии водорода изобретенный во время мировой войны в Америке гопкалит⁷⁾. Это вещество, служащее для наполнения противогазов, даже при комнатной температуре обуславливает весьма интенсивное окисление присутствующей в воздухе окиси углерода. Указанные авторы исследовали поведение гопкалита при пропускании через него сухих и влажных смесей водорода и воздуха, окиси углерода и воздуха, водорода, окиси углерода и воздуха. Оказалось, что в сухой газовой смеси, содержащей 90% H_2 и 10% воздуха окисление водорода начинается лишь при температурах не ниже 60—70°C (объемн. скорость = 6000), если же газовая смесь увлажняется ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 50$ мм Hg), то температура начала окисления водорода повышается до 125°C.

С другой стороны, при пропускании через этот катализатор сухой газовой смеси, содержащей 0,5% CO , 89,5 H_2 и 10% воздуха, происходит полное окисление CO до CO_2 при комнатной температуре (объемная скорость 6000), водород же не горит; однако, если повысить концентрацию CO до 1%, то при тех же условиях, вследствие выделения теплоты горения CO , происходит интенсивное разогревание катализатора, вызывающее одновременное интенсивное горение водорода.

Далее, в случае влажной смеси окиси углерода с содержанием CO —0,5—1, воздух 2,5—5 и N_2 —94—97% при объемной скорости 6000 полное окисление CO до CO_2 происходит при температурах 90—100°C, т. е. приблизительно на 20—25°C ниже температуры начала окисления водорода.

Для выявления постоянства активности катализатора влажная азотоводородная смесь, содержащая 0,5% CO и 0,5% кислорода, длительное время пропусклась через гопкалит, помещенный в медный контактный аппарат, при температуре 101,8°C и объемной скорости 6000. Оказалось, что при этих условиях в течение 200 часов степень окисления устанавливается постоянной и равной 93%. В заключение, те же авторы исследовали активность гопкалита при пропускании через него газовой смеси, содержащей азот, окись углерода и кислород в зависимости от температуры, объемной скорости, концентрации кислорода и др., причем эти факторы поставлены в связь с тепловыми явлениями, имеющими место на катализаторе.

Kuentzel⁸⁾, задавшись целью отыскать условия, при которых можно было бы селективно окислять до угольной кислоты окись углерода, находящуюся в газовой смеси в значительно более высокой концентрации (1—2 и более процента), исследовал в качестве катализаторов следующие веще-

ства. Два катализатора (1-й и 2-й) типа применяемого для конверсии водяного газа состава.

1. $94\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 1\% \text{ KOH}$;
2. $95\% \text{ Co}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ Al}_2\text{O}_3$;
3. 100 CuO ;
4. 100 MnO_2 ;
5. двухкомпонентный гопкалит— $60\% \text{ MnO}_2 + 40\% \text{ CuO}$;
6. пятикомпонентный гопкалит— $39\% \text{ MnO}_2 + 30\% \text{ CuO} + 17\% \text{ Co}_2\text{O}_3 + 8\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 6\% \text{ Ag}_2\text{O}_3$.

Испытания активности катализаторов проводились при объемной скорости 720 и составе газовой смеси — CO_2 — 27,5; CO — 1,1; O_2 — 1,1; CH_4 — 0,3; H_2 — 47,6 и N_2 — 22,6% при различных температурах и большом количестве водяного пара (отношение пар/газ = 3).

Первые два катализатора не обладают селективностью действия и являются типичными катализаторами конверсии. Окись меди в области температур 185—225°C обладает высокими селективными свойствами по отношению к процессу окисления CO в CO_2 в присутствии водорода, степень окисления CO в CO_2 достигала при этих условиях 72—95%, однако при переходе от высоких температур к пониженным активность катализатора резко падает, что объясняется восстановлением катализатора водородом. Аналогично ведет себя как катализатор и MnO_2 .

Из всех исследованных Kuentzel катализаторов наиболее активным оказался 2-компонентный гопкалит. Достижимая степень окисления CO в CO_2 в области температур 150—163°C соответственно равнялась 90—95%, хотя после нескольких часов работы она падала до 81,3—90,7%, что автором ставится в связь с наблюдающимся в первый период работы небольшим восстановлением катализатора, которое затем прекращается. Повышение температуры до 165—190°C позволяет получать степень окисления выше 95%. При температурах около 220°C катализатор теряет свою активность. 5-компонентный катализатор оказался менее активным нежели 2-компонентный.

В дальнейшем Kuentzel⁹⁾ показал, что применяя продажный 2-компонентный гопкалит CWS при 160—195°C, составе газа CO —1,3; O_2 —1,5; CO_2 —28,0, H_2 —49,5 и N_2 —19,7% объемной скорости 100 (в расчете на сухой газ) и соотношении пар/газ = 3 можно окислить от 97 до 99% имеющейся в газе окиси углерода. Пар способствует быстрому рассеиванию тепла реакции и так же как и кислород препятствует восстановлению катализатора. Увеличение в газе избытка кислорода от 100 до 145% лишь незначительно увеличивало степень окисления CO в CO_2 .

Казарновский, Борщевский и Кастин¹⁰⁾ исследовали в качестве катализаторов для избирательного окисления CO в CO_2 в присутствии водорода следующие катализаторы: 1 и 2—100% Fe_2O_3 ; 3— $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2,5\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{ Ce}_2\text{O}_3$, причем этот катализатор был нанесен на носитель-силикагель в количестве 30%; 4. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2,5 \text{ Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3$; 5—гопкалит.

Исследование активности производилось при объемной скорости 200 и сухой азотоводородной смеси, содержащей 0,5—1,0% CO и 0,5—1,0% O_2 . В результате исследования выяснено, что активность железных катализаторов и в особенности неактивированных, значительно ниже активности гопкалита. Хорошие результаты дает гопкалит при температуре около 100°C. Степень окисления CO в CO_2 в этом случае составляет 93—95%. При более высоких температурах 130—150—200°C гопкалит меняет окраску и теряет активность, что авторы объясняют восстановлением катализатора. Во второй части работы было исследовано влияние различных факторов на активность гопкалита. Оказалось, что работа на влажном газе (насыщение парами воды при 25—30°C) идет удовлетворительно. Увеличение избытка кислорода по отношению к количеству его, необходимого для полного

окисления CO в CO_2 выше 100% не дает существенного увеличения степени окисления. При увеличении объемной скорости степень окисления падает, что частично связано с более легким перегревом катализатора и его разрушением.

В заключение было исследовано изменение активности гопкалита в зависимости от продолжительности работы при различных условиях. Оказалось, что в течение 96 часов, объемной скорости газа 5000 и употреблении сухой и чистой азото-водородной смеси активность не изменяется. Однако, при пользовании технической азото-водородной смесью, содержащей 5—7 мг органических соединений серы на 1 м³ газа при работе в течение 27—38 часов активность падает с 90—93 до 67,5—64,2%, что объясняется отравлением катализатора. При работе на влажной азото-водородной смеси (7—8% H_2O) и использовании стеклянного контактного аппарата активность гопкалита с течением времени несколько понижается. Аналогичная картина наблюдается и при пользовании медным контактным аппаратом (за 100 часов работы при объемной скорости 5000 и $t = 101^\circ\text{C}$ степень окисления упала с 95,6 до 65%).

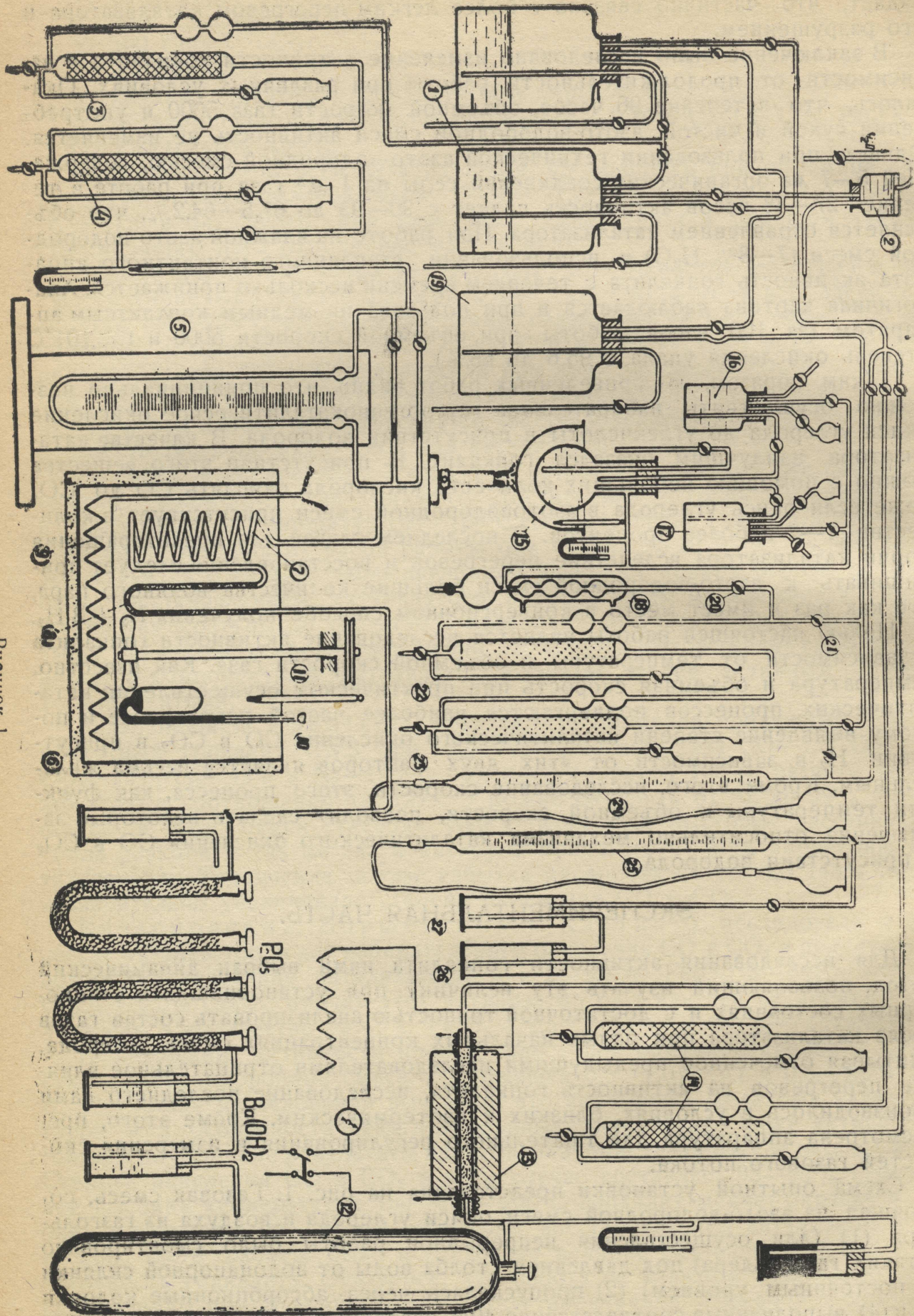
Таким образом, из приведенных работ видно, что принципиально возможно осуществить избирательное гетерогеннокаталитическое окисление окиси углерода до углекислоты в присутствии водорода. В качестве катализатора наилучшим оказался гопкалит. В присутствии этого вещества можно с помощью небольших количеств кислорода окислять CO до CO_2 даже если окись углерода в азотоводородной смеси присутствует в количестве 1—2 и более процентов. В последнем случае для предотвращения порчи катализатора вследствие перегревов и восстановления следует примешивать к азото-водородной смеси большие количества водяного пара, что как раз и имеет место в конверсионном способе получения $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$.

Целью настоящей работы является исследование активности гопкалита в зависимости от температуры и объемной скорости газа. Как известно, температура и объемная скорость при практическом осуществлении каталитических процессов подвергаются наиболее частой регулировке и поэтому выявление степени каталитического окисления CO в CO_2 в присутствии H_2 в зависимости от этих двух факторов является весьма желательным. Кроме этого, исследование скорости, этого процесса, как функции температуры и объемной скорости, позволит сделать некоторые заключения относительно механизма каталитического окисления CO в CO_2 в присутствии водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Для исследования активности гопкалита нами выбран динамический метод, позволяющий изучать эту величину при установившихся стационарных состояниях и с достаточной точностью анализировать состав газов после катализатора при малых начальных концентрациях окиси углерода. Учитывая отмеченное предыдущими исследователями отрицательное влияние перегревов на активность гопкалита, исследование последнего нами производилось в условиях, близких к изотермическим. Кроме этого, предусмотрена аппаратура для тщательного регулирования и измерения скоростей газового потока.

Схема опытной установки представлена на рис. 1. Газовая смесь, состоящая из азото-водородной смеси, окиси углерода и воздуха из газгольдера (1) (для осуществления непрерывной работы было смонтировано 2 таких газгольдера) под давлением столба воды от водонапорной склянки (с постоянным уровнем) (2) пропусклась через абсорбционные колонки (3) и (4), выполненные соответственно 40% раствором NaOH и концентрированной серной кислотой. В колонке (3) происходила очистка газовой смеси



Рисунки 1

от углекислоты и в колонке (4) ее осушка. Далее, смесь пропусклась через реометр (5), с помощью которого регулировалась и измерялась скорость газового потока и направлялась на контактирование в термостат (6). Реометр (5) имел 2 капилляра и большую разность уровней (750 мм) концентрированной серной кислоты в коленах низкого и высокого давлений, что позволяло в широких пределах и с большой точностью измерять скорость газовых потоков. Газовая смесь, пройдя подогреватель (7), и наполненный катализатором контактный аппарат (8), направлялась на анализ. Контактный аппарат и подогреватель располагались в металлическом резервуаре (6), наполненном жидкостью и для уменьшения теплотерь изолированного снаружи войлоком. Применение в качестве теплопередающей среды жидкости, а не газа, было обусловлено стремлением по возможности свести к минимуму разность температур как по поперечному сечению контактного аппарата, так и по его длине, возникающую вследствие выделения тепла реакции горения окиси углерода до CO_2 . В опытах по исследованию активности гопкалита при температурах до 100°C термостат заполнялся водой, а при более высоких температурах — касторовым маслом. Температура жидкости термостата поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$, с помощью электроподогревателя (9) и ртутнотолуолового терморегулятора (10). Для увеличения интенсивности теплопередачи жидкость термостата интенсивно перемешивалась с помощью мешалки (11). Величина змеевикового подогревателя (7) была выбрана с большим запасом так, что поступающая на контактирование газовая смесь даже при самых больших объемных скоростях успевала подогреваться до температуры жидкости термостата. Для исключения каталитического влияния стенок на активность гопкалита, при избирательном окислении CO в CO_2 в присутствии водорода, контактный аппарат (8) был изготовлен из стеклянной трубки и имел U-образную форму.

Однако, учитывая указания предыдущих исследователей относительно вредного влияния на катализатор перегревов, а также наше стремление изучить активность гопкалита в условиях, близких к изотермическим, контактный аппарат был выполнен из тонкостенной и узкой трубки. Толщина стенки контактного аппарата составляла 0,5 мм и диаметр трубки равнялся 4 мм.

Азото-водородная смесь получалась путем разложения аммиака над железными стружками при высокой температуре ($\sim 700^\circ\text{C}$). С этой целью аммиак из баллона (12) пропусклся через крекер (13), наполненный железными стружками и нагреваемый электропечью. В колонках (14), наполненных серной кислотой, азото-водородная смесь освобождалась от остатков неразложившегося аммиака и затем направлялась в один из газгольдеров (1).

Окись углерода получалась разложением муравьиной кислоты серной кислотой. Для этого в колбу (15) из сосуда (17) наливалась концентрированная серная кислота. Здесь она подогревалась до $150\text{--}160^\circ\text{C}$ и затем из сосуда (16) по каплям прибавлялась муравьиная кислота. Образовавшаяся окись углерода пропусклась через холодильник (18), где происходила конденсация паров неразложившейся муравьиной кислоты и после очистки от CO_2 и H_2O собиралась в газгольдере (19). Для непрерывной работы сборники (16) и (17) были соединены с трубкой, отводящей газ из колбы. При таком устройстве давление газа в колбе и над жидкостью в сборниках (16) и (17) одинаково и поэтому муравьиная кислота может притекать непрерывно.

При составлении газовой смеси нужного состава окись углерода из газгольдера (19) при закрытом кране (20) и открытом кране (21) пропусклась через абсорбционные колонки (22) и (23), наполненные, соответственно, раствором едкого калия и концентрированной серной кислотой

(для освобождения от CO_2 , выделившейся из воды в газометре (19) и паров воды) и поступала в измерительную бюретку (24), в которой, в качестве запарной жидкости, была использована ртуть. После этого необходимый объем CO из бюретки (24) переводился в один из газометров (1), предварительно полностью наполненный водою. Туда же из другой подобной же бюретки (25) переводилось требуемое количество воздуха, предварительно освобожденного в промывалках (26) и (27) от CO_2 и H_2O . После этого в газометр (1) вводилась до известной метки азотно-водородная смесь из установки для разложения аммиака.

Степень окисления окиси углерода определялась исходя из количества CO содержащейся в газе до катализатора и количества углекислоты, уловленной из того же количества газа после катализатора при пропускании его через раствор едкого бария. Концентрация раствора едкого бария до и после пропускания анализируемого газа определялась путем титрования его раствором щавелевой кислоты.

Для предупреждения проскока углекислоты включались последовательно две поглотительных склянки с едким барием. Наполненные P_2O_5 U-образные трубки позволяли весовым путем определить количество воды, образовавшейся в результате горения водорода.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА.

В настоящем сообщении приводятся результаты относительно активности гопкалита, полученного смешением чистых осажденных окиси меди и двуокиси марганца.

Окись меди готовилась¹²⁾ осаждением из раствора медного купороса раствором едкого натрия. Полученный вначале в виде голубоватого осадка гидрат окиси меди при нагревании раствора быстро переходил в окись меди, которая тщательно отмывалась дистиллированной водой до исчезновения реакции на ион $(\text{SO}_4)''$ и высушивалась в сушильном шкафу при температуре $60-80^\circ\text{C}$.

Активная MnO_2 получилась¹²⁾ путем взаимодействия перманганата калия и сернокислого марганца в водном растворе при кипячении. Полученный осадок MnO_2 подвергался тщательной промывке дистиллированной водой до исчезновения реакции на ион серной кислоты и сушился также при температуре $60-80^\circ\text{C}$. Высушенные окиси, отвешенные в соответствующих количествах, замешивались в небольшом количестве дистиллированной воды. Для более полного перемешивания полученная паста продолжительное время растиралась в агатовой ступке, затем выкладывалась на стекло, сушилась и нагревалась при температуре 200°C в течение одного часа. Полученный гопкалит дробился и для исследования активности использовалась фракция с диаметром кусков от 1,5 до 2 мм. Объем контактного пространства, в котором помещался катализатор, равнялся 3,85 мл.; вес катализатора = 2,101 г.

Активность гопкалита исследовалась таким образом, что вначале при каждой данной температуре и объемной скорости газовая смесь в течение 0,5—1 часа пропускалась через катализатор и только после этого проконтактированные газы направлялись на анализ. Это было необходимо для установления стационарного состояния между газовой фазой и твердым катализатором.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

В настоящем сообщении приводятся данные относительно активности, измеряемой процентом окисления CO в CO_2 , 2-компонентного гопкалита (60% MnO_2 и 40% CuO) при объемных скоростях (V) от 500 до 9300

и температурах 25—135°C при пропускании через катализатор сухой азото-водородной смеси, содержащей 0,5% окиси углерода и 0,5 и 0,3% кислорода.

Полученные результаты приведены в таблице 1 и представлены на рис. (2), (3), (4) и (5).

Таблица 1

Зависимость степени окисления СО в СО₂ в присутствии азото-водородной смеси на гопкалите от температуры, объемной скорости и начальной концентрации О₂. Начальная концентрация СО—О, 5% (объемн.)

Температура контактного аппарата в °С	Степень окисления СО в процентах															
	О б ъ е м н ы е с к о р о с т и															
	520		720		1000		2000		3000		5000		7500		9300	
	Н а ч а л ь н ы е к о н ц е н т р а ц и и к и с л о р о д а															
	0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	0,5	0,3	0,5
25	50,9	97,7	44,9	63,9	31,5	54,5	22	29,7	—	—	—	—	—	—	—	—
50	91,7	96,6	61,0	84,5	55,1	73,4	35,5	52,7	28,4	54,0	19,1	43,5	15,7	33,4	13,9	22
75	100	98,8	83,8	88,1	63,0	79,0	41,8	74,0	32,0	68,0	29,0	63,3	25,5	54,0	21,3	20,8
95	100	100	100	100	100	100	86,3	100	75,5	98,7	60,3	96,7	55,9	81,1	54,0	69,0
115	100	—	100	—	100	—	95,0	—	87,9	—	74,2	—	71,9	—	61,7	—
135	100	—	100	—	100	—	94,0	—	91,0	—	84,6	—	73,4	—	62,6	—

Из таблицы 1 и рисунков (2) и (3) видно, что степень окисления окиси углерода в углекислоту при всех исследованных температурах и концентрациях кислорода уменьшается с увеличением объемной скорости газового потока. Как правило, степень окисления падает значительно медленнее, нежели возрастает объемная скорость, в особенности это имеет место при более высоких температурах. Действительно, например, при начальном содержании кислорода 0,3% и температуре 55°C увеличение объемной скорости с 521 до 9300, т. е. в 17,9 раза, степень окисления падает соответственно с 91 до 13,9%, т. е. всего лишь в 6,55 раза. С повышением температуры падение степени окисления с возрастанием объемной скорости происходит еще медленнее, что характеризуется более пологим расположением изотерм (рис. 2 и 3) при высоких температурах.

В исследованном нами температурном интервале (от 25 до 135°C) степень окисления СО и СО₂ с повышением температуры возрастает при всех объемных скоростях как при начальном содержании О₂—0,3, так и 0,5% (объемн.) (рис. 4 и 5). Так, если при начальной концентрации кислорода 0,3% и объемной скорости 3000 (рис. 4) при температуре 50°C степень окисления равна 28,4%, то при температуре 115°C аналогичная величина возрасла до 87,9%. Следует отметить, что наиболее интенсивное возрастание активности гопкалита происходит в области температур 75—95°C. При этих температурах кривые (степень окисления) $v = f(t^{\circ}\text{C})$ поднимаются особенно круто. Дальнейшее повышение температуры выше 95°C при пропускании через гопкалит газа с содержанием 0,3% О₂ приводит лишь к небольшому росту степени окисления, что, повидимому, объясняется частичным отравлением катализатора водяным паром, образующимся в результате окисления водорода.

По исследованиям предыдущих исследователей повышение начальной концентрации О₂ выше стехиометрического лишь на немного увеличивает степень окисления. Так Казарновский, Борщевский и Костина нашли, что увеличение избытка кислорода против стехиометрического количества, необходимого для полного окисления СО в СО₂ от 0 до 100% при объемной скорости 100 повышает степень окисления всего лишь с 90 до 96% (определено нами по рис. 3 цитированной работы указанных

авторов). Сопоставляя друг с другом результаты, полученные нами при одинаковых температурах и объемных скоростях, но различных начальных концентрациях кислорода (таблица 2), можно заметить, что, действительно, в тех случаях, когда степень окисления CO в CO₂ при 0,3% O₂ высока (80—90%), повышение концентрации кислорода до 0,5% (т. е. 100% избыток) лишь на немного увеличивает степень окисления; однако при всех других условиях (низкие температуры или высокие объемные

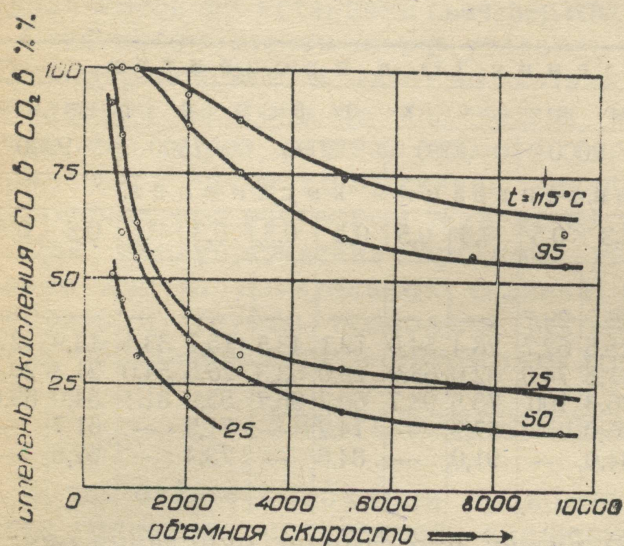


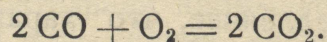
Рис. 2. Зависимость степени окисления окиси углерода в углекислоту от объемной скорости. Начальные концентрации CO—0,5 и O₂—0,3% (объемн.).

скорости), когда степень окисления при O₂—0,3% невысока, повышение начальной концентрации кислорода до 0,5% весьма существенно увеличивает степень окисления. Так, например, если при V=520 и t=50°C увеличение начальной концентрации кислорода с 0,3 до 0,5% повышает степень окисления CO в CO₂ с 91,7 до 96,6, то при той же температуре, но объемной скорости 7500 степень окисления при начальных концентрациях кислорода 0,3 и 0,5% оказывается соответственно равными 15,7 и 34,4%, т. е. увеличение в 2 раза.

Приведенные в настоящем сообщении данные были получены на одном и том же гопкалите в течение 2,5 месяцев периодической работы (в ночное время исследо-

вание прекращалось по условиям работы в лаборатории) и за это время не произошло существенного изменения его активности.

Процесс каталитического окисления окиси углерода кислородом может быть изображен следующим стехиометрическим уравнением:



Поэтому, прежде всего, интересно знать, оправдывается ли это уравнение в исследованных условиях и кинетически. Для ответа на этот вопрос были вычислены константы скорости реакции по интегральной форме следующего дифференциального уравнения:

$$-\frac{dC_o}{dt} = KC_{co}^2 \cdot C_{O_2} \quad (1)$$

и оказалось, что для постоянной температуры константы скорости (K), вычисленные по опытным данным, не остаются величинами постоянными, а испытывают неуклонную тенденцию к сильному росту при увеличении объемной скорости. Таким образом, кинетические соотношения при каталитическом избирательном окислении окиси углерода в присутствии водорода не могут быть выражены уравнением (1). С другой стороны, полученные нами результаты не укладываются в кинетическое уравнение нулевого порядка

$$-\frac{dC_{co}}{dt} = K, \quad (2)$$

справедливость которого для окисления окиси углерода на гопкалитах (состава 70% MnO₂ и 30% CuO и американской марки MSA) в отсутствии водорода была доказана Шурмовской и Брунс¹³).

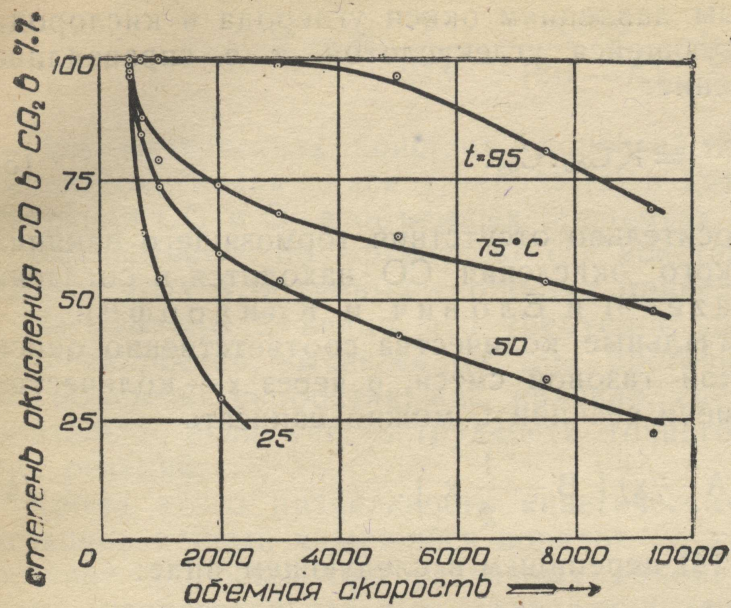


Рис. 3. Зависимость степени окисления окиси углерода в углекислоту от объемной скорости. Начальные концентрации CO—0,5 и O₂—0,5% (объемн.).

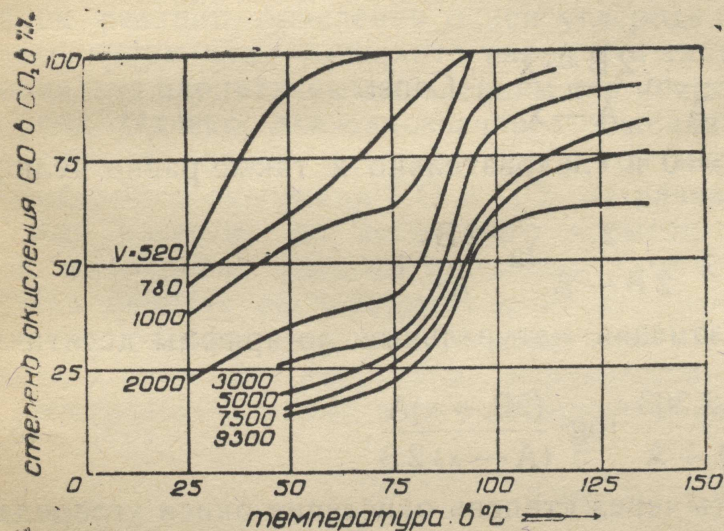


Рис. 4. Зависимость степени окисления окиси углерода в углекислоту от температуры. Начальные концентрации CO—0,5 и O₂—0,3%.

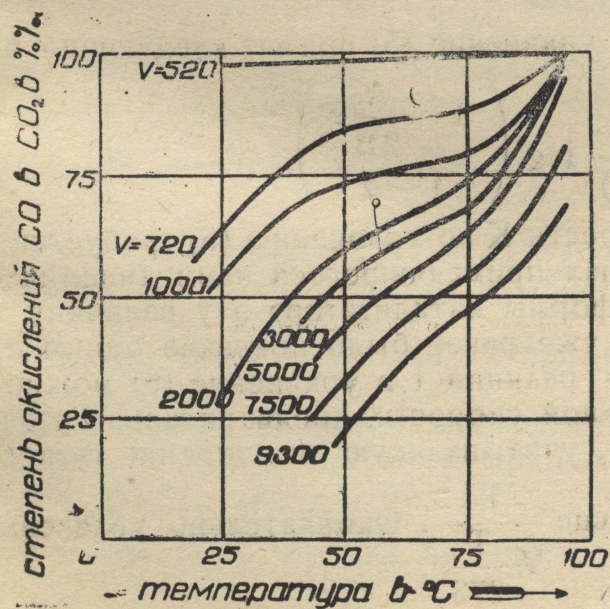


Рис. 5. Зависимость степени окисления окиси углерода в углекислоту от температуры. Начальные концентрации CO—0,5 и O₂—0,5% (объемн.).

Мы предположили, что в присутствии исследованного нами гопкалита скорость окисления окиси углерода в уголекислоту прямо пропорциональна концентрациям или парциальным давлениям окиси углерода и кислорода и реакция не тормозится образующейся уголекислотой, т. е. справедливо следующее кинетическое уравнение:

$$-\frac{dC_{co}}{dt} = K C_{co} \cdot C_{O_2}. \quad (3)$$

Последнее предположение относительно отсутствия тормозящего влияния CO_2 на скорость каталитического окисления CO находится в согласии с работами Whitesell и Frazer¹⁴⁾ и Елович и Кондорф¹⁵⁾.

Обозначив через A и B начальные количества соответственно окиси углерода и кислорода в исходной газовой смеси, и через x — количество CO , прореагировавшего ко времени реакции t , можно написать

$$\frac{dx}{dt} = K (A - x) \left(B - \frac{1}{2} x \right). \quad (4)$$

Для интегрирования уравнение (4) перепишем в следующем виде:

$$\frac{2 dx}{(A - x)(2B - x)} = K dt,$$

после интегрирования получим

$$Kt = \frac{2}{2B - A} \ln \frac{2B - x}{A - x} + \text{Const.}$$

В начальный момент реакции $t = 0$ и следовательно x также равно нулю, отсюда

$$\text{Const} = -\frac{2}{2B - A} \ln \frac{2B}{A};$$

подставляя значение Const и заменяя натуральные логарифмы десятичными, будем иметь

$$Kt = \frac{2.2,303}{2B - A} \log \frac{(2B - x)A}{(A - x)2B}. \quad (5)$$

Уравнение (5) можно выразить через степень окисления окиси углерода (α); $\alpha = \frac{x}{A}$, где A и x имеют ранее данные значения.

После подстановки значения x уравнение (5) примет следующий вид:

$$K = \frac{4,606}{t(2B - A)} \log \left(\frac{1 - \frac{A}{2B} \alpha}{1 - \alpha} \right). \quad (6)$$

Для вычисления константы скорости K по уравнению (6) требуется знать время реакции t . Однако в условиях применявшегося нами динамического метода исследования и кусковой формы катализатора эту величину точно определить нельзя, поэтому, как уже ранее было показано одним из нас (Н. П. Курин¹⁶⁾), вместо времени реакции t в уравнение (6) можно подставить обратную величину объемной скорости, предварительно разделенную на температурную поправку, учитывающую расширение газа с температурой, так как t пропорционально $\frac{1}{V \frac{T}{273}}$. Окончательно уравнение, по

которому производились вычисления после означенной подстановки, имело следующий вид

$$K = V \frac{T}{273} \cdot \frac{4,606}{(2B - A)} \log \left(\frac{1 - \frac{A}{2B} \alpha}{1 - \alpha} \right). \quad (7)$$

При вычислениях констант скоростей в уравнение (7) подставлялись степень окисления окиси углерода (α) в долях единицы и начальные концентрации CO и O₂ в объемных процентах.

Вычисленные по уравнению (7) константы скорости при различных температурах и объемных скоростях приведены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что требуемое уравнением (7) постоянство констант скоростей, вычисленных при постоянных температурах, но различных объемных скоростях, как правило, соблюдается достаточно удовлетворительно, если учесть трудности точного измерения скоростей химических реакций.

Кроме этого правильность кинетических уравнений (3) и (7), предполагающих первый кажущийся порядок по кислороду, помимо постоянства констант скоростей при различных объемных скоростях подтверждается также удовлетворительным совпадением констант, вычисленных при постоянных температурах, но различных начальных концентрациях кислорода.

Таким образом, из вышеизложенного видно, что общий кажущийся порядок реакции окисления окиси углерода в присутствии водорода на исследованном нами гопкалите равен 2 и скорость окисления прямо пропорциональна парциальным давлениям или концентрациям окиси углерода и кислорода. Однако, для однозначного решения вопроса относительно порядка реакции по окиси углерода требуется исследовать зависимости времени половинного окисления CO в CO₂ от начального давления CO.

Как известно, до настоящего времени отсутствуют надежные методы для вычисления энергий активации химических реакций, исходя из самых общих свойств реагирующих молекул. Поэтому, для нахождения этой величины обычно пользуются найденной из опыта температурной зависимостью констант скоростей, выражаемой уравнением Arrhenius, которое в интегральной форме имеет следующий вид:

$$\log K = - \frac{E}{2,303 \cdot R} \left(\frac{1}{T} \right) + \text{Const.} \quad (8)$$

Уравнение (8) при постоянстве E является уравнением прямой, тангенс угла наклона которой к оси $\left(\frac{1}{T} \right)$, помноженный на 2,303.R, должен дать искомую величину энергии активации. Указанные построения, по данным таблицы 2, представлены на рис. 6.

На рис. (6) линии Ia—Ib и IIa—IIb выражают связь между $\log K$ и $\left(\frac{1}{T} \right)$ для реакции окисления CO в CO₂ в присутствии водорода на гопкалите соответственно при 0,3 и 0,5% кислорода в исходной газовой смеси. Из этого рисунка видно, что при отложении $\log K$ против $\left(\frac{1}{T} \right)$, действительно, получаются прямые линии, однако они имеют резкий перелом при температуре 75°C, причем части прямых (Ib и IIb), соответствующих повышенным температурам (75—115°C), располагаются под меньшим углом наклона к оси $\left(\frac{1}{T} \right)$, нежели это имеет место при более низких температурах.

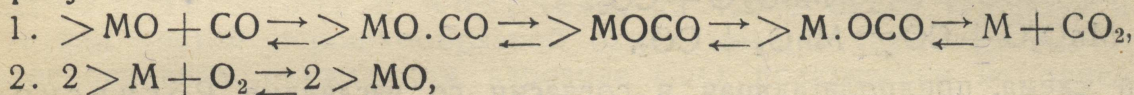
турах (Ia и IIa). По тангенсам углов наклонов прямых (найденных графически по рис. 6), Ia, Ib, IIa и IIb были вычислены кажущиеся энергии активации, причем они оказались равными для области низких температур (25—75°C) 6550 и 6860 и для области повышенных температур (75—115°C) 16500 и 17300 кал/моль.

Таблица 2

Константы скорости реакции окисления окиси углерода кислородом в присутствии азото-водородной смеси на гопкалите, вычисленные по уравнению (7).

Температура в °C	Величина обратная абсолютной температуры	Объем- ная ско- рость газа V	Константы скорости при начальной концентрации CO—1,5% (объем.) и O ₂					
			0,3 % (объем)			0,5 о/о (объем)		
			K	K _{средн.}	logK _{сред.}	K	K _{средн.}	logK _{средн.}
25	0,003356	520	1780	1860	3,270	7060	1900	3,279
		720	1920			1990		
		1000	1680			2040		
		2000	2040			1670		
50	0,003096	520	17900	4570	3,660	6720	5840	3,766
		720	2645			4480		
		1000	5020			4110		
		2000	4060			5250		
		3000	4130			6550		
		5000	4830			7960		
		7500	5250			5810		
75	0,002873	520	—	8680	3,939	9940	9940	3,997
		720	11500			5690		
		1000	6470			5390		
		2000	5760			9020		
		3000	5870			11070		
		5000	8590			15850		
		7500	11100			16750		
		9300	11500			5840		
95	0,002717	2000	41700	38700	4,588	—	47700	4,679
		3000	33500			59190		
		5000	31100			74100		
		7500	41600			46310		
		9300	45600			37480		
115	0,002577	2000	82100	70500	4,848	—		
		3000	68800			—		
		5000	56700			—		
		7500	79500			—		
		9300	65400			—		
135	0,002451	2000	77300	82800	4,915	—		
		3000	89500			—		
		5000	97200			—		
		7500	79800			—		
		9300	68400			—		

Переходя к обсуждению вопроса о механизме каталитического окисления окиси углерода на гопкалите в присутствии водорода, можно, прежде всего, себе представить, что окисление CO до CO₂ происходит в результате: 1) соударения адсорбированных на поверхности катализатора молекул окиси углерода и кислорода, 2) удара из газовой фазы молекулы кислорода об адсорбированную молекулу окиси углерода, 3) удара молекулы окиси углерода об адсорбированную молекулу кислорода, и наконец, 4) реакция может протекать через образование и разложение более или менее стойких поверхностных соединений, образованных из исходных газовых компонентов и вещества катализатора. Все эти механизмы прежде всего предполагают наличие адсорбции гопкалитом одного или обоих участников реакции. Benton¹⁷⁾ измерил адсорбцию CO₂, CO, N₂, O₂ и H₂ на таких окисных катализаторах, как Co₂O₃, гопкалит, CuO, MnO₂, Fe₂O₃, V₂O₅ и SiO₂ и нашел, что существуют 2 вида адсорбции „первичная“ и „вторичная“, причем расположение указанных веществ в убывающем порядке их каталитической активности согласуется с уменьшением величины первичной адсорбции. На основании этого он дает следующую схему каталитического окисления CO в CO₂ в присутствии окислов металлов:



где $>MO$ и $>M$ соответственно активные части поверхности окиси металла и металла, т. е. по Benton поверхность окиси металла попеременно восстанавливается окисью углерода и окисляется кислородом, что согласуется со взглядами Jones и Taylor¹⁸⁾ относительно окисления CO в CO₂ в присутствии окиси меди.

Концепцию попеременного восстановления и окисления вещества катализатора при каталитическом окислении окиси углерода на Fe₂O₃ поддерживает также Eckell¹⁹⁾. По мнению последнего, окисление CO в CO₂ в присутствии Fe₂O₃ идет через промежуточное соединение, получаемое в результате восстановления Fe₂O₃ окисью углерода (повидимому, Fe₃O₄) с последующим окислением этого комплекса кислородом до Fe₂O₃. По мнению Кобозева и Иванова²⁰⁾, каталитическое окисление окиси углерода в присутствии Fe₂O₃ идет через окисление кислородом фазового промежуточного соединения типа оксикарбонила железа [(Fe_xO_y)(CO)_z], причем определяющими стадиями процесса являются образование и окисление этого соединения. Frazer²¹⁾, Neumann, Kroger и Iwanowski²²⁾, также объясняя процесс окисления CO в CO₂ попеременным восстановлением и окислением окисных катализаторов, утверждают, что каталитическая активность окислов тем больше, чем выше упругость диссоциации окисла до кислорода. Однако имеется ряд авторов, которые считают мало вероятным, чтобы каталитическое окисление CO в CO₂ происходило через промежуточные окислы и карбонилы. Так, например, Bone и Andrew²³⁾ утверждают, что на поверхности золота, а также на поверхности никеля, меди и их окислов образуется активированный слой кислорода, который и реагирует с активированными же молекулами окиси углерода.

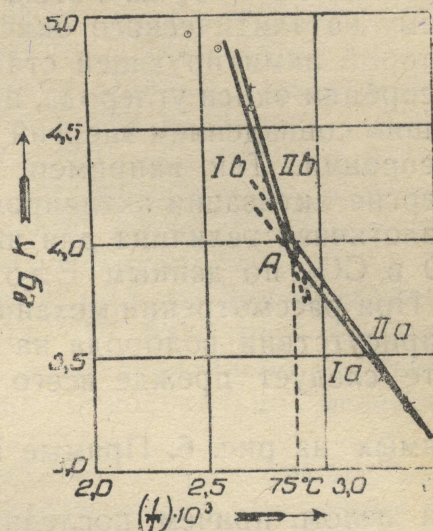


Рис. 6. Влияния температуры на константу скорости реакции окисления CO в CO₂ на гопкалите в присутствии азотоводородной смеси.

Систематическое исследование процесса окисления окиси углерода кислородом воздуха в присутствии MnO_2 было выполнено Рогинским и Зельдовичем²⁴⁾, Елович и Харахориным²⁵⁾, Елович и Рогинским²⁶⁾, Елович и Корндорф²⁷⁾ и Елович и Качур²⁸⁾. Указанная группа исследователей на основании экспериментального изучения сорбции CO и O_2 на MnO_2 , а также кинетики окисления CO в CO_2 дали схему каталитического окисления CO в CO_2 в присутствии MnO_2 , согласно которой лимитирующей стадией процесса является стадия активированной адсорбции окиси углерода, причем это подтверждается, главным образом, хорошим совпадением энергий активаций реакции окисления и активированной адсорбции. Так, например, по вычислениям Харахорина и Елович, энергия активации активированной адсорбции CO на MnO_2 равна 6225 кал, аналогичная величина для активированной адсорбции и реакции окисления CO в CO_2 , по данным Елович и Качур, составляет 6860 кал.

При рассмотрении механизма каталитического окисления окиси углерода в присутствии водорода на исследованном нами двухкомпонентном гопкалите следует прежде всего обратить внимание на характер расположения

прямых на рис. 6. Прямые $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при температуре 75°C имеют рез-

кий излом, причем последний направлен книзу, что, как известно²⁹⁾, указывает на параллельное течение двух процессов. В связи с этим, при низких температурах (25—75°C), каталитическое окисление CO в CO_2 в присутствии исследованного нами гопкалита, повидимому, протекает по следующей схеме:

1. $\text{MnO}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{MnO}_2\text{CO},$
2. $\text{MnO}_2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MnO}_2\text{O} + \text{CO}_2,$
3. $\text{MnO}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + \text{CO}_2.$

Эта схема, предполагающая, в согласии со взглядами Рогинского и Зельдовича, наличие активированной адсорбции окиси углерода на MnO_2 (реакция I) подтверждается тем, что полученные нами энергии активации 6550 и 6860 кал. находятся в хорошем совпадении с приведенными выше аналогичными величинами для активированной адсорбции и реакции окисления CO на чистой MnO_2 . Следует указать, что найденная нами величина энергии активации также совпадает с энергией активации, вычисленной Рогинским по данным Lamb и Veil (6700 кал.), а также с энергией активации, полученной для двухкомпонентного гопкалита (70% $\text{MnO}_2 + 30\%$ CuO) и гопкалита типа MSA Шурмовской и Брунсом (соответственно 5210 и 6320 кал.).

Что касается окисления CO в CO_2 на исследованном нами гопкалите в области более высоких температур (75—135°C), то при этих условиях механизм окисления несколько другой, нежели при низких температурах. По-видимому, при повышенных температурах каталитическое окисление CO в CO_2 протекает по следующим реакциям:

1. $\text{MnO}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{MnO}_2\text{CO},$
2. $\text{MnO}_2\text{CO} \rightleftharpoons \text{MnCO}_3,$
3. $\text{MnCO}_3 \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{CO}_2,$
4. $2\text{MnO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{MnO}_2.$

Согласно этой схеме, молекула окиси углерода, ударяясь о поверхность MnO_2 , вследствие активированной адсорбции дает адсорбционный комплекс MnO_2CO , в котором связь атомов в исходных компонентах MnO_2 и CO не разрушена. Затем в этом комплексе первоначальные связи между атомами рвутся и образуется новое химическое соединение карбонат марганца, который затем и диссоциирует с выделением конечного продукта

CO_2 и MnO . MnO адсорбированным кислородом воздуха снова окисляется до MnO_2 . Наиболее трудной стадией в этом механизме, повидимому, является диссоциация MnCO_3 до MnO и CO_2 . Эта реакция эндотермична и по нашим подсчетам, основанным на законе Гесса, тепловой эффект ее равен 23400 кал.

Если учесть, что энергия активации эндотермичной реакции должна быть приблизительно равной ее тепловому эффекту, то найденная нами энергия активации для этой области температур (16500—17300 кал) несколько расходится с тепловым эффектом реакции. Однако, в действительности согласие между тепловым эффектом и энергией активации, повидимому, лучшее, так как образованный в результате диссоциации MnCO_3 углекислый газ в первое время находится в адсорбированном состоянии и поэтому для разложения MnCO_3 одновременно потребуется затратить не 23400 кал, а величину, меньшую на тепло адсорбции CO_2 .

Если принять теплоту адсорбции равной 5000 кал, то для разложения MnCO_3 потребуется затратить лишь 18400 кал, что находится в удовлетворительном совпадении с найденной нами E и, следовательно, подтверждает правильность сделанного предположения относительно механизма окисления CO в CO_2 в присутствии гопкалита.

Приведенные схемы механизма также согласуются с кинетическим уравнением (3), указывающим, что скорость каталитического окисления CO в CO_2 прямо пропорциональна концентрациям окиси углерода и кислорода в первой степени. Это можно объяснить тем, что адсорбция CO и O_2 на активной поверхности гопкалита невелика и поэтому концентрация этих веществ в адсорбционном слое будет прямо пропорциональна их парциальным давлениям в газовой фазе.

Что касается второго компонента гопкалита— CuO , то согласно исследованию Бессалова и Кобозева, до 120°C окись углерода в присутствии чистой порошкообразной окиси меди, а также на значительно более активном осажденном аэрозоле CuO , практически не окисляется. По исследованию указанных авторов, энергия активации процесса окисления CO кислородом воздуха на порошкообразном CuO в области температур 150—300°C равна 3200 кал и при 350—390°C—40000 кал для осажденного аэрозоля аналогичная величина при 125—170°C равна 32200 кал. Как видно, эти энергии активации значительно отличаются от найденных нами величин, и поэтому можно предположить, что роль CuO в гопкалите сводится к активированию MnO_2 и стабилизации активной поверхности. Однако, если учесть возможность взаимной активации компонентов, составляющих катализатор, то вполне возможно, в особенности при повышенных температурах, что окисление CO в CO_2 частично также происходит и на CuO по реакциям, аналогичным для MnO_2 .

Как показали ряд исследователей^{3), 4), 5), 6)}, при пропускании через катализатор смеси, содержащей CO , H_2 и O_2 , наряду с окислением окиси углерода может также окисляться и водород с образованием воды, последняя отравляет гопкалит. В наших опытах при низких температурах образования воды не наблюдалось. Однако при более высоких температурах 95—115°C происходило заметное окисление водорода и образующиеся пары воды, адсорбируясь на активной поверхности гопкалита, частично отравляли катализатор, чем, повидимому, и объясняется отклонение величины $\log K$ от прямой $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 6) при температуре 115°C и 135°C.

ВЫВОДЫ.

1. Описана опытная установка для исследования избирательного каталитического окисления окиси углерода до CO_2 в присутствии водорода динамическим методом в условиях, близких к изотермическим.

2. В качестве катализатора исследована активность двухкомпонентного гопкалита состава 60% $\text{MnO}_2 + 40\% \text{CuO}$ при пропускании через катализатор сухой азото-водородной смеси ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2$), содержащей 0,5% CO и 0,3 и 0,5% (объем.) O_2 при температурах 25—135°C и объемных скоростях от 520 до 9300 объемов газовой смеси (0°C и 760 мм Hg) на 1 насыпной объем катализатора в час.

3. Установлено, что с повышением объемной скорости газа ($t^\circ = \text{Const}$) степень окисления падает, однако это падение происходит медленнее, нежели возрастает объемная скорость.

4. С повышением температуры и постоянной скорости газа степень окисления CO в CO_2 возрастает, причем особо интенсивное увеличение степени окисления наблюдается в области температур 75—95°C.

5. Повышение концентрации кислорода в исходной газовой смеси увеличивает степень окисления CO в CO_2 . При температуре 95°C и 100% избытке кислорода против количества, необходимого для полного окисления CO и объемной скорости 5000, степень окисления равна 97%.

6. Скорость реакции окисления CO в CO_2 в присутствии азотоводородной смеси прямо пропорциональна концентрациям CO и O_2 в первой степени и выражается следующим кинетическим уравнением:

$$-\frac{dC_{\text{co}}}{dt} = K C_{\text{co}} \cdot C_{\text{O}_2}.$$

В области температур 25—75°C для начальных концентраций O_2 , 0,3 и 0,5% кажущиеся энергии активации близки друг к другу и соответственно равны 6500 и 6860 кал. Однако в области температур 75—115°C энергия активации резко возрастает до 16500 и 17300 кал.

7. На основании полученных данных дается схема механизма каталитического окисления CO в CO_2 в присутствии гопкалита.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Эпштейн.—Химия и технология связанного азота, ОНТИ, 1935.
2. Кертис.—Связанный азот, ОНТИ, 1934.
3. Tarry.—Английск. патент, 127609, 1917.
4. Rideal и Taylor.—Analyst, 44, 89, 1919.
5. Rideal.—J. chem. Soc. L, 993, 1919.
6. Lamb, Scalione и Edgar.—J. Am. Chem. Soc., 44, 738, 1922.
7. Lamb, Bray и Frazer.—J. Ind. Eng. Chem., 12, 213, 1920.
8. Kuentzel, J. Am. Chem. Soc., 52, 437, 1930.
9. Kuentzel, J. Am. Chem. Soc., 52, 445, 1930.
10. Казарновский, Борщевский и Костин.—Журн. Хим. Пром., 4, 41, 1938.
11. Лидов.—Анализ газов, 143, изд. 1928.
12. Vanino.—„Handbuch der Präparativen Chemie“, 505 и 695 стр. Stuttgart, 1925.
13. Шурмовская и Брунс.—Журн. Физ. Хим., 9, 3, 301, 1937.
14. Whitesell и Frazer, J. Am. Soc., 45, 2347, 1928.
15. Елович и Корндорф.—Журн. Общ. Хим., 9, 8, 673, 1939.
16. Курин.—Журн. Хим. Пром., 7, 475, 1937.
17. Benton.—J. Am. Chem. Soc., 45, 887, 900, 1923.
18. Jones и Taylor.—J. Phys. Chem., 27, 623, 1923.
19. Eckell.—Z. Elektrochem., 39, 807, 1933.
20. Кобозев и Иванов.—Журн. Физ. Хим., 10, 1, 1, 1937.
21. Frazer.—J. Phys. Chem., 35, 405, 1931.
22. Neumann, Kroger u. Iwanowski.—Z. Elektrochem., 37, 121, 1931.
23. Bone и Andrew.—Proc. Roy. L., A, 110, 16, 1926; A, 109.
24. Roginsky и Zeldowitsh.—Acta Phys. Chim., 1, 554; 1, 595, 1934.
25. Charachorin и Elowitz.—Acta Phys. Chim., 5, 325, 1936.
26. Elowitz и Roginsky.—Acta Phys. Chim., 7, 296, 1937.
27. Елович и Корндорф.—Журн. Общ. Хим., 9, 8, 673, 1939.
28. Елович и Качур.—Журн. Общ. Хим., 9, 8, 714, 1939.
29. Гиншельвуд.—Кинетика газовых реакций, ОНТИ, 1932.
30. Lamb и Veil, J. Am. Chem. Soc., 47, 123, 1925.