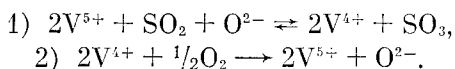


Академик Г. К. БОРЕСКОВ, Г. М. ПОЛЯКОВА, А. А. ИВАНОВ,
В. М. МАСТИХИН

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ДВУОКСИ СЕРЫ НА ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Исследования кинетики реакции окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах (¹⁻³) позволяют предположить, что лимитирующей стадией процесса является взаимодействие кислорода с катализатором. Стационарный состав катализатора определяется концентрациями SO₂ и SO₃ в реакционном газе. На основании результатов исследования стационарного состава катализатора при равновесии и вдали от равновесия Марс и Мессен предложили следующую схему реакции (⁴):



Первая стадия при протекании каталитической реакции достигает равновесия, вторая стадия является медленной и определяет наблюдаемую скорость реакции.

В данной работе сделана попытка измерить скорости отдельных стадий реакции с целью проверки этого механизма. О скорости стадий судили по изменению содержания V⁴⁺ в катализаторе с помощью измерения интенсивности соответствующего сигнала э.п.р. Измерение спектров э.п.р. проводилось в высокотемпературной ячейке (⁵), позволяющей записывать сигналы э.п.р. катализатора, находящегося в токе реакционной смеси, при температурах до 500° С. Схема установки приведена на рис. 1.

Рис. 1. Схема установки. 1 — предварительный реактор, 2 — основной реактор, 3 — нагреватель предварительного реактора, 4 — нагреватель воздуха, 5 — резонатор, 6 — выводы термомпары

При исследовании использовали катализатор, приготовленный пропиткой бидисперсного силикагеля с удельной поверхностью 180 м²/г раствором, содержащим сульфат ванадила и бисульфат калия. После пропитки катализатор был высушен и прокален при 500°. Содержание V₂O₅ в готовом катализаторе составляло 6,5%, отношение К/V = 3,5.

При изучении процессов окисления и восстановления катализатора запись спектров производилась с интервалом 0,5 мин. Одновременно со спектром катализатора записывался сигнал бокового эталона, по которому контролировалась чувствительность прибора. Об изменении содержания V⁴⁺ в катализаторе судили по изменению отношения высоты сигнала V⁴⁺ к высоте сигнала эталона. Величину степени восстановления θ катализатора определяли путем сравнения интенсивности спектра эталона с интенсивностью сигнала поликристаллического сульфата ванадила. При этом учитывались температурная поправка, поправки на ширину линий и на распределение поля с.в.ч. в резонаторе. Перед измерением скоростей стадий катализатор длительно обрабатывался реакционным газом состава I (0,54% SO₂; 7,8% O₂; 7,22% SO₃) или II (0,62% SO₂; 0,36% O₂; 7,15% SO₃) до достижения стационарного состава.

На рис. 2 приведена зависимость стационарной степени восстановления катализатора при обработке реакционным газом состава I и II от температуры. Точки, соответствующие составам газа, отличающимся содержанием кислорода, удовлетворительно ложатся на одну кривую во всем исследованном интервале температур. Этот результат показывает, что стационарный состав катализатора определяется концентрациями SO_2 и SO_3 и не зависит от содержания кислорода в реакционной смеси.

При подаче на катализатор стационарного состава азота, содержащего от 0,02 до 15% кислорода, или аргона (содержание кислорода $< 10^{-1}\%$), наблюдалось уменьшение интенсивности сигнала э.п.р., связанное с окислением V^{4+} . Скорость окисления не зависела от содержания кислорода в газе. На рис. 3а приведена типичная кривая изменения степени восстановления θ со временем после замены реакционного газа состава II азотом, содержащим 5% кислорода, и аргоном. Точки, соответствующие окислению V^{4+} в аргоне и азоте (с 5% O_2) ложатся на одну кривую. Этот результат можно объяснить тем, что после удаления реакционного газа

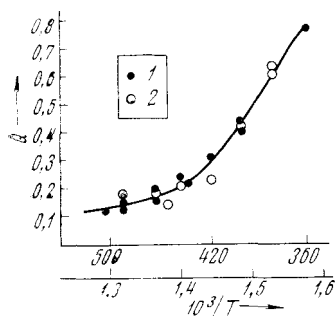


Рис. 2

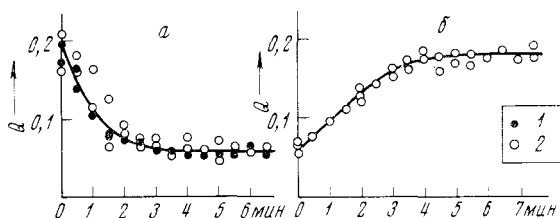


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость степени восстановления катализатора в стационарных условиях от температуры. 1 — реакционный газ состава I, 2 — реакционный газ состава II

Рис. 3. Изменение степени восстановленности катализатора со временем при 460°C . а — замена реакционной смеси состава II аргоном (1) и смесью (азот + 5% кислорода) (2); б — восстановление окисленного катализатора реакционной смесью

окисление V^{4+} в катализаторе происходит за счет SO_3 , связанного с активным компонентом. Скорость окисления кислородом газовой смеси значительно ниже и в этих условиях не может быть измерена.

Как видно из рисунка, окисление V^{4+} происходит не до конца и около 10% ванадия остается в восстановленном состоянии. Даже при длительном продувании воздуха через катализатор при $500\text{--}550^\circ$ эта часть ванадия не окисляется, что связано, по-видимому, с блокировкой ее носителем. В дальнейшем эта часть ванадия принималась нереакционноспособной и не учитывалась в расчетах.

Кривые окисления, полученные при различных температурах, удовлетворительно описываются уравнением первого порядка по V^{4+} . Константы скорости, рассчитанные по уравнению

$$d\theta / d\tau = -k_1\theta, \quad (1)$$

приведены в табл. 1. Энергия активации реакции окисления V^{4+} составляет около 10 ккал/моль.

После подачи на окисленный катализатор реакционного газа количество V^{4+} возрастает до содержания, соответствующего стационарному составу катализатора. Одна из кривых восстановления катализатора представлена на рис. 3б.

Экспериментальные результаты удовлетворительно описываются уравнением

$$d\theta / d\tau = k_2(1 - \theta) - k_1\theta. \quad (2)$$

Второй член учитывает протекание процесса окисления V^{4+} за счет SO_3 , связанного с активным компонентом. Значения k_1 , найденные из кривых восстановления и окисления близки (см. табл. 1).

Наблюдаемый первый порядок по V^{4+} и V^{5+} можно объяснить существованием в расплаве бинарных комплексов соединений ванадия. В литературе имеются некоторые указания на это ^(6, 7).

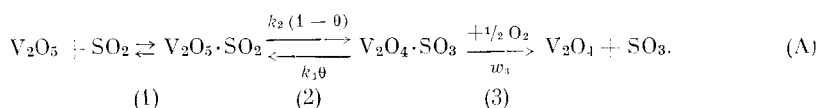
Энергия активации процесса восстановления катализатора составила ~ -20 ккал/моль. Отрицательная величина кажущейся энергии актива-

Т а б л и ц а 1

Значения констант скорости окисления и восстановления (сек⁻¹) ванадия в катализаторе

Т-ра, °C	$\theta_{ст}$	k_1	Из кривых восстановления	
			k_1	k_2
485	0,15	0,019	—	—
460	0,19	0,014	0,009	0,00103
440	0,20	0,013	0,0105	0,00204
400	0,38	0,0054	0,0065	0,0033

ции, по-видимому, связана с наличием быстрой обратимой экзотермической стадии связывания SO_2 активным компонентом катализатора без переноса электрона к V^{5+} . Скорость восстановления определяется второй, более медленной стадией, приводящей к образованию V^{4+} , дающего сигнал э.п.р.



Здесь V_2O_5 и V_2O_4 условно обозначают активный компонент катализатора в окисленном и восстановленном состоянии. В действительности его со-

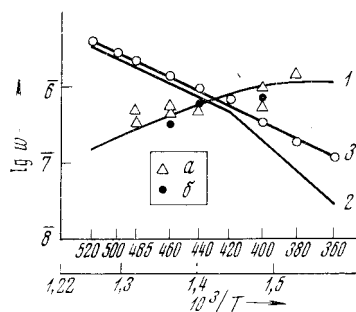


Рис. 4. Зависимость скоростей окисления и восстановления катализатора и каталитической реакции от температуры (скорости выражены в молях SO_2 или V_2O_4 и V_2O_5 на 1 г катализатора в 1 сек). 1 — окисление V^{4+} и восстановление V^{5+} в стационарных условиях, а, б — экспериментальные значения скоростей окисления и восстановления соответственно; 2 — каталитическое окисление SO_2 (газ состава I); 3 — скорость окисления SO_2 , отнесенная к доле пятивалентного ванадия в стационарном состоянии

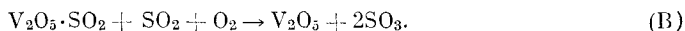
став много сложнее и, вероятно, включает сульфат (пиросульфат) калия и дополнительное количество SO_3 . Константа k_2 зависит от растворимости SO_2 , т. е. от равновесия стадии 1.

В стационарном состоянии $\theta_{ст}$

$$k_2(1 - \theta_{ст}) = k_1 \theta_{ст} \gg w_3.$$

На рис. 4 приведена для стационарных условий зависимость скорости окисления $k_1\theta_{ст}$ и равной ей скорости восстановления $k_2(1 - \theta_{ст})$ катализатора от температуры. Скорости, рассчитанные из зависимости констант скоростей и стационарного состава катализатора, с повышением температуры снижаются. Экспериментально определенные значения скоростей окисления и восстановления катализатора лежат достаточно близко друг к другу и к расчетной кривой.

На рис. 4 также приведена температурная зависимость скорости каталитического окисления SO_2 в прямом направлении, определенная проточно-циркуляционным методом ⁽²⁾. При справедливости окислительно-восстановительного механизма скорость каталитической реакции равна w_3 — скорости окисления катализатора кислородом и, следовательно, согласно ⁽⁴⁾, должна быть много меньше скорости восстановления. В действительности в области температур выше 420° скорость каталитической реакции много больше скорости восстановления катализатора. Это позволяет заключить, что каталитическая реакция протекает по другому пути, не связанному с изменением валентного состояния ванадия. Можно предположить, что продукт стадии (1) взаимодействует с SO_2 и O_2 с образованием SO_3 и регенерацией активного компонента



По этому реакционному пути, который можно назвать ассоциативным, присоединение кислорода к SO_2 не сопровождается образованием сколь угодно длительно существующей формы V^{4+} , дающей сигнал э.п.р. Первый порядок по кислороду реакции окисления SO_2 позволяет заключить, что лимитирующая стадия пути (B) связана с участием молекулярного кислорода. Кроме того, ее скорость должна быть пропорциональна доле активного компонента в окисленной форме, т. е. $(1 - \theta)$.

Если скорость каталитической реакции отнести к этой доле, т. е. разделить на $(1 - \theta)$, то все экспериментальные точки ложатся на одну прямую (кривая 3 рис. 4), наклон которой отвечает значению энергии активации 22 ккал/моль.

Таким образом, каталитическая реакция окисления SO_2 при наличии в реакционной смеси SO_3 протекает преимущественно по пути (B). Доля пути (A), вследствие малой скорости стадии (3), невелика, но соотношение констант скорости k_1 и k_2 определяет стационарную степень восстановления активного компонента.

Положение меняется при уменьшении концентрации SO_3 в реакционной смеси, т. е. при малых степенях превращения. В этих условиях скорость стадии (3) пути (A) значительно возрастает благодаря легкости отщепления SO_3 . Изучение окисления восстановленного катализатора кислородом и каталитической реакции в отсутствие SO_3 показало, что скорости этих процессов близки. Поэтому при малых степенях превращения SO_2 реализуется окислительно-восстановительный механизм.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
7 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. К. Боресков, Катализ в производстве серной кислоты, М., 1954. ² Г. К. Боресков, Р. А. Буянов, А. А. Иванов, Кинетика и катализ, **8**, 153, (1967).
- ³ А. А. Иванов, Г. К. Боресков и др., Кинетика и катализ, **9**, 560 (1968). ⁴ P. Mars, J. G. H. Maessen, Proc. Intern. Congr. Catalysis, 3rd., **1**, Amsterdam, 1964, p. 266.
- ⁵ Г. К. Боресков, И. П. Давыдова и др., ДАН, **171**, 648 (1966). ⁶ A. R. Glueck, C. N. Kenney, Chem. Eng., **23** (10), 1257 (1968). ⁷ С. В. Иващенко, Изучение процесса окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах, Автореф. кандидатской диссертации, М., 1971.
- ⁸ Г. К. Боресков, В. А. Дзисько и др., Кинетика и катализ, **11**, 181 (1970). ⁹ Г. М. Полякова, Г. К. Боресков и др., Кинетика и катализ, **12**, 666 (1971).