

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СИЛИКОФОСФАТНЫХ НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ

К. К. ТАГМАЗЯН, В. В. КОСТЮЧЕНКО, С. В. ЛИПОЧКИН,
Н. С. ТОРОЧЕШНИКОВ, А. Ю. КАЗАНСКИЙ и И. В. ГАЛЧЕНКОВА

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступило 15 V 1987

В работе исследована каталитическая активность, определены механическая прочность и удельная поверхность ванадиевых катализаторов окисления диоксида серы, полученных на комбинированных носителях силикофосфат (модифицированная пентаоксидом фосфора белая сажа марки БС-30)—белая сажа марки БС-30.

Установлено, что оптимальным количеством добавки соединений фосфора в катализаторе является 1,5% масс. P_2O_5 .

Табл. 2, библиограф. ссылки 6.

Промышленные испытания ванадиевых катализаторов на носителе—белой активной саже (БС—30)—с добавками фосфорных промоторов показали эффективность их эксплуатации в крупнотоннажных системах производства серной кислоты.

Имеющиеся в литературе сведения [1—3] не позволяют сделать однозначного вывода о механизме промотирующего влияния соединений фосфора на ванадиевый катализатор. Высказано предположение об образовании в активном компоненте ванадиевых катализаторов при введении в их состав фосфорсодержащих добавок химических соединений фосфора и ванадия, обладающих повышенной активностью в реакции окисления диоксида серы [1]. Возможно также и взаимодействие соединений фосфора с кремнеземным носителем ванадиевых катализаторов [2]. Последнее предположение основывается на установленном факте образования силикофосфатов в системе $SiO_2—P_2O_5—H_2O$ [4, 5], а также на отмеченном эффекте повышения каталитической активности ванадиевых катализаторов при модификации кремнеземного носителя пентаоксидом фосфора в реакциях окисления нафталина и малеинового ангидрида.

Однако данные о каталитической активности ванадиевых катализаторов на фосфорсодержащих кремнеземных носителях в процессе окисления диоксида серы в литературе отсутствуют. В этой связи в данной работе нами исследованы состав и каталитическая активность таких катализаторов в процессе окисления диоксида серы.

Экспериментальная часть

Модификация исходного кремнеземного носителя (белой сажи марки БС-30) осуществлялась путем его термической обработки с орто-

фосфорной кислотой. В зависимости от количества введенной ортофосфорной кислоты получали различные силикофосфаты.

Условия синтеза носителя (температура и время) установлены опытным путем (термообработка при 500° в течение 1 ч).

Образование силикофосфата сопровождается резким снижением удельной поверхности белой сажи в связи с минерализующим действием силикофосфата (табл. 1). По этой причине в качестве носителя для образцов ванадиевых катализаторов использовали комбинированный носитель—смесь исходного кремнеземного носителя БС-30 и синтезированного силикофосфата—в массовом соотношении 1 : 1. Получаемые таким образом комбинированные образцы носителя содержали 1,5; 4,4; 7,85 и 15,8% масс. в пересчете на P_2O_5 . Образцы катализаторов готовили путем смешения порошкообразных компонентов, увлажнения полученной шихты водой и формирования приготовленной массы, с последующей сушкой при 120° в течение 1 часа и прокаливанием при 500° 2 ч. Состав катализаторов: V_2O_5 —8% масс., $K_2S_2O_7$ —34% масс., комбинированный носитель—58% масс.

Каталитическую активность образцов оценивали по степени превращения X (%) диоксида серы на стандартной проточной установке и константе скорости окисления в кинетической области протекания реакции (фракция 0,5—0,25 мм; $C_{SO_2} = 10\%$ об.; $T = 420^{\circ}$ при $X = 90\%$ и $T = 485^{\circ}$ при $X = 70\%$); термическую устойчивость образцов катализаторов оценивали по изменению каталитической активности образцов после их термообработки в газовой смеси (10% об. SO_2) при 700° в течение 5 ч.

Удельную поверхность образцов катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота, прочность образцов на сжатие—на экстензометре типа ИПГ-1.

Исследование структуры ванадиевых катализаторов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометрах ДРОН-2 и ДРОН-3М с использованием медного излучения со скоростью $2^{\circ}/мин.$

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных результатов (табл. 1) показывает, что введение добавок соединений в состав ванадиевого катализатора посредством применения модифицированного фосфорной кислотой кремнеземного носителя (в количестве 1,5—7,85% масс. в пересчете на P_2O_5) повышает каталитическую активность образцов катализаторов при низких ($T = 420^{\circ}$) температурах по сравнению с образцами на исходном кремнеземном носителе в 1,6 раз. В то же время при высоких (485°) температурах с увеличением содержания добавки фосфора до 7,8% масс. P_2O_5 наблюдается снижение каталитической активности в сравнении с образцом, не содержащим добавки P_2O_5 .

Испытание образцов катализаторов на термическую стойкость при 700° показало, что активность при низких температурах сохраняется

* РФА проводился в лаборатории РСЭА МХТИ им. Д. И. Менделеева.

более высокой у образцов на комбинированном носителе, что хорошо коррелирует с их более высокой удельной поверхностью.

Таблица 1

№№ образца	Содержание фосфора в катализаторе в пересчете на P_2O_5 , масс. %	Степень превращения X, [%]				Каталитическая активность K [$нсм^2/г \cdot с \cdot ат$]				$S_{уд.}$ [$м^2/г$]		Механическая прочность, $кг/см^2$
		до термообработки при 700°C		после термообработки при 700°C		до термообработки при 700°C		после термообработки при 700°C		до термообработки при 700°C	после термообработки при 700°C	
		420°C	485°C	420°C	485°C	420°C	485°C	420°C	485°C			
1	1,5	46,1	81,0	46,5	71,3	3,3	5,0	2,0	4,4	6,07	1,15	4,4
2	4,4	37,4	73,6	26,3	46,5	2,3	4,7	0,5	1,2	2,45	0,64	5,1
3	7,8	38,7	70,7	27,2	34,0	1,7	2,0	0,4	1,1	2,11	0,51	5,7
4	15,9	22,8	13,2	12,1	7,4	—	—	—	—	1,70	0,51	4,9
5	—	25,13	90,04	18,21	80,32	1,1	4,9	0,4	2,4	7,74	0,23	3,8

В связи с этим исследовано влияние фосфорных соединений на процесс перекристаллизации носителя—белой сажи. С этой целью образцы носителей—белая сажа и комбинированный носитель (смесь БС-30 в силикофосфата)—были подвергнуты термической обработке при 600° в течение 3 ч (табл. 2).

Таблица 2

№№ носителей	Наименование	$S_{уд.}$ [$м^2/г$]		Содержание фосфора в комбинированном носителе, P_2O_5 % масс.
		до термообработки	после термообработки	
1	БС-30	30	1,5	—
2	БС-30 + с-т 4	6,7	6,6	1,5
3	БС-30 + с-т 1	3,6	3,1	4,4
4	БС-30 + с-т 2	1,4	1,2	7,8
5	БС-30 + с-т 3	1,1	0,5	15,9

Анализ значений исследованных образцов показывает, что термообработка приводит к снижению удельной поверхности всех образцов. Однако у образцов с носителем из белой сажи значение удельной поверхности снижается с 30 до 1,5 $м^2/г$, тогда как при использовании комбинированных носителей, эта величина имеет более высокие значения (3,6÷6,7 $м^2/г$).

Для объяснения полученных результатов был проведен рентгенофазовый анализ образцов. Дифрактограммы исследуемых соединений показывают, что силикофосфат, введенный в состав катализатора в виде комбинированного носителя, сохраняется в исследованных образцах в процессе эксплуатации до и после термообработки при 700°. В образцах катализаторов № 2 и № 3 силикофосфат идентифицируется как $SiP_2O_7(SiO_2 \cdot P_2O_5)$. В образце № 4 идентифицируется силикофосфат

состава $\text{Si}_2(\text{PO}_4)_4$ ($3\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$). Для образца № 1 идентификация силикофосфата не представилась возможной ввиду недостаточной разрешающей способности метода РФА. На дифрактограмме этого образца идентифицированы дифракционные максимумы, соответствующие ванадатам и пированадатам калия.

В образцах №№ 2, 3 и 4, кроме силикофосфатов, идентифицированы дифракционные максимумы соединений: $\text{KPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$; $7\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$; $3\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5$ и $4\text{KPO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$; $3\text{KPO}_3 \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5$; $4\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{V}_2\text{O}_5$, образование которых можно объяснить наличием не связанного с SiO_2 (в силикофосфатах) пентаоксида фосфора.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что образцы ванадиевых катализаторов на комбинированных носителях, содержащих силикофосфат, обладают более высоким уровнем каталитической активности и стабильности по сравнению с образцами, синтезируемыми с использованием ванадийфосфорных соединений [6], что свидетельствует о преимуществе данного способа приготовления ванадиевых катализаторов.

В процессе работы исследована каталитическая активность, определены механическая прочность и удельная поверхность ванадиевых катализаторов, полученных на комбинированных носителях (силикофосфат—белая сажа марки БС—30).

Показано, что модификация кремнеземного носителя с использованием P_2O_5 приводит к образованию силикофосфата SiP_2O_7 , устойчивого в процессе эксплуатации катализатора.

Установлено, что оптимальное количество добавки соединений фосфора в катализаторе 1,5% вес. P_2O_5 (образец № 1, табл. 1).

ՄՄՄԻ ԵՐԿՕՔԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՍԻԼԻԿԱՏՈՍՅԱՏԱՑԻՆ ԿՐՈՂՆԵՐԻ ՎՐԱ ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԱՑԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Կ. Կ. ԲԱԶՄԱԶՅԱՆ, Վ. Վ. ԿՈՏՏՈՒՉՆԿՈ, Ս. Վ. ԼԻՊՁԿԻՆ, Ն. Ս. ՏՈՐՈՉԵՆԿՈՎ,
Ա. ՅՈՒ. ԿԱԶԱՆՍԿԻ և Ի. Վ. ԳԱԼՅԵԿՈՎԱ

Ուսումնասիրված է ծծմբի օքսիդի օքսիդացումը համակցված կրողների վրա նստեցված (սիլիկաֆոսֆատ, БС-30 մակնիշի սպիրտակ մուր) վանադիումային կատալիզատորների ներկայությամբ:

Որոշված է կատալիզատորի ակտիվությունը, մեխանիկական ամրությունը և տեսակարար մակերեսը: Տույց է տրված, որ կատալիզատորում ֆոսֆոր պարունակող միացության օպտիմալ քանակը կազմում է 1,5 զանգվ. % ըստ P_2O_5 .

ON ACTIVITY OF VANADIUM CATALYSTS FIXED ON SILICOPHOSPHATE SUPPORTS IN SULFUR DIOXIDE OXIDATION REACTION

K. K. TAGMAZIAN, V. V. KOSTYUCHENKO, S. V. LIPOCHKIN,
N. S. TOROCHESHNIKOV, A. Yu. KAZANSKII and I. V. GALCHENKOVA

It has been determined an activity as well as mechanical strength and specific surface of vanadium catalyst for sulfur dioxide oxidation fixed on combined supports; silicophosphate (white soot of BS-30 brand, modified by phosphorus pentoxide) — white soot of BS-30 brand.

It has been established that optimum content of phosphorus compounds additives in catalyst corresponds to 1,5% of P_2O_5 by weight.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Илларионов В. В. — В сб. «Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты». М., Госхимиздат, 1963, с. 10.
2. Костюченко В. В., Тагмазян К. К., Торочешников Н. С. — В сб. тезисов докладов научно-технической конференции. М., НИУИФ, 1986, с. 63.
3. Костюченко В. В., Липочкин С. В., Салтанова В. П., Аль-Асаад Х., Торочешников Н. С. — Миввуз. сб. научн. тр. «Катализ и катализаторы», Л., Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1963, с. 101.
4. Голышко-Вольфсон С. П., Сычев С. М., Судаков Л. Г., Скобло Л. И. — Химические основы технологии и применения фосфорных связок и покрытий. Л., Химия, 1968, с. 40.
5. Lelong B. — App. Chim., 1964, vol. 9, p. 229.
6. Костюченко В. В., Тагмазян К. К., Липочкин С. В., Галченкова И. В., Торочешников Н. С., Бровкин А. Ю. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 1, с. 26.

Армянский химический журнал, т. 40, № 11, стр. 690—695 (1987 г.)

УДК 546.92 : 546.681

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БРОМОПЛАТИНАТА С МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Е. Н. ОВСЕПЯН, Дж. А. МИКАЕЛЯН и ТЬЕН ЧАН КИМ

Ереванский государственный университет

Поступило 14 XI 1984

Для экстрагирования бромоплатината метилового зеленого (МЗ) из сернокислых сред эффективными экстрагентами являются смеси дихлорэтана (ДХЭ) с четырехлористым углеродом (\mathcal{E}_I ; $V_1:V_2=1,0:5,7$) или гексаном (\mathcal{E}_{II} ; $V_1:V_2=1:3$). Экстракты интенсивно окрашены: $\bar{\epsilon}_I = (1,73 \pm 0,09) \cdot 10^5$ и $\bar{\epsilon}_{II} = (1,66 \pm 0,09) \cdot 10^5$. Градуировочный график включает концентрации платины (IV) в интервалах $0,16 \div 5,8$ (\mathcal{E}_I) и $0,04 \div 2,5$ мкг/мл (\mathcal{E}_{II}). Соотношение Pt(IV) и МЗ в экстрагируемом ионном ассоциате равно 1:2. Разработан экстракционно-фотометрический метод определения платины в катализаторах и рудах.

Рис. 5, табл. 3, библиограф. ссылок 3.