

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ СУЛЬФИДНЫХ ЦИНК-  
МЕДНЫХ МЕТАНОЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Н. П. Курин и И. В. Прорвин

## Сообщение II

В сообщении первом<sup>1)</sup> были приведены результаты исследования активности метанольных катализаторов, исходная форма которых, кроме ZnS и CuS, содержала от 0 до 16% CuS\*).

Исследование производилось при температурах от 250—400°C и объемных скоростях паров чистого метанола от 420 до 2100. В этой работе было установлено, что катализатор, полученный из чистой CuS, совершенно не активен, однако катализаторы из чистого ZnS, а также его смеси с CuS оказались значительно активнее цинк-окисных катализаторов; например, температура 100% разложения метанола при объемной скорости 420—600 составляла всего лишь 325—350°C. Было установлено, что активность смешанного катализатора не подчиняется правилу аддитивности и с увеличением в нем содержания сульфида меди изменяется по сложной кривой, имеющей в исследованном интервале 2 минимума (0,5 и 8% CuS) и 1 максимум (4% CuS). Распад метанола в присутствии этих катализаторов протекает по кажущемуся нулевому порядку.

Учитывая несоблюдение правила аддитивности между содержанием неактивной CuS в катализаторе и каталитическими свойствами последнего, интересно было изучить активность каталитической системы, получаемой восстановлением из ZnS—CuS при более высоких содержаниях CuS (выше 16%). Интересно также было знать, окажется ли справедливым найденное ранее одним из нас (Н. П. Курин) кинетическое уравнение распада метанола в присутствии катализаторов, содержащих большее количество сульфида меди.

Для исключения влияния способа приготовления на активность смешанных катализаторов, последние готовились по методике, описанной в 1-м сообщении, т. е. путем смешения осажденных сероводородом ZnS и CuS из 0,5 нормальных водных растворов нитратов цинка и меди. В контактный аппарат по-прежнему загружалась фракция, имевшая размеры зерен 1,5—2 мм. Объем катализатора 5 мл.

Исследование катализаторов производилось на прежней установке (сообщение 1, рис. 1) с той лишь разницей, что газообразные продукты разложения метанола после холодильника—конденсатора (12), минуя скрубберы (14) и (15), наполненные соответственно метанолом и твердым хлористым кальцием, непосредственно направлялись либо в аспиратор (16), или отводились в газовые сборники (17) и газоанализатор. Это изменение было обусловлено желанием определять с помощью усложненного аппарата Орса суммарное количество продуктов побочных и промежуточных реакций (например,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOCH}_3$  и др.) при каждом опыте.

\*) Основные ссылки на литературу см. в сообщении 1.

Исследование катализатора складывалось из двух периодов: периода восстановления и периода испытания активности. Восстановление начиналось при температуре 250°C и затем через 25°C температура поднималась до тех пор, пока при объемной скорости 600 не достигалось 100% разложение паров метанола. Продолжительность восстановления катализатора при той или другой температуре определялась тем временем, после которого скорость газообразования, определяемая по аспиратору (16) (сообщение 1, рис. 1) становилась постоянной; кроме этого, жидкий метанол, собирающийся в мерной бюретке холодильника—конденсатора (12), при его разбавлении водой переставал выделять белый осадок (меркаптан) и приобретал нормальный запах.

В период восстановления катализатора при переходе с низкой температуры на более высокую наблюдалось возобновление выделения меркаптанов, которое, по мере обработки катализатора парами метанола, постепенно падало и затем переставало быть заметным. Параллельно с уменьшением выделения меркаптанов росла скорость разложения метанола до газообразных неконденсирующихся продуктов (CO, H<sub>2</sub> и др.) до тех пор, пока не устанавливалось при данных условиях стационарное состояние. Таким образом, исходная сульфидная форма катализатора в процессе восстановления разрушается с удалением серы. В этот период в частности могут иметь место следующие реакции:

1.  $ZnS (CuS) + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3SH + ZnO (CuO)$ .
2.  $ZnO (CuO) + CH_3OH \rightleftharpoons Zn (Cu) + 2H_2 + CO_2$
3.  $CH_3OH \rightleftharpoons CH_2O + H_2$  } на поверхности катализатора в адсорбционном
4.  $CH_2O \rightleftharpoons CO + H_2$  } слое.
5.  $ZnS (CuS) + H_2 \rightleftharpoons Zn (Cu) + H_2S$ .
6.  $ZnS (CuS) + CO \rightleftharpoons Zn (Cu) + COS$ .
7.  $CH_3OH + H_2S \rightleftharpoons CH_3SH + H_2O$ .

Таким образом, при восстановлении катализатора сера может удаляться в виде различных соединений (меркаптаны, сероводород, сероокись углерода). Причем количество удаленной серы зависит от температуры и времени восстановления катализатора. Повторное выделение меркаптанов при переходе в процессе восстановления к более высоким температурам с полной достоверностью указывает на различную прочность связей, которыми катализатор удерживает серу. Именно, при низких температурах удаляется сера, удерживаемая относительно слабыми силами сродства, при повышенных температурах удаляется более прочно связанная сера. Различная прочность связи серы с катализатором может быть объяснена признанием энергетической неоднородности поверхности сульфидных цинк-медных катализаторов. Как правило, для исследованной группы катализаторов время восстановления увеличивается с возрастанием концентрации сульфида меди. Действительно, если для катализаторов, содержавших от 0 до 16% CuS время восстановления составляло 15—20 часов, то повышение содержания сульфида меди до 50—70% приводило к увеличению продолжительности восстановления до 40 часов. Кроме этого, восстановление этой группы катализаторов заканчивалось при более высоких температурах (400, и катализатор с 70% CuS—425°C), нежели это имело место для катализаторов с содержанием CuS до 16%. Катализатор с 20% CuS после восстановления имел темносерый цвет с яркочерным оттенком, при этом восстановленной металлической меди. По мере увеличения в катализаторе содержания сульфида меди этот оттенок усиливался. Наблюдаемое нами явление восстановления находится в согласии с рентгенографическими исследованиями Frolich, Fenske и Davidson 4). Указанные авторы нашли, что не только окись меди, но частично и окись цинка при вос-

становлении смешанного катализатора (ZnO—CuO) могут восстанавливаться до металлов. Nussbaum и Frolich<sup>5)</sup>, подвергшие рентгенографическому исследованию катализатор из 58,3% ZnO = 41,7% CuO, наблюдали восстановление окиси меди и цинка до металлов с образованием твердых растворов, так как постоянная решетки катализатора равна 3,634 Å, что точно соответствует решетке α-латуни.

### ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

После восстановления была исследована активность катализаторов, исходная форма которых до восстановления имела следующие составы:

80% ZnS + 20% CuS; 75% ZnS + 25% CuS; 70% ZnS + 30% CuS;

65% ZnS + 35% CuS; 50% ZnS + 50% CuS; 30% ZnS + 70% CuS.

Исследование активности проводилось при объемных скоростях паров чистого метанола от 420 до 2100 и температурах от 275 до 425. Полученные результаты приведены в таблице 1 и представлены на рис. 1—17.

Из таблицы 1 и рис. 1, 3, 5, 7, 9 и 11 видно, что наблюдавшаяся зависимость между процентом разложения и объемной скоростью пропускания газа для катализаторов, описанных в 1-м сообщении, сохраняется и для этой группы катализаторов. Именно при постоянной температуре с повышением объемной скорости процент разложения метанола падает, однако это падение, как правило, происходит медленнее нежели возрастает объемная скорость, что в общем приводит к увеличению производительности катализатора с увеличением объемной скорости. Так, например, для катализатора, содержавшего до восстановления 25% CuS при температуре 375°C, увеличение объемной скорости с 420 до 2100, т. е. в 5 раз приводит к понижению процента разложения метанола лишь со 100 до 41,0%, т. е. в 2,44 раза. Для некоторых случаев процент разложения паров метанола падает примерно с такой же скоростью, с какой возрастает объемная скорость или даже несколько быстрее. Отмеченная особенность наблюдается, например, при температуре 325°C, когда увеличение объемной скорости с 420 до 2100, т. е. в 5 раз, обуславливает падение процента разложения метанола в присутствии катализатора с содержанием 30% CuS с 12,5 до 1,7, т. е. в 7,3 раза. Однако последнее явление, повидимому, имеет случайный характер и, вероятно, оно связано с трудностью установления стационарного состояния между концентрациями компонентов реагирующей газовой смеси и концентрацией промежуточных соединений или адсорбционных комплексов, образующихся на поверхности твердого катализатора при переходе от одной объемной скорости к другой.

В той же таблице 1, а также рис. 2, 4, 6, 8, 10 и 12 можно видеть влияние температуры на активность катализаторов, измеряемую процентом разложения метанола. Для обсуждаемой в настоящем сообщении группы катализаторов, содержащих до восстановления от 20 до 70% CuS, температурная зависимость процента разложения в общем имеет тот же характер, как это имело место для катализаторов, описанных в 1-м сообщении, т. е. при постоянной объемной скорости газа процент разложения метанола увеличивается с возрастанием температуры, причем интенсивность этого увеличения активности для всех катализаторов этой группы повышается с уменьшением объемной скорости, что характеризуется более пологим расположением кривых процентов разложения =  $f(t^{\circ}\text{C})$  при больших объемных скоростях. Измеримое разложение паров метанола с образованием неконденсирующихся газовых продуктов (CO, H<sub>2</sub> и др.) наблюдается, как показывает таблица 2, для катализаторов с 20 и 50% CuS при температуре 275°C, а для всех остальных эта температура возрастает до 300°C.

Таблица 1

Процент разложения метанола в зависимости от температуры и объемной скорости в присутствии катализаторов, исходная форма которых состояла из:  
80% ZnS + 20% CuS

Температура контактного аппарата в °C	Процент разложения метанола при объемных скоростях				
	420	600	1200	1800	2100
300	3,82	2,31	1,75	1,06	0,84
325	5,00	7,21	4,06	3,50	3,80
350	59,0	46,2	23,0	15,9	12,5
375	100	100	72,1	52,3	45,7
400	100	100	86,7	66,2	58,5
75% ZnS = 25% CuS					
300	1,51	0,936	0,526	0,350	0,317
325	6,93	5,37	3,84	3,12	2,71
350	50,90	33,4	24,8	16,5	14,9
375	100	94,8	63,7	49,5	41,0
400	100	100	100	83,8	77,5
70% ZnS + 30% CuS					
300	1,48	1,02	0,456	0,289	0,223
325	12,5	8,43	3,60	2,51	1,71
350	50,0	48,9	34,1	27,0	21,8
375	100	100	63,50	43,2	41,4
400	100	100	100	87,5	83,5
65% ZnS + 35% CuS					
300	1,1	0,746	0,327	0,282	0,265
325	11,2	4,94	2,48	2,12	1,88
350	51,9	22,4	21,0	12,2	10,7
375	100	82,6	55,5	41,7	36,7
400	100	100	91,3	76,2	72,6
50% ZnS + 50% CuS					
275	0,446	0,484	0,212	0,148	0,166
300	3,40	2,56	1,50	0,876	0,632
325	21,3	14,3	5,15	3,15	2,30
350	50,5	43,1	23,9	16,5	11,8
375	79,8	71,3	49,1	38,6	30,0
400	100	100	76,6	62,1	54,3
30% ZnS + 70% CuS					
300	2,31	1,48	0,567	0,397	0,295
325	14,3	9,00	3,56	1,60	1,49
350	36,6	24,2	16,6	9,72	7,62
375	55,5	50,5	31,2	23,2	20,8
400	82,7	67,9	41,6	31,7	28,2
425	100	100	55,2	45,6	40,9

Начальная температура области, в которой происходит наиболее резкое увеличение активности, равна 325°C, конечная же температура этой области возрастает с увеличением содержания CuS в катализаторе с 375 (катализатор с 20% CuS) до 425°C (катализатор с 70% CuS). Таким образом, температурный интервал, в котором происходит наиболее резкое возрастание активности, с увеличением содержания CuS в исходной форме катализатора расширяется. Действительно, если эта величина для катализатора с 20% CuS равна 50 (см. табл. 2), то для катализатора с 70% CuS

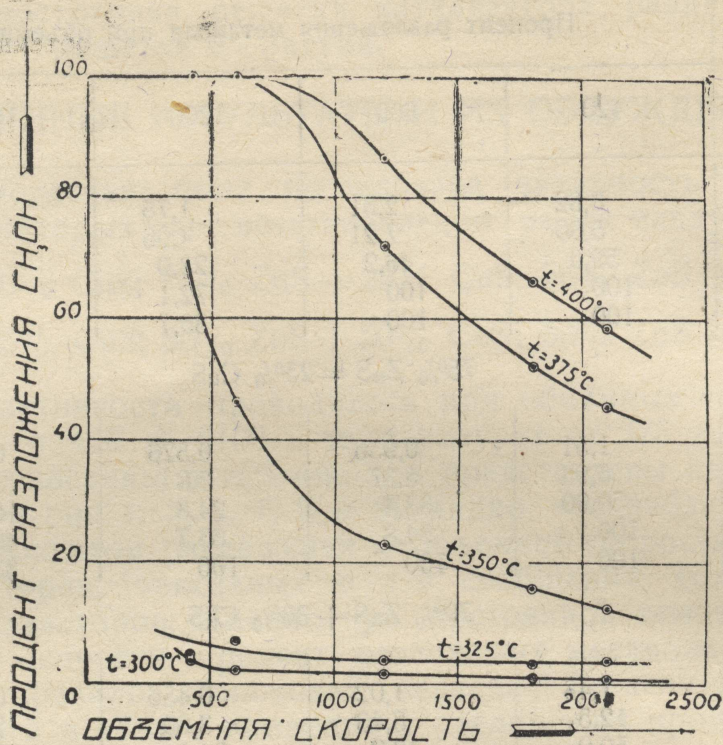


Рис. 1. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры. Состав катализатора до восстановления 80% ZnS + 20% CuS.

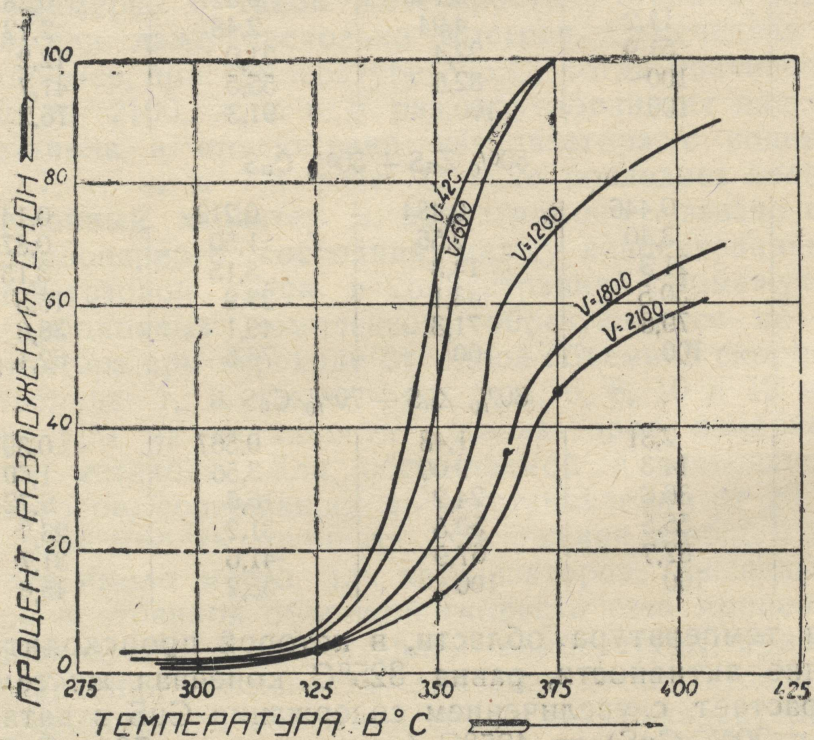


Рис. 2. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры. Состав катализатора до восстановления 80% ZnS + 20% CuS.

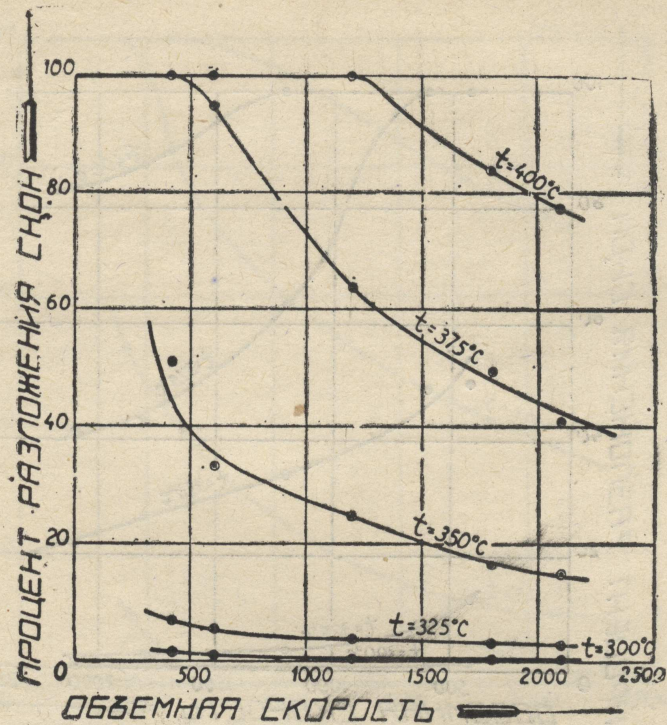


Рис. 3. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры. Состав катализатора до восстановления 75% ZnS + 25% CuS.

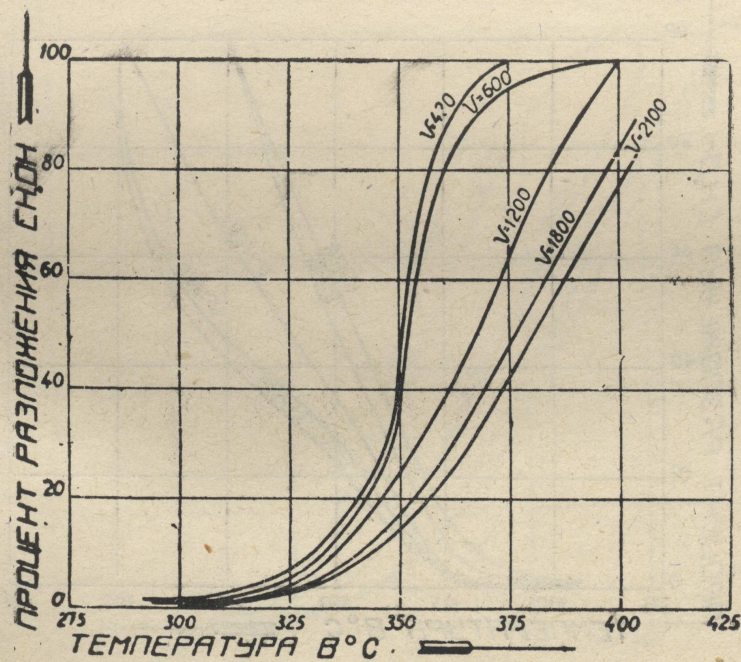


Рис. 4. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры. Состав катализатора до восстановления 75% ZnS + 20% CuS.

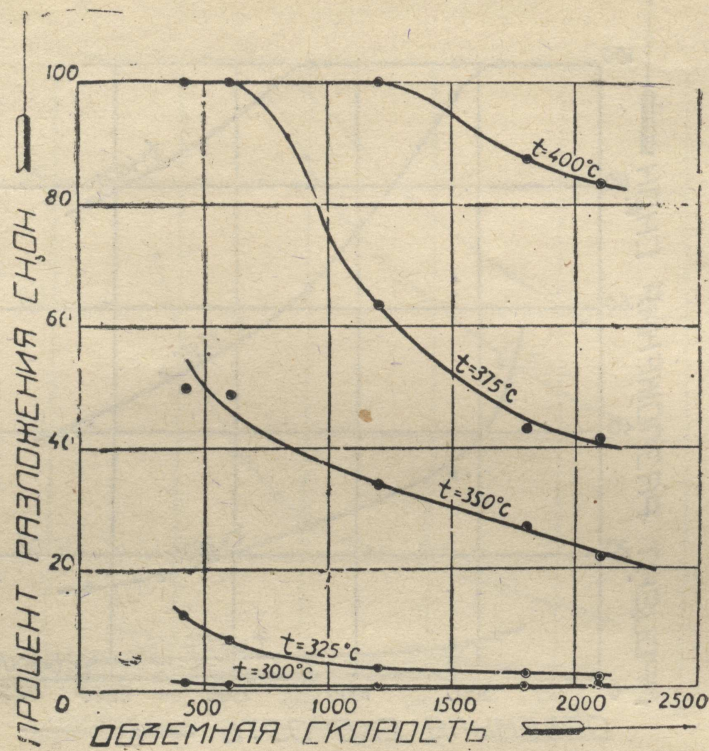


Рис. 5. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры. Состав катализатора до восстановления 70% ZnS + 30% CuS.

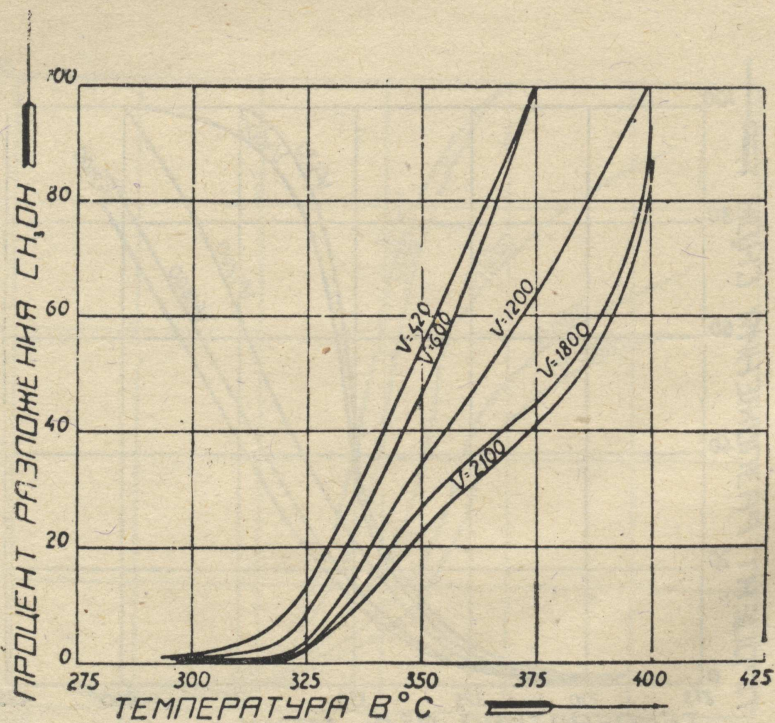


Рис. 6. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры. Состав катализатора до восстановления 70% ZnS + 30% CuS.

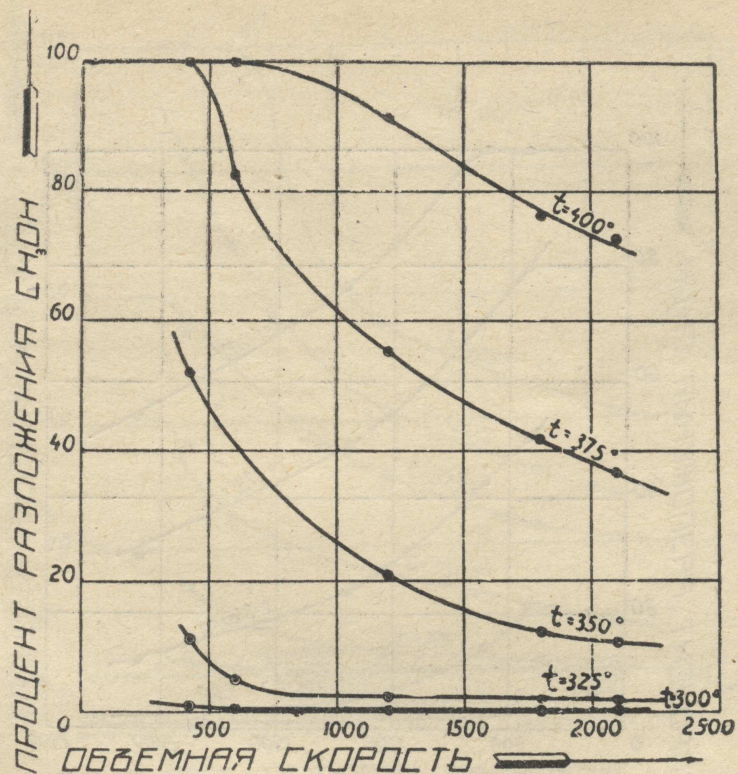


Рис. 7. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры. Состав катализатора до восстановления 65% ZnS + 35% CuS.

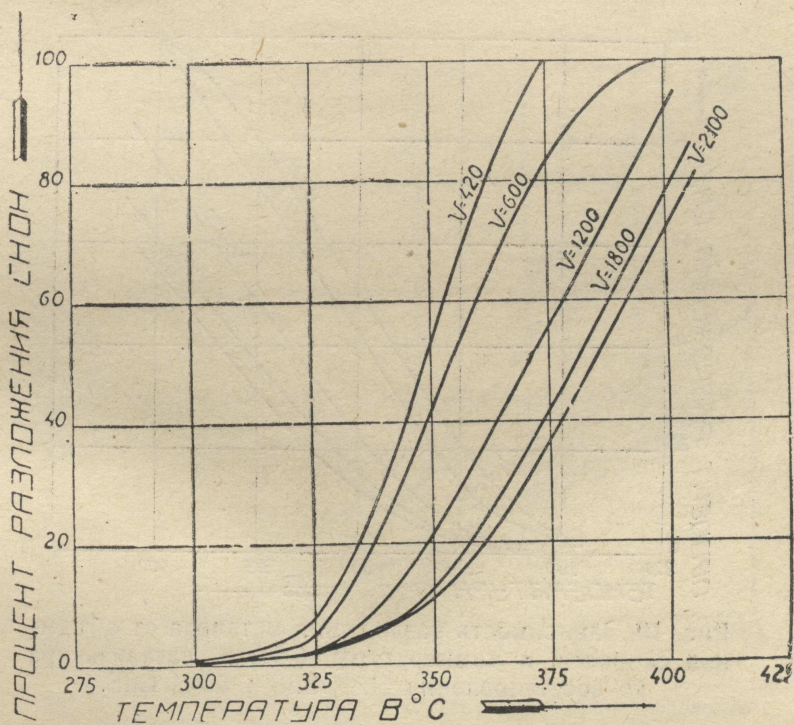


Рис. 8. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры. Состав катализатора до восстановления 65% ZnS + 35% CuS.



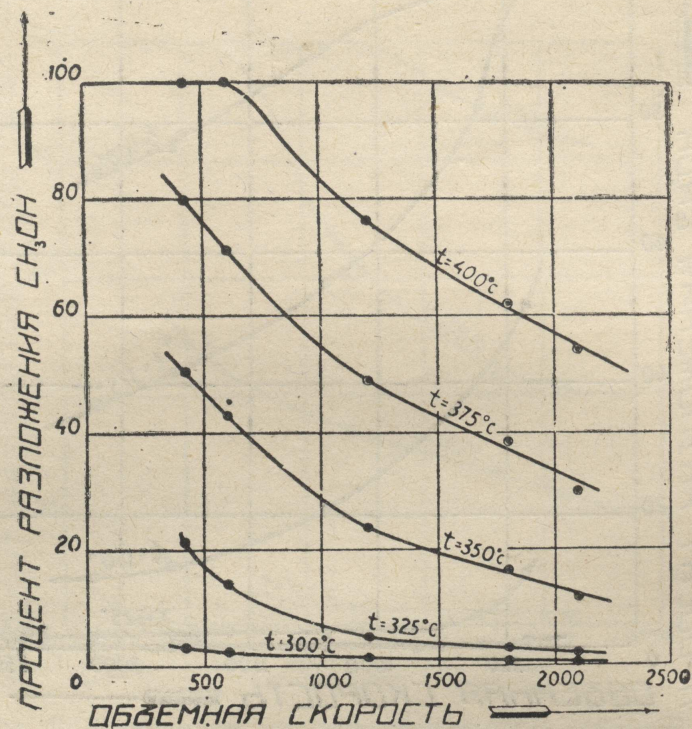


Рис. 9. Зависимость разложения метанола от объемной скорости и температуры. Состав катализатора до восстановления 50% ZnS + 50% CuS.

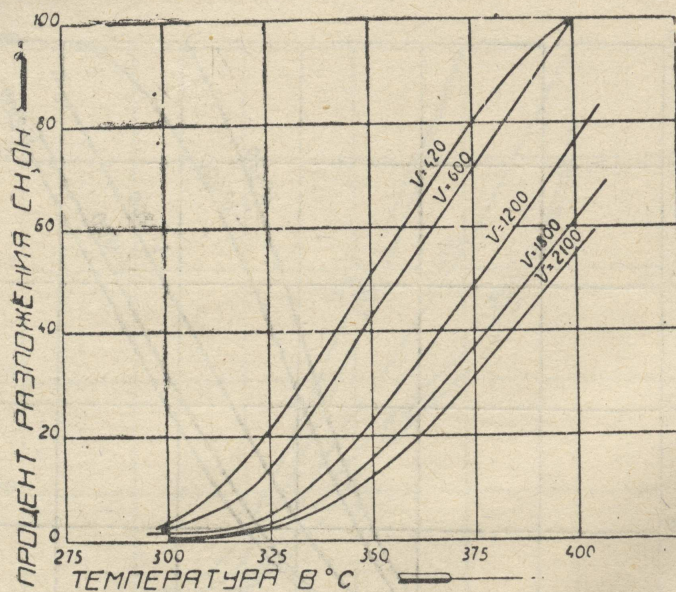


Рис. 10. Зависимость разложения метанола от объемной скорости и температуры. Состав катализатора до восстановления 50% ZnS + 50% CuS.

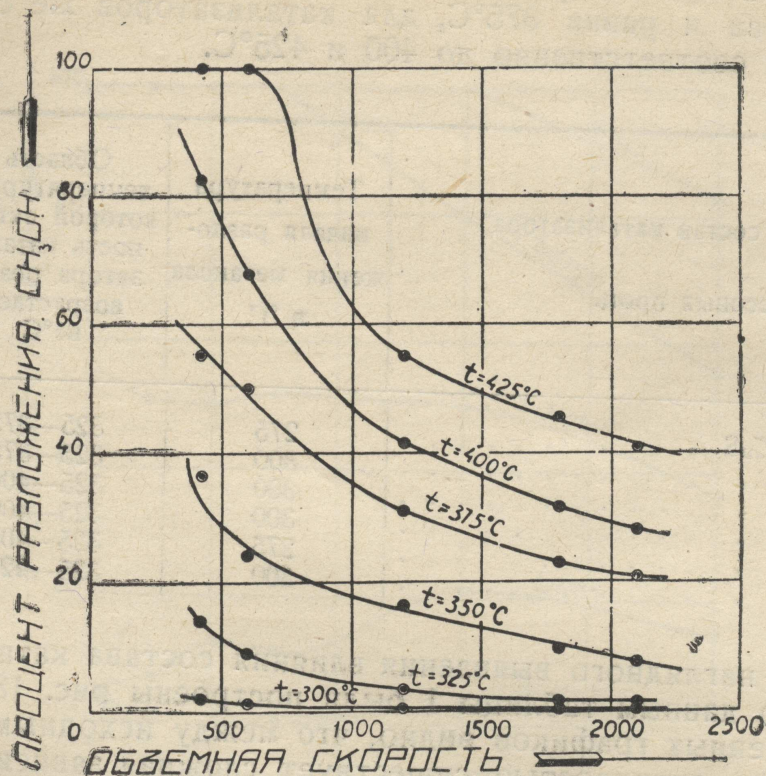


Рис. 11. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры. Состав катализатора до восстановления 30% ZnS + 70% CuS.

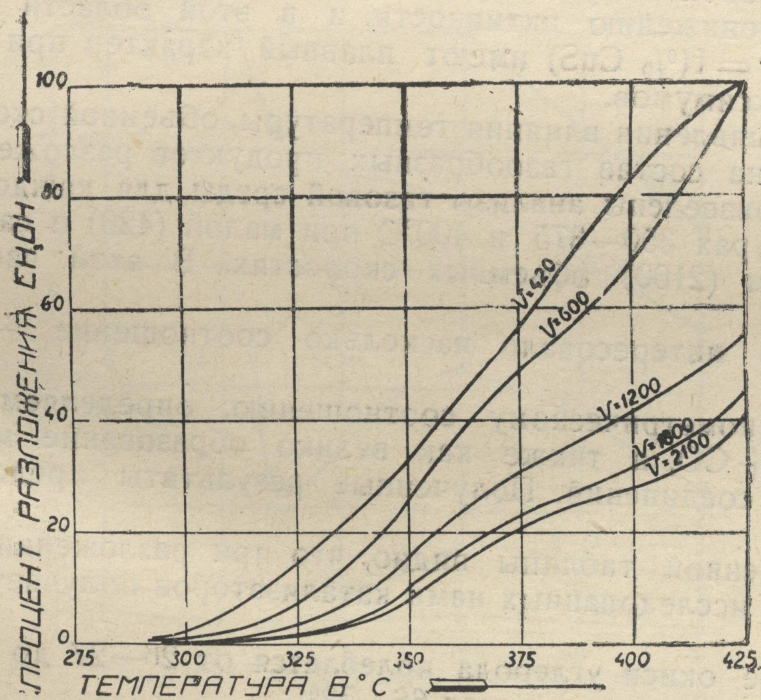


Рис. 12. Зависимость процента разложения метанола от объемной скорости и температуры. Состав катализатора до восстановления 30% ZnS + 70% CuS.

она уже возрастает до 100°C. Следует далее отметить то, что температура 100% разложения метанола, если последний пропускается через катализатор с объемной скоростью 420—600, для первых четырех катализаторов одинакова и равна 375°C, для катализаторов же с 50 и 70% CuS она возрастает соответственно до 400 и 425°C.

Таблица 2

Исходный состав катализатора в весовых проц.	Температура начала разло- жения метанола в °С	Область температур, в которой актив- ность катали- затора резко возрастает в °С	Температура 100% разложе- ния метанола на газообраз- ные продукты при объемной скорости 420—600 в °С
80% ZnS 20% CuS . . . . .	275	325—375	375
75% " 25% " . . . . .	300	325—375	375
70% " 30% " . . . . .	300	325—400	375
65% " 35% " . . . . .	300	325—400	375
50% " 50% " . . . . .	275	325—400	400
30% " 70% " . . . . .	300	325—425	425

Для более наглядного выявления влияния состава катализаторов на их активность по данным таблицы 1 были построены рис. 13, 14, 15, 16 и 17.

Из приведенных графиков видно, что между исходным составом катализатора и его активностью существует сложная зависимость. С увеличением содержания CuS с 16 (сообщение 1) до 20% активность данной каталитической системы падает, в области концентрации CuS от 20 до 50% она колеблется с выявлением при повышенных температурах и объемных скоростях некоторого максимума при содержании CuS в катализаторе 30%. Дальнейшее увеличение концентраций сульфида меди неизменно приводит к понижению активности, и в этой области кривые (процент разложения)  $v, t^\circ = f(\% \text{ CuS})$  имеют плавный характер при отсутствии минимумов и максимумов.

С целью выявления влияния температуры, объемной скорости и состава катализатора на состав газообразных продуктов разложения паров метанола были произведены анализы газовой среды для каждого катализатора при температурах 350—375 и 400°C при малой (420) и самой большой из применявшихся (2100) объемных скоростях. В этой части работы нас

прежде всего интересовало насколько соотношение  $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}}$  близко под-

ходит к стехиометрическому соотношению, определяемому уравнением  $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$ , а также как велико образование метана и других органических соединений. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Из приведенной таблицы видно, что при разложении паров метанола в присутствии исследованных нами катализаторов получается газ хорошего состава.

Содержание окиси углерода колеблется от 26—27 до 30%, концентрация водорода лежит в пределах 66—72%.

Если бы разложение метанола происходило исключительно по уравнению  $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$ , то в этом случае стехиометрические концентрации CO и H<sub>2</sub> были бы соответственно равны 33, 34 и 66, 66% (объемным) и отношение водорода к окиси углерода равнялось бы 2. Как показывает последняя графа в таблице 3, действительное отношение водорода к окиси углерода несколько выше теоретического отношения, именно оно колеб-

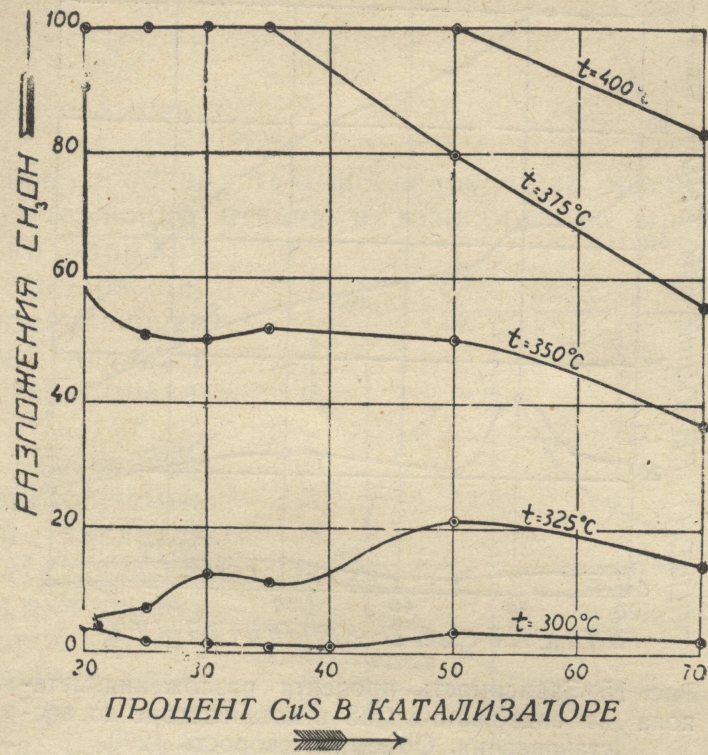


Рис. 13. Зависимость процента разложения метанола от содержания  $\text{CuS}$  в катализаторе до восстановления. Объемная скорость 420.

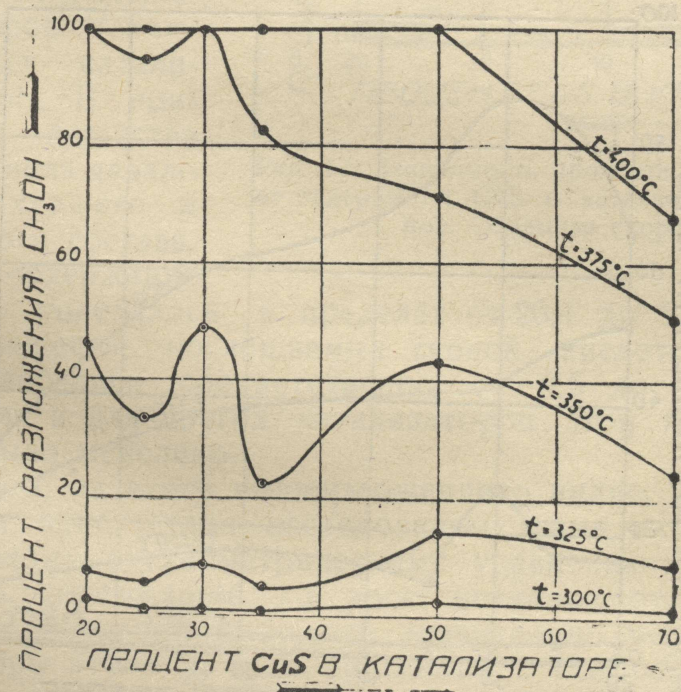


Рис. 14. Зависимость процента разложения метанола от содержания  $\text{CuS}$  в катализаторе до восстановления. Объемная скорость 600.

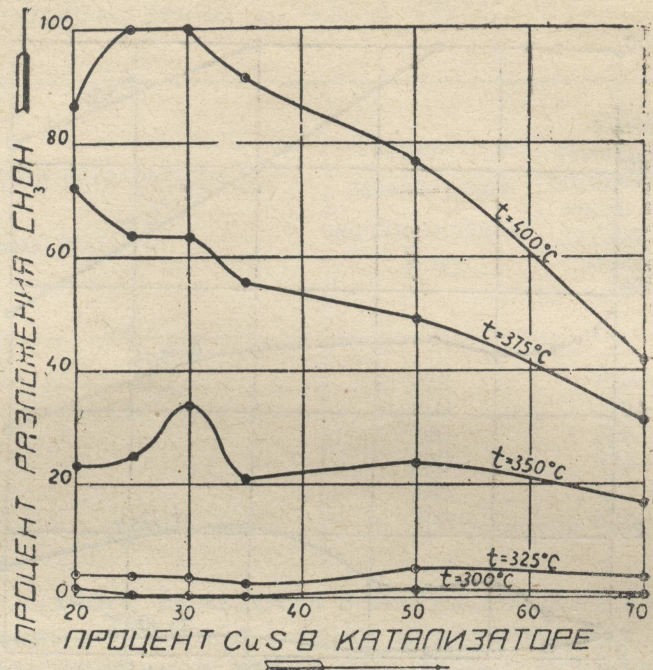


Рис. 15. Зависимость процента разложения метанола от содержания CuS в катализаторе до восстановления. Объемная скорость 1200.

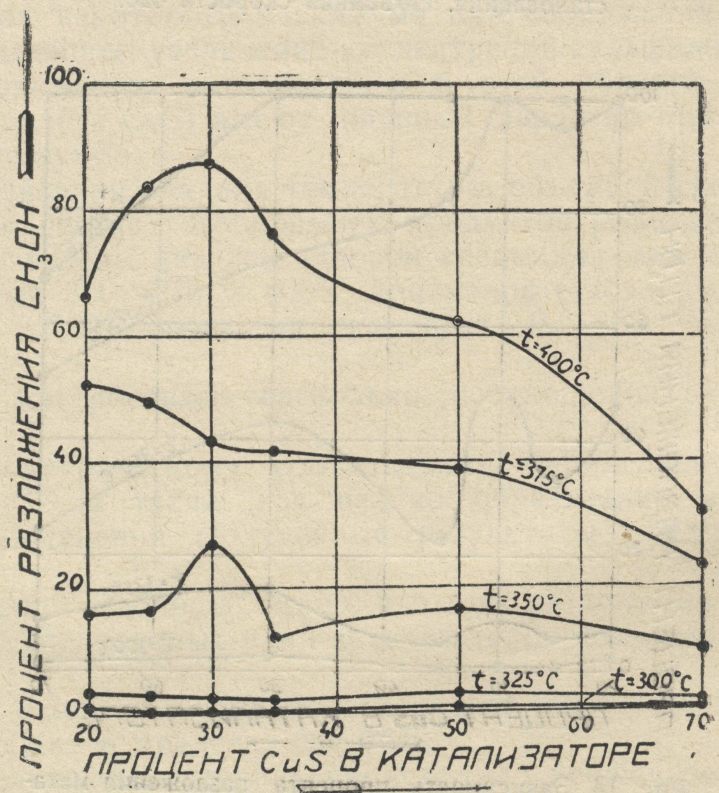


Рис. 16. Зависимость процента разложения метанола от содержания CuS в катализаторе до восстановления. Объемная скорость 1800.

лется от 2,13 до 3,5. Однако фактически подавляющее большинство анализов (76%) показали, что  $\frac{H_2}{CO}$  колеблется в более узких пределах,

именно, между 2,2 и 2,6. Некоторым исключением является состав газа, полученный в присутствии последнего катализатора, в этом случае отношение  $\frac{H_2}{CO}$  более высокое.

Положительной особенностью исследованных нами катализаторов является малое содержание метана в газообразных продуктах разложения метанола. Только один анализ газа дал содержание метана 2%. В подавляющем же количестве анализов содержание метана значительно меньше 1%.

Содержание органических веществ, поглощаемых из газа серной кислотой таких как  $CH_2O$ ,  $(CH_3)_2O$  и др. колеблется для первых пяти катализаторов от 0,4 до 3,6%. Примерно в таких же количествах содержится и углекислота. Для первых пяти катализаторов состав газа оказался устойчивым и мало зависел от объемной скорости и температуры. Некоторое исключение составляет катализатор с 70%  $CuS$ . В присутствии этого вещества разложение метанола давало газ несколько худшего и менее устойчивого состава. В частности, содержание окиси углерода колебалось в пределах от 20,1 до 27,59. Концентрация органических веществ, поглощаемых серной кислотой и концентрация углекислоты колебались соответственно от 0,5 до 6,7% и от 0,9 до 6,3%. Однако как и для других катализаторов этой группы, содержание метана в газе было невелико.

Таким образом, из всего вышеизложенного видно, что разложение паров метанола в присутствии исследованных нами катализаторов близко следует суммарному стехиометрическому уравнению  $CH_3OH \rightarrow 2H_2 + CO$ .

Катализаторы, содержащие до восстановления от 20 до 70%  $CuS$ , в исследованных условиях оказались значительно менее активными, нежели катализаторы этого же типа, описанные в 1-м сообщении и содержащие до 16% сульфида меди. Действительно, если в присутствии катализаторов, содержащих в исходной своей форме до 16%  $CuS$ , температура начала разложения метанола равнялась 250—275°C, то увеличение в рассматриваемой каталитической системе сульфида меди до 20—70% приводит к повышению этой температуры до 275—300°C. Аналогичная картина наблюдается и с температурой 100% разложения метанола. При объемной скорости паров метанола 420—600 эта величина в присутствии катализа-

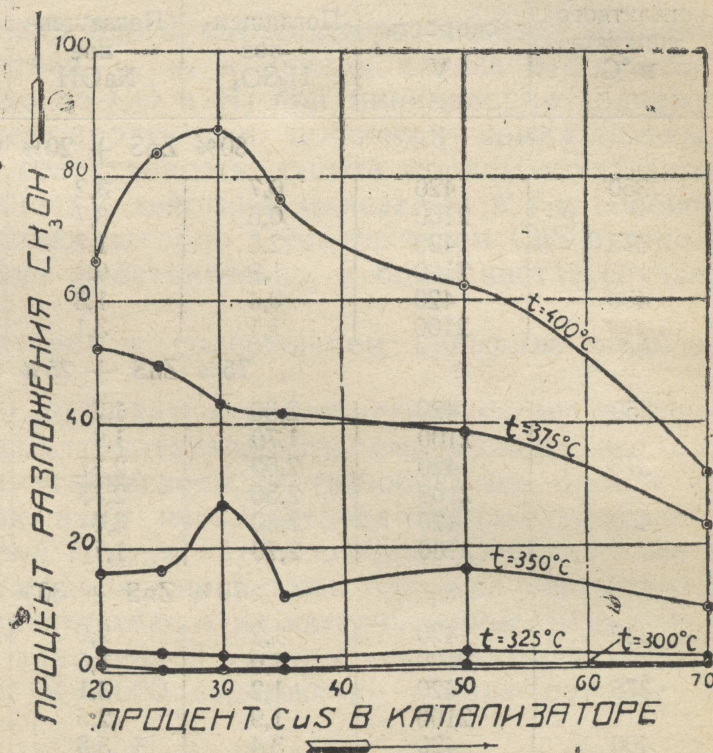


Рис. 17. Зависимость процента разложения метанола от содержания  $CuS$  в катализаторе до восстановления. Объемная скорость 2100.

торов первой группы составляет 325—350°C (за исключением катализатора с 8% CuS), а при тех же объемных скоростях, но катализаторах, содержащих от 20 до 70% CuS, эта величина возрастает до 375—425°C. Таким образом, каталитическая система, состоящая до восстановления из сульфидов цинка и меди, при содержании CuS от 0 до 70% и выбранных методах приготовления и восстановления катализаторов проявляет наивыс-

Таблица 3.

Состав газообразных продуктов разложения метанола в зависимости от температуры, объемной скорости и исходного состава цинк-медных метанольных катализаторов

Температура контактного аппарата в °C	Объемная скорость V	С о с т а в г а з а					
		Поглащенное H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Поглащенное NaOH	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /CO
80% ZnS + 20% CuS							
350	420	0,7	3,2	29,2	64,88	2,02	2,22
	2100	0,6	3,7	21,4	73,93	0,37	3,45
375	420	2,8	1,2	28,8	65,52	1,68	2,28
	2100	1,9	0,4	30,4	65,95	1,35	2,17
400	420	0,4	1,3	26,6	70,63	1,07	2,65
	2100	1,1	3,1	25,2	69,54	1,06	2,75
75% ZnS + 25% CuS							
350	420	2,60	1,2	28,02	67,33	0,85	2,40
	2100	1,70	1,9	22,4	73,80	0,20	3,29
375	420	2,60	2,37	27,48	67,20	0,35	2,45
	2100	2,55	2,35	27,95	66,95	0,20	2,39
400	420	2,60	3,0	27,02	67,98	—	2,51
	2100	2,70	1,7	28,8	66,47	0,33	2,31
70% ZnS + 30% CuS							
350	420	1,2	2,0	30,7	66,1	—	2,13
	2100	1,0	1,6	27,8	69,27	0,33	2,49
375	420	1,2	3,1	28,5	67,02	0,18	2,35
	2100	1,9	2,6	26,7	68,47	0,33	2,56
400	420	3,4	3,8	26,6	65,54	0,66	2,47
	2100	2,0	2,8	28,3	65,72	0,18	2,36
65% ZnS + 35% CuS							
350	420	1,8	2,0	28,5	67,7	—	2,37
	2100	—	—	—	—	—	—
375	420	2,6	2,35	28,25	66,47	0,33	2,35
	2100	2,0	2,40	27,2	68,07	0,33	2,50
400	420	3,2	3,40	25,9	66,84	0,66	2,58
	2100	3,6	3,60	25,7	66,10	1,00	2,57
50% ZnS + 50% CuS							
350	420	1,4	2,3	29,9	65,74	0,66	2,20
	2100	1,6	3,7	23,8	69,6	1,30	2,92
375	420	1,2	4,1	27,1	67,42	0,18	2,49
	2100	1,7	2,6	28,6	66,77	0,33	2,33
400	420	1,0	5,0	25,6	67,74	0,66	2,64
	2100	0,5	2,9	26,2	69,40	1,00	2,64
30% ZnS + 70% CuS							
350	420	1,7	0,9	26,7	70,52	0,18	2,64
	2100	1,9	3,5	21,4	72,84	0,36	3,40
375	420	3,2	3,1	27,0	66,52	0,18	2,46
	2100	0,5	2,7	22,6	73,83	0,37	3,25
400	420	3,3	3,9	27,3	64,85	0,65	2,38
	2100	4,1	4,0	23,1	68,62	0,18	2,97
425	420	4,3	4,7	20,1	70,9	—	3,52
	2100	6,7	6,3	21,6	65,4	—	3,03

шую активность в том случае, когда она содержит от 1 до 4% CuS, и поэтому попрежнему для синтеза метанола в качестве весьма перспективных катализаторов следует рекомендовать в первую очередь цинк-медные катализаторы с содержанием от 1 до 4% CuS.

Несмотря на более низкую активность исследованных нами катализаторов с содержанием CuS от 20 до 70% в сравнении с катализаторами с невысоким процентом CuS, все же они (в особенности это относится к катализатору, содержащему 30% CuS) еще значительно активнее цинк-окисных катализаторов. Так, например, по Долгову при скорости пропускания 0,15 см<sup>3</sup> жидкого метанола в минуту через 25 см<sup>3</sup> катализатора (объемная скорость 200) полностью разлагает метанол лишь при температуре 400°C.

При оценке качества того или иного катализатора большое значение имеет селективность его действия, т. е. в данном случае его способность разлагать метанол только до CO и H<sub>2</sub> при минимальном содержании других газов, являющихся продуктами побочных нежелательных реакций. С этой точки зрения селективность данной группы катализаторов значительно выше селективности действия описанных в 1-м сообщении цинк-медных сульфидных катализаторов с содержанием CuS в исходной своей форме не выше 16%. Действительно, в большинстве случаев

отношение  $\frac{H_2}{CO}$  для катализаторов с содержанием сульфида меди от

20 до 70% значительно ближе подходит к стехиометрическому отношению, нежели это имеет место для катализаторов, содержащих до 16% CuS. Как правило, содержание углекислоты в газообразных продуктах разложения для исследованных нами катализаторов значительно ниже аналогичных величин для первой группы катализаторов. Особенно обращает на себя внимание малое содержание метана. Как уже указывалось выше, концентрация метана в присутствии этих катализаторов значительно меньше 1%, в то время, как для первой группы катализаторов, например, при температуре 300°C и  $V = 600$  содержание метана колеблется от 3,3 до 7%.

Для сравнения селективности действия исследованных нами сульфидных цинк-медных катализаторов с цинк-окисными катализаторами можно, например, использовать данные Dohse<sup>3</sup>). Последний нашел, что продукты разложения метанола в присутствии ZnO I в температурном интервале 225,3—316,8°C содержат CO от 22 до 26,8%. Концентрация окиси углерода в газах, полученных в присутствии ZnO II и температурах 315,9—350,5°C и при 343,7—383,6°C колеблется соответственно от 22,3 до 27,2 и от 28 до 29,2%.

Таким образом, наши катализаторы, за исключением последнего, давали газ такого качества, как и цинк-окисные. Состав газа, полученный в присутствии исследованных нами катализаторов, несравненно лучшего качества, чем состав газа, найденный Долговым, Карпинским и Силовой<sup>2</sup>) при разложении метанола под сернистыми катализаторами. Согласно данным этих авторов средний анализ газообразных продуктов разложения метанола дает содержание (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O—0,5—10%; CO<sub>2</sub>—8—9%; CO—8—25%; H<sub>2</sub>—6—75%; CH<sub>4</sub>—0—7%.

Изложенное здесь указывает, что цинк-медные сульфидные катализаторы с содержанием в исходной форме от 20 до 70% CuS, обладают высокой селективностью действия и с этой точки зрения, как и по активности, измеряемой температурой 100% разложения метанола при объемных скоростях 420—600, они приближаются к цинк-окисным катализаторам.

Для ответа на вопрос способны ли отравляться также и исследованные нами катализаторы, был подвергнут воздействию сероводорода ката-



лизатор, имевший до восстановления 70% CuS. Сероводород пропускался в течение 10 минут со скоростью 30 см<sup>3</sup>/минута при температуре 400°C. Затем доступ сероводорода прекращался и через отравленный катализатор пропускались пары чистого метанола при той же температуре и объемной скорости 1800. Оказалось, если до обработки катализатора сероводородом газообразование было равно 155 см<sup>3</sup>/минута, то в первые минуты после отравления оно снизилось до 100,3 см<sup>3</sup>/минута. Затем, по мере пропускания паров чистого метанола, активность непрерывно возрастала и через 1 час 15 минут поднялась до первоначальной величины. Таким образом, и катализаторы, полученные путем восстановления сульфидов цинка и меди с большим содержанием CuS способны отравляться сероводородом, однако это отравление носит обратимый характер.

В предыдущем сообщении было показано, что разложение паров метанола в присутствии сульфидных цинк-медных катализаторов протекает по закону реакций, имеющих кажущийся нулевой порядок. Естественно возникает вопрос—сохраняется ли эта закономерность также в присутствии сульфидных цинк-медных катализаторов со значительно большим содержанием CuS. С этой целью полученные нами результаты были рассчитаны с помощью кинетического уравнения, предложенного одним из нас (Н. П. Курин). (Вывод уравнения см. сообщение 1). Это уравнение в окончательном виде после интегрирования имеет следующий вид:

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

где  $K$  — константы скорости реакции разложения метанола,

$T$  — температура катализа в °K,

$\alpha$  — степень разложения метанола в долях единицы при данной объемной скорости.

Основным критерием применимости этого уравнения, выведенного на основании предположения, что пары метанола разлагаются в присутствии катализаторов по закону кажущихся нулевых реакций (то-есть  $\frac{dx}{dt} = K$ ),

должно явиться постоянство констант скоростей, вычисляемых по уравнению (1) при постоянной температуре, но различных объемных скоростях. Результаты вычислений по уравнению (1) для исследованных нами катализаторов представлены в таблице 4. Как видно из этой таблицы, требуемое уравнением (1) постоянство констант скоростей при различных объемных скоростях ( $t^\circ\text{C} = \text{Const}$ ) соблюдается достаточно удовлетворительно, особенно если учесть трудности при измерении скорости разложения метанола, возникающие в связи с необходимостью установления нового стационарного состояния при переходе от одной объемной скорости к другой, даже если температура остается постоянной. Таким образом, в присутствии исследованной нами группы катализаторов, характеризующейся повышенным содержанием CuS (от 20 до 70%) разложение паров метанола обуславливается тем же законом нулевого порядка, как это имело место для катализаторов с содержанием CuS от 0 до 16%. Однако в некоторых случаях константы скорости, вычисленные по уравнению (1) не остаются постоянными и испытывают, например, систематическое падение, как это имеет место для катализаторов, содержащих до восстановления 50 и 70% CuS при температуре 325°C. Повидимому, в этих случаях разложение метанола подчиняется несколько другой кинетической закономерности.

Как известно, зависимость константы скоростей реакции от температуры дается уравнением Arrhenius, которое после интегрирования при постоянстве энергии активации имеет следующий вид:

Константы скорости реакции разложения паров метанола в присутствии катализаторов, состоявших до восстановления из сульфидов цинка и меди, вычисленных по уравнению Н. П. Курина.

Объемная скорость V	Константы скорости в присутствии сульфидных катализаторов, имеющих до восстановления следующий состав											
	80% ZnS + 20% CuS		75% ZnS + 25% CuS		70% ZnS + 30% CuS		65% ZnS + 35% CuS		50% ZnS + 50% CuS		30% ZnS + 70% CuS	
	K	$\log K_{\text{сред.}}$	K	$\log K_{\text{сред.}}$	K	$\log K_{\text{сред.}}$	K	$\log K_{\text{сред.}}$	K	$\log K_{\text{сред.}}$	K	$\log K_{\text{сред.}}$
Температура 275°C; $1/T \cdot 10^3 = 1,825$												
420												
600												
1200									3,77			
1800									5,85			
2100									5,12	5,42	0,734	
									5,35			
									7,00			
Температура 300°C; $1/T \cdot 10^3 = 1,745$												
420	35,0		13,5		13,2		9,08		31,0			20,8
600	29,8		11,9		13,0		9,46		33,0			18,9
1200	44,7	36,2	13,3	13,2	11,5	11,7	1,068	8,26	38,3	32,7	1,515	14,4
1800	40,4		13,3		11,0		10,7	0,993	33,4			15,1
2100	31,1		14,0		9,85		11,7		28,0			13,0
Температура 325°C; $1/T \cdot 10^3 = 1,672$												
420	48,3		68,1		127		115		238			150
600	102		74,3		120		68,1		214			129
1200	111	134	104	90,7	98,0	105	2,021	66,8	142	166	2,220	96,9
1800	142	2,127	127		101		85,5	77,1	128			64,1
2100	181		80		80,0		88,1	1,887	180			102

Объемная скорость V	Константы скорости в присутствии сульфидных катализаторов, имеющих до восстановления следующий состав											
	80% ZnS+20% CuS		75% ZnS+25% CuS		70% ZnS+30% CuS		65% ZnS+35% CuS		50% ZnS+50% CuS		30% ZnS+70% CuS	
	K	$\log K_{\text{сред.}}$	K	$\log K_{\text{сред.}}$	K	$\log K_{\text{сред.}}$	K	$\log K_{\text{сред.}}$	K	$\log K_{\text{сред.}}$	K	$\log K_{\text{сред.}}$
420	899		744		719		756		728		479	
600	924		610		996				844		411	
1200	775	2,906	847	763	1250	1230	3,090	646	2,810	792	618	468
1800	754		792		1410		562		784		488	
2100	674		820		1270		568		634		393	
420	—	—	—	—	—	—	—	—	1430	—	860	—
600	—	—	2630	—	—	—	2150	—	1740	—	1080	—
1200	3530	3,534	2970	2910	2960	2840	3,453	2490	2080	2010	1160	1180
1800	3400		3160		2640		2520		2280		1220	
2100	3320		2880		2920		2500		1940		1250	
420	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1560	—
600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1680	—
1200	4790	4,830	6830	6980	7280	7600	3,881	5870	4000	4270	1740	1740
1800	4880		7120		7930		5960	3,769	4470		1850	
2100	4800						6480		4340		1870	
1200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2630	—
1800	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3060	2930
2100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3090	3,467

Температура 350°C;  $1/T \cdot 10^3 = 1,605$ Температура 375°C;  $1/T \cdot 10^3 = 1,543$ Температура 400°C;  $1/T \cdot 10^3 = 1,486$ Температура 425°C;  $1/T \cdot 10^3 = 1,433$

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

где  $K$  — констант скорости реакции,  
 $R$  — газовая постоянная, выраженная в калориях,  
 $T$  — температура в °K,  
 $E$  — энергия активации в калориях на моль.

Используя экспериментальные данные, можно по уравнению (2) вычислить энергию активации. Для этой цели на рис. 18 против  $(\log K)$  были

стложены  $\left( \frac{1}{T} \right)$  и при постоянстве энергии активации во всем исследо-

ванном температурном интервале должна была бы получиться для каждого катализатора своя прямая линия. Однако, как видно из рис. 18, для всех исследованных катализаторов получались не прямые, а ломаные

линии с прямолинейными ветвями. На каждой ветви точки весьма удовлетворительно укладываются на прямую. Температуры перелома

прямых  $\log K = f \left( \frac{1}{T} \right)$  для пер-

вых двух катализаторов равны 375°C, а для последних 4-х (с содержанием CuS от 30 до 70%) они лежат в области 350—360°C.

По наклону прямых  $\log K = f \left( \frac{1}{T} \right)$  были вычислены кажущиеся энергии активации реакции разложения паров метанола для двух температурных областей. Результаты этих вычислений приведены в таблице 5.

Из приведенной таблицы видно, что разложение паров метанола в присутствии исследованных нами катализаторов в зависимости от температурной области протекает с различными энергиями активации. Именно, область пониженных температур характеризуется высокими (от 44400 до 67000 кал/моль, а область высоких температур низкими энергиями (от 17000

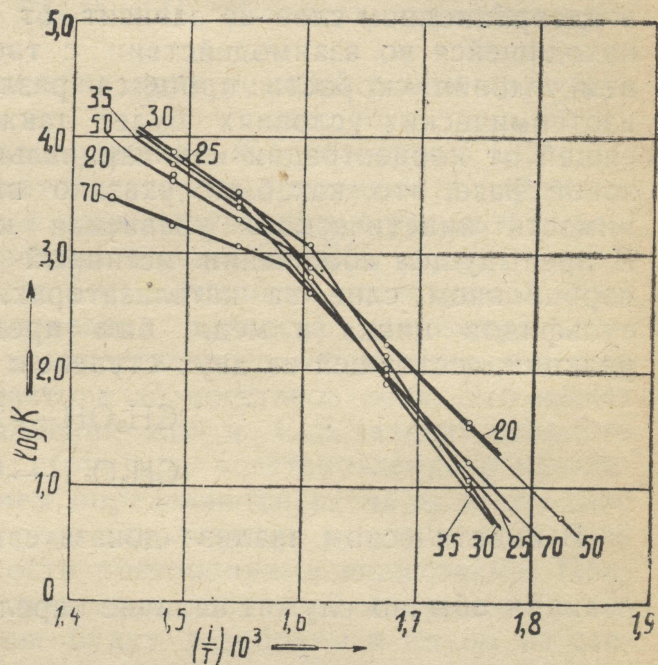


Рис. 18.

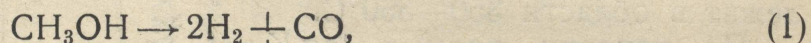
Таблица 5

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

Исходный состав катализатора	Область температур в °C	Кажущаяся энергия активации в кал/моль	Область температур в °C	Кажущаяся энергия активации в кал/моль
80% ZnS + 20% CuS . . . . .	300—375	44400		
75% " + 25% " . . . . .	300—375	52800	375—400	30200
70% " + 30% " . . . . .	300—350	67000	350—400	31100
65% " + 35% " . . . . .	300—360	60800	360—400	30800
50% " + 50% " . . . . .	275—354	45000	354—400	26300
30% " + 70% " . . . . .	300—360	48000	360—425	17000

до 31100 кал/моль) активации. Переход от высоких энергий активации к пониженным для исследованных катализаторов совершается в области 350—375°C. Кажущиеся энергии активации как в области низких, так и области высоких температур зависит от состава катализатора. Именно, для обеих областей температур вначале, с повышением в катализаторе процентного содержания сульфида меди с 20 до 30%, энергия активации возрастает, а затем, при дальнейшем увеличении CuS, она падает. Максимальное значение энергии активации при пониженных и повышенных температурах наблюдается для катализатора с 30% CuS.

Механизм процесса разложения паров метанола в присутствии исследованных нами катализаторов такой же, как и для сульфидных цинк-медных катализаторов с содержанием CuS от 0 до 16% и описанных в 1-м сообщении. Именно, пары метанола, вследствие интенсивной адсорбции покрывают почти полностью реакционно способную поверхность изученных нами катализаторов. В результате этого концентрация реагирующего вещества в адсорбционном слое не зависит от его концентрации в газовой фазе, находящейся во взаимодействии с твердым контактом. При этом последнем условии скорость процесса разложения в адсорбционном слое при изотермических условиях будет также величиной постоянной и не зависящей от концентрации или парциального давления паров метанола в газовой фазе, что, как было указано выше, и нашло выражение в применимости кинетического уравнения кажущегося нулевого порядка (2). В предыдущем сообщении истинный процесс разложения метанола в адсорбционном слое на катализаторах, состоявших до восстановления из сульфидов цинка и меди, был представлен в виде последовательной реакции, состоящей из двух ступеней:



В кинетическом анализе доказательством протекания последовательной реакции обычно служит наличие перелома прямой  $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$  и более пологое расположение верхней прямой по сравнению с нижней. В 1-м сообщении на основании систематического отклонения от прямой  $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$  точек при высоких температурах было сделано предположение о том, что при расширении температурного интервала исследования в сторону более высоких температур должна наблюдаться и более пологая часть прямой. Правильность этого предположения полностью подтвердилась для исследованных нами катализаторов. Как показывает рис. 18, при отложении  $\log K$  против  $\left(\frac{1}{T}\right)$  действительно получается ломаная линия, причем, как и ожидалось, излом направлен кверху. Таким образом, истинный процесс разложения метанола в адсорбционном слое, действительно, является последовательной реакцией, состоящей из двух ступеней.

Dohse <sup>3)</sup> в своих исследованиях показал, что в присутствии ZnO более высокая энергия активации относится к разложению формальдегида. В соответствии с этим как для катализаторов, содержащих от 0 до 16% CuS, так и исследованных нами катализаторов с более высоким содержанием сульфида меди (20—70%), разложение паров метанола протекает по двум следующим друг за другом реакциям (1) и (2), причем реакции (1) соответствуют низкие, а реакции (2) высокие энергии активации (соответ-

ственно графы 5 и 3 таблицы 5). Известно, что суммарная скорость процесса, состоящего из нескольких последовательных реакций определяется скоростью наиболее медленной реакции. В нашем случае суммарная скорость разложения метанола в присутствии исследованных нами катализаторов в области низких температур (от 275) до температуры, при которой

наблюдается перелом прямой  $\log K = f\left(-\frac{1}{T}\right)$  разложение метанола до

форм альдегида и водорода по реакции (1) происходит относительно быстро и лимитирующей стадией процесса является реакция разложения формальдегида на окись углерода и водорода, сопровождающаяся затратой повышенных энергий активаций (от 44400 до 67000 кал/мол). При более высоких температурах, соответствующих пологим прямым на рис. 18, разложение форм альдегида на водород и окись углерода настолько ускоряется, что лимитирующей стадией процесса сказывается реакция (1), по которой метанол разлагается на  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$ . В точках перелома пря-

мых  $\log K = f\left(-\frac{1}{T}\right)$  (рис. 18) скорости этих двух реакций равны друг дру-

гу. Наряду с реакциями (1) и (2), приводящими к образованию  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в присутствии исследованных нами катализаторов протекают и побочные реакции, чем и объясняется наличие в газе, полученном в результате разложения паров метанола, таких компонентов как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и др.

Как уже было указано в сообщении 1-м, активность исследуемой нами каталитической системы и энергия активации процесса разложения метанола в присутствии ее зависят от количественного соотношения между сульфидами цинка и меди в катализаторе до восстановления. Это может быть объяснено тем, что от соотношения  $\text{ZnS}$  к  $\text{CuS}$  зависит скорость восстановления и физико-химическая структура восстановленного катализатора, в частности этим соотношением определяются размеры и строение мельчайших частиц, из которых построен катализатор, развитие и степень экранирования его активной поверхности посторонними веществами. Подробные обсуждения связи между активностью, энергией активации и составом данной каталитической системы будут разобраны в одном из следующих сообщений.

## ВЫВОДЫ.

1. Была исследована каталитическая активность метанольных цинк-медных сульфидных катализаторов, имевших до восстановления следующий состав:

$\text{ZnS} + 20\% \text{ CuS}$ ;  $\text{ZnS} + 25\% \text{ CuS}$ ;  $\text{ZnS} + 30\% \text{ CuS}$ ;  $\text{ZnS} + 35\% \text{ CuS}$ ;  $\text{ZnS} + 50\% \text{ CuS}$  и  $\text{ZnS} + 70\% \text{ CuS}$ .

Исследование активности производилось на установке, описанной в сообщении 1-м в области температур 250—425°C и объемных скоростях паров метанола от 420 до 2100.

2. Продолжительность восстановления катализаторов с 20—70%  $\text{CuS}$ , во-первых, больше аналогичной величины, характерной для катализаторов с малым содержанием  $\text{CuS}$  от 0 до 16% и, во-вторых, оно возрастает с повышением содержания  $\text{CuS}$  в катализаторе от 15—20 часов (для 16%  $\text{CuS}$ ) до 40 часов (катализатор с 70%  $\text{CuS}$ ).

3. Для указанной группы катализаторов так же, как и для катализаторов с меньшим содержанием  $\text{CuS}$  при постоянной температуре процент разложения метанола падает с увеличением объемной скорости, однако это понижение процента разложения, как правило, отстает от возрастания объемной скорости. При постоянной объемной скорости процент разложения метанола возрастает с повышением температуры.

4. Изученная группа катализаторов оказалась менее активной по сравнению с катализаторами, содержащими невысокий процент  $\text{CuS}$  (до 16%). Температуры начала разложения и температуры 100% разложения паров метанола при объемной скорости 420—600 соответственно равны 275—300° и 375—425°C, т. е. значительно превышают аналогичные величины для катализаторов с меньшим содержанием  $\text{CuS}$ .

5. Данная группа катализаторов обладает повышенной селективностью действия. В исследованных условиях состав газа мало зависит от состава катализатора, температуры и объемной скорости и характеризуется низким содержанием метана, углекислоты и органических примесей.

6. Распад метанола протекает по закону, характерному для реакций, имеющих кажущийся нулевой порядок. Вычислены константы скорости по уравнению Курина.

7. При отложении  $\log$  константы скорости против  $\left(\frac{1}{T}\right)$  для всех катализаторов этой группы в температурной области 350—375°C наблюдается направленный кверху перелом прямой  $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , указывающий на наличие двух последовательных реакций. Энергии активации этих двух процессов в зависимости от состава катализатора оказались равными 17 000—31 100 и 44 400—67 000 кал/моль.

8. По прежнему делается предположение, что разыгрывающиеся в адсорбционном слое процессы состоят из разложения паров метанола на формальдегид и водород и последующего затем распада формальдегида на окись углерода и водород. Причем, лимитирующей скоростью стадией процесса в области пониженных температур от 275 до температуры перелома прямой  $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$  является разложение формальдегида на  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , а при повышенных температурах (выше температуры излома прямой) разложение метанола на формальдегид и водород.

#### ЛИТЕРАТУРА.

1. Н. П. Курина и Н. Н. Танцов—Известия Томского индустриального института им. С. М. Кирова. Том 59, выпуск III, 1941 г.
2. Долгов, Карпинский и Силина—Химия твердого топлива, 5, 470, 1934.
3. Dohse, Z—Phys. Chem., 8, 3, 159, 1930.
4. Frolich, Fenske и Davidson—Ind. Eng. Chem. 21, 109, 1929.
5. Nussbaum и Frolich—Ind. Eng. Chem., 23, 1387, 1931.