

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕССОВАНИЯ НА АКТИВНОСТЬ МЕТАНОЛЬНОГО ЦИНК-ХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА

КУРИН Н. П. и ПЕРМИНОВ Д. Ф.

Многочисленные исследования в области гетерогенного катализа указывают на громадное значение методики приготовления на активность катализаторов. Весьма часто катализаторы с совершенно одинаковым химическим составом, но приготовленные различными способами, обладают резко отличающимися активностями [1].

В этой связи нас заинтересовал вопрос, возможно ли улучшить каталитические свойства употребляемого ныне в промышленности цинк-хромового метанольного катализатора, применяя для этого лишь такой физический метод воздействия, как прессование. При прессовании, вследствие увеличения плотности, изменяется ряд важных свойств катализатора, таких, например, как пористость, действующая активная поверхность, теплопроводность и др., поэтому можно было заранее ожидать и изменения его активности.

В литературе по вопросу о влиянии прессования на активность метанольных катализаторов имеется лишь работа Хюттига, Костелитц и Киттель [2]. Указанные авторы нашли, что активность ZnO , спрессованная в виде карбоната цинка до давления 5000 атм, увеличивается почти в три раза.

Что касается цинк-хромовых катализаторов, то литературные сведения ограничиваются лишь сообщением Плотникова, Иванова и Поспехова [3], которые, прессуя катализатор до повышенного давления (300 атм), не обнаружили ухудшающего влияния прессования на его активность.

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы является исследование влияния прессования в широком интервале давлений на активность промышленного цинк-хромового катализатора.

Приготовление катализатора и метод исследования

Готовый промышленный катализатор состава $ZnO \cdot Cr_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ подвергался истиранию в агатовой ступке и просеивался через сито с отверстиями 0,06 мм. Полученный таким образом равномерно окрашенный порошок увлажнялся дистиллированной водой и подвергался прессованию до различных давлений. Увлажненный порошок засыпался в стальную муфту А (рис. 1) и плунжером В с помощью гидравлического пресса сжимался до требуемого давления. В первый период прессования (1—1,5 минуты) наблюдалась усадка брикета, что сопровождалось некоторым падением давления, поэтому в процессе прессования, путем подачи масла в цилиндр гидравлического пресса, давление поддерживалось на желательном уровне. После прекращения усадки катализатора давление снималось. Полученные таблетки сушились при температуре $120^\circ C$ в течение 4—5 часов, причем их высокая механическая прочность сохранялась. Затем таблетки дробились и для исследования активности использовалась фракция, имевшая размеры кусочков от 1,5 до 2 мм. Для предуп-

реждения загрязнения катализатора во время прессования железом и его окислами, которые являются контактными ядами, внутренние стенки муфты А и плунжер В футеровались латунью. При 10000 атм наблюдалось стягивание латунной муфты с плунжера В, поэтому, в этом случае, плунжер А готовился диаметром равным диаметру втулки А и поверхность катализатора разобщалась от стального плунжера с помощью латунного диска. Исследование активности обработанного таким образом катализатора производилось методом разложения паров метанола при атмосферном давлении. На установке разработанной одним из нас [4], исследование производилось динамическим методом с точным замером количества парообразного метанола, пропускаемого через катализатор при условиях близких к изотермическим. Исследование катализаторов состояло из двух периодов: 1) период установления стационарного состояния, повидимому, связанный с процессом частичного восстановления катализатора; 2) период непосредственного испытания активности.

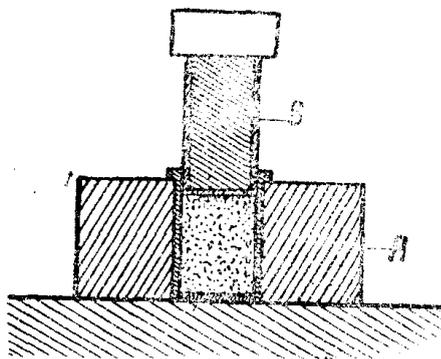


Рис. 1

ного восстановления катализатора; 2) период непосредственного испытания активности.

Восстановление катализаторов начиналось при 250°C и заканчивалось при температуре 100%-го разложения паров метанола. Объемная скорость в первый период равнялась 600 объемам паров метанола (при нормальных условиях) на один насыпной объем катализатора в час. Переход от одной температуры к другой в период восстановления производился через каждые 25°C после того как устанавливалось стационарное состояние, характеризуемое постоянством количества образующихся неконденсирующихся газообразных продуктов и постоянством количества конденсирующейся в холодильнике жидкой фазы. В период испытания активности некоторое время затрачивалось на установление стационарного состояния не только при переходе от одной температуры к другой, но и также при переходе от одной объемной скорости к другой.

Полученные результаты и их обсуждение

По описанной методике были приготовлены 6 катализаторов. Первый из них употреблялся без прессования, остальные подвергались прессованию при 100, 1000, 2500, 5000 и 10000 атм. Активность указанных катализаторов изучалась в зависимости от объемной скорости (420—2100) и температуры (250—375°C). Полученные результаты собраны в приведенных ниже таблицах.

Таблица 1

Изменение веса 1 мл насыпного объема цинк-хромового катализатора в зависимости от давления прессования

Давления прессования в кг./см ²	Вес 1 мл насыпного объема катализатора в гр.	Отношение веса единицы насыпного объема прессованного катализатора к аналогичной величине непрессованного катализатора
Без прессования	0.775	1.000
100	1.158	1.494
1000	1.208	1.559
2500	1.250	1.613
5000	1.299	1.676
10000	1.344	1.734

Из таблицы 1 и рис. 2 видно, что с увеличением давления прессования вес единицы насыпного объема катализатора вначале (до 100 атм) быстро, а затем более медленно возрастает, достигая при 10000 атм 1344 гр/мл, т. е. в 1.73 раза больше аналогичной величины, характерной для непрессованного катализатора.

Продолжительность установления стационарного состояния в период восстановления практически не зависит от давления прессования и при

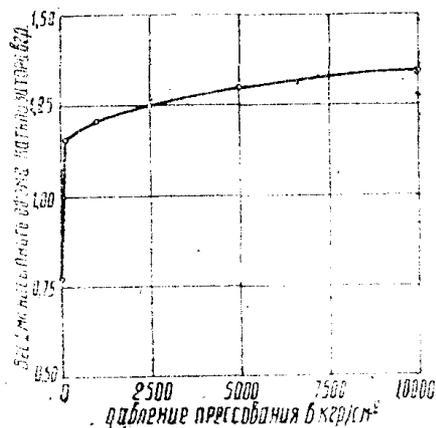


Рис. 2

объемной скорости паров метанола 600 на все температуры (от 250 до 350°C через 25°C) она в сумме составляет 4.—4,5 часа; в отличие от исследованных нами ранее [4, 5, 6] цинк-медных катализаторов этот катализатор весьма быстро приобретает конечную активность.

Результаты исследования активности восстановленных таким образом катализаторов в зависимости от объемной скорости и температуры приведены в таблице 2 и изображены на рис. 3—8.

Таблица 2

Процент разложения метанола в зависимости от объемной скорости и температуры в присутствии цинк-хромовых катализаторов, спрессованных при различных давлениях

Температура контактного аппарата в С°	Процент разложения метанола при объемных скоростях					
	420	600	800	1200	1600	2100
Непрессованный катализатор						
250	—	—	—	—	—	—
275	0.933	0.654	—	—	—	—
300	5.0	4.00	3.07	1.82	1.5	1.05
325	29.9	20.0	14.1	12.1	8.44	7.00
350	88.2	59.3	47.7	32.0	25.3	21.0
375	100	80.7	68.9	55.3	41.3	32.8
Катализатор подвергнут прессованию при 100 атм						
250	0.493	—	—	—	—	—
275	1.23	0.75	—	—	—	—
300	6.25	4.03	3.19	2.17	1.73	1.40
325	37.4	—	23.8	16.1	—	9.75
350	100	81.4	63.3	44.2	35.8	29.0
375	100	97.7	84.6	66.3	67.7	59.4

Температура контактного аппарата в С°	Процент разложения метанола при объемных скоростях					
	420	600	800	1200	1600	2100
Катализатор подвергнут прессованию при 1000 атм						
250	1.31	0.247	0.32	0.173	0.164	—
275	1.91	1.44	0.90	0.575	0.538	0.36
300	7.36	4.39	4.43	2.38	1.93	1.53
325	58.6	42.1	33.3	24.9	19.0	15.0
350	100	85.6	78.9	44.7	47.2	39.1
Катализатор подвергнут прессованию при 2500 атм						
250	0.72	0.33	0.196	0.136	—	—
275	1.69	0.90	0.58	0.40	0.40	0.34
300	5.43	3.39	2.41	1.70	1.25	0.95
325	52.4	38.2	27.3	19.2	15.0	11.8
350	100	91.7	79.8	65.1	50.6	36.0
Катализатор подвергнут прессованию при 5000 атм						
250	2.07	1.0	0.673	0.402	0.282	0.204
275	5.42	2.60	1.88	1.37	1.11	0.875
300	26.5	20.4	14.9	11.2	7.8	—
325	86.7	—	61.4	47.1	37.2	30.0
350	100	93.8	90.5	74.8	69.0	57.0
Катализатор подвергнут прессованию при 10000 атм						
250	2.4	1.02	0.515	0.255	0.223	0.126
275	2.95	2.06	1.72	1.07	0.714	0.60
300	10.55	7.42	6.57	3.71	2.70	2.05
325	56.8	46.4	43.8	30.6	25.0	18.0
350	100	93.8	89.2	73.5	60.1	55.2

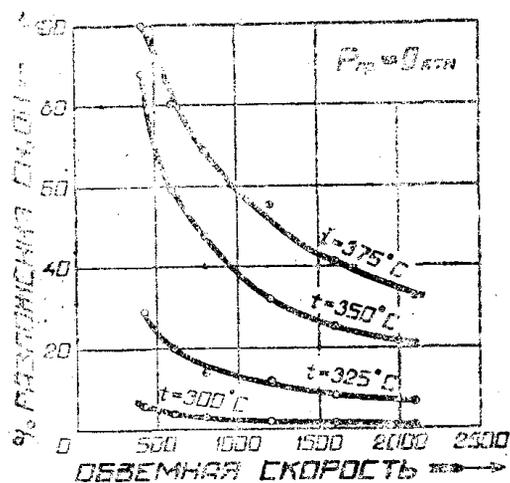


Рис. 3. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии цинк-хромового катализатора, приготовленного без прессования.

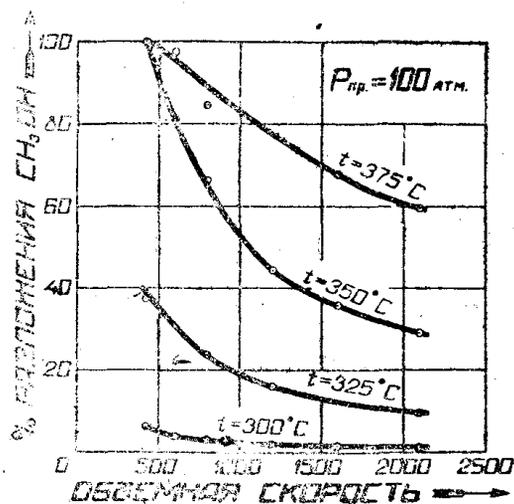


Рис. 4. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии цинк-хромового катализатора, спрессованного при 100 атм.

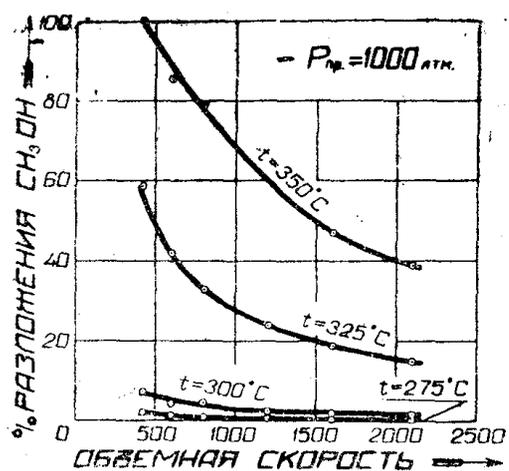


Рис. 5. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии хром-цинкового катализатора, спрессованного при 1000 атм.

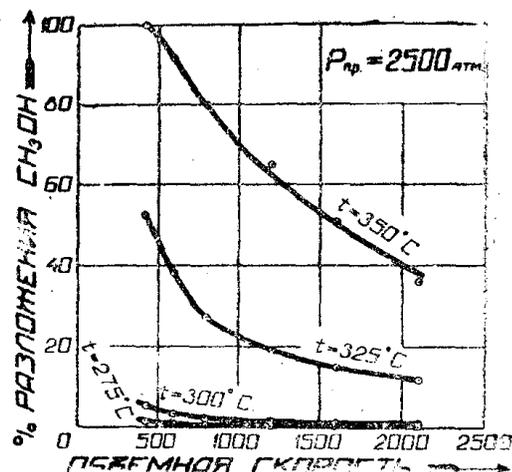


Рис. 6. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии цинк-хромового катализатора, спрессованного при давлении 2500 атм.

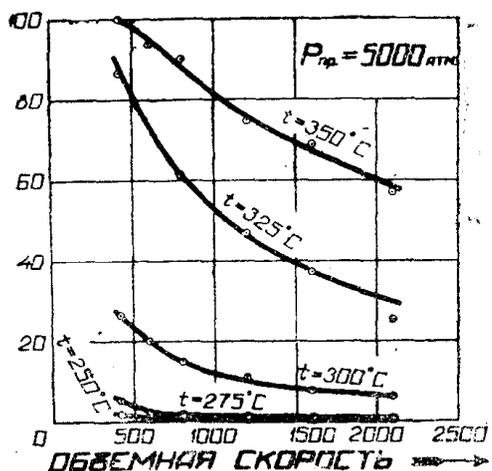


Рис. 7. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии цинк-хромового катализатора, спрессованного при 5000 атм.

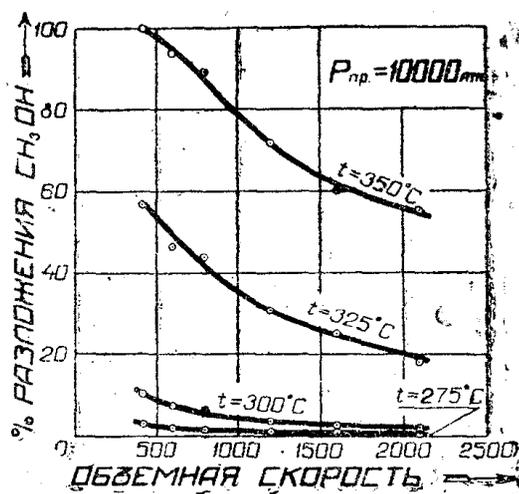


Рис. 8. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры в присутствии цинк-хромового катализатора, спрессованного при 10000 атм.

Из приведенной таблицы и рисунков видно, что с повышением температуры и уменьшением объемной скорости степень разложения паров метанола, в присутствии всех исследованных нами катализаторов, возрастает.

Заметное разложение паров метанола с образованием неконденсирующихся газовых продуктов в присутствии непрессованного катализатора и объемной скорости 420 происходит при температуре 275°C. Что касается прессованных катализаторов, то разложение наблюдается при более низкой температуре (250°C).

Температура 100-процентного разложения паров метанола при объемной скорости 420 для непрессованного катализатора равна 375°C, для прессованных же катализаторов аналогичная величина падает до 350°C; таким образом, прессование цинк-хромовых катализаторов понижает температуру 100-процентного разложения.

Влияние величины давления прессования на активность промышленного цинк-хромового катализатора наглядно представлено на рис. 9—14.

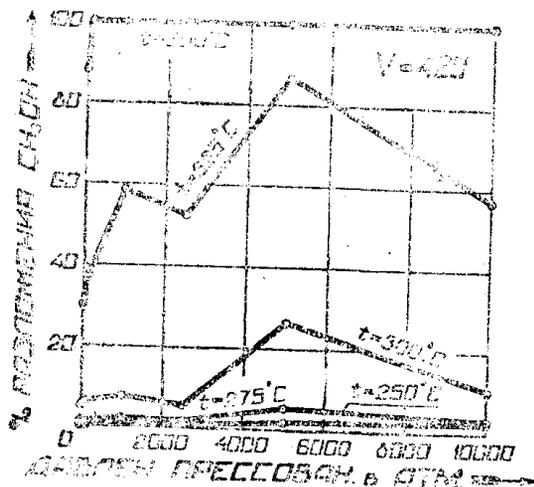


Рис. 9. Зависимость процента разложения паров метанола от давления прессования при различных температурах и объемной скорости 420.

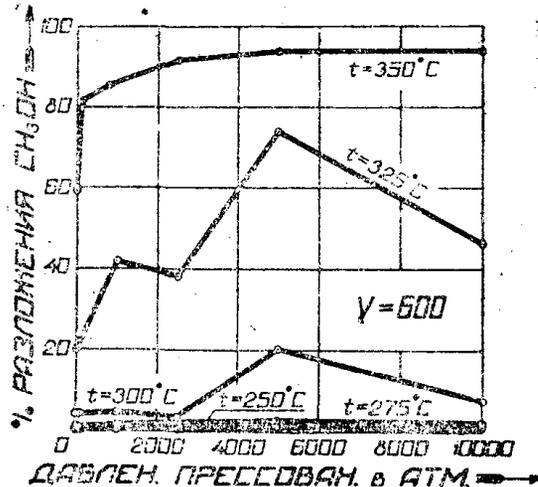


Рис. 10. Зависимость процента разложения паров метанола от давления прессования при различных температурах и объемной скорости 600.

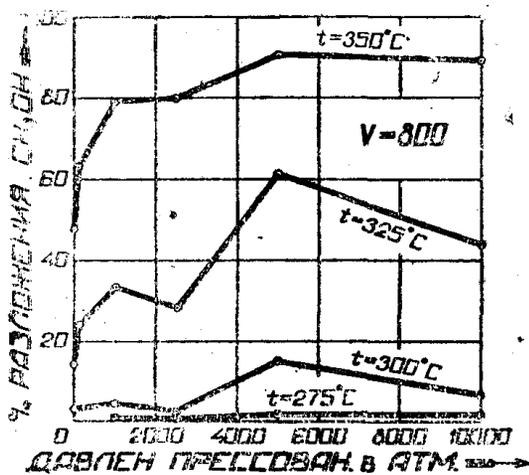


Рис. 11. Зависимость процента разложения паров метанола от давления прессования при различных температурах и объемной скорости 800.

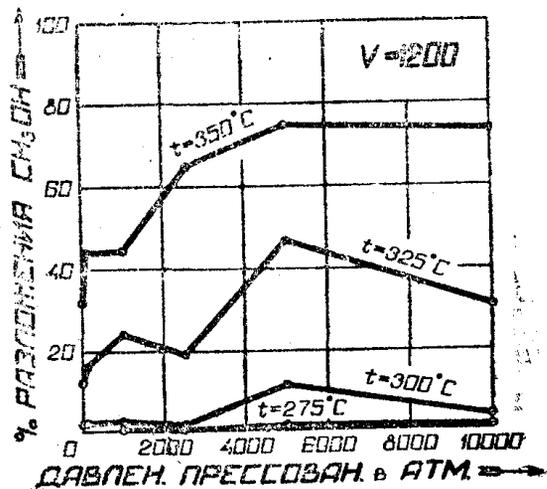


Рис. 12. Зависимость процента разложения паров метанола от давления прессования при различных температурах и объемной скорости 1200.

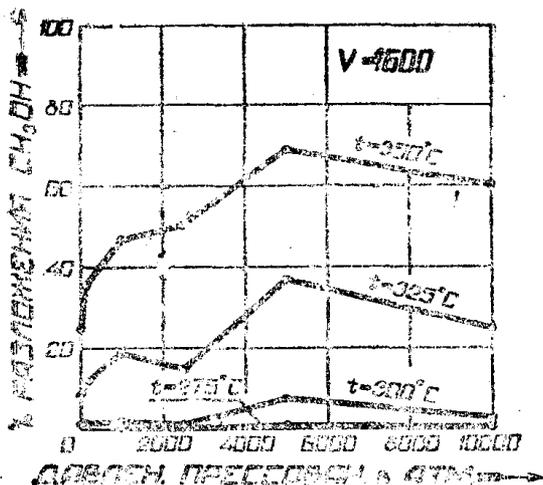


Рис. 13. Зависимость процента разложения паров метанола от давления прессования при различных температурах в объемной скорости 1600.

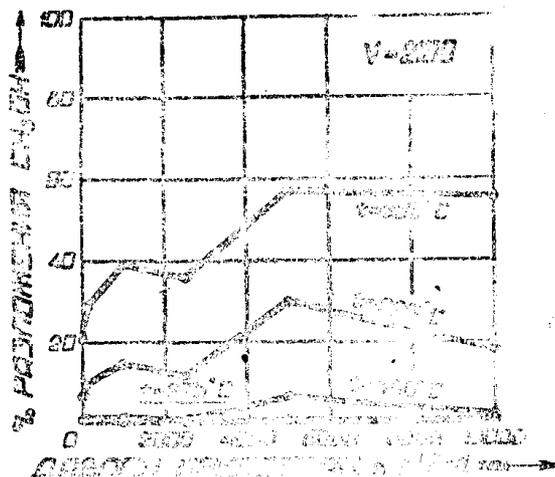


Рис. 14. Зависимость процента разложения паров метанола от давления прессования при различных температурах и объемной скорости 2100.

Данные, приведенные в таблице 2, а также рисунки 9—14 указывают на сильное влияние прессования на активность единицы насыпного объема, употребляемого ныне в промышленности цинк-хромового катализатора. Именно, при всех исследованных температурах и объемных скоростях, вначале, с повышением прессования до 5000 атм, происходит увеличение каталитической активности и при дальнейшем повышении давления прессования до 10000 атм активность несколько снижается, оставаясь по абсолютной величине значительно выше аналогичной величины, характерной для непрессованного катализатора. Некоторым исключением из указанной закономерности является катализатор, спрессованный при 2500 атм; именно, в этом случае, при температурах 325°C и ниже, наблюдается некоторое понижение активности по сравнению с активностью катализатора, спрессованного при 1000 атм и, таким образом, на кривых, процент разложения = $f(P_{\text{прес.}})$, наблюдаются 2 максимума (1000 и 5000 атм) и 1 не слишком сильно выраженный минимум (2500 атм).

Из всех изученных нами катализаторов наибольшей активностью обладает катализатор, спрессованный при 5000 атм.

Как показывает таблица 3, в области температур 245—325°C активность единицы насыпного объема катализатора при 5000 атм, измеряемая процентом разложения метанола, больше активности непрессованного катализатора в 3—6 раз. Если ограничиться прессованием до 1000 атм, т. е. до немного большего давления, чем применяется для получения других промышленных катализаторов (напр. для конверсии окиси углерода), то активность при указанных условиях возрастает в 1.3—2 раза.

В таблице 4 приведены значения величины B , указывающей, во сколько раз активность единицы веса катализатора, спрессованного при данном давлении, отличается от активности непрессованного катализатора. Величина B вычислялась по следующему уравнению:

$$B = \frac{a_2 g_1}{a_1 g_2},$$

где a_1 и a_2 — проценты разложения метанола при одинаковой температуре и объемной скорости в присутствии соответственно непрессованного и прессованного катализаторов;

g_1 и g_2 — веса соответственно непрессованного и прессованного катализаторов, заключенных в 1 мл насыпного объема (табл. 4.)

Таблица 3

Отношение процента разложения метанола, наблюдаемого в присутствии прессованного катализатора, к аналогичной величине непрессованного катализатора (А)

Температура контактирования в °С	Давление прессования в кг/см ²	Значение величины А при объемных скоростях					
		420	600	800	1200	1600	2100
275	100	1.31	1.14	—	—	—	—
	1000	2.04	2.20	—	—	—	—
	5000	5.81	3.98	—	—	—	—
	10000	3.16	3.14	—	—	—	—
300	100	1.25	1.00	1.03	1.19	1.15	1.33
	1000	1.47	1.10	1.44	1.31	1.29	1.46
	5000	5.30	3.01	4.85	6.15	5.20	—
	10000	2.11	1.85	2.14	1.84	1.80	1.95
325	100	1.25	—	1.69	1.33	—	1.39
	1000	1.96	2.10	2.36	1.98	2.25	2.14
	5000	2.90	—	4.35	3.89	4.41	4.29
	10000	1.90	2.32	3.11	2.53	2.96	2.57
350	100	1.13	1.37	1.33	1.38	1.42	1.38
	1000	1.13	1.44	1.65	1.40	1.87	1.86
	5000	1.13	1.58	1.90	2.34	2.73	2.71
	10000	1.13	1.58	1.87	2.30	2.38	2.63

Таблица 4

Значения величины В, выражающей отношение процента разложения метанола, отнесенного к единице веса прессованного катализатора к аналогичной величине непрессованного катализатора

Температура в °С	Давление прессования в кг/см ²	Значение величины В при объемных скоростях					
		420	600	800	1200	1600	2100
275°	100	0.876	0.763				
	1000	1.313	1.41				
	5000	3.47	2.38				
	10000	1.80	1.79				
300	100	0.836	0.669	0.689	0.796	0.769	0.890
	1000	0.944	0.704	0.925	0.838	0.825	0.934
	5000	3.16	2.99	2.90	3.67	3.10	—
	10000	1.20	1.06	1.22	1.05	1.03	1.11
325	100	0.836	—	1.13	0.890	—	0.930
	1000	1.257	1.35	1.51	1.27	1.44	1.37
	5000	1.73	—	2.60	2.32	2.63	2.56
	10000	1.08	1.32	1.78	1.44	1.69	1.47
350	100	0.756	0.917	0.890	0.923	0.950	0.923
	1000	0.727	0.926	1.05	0.896	1.19	1.19
	5000	0.675	0.943	1.13	1.40	1.63	1.62
	10000	0.645	0.902	1.07	1.31	1.36	1.50

Из таблицы 4 видно, что прессование, если оно ограничивается давлениями порядка 1000 атм, как правило, несколько понижает активность единицы веса катализатора. Однако, при более высоких давлениях активность единицы веса прессованного катализатора становится больше аналогичной величины характерной для непрессованного катализатора; так, при 5000 атм и 275—375°C увеличение активности составляет от 2 до 3,5 раза.

Сопоставляя данные таблицы 3 и 4, можно заметить, что с повышением давления прессования активность единицы насыпного объема катализатора возрастает в большей степени, нежели это имеет место для единицы веса катализатора.

Данное явление можно объяснить тем, что с увеличением давления прессования уменьшается приходящаяся на единицу веса, доступная для реагирующего газа поверхность катализатора.

Здесь следует отметить, что для промышленности синтетического метанола, работающей при высоких давлениях, при невысокой стоимости катализатора большее значение имеет проблема увеличения активности единицы насыпного объема катализатора, так как это позволит максимально использовать реакционный объем контактных аппаратов.

Состав газа, как показатель степени селективности действия, для катализаторов, спрессованных при давлениях выше 1000 атм, характеризуется полным отсутствием метана и органических продуктов, поглощаемых концентрированной серной кислотой. Для катализаторов, спрессованных при давлениях ниже 1000 атм, содержание метана доходит до 4% и органических продуктов—до 3%. Для всех исследованных нами катализаторов в газообразных продуктах разложения метанола содержится 4—10% углекислоты, 10—30% окиси углерода и 59—84% (объемн.) водорода, при этом с повышением температуры наблюдается некоторое улучшение состава газа с точки зрения его приближения к составу, характерному для разложения метанола по стехиометрическому уравнению $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CO} + 2\text{H}_2$, в частности содержание CO несколько возрастает, а H_2 —падает.

Таким образом, из всего вышеизложенного видно, что прессование наряду с повышением механической прочности дает новый способ значительного увеличения активности единицы насыпного объема цинк-хромового метанольного катализатора.

Учитывая существующий параллелизм [7] между активностями метанольных катализаторов для прямой и обратной реакций, следует ожидать, что относительно высокая каталитическая активность прессованных цинк-хромовых катализаторов сохраняется и для прямой реакции синтеза CH_3OH из водорода и окиси углерода. Применение прессованных катализаторов позволит интенсифицировать работу промышленных контактных аппаратов, и в этой связи необходимо поставить исследование их активности при высоком давлении в лабораторных условиях и полужаводском масштабе.

Как показано в предыдущих наших сообщениях [4, 5, 6] разложение паров метанола в присутствии катализаторов, полученных восстановлением сульфидов цинка и меди, протекает по кажущемуся нулевому порядку. Естественно, возникает вопрос, сохраняется ли этот порядок и в присутствии исследованного нами промышленного цинк-хромового катализатора? Для ответа на поставленный вопрос нами были вычислены константы скорости разложения по уже ранее предложенному одним из нас [4] интегральному кинетическому уравнению

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

где K —константа скорости, V —объемная скорость,

T—абсолютная температура и α —степень разложения метанола в долях единицы.

Результаты этих вычислений приведены в таблице 5, из которой видно, что в подавляющем большинстве случаев в пределах ошибок опытов постоянство констант скоростей, вычисленных при различных объемных скоростях ($t^{\circ}\text{C} = \text{Const.}$), т. е. различных временах реакции, выполняется вполне удовлетворительно. Таким образом, разложение паров метанола

Таблица 5

Константы скорости реакции разложения паров метанола в присутствии цинк-хромового катализатора, спрессованного при различных давлениях, вычисленные по уравнению (1)

Давление прессования в кг/см ²	Температура контактного аппарата в °C	Константы скорости при объемных скоростях						K ср.	log K ср.
		420	600	800	1200	1600	2100		
Непрессованный	275	7.94	7.92	—	—	—	—	7.93	0.899
	300	46.3	52.0	53.1	46.7	51.1	46.7	49.3	1.693
	325	357	315	282	356	321	344	329	2.517
	350	1590 *	1290	1290	1160	1180	1220	1230	3.09
	375	—	2060	2210	2440	2220	2170	2220	3.346
100	250	3.99	—	—	—	—	—	3.99	0.601
	275	10.5	9.1	—	—	—	—	9.80	0.991
	300	58.5	52.8	55.3	55.9	59.1	58.0	56.6	1.753
	325	473	—	516	491	—	493	493	2.693
	350	—	2020 *	1890	1750	1780	1790	1800	3.255
	375	—	2750	2970	3140	4220	4720	3500	3.544
1000	250	10.7 *	3.19	4.92	3.99	5.04	—	4.28	0.6310
	275	16.4	17.6	14.6	13.9	17.4	15.2	15.9	1.201
	300	69.7	—	77.6	61.4	66.1	68.4	68.6	1.836
	325	855 *	786	778	782	792	793	786	2.895
	350	—	2180 *	2580	—	2540	2600	2570	3.410
2500	250	5.83 *	3.81	3.01	3.13	—	—	3.32	0.521
	275	14.5	10.9	9.4	9.7	12.9	14.4	12.0	1.079
	300	50.5 *	44.1	41.4	43.6	42.5	42.3	42.8	1.631
	325	735 *	694 *	609	602	604	606	605	2.782
	350	—	2410	2620	2940	2780	2350	2620	3.418
5000	250	17.0 *	11.6	10.4	9.3	8.7	8.2	9.64	0.984
	275	48.2	32.1	30.8	33.4	36.0	37.2	33.9	1.530
	300	296	309	288	314	283	—	298	2.474
	325	1490	—	1730	1820	1790	1790	1780	3.250
	350	—	2490	3150	3580	4260	4290	—	—
10000	250	19.8 *	13.5 *	7.9	5.9	6.9	5.1	6.45	0.810
	275	25.6	25.3	28.1	26.1	23.1	25.4	25.5	1.407
	300	104	100	117 *	96.9	93.2	92.3	97.3	1.988
	325	819 *	892 *	1100	1050	1090	977	1050	3.021
	350	—	2490	3080	3490	3010	4100	—	—
"	—	3200	3340	2740	2330	2590**	—	—	

Примечание: 1) при вычислении K_{ср} цифры, отмеченные знаком *, были отброшены; 2) значения цифр строк, отмеченных **, были вычислены по уравнению (2).

в присутствии исследованных нами цинк-хромовых катализаторов протекает по закону реакций нулевого порядка. Однако, при повышенных температурах (350 и 375°C) в присутствии катализаторов, сирессованных при 100, 5000 и 10000 атм, константы скорости, вычисляемые для различных объемных скоростей, не остаются постоянными, а систематично возрастают и, таким образом, разложение перестает подчиняться нулевому порядку.

Учитывая часто наблюдаемое понижение адсорбции с ростом температуры, естественно было предположить, что при этих условиях реагирующие вещества не будут полностью покрывать реакционно-способную поверхность и, следовательно, их концентрация в адсорбционном слое, где собственно и разыгрывается само разложение, начинает зависеть от парциального давления в газовой фазе, и поэтому нулевой порядок разложения нарушается. Предположив, что при повышенных температурах разложение протекает по мономолекулярному закону и поступая так же, как это было сделано [4] при выводе уравнения (1), было получено интегрированное уравнение для мономолекулярного процесса разложения метанола в следующем виде:

$$K = V \frac{T}{273} (1 + \alpha) 2.303 \log \frac{1}{1 - \alpha} \quad (2)$$

Входящие в уравнение (2) величины имеют то же значение, как и в уравнении (1). Укажем лишь, что в уравнении (2) величина времени (t) заменена пропорциональной ей величиной $\frac{1}{V \frac{T}{273} (1 + \alpha)}$. Постоянство кон-

стант скоростей, вычисленных по уравнению (2), при различных объемных скоростях, для указанных выше т-р и катализаторов выполняется гораздо лучше, чем это имело место при пользовании кинетическим уравнением (1). Таким образом, при переходе к повышенным температурам порядок разложения метанола приближается к первому.

Исходя из температурной зависимости константы скоростей разложения метанола, выражаемой известным уравнением Аррениуса

$$\log K = - \frac{E}{2.303 \cdot RT} + \text{Const} \quad (3),$$

были вычислены энергии активации процесса разложения метанола в присутствии всех исследованных нами катализаторов.

Результаты вычислений приведены в таблице 6.

Переходя к вопросу о механизме процесса разложения паров метанола в присутствии исследованных нами цинк-хромовых катализаторов, следует указать на то, что при кажущемся нулевом порядке истинный порядок разложения метанола в адсорбционном слое остается скрытым; нулевой порядок разложения указывает лишь на столь интенсивную адсорбцию реагирующего вещества, что реакционно-способная поверхность оказывается почти полностью им покрыта вне зависимости от его парциального давления в газовой

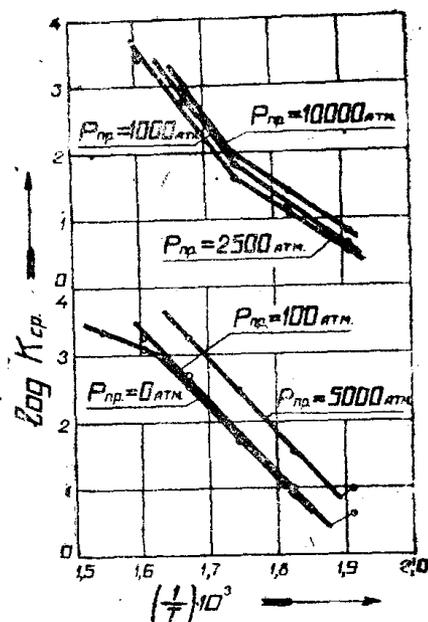


Рис. 15

Таблица 6

Значение энергии активации процесса разложения метанола в присутствии цинко-хромовых катализаторов

Давление прессования в атм.	Область температур	Энергия активации в кал/моль
непрессованный	275—340	49100
	345—375	19000
100	275—350	49900
	250—300	34000
1000	300—325	61400
	250—300	31000
2500	300—350	62000
	275—325	50300
5000	250—300	32300
	300—325	64000
10000		

фазе; с кинетической стороны это приводит к отсутствию зависимости скорости разложения от парциального давления реагента.

Досе [8] нашел, что кажущийся порядок разложения метанола в присутствии окиси цинка равен нулю, однако, исследуя кинетику процесса разложения в зависимости от плотности покрытия реагирующим веществом реакционной поверхности, ему удалось показать, что истинное разложение метанола в адсорбционном слое является мономолекулярным и состоит из двух последовательных реакций:



Мы на основании характера прямой $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ пришли к тому же выводу относительно механизма разложения метанола в присутствии ранее изученных нами сульфидных цинк-медных катализаторов [4, 5, 6].

Можно предположить, что в присутствии прессованных цинк-хромовых катализаторов истинный порядок разложения в адсорбционном слое также мономолекулярен; однако характер этого мономолекулярного распада, несомненно, должен быть более сложным. Действительно, для ряда катализаторов (рис. 15) напр., спрессованных при 1000, 2500 и 10000 атм, имеется ярко выраженный излом прямой $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$, причем, ветвь, относящаяся к повышенным температурам, располагается под меньшим углом к оси абсцисс, чем это имеет место для ветви пониженных температур. Аналогичная картина, повидимому, имеет место и для катализаторов, спрессованных при 100 и 5000 атм, с тем лишь отличием, что более пологая ветвь прямой $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ наблюдается при более низких температурах, что подтверждается отклонением точек в сторону большего наклона при температуре 250°C.

Наличие направленного к низу излома прямой $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ указывает на разложение метанола по двум одновременно идущим параллельным реакциям, сопровождаемым затратой различных количеств энергии активации.

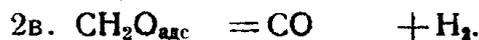
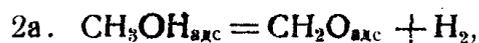
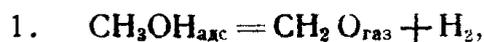
Подобный ход прямой $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ наблюдали Норрич и Райдиль [9] при изучении реакции взаимодействия водорода с серой. Они показали, что в этом случае одновременно протекают параллельные реакции, причем одна из них является гомогенной реакцией между парообразной серой и водородом, а другая—гетерогенной реакцией между водородом и жидкой серой. Наличием двух параллельных реакций (гомогенной и гетерогенной) объясняют такой же ход прямой $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ Боресков и Илларионов [10], недавно исследовавшие реакцию окисления сернистого газа двуокисью азота.

Учитывая нулевой порядок разложения метанола, можно утверждать, что наличие двух параллельных реакций не связано с разложением паров метанола в газовой фазе, и обе параллельные реакции протекают в адсорбционном слое на поверхности исследованных нами цинк-хромовых катализаторов.

Однако, для непрессованного цинк-хромового катализатора излом прямой $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ направлен не книзу, а кверху. Повидимому, подобная же картина будет наблюдаться в области повышенных температур (выше 350°C) и для прессованных хром-цинковых катализаторов, что подтверждается некоторым отклонением точек от прямой $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в сторону большего наклона. Направленный кверху излом прямой $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ указывает на наличие двух последовательных реакций.

Таким образом, если рассматривать разложение метанола в широком интервале температур, то прямая $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ будет характеризоваться наличием двух противоположно направленных изломов, указывающих на одновременное течение последовательных и параллельных реакций.

В этой связи, в качестве весьма вероятной, можно дать следующую схему процесса разложения метанола в присутствии цинк-хромовых катализаторов:



Согласно предложенной схеме часть метанола разлагается по реакции 1, а часть—по реакциям 2a и 2b.

Как известно, в случае параллельных реакций, суммарная скорость процесса будет определяться наиболее быстро идущей реакцией, а при последовательных наоборот—наиболее медленной реакцией. В этой связи реакция (1), возможно протекающая на особых активных центрах, имеет преимущественное значение в области пониженных температур (напр., на катализаторах, спрессованных при 1000, 2500 и 10000 атм, 300°C и ниже, рис. 15), и она характеризуется тем, что молекулы метанола распадаются на формальдегид и водород, которые уходят в газовую фазу. Энергия активации данного процесса для катализаторов, спрессованных при 1000, 2500 и 10000 атм, составляет 31000—34000 кал/моль и, таким обра-

зом, в данном случае, численно близка к энергии диссоциации метанола на CH_2O и H_2 —31300 кал.

В области средних и повышенных температур в присутствии хромцинка катализаторов, так же как в случае ZnO и исследованных нами [4, 5, 6] сульфидных цинк-медных катализаторов, преимущественное значение имеет состоящая из двух ступеней последовательная реакция 2. Первая ступень, т. е. реакция 2а, является наиболее медленной, а, следовательно, и определяющей суммарную скорость процесса разложения в области повышенных температур—350°C и выше; что касается второй ступени, т. е. реакции 2в, то она лимитирующее значение имеет в области средних температур; для катализаторов, спрессованных при 1000, 2500 и 10000 атм эта область находится в пределах 300—350°C; для других же катализаторов область преимущественного течения реакции (2а) лежит в более широком интервале температур 275—350°C.

Некоторым подтверждением предложенной схемы разложения метанола в присутствии исследованных нами цинк-хромовых катализаторов является ломаный характер прямой $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 15), а также то, что для области пониженных температур состав газообразных продуктов разложения метанола характеризуется высоким содержанием водорода (~84%) и низкой концентрацией окиси углерода.

Кроме главных реакций 1 и 2, при разложении метанола имеют место побочные реакции, ими и можно объяснить наличие в газообразных продуктах разложения таких компонентов, как CO_2 , CH_4 и др. органических соединений.

Энергия активации для реакции 2а, осуществляемой в присутствии непрессованного цинк-хромового катализатора, равна 19000 кал (рис. 15 и табл. 6); для спрессованных катализаторов Е нами не определена, однако, по видимому, она будет близка к вышеприведенной величине. В присутствии чистой окиси цинка энергия активации для данной стадии разложения метанола по Досе равняется 22500 кал/моль; по нашим исследованиям в зависимости от состава сульфидных цинк-медных катализаторов Е колеблется от 17000 до 31100 кал/моль.

Реакция 2в характеризуется более высокой энергией активации: последняя в присутствии цинк-хромовых катализаторов (таб. 6 и рис. 15) колеблется в пределах 49100—64000 кал/моль, аналогичные величины для ZnO и сульфидных цинк-медных катализаторов соответственно равны 35000 и 42000—67000 кал/моль.

Наблюдаемые различия в энергиях активации можно объяснить различным составом и строением сравниваемых катализаторов.

Как показывает таблица 6, во всех случаях энергия активации спрессованных катализаторов для соответствующих реакций либо близка, либо выше энергии активации непрессованного катализатора. В этой связи повышенная каталитическая активность спрессованных катализаторов с формальной кинетической точки зрения должна обуславливаться увеличением предэкспоненциального члена (Const.) в уравнении Аррениуса

$K = \text{Const.} e^{-\frac{E}{RT}}$, который в свою очередь может быть связан либо с возрастанием реакционно-способной поверхности катализатора, или с повышением его теплопроводности, так как в этом последнем случае облегчается подвод необходимой для разложения CH_3OH энергии; возможно, что обе эти причины действуют одновременно.

Выводы

1. Было исследовано влияние прессования (от 0 до 10000 атм) на активность промышленного цинк-хромового катализатора. Исследование активности производилось путем измерения скорости разложения паров метанола динамическим методом при атмосферном давлении в условиях, близких к изотермическим, в зависимости от объемной скорости (420—2100) и температуры (250—375°C).

2. Для всех исследованных катализаторов процент разложения паров метанола падает с увеличением объемной скорости (или уменьшением времени реакции) и возрастает с повышением температуры.

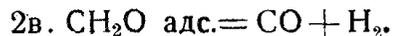
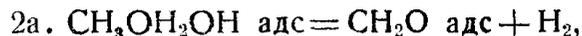
3. Прессование в пределах давлений до 10000 атм повышает механическую прочность и увеличивает активность единицы насыпного объема катализатора. Вначале, с повышением давления прессования до 5000 атм, активность единицы насыпного объема катализатора возрастает (некоторое исключение составляет давление 2500 атм), а затем при дальнейшем повышении давления до 10000 атм—несколько падает; катализатор, спрессованный при 5000 атм, в 3—6 раз активнее непрессованного катализатора.

4. Разложение метанола в присутствии изученных катализаторов протекает по закону кажущегося нулевого порядка; при повышенных температурах—350°C, порядок разложения стремится к первому.

Вычислены энергии активации, причем они, в зависимости от области температур и давления прессования катализатора, составляют от 19000 до 64000 кал/моль.

5. Делается предположение, что истинный порядок разложения паров метанола в адсорбционном слое в присутствии исследованных катализаторов является мономолекулярным.

6. Испытанный процесс разложения паров метанола осуществляется по двум параллельным реакциям, из которых одна состоит из двух последовательных реакций:



Реакция 1 преимущественное значение имеет в области пониженных, а реакции 2в и 2а соответственно в области средних и повышенных температур. Повышенная каталитическая активность прессованных катализаторов объясняется увеличением активной поверхности и повышением теплопроводности.

7. Применение прессованных цинк-хромовых катализаторов позволит интенсифицировать работу промышленных контактных аппаратов, и в этой связи необходимо поставить исследование активности этих катализаторов, исходя из H_2 и CO , при высоких давлениях в лабораторных условиях и полужаводском масштабе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шваб—Катализ. ОНТИ. 1934.
2. Мекстед—Катализ и его промышленное применение. ОНТИ. 1936.
3. Huttig, Kostelitz, Kittel.—Zeitschr. Elektrochem. 39, 362, 1933.—Chem. Abstr. 27, 4156. 1933.
4. Плотников, Иванов и Послехов—Жур. хим. пром., 8, 119. 1931.
4. Кури и Танцов—Труды Томского ордена Трудового Красного Знамени индустриального института имени С. М. Кирова, том 59, III, 1. 1941.

5. Курин и Прорвин—Труды Томского ордена Трудового Красного Знамени индустриального института им. С. М. Кирова том 59, III, 26. 1941.
6. Курин и Стрелецкая—Труды Томского ордена Трудового Красного Знамени индустриального института им. С. М. Кирова, том 59, III, 49. 1941.
7. Долгов—Методы химического использования окислов углерода. ОНТИ. 1933.
8. Doshe—Zeitschr. phys. Chem. 8, 3, 159 1930.
9. Norrish, Rideal.—Journ. chem. Soc., 123, 696, 1689, 1923, 125, 2070, 1924.
Гиншельвуд—Кинетика газовых реакций. ГТИ. 1933.
10. Боресков и Илларионов—Журнал физ. хим., 14, 1428. 1940.