

5. Лурье А. А. — Справочник. Хроматографические материалы. М., Химия, 1978, с. 31.
- 14.
6. Оглоблина И. П., Мокеев В. Я., Сакодинский К. И., Баранник И. Д. — Сб. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л., Наука, 1978, с. 159.
7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии./Под ред. Киселева А. В., М., МГУ, 1973, с. 198.
8. Манвелян М. Г., Оганесян Э. Б., Оганесян К. Б., Гаспарян М. С. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 5, с. 377.
9. Пономарев И. — Методы химического анализа карбонатных пород. М., АН СССР, 1961, с. 32, 108.
10. Бутт Ю. М. — Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из них. М., Строймат, 1953, с. 82.
11. Неймарк И. Е., Шейнфайн Р. Ю. — Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев, Наукова думка, 1973, с. 45.
12. Айлер Р. — Химия кремнезема. М., Мир., 1982, т. 2, с. 728.
13. Киселев А. В., Лукьянович В. М., Порай-Кошиц Е. А. — Сб. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М., АН СССР, 1958, с. 161.
14. Тейлор Х. Ф. В. — Сб. IV Международный конгресс по химии цемента. М., Стройиздат, 1964, с. 159.
15. Брунауэр, Гринберг С. А. — Сб. IV Международный конгресс по химии цемента. М., Стройиздат, 1964, с. 123.

Армянский химический журнал, т. 40, № 1, стр. 22—27 (1987 г.)

УДК: 661.241 : 546.185'881.5—44

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ВАНАДИЙФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ДИОКСИДА СЕРЫ

В. В. КОСТЮЧЕНКО, К. К. ТАГМАЗЯН, С. В. ЛИПОЧКИН, А. Ю. БРОВКИН
и Н. С. ТОРОЧЕШНИКОВ

Химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева, Москва

Поступило 12 VI 1986

Исследована каталитическая активность ряда ванадийфосфорных соединений в процессе окисления $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$. Установлено, что при введении в состав катализатора фосфатов в виде индивидуальных соединений (V^{5+}) обеспечивается эффект промотирования катализатора при низких температурах. Найден оптимальный состав катализатора, при котором обеспечивается максимальная степень окисления $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ при сравнительно низких температурах.

Табл. 2, библи. ссылок 15.

Одним из способов повышения качества (каталитической активности при низких температурах и механической прочности) ванадиевых сернокислотных катализаторов является метод дополнительного промотирования фосфором (ДФП) пиросульфованадатного активного компонента ванадиевого катализатора для окисления диоксида серы [1—3]. Имеются сведения об эффективных промышленных фосфорпромотированных (ФП) катализаторах марки БАВФ и СВБ [1, 4]. Однако до настоящего времени химизм процесса формирования и фазовый состав активного компонента ФП-катализаторов в сравнении с традиционными ванадиевыми катализаторами, промотированными соединениями калия,

исследованы недостаточно. В ряде работ показано, что в известных катализаторах (без ДФП) каталитически активными являются оксосульфатованадаты состава $K_3VO_2(SO_4)_3$, $K_3VO_2SO_4S_2O_7$ [5, 6]. Отдельные вопросы формирования фазового состава и строения активного компонента ФП-катализаторов были рассмотрены ранее.

Высказано предположение, что активный компонент ФП-катализаторов имеет полимерное строение в виде ванадийфосфорной гетерополикислоты [1] или иных полимерных структур [7—9]. Показано, что стабильность эффекта дополнительного промотирования катализатора может существенно зависеть от природы катиона металла в фосфатной добавке, ее строения, растворимости и химической стойкости в условиях синтеза катализатора [2].

Исследование фазового состава (для нахождения каталитически активных соединений) активного компонента ФП-ванадиевого катализатора, являющегося продуктом термохимических взаимодействий в многокомпонентной композиции, представляющей собой систему V_2O_5 — K_2O — P_2O_5 — SO_3 — SO_2 , является весьма сложной задачей.

Предложено решение этой задачи проводить путем предварительного исследования более простых 2- и 3-компонентных композиций [10].

Имеются сведения о фазовом составе и структуре [10, 11], а также каталитической активности катализаторов, синтезированных с применением смешанных фосфатов калия и ванадия [2], образующихся в 3-компонентной системе V_2O_5 — K_2O — P_2O_5 . Однако сведения по каталитической активности ванадийфосфорных соединений в разрезе V_2O_5 — P_2O_5 , образование которых принципиально возможно в условиях синтеза ФП-катализатора, в литературе практически отсутствуют.

В настоящей работе исследовалась каталитическая активность ряда индивидуальных ванадийфосфорных соединений следующего состава: $0,75P_2O_5 \cdot V_2O_5$, $P_2O_5 \cdot V_2O_5$, $1,5P_2O_5 \cdot V_2O_5$, $2P_2O_5 \cdot V_2O_5$ [12], $V(PO_3)_3$ [13], $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ [14] и калиевой соли ванадийфосфорной гетерополикислоты 12-го ряда (ГПК) [15].

Образцы катализаторов для исследований готовились путем смешения порошкообразных компонентов, увлажнения шихты и формирования массы с последующей термообработкой (сушка при 120° и прокатка при 500°). Ванадий и фосфор в состав образцов катализатора вводились в виде исследуемого ванадийфосфорного соединения в количестве 8 масс. % в пересчете на V_2O_5 , затем добавлялись пиросульфат калия в количестве, соответствующем мольному отношению $K_2O/V_2O_5=3$, и кремнеземный носитель—белая сажа с удельной поверхностью $30 \text{ м}^2/\text{г}$.

Каталитическую активность образцов оценивали по степени превращения SO_2 ($X\%$), определяемой на стандартной проточной установке ($C_{SO_2}=10 \text{ об. \%}$, $W=4000 \text{ с}^{-1}$, $T=420$ и 485°), и константе скорости окисления в кинетической области реакции окисления ($K_{кин}$) на мелких зернах исследуемых катализаторов (фракция $0,5 \div 0,25 \text{ мм}$) ($C_{SO_2}=10 \text{ об. \%}$, $T=420^\circ$ при $X=90\%$ и $T=485^\circ$ при $X=70\%$); термическую устойчивость образцов катализаторов оценивали по изменению каталитической активности после обработки газовой смесью (воздух+10 об. % SO_2) при $T=700^\circ$ в течение 5 ч.

Химический состав исследованных образцов приведен в табл. 1, результаты определения каталитической активности образцов катализаторов и их термической устойчивости—в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав исследованных образцов катализаторов

№ образца	Ванадийфосфорное соединение	Компоненты для синтеза образцов катализатора, масс. %	Состав образцов катализатора в пересчете на оксиды, масс. %	P ₂ O ₅ /V ₂ O ₅		P/V
				мольн.	масс.	
1	0,75P ₂ O ₅ ·V ₂ O ₅	0,75P ₂ O ₅ ·V ₂ O ₅ =12,68 K ₂ SO ₄ =22,21 H ₂ SO ₄ =13 SiO ₂ =55,32	V ₂ O ₅ =8 K ₂ O=12 P ₂ O ₅ =4,68 SO ₃ =20 SiO ₂ =55,32	0,75	0,58	0,46
2	P ₂ O ₅ ·V ₂ O ₅	P ₂ O ₅ ·V ₂ O ₅ =14,24 K ₂ SO ₄ =22,21 H ₂ SO ₄ =13 SiO ₂ =53,76	V ₂ O ₅ =8 K ₂ O=12 P ₂ O ₅ =6,24 SO ₃ =20 SiO ₂ =53,76	1	0,78	0,61
3	1,5P ₂ O ₅ ·V ₂ O ₅	1,5P ₂ O ₅ ·V ₂ O ₅ =17,4 K ₂ SO ₄ =22,21 H ₂ SO ₄ =13 SiO ₂ =50,64	V ₂ O ₅ =8 K ₂ O=12 P ₂ O ₅ =9,36 SO ₃ =20 SiO ₂ =50,64	1,5	1,17	0,91
4	2P ₂ O ₅ ·V ₂ O ₅	2P ₂ O ₅ ·V ₂ O ₅ =20,48 K ₂ SO ₄ =22,21 H ₂ SO ₄ =13 SiO ₂ =47,52	V ₂ O ₅ =8 K ₂ O=12 P ₂ O ₅ =12,48 SO ₃ =20 SiO ₂ =47,52	2	1,56	1,22
5	V(PO ₃) ₃	V(PO ₃) ₃ =12,68 K ₂ SO ₄ =22,21 H ₂ SO ₄ =13 SiO ₂ =55,32	V ₂ O ₅ =8 K ₂ O=12 P ₂ O ₅ =4,68 SO ₃ =20 SiO ₂ =55,32	3	2,34	1,82
6	VOPO ₄ ·2H ₂ O	VOPO ₄ ·2H ₂ O=17,4 H ₂ SO ₄ =25 KOH=14,3 SiO ₂ =53,77	V ₂ O ₅ =8 K ₂ O=12 P ₂ O ₅ =6,23 SO ₃ =20 SiO ₂ =53,77	1	0,78	0,61
7	ГПК	ГПК-2=16 K ₂ SO ₄ =18,5 H ₂ SO ₄ =20,9 SiO ₂ =59,48	V ₂ O ₅ =8 K ₂ O=12 P ₂ O ₅ =0,52 SO ₃ =20 SiO ₂ =59,48	0,083	0,065	0,05
8	Оксосульфатова- ванадат калия (без P ₂ O ₅)	V ₂ O ₅ =8 K ₂ SO ₄ =22,95 H ₂ SO ₄ =24,5 SiO ₂ =60	V ₂ O ₅ =8 K ₂ O=12 SO ₃ =20 SiO ₂ =60	—	—	—

Каталитическая активность образцов катализаторов
и их термическая устойчивость

№ образца	Ванадийфосфорное соединение	Степень превращения, X, %				Каталитическая активность, K, м ³ /г·с·ат				S _{уд.} м ² /г		Механич. прочность гранула (кг/см длины)
		до термообработки при 700°С		после термообработки при 700°С		до термообработки при 700°С		после термообработки при 700°С		до термообработки при 700°С	после термообработки при 700°С	
		420°С	485°С	420°С	485°С	420°С	485°С	420°С	485°С			
1	0,75P ₂ O ₅ ·V ₂ O ₅	49,4	77,7	24,6	28,5	1,56	2,86			1,3	0,36	7,1
2	P ₂ O ₅ ·V ₂ O ₅	35,8	78,2	5,6	31,1	1,3	4,1			5,7	0,7	11,5
3	1,5P ₂ O ₅ ·V ₂ O ₅	57,0	87,0	12,4	34,2	1,4	4,6	0,25	0,3	0,75	0,33	7,9
4	2P ₂ O ₅ ·V ₂ O ₅	40,2	80,0	27,1	44,0	1,47	2,6			2,52	0,19	13,1
5	V(PO ₃) ₃	2,6	20,5	0,35	7,4	0	0	0	0	1,75	0,13	6,3
6	VOPO ₄ ·2H ₂ O	44,74	77,66	35,87	72,85	2,2	4,0	0,7	1,4	8,6	0,16	12,2
7	ГПК	44,0	93,3	32,3	81,0	2,05	4,6	1,4	3,6	3,25	0,81	1,8
8	Оксосульфатованадат калия (без P ₂ O ₅)	25,13	90,04	18,21	80,32	1,08	4,9	0,4	2,4	7,38	2	3,8

Сравнительный анализ данных, приведенных в табл. 2, показывает, что введение в состав катализатора фосфора в виде индивидуального ванадийфосфорного (V⁺⁵) соединения во всех исследованных случаях обеспечивает эффект дополнительного промотирования катализатора при низких температурах, кроме образца № 5, полученного на основе V(PO₃)₃, содержащего V⁺³ и не обладающего, как показано, каталитической активностью.

Наиболее высокими значениями каталитической активности (K_{кин}) обладают образцы № 6 (на основе VOPO₄·2H₂O) и № 7 (на основе ГПК). Наибольшей стабильностью термоустойчивости (при 700°, в сравнении со стандартным образцом № 8 (без ДФП), обладает образец № 7.

Таким образом, из исследованного ряда фосфорванадиевых соединений только образец на основе ГПК обеспечивает более высокие значения каталитической активности и термоустойчивости. Снижение удельной поверхности всех образцов, проявляющееся после испытания на термическую устойчивость при 700°, сопровождается снижением значений K_{кин}. Для образца № 7 (на основе ГПК) снижение величины K_{кин} значительно меньше, чем у других образцов, и существенно выше, чем у стандартного образца № 8 (без ДФП).

Анализ значений удельной поверхности всех исследованных образцов показывает, что введение фосфора в состав катализатора в большинстве случаев может снижать удельную поверхность ФП-катализатора, особенно после испытания образца на термическую устойчивость при 700°.

Таким образом, ДФП является бифункциональным агентом: повышает каталитическую активность, несмотря на снижение удельной поверхности образца катализатора.

Оптимальное количество Р в ФП-ванадиевых катализаторах, очевидно, составляет (в пересчете P_2O_5/V_2O_5 масс.) величину, приблизительно равную 0,1 (по образцу № 7), что согласуется с имеющимися сведениями [2, 3, 9].

Из полученных данных, однако, нельзя сделать вывода о сохранении или разрушении фазы исходного фосфорванадиевого соединения, использованного для синтеза катализатора, в процессе его синтеза или работы. В этой связи, очевидно, целесообразно исследовать строение активного компонента ФП-катализатора методом ЯМР ^{51}V и ЯМР ^{31}P , успешно примененного для этой цели в работе [6].

ԾԾՄՐԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ՎԱՆԱԴԻՒՄՖՈՍՖՈՐԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Վ. ԿՈՍՏՅՈՒՉՆԿՈ, Կ. Կ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ, Ս. Վ. ԼԻՊՈՉԿԻՆ,
Ա. ՅՈՒ. ԲՐՈՎԿԻՆ Լ Ն. Ս. ՏՈՐՈՇԵՇՆԻԿՈՎ

Ուսումնասիրված են մի շարք վանադիումֆոսֆորային միացությունների կատալիտիկական ակտիվությունը $SO_2 \rightarrow SO_3$ օքսիդացման պրոցեսում: Հաստատված են օքսիդացման համար նպաստավոր պայմանները:

INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF VANADIUM-PHOSPHORUS COMPOUNDS IN THE OXIDATION OF SULPHUR DIOXIDE

V. V. KOSTYUCHENKO, K. K. TAHMAZIAN, S. V. LIPOCHKIN,
A. Yu. BROVKIN and N. S. TOROCHESNIKOV

The catalytic activity of a number of vanadium-phosphorus compounds in the oxidation of sulphur dioxide to sulphur trioxide has been investigated. It has been established that on introducing in the composition of the catalyst phosphates in the form of individual compounds the promoting effect of the catalyst is secured at low temperatures. Optimal composition of the catalyst has been found at which maximum degree of oxidation of SO_2 to SO_3 is achieved at comparatively low temperatures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Илларионов В. Б. — Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты. М., Госхимиздат, 1963, с. 10.
2. Костюченко В. В., Салтанова В. П., Аль-Асаад Х., Торочешников Н. С. — Межвуз. сб. науч. тр. Л., Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1983, с. 101.
3. Авт. свид. 727208 (1979). СССР/Салтанова В. П. Иваненко С. В., Липочкин С. С., Костюченко В. В.—Бюлл. изобр., 1980, № 12.
4. Гербурт Е. В., Глейхенгауз И. М., Васильев Б. Т., Илларионов В. В. — Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты. М., Госхимиздат, 1963, с. 36.
5. Боресков Г. Г., Илларионов В. В. — ЖОХ, 1954, т. 24, № 1—2, с. 23.

6. Mastikhin V. M., Lapina O. B., Lyakhova V. F. — React. Kinet. Catal. lett., 1980, vol. 14, № 3, p. 323.
7. Иваненко С. В. — Изучение процесса диоксида серы на ванадиевых катализаторах. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. М., МХТИ, 1977.
8. Липочкин С. В. — Разработка трубчатых (экструзионно-кольчатых) ванадиевых катализаторов для окисления сернистого ангидрида. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., МХТИ, 1977.
9. Костюченко В. В. — Разработка промышленных низкотемпературных катализаторов СВБ для окисления диоксида серы. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. М., МХТИ, 1981.
10. Илларионов В. В., Озеров Р. П., Кильдишева Е. В. — ЖНХ, 1960, т. 5, № 12, с. 2802.
11. Горбунов Ю. Е., Линде С. А. — ДАН СССР, 1980, т. 250, № 2, с. 350.
12. Culbe K., Mann R. — Structure of vanadium-phosphores Oxides Katalist. Depart of physisic. Mates, Inlversity Received, 1973, 21 mach,
13. Линде С. А., Горбунов Ю. Е., Лавров А. В. — ЖНХ, 1983, т. 23, № 1, с. 29—32.
14. Bullataud D., Bordes E., Caurtline P. — Mater Res. Bull., 1982, vol. 17, № 4, p. 519—526.
15. Никитина Е. А. — Гетерополисоединения. М., Госхимиздат, 1962, с. 240.

, Армянский химический журнал, т. 40, № 1, стр. 27—31 (1987 г.)

УДК 546.719:543.2.062

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ АКРИДИНОВЫМ ЖЕЛТЫМ

Л. А. ГРИГОРЯН, А. Г. ГАЙБАКЯН, Р. Г. ДАЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 VII 1985

В основу метода определения рения положено измерение яркости флуоресценции дихлорэтан-ацетоновых экстрактов перрената акридинового желтого. Оптимальный рН водной фазы 2,0—4,5 (среда фосфорнокислая). Предел обнаружения 4 нг/мл. Метод отличается простотой, высокой избирательностью и применен к анализу ренийсодержащих руд и промышленных отходов.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Для экстракционно-флуориметрического определения рения были применены родаминовые красители [1—3], сафранин Т [4], феносафранин [5], а также акридиновые красители. Метод с применением сафранина—Т ($C_{min} = 5 \text{ нг/мл}$), отличающийся низким пределом обнаружения, мало избирателен. При применении родамина С ($C_{min} = 2 \text{ нг/мл}$) определению рения мешает молибден. Акридиновые красители—акридиновый оранжевый ($C_{min} = 5 \text{ нг/мл}$) и акрифлавин ($C_{min} = 7 \text{ нг/мл}$) [6] —превосходят вышеуказанные по избирательности, а родамин 6Ж [3] и этилродамин С [2]—также и пределом обнаружения. Акрифлавин, будучи более избирательным по отношению к вольфраму и ванадию, уступает акридиновому оранжевому избирательностью по отношению к молибдену.

Настоящее сообщение посвящено исследованию флуоресцентной реакции рения с акридиновым желтым (АЖ) с целью разработки эк-