

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ХРОМО-ОЛОВЯННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ SO_2 В SO_3

Н. П. КУРИН и Н. Т. РУДЮК

Исследованиями ряда советских (И. Е. Ададуров и Д. В. Гернет с сотрудниками [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9], В. Ф. Постников, Г. И. Кунин, А. А. Асташева [10] и др.) и иностранных ученых [11] было установлено, что окись хрома является активным катализатором для реакции



лежащей в основе контактного способа получения серной кислоты. Была также показана возможность активирования и стабилизации контактных свойств этого вещества путем введения различных добавок, в частности двуокиси олова. Однако указанные исследования велись с хромо-оловянным катализатором состава $Cr_2O_3 \cdot SnO_2$, и только в одной статье [1] приводятся данные относительно катализатора состава $3 Cr_2O_3 \cdot SnO_2$.

В этой связи целью настоящей работы является исследование активности каталитической системы $Cr_2O_3 + SnO_2$ в широких пределах соотношений между двумя ее исходными компонентами.

Приготовление катализаторов

Катализаторы различных составов готовились методом смешения продажной химически чистой окиси хрома и специально приготовленной SnO_2 . Исходным веществом для получения SnO_2 являлось $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$. Последнее, в количестве 450 г при подкислении HCl для предотвращения гидролиза, растворялось в 6 л дистиллированной воды. Раствор нагревался до 80° и затем, путем быстрого приливания рассчитанного количества 25-процентного водного раствора аммиака до слабо щелочной реакции, производилось осаждение $Sn(OH)_2$. Полученный осадок белого цвета после 3 кратной промывки декантацией отфильтровывался на вакуумфильтре и обрабатывался азотной кислотой уд. веса 1,4 при нагревании до 80° . При этом $Sn(OH)_2$ переходил в $Sn(OH)_4$. После тщательной промывки декантацией и на фильтре до полного удаления иона Cl^- осадок $Sn(OH)_4$ сушился при комнатной температуре при 110° и наконец при 300° . В результате 3-часового нагревания при 300° $Sn(OH)_4$ переходил в SnO_2 белого цвета. Это вещество тщательно истиралось в агатовой ступке и просеивалось через сито с 6000 отверстий на 1 см^2 . Окись хрома для удаления влаги также нагревалась в течение 3 часов при 300° , истиралась в агатовой ступке и просеивалась через указанное выше сито.

Окись хрома и двуокись олова смешивались в нужных пропорциях и для равномерного перемешивания снова истирались в ступке, смачивались дистиллированной водой и прессовались на гидравлическом прессе в муфте с плаунжером под давлением 5000 кг/см^2 до прекращения усадки при заданном давлении. Прессование применялось для более тесного соприкосновения частиц Cr_2O_3 и SnO_2 и создания высокой механической прочност

тализаторов. Полученные таблетки катализатора для удаления воды постепенно нагревались до 350° и выдерживались при этой температуре в течение 2 часов. Затем таблетки дробились и для исследований каталитической активности с помощью сит отбиралась фракция 1,5—2 мм, которая в количестве 5 мл загружалась в контактный аппарат. По описанной выше методике было приготовлено 12 катализаторов, составы которых приведены в табл. 1.

Состав хромо-оловянных катализаторов

Таблица 1

№ катализаторов	Молекулярный состав	Весовой состав %	
		Cr ₂ O ₃	SnO ₂
1	Cr ₂ O ₃	100	—
2	160 Cr ₂ O ₃ · SnO ₂	99,381	0,619
3	80 Cr ₂ O ₃ · SnO ₂	98,776	1,224
4	40 Cr ₂ O ₃ · SnO ₂	97,582	2,418
5	15 Cr ₂ O ₃ · SnO ₂	93,802	6,198
6	6 Cr ₂ O ₃ · SnO ₂	85,82	14,18
7	2 Cr ₂ O ₃ · SnO ₂	66,87	33,13
8	Cr ₂ O ₃ · SnO ₂	50,22	49,78
9	Cr ₂ O ₃ · 2 SnO ₂	33,53	66,47
10	Cr ₂ O ₃ · 4 SnO ₂	20,14	79,86
11	Cr ₂ O ₃ · 10 SnO ₂	9,17	90,83
12	SnO ₂	—	100,00

Метод исследования

Для исследования свойств описанных выше хромооловянных катализаторов мы использовали динамический метод, позволяющий изучать степень окисления SO₂ в SO₃ при установившемся стационарном состоянии, когда концентрации исходных компонентов и продуктов реакции как в газовой фазе, так и на поверхности катализатора устанавливаются постоянными для любого сечения контактного аппарата. Последнее имеет значение при кинетической обработке экспериментальных результатов. Схема установки описана в работе Н. П. Курина, С. А. Сигова и др. [12]. Для быстрого отвода тепла, выделяющегося в результате окисления SO₂ в SO₃ из зоны реакции, и исследования процесса в условиях, близких к изотермическим, контактный аппарат U-образной формы изготовлялся из тонкостенной стеклянной трубки с внутренним диаметром 5 мм и погружался в расплавленную и интенсивно перемешиваемую смесь, состоящую из 55% натриевой и 45% калиевой селитры. Исходная газовая смесь с содержанием 7% SO₂ + 93,0% (объемных) воздуха готовилась путем смешения нужных количеств предварительно очищенного сернистого газа и воздуха.

Степень окисления сернистого газа в серный ангидрид определялась индOMETрическим методом.

Ранее проведенные нами исследования [12] указывают на то, что для получения устойчивых постоянных степеней окисления SO₂ в SO₃ при заданных температурах, объемной скорости и составе газовой смеси необходимо затрачивать некоторое время для установления стационарного состояния. Поэтому в настоящей работе при каждой температуре и объемной скорости газовой смеси пропускалась в течение некоторого времени (2,5—3 часа), пока степень окисления SO₂ в SO₃ не становилась постоянной при заданных условиях.

Полученные результаты и их обсуждение

По вышеописанной методике были исследованы все катализаторы. Испытание катализаторов производилось при объемной скорости 1000 (под

объемной скоростью мы подразумеваем количество объемов газовой смеси при нормальных условиях, пропускаемое в час через один насыпной объем катализатора) и температурах 350, 400, 450, 500, 550 и 600°. Кроме этого, для выявления влияния на степень окисления объемной скорости катализаторы с содержанием 0,619 и 1,224% SnO₂ были исследованы при объемных скоростях 200, 400, 600, 800, 1000 и 1200.

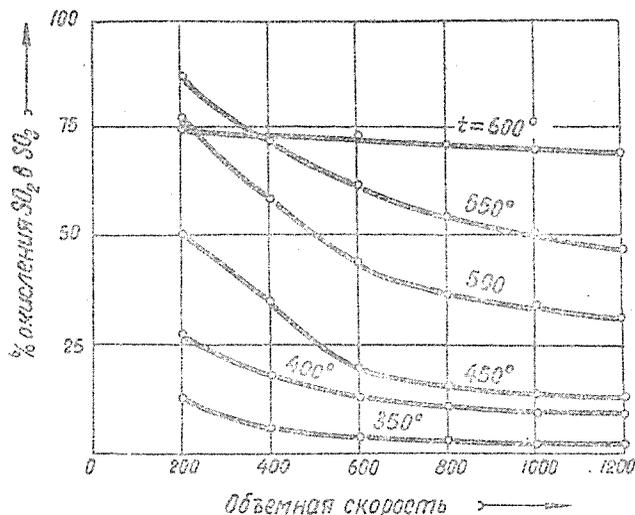
Полученные результаты приведены в табл. 2 и изображены на фиг. 1, 2, 3 и 4.

Таблица 2

Зависимость степени окисления SO₂ в SO₃ от объемной скорости и температуры в присутствии хромо-оловянных катализаторов, содержащих 0,619 и 1,224% (весовых) SnO₂.

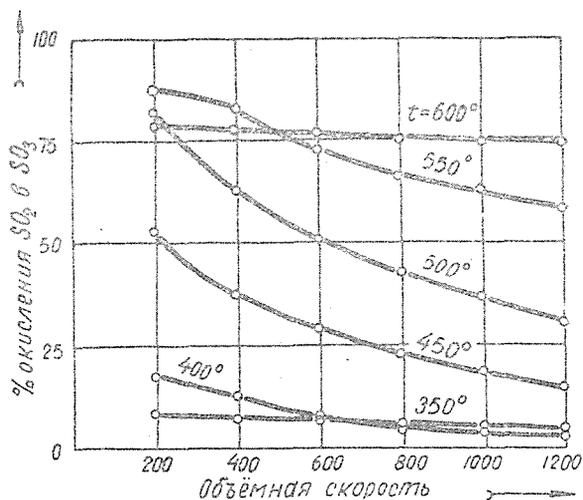
Давление=1 атм. Начальный состав газовой смеси—SO₂—7,0%, воздуха—93,0% объемных.

Температура в °С	Степень окисления SO ₂ в SO ₃ в % при объемной скорости					
	200	400	600	800	1000	1200
Катализатор с содержанием 0,619 % SnO ₂						
350	12,9	5,4	3,9	2,54	1,9	1,75
400	27,2	17,6	12,9	10,5	9,75	9,3
450	50,0	34,6	18,9	15,05	13,95	12,75
500	77,0	58,4	46,3	36,2	33,7	31,6
550	87,0	71,4	61,5	54,05	50,1	46,6
600	74,4	73,0	72,7	70,8	70,0	69,5
Катализатор с содержанием 1,224 % SnO ₂						
350	8,5	7,6	6,8	6,4	5,4	4,8
400	17,3	13,37	8,0	5,2	4,1	3,1
450	52,4	37,3	29,25	23,4	18,95	15,05
500	81,7	62,5	50,4	42,3	36,9	30,8
550	87,0	82,4	72,7	66,6	62,7	58,8
600	78,2	77,7	76,5	75,0	74,5	74,0



Фиг. 1. Зависимость степени окисления SO₂ в SO₃ от объемной скорости в присутствии катализатора, содержащего 0,619% SnO₂.

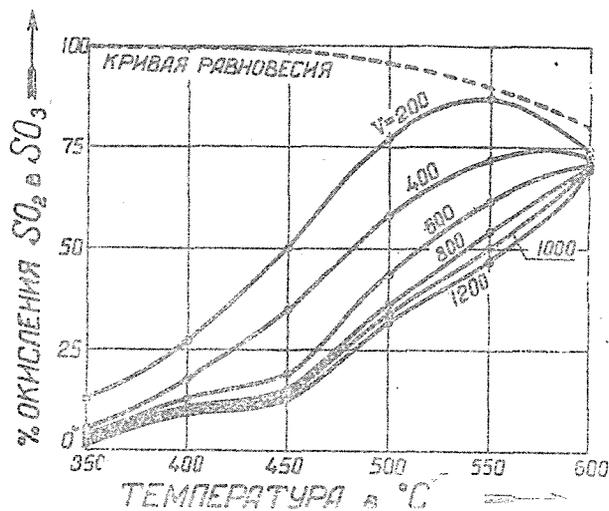
Как видно из табл. 2 и фиг. 1 и 2, в присутствии катализаторов с содержанием 0,619 и 1,224% SnO_2 при всех исследованных нами температурах степень окисления SO_2 в SO_3 падает с возрастанием объемной скорости. Однако это падение степени окисления происходит значительно медленнее, нежели возрастает объемная скорость. Так, например, при 550° и катализаторе с содержанием 1,224% SnO_2 увеличение объемной скорости с 200 до 1200, т. е. в 6 раз, вызывает снижение степени окисления SO_2 в



Фиг. 2. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от объемной скорости в присутствии катализатора, содержащего 1,224% SnO_2 .

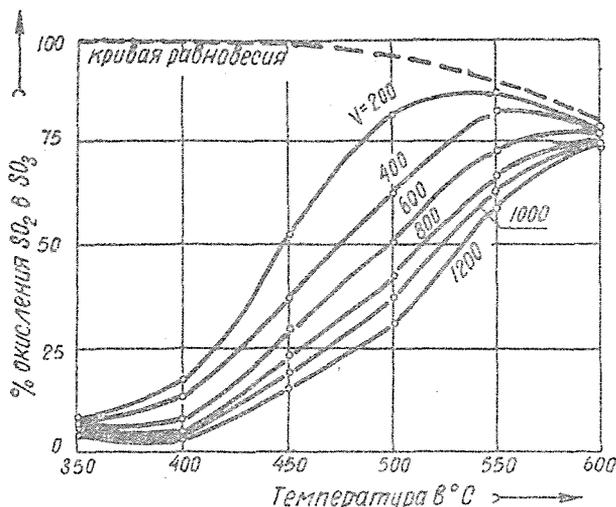
SO_3 с 87,0 до 58,8%, т. е. в $\sim 1,5$ раза. Следует отметить, что наиболее резкое отставание падения степени окисления SO_2 в SO_3 от возрастания объемной скорости наблюдается для области повышенных температур $550-600^\circ$.

Влияние температуры на степень окисления SO_2 в SO_3 в присутствии указанных двух катализаторов наглядно представлено на фиг. 3 и 4.



Фиг. 3. Влияние температуры на степень окисления SO_2 в SO_3 в присутствии катализатора, содержащего 0,619% SnO_2 .

Для области малых объемных скоростей (200—400) с повышением температуры до некоторого предела степень окисления SO_2 в SO_3 возрастает, а затем при дальнейшем росте температуры начинает падать, таким образом, кривые % окисления $=f(T)_v$, проходят через максимум. При более высоких объемных скоростях (600—1200) степень окисления SO_2 в SO_3 непрерывно возрастает в пределах исследованных нами температур. Однако не вызывает сомнения, что при температурах выше 600° и повышенных объем-



Фиг. 4. Влияние температуры на степень окисления SO_2 в SO_3 в присутствии катализатора, содержащего 1,224% SnO_2 .

ных скоростях на кривых % окисления $=f(T)_v$ также появятся максимумы. Причем эти максимумы и соответствующие им оптимальные температуры с увеличением объемной скорости сдвигаются в сторону более высоких температур, как это ранее наблюдалось и для других катализаторов [13].

Аналогичный характер температурной зависимости степени окисления SO_2 в SO_3 (табл. 3, фиг. 5) наблюдается и для всех остальных исследованных нами катализаторов.

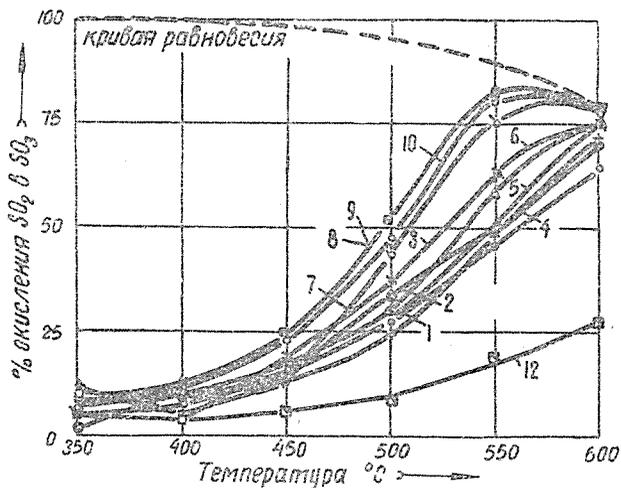
Таблица 3

Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от состава катализатора и температуры при давлении 1 атм, объемной скорости 1000 и начальном составе газовой смеси SO_2 —7,0 и воздуха 93,0% (объемных)

№ катализатора	Содержание SnO_2 в катализаторе в весовых %	Степень окисления SO_2 в SO_3 в % при температуре					
		350°	400°	450°	500°	550°	600°
1	0	5,6	7,5	15,6	27,3	45,0	64,2
2	0,619	1,98	9,75	13,95	33,7	50,1	70,0
3	1,224	5,44	4,1	18,95	36,9	62,7	74,5
4	2,418	11,35	6,18	12,7	23,8	47,7	71,1
5	6,198	8,5	10,5	15,45	28,0	50,3	74,5
6	12,18	7,1	10,5	17,34	30,0	58,34	75,2
7	33,13	7,0	7,5	15,7	43,2	75,5	77,2
8	49,78	7,75	12,15	23,9	51,2	82,4	77,9
9	66,47	9,1	12,7	24,1	49,8	81,7	83,5*
10	79,86	9,5	12,6	22,7	47,0	80,4	77,5
11	90,83	4,5	7,7	18,4	—	—	—
12	100,0	5,7	4,4	6,7	8,7	19,0	27,3

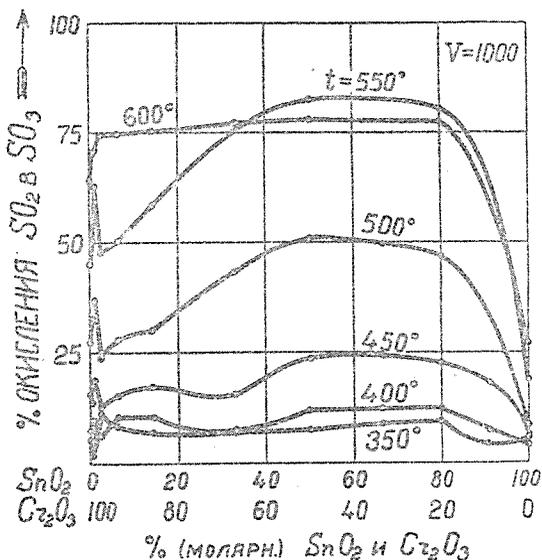
Степень окисления, отмеченная звездочкой, получена при 570° .

Как видно из табл. 3 и фиг. 6, активность катализатора, состоящего из высокопрокаленной продажной Cr_2O_3 , невелика. Степень окисления SO_2 в SO_3 в присутствии указанного катализатора при объемной скорости 1000 составляет при 500 и 600° всего лишь соответственно 27,3 и 64,2%.



Фиг. 5. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от температуры ($v=1000$) и состава катализатора. Нумерация кривых соответствует нумерации катализаторов.

Второй компонент каталитической системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$, именно — SnO_2 в чистом виде обладает некоторой активностью, однако последняя значительно ниже активности Cr_2O_3 . Степень окисления SO_2 в SO_3 в присутствии этого вещества при температурах 500 и 600° составляет соответственно всего лишь 8,7 и 27,3%.



Фиг. 6. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от состава катализатора.

Активность хромо-оловянных катализаторов, полученных механическим смешением тонкораздробленных Cr_2O_3 и SnO_2 , не является аддитивным свойством от состава катализатора и имеет более сложную зависимость.

Как наглядно видно из фиг. 6, при всех исследованных температурах вначале с повышением содержания двуокиси олова в катализаторе степень окисления SO_2 в SO_3 возрастает, а затем падает, после чего при дальнейшем повышении содержания SnO_2 она снова возрастает, достигает максимального значения и затем снова падает, пока не достигнет значений, характерных для чистой двуокиси олова. Таким образом, изотермы % окисления $= f(\% \text{SnO}_2)$ в катализаторе имеют два максимума. Первый максимум наблюдается при низком содержании (1,224%), второй — при высоком (49,78% вес.) содержании SnO_2 в хромо-оловянном катализаторе.

Наивысшее развитие каталитических свойств при окислении SO_2 в SO_3 каталитической системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ происходит при содержании в ней 49,78% SnO_2 ; степень окисления SO_2 в SO_3 в присутствии хромо-оловянного катализатора с указанным содержанием SnO_2 значительно превосходит степень окисления в присутствии Cr_2O_3 и SnO_2 .

Так, если степень окисления SO_2 в SO_3 в присутствии более активного в сравнении с двуокисью олова Cr_2O_3 при температурах 400, 500 и 600° соответственно составляет 7,5, 27,3 и 64,2%, то в присутствии катализатора № 8, содержащего 49,78% SnO_2 (что соответствует формуле $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$) степень окисления SO_2 в SO_3 при тех же условиях повышается до 12,15; 51,2 и 77,9%. Рассматривая каталитические свойства системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ как функцию ее состава, обращает внимание на себя то обстоятельство, что в пределах содержаний SnO_2 от 49,78 до 79,86% (это соответствует формулам от $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ до $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SnO}_2$), степень окисления SO_2 в SO_3 сохраняется высокой и близкой к аналогичной величине, характерной для катализатора состава $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$. Последнее указывает на возможность получения активных хромооловянных катализаторов и при других соотношениях между Cr_2O_3 и SnO_2 , нежели это соответствует формуле $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$.

Таким образом, из всего вышеизложенного ясно видно, что для каталитической системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ при изменении ее состава отчетливо наблюдается явление коактивации.

Как известно, кинетика процесса окисления SO_2 в SO_3 при избытке кислорода в газовой фазе для платиновых и некоторых окисных катализаторов [14, 15, 16, 12] удовлетворительно выражается следующим уравнением

$$\frac{dC_{\text{SO}_3}}{dt} = K \frac{C_{\text{SO}_2} - C_{\text{SO}_2 \text{ равн.}}}{\sqrt{C_{\text{SO}_3}}} \quad (2)$$

Если выразить в уравнении 2 равновесную концентрацию $C_{\text{SO}_2 \text{ равн.}}$ и действительные концентрации C_{SO_2} и C_{SO_3} через начальные количества $\text{SO}_2 = a$, равновесные x_T и действительные x степени окисления, а также вместо t подставить пропорциональную ей величину [13] $\frac{1}{v} \frac{T}{273}$, где v — объемная скорость

и T — температура в ° abs, то после интегрирования получим

$$K = V \frac{T}{273} \sqrt{a} \left(\sqrt{x_T} \cdot 2,303 \log \frac{\sqrt{x_T} + \sqrt{x}}{\sqrt{x_T} - \sqrt{x}} - 2\sqrt{x} \right) \quad (3)$$

Критерием применимости кинетического уравнения (3) может служить постоянство констант скоростей, вычисленных при постоянной температуре, но при различных объемных скоростях. Подобную проверку мы провели для двух исследованных при различных объемных скоростях хромо-оловянных катализаторов № 2 и 3.

Результаты вычислений констант скоростей приведены в табл. 4.

Таблица 4

Константы скорости реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ в присутствии хромо-оловянных катализаторов

Температура в °С	Константы скорости при объемных скоростях						K_{cp}
	200	400	600	800	1000	1200	
Катализатор с содержанием 0,619 % SnO_2							
350	40,7*	21,1*	19,3*	13,5	14,2	11,8	13,2
400	149	145	132	128	142	158	142
450	501*	495*	266	244	272	283	266
500	1650*	1570	1440	1450	1320	1410	1440
550	4310*	3300	3200	3130	3310	3410	3270
600	3120*	5600*	8220*	12100	11500	13400	12300
Катализатор с содержанием 1,224 % SnO_2							
350	12,2*	35,6*	45,1*	54,7	52,6	52,7	53,3
400	70,6*	93,4*	62,8	43,3	37,5	29,7	36,8
450	5,3	570	554	505	446	368	500
500	2220*	1840*	1710	1610	1550	1350	1560
550	4310*	5920	5170	5280	5600	5720	5540
600	4710*	8450*	11400*	13100	15700	18100	15600

Величины, отмеченные звездочкой, были отброшены при вычислении среднего значения константы скорости (K_{cp})

Как видно из данных табл. 4, константы скорости, вычисленные по уравнению (3) при постоянных температурах, но различных объемных скоростях, остаются величинами постоянными и, таким образом, уравнение (3) удовлетворительно выражает кинетику процесса окисления SO_2 в SO_3 в присутствии исследованных нами хромо-оловянных катализаторов. Исключением является некоторое непостоянство констант скоростей для малых объемных скоростей, поэтому при вычислении среднего значения K_{cp} константы скоростей при малых значениях объемной скорости были отброшены.

Учитывая удовлетворительное постоянство констант скоростей при повышенных объемных скоростях для катализаторов № 2 и 3, по уравнению (3) были вычислены константы скорости при объемной скорости 1000 для всех остальных исследованных нами катализаторов. Результаты вычислений приведены в табл. 5.

Таблица 5

Константы скорости реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ в присутствии хромо-оловянных катализаторов

№ катализатора	Содержание SnO_2 в катализаторе в % (вес)	Константы скорости при объемной скорости 1000 и температурах					
		350	400	450	500	550	600*
1	0,000	55,7	94,8	322	850	2650	8360
4	2,418	166	70,4	234	719	2490	12300
5	6,108	106	160	320	949	3340	15700
6	12,18	80,2	160	386	1070	4680	16700
7	33,13	78,5	94,8	328	2090	9850	20500
8	49,78	91,80	201	654	2940	14500	22500
9	66,47	118	215	664	2780	13900	21000
10	79,86	126	213	600	2470	12800	21300
11	90,83	40,2	98,7	425	—	—	—
12	100,0	57,2	42,1	86,7	133	565	1280

Используя уравнение Аррениуса,

$$\log K = - \frac{E}{2,303 R} \left(\frac{1}{T} \right) + \text{const}, \quad (4)$$

где K — константа скорости,
 E — кажущаяся энергия активации,
 R — газовая постоянная

были построены прямые $\log K = f \left(\frac{1}{T} \right)$ (фиг. 7) и по ним вычислены кажущиеся энергии активации (табл. 6).

Таблица 6

Кажущиеся энергии активации процесса окисления SO_2 в SO_3 в присутствии хромо-оловянных катализаторов.

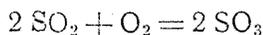
№ катализатора	Содержание SnO_2 в катализаторе в % (вѣс)	Энергия активации в кал/моль	Область температур
1	0,000	17600	400—500
		33600	500—600
2	0,619	13900	400—450
		31000	450—600
3	1,224	18800	350—450
		30800	450—600
4	2,418	23900	400—500
		36300	500—600
5	6,198	17600	400—500
		38300	500—600
6	14,18	17100	400—500
		38600	500—600
7	33,13	23600	400—450
		39700	450—550
8	49,78	13200	350—400
		36600	450—550
9	66,47	10600	350—400
		37200	450—570
10	79,86	9380	350—450
		34600	450—550
11	90,83	15100	350—400
		10800	350—450
12	100,00	29800	450—550

Из фиг. 7 видно, что в области температур 400—500° прямые $\log K = f \left(\frac{1}{T} \right)$ имеют направленный книзу излом. В соответствии с этим

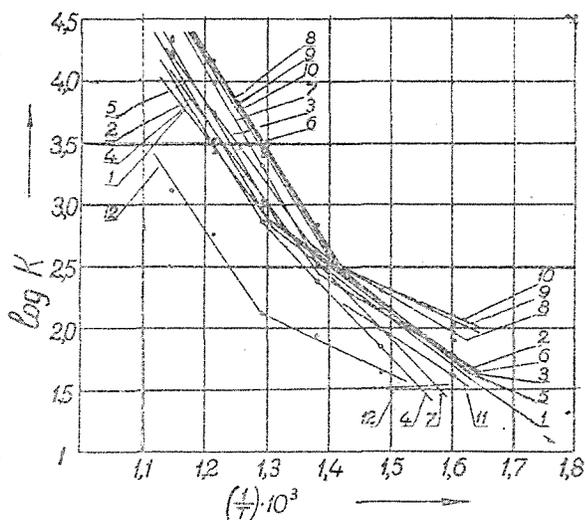
как для чистых Cr_2O_3 и SnO_2 , так и для смешанных хромо-оловянных катализаторов наблюдается два значения кажущейся энергии активации; одно более низкое значение, относящееся к области пониженных температур (ниже 400—500°), составляет 9380—23900, а другое—более высокое для области повышенных температур (выше 400—500°) лежит в пределах 29500—39700 кал/моль. Кажущаяся энергия активации для смешанных хромо-оловянных катализаторов не является аддитивным свойством. Для области повышенных температур она вначале с повышением в катализаторе содержания SnO_2 до 1,224% падает, затем возрастает и при проценте SnO_2 , равном 33,13, достигает максимального значения, после чего снова падает, пока не достигнет значения характерного для чистой SnO_2 . Смешанные катализаторы с содержанием SnO_2 в пределах 2,418—79,86% характеризуются более высокой

энергией активации, чем чистые Cr_2O_3 и SnO_2 . В области более низких температур (кривая 1, фиг. 8) зависимость $E_{\text{акт}}$ от содержания SnO_2 в катализаторе носит более сложный характер.

При атмосферном давлении реакция



не протекает в газовой фазе в той области температур, в которой равновесие благоприятно сдвинуто в сторону образования серного ангидрида, и если реагирующие молекулы SO_2 и O_2 не активируются какими-либо другими видами энергии, кроме тепловой. Причины этого кроются в том, что атомы в молекулах O_2 и SO_2 связаны относительно большими силами сродства. При гетерогенном процессе окисления на поверхности катализатора возникают физические и химические силы сродства между реагирующими газовыми компонентами и веществом катализатора. Действие этих сил рашатывает связи в молекулах SO_2 и O_2 и делает их реакционно-способными.



Фиг. 7. Зависимость $\log K$ от $\left(\frac{1}{T}\right)$ для хромо-оловянных катализаторов.

Прямые пронумерованы в соответствии с нумерацией катализаторов.

Если бы для гетерогенного процесса окисления SO_2 молекулярным кислородом достаточно было только физических сил, проявляющихся при простой физической адсорбции, то энергия активации процесса в присутствии хромо-оловянных катализаторов составляла бы лишь несколько тысяч кал/моль. Однако в присутствии исследованных нами хромо-оловянных катализаторов эта величина имеет более высокие значения (9380—39700) и по своему порядку близка к теплотам химических реакций.

В этой связи при рассмотрении механизма процесса окисления SO_2 в SO_3 в присутствии хромо-оловянных катализаторов, повидимому, следует главную роль приписать силам химического сродства, действие которых вызывает образование и последующее разрушение на поверхности катализатора нестойких промежуточных соединений с непосредственным участием в процессе кислорода катализатора. Существование значительных сил сродства между атомами хрома, кислорода и серы для обычного макро-

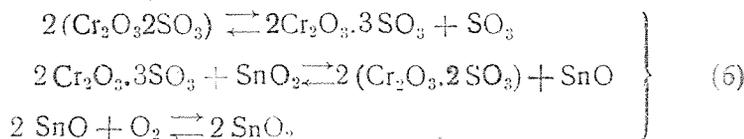
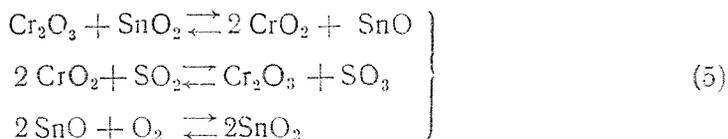
фазного состояния твердого вещества доказывается образованием многочисленных окислов [17] и сульфатов хрома [18]. Окислы хрома CrO_3 , CrO_2 , Cr_5O_{13} , Cr_5O_{12} в макрофазном состоянии в зависимости от содержания кислорода могут существовать при температурах ниже $310\text{--}410^\circ$; что касается основных сульфатов хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ и $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$, то они разлагаются при более высоких температурах $450\text{--}460^\circ$ и выше. Условия существования образующихся поверхностных промежуточных соединений окисного и сульфатного типов могут значительно отличаться от тех, которые характерны для макрофаз. Однако данные по этому вопросу отсутствуют и в первом приближении при рассмотрении механизма окисления SO_2 в SO_3 можно исходить из обычных свойств указанных веществ.

Если принять во внимание наличие направленного к низу излома прямой

$\log K = f\left(-\frac{1}{T}\right)$, что, как известно из кинетического анализа [19], указы-

вает на параллельное течение двух процессов, а также свойства и области существования окислов и сульфатов хрома, то можно предположить, что в области пониженных температур в присутствии Cr_2O_3 окисление SO_2 происходит за счет его взаимодействия с CrO_2 ; образующийся при этом Cr_2O_3 снова окисляется до CrO_2 адсорбированным кислородом. Аналогичный процесс при этих условиях может протекать с участием Cr_5O_{13} и Cr_5O_{12} . В области повышенных температур, где существование CrO_2 и Cr_5O_{13} становится менее вероятным, приобретают доминирующее значение реакции окисления SO_2 в SO_3 через образование (из $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$, SO_2 и O_2) и последующее разрушение на поверхности катализатора с отщеплением SO_3 основного сульфата $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$. Этот процесс сопровождается затратой более высокой энергией активации. Что касается механизма коактивации, то в согласии с работой, одного из нас совместно с Н. П. Фигуровской [20] экспериментально выполненной позднее, мы его связываем с более глубоким химическим взаимодействием Cr_2O_3 и SnO_2 , нежели это имеет место при структурной активации.

Можно предполагать, что на поверхности исследованных нами хромо-оловянных катализаторов протекают следующие реакции:



Учитывая характер излома прямых $\log K = f\left(-\frac{1}{T}\right)$, следует считать,

что реакции (5) преимущественно протекают при пониженных, а реакции (6)—при повышенных температурах. Эти реакции мономолекулярны в отношении SO_2 и O_2 , что согласуется с кинетическим уравнением (2).

Изложенным не отрицается наличие структурной активации для исследованных нами смешанных хромо-оловянных катализаторов, наоборот, ее наличие и наложение на явление коактивации, повидимому, и приводит к появлению сложной зависимости каталитических свойств системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ при возрастании содержания SnO_2 в смешанном катализаторе.

Выводы

1. Исследованы динамическим методом в изотермических условиях каталитические свойства системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ при окислении SO_2 молекулярным кислородом в зависимости от содержания в катализаторе SnO_2 (от 0 до 100% вес) и температуры (350—600°C) при объемной скорости 1000 и начальном составе газовой смеси SO_2 —7,0 (объемных) + воздух. Катализаторы с 0,619 и 1,224% (вес) SnO_2 были также исследованы при различных объемных скоростях (200 до 1200) газовой смеси. Катализаторы готовились методом механического смешения продажной химически чистой Cr_2O_3 с SnO_2 .

2. С увеличением объемной скорости степень окисления SO_2 в SO_3 падает медленнее, нежели возрастает объемная скорость.

3. С повышением температуры для наиболее активных хромо-оловянных катализаторов степень окисления SO_2 в SO_3 вначале возрастает, достигает максимального значения и затем падает, следуя вдоль кривой равновесия; оптимальные температуры лежат в пределах 550—600°. Для менее активных катализаторов степени окисления в исследованной области температур непрерывно растет и оптимальные температуры лежат выше 600°.

4. Изменение каталитических свойств системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ с возрастанием содержания SnO_2 не подчиняется правилу аддитивности и выражается кривой, имеющей 2 максимума, лежащие при содержании в катализаторе SnO_2 1,224 и 49,78% (вес.). Для системы отчетливо наблюдается явление коактивации с наивысшим развитием каталитических свойств при содержании в ней 49,78% (весовых) SnO_2 .

5. Кинетика процесса окисления SO_2 в SO_3 при исследованных условиях удовлетворительно выражается уравнением

$$\frac{dC_{\text{SO}_3}}{dt} = K \frac{C_{\text{SO}_2} - C_{\text{SO}_2\text{равн.}}}{\sqrt{C_{\text{SO}_3}}}$$

6. В присутствии Cr_2O_3 , SnO_2 , а также всех смешанных хромо-оловянных катализаторов, прямые $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеют направленный книзу излом в области температур 400—500°.

Кажущиеся энергии активации для области пониженных и повышенных температур соответственно равны 9380—23900 и 29500—39700 кал/моль.

7. В работе рассмотрен вероятный механизм процесса окисления SO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Ададуров И. Е., Гернет Д. В. и Хитун А. М. Журн. прикл. хим., 7, 6, 875, 1934.
2. Ададуров И. Е., Гернет Д. В., Журн. прикл. хим., 8, 4, 606, 1935.
3. Ададуров И. Е., Афанасенко М. Ф. и др. Журн. прикл. хим. 7, 8, 1934.
4. Ададуров И. Е. и Гернет Д. В. Журн. прикл. хим. 8, 4, 612, 1935.
5. Ададуров И. Е. и Фомичева Т. А. Журн. прикл. хим. 9, 9, 158, 1936.
6. Ададуров И. Е., Гернет Д. В. Журн. прикл. хим., 9, 4, 603, 1936.
7. Ададуров И. Е., Гернет Д. В. Журн. прикл. хим., 10, 245, 1937.
8. Ададуров И. Е. Журн. прикл. хим., 10, 3, 470, 1937.
9. Гернет Д. В. и Хитун А. М. Журн. прикл. хим., 8, 4, 598, 1935.
10. Постников В. Ф., Кунин Т. И. и Асташева А. А. Журн. прикл. хим. 9, 8, 1873, 1936.
11. Neuman B. Z. Elektrochem. u. ang. phys. Chem. 1, 42, 1929.
12. Курин Н. П., Сигов С. А., Семенова Г. И. и Воробьева М. Н. Изв. Томск. индустр. института имени Кирова С. М., том 60, выпуск 3, 79, 1940.
13. Курин Н. П. Журн. хим. пром., 7, 475, 1937.
14. Taylor and Lenherg. Z. Phys. Chem., 30, 1931.
15. Боресков Г. К. и Плигунов, Журн. прикл. хим., 6, 5, 785, 1933.
16. Кузьминых И. Н. и Турхан, Журн. хим. пром. 6, 22, 1931.
17. Simon und Schmidt. Z. anorg. u. algem. Chem., 153, 1926.
18. Wöhler Z., Pluddermann und P. Wöhler, Z. Phys. Chem., 62, 641, 1908.
19. Гиншелвуд. Кинетика газовых реакций, ОНТИ, 1932.