Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 6

*ХИМИЯ*

О. К. ДАВТЯН и Е. Н. ОВЧИННИКОВА*

# О ХЕМИСОРБЦИИ И ОКИСЛЕНИИ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА НА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПРИ НОРМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

*(Представлено академиком А. А. Баландиным 26 IV 1955)*

В основе настоящей работы лежит новое теоретическое положение, выдвинутое О. К. Давтяном, исходя из существующих теорий об образовании промежуточных соединений на поверхности твердых катализаторов (известная мультиплетная теория А. А. Баландина, теория активных комплексов Эйринга и др.). На основании этого была сделана попытка объяснить механизм каталитического окисления сернистого ангидрида.

Основные теоретические положения применительно к реакции окисления сернистого ангидрида сводятся к следующему:

1. На поверхности катализаторов имеются поверхностные окислы (или гидроокиси), которые в определенных условиях могут образоваться при контакте с кислородом (и с водой). Эти окислы не представляют отдельной самостоятельной фазы, а непосредственно связаны с кристаллической решеткой вещества катализатора. Причина образования этих поверхностных соединений заключается в том, что энергия, которая освобождается в результате окисления, недостаточна для отрыва окисла от поверхности.

2. Сущность катализа заключается в том, что молекулы реагирующих веществ (в данном случае сернистого ангидрида) в физически адсорбированном состоянии вступают во взаимодействие с первоначальным поверхностным соединением катализатор — кислород либо катализатор — гидроксил, и в результате образуется поверхностный активный комплекс, который имеет относительную подвижность по оси химической реакции. Через этот активный комплекс образуется новое промежуточное поверхностное соединение, если энергия системы недостаточна для отрыва его от поверхности. Если же энергия достаточна для отрыва, то через поверхностный активный комплекс непосредственно образуется конечный продукт гетерогенного каталитического процесса. Таким образом, промежуточное поверхностное соединение есть фактически конечный продукт каталитической реакции при низких температурах, после образования которого каталитическая реакция прекращается и катализатор можно считать отравленным.

3. Скорость всего каталитического процесса при сравнительно низких температурах не лимитируется образованием промежуточного поверхностного соединения, т. е. первой стадией катализа, она в основном зависит от второй стадии, т. е. от процесса отрыва конечного продукта от поверхности катализатра. Таким образом, первая стадия процесса (образование промежуточного поверхностного соединения) совершается при низких температурах с достаточной скоростью (меньшей энергией активации) по сравнению с процессом отрыва продуктов окисления от поверхности катализатора.

* В работе принимала участие старший лаборант Т. Ф. Махлайчук.

4. Промежуточное поверхностное соединение при температуре, определенной ниже, устойчиво (катализатор отравлен). Однако его можно обнаружить или оторвать от кристаллической решетки катализатора химическим путем, например для окисленного сернистого ангидрида отмыванием водой (катализатор регенерируется). Химический способ отрыва промежуточных поверхностных соединений приводит к так называемому «жидкостно-контактному» методу катализа. Таким образом, жидкостно-контактный метод катализа позволяет точно определить количество промежуточных соединений в различных условиях процесса независимо и отдельно от общего количества адсорбированного вещества.

Вышеприведенная схема гетерогенного катализа окисления, повидимому, справедлива для ряда каталитических реакций однако в качестве первоначального объекта исследования мы выбрали реакцию каталитического окисления сернистого ангидрида. Эта реакция представляет большой технический и научный интерес и, кроме того, сравнительно удобна для жидкостно-контактного метода исследования. Экспериментальные исследования были направлены по линии проверки прогнозов, сделанных на основании вышеизложенных теоретических положений.

Прежде всего необходимо было установить наличие на поверхности катализаторов при адсорбции сернистого ангидрида в присутствии кислорода некоторого количества окисленного продукта (промежуточного поверхностного соединения), отделяемого от поверхности водой в виде серной кислоты.

Нами исследовались следующие катализаторы: губчатая платина, нанесенная на зерна пористого фосфора при восстановлении из раствора, платинохлористоводородной кислоты; активированный уголь (древесный); трехокись хрома в виде порошка (х. ч.); пятиокись ванадия, полученная коагуляцией коллоидного раствора в виде порошка (без носителя); трехокись железа в виде порошка; графит в виде порошка.

Сущность методики проведения экспериментов заключалась в следующем. Навеска катализатора помещалась в колбу с отводными трубками, через которую с равномерной оптимальной скоростью (0,4 литра в минуту) проходил предварительно осушенный газ состава $SO_2 : O_2 = 2 : 1$ в течение определенного промежутка времени. Затем взвешиванием на аналитических весах определялась суммарная адсорбция газов. Через сутки все образцы данного катализатора с различным количеством адсорбированных газов кипятились в воде. После фильтрации и тщательной промывки катализатора фильтрат с промывными водами кипятился до удаления сернистой кислоты и затем производилось определение количества серной кислоты. В случае платины, угля и графита это определение проводилось титрованием щелочью. В случае же $V_2O_5$, $Fe_2O_3$, $Cr_2O_3$ серная кислота определялась весовым путем, так как она могла частично вступить в реакцию с катализатором, образуя сульфаты.

## Зависимость количества адсорбированного газа и хемисорбции от времени

Была исследована зависимость количества общей адсорбции и хемисорбции от времени для различных сухих и увлажненных катализаторов.

Для изучения кинетики процесса адсорбция газовой смеси проводилась в потоке газа при постоянной и оптимальной его скорости. Оптимальность скорости определялась предварительным экспериментом, когда степень насыщения в течение определенного времени не зависит от изменения скорости потока в определенных нижних пределах. Предварительная обработка катализаторов во всех экспериментах производилась при длительном нагревании их при температуре 180° до постоянства веса. Естественно, что такой метод обработки катализатора носит условный характер.

Было установлено, что результаты адсорбции и хемисорбции газовой смеси сернистого ангидрида и кислорода катализаторами, высушенными при 180° до постоянного веса, очень мало отличаются от результатов для чистого сернистого газа без кислорода. Однако для создания одинаковых парциальных давлений сернистого газа при адсорбции его на различных катализаторах, в том числе на влажных катализаторах, где имеет место также поглощение кислорода, адсорбция проводилась во всех случаях с газовой смесью $SO_2 : O_2 = 2 : 1$. Результаты экспериментов представлены на рис. 1. По оси абсцисс отложено время адсорбции, а по оси ординат общий вес адсорбированных газов (кривые *1'*) и равновесное количество сернистого газа, окисленного и превращенного в сернистую кислоту при адсорбции (кривые *2'*) в граммах на 1 г катализатора. Как видно из этих кривых, насыщение хемисорбции наступает при меньшем количестве адсорбированного газа, чем для физической адсорбции.

Результаты этих опытов позволяют утверждать, что на поверхности указанных катализаторов при адсорбции сернистого газа и кислорода всегда образуется определенное количество окисленного продукта, который отделяется от поверхности водой в виде серной кислоты. По предельному количеству серной кислоты, образовавшейся на 1 г катализатора, можно провести сравнение каталитической активности катализаторов (см. табл. 1).

Таблица 1

| Катализатор | $H_2SO_4$, в г | |
|---|---|---|
| | на 1 г сух. катализатора | на 1 г увлажн. катализатора |
| Платина . . . . . | 0,090 | 0,200 |
| Активирован. уголь . . . | 0,070 | 0,015 |
| Пятиокись ванадия . . . . | 0,050 | 0,080 |
| Графит . . . . . | 0,025 | 0,032 |
| Трехокись хрома . . . . . | 0,010 | 0,010 |
| Трехокись железа . . . . | 0,009 | 0,009 |

Из результатов экспериментов следует, что хемисорбция сернистого газа на различных катализаторах идет с достаточно большой скоростью при комнатной температуре. При этом образуется поверхностное соединение окисленного продукта, которое устойчиво соединением в данных условиях; однако оно легко отмывается водой или раствором серной кислоты в виде серной кислоты. Водно-контактный метод каталитического кислотообразования, проверенный на различных катализаторах (губчатая платина, активированный уголь, пятиокись ванадия, трехокись хрома, трехокись железа и графит) показал что по своей каталитической активности при низких температурах изученные катализаторы располагаются в следующем порядке:

$$Pt > \text{активир. уголь} > V_2O_5 > \text{графит } Cr_2O_3 > Fe_2O_3.$$

Можно считать, что, за исключением некоторых случаев, порядок расположения активности катализаторов при водно-контактном методе соответствует порядку расположения активности катализатров при обычном гетерогенном каталитическом окислении сернистого газа при высоких температурах. Это свойство катализаторов дает возможность точно определить активность катализаторов и влияние различных промоторов при комнатной температуре.

Из сказанного следует, что водно-контактный метод позволяет определить число активных центров, а также количество хемисорбированного кислорода. Это объясняется тем, что бычно хемисорбция является мономолекулярной адсорбцией в том смысле, что каждая хемисорбированная

молекула занимает один активный центр. Кроме того водно-контактный метод позволяет определить механизм промотирования катализаторов различными твердыми и газообразными веществами.

Было установлено, что степень влажности катализаторов очень сильно влияет на их активность. На рис. 1 даны кривые зависимости величины

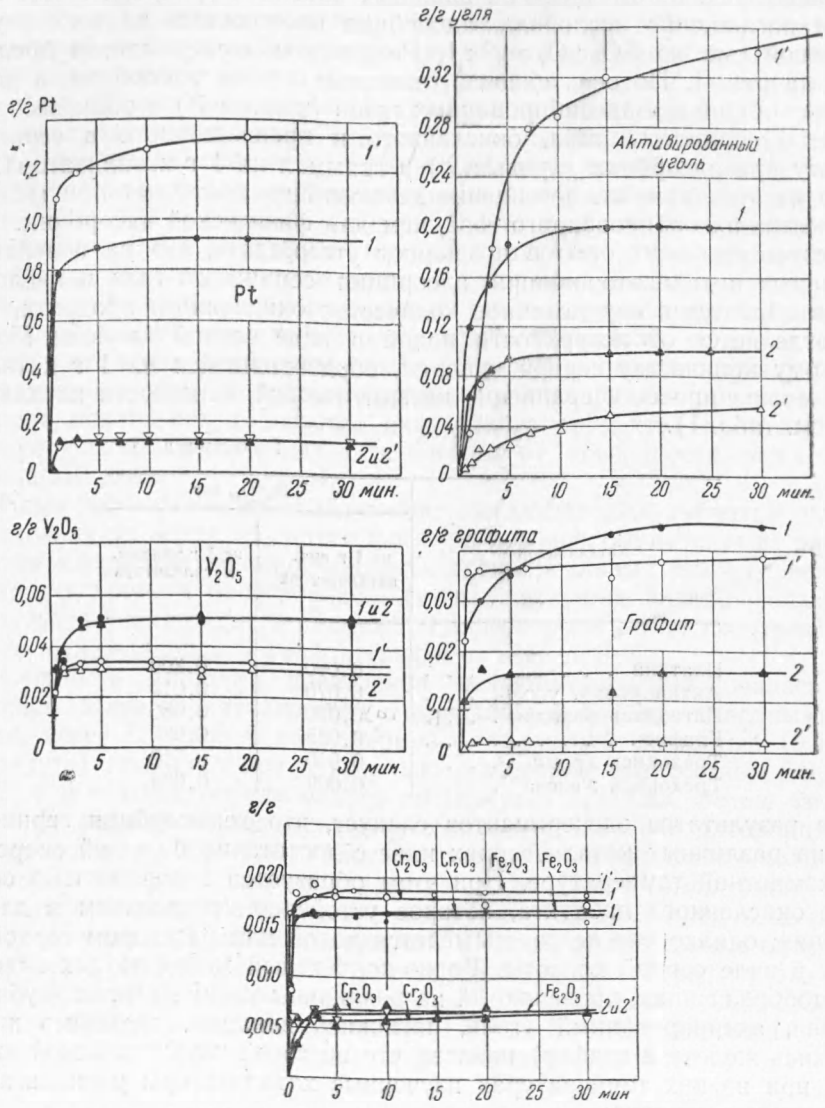



Рис. 1. Кривые *1'* и *1* — зависимость прироста веса катализатора от времени адсорбции. Кривые *2'* и *2* — зависимость количества окисленного $SO_2$ от времени адсорбции; *1'* и *2'* — сухой катализатор; *1* и *2* — увлажненный катализатор. Платина — увлажнение 0,4% $H_2O$; активированный уголь — 12% $H_2O$; пятиокись ванадия — 15% $H_2O$; графит 0,4%; трехокись хрома и трехокись железа 0,4% $H_2O$

общей адсорбции (кривые *1*) и хемисорбции (кривые *2*) (количества окисленного сернистого газа в граммах на 1 г катализатора) от времени насыщения для различных катализаторов, увлажненных при одинаковых условиях. Как видно из приведенных графиков и таблицы, наличие на поверхности катализаторов паров воды, как правило, увеличивает предельное количество окисленного сернистого ангидрида.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

Поступило
25 IV 1955