

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ SO_2 В SO_3 .

СООБЩЕНИЕ 1.

Активность железо-медных катализаторов:

Н. П. Курин, С. А. Сигов, Г. И. Семенова и М. Н. Воробьева.

Как известно, при атмосферном давлении реакция $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ в газовой фазе, в той области температур, в которой равновесие благоприятно сдвинуто в сторону образования серного ангидрида, протекает с неизмеримо малой скоростью, если реагирующие молекулы SO_2 и O_2 не активируются какими-либо другими видами энергии, кроме тепловой (напр. электрические разряды). Причины подобной реакционной инертности кроются в том, что атомы в молекулах SO_2 и O_2 связаны относительно большими силами сродства. Введение необходимых количеств энергии для преодоления этих сил путем нагревания принципиально возможно, но это приведет в ту область температур, в которой протекание реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ становится термодинамически невозможным.

Активирование молекул другими видами энергии, например, электрической (тихие и искровые разряды), ультразвуковой может обусловить протекание реакции при низких температурах, но практические результаты, полученные по активированию этими способами ряда других химических реакций, пока невелики, так как расход энергии на единицу продукта остается слишком большим. Наиболее плодотворным оказался каталитический путь. Применение гомогенных (окислы азота) и гетерогенных катализаторов, снижающих или раздробляющих на части необходимую при некаталитическом процессе энергию активации, позволило с достаточно большими скоростями в грандиозных технических масштабах осуществить процесс получения серной кислоты. Причем за последний период времени в мировой сернокислотной промышленности наметился сдвиг в сторону производства контактной серной кислоты, применяемой, в частности, в военной промышленности. Исследованиями различных авторов (обзор работ с указанием авторов ¹⁾) было установлено, что твердыми катализаторами для ускорения реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ могут являться многие вещества,

однако из них наиболее активными считаются платина и различные соединения ванадия. Платиновые катализаторы дороги и весьма чувствительны к контактному яду, что приводит к большим затратам на предварительную очистку газа; ванадиевые катализаторы менее чувствительны к ядам, но так же, как и платина являются относительно дорогими. Поэтому проблема отыскания более дешевых и достаточно активных катализаторов, отличных от платины, представляет существенный интерес как для теории, так и для практики.

Исходя из вышеизложенного, нами предприняты систематические исследования активности неплатиновых катализаторов с железной основой.

Первое наблюдение, из которого можно было сделать заключение о каталитической активности окиси железа, было сделано Blondeau²⁾. Этот исследователь, пропуская смесь SO_2 с воздухом через фарфоровую трубку, наполненную песком с примесью глины и железа, наблюдал образование небольших количеств серной кислоты, однако дальнейших опытов в этом направлении им проведено не было. Wöhler и Mahla³⁾ первые поставили специальные опыты по выявлению каталитической способности окисей железа, меди и хрома. Эти авторы нашли, что нагретые до слабого каления чистые окиси железа, меди и хрома, или совместно осажденные окислы последних двух металлов вызывают интенсивное образование SO_3 при пропускании через них смеси сернистого газа и воздуха. Работы Wöhler и Mahla возбудили известный интерес к окислам железа и меди, как катализаторам для контактного процесса получения серной кислоты; был заявлен ряд патентов (смотри, напр. 4). Однако промышленное применение окиси железа в форме колчеданных огарков нашла лишь в конце прошлого столетия в способе общества химических заводов в Мангейме, опубликованном в 1898 году.

В начале текущего столетия наряду с патентами появляется целый ряд исследовательских работ, имеющих целью выяснить условия каталитического окисления сернистого газа в присутствии окиси железа. Одной из первых работ, посвященных специально этому вопросу, является работа Lunze и Pollit⁵⁾. В этих опытах было найдено, что при пользовании чистой окисью железа максимум превращения лежит при 620°C и составляет 47,5%; ниже 600°C выхода незначительны. При применении колчеданных огарков и скорости газового потока всего лишь $25 \text{ см}^3/\text{мин.}$ при содержании $\text{SO}_2 = 5\%$ в исходном газе максимум был достигнут в 46,9%. В более новой работе Lunze и Reinhardt⁶⁾ осуществляя более тщательный контроль температур при пропускании через чистую окись железа газовой смеси, содержащей 2,4% SO_2 со скоростью газового потока 25 мл/мин. (температура 625°C) получили максимум превращения 70,5%, причем, начиная уже с 400°C , наблюдалось значительное повышение активности катализатора. Knietsch⁷⁾ также изучал действие окиси железа, как катализатора. По приведен-

ной в работе Knietsch диаграмме максимальное превращение равное всего лишь 47%, постигалось при температуре 550°C и скорости пропускания газа, равной 500 мл/минута.

С целью раскрытия механизма процесса каталитического окисления сернистого газа кислородом в присутствии окиси железа Keppeler⁸⁾, d'Ans⁹⁾, L. Wöhler и Pluddemann и Wöhler¹⁰⁾ предприняли специальные исследования. Основным лейтмотивом этих работ была проверка приложимости теории промежуточных соединений к данному каталитическому процессу. Ими были выяснены условия, при которых реагирующие молекулы сернистого газа и кислорода, вступая во взаимодействие с окисью железа, дают сульфаты закисного и окисного железа, которые можно рассматривать, как промежуточные соединения в каталитическом процессе. На основании температурной зависимости упругости диссоциации этих соединений определялись те оптимальные выходы, которые могли быть получены на окиси железа. По указанию этих исследователей температурные оптимумы лежали, как правило, выше 600°C и поэтому оптимальные выходы реакции окисления SO₂ в SO₃ не должны превышать величины порядка $\sim 74\%$.

Из работ, посвященных исследованию железных катализаторов, проведенных в последнее время, следует отметить работы Neumann и Goebel¹¹⁾, Neumann и Güttner¹²⁾, Лукьянова с сотрудниками¹³⁾, Кузьминых и Турхан¹⁴⁾.

Neumann и Goebel исследовали активность как чистой окиси железа, так и в присутствии различных активаторов (окислы висмута, калия, стронция и олова) в температурном интервале 500—700°C и при скорости пропускания газовой смеси 150 и 300 мл/минута. На чистой окиси железа при 7% содержании SO₂ в газе оптимальная степень превращения была достигнута при 625°C и равнялась 69,5% (скорость газа 150 мл/мин.). Введение в окись железа 4% окиси висмута оказало благоприятное влияние на активность окиси железа. Оптимальная степень превращения, наблюдаемая также при 625°C, составляла уже 72,2%, т. е. 94,6% от равновесного. Окись калия, введенная в окись железа в количестве 40%, сильно ухудшила каталитические свойства железа, (максим. выход при t-ре 700°C—52,1%), а окись стронция лишь немногим их улучшает (температура оптимума 600°C максимальная степень превращения 71,2%). Катализатор, полученный путем смешения молекулярных количеств окисей железа и олова, оказался значительно более активным; максимальная степень окисления, отмеченная при температуре 600°C, оказалась равной 76,2%. Окислы мышьяка также оказались способными активировать окись железа.

Результаты работ Neumann с сотрудниками указывают на принципиальную возможность увеличения активности железных катализаторов путем введения прамотеров, однако полученные им результаты не слишком велики. Может быть, самые активные формы катализаторов ввиду небольшого количества

исследованных составов для данной пары окислов (напр., окись железа + активирующий окисел) ускользнули от внимания исследователей. Количество исследованных активаторов также не велико и, наконец, выявление влияния процесса приготовления катализаторов с железной основой на их конечную активность не являлось предметом подробных исследований. Каталитические свойства чистой окиси меди были исследованы Neumann¹⁵⁾, при этом оказалось, что это вещество является слабым катализатором в процессе окисления SO_2 в SO_3 кислородом. Максимальный процент окисления, наблюдаемый при температуре 700°C , составлял 58,73%. При температуре же 450°C аналогичная величина равнялась всего лишь 0,14%. Несмотря на невысокую активность окиси меди еще Lunpre и Pollitt⁵⁾ в своих исследованиях указывали, что примесь окиси меди к окиси железа (напр., применение колчеданных огарков, содержащих медь) повышает каталитическое действие огарков. Kerpele⁸⁾ показал, что окись меди значительно легче восстанавливается двуокисью серы и этим объясняет активирующее действие CuO на окись железа.

Из приведенных работ видно, что, несмотря на проявленный интерес по отношению окиси железа, как катализатору, его каталитические свойства, в особенности в присутствии активаторов, изучены весьма мало. Поэтому для восполнения существующего в этой области знаний пробела мы поставили себе целью провести систематические исследования активности железных катализаторов, промотированных различными активаторами. В настоящем сообщении мы даем результаты, которые были нами получены при исследовании катализаторов, состоящих из смесей окисей железа и меди, смешанных в различных соотношениях.

Экспериментальная часть

Большинство исследователей каталитический процесс окисления окиси серы в трехокись изучали динамическим методом (исключение составляют работы Bodenstein¹⁶⁾, который для установления кинетики процесса окисления на платине пользовался статическим методом), причем катализатор тем или иным способом получался в виде кусочков и загружался в контактные аппараты, представлявшие из себя обычно широкие трубки из кварца или стекла. Так, в работах Neumann с сотрудниками контактные трубки имели диаметр 2 см, длина слоя катализатора составляла 20 см. В качестве нагревательных приборов обычно использовались трубчатые электропечи, в которых теплообмен между помещенным в них контактным аппаратом и стенками электропечи осуществлялся через воздух. Подобная техника эксперимента подкупала своей простотой, но, наряду с этим она обладает одним весьма существенным недостатком. Дело в том, что реакция образования серного ангидрида из кислорода и сернистого газа протекает с выделением значительного количества

тепла (21550 кал. на 1 моль SO_2) и это приводит к тому, что, вследствие несовершенного теплообмена, температура катализатора в процессе опыта различна как по сечению, так и по длине контактного аппарата. Наблюдаемые здесь разности температур могут достигать значительных размеров, и применение печей с различной густотой электронагревательной обмотки не может полностью устранить эти искажения температуры. Использование для измерения температур термометра, могущего передвигаться вдоль оси контактной трубки, приводит лишь к констатации наблюдающейся разности температур в различных частях контактного аппарата и поэтому во всех этих случаях наблюдаемая активность катализатора относится обычно к какой-то средней температуре, что, учитывая сложность температурной зависимости активности катализатора, не может быть признано правильным.

Исходя из вышеизложенного, мы задались целью изучать активность катализаторов в условиях по возможности близких к изотермическим. С этой целью контактный аппарат был изготовлен из тонкостенной тугоплавкой стеклянной трубки диаметром 5 мм. Это должно было привести к минимальным температурным разностям по поперечному сечению аппарата далее; для быстрого отвода теплоты реакции, а тем самым и для создания одинаковой температуры по длине контактного аппарата, последний погружался в жидкостный термостат. В качестве теплопринимающей жидкости был применен плав из 55% KNO_3 и 45% NaNO_3 . Смесь этих двух селитр находится в жидком виде в области температур 230—635°C и представляет весьма легкоподвижную жидкость, обеспечивающую интенсивную теплопередачу. Схема установки изображена на рис. 1.

Воздух из попеременно работающих стеклянных газгольдеров (11) под постоянным давлением, создаваемым столбом воды из водонапорной склянки (10), пропускаться через абсорберы (12) и (13). В первом из них происходила очистка воздуха от углекислоты 40% раствором едкого натра и во втором, наполненном концентрированной серной кислотой (уд. вес 1,84), воздух освобождался от паров воды. Из абсорбера (13) осушенный воздух направлялся в двухкапиллярный реометр (14), с помощью которого регулировалась и измерялась скорость воздушного потока.

Сернистый газ из баллона (1) перепускался в стеклянный газгольдер (2), откуда под напором воды из склянки с постоянным уровнем (10) для осушки направлялся через абсорберы (3), наполненные концентрированной серной кислотой. С целью предотвращения больших потерь сернистого газа, вследствие его растворения, поверхность воды в газгольдере (2) защищалась слоем вагонного масла толщиной 2 см. Другие, испытанные нами сорта масел (напр., вазелиновое, трансформаторное, машинное), оказались для этой цели мало пригодными, так как в присутствии их сернистый газ довольно быстро поглощался жидкой фазой. Пред-

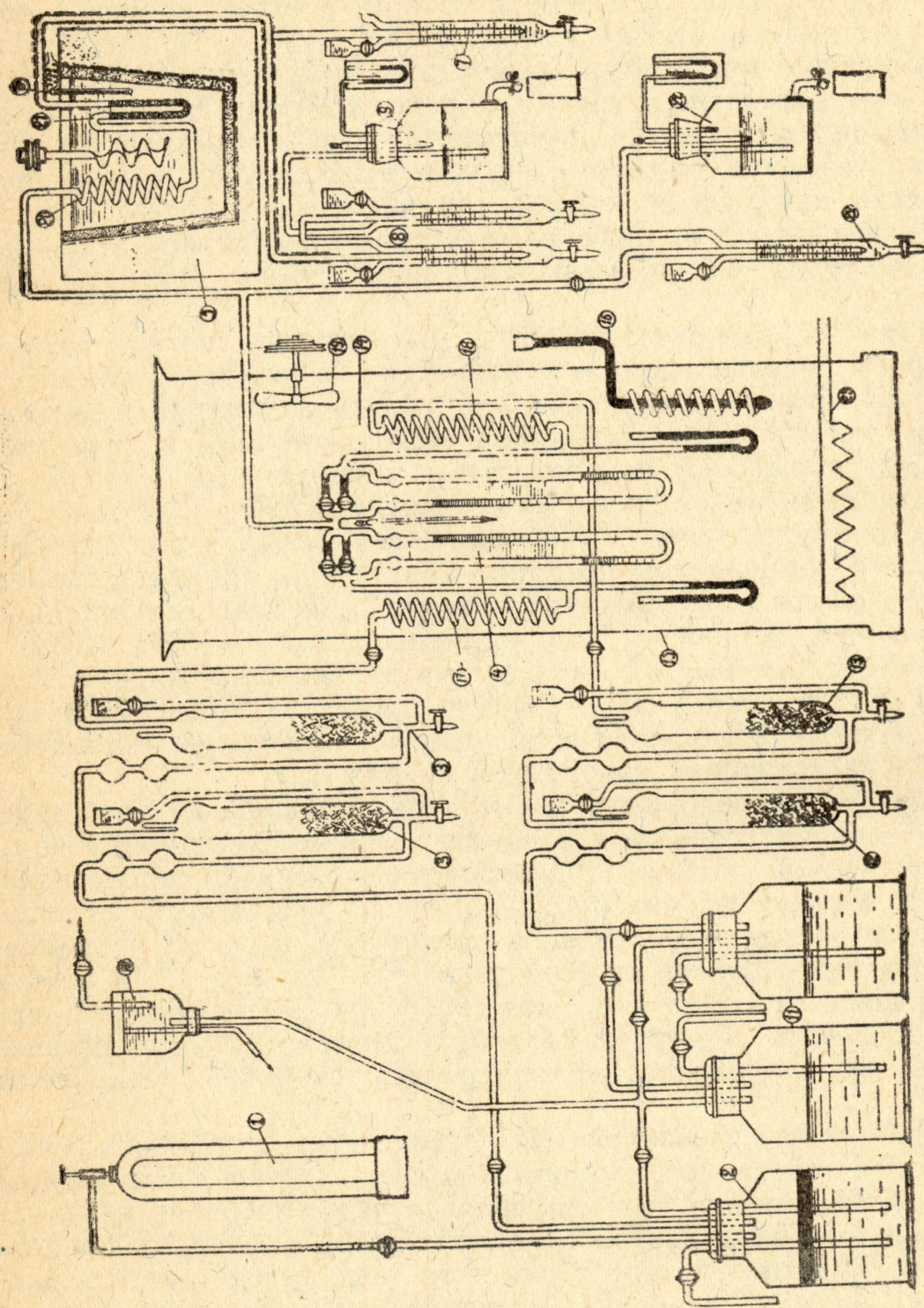


Рис. 1. Схема установки для исследования активности железно-медных катализаторов для окисления сернистого газа в серный ангидрид.

варительное перепускание сернистого газа из баллона (1) в газгольдер (2) было предусмотрено в целях экономии, так как создание строго постоянного давления перед реометрами без газгольдера (2), напр., посредством моностага, неизбежно привело бы к выпуску значительных количеств сернистого газа в атмосферу.

Из абсорбера (3) осушенный сернистый газ проходил через двухкапиллярный реометр (4) и после смешения с воздушным потоком направлялся на контактирование. Достаточная точность измерения скорости газовых потоков достигалась тем, что были применены реометры с большой разностью уровней (700 мм) серной кислоты (уд. вес = 1,84) в коленах высокого и низкого давлений. Чтобы избежать влияния обычно колеблющейся температуры воздуха в лаборатории на показания реометров, последние были заключены в воздушный термостат (15), в котором, с помощью ртутно-толуолового терморегулятора с развитой поверхностью и выполненного в виде змеевика (16), поддерживалась температура в $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, равная температуре калибровки реометров. Перед поступлением в реометры газы предварительно подогревались до температуры термостата в змеевиках (17), (18). Термостат (15) для укрепления теплопередачи был снабжен пропеллерным вентилятором (19). После реометров смесь сернистого газа с воздухом проходила через змеевик (20), наполненный дробленым катализатором контактный аппарат (21) и направлялась между опытами через сосуд (7) в атмосферу, а во время опытов через два поглотителя SO_2 Рейха (8) в аспиратор (9). Высота жидкости в сосуде (7) подбиралась таким образом, чтобы при переключении газа в абсорберы (8) не происходило изменения скорости газового потока, что легко заметить по изменению показаний реометров. Термостат (15), в котором были помещены змеевик (20) и контактный аппарат (21), состоит из тигельной электропечи больших размеров (№ 5) и вставленного в нее железного тигля из 2-миллиметрового железа. Тигель наполнялся плавом NaNO_3 и KNO_3 . Печь подвешена на блоках к раме и ее вес уравновешен свинцовыми грузами, что позволяет с небольшой затратой усилий поднимать и опускать печь. Подвижная конструкция термостата была обусловлена тем обстоятельством, что непрерывная круглосуточная работа на установке, по условиям работы в лабораториях, была невозможна. Поэтому для предотвращения раздавливания застывающим плавом контактный аппарат и змеевик необходимо было удалять из жидкости термостата. Достигалось это тем, что термостат вместе с плавом опускался вниз. Несколько большие затруднения возникали при погружении контактного аппарата и змеевика в расплавленную селитру. В этом случае при быстром подъеме печи не успевшее прогреться стекло контактного аппарата и змеевика растрескивается, поэтому поднятие печи и погружение стеклянных деталей производилось более медленно, чем спуск ее.

Для поддержания постоянной температуры в термостате в первых пробных опытах был установлен воздушно-ртутный тер-

морегулятор, однако вследствие большой тепловой инерции печи температура поддерживалась с точностью $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

В дальнейшем регулирование температуры осуществлялось путем изменения силы электротока в обмотке печи термостата, что достигалось посредством изменения сопротивления реостата, который вместе с амперметром был последовательно включен в обмотку печи.

В этом случае, при самых неблагоприятных условиях работы (резкие колебания напряжения тока в сети), температура поддерживалась постоянной с точностью $\pm 1^{\circ}\text{C}$, в большинстве же случаев колебания температуры были значительно меньше. Температура жидкости термостата, а, следовательно, и температура контактного аппарата регистрировались с помощью платино-платино-родиевого термоэлемента (6). Для достижения хорошей герметичности установки соединение отдельных аппаратов друг с другом осуществлялось посредством спайки, исключение составлял контактный аппарат: он присоединялся на шлифах. Для проверки состава газа перед контактированием, параллельно к линии газа был включен аппарат Рейха (22).

Приготовление катализаторов.

Как известно, активность катализаторов определяется не только характером отдельных компонентов, входящих в состав катализатора, но в сильнейшей степени она зависит также от способа приготовления катализатора. В этом отношении наиболее характерной и поучительной является история разработки активных катализаторов для производства синтетического аммиака и метанола. Было затрачено много средств и усилий, прежде чем были получены высокоактивные и устойчивые катализаторы, которые в первоначальных опытах и не обладали всеми необходимыми качествами (смотри, напр., 17). При приготовлении сложных катализаторов обычно стремятся к тому, чтобы осуществить по возможности более тесное соприкосновение друг с другом отдельных компонентов, а также получить тонкую структуру катализатора, характеризующуюся минимальными размерами элементарных частиц.

Железо-медные катализаторы готовились путем смешения в соответствующих количественных соотношениях Fe_2O_3 и CuO .

Fe_2O_3 получались следующим образом: из разбавленного водного раствора (0,5 N) химически чистого азотнокислого железа при нагревании производилось осаждение аммиаком гидрата окиси железа. После фильтрации и тщательной промывки от ионов (NH_4) и (NO_3) горячей дистиллированной водой осадок подсушивался и для окончательного удаления воды в течение 2 часов прокаливался в муфельной печи при температуре 500°C , при этом $\text{Fe}(\text{OH})_3$ переходил в Fe_2O_3 , окрашенную в черный цвет. Полученная таким образом Fe_2O_3 тщательно растиралась в агатовой ступке, при этом порошок приобретал характерную для Fe_2O_3 краснобурую окраску.

Химически чистая окись меди бралась в готовом виде и так же, как и Fe_2O_3 , подвергалась тщательному истиранию. Отвешенные навески порошкообразных окисей железа и меди вносились в стакан с дистиллированной водой и тщательно перемешивались и отфильтровывались.

Полученная смесь слегка подсушивалась и прессовалась в таблетки на гидравлическом прессе до давления 5000 кг/см^2 . Продолжительность прессования при 5000 атм. составляла 5–7 минут. Таблетки для удаления воды снова прокаливались при температуре 500°C и дробились. С помощью сит отбирались куски размером 1–1,5 мм. Прессование катализатора было применено для достижения еще более тесного соприкосновения частиц Fe_2O_3 и CuO , а также для создания хорошей механической прочности катализатора. Последнее обстоятельство имеет большое значение при промышленном использовании катализатора.

Результаты опытов и их обсуждение. На описанной установке были испытаны 11 катализаторов следующих составов:

1.	Fe_2O_3		
2.	99% Fe_2O_3	+	1% CuO
3.	96% Fe_2O_3	+	4% CuO
4.	92% Fe_2O_3	+	8% CuO
5.	90% Fe_2O_3	+	10% CuO
6.	80% Fe_2O_3	+	20% CuO
7.	70% Fe_2O_3	+	30% CuO
8.	60% Fe_2O_3	+	40% CuO
9.	50% Fe_2O_3	+	50% CuO
10.	40% Fe_2O_3	+	60% CuO
11.	30% Fe_2O_3	+	70% CuO

(Активность катализаторов с содержанием CuO от 70 до 100% в настоящее время нами исследуется и результаты будут даны в следующем сообщении).

Активность катализаторов изучалась в зависимости от объемной скорости (от 200 до 1000) и температуры (350 до 600°C) при постоянном составе исходного газа (7% SO_2 , 19,5% O_2 и 73,43% N_2). Под объемной скоростью, в согласии с американскими исследователями (смотри, напр., 18 и 19), которые изучали аммиачные катализаторы и впервые ввели в науку и практику это понятие, мы понимаем то количество объемов газовой смеси при нормальных условиях, которое пропускается через один насыпной объем катализатора в час. Определенная, таким образом, величина объемной скорости с учетом поправки на изменение объема газа с температурой и давлением может быть связана со временем пребывания газа на катализаторе, т. е. временем реакции. Это определение объемной скорости общеизвестно и неизменно применяется учеными и инженерами, работающими в азотной промышленности. Однако рядом авторов, занимавшихся

Проценты окисления SO_2 в SO_3 в присутствии
Исходный состав газовой смеси в объемных % %:

Темпера- тура в °C	Объемная скорость V	Степень окисления				
		Состав				
		Fe_2O_3	99% Fe_2O_3 + 1% CuO	96% Fe_2O_3 + 4% CuO	92% Fe_2O_3 + 8% CuO	90% Fe_2O_3 + 10% CuO
350	200	—	—	20,3	—	—
	400	—	—	10,4	—	—
	600	—	—	4,9	—	—
	800	—	—	1,59	—	—
	1000	—	—	—	—	—
400	200	5,5	4,8	31,0	6,3	14,5
	400	4,4	2,4	15,2	2,5	12,8
	600	2,5	2,0	6,8	0,9	11,2
	800	—	—	2,6	—	9,9
	1000	—	—	—	—	5,5
450	200	11,8	9,0	7,9	10,4	18,0
	400	9,5	3,6	—	4,8	15,7
	600	5,8	2,2	—	3,4	12,6
	800	3,6	1,59	—	—	11,4
	1000	—	—	—	—	7,7
500	200	26,3	25,6	15,7	3,5	23,5
	400	17,4	14,0	6,35	—	21,0
	600	11,0	7,9	3,2	—	18,0
	800	7,5	4,8	—	—	17,0
	1000	6,9	2,6	—	—	15,0
550	200	40,0	42,6	73,4	50,0	35,0
	400	31,0	31,0	60,5	34,0	26,0
	600	24,0	23,0	49,0	23,0	20,2
	800	18,0	17,4	39,8	16,7	17,0
	1000	15,8	14,0	34,0	13,5	—
600	200	65,5	69,0	52,2	59,0	48,0
	400	51,0	50,0	46,0	47,0	36,6
	600	38,6	38,3	39,0	33,0	32,0
	800	28,4	28,3	34,0	24,0	26,0
	1000	26,0	21,7	30,4	20,0	20,0

Таблица 1

железо-медных катализаторов.

 SO_2 —7%; O_2 —19,53%; N_2 —73,47%. $P=1$ ат.

SO_2 в SO_3 в % %					
катализатора в % %					
80% Fe_2O_3 20% CuO	70% Fe_2O_3 30% CuO	60% Fe_2O_3 40% CuO	50% Fe_2O_3 50% CuO	40% Fe_2O_3 60% CuO	30% Fe_2O_3 70% CuO
—	1,2	7,1	26,4	21,7	17,0
—	0,3	3,7	23,7	11,1	13,5
—	—	0,8	18,7	8,7	3,95
—	—	—	14,9	7,1	2,4
—	—	—	9,5	4,8	1,1
35,0	16,5	50,0	28,7	33,2	22,5
11,0	7,6	46,6	27,0	26,1	21,7
4,7	4,8	41,5	26,5	21,9	17,3
3,1	1,5	37,1	20,7	18,1	13,9
1,5	—	32,8	19,2	14,3	11,8
24,0	19,6	32,5	18,4	22,3	19,9
21,8	11,0	27,1	7,9	18,8	12,8
18,6	7,3	24,1	2,4	16,0	9,5
15,3	2,4	20,6	1,6	10,9	6,68
11,0	—	15,7	—	7,3	5,6
36,0	42,5	38,3	20,7	25,9	29,9
27,0	12,7	31,0	18,7	23,9	25,7
20,0	8,9	27,8	16,0	21,1	22,6
17,0	6,4	23,6	17,5	14,3	18,1
16,0	3,2	18,9	7,1	12,0	14,8
52,8	64,0	41,3	29,4	27,9	31,8
34,0	49,0	37,9	27,5	27,0	28,6
27,8	36,9	35,2	18,9	26,1	27,2
23,4	29,6	34,0	15,8	16,5	25,0
20,3	—	21,8	12,6	12,9	17,5
59,8	70,0	62,0	57,1	71,5	73,6
39,0	53,4	58,5	40,5	46,6	52,4
30,9	44,1	52,5	39,9	38,4	39,1
27,9	37,0	43,0	29,4	32,9	35,0
23,3	—	35,2	23,1	31,2	31,8

исследованием катализаторов контактного производства серной кислоты, а также в учебных руководствах по серной кислоте¹⁾ в понятие объемной скорости введено новое содержание, именно, под объемной скоростью понимается то количество объемов чистого SO_2 при нормальных условиях, которое пропускается через один насыпной объем катализатора в час, независимо от концентрации SO_2 в газовой смеси. Поэтому эта величина не может быть непосредственно сопоставлена со временем реакции, что является весьма нежелательным.

Как уже указывалось, исследования производились при температурах $350\text{--}600^\circ\text{C}$. Интересно было знать, насколько активны железо-медные катализаторы в области сравнительно низких температур $350\text{--}450^\circ\text{C}$, при которых по термодинамическим условиям возможно почти полное превращение SO_2 в SO_3 . В температурном интервале $450\text{--}600^\circ\text{C}$ полное превращение SO_2 в SO_3 (при атмосферном давлении) невозможно, однако равновесные выходы еще велики и это, в случае активного катализатора, позволит окислять главные массы SO_2 . Выше 600°C исследовать активность нет смысла, так как равновесие сильно сдвигается в сторону диссоциации SO_3 на SO_2 и O_2 .

Все исследования были проведены при одном и том же начальном составе газовой смеси, который по концентрации SO_2 соответствует газам, применяемым при промышленном производстве контактной серной кислоты.

Процесс исследования катализатора состоял из двух периодов: 1) период формирования катализатора и установления постоянной активности и 2) период непосредственного испытания активности с регистрацией всех необходимых данных.

В первый период через контактный аппарат, наполненный окисным железо-медным катализатором, при $t = 350^\circ\text{C}$ пропускалась газовая смесь указанного выше состава с постоянной объемной скоростью равной 200. При этом было замечено, что концентрация сернистого газа при выходе из контактного аппарата была меньше, чем на входе при одновременном отсутствии в первое время в проконтактированной газовой смеси серного ангидрида. Через некоторое время в отходящих газах появляется SO_3 и затем процент SO_2 в проконтактированных газах становится постоянным, что и характеризовало установившееся стационарное состояние с характерной для этих условий (t -ра, концентрация SO_2 , объемная скорость) конечной активностью катализатора. Таким образом, в этот первый период исследования происходило полное или частичное поглощение катализатором сернистого газа. Поглощение окислами железа сернистого газа также наблюдали Lunge, Kerpele, Neumann и Goebell. Указанные авторы объясняют эти явления сульфатизацией Fe_2O_3 . Продолжительность установления стационарного состояния, связанного с сульфатизацией Fe_2O_3 и CuO ($t = 350^\circ\text{C}$, концентрация SO_2 в газе 7%, объемная скорость 200), равнялась:

Fe_2O_3	3 часа
90% Fe_2O_3 + 10% CuO	6 "
80% Fe_2O_3 + 20% CuO	8 "
70% Fe_2O_3 + 30% CuO	15 "
60% Fe_2O_3 + 40% CuO	20 "
50% Fe_2O_3 + 50% CuO	34 "
40% Fe_2O_3 + 60% CuO	41 "
30% Fe_2O_3 + 70% CuO	45 "

Время сульфатизации для чистой окиси железа по исследованию Neumann и Goebell при температурах ниже 625°C равнялись минимум 3 часам, что согласуется с полученными нами результатами.

Из приведенных данных, а так же рис. 2 видно, что время, необходимое для установления стационарного состояния, во-первых, зависит от состава катализатора и, во-вторых, оно увеличивается с возрастанием процентного содержания окиси меди в катализаторе. Последнее обстоятельство может быть объяснено либо возрастающей плотностью катализаторной массы с увеличением содержания в ней CuO , в результате чего затрудняются процессы диффузии SO_2 и кислорода в толщу кусочка, либо более медленной скоростью сульфатизации CuO по сравнению с Fe_2O_3 . На основании наших опытов мы не можем дать предпочтение одному из сделанных предположений, возможно, что обе эти причины действуют одновременно.

Для всех катализаторов степень сульфатизации Fe_2O_3 и CuO , если судить по количеству SO_2 , пропущенного за время установления стационарного состояния, составляет всего лишь несколько процентов. По данным Kerpeler в технически использованной контактной массе, состоящей из окиси железа, содержалось 9,4% серной кислоты, что согласуется с только что изложенным.

Результаты опытов по исследованию активности железомедных катализаторов, полученные во второй период испытания даны в таблице 1 и изображены на рисунках 3—13, 14—19 и 20—21. Из приведенной таблицы и рисунков 3—13 видно, что при постоянной температуре для всех исследованных катализаторов, степень окисления сернистого газа в серный ангидрид с повышением объемной скорости падает, причем это падение степени окисления, как правило, происходит значительно медленнее, чем возрастает объемная скорость. Так, например, в присутствии катализатора исходная форма которого состояла из чистой окиси железа при температуре 600°C и объемных скоростях 200 и 1000 степень окисления SO_2 в SO_3 соответственно оказалась равной 65,5 и 26,0%, т. е. объемная скорость увеличилась в 5 раз, а степень окисления упала лишь в 2,5 раза. Аналогичная зависимость имеет место и для других температур и катализаторов.

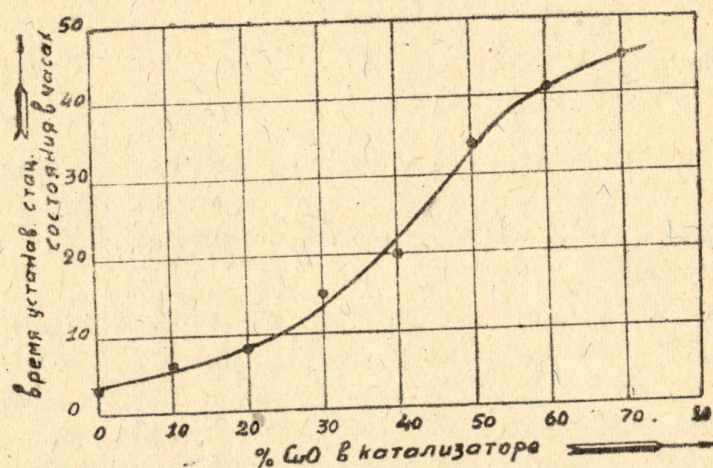


Рис. 2. Зависимость продолжительности установления стационарного состояния от содержания окиси меди в исходной форме смешанных железо-медных катализаторов.

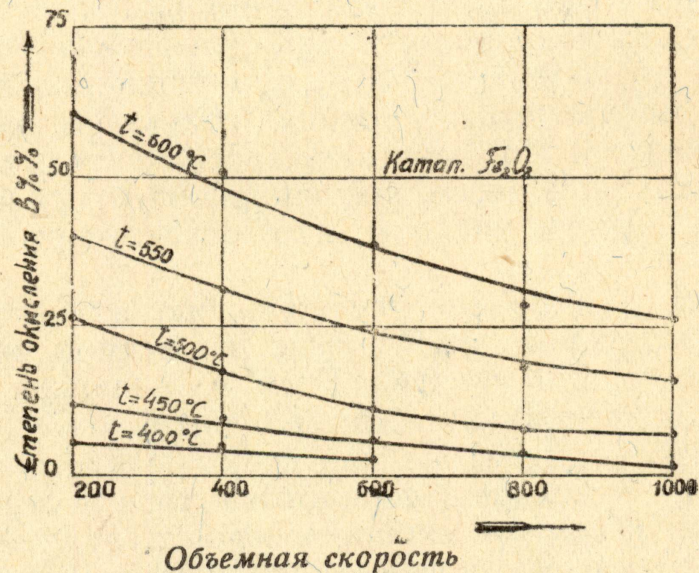


Рис. 3. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от объемной скорости для железо-медных катализаторов.

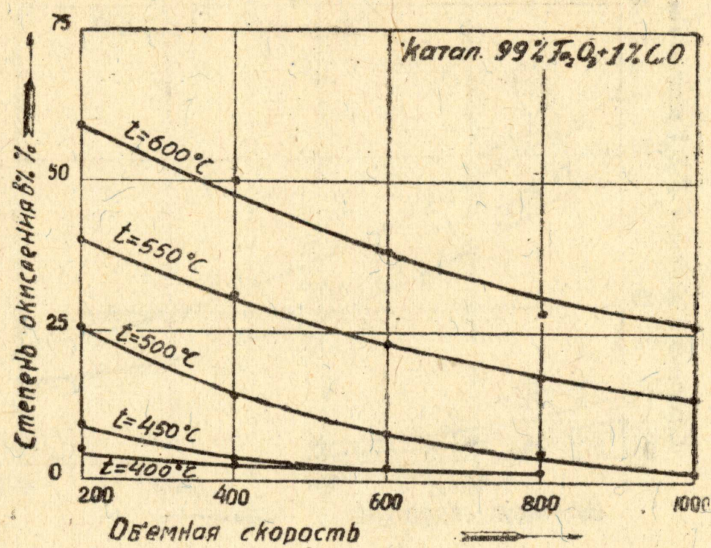


Рис. 4.

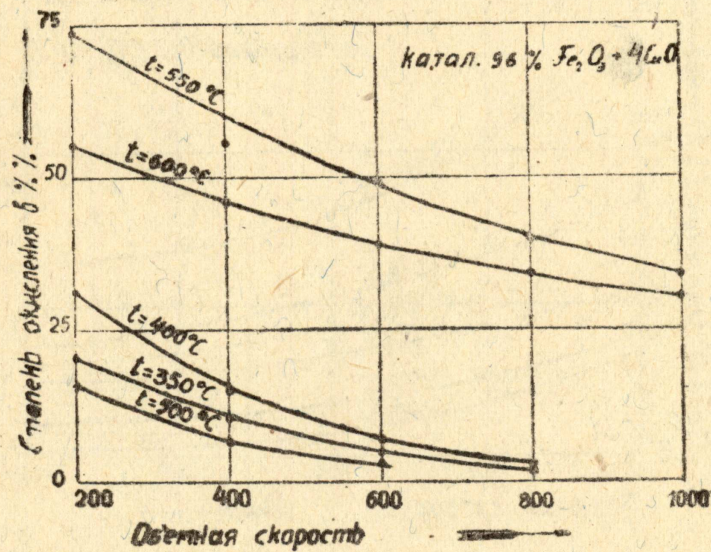


Рис. 4—5. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от объемной скорости для железо-медных катализаторов.

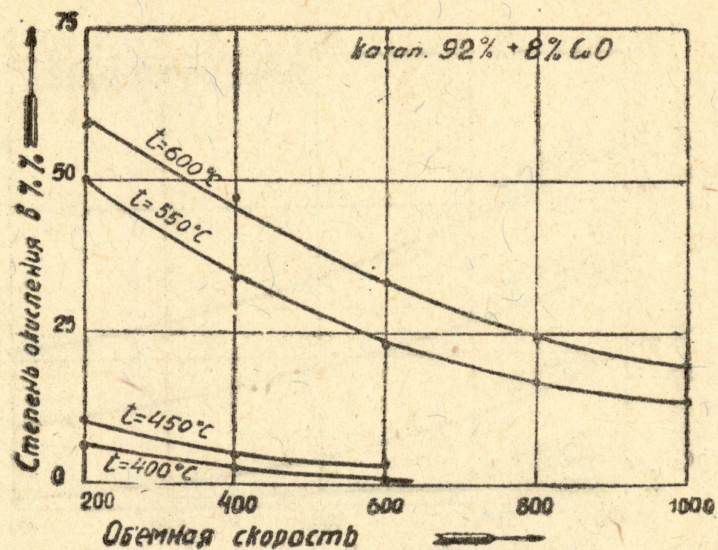


Рис. 6.

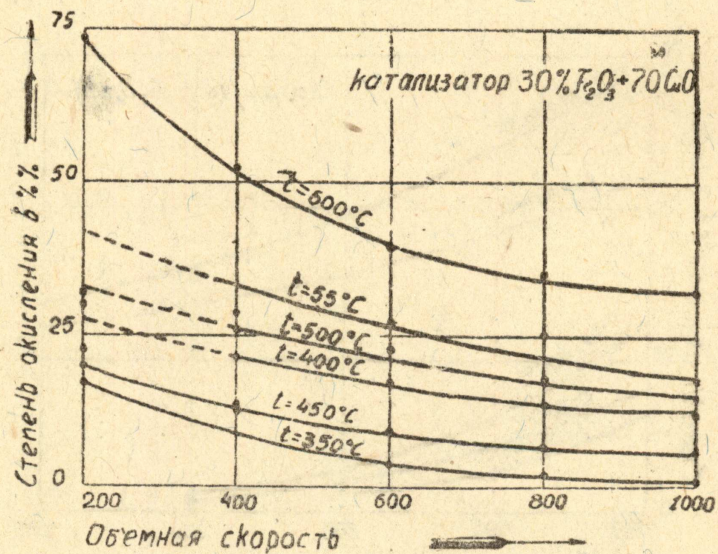


Рис. 6—7. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от объемной скорости для железо-медных катализаторов.

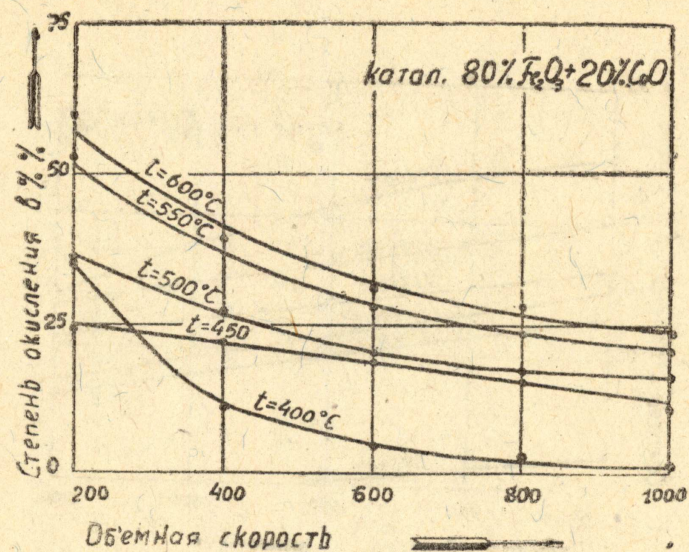


Рис. 8.

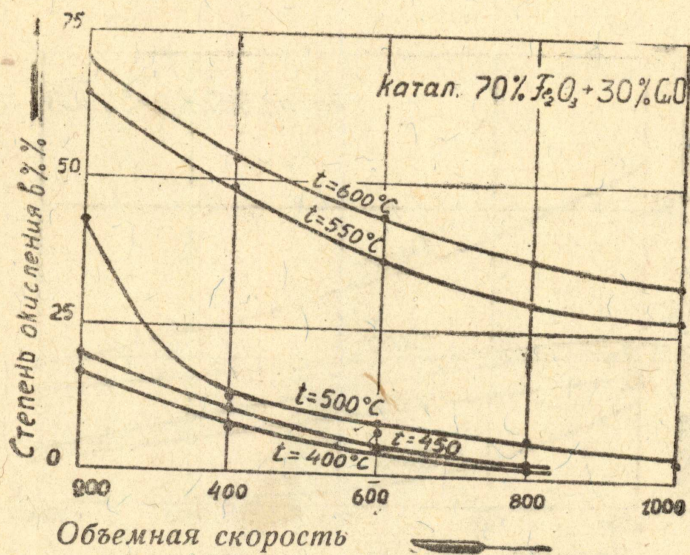


Рис. 8—9. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от объемной скорости для железо-медных катализаторов.

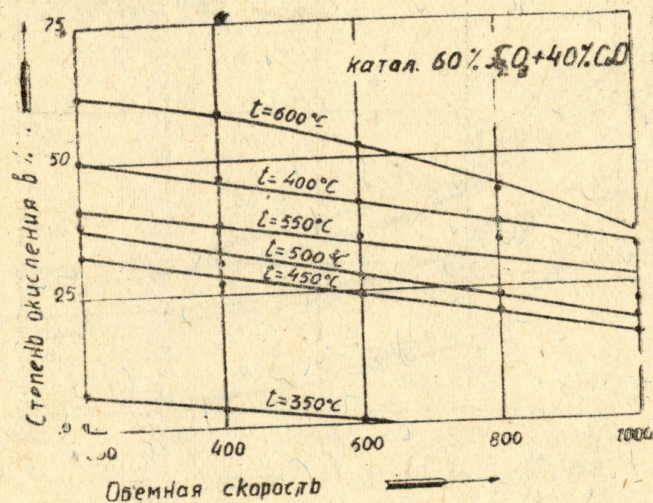


Рис. 10.

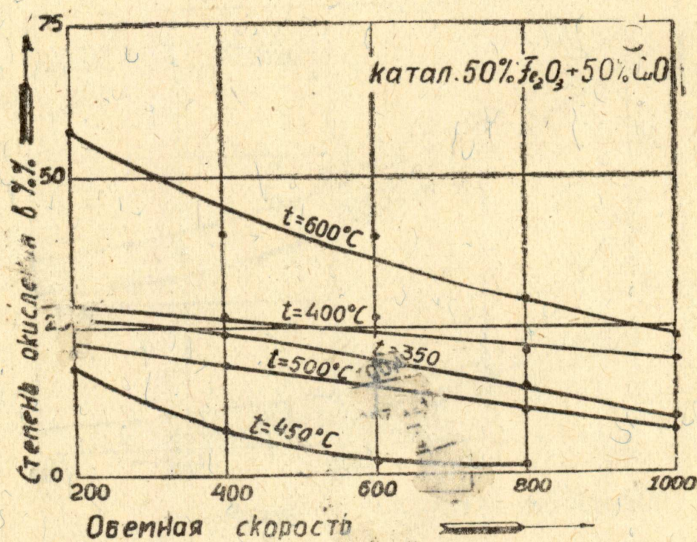


Рис. 10—11. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от объемной скорости для железо-медных катализаторов.

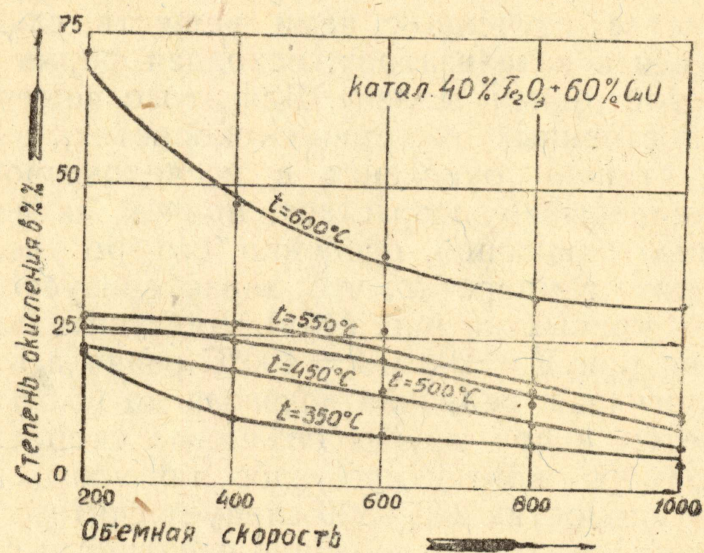


Рис. 12.

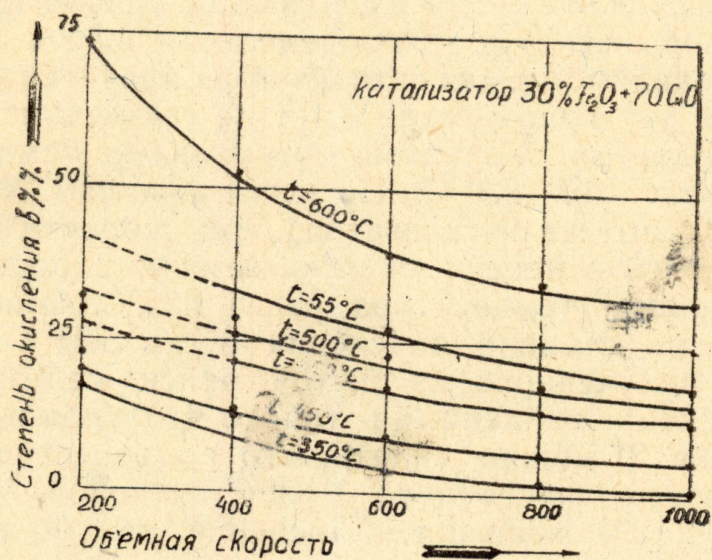
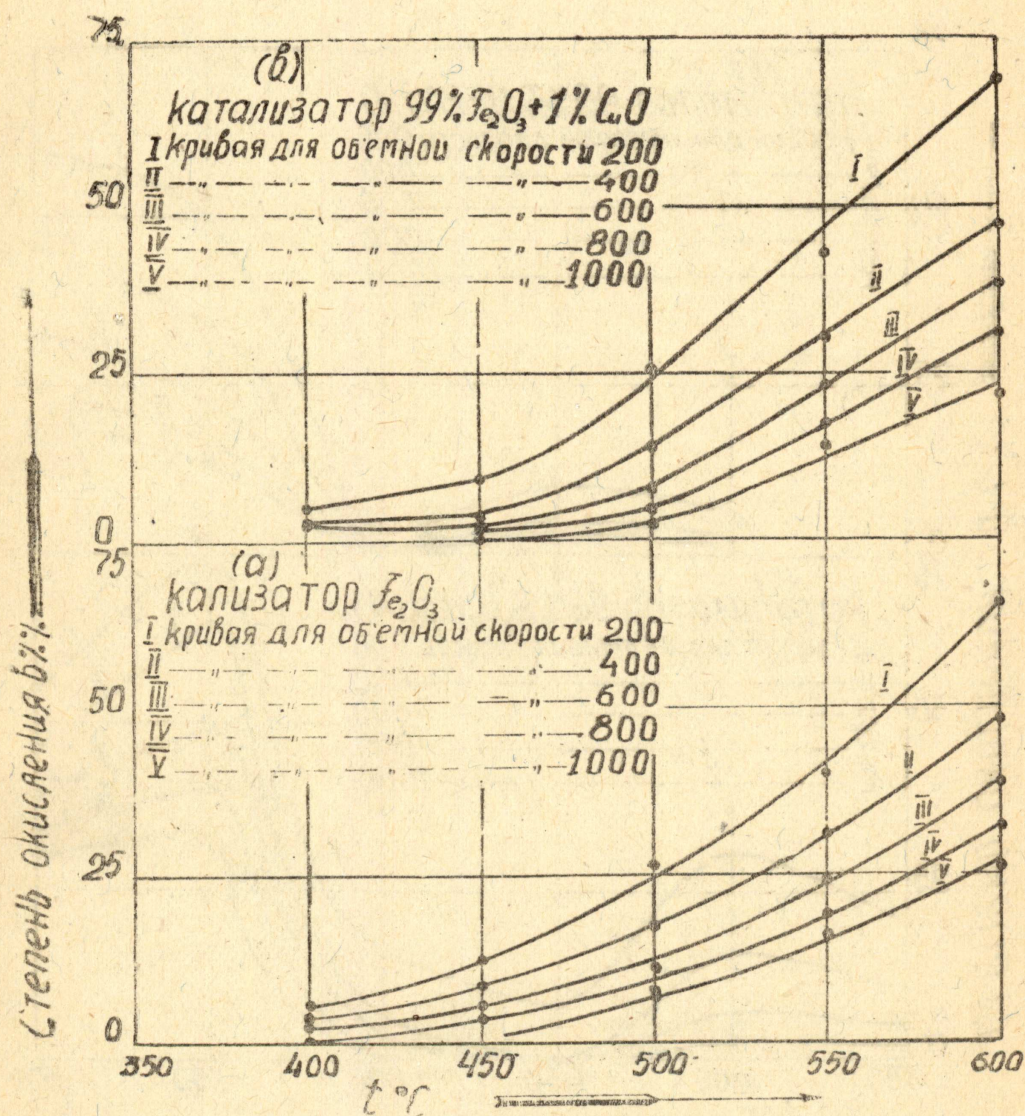


Рис. 12—13. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от объемной скорости для железо-медных катализаторов.

Изотермы скорости реакции в исследованных условиях для всех катализаторов с понижением температуры от 600 до 350°C, как правило, имеют тенденцию выпрямиться, переходя в отдельных случаях в прямые (напр., изотермы 450 и 400°C в присутствии катализатора, состоящего из 90% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\% \text{CuO}$, рис. 7 и друг.).

Переходя к рассмотрению влияния температуры на каталитические свойства изученных нами веществ, следует прежде всего обратиться к катализатору, исходная форма которого состояла из чистой окиси железа. Для этого вещества при различных, но постоянных объемных скоростях, с повышением температуры степень окисления в исследованном интервале температур непрерывно возрастает, причем активность, измеряемая степенью окисления, особенно быстро увеличивается в области высоких температур, что характеризуется более крутым подъемом кривых на рис. (14 а). Действительно, если степень окисления при $V = 200$ и $t = 400^\circ\text{C}$ равнялась 5,5%, то при $t = 600^\circ\text{C}$ аналогичная величина возрасла до 65,5%. Та же картина наблюдается и при других объемных скоростях. Началом вполне измеримого контактирования для этого катализатора при объемных скоростях 200—800 следует считать температуру 400°C, хотя заметное контактирование начинается при несколько более низких температурах (между 350 и 400°C). Максимальные степени окисления нами наблюдаются при температуре 600°C, однако оптимальные температуры, являющиеся, как известно²⁰⁾, функцией объемной скорости, должны лежать выше 600°C, причем, тем выше, чем больше объемная скорость. Сопоставляя ход кривых на рис. 14 а с равновесной кривой (последняя на чертеже не изображена) можно определить область оптимальных температур; повидимому, для катализатора полученного из чистой окиси железа, указанном выше составе газа и в исследованном интервале объемных скоростей оптимальные температуры лежат в интервале 615—630°C. По исследованиям Neumann и Goebell для того же катализатора, при скорости пропускания в 150 мл/мин., что в пересчете на объемную скорость составит ~ 239 , оптимальная температура равна 625°C. Сопоставляя наблюдаемые нами степени окисления SO_2 в SO_3 в присутствии катализатора полученного из чистой окиси железа с аналогичными величинами, найденными только что упомянутыми авторами (см. табл. 2) можно видеть, что примененная нами окись железа оказалась значительно более активной, чем это же вещество в опытах Neumann и Goebell и, тем более, в опытах Lunge и Reinhardt.

Такая повышенная активность полученной нами окиси железа по сравнению с окисью исследованной Neumann и Goebell, повидимому, объясняется тем, что осаждение гидроокиси железа нами производилось из раствора азотнокислого железа, а не из раствора сернокислого железа, как это имело место в опытах указанных авторов.



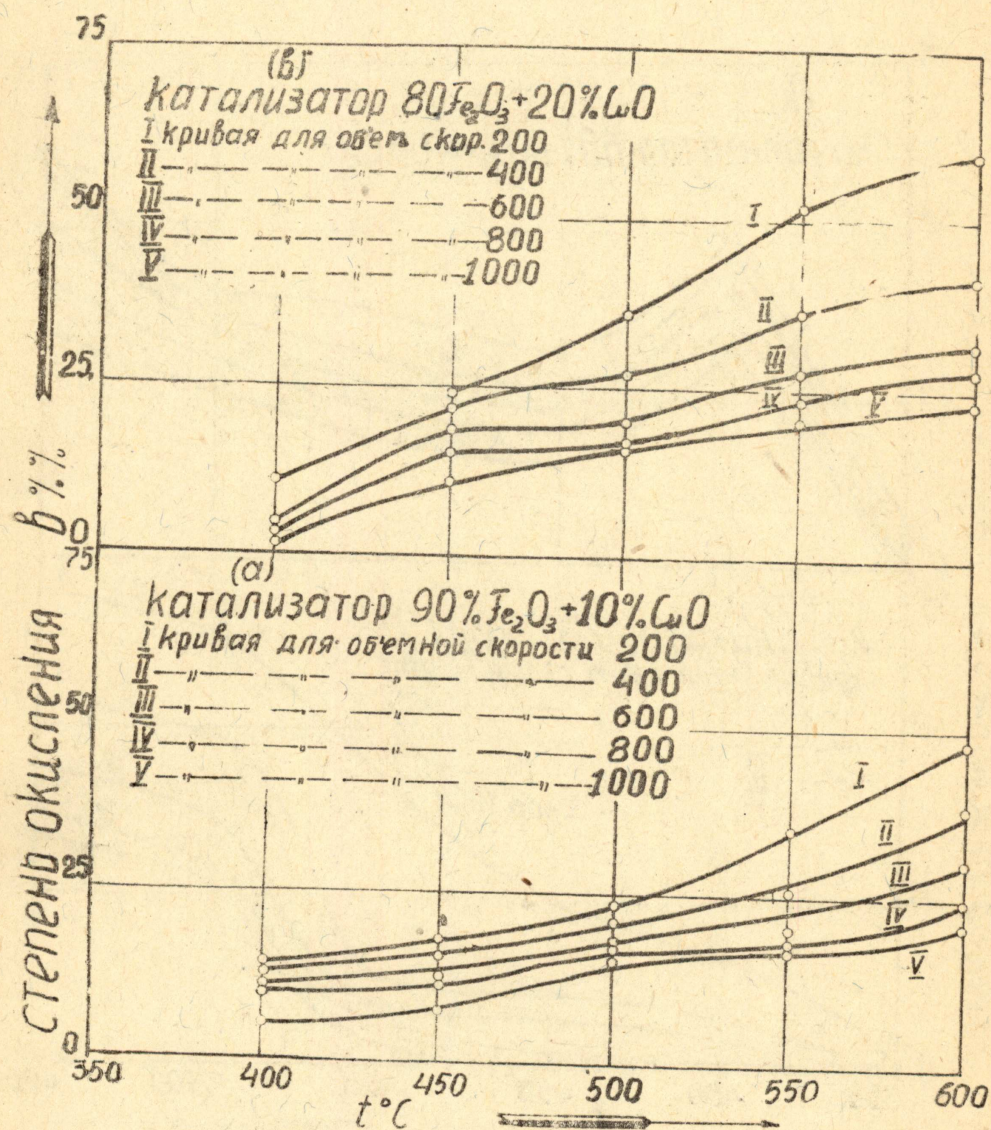


Рис. 16. Зависимость степени окисления SO₂ в SO₃ от температуры для железо-медных катализаторов.

Таблица 2

Температура катализа в °C	Степень окисления SO ₂ в SO ₃ по данным			
	Neumann и Goebell		Наши исследования	
	Объемная скорость			
	250 ¹⁾	500 ²⁾	250 ¹⁾	500 ²⁾
500	13,3	—	24	14
550	18,7	10	38	27,3
600	38,6	30	57	42,5

Кроме этого прессование окиси железа под таким высоким давлением как 5000 *атм* также могло быть причиной повышения активности катализатора.

Переходя к рассмотрению температурной зависимости степени окисления для смешанных катализаторов следует прежде всего отметить, что активность катализатора из CuO по данным Neumann значительно ниже активности чисто железного катализатора. Это характеризуется следующими цифрами, при температурах 450, 500, 550 и 600°C и скорости пропуска газа 150 *мл/мин.*, что соответствует объемной скорости 250. Степень превращения соответственно оказалась равной 0,14; 0,67; 1,90; 22,38%, т. е. с повышением температуры, так же, как и для окиси железа, наблюдается непрерывный рост активности катализатора. Принимая во внимание свойства катализаторов, полученных из чистых Fe₂O₃ и CuO, а также предполагая справедливым закон аддитивности можно было ожидать, что смешанные железо-медные катализаторы, во-первых, будут менее активными, чем чисто железные и, во-вторых, характер температурной зависимости активности смешанных катализаторов должен повторять аналогичные зависимости для чистых железных и медных катализаторов, т. е. кривые процент окисления = $f(t^\circ)$ при постоянных объемных скоростях должны иметь плавный характер без наличия минимумов и максимумов. Действительно, для 4 смешанных катализаторов с 1, 10, 20 и 30% CuO (рис. 14 б, 16 а, 16 б, 17 а) температурная зависимость процента окисления SO₂ в SO₃ выражается, для различных объемных скоростей, плавными кривыми, на всем протяжении которых скорость реакции возрастает с температурой. Так, например, для катализатора, содержащего 1% CuO при объемной скорости 200, степень окисления SO₂ в SO₃ для температур 400, 500 и 600°C, оказалась соответственно равной 4,8; 25,6; 69,0%. Ана-

¹⁾ В опытах Neumann и Goebell скорость пропускания выражалась *мл/минута* на все количество катализатора. Приведенные в этих графах величины объемных скоростей вычислены нами на основании размеров контактного аппарата, высоты катализаторного слоя и величины диаметра чехла для термопары, помещенного в контактной массе. Диаметр чехла в работе Neumann и Goebell не приведен и поэтому мы им задались, приняв его равным 6 *мм*.

²⁾ Проценты окисления при объемных скоростях 250 и 500 определены графически по кривым, изображенным на рис. (14 а).

логичная температурная зависимость имеет место для этого катализатора при всех исследованных объемных скоростях, с той лишь разницей, что кривые процент окисления $= f(t^\circ)$ с увеличением объемной скорости располагаются более полого.

Кривые процент окисления $= f(t^\circ)$ (рис. 17 а) для катализатора с 30% CuO также указывающие на непрерывный рост активности этого катализатора, с повышением температуры имеют особый вид, именно, в области температур 400—500°C и 550—600°C кривые располагаются полого, что указывает на медленный рост активности катализатора с температурой, в области же температур 500 — 550 наоборот происходит резкое увеличение процента окисления.

Совершенно другой вид имеет температурная зависимость процента окисления SO₂ в SO₃ в присутствии 6 смешанных катализаторов, исходная форма которых, кроме Fe₂O₃, содержала 4; 8; 40; 50; 60 и 70% CuO. Именно, во всех этих случаях (рис. 15 а, 15 б, 18 а, 18 б и 19) при всех исследованных объемных скоростях вначале, при повышении температуры с 350°C до 400°C, происходит увеличение процента окисления SO₂ в SO₃, в области температур 400—450°C активность падает и при дальнейшем росте температуры с 450 до 600°C снова наблюдается увеличение активности этих катализаторов. Таким образом, кривые, выражающие температурную зависимость процента окисления SO₂ в SO₃, для всех катализаторов этой группы в области температур 350—600°C имеют по 1 максимуму и 1 минимуму. Причем, максимум, как правило, наблюдается при 400°C и минимум при 450°C. Исключение составляют катализаторы, содержащие 4% и 50% CuO: для первого из них наблюдается и второй максимум активности при температуре 550°, для второго первый максимум и минимум лежат при более высоких температурах, именно, соответственно при 450 и 500°C.

Весьма интересным является то обстоятельство, что в присутствии части катализаторов этой группы (с содержанием CuO—4,8 и 50%) степень окисления SO₂ в SO₃ при температуре минимума, в пределах примененных объемных скоростей, оказывается близкой или равной нулю, и, таким образом, эти катализаторы при более низких температурах (350°C) оказались значительно активнее, чем при 450°C. Для всех других катализаторов этой группы абсолютная величина процента окисления при температуре минимума либо почти равна проценту окисления при 350°C или значительно превышает его (см. напр. рис. 17 б). Возрастание активности катализаторов при увеличении температуры выше температуры минимума активности происходит с различной интенсивностью. Для таких катализаторов, исходная форма которых содержит 4 и 8% CuO активность особенно резко возрастает в области температур 500—550°C (рис. 15 а и 15 б). Наоборот, для катализаторов с 40, 50, 60 и 70% CuO при повышении температуры от 450 до 600°C наблюдается равномерное, сравнительно медленное, повышение актив-

ности, что характеризуется более пологим расположением кривых на рис. (17 b), (18 a), (18 b) и (19).

Для исследованных нами смешанных железо-медных катализаторов наибольшие проценты окисления SO_2 в SO_3 при всех объемных скоростях были наблюдаемы при температуре 600°C , т. е. наивысшей температуре, которую мы применяли в своих опытах. Исключение составляет катализатор, содержащий 4% CuO , который дал наибольшие проценты окисления при температуре 550°C (рис. 15a).

Таким образом, наивысшая активность смешанных железо-медных катализаторов в условиях исследования наблюдается при температуре 600°C , однако максимально возможные степени окисления должны лежать в области более высоких, нежели 600°C , температур.

Для выяснения влияния добавок окиси меди на активность железо-медных катализаторов по данным таблицы 1 были построены рис. 20a, 20b, 20c, 21a, и 21b, в которых по оси ординат были отложены степени окисления SO_2 в SO_3 , а по оси абсцисс процентное содержание окиси меди в железо-медном катализаторе до его употребления; линии I, II, III, IV и V на этих рисунках характеризуются постоянством объемных скоростей. Из этих рисунков видно, что не наблюдается какой-либо простой зависимости, типа той, которую можно было бы предсказать на основании правила аддитивности, между количеством окиси меди в смешанном катализаторе и его каталитической активности, измеряемой процентом окисления SO_2 в SO_3 . Наоборот, при всех исследованных температурах и объемных скоростях кривые (% окисления) $_{T,V} = f$, (% CuO) имеют сложный характер, определяемый наличием нескольких максимумов и минимумов активности, причем получение последних на кривых определяется не только % CuO в катализаторе, но также той температурой (состав газа в наших опытах постоянен), при которой фиксируются проценты окисления. Рассмотрим влияние добавки CuO на активность смешанного железо-медного катализатора при температуре 400°C . При этой температуре, даже при самой малой объемной скорости 200, степень SO_2 в SO_3 в присутствии катализатора, полученного из чистой окиси железа, составляет всего лишь 5,5%, введение 1% CuO приводит к незначительному падению активности катализатора (рис. 20a), увеличение содержания CuO до 4% обуславливает значительное увеличение активности против активности чистой окиси железа; в этом случае процент окисления равен 31%. С увеличением содержания CuO от 4 до 8 % активность снова падает, достигая для катализатора с 8% CuO величин, близких к чистой окиси железа. После небольшого подъема процента окисления для катализатора с 10% CuO наступает медленное падение активности вплоть до катализатора, содержащего 30% CuO . Активность катализаторов, имеющих от 10 до 30% CuO лишь на немного превышает активность чисто железного катализатора.

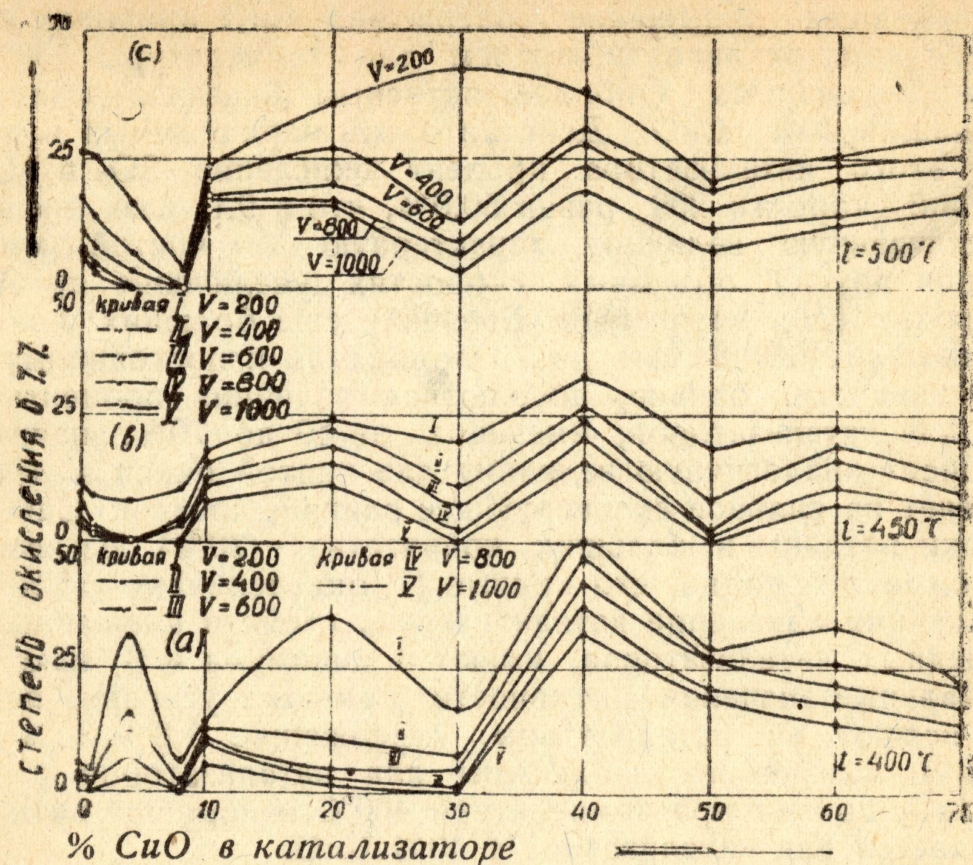


Рис. 20.

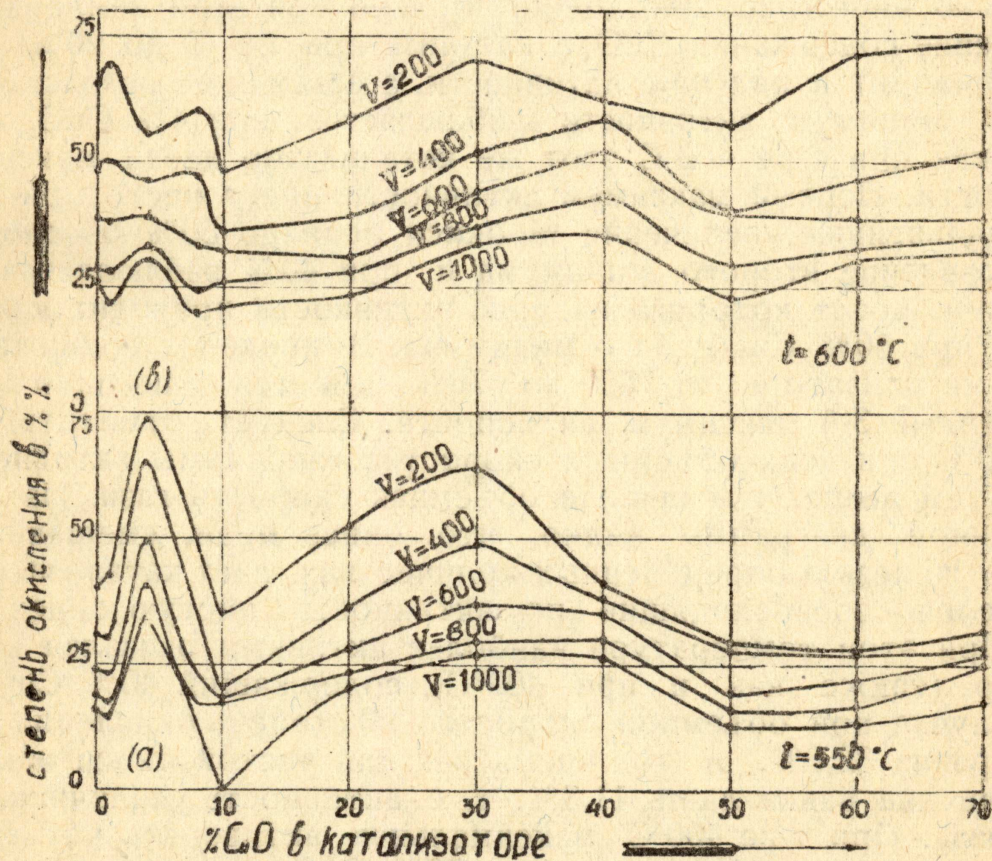


Рис. 20—21. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от содержания CuO в исходной форме железо-медных катализаторов.

Дальнейшее повышение содержания CuO приводит к энергичному росту активности, причем для температуры 400°C из всех исследованных наиболее активным оказался катализатор содержащий 40% CuO . Действительно наблюдаемый в присутствии этого катализатора процент окисления SO_2 в SO_3 при объемной скорости 200 равен 50,0%, что в 9,1 раза превышает соответственную величину, характерную для чистой окиси железа; при других объемных скоростях увеличение активности происходит еще энергичнее. Введение еще больших количеств CuO , нежели 40% вплоть до 70 приводило к постоянному падению активности, однако, абсолютная величина процента окисления для катализаторов, имеющих от 40 до 70%, значительно превышает аналогичную величину для чистой окиси железа, это указывает на сильное активирующее влияние добавок CuO , даже если они введены в больших количествах (70%). Из всего вышеизложенного видно, что кривые $(\% \text{ окисления})_{T,V} = f(\% \text{ CuO})$, выражающие изменение каталитических свойств смешанных железо-медных катализаторов, имеют 3 минимума и 3 максимума. Минимальные значения активности при этих условиях исследования падают на катализаторы, содержащие 1,8 и 30% CuO ; максимум активности наблюдаются для катализаторов с 4,10 и 40% CuO , причем при температуре 400°C наивысшая активность наблюдается для катализатора с 40% CuO .

Поведение каталитической системы при температуре 450°C несколько иное (рис. 20в). Действительно при этой температуре увеличение содержания CuO в катализаторе от 0 до 20% вначале приводит к падению активности, а затем к ее возрастанию. Первый минимум активности наблюдается при 4% CuO , в то время как при т-ре 400°C этот же катализатор давал максимум активности. Первый максимум активности имеет место при 20% CuO , дальнейшее увеличение % окиси меди до 30% обуславливает появление второго минимума и при 40% наблюдается 2-й максимум, после которого падение активности приводит к появлению (при 50% CuO) 3-го минимума. В пределах содержания CuO в катализаторе от 50 до 70% имеется еще один мало выраженный 3-й максимум активности. Следует отметить, что при 450°C при всех объемных скоростях максимумы активности лежат тем выше, чем меньше объемная скорость газа. Из рассмотренной диаграммы видно, что окись меди, смешанная с окисью железа в определенных количествах, дает катализаторы, значительно превосходящие по активности чистую окись железа. При этой температуре наиболее активным оказался катализатор (также как и при 400°C), содержащий 40% CuO . В этом случае при объемной скорости 200 степень окисления SO_2 в SO_3 равна 32,5%, в то время как для чистой окиси железа эта величина равна лишь 11,8%, т. е. активность увеличивается в 2,7 раза. При т-ре 450°C максимальная активность каталитической системы, наблюдаемая при 40% CuO , значительно ниже таковой, регистрируемой при 400°C так, например, при объем-

ной скорости 200 процент окисления SO_2 и SO_3 при 400 и 450°C соответственно равен 50,0 и 32,5%. Однако при т-ре 450° катализаторы, имеющие от 10 по 30% CuO , проявляют большую активность, нежели при 400°C.

Изменение активности данной каталитической системы при температуре 500°C и объемных скоростях от 400 до 1000 в зависимости от процентного содержания окиси меди характеризуется наличием 2 максимумов и 3 минимумов на кривых $[\% \text{ окисления}]_{t,v} = f(\% \text{ CuO})$. Минимальные активности были наблюдаемы для катализаторов, исходная форма которых содержала 8,30 и 50% CuO .

Максимальные активности соответственно падают на катализаторы имеющие 20 и 40% CuO . При температуре 500°C для всех объемных скоростей (за исключением $V = 200$) максимальная активность падает также на катализатор, содержащий 40% CuO . В этом случае окись меди усиливает каталитические свойства окиси железа, правда, увеличение активности, измеряемое процентом окисления SO_2 в SO_3 , учитывая возрастающую активность самой окиси железа, невелико. Так, например, при объемной скорости 200 в присутствии этого катализатора и катализатора из Fe_2O_3 степень окисления SO_2 в SO_3 соответственно равны 38,3% и 26,3%. Большинство исследованных катализаторов при т-ре 500°C оказались более активными, нежели при 450°C; однако самый активный катализатор с 40% CuO при температуре 500°C дал процент окисления меньший, чем 400°C.

Повышение температуры с 500 до 550°C приводит к резкому увеличению активности как чистой окиси железа, так и ее смесей с окисью меди. Кривые (рис. 21а) ($\% \text{ окисления}$) $t,v = f(\% \text{ CuO})$ имеют 2 максимума и 3 минимума. Первый не ярко выраженный минимум имеет место при 1% CuO , 2-й два минимума относятся к катализаторам с 10 и 50% CuO . Максимумы активности данной каталитической системы ($t = 550^\circ\text{C}$) наблюдаются при 4 и 30% CuO , причем максимальный процент окисления равный 73,4% дал катализатор с 4% CuO (процент окисления в присутствии (Fe_2O_3) равен 40%).

Более активными, нежели окись железа, оказались также и катализаторы с содержанием от 20 до 40% CuO . При температуре 600°C (рис. 21в) кривые ($\% \text{ окисления}$) $t,v = f(\% \text{ CuO})$ имеют 1 максимум (40% CuO) и 2 минимума (10 и 50% CuO). Следует отметить, что при этой температуре введение в железный катализатор различных количеств окиси меди не вызывает резких изменений активности получаемых катализаторов. Максимальный процент окисления, отмеченный при объемных скоростях от 400 до 1000 в присутствии наиболее активного катализатора с 40% CuO , лишь на немного превышает соответствующие величины для чистой окиси железа. Интересно также отметить, что при температуре 600°C катализаторы с 50 до 70 CuO оказались значительно активнее, нежели при более низких температурах.

Из всего вышеизложенного ясно видно, что введение в железо-окисный катализатор добавок окиси меди может привести как к увеличению, так и падению активности по сравнению с чистой окисью железа. Для большинства исследованных температур и объемных скоростей самыми активными оказались катализаторы, содержащие около 40% окиси меди. Однако максимальный процент окисления, равный 73,4 (объемная скорость 200), был наблюдаем при температуре 550°C на катализаторе содержанием всего лишь 4% CuO.

Согласно исследований Bodenstein и Fink ¹⁶⁾ скорость реакции $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3$ в присутствии платинового катализатора в области температур 150—250°C, где реакция необратимо сдвинута в сторону образования SO_3 , определяется следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(a-x)}{\sqrt{x}}, \quad (1)$$

где: a — начальная концентрация SO_2 ,

$(a-x)$ и X соответственно концентрации сернистого газа и серного ангидрида к моменту времени t .

Согласно этого уравнения, справедливого при избытке кислорода (против стехиометрического), скорость реакции прямо пропорциональна концентрации сернистого газа, не зависит от концентрации кислорода и тормозится продуктом реакции в степени $1/2$. Таким образом, кажущийся порядок реакции равен 1. Taylor и Lehner ²¹⁾ показали, что при значительно более высоких температурах, когда равновесие лишь частично сдвинуто в сторону образования SO_3 в уравнении (1) вместо величины a — следует подставлять разность между начальной концентрацией SO_2 и равновесной концентрацией этого же газа.

Если обозначить через X_m и X соответственно степени окисления SO_2 в SO_3 в момент равновесия и ко времени t в долях единицы, через a — попрежнему начальную концентрацию SO_2 , то дифференциальное кинетическое уравнение Taylor и Lehner примет следующий вид:

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{X_m - X}{\sqrt{ax}} \quad (1)$$

или в интегрированном виде:

$$K = \frac{\sqrt{a}}{t} \left[\sqrt{X_m} 2,303 \log \frac{\sqrt{X_m} + \sqrt{X}}{\sqrt{X_m} - \sqrt{X}} - 2 \sqrt{X} \right]. \quad (2)$$

Исследования Борескова и Плигунова ²²⁾ показали, что уравнение Taylor и Lehner применимо не только к платиновому, но также и к ванадиевому катализатору. Кузминых и Турхан ¹⁴⁾, исследовавшие каталитическую активность пылевидного колче-

данного огарка, также нашли, что при 650°C для этого катализатора применимо уравнение (2). По их данным в присутствии колчеданного огарка скорость реакции окисления сернистого газа в серный ангидрид не зависит от концентрации кислорода, что подтверждается удовлетворительным постоянством констант скоростей, вычисленных по уравнению (2) при различных начальных концентрациях кислорода.

В настоящей работе мы также сделали попытку применить уравнение Taylor и Lehner к полученным нами результатам на железо-медных катализаторах. Критерием применимости этого уравнения должно было явиться постоянство констант скоростей, вычисленных из степеней окисления SO_2 в SO_3 , наблюдаемых при различных объемных скоростях и постоянной температуре.

Для вычисления констант скоростей по уравнению (2) необходимо знать время пребывания газа в реакционном пространстве. Однако из наших опытов эту величину точно определить нельзя, так как неизвестен истинный объем занимаемый катализатором, а также диаметр и характер расположения пор. Поэтому вместо времени реакции, как это было ранее показано одним из нас²⁰), мы подставляли в уравнение (2) величины обратной объемной скорости, предварительно исправленные на расширение газа с температурой, так как t пропорционально

$$\frac{1}{V \frac{T}{273}}$$

Таким образом, окончательная форма кинетического уравнения имела следующий вид:

$$K_1 = V \frac{T}{273} \sqrt{a} \left[\sqrt{X_m} 2,303 \log \frac{\sqrt{X_m} + \sqrt{x}}{\sqrt{X_m} - \sqrt{x}} - 2 \sqrt{x} \right] \quad (3)$$

Входящая в уравнение (3) равновесная степень окисления вычислялась, исходя из уравнения изоохоры реакции Haber.

Константы скорости реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ в присутствии железо-медных катализаторов, вычисленные по уравнению (3), приведены в таблице (3). Из таблицы (3) видно, что для большинства изученных нами катализаторов, либо при всех температурах, или только при некоторых из них константы скорости, вычисленные для различных объемных скоростей по уравнению (3), остаются величинами постоянными. Некоторые колебания констант скоростей для этой группы катализаторов могут быть объяснены ошибками эксперимента и в особенности, повидимому, они объясняются медленностью установления стационарных условий при переходе от одной объемной скорости к другой, хотя мы и стремились исключить эти ошибки путем продолжительного пропускания газа при данной объ-

емной скорости до установления постоянства величины степени контактирования перед окончательной регистрацией опытных данных. Однако для части катализаторов либо во всей области температур (400—600°C) или при части температур константы скорости имеют явно выраженную тенденцию к изменению; для этих катализаторов в большинстве случаев константы скорости с увеличением объемной скорости неуклонно падают. Так, например, для катализатора, исходная форма которого содержала 8% CuO, при всех температурах от 400 до 600°C наблюдается падение констант скоростей с увеличением объемной скорости, причем в этом случае константы скорости особенно сильно уменьшаются при низких температурах. Для некоторых катализаторов падение констант скоростей с увеличением объемной скорости имеет место только для части температур. Так, это явление наблюдается при 400—450—500°C для катализатора с 1% CuO, при более высоких температурах (550 и 600°C) постоянство констант скоростей сохраняется более или менее удовлетворительно. Наконец, имеются катализаторы, которые при части температур обуславливают не падение, а рост констант скоростей с увеличением объемной скорости.

Действительно, при температуре 400°C в присутствии катализатора, исходная форма которого содержала 40% CuO, константы скорости с возрастанием объемной скорости также возрастают.

Таким образом, для большинства исследованных нами катализаторов и температур уравнение Taylor и Lehner правильно выражает формальные кинетические соотношения, имеющие место при протекании реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ в присутствии железо-медных катализаторов. Однако для катализатора с 8% CuO при всех исследованных нами температурах, а также для части температур в присутствии других катализаторов, это кинетическое уравнение неприменимо, т. к. наблюдаемое в этих случаях неуклонное изменение констант скоростей с увеличением объемной скорости нельзя объяснить ошибками эксперимента.

Как известно, энергия активации химического процесса связывается с константами скоростей через уравнение Arrhenius²³).

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (4)$$

где: E, T, K и R соответственно энергия активации в калориях на моль образованного вещества, температура в°K, константа скорости реакции и газовая постоянная равная 1,987.

Предполагая E независимой от температуры, после интегрирования уравнения (4) и замены натуральных логарифмов десятичными получим:

$$\log K_1 = -\frac{E}{2,303 R} \left(-\frac{1}{T} \right) + \text{Const} \quad (5)$$

Если отложить по оси ординат $\log K_1$, а по оси абсцисс $\left(\frac{1}{T}\right)$, то при правильности сделанного предположения относительно постоянства величины E , должны получить прямую линию, тангенс угла наклона которой, умноженный на $2,303 R$ должен дать значение энергии активации. Так как величины K_1 подсчитывались исходя из концентраций компонентов реакций в газовом объеме, а не из тех концентраций, которые фактически имеются в адсорбционном слое на твердой поверхности катализатора, где и протекает реакция, то величина E , определяемая из уравнения (5), будет выражать не истинную, а кажущуюся энергию активации.

Описанные построения изображены на рисунках (22—29). Из рисунка 22 видно, что при отложении $\log K_1$ против $\left(\frac{1}{T}\right)$ для катализатора из чистой окиси железа получается прямая во всей области исследованных нами температур (400—600°C).

Однако подобная прямолинейная зависимость $\log K_1$ от $\left(\frac{1}{T}\right)$ для смешанных катализаторов наблюдается лишь в интервале температур 450—600°C. Во всех этих случаях $\log K_1$, соответствующий температуре 400°C, явно не укладывается на прямую, располагаясь выше ее. Предполагая, что в данных случаях катализаторы при t -ре от 400 до 450°C переходят из одной каталитической модификации в другую, были сделаны построения $\log K_1$ против $\left(\frac{1}{T}\right)$ и вычислены кажущиеся энергии активации процесса окисления SO_2 в SO_3 в присутствии первой модификации (т. е. при 350—400°C). Вычисленные значения кажущихся энергий активаций даны в таблице 4. Из таблицы 4 видно, что для чистой окиси железа энергия активации оказалась равной 26800 кал. Введение в катализатор окиси меди способно вызвать как повышение, так и понижение энергии активации. Действительно, окись меди, введенная в катализатор всего лишь в количестве 1%, повышает энергию активации до 34300 кал/моль в то время, как увеличение содержания CuO до 20% в области t -р (450—600°C) снижает энергию активации до 14300 кал. В области низких температур (350—400°C) для катализаторов с содержанием CuO 50—70% энергии активации оказались меньше аналогичной величины для чистой окиси железа.

Следует отметить, что наивысшее значение кажущейся энергии активации для исследованных нами железо-медных катализаторов равно 34300 кал/моль. В остальных случаях энергия активации оказалась более низкой.

По исследованиям Кузьминых и Турхана энергия активации процесса окисления SO_2 в SO_3 в присутствии колчеданных огарков в температурной области 650—700°C изменяется от 69000

Значение констант скоростей, вычисленных по уравнению 3.
Начальный состав газовой смеси: SO_2 —7%; O_2 —19,53%; N_2 —74, 47%

Темпе- ра- тура в °C	Объемная скорость V	Значение ко				
		Соста				
		100% Fe_2O_3	99% Fe_2O_3 + 1% CuO	96% Fe_2O_3 + 4% CuO	92% Fe_2O_3 + 8% CuO	90% Fe_2O_3 + 10% CuO
400°	200	1,18	0,965	18,86	1,46	5,34
	400	1,31	0,887	11,51	0,73	8,75
	600	1,095	0,779	4,90	0,25	10,64
	800	—	—	1,46	—	13,27
	1000	—	—	—	—	5,38
Среднее зна- чение K . .		1,175	0,877	—	0,81	10,886
450°	200	4,134	2,70	—	4,44	7,99
	400	4,87	2,45	—	2,057	13,02
	600	4,099	0,929	—	1,85	13,74
	800	4,9	0,785	—	—	15,92
	1000	—	—	—	—	11,65
Среднее зна- чение K . .		4,500	2,575	—	2,78	12,464
500°	200	16,87	16,14	179,56	—	13,919
	400	16,75	11,97	197,95	—	23,13
	600	12,26	7,33	189,26	—	26,93
	800	9,619	4,56	166,08	—	32,73
	1000	4,20	1,73	144,125	—	32,81
Среднее зна- чение K . .		15,29	11,81	—	—	25,758
550°	200	37,854	45,55	113,95	65,87	32,54
	400	50,60	48,57	147,00	59,81	37,16
	600	50,112	46,46	155,63	46,61	39,04
	800	41,74	39,26	158,32	36,67	37,63
	1000	39,24	32,17	—	30,39	—
Среднее зна- чение K . .		43,9	42,4	—	47,828	36,59
600°	200	192,28	244,36	113,95	143,90	80,92
	400	165,24	152,19	147,00	135,14	100,3
	600	152,29	165,54	155,63	112,18	95,64
	800	140,52	132,94	158,32	87,04	87,04
	1000	120,82	88,14	160,32	73,51	83,34
Среднее зна- чение K . .		154,23	156,63	147,04	110,54	89,45

Р=1 ат.

статты скорости

катализатора

80% Fe ₂ O ₃ + 20% CuO	70% Fe ₂ O ₃ 30% CuO	60% Fe ₂ O ₃ 40% CuO	50% Fe ₂ O ₃ 50% CuO	40% Fe ₂ O ₃ 60% CuO	30% Fe ₂ O ₃ 70% CuO
23,40 6,89 2,86 1,92 1,05	6,56 3,89 2,86 0,84 —	46,14 80,13 96,14 104,05 105,73	16,48 29,69 43,17 38,34 42,00	21,29 28,03 27,40 30,52 25,82	10,91 19,99 21,27 19,96 24,09
—	—	—	41,20	26,61	19,244
13,08 21,95 25,71 24,90 18,60	10,74 7,44 5,87 1,46 —	36,02 32,15 39,23 40,52 32,46	8,42 4,41 1,09 0,757 —	11,55 17,43 20,85 14,07 9,78	9,57 9,16 8,79 6,78 6,48
20,848	6,38	36,075	—	14,736	8,156
29,76 35,23 32,04 32,69 37,08	39,63 10,25 8,90 7,13 6,07	108,04 134,04 121,64 56,53 20,078	11,15 19,69 19,87 17,56 10,34	16,32 28,71 35,19 24,75 23,45	21,08 31,79 39,20 35,84 35,14
33,36	8,087	121,24	19,04	28,025	35,49
74,18 74,4 64,61 46,40 59,06	118,11 122,26 107,74 96,35 96,14	44,57 73,22 98,71 98,51 92,49	31,78 40,94 33,57 33,40 27,22	25,07 39,65 42,59 35,80 28,27	43,28 43,87 61,69 71,65 46,22
63,73	108,12	96,57	33,38	34,276	53,34
142,57 103,66 99,16 109,68 99,84	252,28 209,17 201,03 119,07 192,36	159,20 267,29 296,41 253,88 212,37	141,80 181,61 162,16 120,68 83,85	281,02 151,31 150,69 148,72 107,21	333,90 233,31 156,30 167,39 174,38
110,98	194,78	257,49	124,02	167,79	166,02

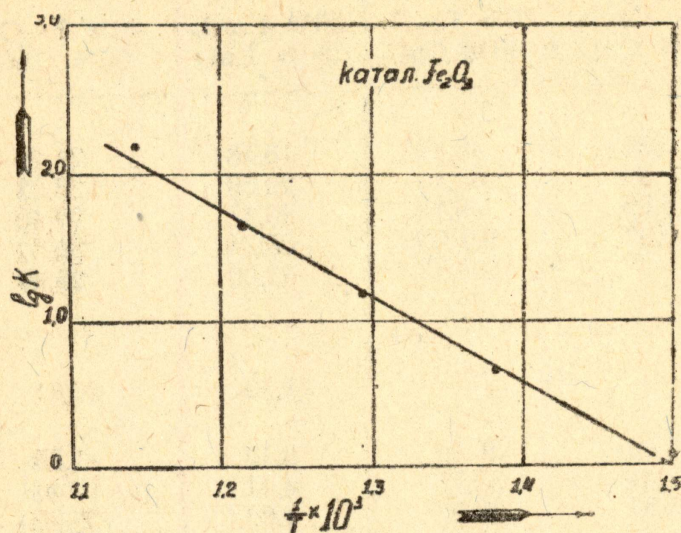


Рис. 22.

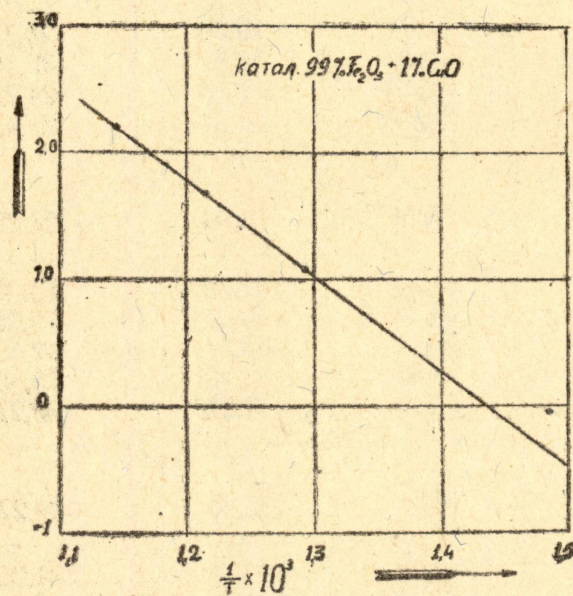


Рис. 22—23. Зависимость $\lg K$ от обратной величины абсолютной температуры для железо-медных катализаторов.

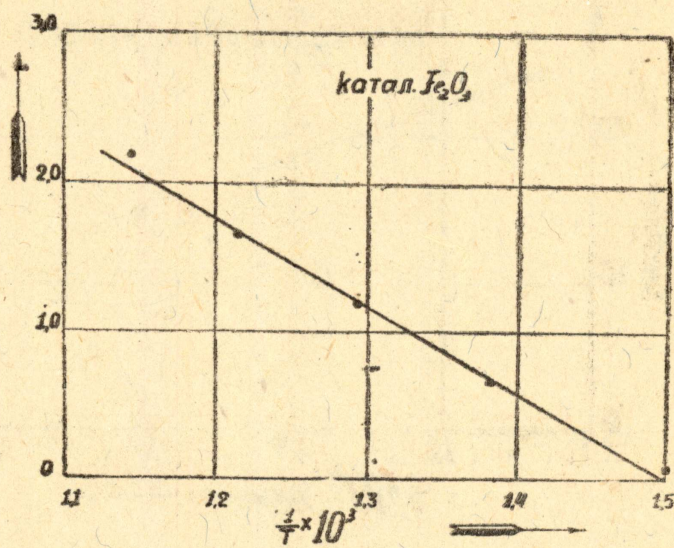


Рис. 24.

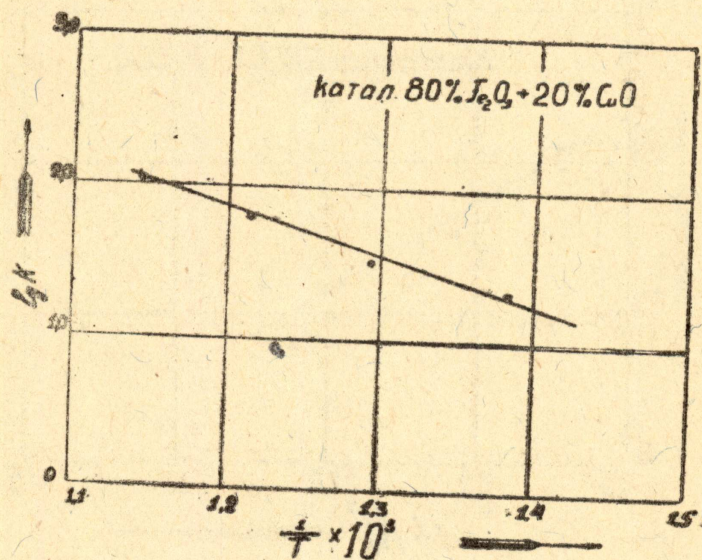


Рис. 24—25. Зависимость $\log K$ от обратной величины абсолютной температуры для железо-медных катализаторов.

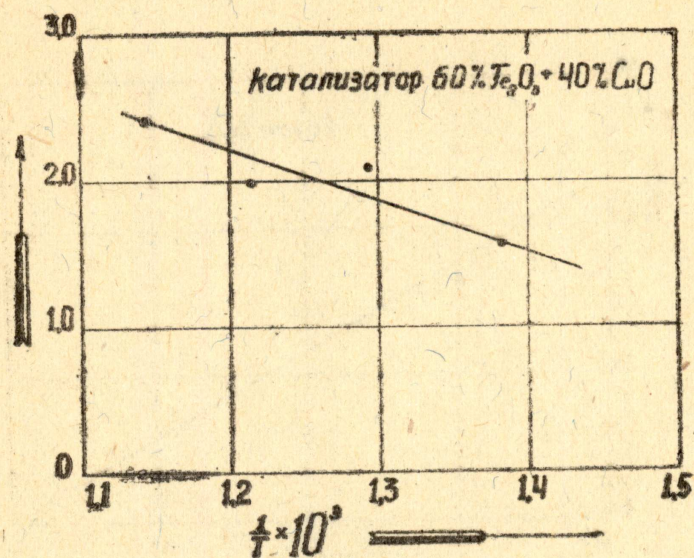


Рис. 26.

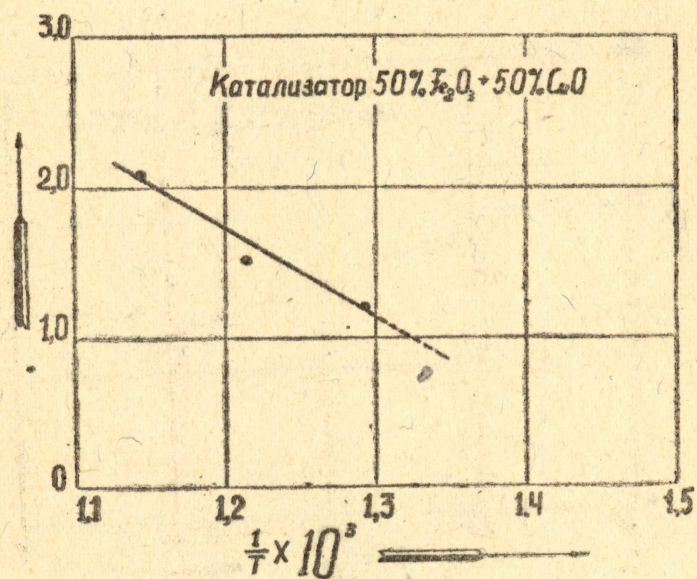


Рис. 26—27. Зависимость $\log K$ от обратной величины абсолютной температуры для железо-медных катализаторов.

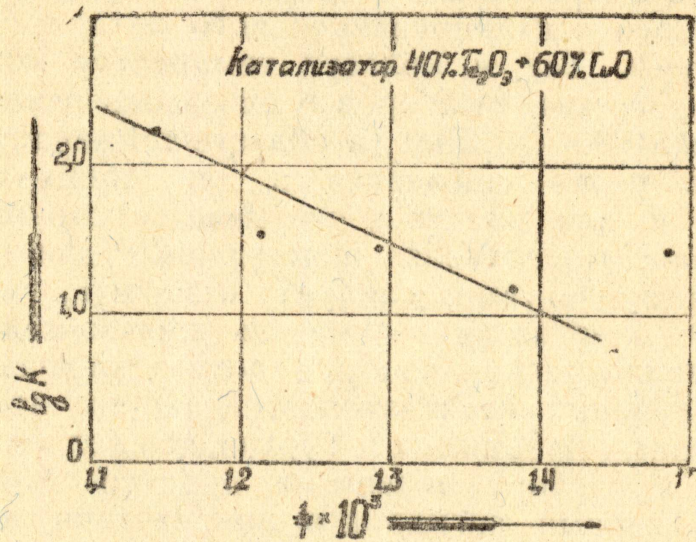


Рис. 28.

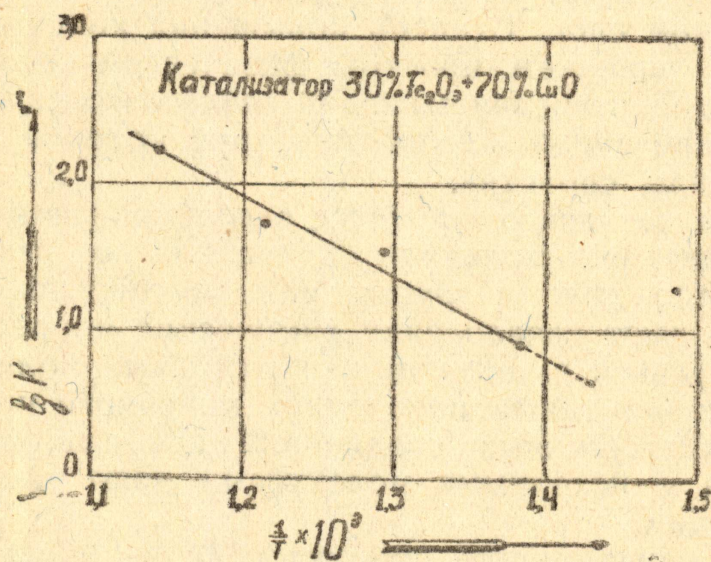


Рис. 28—29. Зависимость $\lg K$ от обратной величины абсолютной температуры для железо-медных катализаторов.

до 48000 кал/моль. При более низких t -рах указанные авторы исследований не производили.

Любопытно также сопоставить энергии активации окисления SO_2 в SO_3 в присутствии других катализаторов. По исследованиям Taylor до 700°C кажущаяся энергия активации для платинового катализатора равняется 16000 кал/моль. Как показали Маклаков и Архипова²⁴), энергия активации в присутствии барийванадиевого и кальцийванадиевого катализаторов зависит от температуры. Так, в области температур 400—450 °C для первого и второго катализаторов E оказалось равной соответственно 65000 и 51000 кал/моль, в области температур 450—500 °C эта величина резко снижается и для обеих катализаторов так же, как и для платины, оказывается равной всего лишь 16000 кал/моль. Сопоставляя приведенные данные с полученными нами результатами, следует отметить, что в области t -р 450—600°C энергия активации для железо-медных катализаторов, как правило, несколько выше соответствующих величин для платины и ванадиевых катализаторов, однако значительно ниже величин, полученных Кузьминых и Турхан, для колчеданного огарка.

Переходя к разбору механизма процесса окисления сернистого газа в серный ангидрид в присутствии железо-медных катализаторов, следует прежде всего иметь в виду, что всякий каталитический процесс, связанный с наличием твердого катализатора, должен складываться из трех последовательно протекающих частичных процессов. Первым из них является процесс подвода исходных газовых компонентов, в данном случае SO_2 и O_2 , к поверхности катализатора и увеличением их концентрации в адсорбционном слое. Степень повышения концентрации определяется как наличием простой физической адсорбции, обусловливаемой существованием вандер ваальсовых сил притяжения, так и активированной адсорбцией, при которой проявляются химические силы сродства.

Во втором частичном процессе адсорбированные на поверхности катализатора молекулы вступают во взаимодействие непосредственно друг с другом или, соединяясь с веществом катализатора, дают начало ряду химических процессов, в которых первоначальная связь атомов в исходных молекулах разрушается с одновременным появлением конечного продукта реакции или промежуточных соединений, которые, реагируя друг с другом или с исходными молекулами, дают также конечный продукт реакции.

В первом случае, когда продукт реакции образуется непосредственно из исходных молекул, ускорение реакции катализатором объясняется простым повышением концентрации и некоторым разрыхлением реагирующих молекул за счет сил физической адсорбции; во втором случае, при протекании реакции через промежуточные соединения, необходимо наличие достаточно больших сил химического сродства между исходными молекулами и веществом катализатора.

И, наконец, в третий период образования продукты реакции должны быть удалены с катализатора в газовую фазу с тем, чтобы освободить реакционноспособную поверхность для новых порций исходного вещества.

Все эти процессы, разыгрывающиеся в эти три периода, протекают во времени и суммарная скорость каталитического окисления SO_2 в SO_3 будет определяться одним из них, протекающим наиболее медленно.

Согласно исследований Bodenstein ²⁵⁾, окисление SO_2 в SO_3 на платиновом катализаторе протекает исключительно как адсорбционный процесс, скорость которого определяется скоростью диффузии SO_2 или O_2 через пленку адсорбированного на реакционной поверхности SO_3 .

В последнее время, в связи с известными возражениями против диффузионной теории катализа, Bodenstein реабилитировал свой взгляд предположив, что конечная скорость процесса определяется диффузией SO_2 или O_2 (в зависимости от соотношения SO_2 к O_2) в слое адсорбированного двухмерного газа от мест с малой каталитической активностью к активным центрам. Таким образом, в данном случае нет необходимости говорить об образовании из катализатора и реагирующих газовых компонентов промежуточных, определенных химических соединений. Neumann ²⁶⁾, на основании исследований Wöhler, Foss и Plüddemann ²⁷⁾, Panzner и Goebel ²⁸⁾ утверждают, что все благородные металлы (иридий, палладий, золото, серебро) подобно платине обуславливают окисление SO_2 в SO_3 за счет адсорбционного катализа.

Что касается окисных катализаторов (Fe_2O_3 , CuO , Cr_2O_3 , V_2O_5), то по Neumann процесс окисления SO_2 в SO_3 в присутствии этих веществ протекает, главным образом, через промежуточные соединения (их можно обнаружить обычными методами химического анализа), образование которых обязано проявлению обычных сил химического сродства.

В свете только что изложенного, следует прежде всего выяснить могут ли окись железа и окись меди не только обусловить физическую адсорбцию SO_2 и O_2 , но также и образовать с ними более или менее стойкие химические соединения, которые можно было бы рассматривать в качестве промежуточных соединений.

Рядом исследователей (Böther, Neumann и Goebel и др.) было обнаружено, что при 300° и выше SO_2 и O_2 полностью или частично поглощаются Fe_2O_3 без одновременного появления равновеликого количества SO_3 . Kerpeler, как уже указывалось выше, анализируя состав отработанной технической контактной массы из Fe_2O_3 нашел содержание H_2SO_4 равным 9,4%. Далее было установлено, что Fe_2O_3 , реагируя с SO_2 и кислородом, может, в зависимости от т-ры, дать как сульфат закиси, так и сульфат окиси железа. Мы в своих опытах также устанавливали, что окись железа длительный период времени поглощает SO_2 . Окись меди также, реагируя с SO_2 и O_2 , дает химические соединения Cu_2SO_4 и CuSO_4 .

Таким образом, между Fe_2O_3 , CuO и SO_2 и O_2 существуют достаточные силы сродства, которые приводят к полному разрыву связей атомов в молекулах SO_2 и O_2 и к образованию определенных химических соединений.

Остается выяснить являются ли эти сульфатные соединения железа и меди теми промежуточными соединениями, которые облегчают процесс окисления SO_2 в SO_3 , или же образование их обусловлено побочными химическими реакциями и катализ в этом случае протекает либо через другие формы соединений или же он объясняется исключительно адсорбционными явлениями. Как известно, успешное прохождение каталитического процесса через промежуточные соединения может иметь место только тогда, когда эти соединения не будут слишком прочными, т. е. в противном случае, несмотря на легкость образования промежуточных соединений из исходных реагирующих молекул и вещества катализатора, разрушение их потребует значительных затрат энергии, что несомненно либо прекратит или сильно замедлит суммарный процесс окисления SO_2 в SO_3 . Для установления того, могут ли сульфаты железа и меди рассматриваться как промежуточные соединения, следует, прежде всего, обратиться к упругостям диссоциации и теплотам образования этих соединений. Уже многими исследователями указывалось на связь между упругостью диссоциации сульфатов и их каталитической активностью. Особенно же это подчеркнул Neumann, который утверждал, что мерилем каталитического действия сульфатов является большая или меньшая легкость их диссоциации.

Упругость диссоциации окисного сульфата железа $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ изучалась многими исследователями (d'Ans⁹⁾, Wöhler и Pluddermann²⁹⁾, Bodenstein и Sudzuky³⁰⁾, Wöhler и Grunzweig³¹⁾, однако полученные ими результаты мало согласуются друг с другом. Та же картина имеет место и для данных по упругостям диссоциации закисного сульфата железа (работы d'Ans и Greulich).

Работами указанных авторов установлено, что при температуре 600—610°C сульфат закиси железа переходит в сульфат окиси железа. Кроме этого, упругость диссоциации сульфата закиси больше аналогичной величины для сульфата окиси железа; таким образом, FeSO_4 под влиянием температуры будет распадаться значительно энергичнее.

Для иллюстрации можно привести данные по упругостям диссоциации для FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, измеренных соответственно Pluddermann и Greulich³²⁾.

Упругости диссоциации Fe SO_4

Т-ра в °C	235	251	315	376	386	433	482	522	614,5	631	634	645	654	680
Рмм Hg	1	2	10	20	28	32	73	84	254	295	328	587	548	760

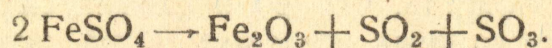
Упругость диссоциации $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Т-ра в °C	553	580	596	612	630	650	707
Рмм Hg	23	36	50	68	103	149	715

Если учесть парциальное давление SO_2 в применявшемся нами газе $\left(\frac{7.760}{100} 53,2 \text{ мм Hg}\right)$, то при полном окислении его в SO_3 в газовой фазе будет содержаться $\sim 53 \text{ мм Hg SO}_3$. Сопоставляя эту величину с табличными данными для упругости диссоциации FeSO_4 , можно видеть, что FeSO_4 должен разлагаться по уравнению $2\text{FeSO}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{SO}_2$ при температурах между ~ 450 и 500°C ; температура разложения для $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ будет лежать несколько выше, именно около 600°C . Однако, фактически при значительно меньшей степени окисления SO_2 в SO_3 , которая наблюдалась в опытах, разложение FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ может происходить при значительно более низких температурах. Согласно исследований Pluddemann, упругость диссоциации CuSO_4 при температурах ниже 640°C несколько выше аналогичной величины для $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; при более высоких температурах это отношение становится обратным. Таким образом, и при указанном составе газа, в зависимости от степени окисления SO_2 в SO_3 , сульфат меди термодинамически может образовываться и разлагаться.

Однако одной термодинамической возможности образования и распада химических соединений из катализатора и исходных реагирующих газовых компонентов еще недостаточно для быстрого протекания реакции. Кроме этого также необходимо, чтобы одновременные затраты энергии были бы не слишком велики, так как быстрое сообщение больших порций энергии за счет реагирующих газовых компонентов является кинетически процессом мало вероятным. С этой точки зрения становится понятным, почему такие вещества, как сульфаты меди и окиси титана, обладающие по сравнению с сульфатами других элементов большей упругостью диссоциации, оказались мало активными катализаторами для окисления SO_2 в SO_3 .

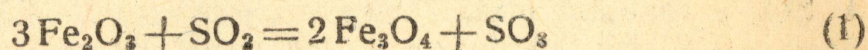
Как уже указывалось, мы исследовали активность железомедных катализаторов при температурах до 600°C . Для этой области температур по Neumann²⁶⁾ кинетика процесса окисления SO_2 в SO_3 определяется, главным образом, скоростью реакции:



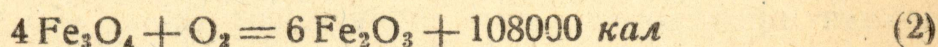
По нашим подсчетам, основанным на законе Гесса*), тепловой эффект этой реакции эндотермичен и равен -78500 кал.

*) Бесков.—Введение в техно-химические расчеты³³⁾.

при комнатной температуре. Если учесть, что энергия активации эндотермической реакции должна быть приблизительно равна ее тепловому эффекту, то, сопоставляя найденную нами для катализатора из чистого Fe_2O_3 величину энергии активации (26800 кал/моль SO_2) с тепловым эффектом реакции разложения сульфата закиси железа (-78500 кал), можно сделать заключение о том, что процесс окисления SO_2 в SO_3 протекает другим путем. Более вероятно предположить, что кинетика данного процесса в присутствии катализатора из окиси железа определяется следующей реакцией:



По нашим подсчетам, тепловой эффект этой реакции при комнатной температуре равен -31100 кал/моль SO_2 , что находится в удовлетворительном согласии с величиной кажущейся энергии активации. Образовавшаяся Fe_3O_4 быстро снова окисляется кислородом по реакции:



Предполагаемый механизм также согласуется с формой кинетического уравнения (1), согласно которому, в частности, скорость окисления SO_2 в SO_3 прямо пропорциональна концентрации SO_2 в первой степени.

Кроме указанных реакций 1 и 2, могут одновременно протекать и другие реакции между SO_2 , O_2 и Fe_2O_3 , приводящие, например, к образованию сульфатов закиси и окиси железа; однако их следует рассматривать не как главные, а как побочные реакции. Побочные реакции должны оказывать влияние на активность катализатора, поскольку образованные сульфаты могут изменять физико-химическую структуру и строение поверхности катализатора.

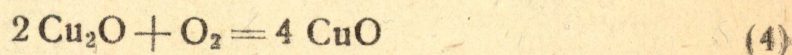
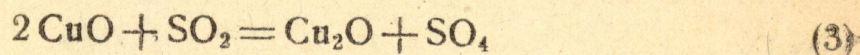
Введение в железный катализатор добавок окиси меди может повышать, оставлять без изменения и понижать энергию активации. Так, повышение энергии активации имеет место для катализаторов с 1 и 40% CuO , для которых эта величина соответственно равна 34300 и 31600 кал/моль.

Введение в катализатор 50 и 70% CuO в области температур 450–600°C не изменяет энергии активации; или же, наконец, существенное понижение этой величины наблюдается для катализаторов с 10 и 20% CuO , кажущиеся энергии активации соответственно равны 16300 и 14300 кал/моль.

Можно предположить, что во всех тех случаях, когда энергия активации для сложных железо-медных катализаторов (напр., катал. с 1; 40; 50; 70% CuO) приблизительно равна энергии активации катализатора, полученного из чистой окиси железа, механизм процесса окисления SO_2 в SO_3 на этих катализаторах остается одинаковым с механизмом для чистого железного ка-

тализатора. Введенные в указанных пропорциях добавки CuO лишь изменяют структуру и активность реакционных центров, что и сказывается на наблюдаемой скорости окисления. Для тех исследованных нами сложных катализаторов, для которых энергия активации существенно ниже таковой для чистой окиси железа, как, например, катализаторы с 10 и 20% CuO , механизм процесса окисления SO_2 в SO_3 , повидимому, должен быть иным.

В этом случае можно предположить следующие реакции:



что находится в согласии с механизмом процесса окисления SO_2 в SO_3 в присутствии катализатора, состоящего из чистого CuO , предложенного Neumann.

Тепловые эффекты реакции (3) и (4), согласно нашим подсчетам, оказались соответственно равными—11900 и +69600 кал. Как видно, энергии активации для этих катализаторов лишь на немного превышают отрицательную теплоту реакции (3). Таким образом, в данном случае, повидимому, окисление SO_2 в SO_3 протекает, главным образом, путем взаимодействия SO_2 с окисью меди, что так же, как и для катализатора из чистой окиси железа, подтверждается формой кинетических уравнений (1 и 2'). Невысокие значения кажущейся энергии активации для катализаторов с 50—70% окиси меди (13200, 15400 кал/моль) в области низких температур (350—400°C), повидимому, указывают на то, что при этих условиях окисление SO_2 в SO_3 протекает также путем взаимодействия SO_2 с CuO . Однако при более высоких температурах активные формы CuO разрушаются (напр., вследствие сульфатизации и др.) и доминирующее значение начинает приобретать катализ через взаимодействие SO_2 с Fe_2O_3 , чем, повидимому, и можно объяснить наличие максимумов на кривых процента окисления $=f(t^\circ)$. Активирующее и пассивирующее влияние CuO при повышенных температурах (450—600°C), повидимому, связано с изменением физико-химической структуры катализатора как самим CuO , так и его продуктами взаимодействия с исходными газовыми компонентами.

Для выяснения причин, обуславливающих появление максимума на кривых (процент окисления) $=f(t^\circ)$ при одних содержаниях окиси меди в смешанном железо-медном катализаторе и отсутствия их при других пропорциях между Fe_2O_3 и CuO , а также для ответа на вопрос, почему окись меди, вводимая в железный катализатор в различных количествах, может увеличить, а в некоторых случаях и понизить активность смешанного катализатора, целесообразна постановка рентгенографических и электроноскопических исследований строения этих катализаторов.

Значения кажущихся энергий активации процесса окисления SO_2 в SO_3 в присутствии железо-медных катализаторов

Состав исходной формы катализатора	Кажущаяся энергия активации E каж. в калл/моль SO_2	Область температур в °C
Fe_2O_3	26800	400—600
1% CuO	34300	450—600
10% CuO	16300	450—600
20% CuO	14300	450—600
40% CuO	31600	450—600
50% CuO	27000	500—600
60% CuO	13200	350—400
70%	21000	450—600
	22100	350—400
	25100	450—600
	15400	350—400

В ы в о д ы.

1. Описана опытная установка для точных измерений активности катализаторов динамическим методом в условиях, близких к изотермическим.

Исходные формы одиннадцати исследованных катализаторов для окисления SO_2 в SO_3 имели следующие составы: Fe_2O_3 ; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1\%$ CuO; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\%$ CuO; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\%$ CuO; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\%$ CuO; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 20\%$ CuO; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 30\%$ CuO; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 40\%$ CuO; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 50\%$ CuO; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 60\%$ CuO; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 70\%$ (вес) CuO.

Исследование активности производилось при пропускании через катализаторы высушенной над концентрированной серной кислотой газовой смеси, содержащей 7% SO_2 (остальное—воздух) в температурном интервале 350—600°C при объемных скоростях от 200 до 1000.

2. Время, необходимое для установления стационарного состояния, характеризуемого постоянством степени контактирования при 350°C и объемной скорости 200, увеличивается с возрастанием процентного содержания CuO в катализаторе.

3. При постоянной температуре для всех исследованных катализаторов с увеличением объемной скорости газа степень окисления SO_2 в SO_3 падает, причем это падение, как правило, происходит значительно медленнее, чем возрастает объемная скорость.

4. При всех объемных скоростях в присутствии катализатора из чистой окиси железа с повышением температуры степень окисления в исследованном интервале температур непрерывно

возрастает. Аналогичная температурная зависимость имеет место для катализаторов с 1; 10; 20 и 30% CuO. Температурная зависимость активности катализаторов с содержанием 4; 8; 40; 50; 60 и 70% CuO имеет другой вид. Именно, в области температур 350—400°C активность с повышением температуры возрастает, в температурном интервале 400—450°C—она падает и затем при дальнейшем увеличении температуры активность снова повышается. Для катализатора с 4% CuO первый максимум активности лежит при несколько более высокой $t_{ре}$ —450°C.

5. Не наблюдается какой либо простой зависимости типа той, которую можно было бы предсказать по правилу аддитивности, между количеством окиси меди в смешанном катализаторе и его каталитической активностью. Кривые [% окисления] $t_v = f$ (% CuO) при постоянных температуре и объемной скорости имеют сложный характер, определяемый наличием нескольких максимумов и минимумов активности, причем положение последних на кривых определяется не только % CuO в катализаторе, но также и температурой.

6. Введение в железно-окисной катализатор в известных пропорциях добавок окиси меди может как увеличить, так и, в некоторых случаях, понизить активность смешанного катализатора по сравнению с активностью катализатора из чистой окиси железа.

Для большинства исследованных температур и объемных скоростей самыми активными оказались катализаторы с содержанием около 40% окиси меди. Однако максимальный процент окисления SO₂ в SO₃ равный 73,4% (объемная скорость = 200), был наблюден при температуре 550°C в присутствии катализатора, содержащего всего лишь 4% CuO.

Особенно сильное активирующее влияние окиси меди проявляется при низких температурах (350—400°C); при этих условиях для катализаторов с большим содержанием окиси меди (от 40 до 70%) увеличение активности против аналогичной величины характерной для чистой окиси железа составляет от 6 до 20 раз.

7. Для большинства исследованных нами катализаторов (включая окись железа) и температур кинетика процесса окисления SO₂ в SO₃ выражается уравнением Taylor и Lehner:

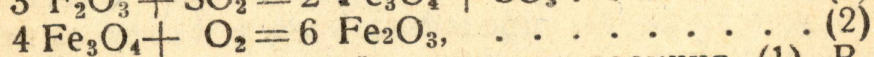
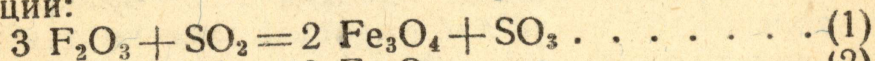
$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(X_m - x)}{V_{ax}},$$

что подтверждается удовлетворительным постоянством констант скоростей, вычисленных при различных объемных скоростях газового потока.

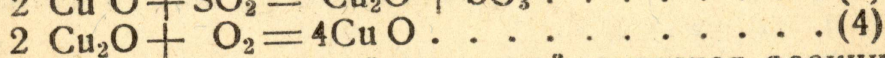
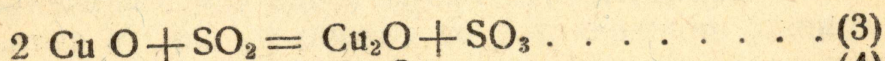
8. Пользуясь уравнением Arrhenius, были вычислены кажущиеся энергии активации для тех катализаторов, для которых пригодно уравнение Taylor и Lehner. Для катализатора, полученного из чистой окиси железа, $E_{каж.} = 26800$ кал/моль SO₃. Введение в катализатор окиси меди в определенных соотношениях

способно как несколько увеличить, так и уменьшить кажущуюся энергию активации против аналогичной величины, характерной для чистой окиси железа. Максимальные и минимальные значения $E_{\text{каж.}}$ в области температур 450—600°C относятся соответственно к катализаторам с 1 и 20%.

9. Делается предположение относительно механизма каталитического окисления SO_2 в SO_3 . В присутствии чисто железного катализатора, повидимому, главную роль играют следующие реакции:



причем наиболее медленной является реакция (1). В присутствии смешанных железо-медных катализаторов, в особенности для тех из них, для которых энергия активации низка, окисление SO_2 в SO_3 может протекать также по следующим реакциям:



Здесь наиболее медленной реакцией является реакция (3).

Образующийся SO_3 тормозит процесс, так как он экранирует часть активной поверхности катализатора.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Waeser,—Handb. Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930.
- Лукьянов,—Курс Хим. техн. минерал. веществ, ОНТИ. 1935 г.
- Лукьянов,—Производство серной кислоты методом контактного окисления, Госуд. Техн. Издат., 1924 г.
- Малин,—Технология серной кислоты и серы, часть II, ОНТИ, 1937 г.
- Кузьминых,—Производство серной кислоты, ОНТИ, 1937 г.
2. Blondeau,—Compt. rend., 29, 405, 1849.
3. Wöhler и Mahla,—Ann. Chem. Pharm., 81, 255, 1852.
4. О. Кауш,—Катализаторы и т. д., ОНТИ, 1934 г.
5. Lunge и Pollit,—Z. angew. Chem., 15, 1105, 1902.
6. Lunge и Reinhardt,—Z. angew. Chem., 17, 1041, 1904.
7. Knietzsch,—Ber. deutsch. Chem. Gesellsch. 34, 4069, 1901.
8. Keppeler,—Z. angew. Chem., 21, 552, 1908.
9. b'Ans,—Dissertation, Darmstadt, 48, 1905.
10. Wöhler,—Zt. Phys. Chem. 62, 64, 1903.
11. Neumann и Goebel, Z. Elektrochem. 11, 734, 1928.
12. Neumann и Jüttner,—Z. Elektrochem., 2, 87, 1939.
13. Лукьянов с сотрудниками—Журн. Хим. пром., 6, 5, 772, 1933 г.
14. Кузьминых и Турхан,—Журн. Хим. пром. 6, 22, 1934.
15. Neumann,—Z. Elektrochem. и angew. Phys. Chem., 5, 304, 1932 г.
16. Bodenstein и Fiuk,—Z. Phys. Chem., 60, 1, 1907.
17. Кертис,—Связанный азот, ОНТИ. 1934 г.
18. Jarson и Brooks,—Ind. Eng. Chem., 18, 1305, 1926 и др.
19. Эпштейн,—Химия и технология связанного азота, ОНТИ, 1935 г.
20. Курин,—Журн. Хим. пром., 7, 475, 1937.
21. Taylor и Lehner,—Z. Phys. Chem., Festläng 1931.
22. Борескови Плигунов,—Журн. Прикладн. химии, 5, 785, 1933.
23. Arrhenius,—Z. Phys. Chem. 4, 226, 1889.
24. Маклаков и Архинова,—Химстрой, 1934, 6, 318.
25. Bodenstein,—Z. Phys. Chem., (B), 2, 345, 1929.
26. Neumann,—Z. Elektrochem. 1, 42, 1929.

27. Wöhler, Foss и Pludderman,—Ber. Chem. Ges. 39, 3538, 1906.
 28. Neumann, Panzner и Goebel,—Z. Elektrochem. 34, 702, 1925.
 29. L. Wöhler, Pluddermann и P. Wöhler,—Z. Phys. Chem 62, 641, 1908.
 30. Bodenstein и Suzuki,—Z. Elektrochem. angew. Phys. Chem., 16, 912, 1910.
 31. Wöhler и Grunzweig,—Berichte deutech. Chem. Gesellsch., 46, 1857.
 32. Greulich,—Z. anorg. Chem., 168, 197, 1928.
 33. Бесков,—Введение в техно-химические расчеты. ГОНТИ, 1938.
- Справочник физ. хим. техн. велич. Техн. энциклоп., том 7, 1931 г.
-