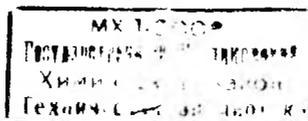


Г. К. БОРЕСКОВ

КАТАЛИЗ В ПРОИЗВОДСТВЕ
СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

7469



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва

1954

Ленинград

Книга представляет собой монографию, предназначенную для научных работников, проектировщиков, инженеров-эксплуатационников, работающих в области контактного производства серной кислоты и в других отраслях промышленности, где осуществляются процессы гетерогенного катализа.

В монографии основные закономерности процесса каталитического окисления двуокиси серы освещены в непосредственной связи с решаемыми на их основе практическими задачами (выбор состава и формы катализатора, подбор оптимального режима процесса, разработка конструкций контактных аппаратов и др.). Теоретические положения изложены в настолько общей форме, что могут быть распространены и на другие процессы технического катализа.

К ЧИТАТЕЛЮ

*Издательство просит присылать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу:
Москва, Новая площадь, 10, подъезд 11,
Госхимиздат*

Редактор Г. Е. Лурье Техн. редакторы: З. Н. Евдокимова и С. И. Рахов

Т 003'6 Подписано в печать 3 II 1954 г. Тираж 3000 экз.
Бумага 60×92¹/₁₆=11,125 бум.—22,25 печ. листов (в т. ч. 1 вкл.) Уч.-изд. л. 23,33
Типографских знаков в 1 печ. листе 41942. Цена 13 р. 10 к. Зак. 1486

Типография Госхимиздата. Москва, 88, Угрешская

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
Введение	9
Г л а в а I. Общие закономерности реакции окисления двуокиси серы . . .	13
§ 1. Строение молекул кислорода, двуокиси серы и трехокиси серы	13
Кислород	13
Двуокись серы	14
Трехокись серы	14
§ 2. Равновесие реакции окисления двуокиси серы	14
Константы равновесия	14
Равновесная степень превращения	20
§ 3. Гомогенное окисление двуокиси серы	22
Возможность некаталитического окисления в объеме	22
Фотохимическое окисление двуокиси серы	25
Окисление двуокиси серы в разряде	28
Возможность гомогенного каталитического окисления двуокиси серы	29
§ 4. Гетерогенное каталитическое окисление двуокиси серы	31
Каталитическая активность различных веществ в отношении окисления двуокиси серы	31
Механизм контактного окисления двуокиси серы	36
§ 5. Кинетика контактных реакций	47
Кинетика практически необратимых контактных реакций.	48
Кинетика обратимых контактных реакций	54
Связь между формой кинетических уравнений и механизмом контактных реакций	57
Возможные формы кинетических уравнений реакции окисления двуокиси серы	61
§ 6. Влияние процессов переноса вещества и тепла на скорость контактных реакций	66
Обмен между газовым потоком и внешней поверхностью зерен катализатора	67
Перенос вещества внутри зерен катализатора	73
§ 7. Влияние величины зерен на активность катализатора и гидравлическое сопротивление слоя катализатора	83
§ 8. Методика исследования активности катализаторов	87
Литература	90

Г л а в а II. Платиновые катализаторы	93
§ 1. Характеристика промышленных платиновых катализаторов	93
Платинированный асбест	94
Платинированный сульфат магния	95
Платинированный силикагель	96
§ 2. Отравление платиновых катализаторов	97
§ 3. Кинетика окисления двуокиси серы на платиновых катализаторах	101
§ 4. Механизм каталитического окисления двуокиси серы на платине	109
Взаимодействие платины с кислородом	109
Вывод общего кинетического уравнения	112
Расчет количества катализатора	118
Литература	122
Г л а в а III. Катализаторы, содержащие окись железа	124
§ 1. Каталитическая активность природных материалов и отходов серно-кислотных заводов, содержащих окись железа	124
§ 2. Кинетика и механизм окисления двуокиси серы на окиси железа	129
Изменение состава катализатора в зависимости от температуры	129
Кинетика окисления двуокиси серы на окиси железа	131
Механизм окисления двуокиси серы на окиси железа	134
§ 3. Область применения катализаторов, содержащих окись железа	137
Литература	140
Г л а в а IV. Ванадиевые катализаторы	141
§ 1. Краткий исторический обзор применения ванадиевых катализаторов	141
§ 2. Свойства ванадиевых катализаторов	145
Кинетика окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах	145
Влияние температуры на скорость окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах	150
Термическая устойчивость ванадиевых катализаторов	153
Температура зажигания ванадиевых катализаторов	158
Устойчивость ванадиевых катализаторов по отношению к контактным ядам	167
Сравнительная характеристика ванадиевых и платиновых катализаторов	176
Литература	181
Г л а в а V. Механизм окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах	183
§ 1. Механизм каталитического действия чистой пятиокиси ванадия	183
§ 2. Механизм каталитического действия промотированных ванадиевых катализаторов	191
Устойчивость различных соединений ванадия в условиях каталитического окисления двуокиси серы	191
Влияние добавок на каталитическую активность пятиокиси ванадия	196
Механизм промотирующего действия соединений щелочных металлов и двуокиси кремния	200
Литература	208

Глава VI. Влияние процессов переноса на окисление двуокиси серы на ванадиевых катализаторах	209
§ 1. Использование внутренней поверхности зернистого катализатора	211
§ 2. Оптимальная пористая структура и оптимальный размер зерен катализатора	218
§ 3. Влияние процессов переноса к внешней поверхности зерен на скорость реакции	223
Литература	231
Глава VII. Оптимальные условия процесса контактного окисления двуокиси серы	232
§ 1. Общая методика определения оптимальных условий осуществления обратимых экзотермических реакций	232
Зависимость скорости реакции от степени превращения и условий равновесия	232
Оптимальные температуры	234
Определение необходимого объема катализатора	240
Расчет количества тепла, которое должно отводиться вдоль слоя катализатора	244
§ 2. Определение оптимальных условий контактирования газовых смесей, получаемых из различного сернистого сырья	247
Расчет равновесных степеней превращения	247
Расчет оптимальных температур	248
Расчет необходимого количества катализатора	257
Расчет оптимальных концентраций двуокиси серы	262
Литература	272
Глава VIII. Контактные аппараты для каталитического окисления двуокиси серы	273
§ 1. Контактные аппараты с промежуточным теплообменом	277
Контактирование в две стадии	277
Контактирование в три и более стадий	282
Методика расчета контактных аппаратов с промежуточным теплообменом	287
§ 2. Контактные аппараты с внутренним теплообменом и расположением катализатора внутри теплообменных труб	294
Расчет теплообмена при одновременно протекающей реакции	295
Характеристика работы простых трубчатых аппаратов	299
Способы усовершенствования простых трубчатых аппаратов	304
Краткая схема расчета	313
§ 3. Контактные аппараты с внутренним теплообменом в двойных теплообменных трубках и расположением катализатора в межтрубном пространстве	314
Расчет теплообмена в двойных трубках	317
Характеристика работы аппаратов с двойными теплообменными трубками	320
§ 4. Контактные аппараты с регулированием температуры путем добавления холодного газа или воздуха	323
Регулирование температуры путем добавления холодного газа	323
Регулирование температуры путем добавления холодного воздуха	327

§ 5. Контактные аппараты для переработки концентрированных газовых смесей	331
Литература	336
Заключение	338
Приложение :	
Краткий обзор некоторых патентов и рецептов приготовления ванадиевых катализаторов	341

ПРЕДИСЛОВИЕ

Каталитическое окисление двуокиси серы является ведущим процессом в производстве серной кислоты контактными способами.

Поэтому разработка теоретических основ процесса каталитического окисления двуокиси серы, позволяющих наметить оптимальные условия его проведения, имеет большое значение для дальнейшего совершенствования контактного сернокислотного производства. Изложению этих теоретических основ и посвящена настоящая книга.

Контактный способ получения серной кислоты является одним из самых старых, а потому наиболее хорошо изученных промышленных каталитических процессов, многие теоретические обобщения, сделанные при его разработке и усовершенствовании, справедливы и для других процессов гетерогенного катализа. Поэтому можно надеяться, что систематическое изложение теории каталитического окисления двуокиси серы представит интерес и для лиц, работающих в других областях технического катализа.

Чтобы облегчить возможность приложения рассмотренных в книге основных закономерностей к различным каталитическим процессам, мы старались излагать материал в наиболее общей форме. Теоретические положения рассмотрены здесь в непосредственной связи с решаемыми на их основе практическими задачами—подбором состава, структуры и формы катализаторов, нахождением оптимальных условий проведения процесса, разработкой конструкций контактных аппаратов и т. п. Технологические схемы и конструкция аппаратов описаны очень кратко—дана только сущность протекающих процессов. Более подробные данные о технологическом осуществлении процесса контактирования, а также сведения об остальных операциях контактного производства—обжиге сернистого сырья, очистке газа, абсорбции серного ангидрида—можно найти в книге К. М. Малина, Н. Л. Аркина, Г. К. Борескова и М. Г. Слинько «Технология серной кислоты», Госхимиздат, 1950, и в книге И. Н. Кузьминых «Производство серной кислоты», ОНТИ, 1937. Из более старых работ необходимо упомянуть монографию проф. П. М. Лукьянова «Производство серной кислоты методом контактного окисления»,

Госиздат, 1922, содержащую подробный обзор литературы по этому вопросу до 1920 г.

В данной книге отражены исследования коллектива сотрудников, работавших под руководством автора в Одесском химическом институте и в Научно-исследовательском институте удобрений и инсектофунгисидов, и особенно работы старших научных сотрудников М. А. Гуминской, В. В. Илларионова, В. П. Плигунова, Л. Г. Риттера, М. Г. Слинько, Т. И. Соколовой, Д. Ф. Терентьева и С. М. Шогам.

Автор выражает глубокую признательность М. Г. Слинько за помощь в подготовке графического материала и обсуждение отдельных глав книги и проф. И. Н. Кузьминых за ценные замечания, сделанные при просмотре рукописи.

Г. К. Боресков

ВВЕДЕНИЕ

Каталитическим процессам принадлежит ведущая роль в развитии химической технологии. С их помощью были решены такие важнейшие проблемы, как фиксация азота воздуха с получением аммиака и азотной кислоты, приготовление синтетического каучука и других искусственных полимеров, производство в громадных масштабах высокооктановых бензинов, моторного горючего из угля и множество других проблем.

Контактный метод производства серной кислоты является одним из первых каталитических процессов, получивших широкое промышленное использование. При его разработке и усовершенствовании был выявлен ряд закономерностей, имеющих общее значение для каталитических процессов. Трудно переоценить то влияние, которое оказал опыт этого процесса на общее развитие технического катализа.

В основе производства серной кислоты контактным способом лежит процесс окисления двуокиси серы до трехокиси кислородом в присутствии твердого катализатора. Двуокись серы обычно получается путем обжига сульфидных руд или сжиганием элементарной серы. Получаемые газовые смеси содержат от 5 до 9% двуокиси серы и от 10 до 15% кислорода.

Соотношение между двуокисью серы и кислородом зависит от взятого при обжиге избытка воздуха, а сумма концентраций двуокиси серы и кислорода—от химического состава обжигаемого сырья. Газовые смеси с более высоким содержанием двуокиси серы могут быть получены при использовании для обжига кислорода или воздуха, обогащенного кислородом.

Перед контактированием обжиговый газ тщательно очищается от механических загрязнений и газообразных примесей, которые могут вредно повлиять на активность катализатора. Очищенный и высушенный газ сжимается в компрессоре до давления, необходимого для преодоления гидравлического сопротивления последующей аппаратуры, и направляется в контактный узел. Здесь происходит каталитическое окисление двуокиси серы, причем степень превращения ее в трехокись на хорошо работающих установках достигает 96—98%. После контактирования газ направляется в абсорберы, в которых образовавшаяся трехокись серы поглощается серной кислотой. Конечным продуктом производ-

ства обычно является олеум—раствор трехоксида серы в серной кислоте, содержащий около 20% свободной трехоксида серы.

Промышленное производство серной кислоты возникло свыше двухсот лет тому назад на основе окисления двуоксида серы окислами азота (камерный способ). Первое предложение получать серную кислоту контактным способом путем окисления двуоксида серы кислородом воздуха в присутствии платиновых катализаторов было сделано Филлипсом в 1831 г. Это предложение долгое время не использовалось, и только в 70-х годах прошлого столетия появились первые установки, на которых осуществлялось каталитическое окисление двуоксида серы кислородом на платиновом катализаторе. Однако и эти установки служили не для получения, а лишь для концентрирования серной кислоты, так как исходная смесь двуоксида серы и кислорода готовилась термическим разложением серной кислоты, полученной камерным способом. Только в конце прошлого столетия был освоен в промышленном масштабе контактный способ получения серной кислоты непосредственно из обжиговых газов. Контактная система, наиболее совершенная в отношении достигаемого выхода трехоксида серы, активности и устойчивости катализатора и конструкции аппаратуры, была создана Тентелевским химическим заводом в России.

Замечателен быстрый рост контактного способа производства серной кислоты. Первая промышленная установка Тентелевского завода была пущена в 1903 г., а в 1917 г. во всем мире эксплуатировались уже 64 тентелевские системы общей производительностью свыше 250 000 *t* серной кислоты в год.

Бурное развитие контактного процесса связано с коренными сдвигами в химической и смежных отраслях промышленности. До 70-х годов прошлого столетия серная кислота использовалась в основном для производства сульфата натрия и позже—суперфосфата. Для этих производств не требовалась высококонцентрированная и чистая кислота; для них была вполне пригодна продукция камерных систем. В последней четверти прошлого века положение изменилось. В 1868 г. был осуществлен синтез ализарина, и с 1872 г. началось его промышленное производство. Этим было положено начало промышленности искусственных красителей, которая стала быстро развиваться. Одновременно быстрыми темпами начала развиваться нефтеперерабатывающая промышленность (в России с 70-х годов). Наконец, большие количества серной кислоты потребовались для производства взрывчатых веществ (пироксилина и др.).

Всем этим новым производствам требовалась чистая и концентрированная серная кислота, в значительной части в виде олеума. Получаемая нитрозным способом слабая и загрязненная серная кислота не могла их удовлетворить. Следствием этого явились усиленные поиски новых методов получения концентрированной серной кислоты, приведшие к крупнейшему качествен-

ному сдвигу в технологии сернокислотного производства—промышленному осуществлению контактного процесса.

В первое время после промышленной реализации контактного процесса его развитие определялось в основном ростом потребности в чистой и концентрированной кислоте. В производстве разбавленной кислоты нитрозный способ продолжал занимать монопольное положение. В настоящее время, благодаря упрощению ряда операций, увеличению скоростей реакций и снижению расходных коэффициентов, контактная кислота успешно конкурирует с камерной и башенной даже в тех отраслях, где не требуется высококонцентрированная кислота. В соответствии с этим количество серной кислоты, производимой контактным способом, неуклонно растет.

Доля серной кислоты, производимой контактным способом, увеличивается как в странах, где в качестве сырья используется природная сера (США), так и в странах, производящих серную кислоту главным образом из газов, получаемых обжигом сульфидных руд (Англия, Германия). Это видно из приведенных ниже данных (доля контактной кислоты выражена в процентах от общего количества производимой серной кислоты):

	1913 г.	1929 г.	1935 г.	1947 г.	1948 г.
США . . .	19,5	30	58	63	78
Германия .	25	25	38	65	—
Англия . .	—	16	26	—	58

Производительность современных контактных заводов исчисляется сотнями тонн моногидрата серной кислоты в сутки. Если в старых тентелевских системах производительность контактного аппарата достигала 12 *t* в сутки, то современные аппараты обладают производительностью от 50 до 150 *t* в сутки. Это означает, что при переработке газовой смеси, содержащей 7% двуокиси серы, через контактный аппарат проходит в час от 7000 до 20 000 *m*³ газовой смеси (в пересчете к нормальным условиям).

Несмотря на создание передового для своего времени контактного способа Тентелевского завода, объем производства серной кислоты в дореволюционной России, в соответствии с общим низким уровнем развития химической промышленности, был невысоким. Индустриализация страны потребовала увеличения мощности контактных сернокислотных заводов в десятки раз. Производство серной кислоты было увеличено путем строительства большого числа новых заводов, коренной реконструкции старых и значительной интенсификации всех операций сернокислотного производства. Советскими учеными и инженерами были разработаны оригинальные ванадиевые катализаторы, обладающие повышенной активностью и устойчивостью по сравнению со старыми платиновыми катализаторами, новые конструкции кон-

тактных аппаратов высокой производительности, упрощенные способы очистки обжигового газа от вредных примесей и др.

Развитие промышленности и, в частности, необходимость резкого увеличения выпуска минеральных удобрений для сельского хозяйства требует дальнейшего, весьма значительного роста выработки контактной серной кислоты. Для решения этой задачи должна быть увеличена производительность отдельных установок и аппаратов путем создания оптимальных условий для протекания всех стадий сернокислотного процесса. Соответственно предъявляются новые требования и к теории контактного процесса. Если в начальный период развития контактного метода теория должна была в основном наметить границы условий, в которых осуществим исследуемый процесс, и определить возможные равновесные выходы, то теперь требуется решение вопросов о путях увеличения скорости реакции, об оптимальных условиях, отвечающих максимальной интенсивности процесса.

Для создания интенсивного контактного процесса прежде всего необходим катализатор, обладающий высокой активностью при достаточно низких температурах, при которых в соответствии с положением равновесия можно достигнуть полноты окисления двуокиси серы. Этот катализатор надо применять в виде зерен с наиболее выгодной пористой структурой, обеспечивающей высокое развитие внутренней поверхности и доступность ее для реагирующих газов. Размеры и форма зерен катализатора должны быть такими, чтобы при пропускании через слой катализатора громадных объемов перерабатываемого газа гидравлическое сопротивление не было слишком велико.

При заданном сырье соотношение концентраций двуокиси серы и кислорода должно быть выбрано с таким расчетом, чтобы достигалась максимальная производительность контактного аппарата. На всех этапах контактирования должна поддерживаться температура, обеспечивающая максимальную скорость реакции. Для этого необходимо точно регулировать количество отводимого тепла, не допуская существенной неравномерности температуры в поперечном сечении контактного аппарата.

Правильное решение этих задач требует знания закономерностей, характеризующих механизм и кинетику реакции окисления двуокиси серы, а также явления переноса вещества, теплопередачи, перемещения газовых потоков и др.

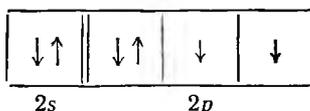
Настоящая работа представляет собой попытку дать теоретическое обоснование контактному сернокислотному процессу, отвечающее этим требованиям.

Г л а в а I
**ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
 ДВУОКИСИ СЕРЫ**

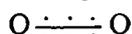
§ 1. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДА, ДВУОКИСИ СЕРЫ
 И ТРЕХОКИСИ СЕРЫ

Кислород

Атом кислорода обладает двумя неспаренными *p*-электронами и, следовательно, двухвалентен:



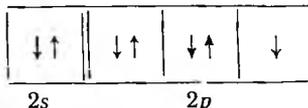
Тем не менее в молекуле кислорода атомы связаны не двойной связью, а одной ординарной и двумя трехэлектронными:



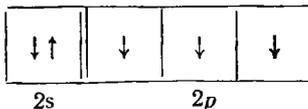
Это следует из спектральных данных, согласно которым основное состояние молекулы кислорода отвечает триплетному терму $^3\Sigma$, что указывает на наличие в молекуле кислорода двух неспаренных электронов. Наличие неспаренных электронов доказывается также сильным парамагнетизмом молекулярного кислорода.

Энергия диссоциации молекулы кислорода равна 117 ккал/моль, а расстояние между атомами составляет 1,21 Å.

Атом кислорода в химических соединениях может быть также одновалентным отрицательным



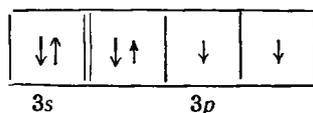
и трехвалентным положительным



Двуокись серы

Электроннографические исследования показали, что молекула двуокиси серы имеет треугольную структуру; расстояния между атомами кислорода и серы равны $1,46 \pm 0,02 \text{ \AA}$; угол между связями S—O равен $122 \pm 5^\circ$.

Атомы серы, так же как и атомы кислорода, в нормальном состоянии обладают двумя неспаренными *p*-электронами



Для образования молекулы двуокиси серы с двумя двойными связями сера должна стать четырехвалентной, т. е. обладать четырьмя неспаренными электронами. Для этого один из спаренных *3p*-электронов должен быть переведен на более высокий уровень.

Связанная с этим затрата энергии компенсируется образованием связей с атомами кислорода. Эти связи сильно поляризованы, а потому молекулы двуокиси серы обладают значительным дипольным моментом ($2,4 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. ед.).

Трехокись серы

Молекула трехокиси серы согласно электроннографическим исследованиям обладает плоским симметричным строением. Расстояния между атомами серы и кислорода равны $1,43 \pm 0,02 \text{ \AA}$; углы между связями S—O равны $120 \pm 2^\circ$.

Отдельные связи в молекуле трехокиси серы, повидимому, также сильно поляризованы, но вследствие симметричного строения молекулы дипольный момент трехокиси серы равен нулю.

Твердая трехокись серы известна в нескольких модификациях, представляющих собой полимеры SO_3 циклической и цепочечной структуры.

§ 2. РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ДВУОКИСИ СЕРЫ

Константы равновесия

Для равновесной системы, состоящей из двуокиси серы, трехокиси серы и кислорода, выражение закона действия масс можно представить в следующей форме:

$$\frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5}} = K_p \quad (1.1)$$

где p_{SO_3} , p_{SO_2} , p_{O_2} — парциальные давления соответствующих компонентов в состоянии равновесия;

K_p — константа равновесия, величина которой зависит только от температуры.

При низких температурах и высоких давлениях, т. е. в условиях, когда свойства компонентов реакции могут заметно отличаться от свойств идеального газа, уравнение (1,1) перестает быть точным. Для того чтобы константа равновесия не менялась с изменением давления, в это уравнение следует подставлять вместо парциальных давлений фугитивности соответствующих компонентов. К сожалению, до сих пор не изучены отклонения свойств газообразной трюоксида серы от свойств идеального газа, что лишает возможности вычислять ее фугитивность. Можно, однако, утверждать, что в условиях промышленного проведения реакции окисления двуоксида серы (температура выше 400° С, давление порядка 1 *атм*) различие между фугитивностями и парциальными давлениями ничтожно и пользование уравнением (1,1) закономерно.

Поскольку реакция окисления двуоксида серы связана с изменением числа молекул, численное значение константы равновесия зависит от того, в каких единицах выражается состав газовой смеси. В дальнейшем мы будем характеризовать состав величинами парциальных давлений компонентов, выраженными в атмосферах. При этом размерность константы равновесия в уравнении (1, 1) будет $[атм]^{-0,5}$.

Если состав газа выражен в других единицах, то соответственно меняется и численное значение константы. Так, например, если состав характеризуется числом молей в литре (*c*), то уравнение (1, 1) принимает вид:

$$\frac{c_{SO_2}}{c_{SO_2} \cdot c_{O_2}^{0,5}} = K_c \quad (1,1a)$$

Так как $p = cRT$, то связь между константами K_p и K_c может быть выражена уравнением

$$K_c = K_p \sqrt{RT} = 0,286 \sqrt{T} \cdot K_p$$

Зависимость константы равновесия K_p от температуры определяется уравнением Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{Q_p}{RT^2} \quad (1,2)$$

где Q_p —теплота реакции при постоянном давлении, отнесенная к одному молю окисляемой двуоксида серы;

R —газовая постоянная, равная 1,987 *кал/моль·град*;

T —абсолютная температура.

Зависимость теплоты реакции Q_p от температуры определяется законом Кирхгофа:

$$\frac{dQ_p}{dT} = - \Delta C_p \quad (1,3)$$

где ΔC_p —разность теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ: $\Delta C_p = C_{p_{SO_2}} - C_{p_{SO_2}} - 0,5C_{p_{O_2}}$.

В интегральной форме эта зависимость имеет вид:

$$Q_p = Q_{p,0} - \int_0^T \Delta C_p dT \quad (1,4)$$

Подставляя значение Q_p в уравнение Вант-Гоффа и интегрируя, находим:

$$\ln K_p = \frac{Q_{p,0}}{RT} + \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T \Delta C_p dT + i \quad (1,5)$$

Для вычисления интеграла уравнения (1,5) должны быть известны значения теплоемкостей двуокиси серы, трюккиси серы и кислорода в интервале температур, в котором требуется определить значения K_p и теплота реакции Q_p хотя бы при одной температуре этого интервала. Для расчета постоянной интегрирования i должны быть известны значения теплоемкостей всех веществ, участвующих в реакции, вплоть до температур, близких к абсолютному нулю. Отсутствие данных о теплоемкости трюккиси серы при указанных температурах не дает возможности вычислять константу равновесия рассматриваемой реакции из одних термических данных.

Экспериментально равновесие системы двуокись серы—кислород—трюккись серы изучалось рядом авторов¹⁻⁵.

Наиболее новыми являются результаты исследований А. Ф. Капустинского и Л. М. Шамовского⁶; на этих результатах мы и будем основываться в дальнейшем.

Если приближенно считать, что разность теплоемкостей ΔC_p не зависит от температуры, то из уравнения (1,5) получим (при переходе к десятичным логарифмам):

$$\lg K_p = \frac{Q_{p,0}}{2,303RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \lg T + \frac{i}{2,303} \quad (1,6)$$

Боденштейн и Поль, вычислив из своих экспериментальных данных значения $Q_{p,0}$, ΔC_p и i , входящие в уравнение (1,6), пришли к следующему выражению:

$$\lg K_p = \frac{5186,5}{T} + 0,611 \lg T - 6,7497 \quad (1,7)$$

А. Ф. Капустинский и Л. М. Шамовский первоначально выразили результаты своих измерений в виде двучленной формулы:

$$\lg K_p = \frac{5005}{T} - 4,743$$

В более новой работе А. Ф. Капустинский⁶ произвел тщательную обработку результатов этих измерений, основываясь на новых значениях теплоемкостей веществ, участвующих в реакции, вычисленных из спектроскопических данных.

Зависимость теплоемкостей от температуры по этим данным выражается следующими уравнениями:

$$C_{p_{O_2}} = 6,148 + 3,102 \cdot 10^{-3}T - 9,23 \cdot 10^{-7}T^2 \text{ (от 0 до } 1500^\circ\text{C)}$$

$$C_{p_{SO_2}} = 6,147 + 13,844 \cdot 10^{-3}T - 91,03 \cdot 10^{-7}T^2 + \\ + 2,057 \cdot 10^{-9}T^3 \text{ (от 0 до } 1800^\circ\text{C)}$$

$$C_{p_{SO_3}} = 3,603 + 36,310 \cdot 10^{-3}T - 288,28 \cdot 10^{-7}T^2 + \\ + 8,649 \cdot 10^{-9}T^3 \text{ (от 0 до } 1200^\circ\text{C)}$$

Отсюда

$$\Delta C_p = C_{p_{SO_3}} - C_{p_{SO_2}} - 0,5C_{p_{O_2}} = \\ = -5,618 + 20,915 \cdot 10^{-3}T - 192,635 \cdot 10^{-7}T^2 + 6,592 \cdot 10^{-9}T^3$$

Подставив это значение в уравнения (I,4) и (I,5), находим после интегрирования:

$$Q_p = Q_{p,0} + 5,618T - 10,4575 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ + 64,212 \cdot 10^{-7}T^3 - 1,648 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (I, 4a)$$

и

$$\lg K_p = \frac{Q_{p,0}}{4,5787T} - 2,8254 \lg T + 2,284 \cdot 10^{-3}T - 7,012 \cdot 10^{-7}T^2 + \\ + 1,197 \cdot 10^{-10}T^3 + \frac{i}{2,303} \quad (I, 7a)$$

Обработывая свои экспериментальные данные методом наименьших квадратов, А. Ф. Капустинский нашел $Q_{p,0} = 21055,7$ кал и $i = 5,723$.

Подставив эти значения в предыдущие уравнения, получим:

$$Q_p = 21055,7 + 5,618T - 10,4575 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ + 64,212 \cdot 10^{-7}T^3 - 1,648 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (I, 8)$$

и

$$\lg K_p = \frac{4598,7}{T} - 2,8254 \lg T + 2,284 \cdot 10^{-3}T - 7,012 \cdot 10^{-7}T^2 + \\ + 1,197 \cdot 10^{-10}T^3 + 2,482 \quad (I, 9)$$

Вычисляемые по уравнению (I,8) теплоты реакции значительно расходятся с определенными термохимическим путем.

По термохимическим данным⁷ теплота образования одного моля трехоксида серы по реакции $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 = SO_3$ при 18° равна 22 930 кал.

Исходя из этого значения и пользуясь приведенными выше выражениями для теплоемкостей участников реакции, находим $Q_{p,0}=22034,3$, откуда

$$Q_p = 22034,3 + 5,618T - 10,4575 \cdot 10^{-3}T^2 + \\ + 6,4212 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,648 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (1,10)$$

Если найденное значение $Q_{p,0}$ подставить в общее уравнение (1,7а) для константы равновесия, то из опытных данных останется вычислить только постоянную интегрирования i .

Значения i , вычисленные из величин K_p , экспериментально найденных А. Ф. Капустинским и Л. М. Шамовским⁵, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения постоянной i

Температура, °К	$K_p = \frac{p_{SO_1}}{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5}}$	i
850	13,062	5,096
852,4	12,246	5,065
876	10,069	5,227
876	9,372	5,157
901,9	6,575	5,166
919,3	4,612	5,050
941	3,963	5,176
953,8	3,357	5,191
965	2,667	5,081
1000,5	1,870	5,131
1000,5	1,901	5,146

Найденные значения i достаточно постоянны и во всяком случае не обнаруживают монотонного изменения в зависимости от температуры. Подставив среднее значение i (5,135) в уравнение (1,7а), приходим к следующему выражению для расчета констант равновесия:

$$\lg K_p = \frac{4812,3}{T} - 2,8254 \lg T + 2,284 \cdot 10^{-3}T - 7,012 \cdot 10^{-7}T^2 + \\ + 1,197 \cdot 10^{-10}T^3 + 2,23 \quad (1,11)$$

В табл. 2 приведены значения констант равновесия для различных температур, вычисленные по уравнениям (1,7), (1,9), (1,11) и (1,12). Расхождения между ними не особенно велики. Наиболее надежным является уравнение (1,11); в дальнейшем мы будем поль-

зоваться значениями констант равновесия, вычисленными с его помощью, и соответственно теплотами реакции, отвечающими уравнению (I,10).

Таблица 2

Значения констант равновесия, вычисленные по уравнениям (I,7), (I,9), (I,11) и (I,12)

Температура °C	(I,7)	(I,9)	(I,11)	(I,12)
400	483	381	442,4	440
425	—	213	241,0	241
450	148	124	137,3	138
475	87,1	75,2	81,2	81,8
500	53,6	47,1	50,0	50,2
525	33,3	30,4	31,5	31,8
550	21,5	20,1	20,5	20,7
575	14,3	13,6	13,6	13,9
600	9,64	9,54	9,37	9,41
625	—	6,78	6,57	6,57
650	4,8	4,91	4,68	4,67

Обычно требуется вычислять константы равновесия в сравнительно ограниченном интервале температур. Для этого нет необходимости в применении столь громоздкого выражения, как (I,11). Так, в интервале 400—700° простое двучленное уравнение

$$\lg K_p = \frac{4905,5}{T} - 4,6455 \quad (I,12)$$

дает значения констант, отличающиеся менее чем на 1% от вычисленных с помощью уравнения (I,11).

В табл. 3 приведены значения теплот реакции окисления двуокиси серы для различных температур, вычисленные с помощью уравнения (I,10).

Таблица 3

Теплоты реакции окисления двуокиси серы при разных температурах

Температура °C	Q _p кал	Температура °C	Q _p кал	Температура °C	Q _p кал
0	22 918	225	22 930	450	22 607
25	22 939	250	22 908	500	22 506
50	23 956	275	22 881	550	22 399
100	23 975	300	22 879	600	22 285
150	23 962	350	22 780	650	22 165
200	22 949	400	22 698	700	22 039

И в данном случае в температурном интервале 400—700° достаточную точность обеспечивает простое двучленное уравнение

$$Q_p = 24 205 - 2,21T \quad (I,10a)$$

Равновесная степень превращения

Степень превращения мы будем называть отношение парциального давления трюокси си серы в прореагировавшей смеси к сумме парциальных давлений трюокси си серы и двуокси си серы.

В заданных условиях степень превращения достигает максимальной величины, очевидно, при равновесии. Мы будем называть эту величину *равновесной степенью превращения* и обозначим ее через x_p . Согласно определению

$$x_p = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_3} + p_{SO_2}} \quad (I,13)$$

Исключая из выражений (I,13) и (I,1) отношение $\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}}$, находим:

$$x_p = \frac{K_p}{K_p + \frac{1}{\sqrt{p_{O_2}}}} \quad (I,14)$$

Окончательное выражение для x_p можно получить, определив p_{O_2} —равновесное парциальное давление кислорода—как функцию давления и состава газа.

Пусть P —общее давление газа, a —содержание (% объемн.) двуокси си серы в исходной газовой смеси (до начала образования трюокси си серы), b —содержание (% объемн.) кислорода. в этой же смеси.

Если из 100 объемов исходной газовой смеси по достижении равновесия окислилось ax_p объемов двуокси си серы, что потребовало $0,5 ax_p$ объемов кислорода, то осталось кислорода $b - 0,5 ax_p$. Общий объем смеси при этом изменился и из исходных 100 объемов осталось лишь $100 - 0,5 ax_p$.

Доля кислорода в равновесной смеси составляет

$$\frac{b - 0,5 ax_p}{100 - 0,5 ax_p}$$

и его парциальное давление

$$p_{O_2} = P \frac{b - 0,5 ax_p}{100 - 0,5 ax_p}$$

Подставив это значение в уравнение (I,14), получим окончательно для x_p следующее выражение:

$$x_p = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{100 - 0,5 ax_p}{P(b - 0,5 ax_p)}}} \quad (I,15)$$

Уравнение (I,15) определяет x_p в неявном виде. Это, однако, не усложняет сколько-нибудь значительно расчета, так как величина x_p под корнем оказывает малое влияние на значение всего выражения. Обычно нетрудно грубо оценить ожидаемое значение равновесной степени превращения и, подставив его в правую часть уравнения (I,15), определить x_p без большой ошибки. Если

найденная таким путем величина x_p значительно отличается от предварительно принятой, то расчет повторяют. Второе приближение всегда бывает достаточно точным.

Значения равновесных степеней превращения при разных температурах и давлениях, рассчитанные для газовой смеси, содержащей 7% двуокиси серы, 11% кислорода и 82% азота, приведены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Зависимость равновесной степени превращения от температуры

Температура °C	x_p %	Температура °C	x_p %	Температура °C	x_p %
400	99,2	480	95,4	575	79,9
410	99,0	485	95,0	580	78,7
420	98,7	490	94,5	590	76,0
430	98,4	495	94,0	600	73,7
435	98,2	500	93,5	625	66,1
440	98,0	510	92,2	650	58,5
445	97,7	520	90,8	675	50,9
450	97,5	525	90,0	700	43,6
455	97,3	530	89,2	750	30,8
460	97,0	540	87,5	800	22,0
465	96,6	550	85,6	850	14,9
470	96,2	560	83,5	900	10,2
475	95,8	570	81,2	1000	5,6

Таблица 5

Зависимость равновесной степени превращения от давления

Темпе- ратура °C	Равновесная степень превращения (%) при давлении, <i>атм</i>					
	1	5	10	25	50	100
400	99,2	99,64	99,72	99,87	99,88	99,92
450	97,5	98,9	99,2	99,5	99,6	99,7
500	93,5	96,9	97,8	98,6	99,0	99,3
550	85,6	92,9	94,9	96,7	97,7	98,3
600	73,7	85,8	89,5	93,3	95,0	96,4

С увеличением отношения концентрации двуокиси серы к концентрации кислорода равновесная степень превращения уменьшается. Так, для газа, получаемого при обжиге

колчедана с различным избытком воздуха, равновесные степени превращения (при температуре 475° и нормальном давлении) составляют:

Содержание двуокиси серы, % объемн.	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Содержание кислорода, % объемн.	18,14	16,72	15,28	13,86	12,43	11,00	9,58	8,15	6,72
x_p , %	97,1	97,0	96,8	96,5	96,2	95,8	95,2	94,3	92,3

Значения равновесных степеней превращения для газовых смесей различного состава приведены в гл. VII, стр. 249.

§ 3. ГОМОГЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДВУОКСИ СЕРЫ

Возможность некаталитического окисления в объеме

При взаимодействии газообразных веществ обычно лишь очень небольшая часть сталкивающихся молекул вступает в реакцию. Это связано с тем, что при сближении молекул реагирующих веществ между ними первоначально проявляются силы отталкивания. Только при затрате энергии на преодоление сил отталкивания молекулы реагирующих веществ могут настолько сблизиться, что, при благоприятном взаимном расположении, станет возможной перегруппировка электронов, отвечающая разрыву старых связей и образованию новых. Сблизившиеся и соответственно деформированные молекулы, могущие в таком состоянии реагировать без дальнейшей затраты энергии, обладают большей энергией, чем исходные молекулы реагирующих веществ, удаленные друг от друга. Реакция, очевидно, будет протекать предпочтительно через то состояние, при котором избыточная энергия сблизившихся молекул минимальна и осуществление которого поэтому наиболее вероятно. Это состояние сблизившихся молекул реагирующих веществ называется в химической кинетике *переходным состоянием* или *активным комплексом*, а избыток энергии молекул в этом состоянии по сравнению с энергией исходных молекул реагирующих веществ — *энергией активации* реакции.

Для бимолекулярных реакций между молекулами, состоящими из небольшого числа атомов, скорость реакции можно приближенно выразить уравнением

$$\omega = -\frac{dc}{d\tau} = \alpha \frac{z}{N} e^{-\frac{E}{RT}} = \alpha 2 \sqrt{\frac{2\pi NkT}{\mu}} \sigma_{1,2}^2 N c_1 c_2 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1,16)$$

где w —скорость реакции, выражаемая числом молей, реагирующих в секунду в одном *мл*;

τ —время, сек.;

α —стерический фактор (поправочный множитель, учитывающий необходимость определенной ориентации сталкивающихся молекул для осуществления реакции). При взаимодействии молекул, состоящих из небольшого числа атомов, он обычно составляет 0,1—0,01;

z —общее число столкновений между молекулами реагирующих веществ в одном *мл* в секунду;

N —число Авогадро;

E —энергия активации реакции, *кал/моль*;

R —газовая постоянная, равная 1,987 *кал/моль·град*;

T —абсолютная температура;

k —постоянная Больцмана; $k=1,38 \cdot 10^{-16}$ *эрг/град*;

μ —среднее гармоническое молекулярных весов M_1 и M_2 реагирующих веществ ($\mu = \frac{M M_2}{M_1 + M_2}$);

$\sigma_{1,2}$ —средний диаметр реагирующих молекул;

c_1 и c_2 —концентрация реагирующих веществ, *моль/мл*;

e —основание натуральных логарифмов.

Множитель $e^{-\frac{E}{RT}}$ приближенно равен вероятности образования комплекса с энергией, равной или большей E . При обычных давлениях общее число столкновений между молекулами реагирующих веществ очень велико и небольшая скорость многих реакций связана с малой величиной множителя $e^{-\frac{E}{RT}}$, значение которой быстро падает с ростом энергии активации.

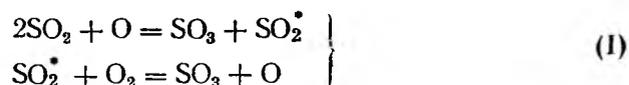
Скорость гомогенного взаимодействия двуокиси серы с кислородом настолько мала, что ее до сих пор не удалось измерить. Поэтому можно предположить, что энергия активации гомогенной реакции весьма велика. Основной причиной высокого значения энергии активации является необходимость затраты энергии на разрыв связи в молекуле кислорода для присоединения одного из атомов его к молекуле двуокиси серы.

Установлено, что взаимодействие молекул двуокиси серы с атомарным кислородом происходит с большой скоростью. Частичное окисление двуокиси серы в пламени метана и других горючих газов связано с присутствием в пламени атомов кислорода.

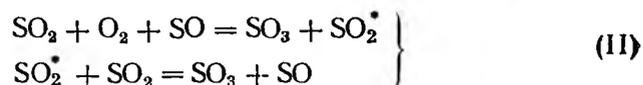
В других реакциях с тем же числом реагирующих частиц, что и при окислении двуокиси серы, затруднение, связанное с необходимостью разрыва связи в молекуле кислорода, преодолевается благодаря возможности одновременного взаимодействия с молекулой кислорода двух частиц окисляемого вещества (например, при окислении окиси азота) либо, чаще, благодаря цепному механизму реакции. Так, например, гомогенное окисление водорода или окиси углерода протекает в определенных усло-

виях с очень большой скоростью благодаря тому, что за счет энергии, освобождающейся при протекании реакции, образуются реакционноспособные активные частицы. Преодоление высокого активационного барьера облегчается в этих случаях тем, что концентрация образующихся в результате реакции богатых энергией частиц значительно больше, чем при равновесном распределении.

При окислении двуокиси серы осуществление цепного механизма затрудняется сравнительно малым тепловым эффектом реакции. Так, если при окислении водорода и окиси углерода выделяется соответственно 57,8 и 67,8 ккал/моль, то окисление двуокиси серы сопровождается выделением лишь 23,3 ккал/моль. Этой энергии недостаточно для образования лишнего атома кислорода, необходимого для разветвления реакционной цепи. Поэтому при окислении двуокиси серы число активных частиц (O или SO)* не может возрасти, и в лучшем случае они лишь возрождаются через промежуточное образование возбужденных молекул (SO₂ или O₂), например:



или



Возбужденные молекулы двуокиси серы обладают избыточной колебательной энергией. Вероятность использования этой энергии для возрождения активной частицы невелика; длина реакционных цепей поэтому не может быть значительной, и стационарная концентрация активных частиц должна быть меньше, чем это отвечает равновесному распределению. При окислении двуокиси серы цепной механизм не может поэтому дать большого увеличения скорости реакции.

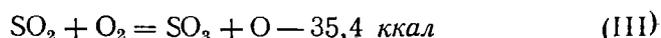
Нет также оснований ожидать, что окисление двуокиси серы может протекать аналогично реакции окисления окиси азота. Энергия активации окисления окиси азота мала вследствие того, что энергия, затрачиваемая на разрыв связи в молекуле кислорода, компенсируется возникновением новых связей в самом процессе образования активного комплекса из двух молекул окиси азота и одной молекулы кислорода.

Образование столь сложного тройного активного комплекса возможно благодаря значительной длительности существования сдвоенных частиц (NO)₂.

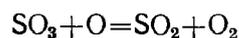
* Энергия образования SO и 1/2O₂ из SO₂ составляет около 80 ккал/моль. Поэтому более вероятным является течение реакции через атомы кислорода.

В случае окисления двуокиси серы образование комплекса из двух молекул SO_2 , способного взаимодействовать с молекулой кислорода, мало вероятно, так как для образования такого комплекса должно быть преодолено значительное электростатическое отталкивание полярных молекул двуокиси серы.

Из изложенного выше следует, что при гомогенном окислении двуокиси серы энергия активации должна включать энергию разрыва связи между атомами в молекуле кислорода. Этот разрыв энергетически выгоднее всего может осуществляться по реакции



При этом образующийся атом кислорода может окислить еще одну молекулу двуокиси серы. Отсутствие заметной гомогенной реакции может быть объяснено тем, что энергия активации реакции (III) не менее 50 ккал/моль , т. е. энергия активации обратной реакции



составляет не менее 15 ккал/моль .

Большая часть активационного барьера реакции гомогенного окисления двуокиси серы обусловлена затратой энергии на разрыв молекулы кислорода. Этот вывод надо учитывать при объяснении каталитического ускорения данной реакции; в присутствии катализатора молекулы двуокиси серы приобретают возможность реагировать с атомами кислорода, связанными с катализатором менее прочно, чем друг с другом в молекуле O_2 .

Фотохимическое окисление двуокиси серы

Еще в 1870 г. было обнаружено, что под действием интенсивного солнечного света двуокись серы разлагается, образуя трехокись серы и серу. Фотохимическое образование трехокиси серы из двуокиси серы и кислорода под действием ультрафиолетового излучения ртутной кварцевой лампы впервые исследовали Коэн и Беккер^{8,9}. Они нашли, что под действием излучения, длина волны которого меньше 2650 \AA , реакция протекает с большой скоростью при комнатной температуре. Излучение той же длины волны вызывает и обратную реакцию—разложение трехокиси серы, так что при освещении смеси двуокиси серы и кислорода достигается определенное стационарное соотношение концентраций трехокиси и двуокиси серы, отличающееся от равновесия, которое устанавливается в темноте. Так, например, при 50° и интенсивности освещения, отвечающей нагрузке на лампу, равной $9 a$, максимальная степень превращения двуокиси серы соответствовала значению константы равновесия, равному $3,9$, а при нагрузке на лампу в $6 a$ —значению $5,8$, в то время как в темноте эти зна-

чения констант равновесия отвечают 665 и 636°. Максимальная степень превращения двуокиси серы при освещении не меняется при повышении температуры от 50 до 800°.

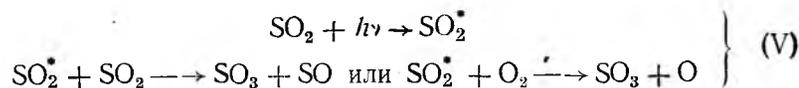
Более тщательные исследования¹⁰ показали, что граница части спектра, активной в отношении реакции окисления двуокиси серы, лежит между 2200 и 2500 Å. Излучения с длиной 2537 Å и выше не вызывают образования трехокиси серы, хотя и поглощаются двуокисью серы. Процесс же фотодиссоциации трехокиси серы протекает и при действии излучения с длиной волны более 2760 Å¹¹.

Первичным фотохимическим процессом при окислении двуокиси серы является, по видимому, диссоциация ее с образованием моноокиси серы



Действительно, В. Кондратьев и А. Яковлева¹² указывают на появление спектра моноокиси серы при воздействии на двуокись серы излучения с длиной волны меньше 2260 Å. Эта же длина волны отвечает границе активной части спектра при фотохимическом окислении или разложении двуокиси серы.

Энергия диссоциации двуокиси серы по реакции (IV) составляет 142 ± 4 ккал/моль¹², что отвечает длине волны 2000 ± 60 Å. Поэтому в интервале длин волн 2200—2000 Å энергия световых квант недостаточна для диссоциации двуокиси серы, и первичный процесс образования активных частиц протекает по схеме



и характеризуется определенной энергией активации. Образующиеся в результате этих процессов моноокись серы и атомарный кислород в дальнейшем реагируют с молекулами двуокиси серы и кислорода по схемам (I) и (II) или по аналогичным им. Как уже указывалось (стр. 24), вероятность возрождения активных частиц невелика и длина реакционных цепей не может быть значительной. Это подтверждается экспериментальными данными о величине квантового выхода реакции. При действии излучения с длиной волны 1860 Å начальный квантовый выход равен 3,1, при длине волны 2070 Å квантовый выход равен 2 и при 2200 Å — составляет 1,65. По мере течения реакции квантовый выход снижается за счет накопления трехокиси серы и протекания обратной реакции. Уменьшение квантового выхода с увеличением длины волны связано с тем, что при длине волны 2000 Å и меньше первичная активация протекает согласно уравнению (IV) и на один

квант образуется две активные частицы, в случае же более длинных волн первичная активация соответствует схеме (V) и приводит к образованию на каждый поглощенный квант только одной активной частицы. Длина реакционной цепи во всех случаях не превышает двух звеньев.

При длине волны 2000 \AA и меньше температура не должна влиять на процесс первичной активации, но может несколько увеличивать вероятность образования активных частиц по схемам (I) и (II). При длине волны больше 2000 \AA для протекания первичного фотохимического процесса (V) необходима энергия активации, и вероятность его должна возрастать с повышением температуры. При этом влияние температуры должно сказываться тем значительнее, чем больше длина волны.

Экспериментальные данные о зависимости скорости фотохимической реакции от температуры противоречивы. По одним данным⁹ скорость фотохимического образования трехоксида серы возрастает с повышением температуры, причем из сравнения времени, необходимого для достижения той же степени превращения при 50 и 160° , получается значение энергии активации, равное $5,3 \text{ ккал/моль}$. По другим данным¹⁰ скорость фотохимической реакции не меняется при повышении температуры от 18 до 65° . Это расхождение можно объяснить тем, что в первом исследовании длина волны основной части поглощаемого излучения лежала в пределах $2000\text{--}2200 \text{ \AA}$ и первичная активация зависела от температуры, в то время как второе исследование проводилось при длине волны излучения $1860\text{--}2070 \text{ \AA}$, т. е. в условиях, когда первичный фотохимический процесс протекает без энергии активации.

Изложенный механизм фотохимического окисления двуоксида серы не объясняет наблюдения о прекращении фотохимической реакции при осушке газов пятиокисью фосфора. Влияние примеси водяных паров на вероятность возрождения активных частиц можно было бы объяснить участием воды в реакциях продолжения и разветвления реакционных цепей, но тогда осушка могла бы только снизить квантовый выход до двух.

Значительный интерес представляет стационарное состояние, устанавливающееся при действии излучения на смесь двуоксида серы и кислорода или на трехокись серы. В отсутствие катализаторов, когда темновые реакции не имеют места, степень превращения двуоксида серы в трехокись в стационарном состоянии определяется только соотношением скоростей фотохимических реакций образования и разложения трехоксида серы.

При действии излучения с длиной волны меньше 2000 \AA , когда каждый поглощаемый квант света вызывает диссоциацию молекул двуоксида и трехоксида серы, соотношения скоростей фотохимических реакций образования и разложения трехоксида серы получаются особенно простыми.

Числа квант, поглощаемых в единицу времени молекулами двуокиси и трехокиси серы, равны соответственно

$$\beta_1 c_{\text{SO}_2} \text{ и } \beta_2 c_{\text{SO}_3}$$

где β_1 и β_2 —коэффициенты поглощения.
В стационарном состоянии

$$\eta_{11} \beta_1 c_{\text{SO}_2} = \eta_{12} \beta_2 c_{\text{SO}_3}$$

где η_1 и η_2 —квантовые выходы фотохимических реакций образования и разложения трехокиси серы.

Если принять в первом приближении, что квантовые выходы не зависят от концентраций двуокиси и трехокиси серы, то для степени превращения x в стационарном состоянии получаем простое выражение:

$$x = \frac{c_{\text{SO}_2}}{c_{\text{SO}_2} + c_{\text{SO}_3}} = \frac{\eta_{11} \beta_1}{\eta_{11} \beta_1 + \eta_{12} \beta_2} = \frac{1}{1 + \frac{\eta_{12} \beta_2}{\eta_{11} \beta_1}}$$

Для излучения с длиной волны меньше 2000 Å коэффициенты поглощения не зависят от температуры, чем и объясняется приблизительное постоянство стационарных выходов^{8,9} при различных температурах. При изменении длины волны коэффициенты поглощения меняются. При увеличении относительного поглощения $\left(\frac{\beta_2}{\beta_1}\right)$ света трехокисью серы стационарная степень превращения должна снижаться, что подтверждается экспериментом. Уменьшение степени превращения в описанных выше (стр. 25—26) опытах^{8,9} при увеличении нагрузки на лампу надо приписать смещению максимума интенсивности излучения в сторону коротких волн.

Коэн и Беккер не исключали возможности технического использования фотохимической реакции для производства серной кислоты. Однако если принять средний квантовый выход реакции равным 2, то расход лучистой энергии на получение одной тонны моногидрата серной кислоты составит 825 *квт-ч*. Поскольку коэффициент полезного действия приборов, генерирующих ультрафиолетовые лучи, невелик, расход электроэнергии достигнет десятков тысяч *квт-ч* на тонну против 60—80 *квт-ч* в современных контактных установках. Уже одних этих данных о расходе энергии достаточно для заключения о нерентабельности в современных условиях фотохимического способа производства серной кислоты.

Окисление двуокиси серы в разряде

Образование трехокиси серы в электрическом разряде изучено еще менее полно, чем при облучении. Это связано со сложностью процесса; окисление двуокиси серы в разряде может осуществляться при взаимодействии возбужденных ударами электронов молекул двуокиси серы или кислорода, а также в результате образования озона, окислов азота и другими путями.

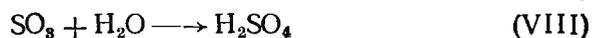
Окисление двуокиси серы в дуговом высоковольтном разряде изучали Л. А. Колодкина и Н. Н. Нечаева¹³. Смесь двуокиси серы с воздухом, высушенную над серной кислотой, пропускали через стеклянный шар диаметром 100 мм, в котором между железными электродами создавалась дуга. При пропускании 1 л смеси в минуту максимальная степень превращения составляла 65—70%. Уменьшение скорости газа до 250 мл/мин позволило достигнуть степени превращения выше 90%. Снижение концентрации двуокиси серы также вызвало повышение степени превращения. Выходящая из аппарата газовая смесь содержала большое количество окислов азота. Авторы полагают, что окисление двуокиси серы в условиях их опытов, особенно при малых объемных скоростях, протекает в основном в результате взаимодействия двуокиси серы с окислами азота.

При окислении двуокиси серы в высокочастотном разряде скорость реакции зависит от длины волны высокочастотного разряда¹⁴. При исследовании¹⁵ окисления двуокиси серы, вызываемого ударами медленных электронов, было обнаружено, что с увеличением потенциала ускорения электронов скорость реакции возрастает скачкообразно. Критические значения потенциала лежат в интервалах 10—12, 16—18, 20—22 в. Механизм первичных актов возбуждения и выход реакции на одну возбужденную частицу остались невыясненными.

Возможность гомогенного каталитического окисления двуокиси серы

Ускорение реакции окисления двуокиси серы под влиянием окислов азота является одним из первых получивших известность примеров каталитического действия. Значение этого процесса для формирования взглядов на сущность каталитического ускорения реакций отметил Д. И. Менделеев¹⁶: «Случай действия малого количества NO для возбуждения в больших массах определенной химической реакции ($\text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$) очень поучителен, потому что частности, к нему относящиеся, изучены и показывают, что в так называемых контактных или каталитических явлениях можно улавливать промежуточные формы взаимодействия».

Первоначально предполагалось, что одним из этапов образования серной кислоты в присутствии окислов азота является гомогенное каталитическое окисление двуокиси серы в газовой фазе. Так, В. П. Залесский¹⁷ предложил следующую простую схему промежуточных реакций:



Термодинамические расчеты показывают, что реакция (VI) сопровождается уменьшением свободной энергии системы и вплоть до 300° состояние равновесия отвечает практически полному окислению двуокиси серы.

И. Н. Кузьминых, Э. Я. Турхан и М. С. Архипова¹⁸ нашли, что реакция между двуокисью серы и двуокисью азота в газовой фазе протекает при наличии незначительного количества паров воды (порядка 0,1% по объему). Высушивание реагирующих газов над фосфорным ангидридом снижает скорость реакции в три раза. За 30 сек. степень окисления двуокиси серы достигает все же 3%.

Большинство исследователей отрицает возможность протекания реакции (VI) в отсутствие водяных паров. Так, Х. Б. Медынский¹⁹ не наблюдал заметного превращения в смеси, состоящей из сухих двуокиси серы и двуокиси азота. При введении водяных паров двуокись серы начинала взаимодействовать с двуокисью азота, причем количество прореагировавших газов оказывалось тем больше, чем больше водяных паров было прибавлено к исходной смеси.

Г. К. Боресков и В. В. Илларионов²⁰ исследовали кинетику взаимодействия сухих двуокиси серы и двуокиси азота при температурах 130—230°. Они установили, что в этих условиях реакция протекает в газовой фазе с малой, но измеримой скоростью по бимолекулярному закону с энергией активации, равной 26,5 ккал/моль. Конечным продуктом взаимодействия является соединение $(\text{SO}_3)_2\text{N}_2\text{O}_3$, открытое еще в 1840 г.²¹ Скорость этой гомогенной реакции много меньше скорости образования серной кислоты в камерных системах.

В присутствии следов влаги при низких температурах преимущественно протекает не гомогенная реакция, а гетерогенная реакция на стенках сосуда. В этих условиях заполнение реакционного сосуда стеклянной ватой вызывает резкое ускорение реакции. Гетерогенная реакция на стенках сосудов протекает только в присутствии водяных паров и характеризуется меньшей величиной энергии активации²², чем гомогенная реакция.

Описанные наблюдения показывают, что окисление двуокиси серы в присутствии окислов азота нельзя рассматривать как гомогенный каталитический процесс; для протекания реакции, по видимому, необходимо растворение обоих компонентов в жидкой пленке на поверхности стекла.

Образование серной кислоты в современных промышленных нитрозных установках (так называемый башенный способ производства серной кислоты) также представляет собой сложный гетерогенный процесс, существенной стадией которого является растворение двуокиси серы и окислов азота в серной кислоте. Гомогенное каталитическое окисление двуокиси серы не имеет места в нитрозном процессе.

§ 4. ГЕТЕРОГЕННОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДВУОКСИ СЕРЫ

Каталитическая активность различных веществ в отношении окисления двуокиси серы

Окисление двуокиси серы в присутствии твердых катализаторов (контактное окисление) протекает со значительной скоростью, причем число веществ, способных ускорять эту реакцию, чрезвычайно велико.

Первым катализатором, активность которого была обнаружена в 1831 г., оказалась *металлическая платина* (патент Филлипса). Окисление двуокиси серы в присутствии платины протекает с заметной скоростью при 150°; при 375—400° скорость окисления достигает значений, допускающих практическое использование этой реакции. Другие металлы платиновой группы также ускоряют окисление двуокиси серы, но в значительно меньшей степени, чем платина. Их активность снижается в следующей последовательности^{23,24}: Pt > Rh > Ir > Pd.

По каталитической активности, отнесенной к единице поверхности, платина превосходит палладий в 40 раз, а золото в 200 раз.

Имеются указания на высокую каталитическую активность *сплавов серебра и золота с платиной и молибденом*. В чистом виде золото и серебро мало активны.

Малая активность большинства металлов в отношении окисления двуокиси серы определяется их неустойчивостью в условиях проведения реакции; так, серебро покрывается пленкой сульфата, хром, родий, вольфрам и палладий — окисными пленками^{24а}.

Вскоре после открытия каталитических свойств платины была обнаружена каталитическая активность и ряда *окислов металлов*.

На каталитическую активность глин, содержащих *окись железа*, указал Блондо еще в 1849 г. Вслед за этим (в 1854 г.) предлагалось применять в качестве катализатора колчеданные огарки. Доступность этого материала привлекла к нему внимание большого числа исследователей. Было установлено, что высокие значения скорости реакции на катализаторах на основе окиси железа достигаются лишь при температурах выше 625°, что исключает возможность достижения высоких степеней превращения. Относительно высока активность *фосфата железа*²⁵.

Обнаружено²⁶, что каталитическую активность проявляют *окиси хрома и меди*. Каталитическая активность окиси меди ниже, чем окиси железа, причем на окиси меди при температурах ниже 700° не достигаются устойчивые степени превращения вследствие образования сульфата меди²⁷. С повышением температуры до 900° скорость реакции возрастает, но при этом активность окиси меди быстро снижается вследствие уменьшения поверхности (рекристаллизации).

Исследования²⁸, проведенные со смесью двуокиси серы с воздухом, содержащей 7% двуокиси серы, при температуре 700°

и объемной скорости* 150, показали, что максимальная степень превращения на окиси меди в этих условиях равна 58,7%. При снижении температуры степень превращения быстро падает.

Данные по каталитической активности *окиси хрома* являются противоречивыми. Некоторые авторы²⁶ указывают, что свежеприготовленная окись хрома обладает высокой каталитической активностью, но быстро теряет ее в процессе работы. По данным других авторов²⁹ каталитическая активность окиси хрома превосходит каталитическую активность окиси железа, причем максимальная степень превращения на окиси хрома после длительной выдержки составляет 83% при объемной скорости 150 и температуре 587°. В то же время В. Ф. Постников, Т. И. Кунин и А. А. Асташева³⁰ при объемной скорости 400 и температуре 490° получили максимальное превращение, равное 94%.

Противоречивость указанных данных объясняется изменением активности хромовых катализаторов при длительной работе. При температуре 525° и объемной скорости 750 на окиси хрома может быть достигнута степень превращения свыше 90%; однако в процессе работы активность снижается. Так, через 26 час. от начала испытания степень превращения снижается до 80%, через 50 час.—до 58%, через 70 час.—до 50%, через 100 час.—до 40% и через 130 час.—до 27%. Параллельно со снижением каталитической активности увеличивается содержание в катализаторе трюоксида серы, достигающее через 130 час. 37%. Отсюда можно сделать вывод, что причиной снижения активности окиси хрома является ее переход в сульфат, устойчивый в условиях процесса до 600°. При более высокой температуре, по видимому, катализатор портится в результате укрупнения его первичных частиц²⁷. По этим причинам катализаторы из чистой окиси хрома не имеют практического значения.

Встречаются указания на повышенную активность *смеси окисей хрома и меди*. Однако имеются данные²⁷, что добавка окиси меди не повышает значительно активности окиси хрома. Отдельные исследователи обнаруживали активирующее влияние на окись хрома окислов кальция, магния, никеля, кобальта, марганца, цинка.

* Под *объемной скоростью* здесь и в дальнейшем мы будем понимать объем газовой смеси, приведенный к нормальным условиям, проходящий через единицу объема контактной массы в час.

В литературе часто встречается определение объемной скорости как объема двуокиси серы, приведенного к нормальным условиям, проходящего в час через один объем катализатора. Эта формулировка, однако, может приводить к недоразумениям. Для газовых смесей различного состава при одинаковых объемных скоростях в последнем смысле могут получаться совершенно различные результаты. Мы будем поэтому определять объемную скорость по общему объему газовой смеси, указывая одновременно ее состав. В тех случаях, когда состав газа не приведен, исследование велось со смесью двуокиси серы с воздухом, содержащей 7% двуокиси серы.

Высокой активностью обладают сложные катализаторы, состоящие из *оксида хрома* и *оксида олова*^{31,32}. Так, на катализаторе состава $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ при объемной скорости 150 и температуре 475° максимальная степень превращения составляла 96,3%.

Активирующее действие окиси олова, повидимому, обуславливается предохранением окиси хрома от превращения в сульфат. Возможно, что образуется соединение окиси хрома с двуокисью олова, благодаря чему даже при низких температурах исключается образование каталитически неактивного сульфата и становится возможным достижение высоких выходов трехокиси серы.

Усовершенствованию хромооловянных катализаторов посвящен ряд работ И. Е. Ададунова и сотрудников³³, применявших в качестве дополнительных активаторов соли сурьмы и бария. Им удалось приготовить катализаторы, обеспечивающие высокую степень окисления двуокиси серы при промышленных скоростях прохождения газовой смеси. Недостаточная термическая устойчивость и большое содержание олова препятствуют, однако, практическому использованию этих катализаторов.

Имеются указания, что двуокись серы при невысоких температурах окисляется влажной *двуокисью марганца*. Повидимому, здесь имеет место не катализ, а индуцированная реакция. Окислы марганца в процессе реакции превращаются в сернистый марганец, и степени превращения, достигаемые при объемной скорости 150, не превышают 20%²⁸.

В отдельных патентах рекомендовалось применять в качестве катализатора *двуокись олова*. Однако по данным некоторых авторов³² активность двуокиси олова невелика; при объемной скорости 150 и температуре 600° степень превращения составила всего 13,4% и при 750° —35,2%. По данным тех же авторов немного активнее *двуокись титана*, позволяющая достигать при объемной скорости 150 и температуре 700° степени превращения, равной 49%.

Первые указания на каталитическую активность *соединений ванадия* в отношении окисления двуокиси серы относятся к 1895 г. В дальнейшем на основе пятиокиси ванадия в сочетании со щелочными металлами и двуокисью кремния были приготовлены весьма активные ванадиевые катализаторы.

Нижняя температурная граница активности ванадиевых катализаторов лежит около 400° , что дает возможность достигать высоких степеней превращения. В настоящее время эти катализаторы получили широкое распространение, почти полностью вытеснив платиновые катализаторы из производственной практики.

Вольфрамовая и *молибденовая кислоты* по каталитической активности значительно уступают ванадиевой кислоте. Так, было показано³⁴, что, применяя вольфрамовую кислоту, нанесенную на пемзу, можно при объемной скорости 150 достигнуть степе-

ни превращения не больше 62,5% при 670°, в то время как на пятиокиси ванадия степень превращения 90% достигается при 512°.

Введение вольфрамовой кислоты вместо ванадиевой в тройной катализатор, содержащий окись натрия, пятиокись ванадия и двуокись кремния, приводит к резкому снижению его активности³⁵.

Вольфраматы железа, серебра и меди обладают средней активностью²⁵. Каталитическая активность *трехокиси молибдена* несколько ниже, чем вольфрамовой кислоты²⁸, максимальное превращение при объемной скорости 150 составляет в этом случае 46,8% при 700°. Более активен³⁶ *тримолибдат натрия*, нанесенный на инфузорную землю; при объемной скорости 80 и температуре 520° степень превращения составляет 77,9%³⁶. Добавка молибденовой кислоты к щелочнованадиевому катализатору заметно повышает его активность.

Каталитическая активность соединений *урана* в отношении окисления двуокиси серы очень мала²⁷.

Имеются отдельные указания на каталитическую активность соединений *ниобия* и *тантала*³⁷.

Каталитическая активность *двуокиси церия* по данным одних исследователей^{27,28} невелика; при объемной скорости 10 и температуре 700° максимальная степень превращения составляет 13,7%. По другим данным³⁸ соединения церия обладают высокой каталитической активностью, позволяющей получать почти теоретические степени превращения двуокиси серы при переработке обжиговых газов. При этом применение смеси сульфатов редких земель дает лучшие результаты, чем применение индивидуальных сульфатов. Особенно благоприятно сказывается на каталитической активности содержание в катализаторе *сульфата празеодима*. Следует отметить, что при проведении этих исследований, повидимому, не был известен точный состав испытывавшихся смесей редких земель.

Активность *двуокиси тория* в отношении окисления двуокиси серы ниже, чем двуокиси церия²⁷.

Каталитическую активность обнаруживает *пятиокись мышьяка*³⁹. В этом случае уже при 300° реакция протекает с измеримой скоростью⁴⁰. Практическому использованию пятиокиси мышьяка препятствует ее диссоциация при сравнительно низких температурах с образованием летучей As_4O_6 .

В отдельных патентах имеются указания на каталитическую активность *селена* и *теллура*. Наилучшие результаты дает смесь теллура с 5—15% селена.

Заметно ускоряют окисление двуокиси серы также *двуокись кремния*, *стекло* и *фарфор*, но лишь при высоких температурах (порядка 700°). Имеются указания²⁷, что *кристаллы горного хрусталя* обладают более высокой каталитической активностью, чем осажденная двуокись кремния. Каталитическая активность *оксида алюминия* лишь немного превосходит активность *кремнезема*.

В патентной литературе рекомендуются также в качестве катализаторов для окисления двуокиси серы *уголь (кокс), сульфаты никеля и кобальта, силикат никеля, сульфат серебра, сплавы железа с хромом, ванадием, кремнием* и другими металлами.

Из многочисленных перечисленных катализаторов лишь немногие получили промышленное значение. Громадное большинство катализаторов значительно увеличивает скорость реакции лишь при высоких температурах, при которых достижение высоких степеней превращения двуокиси серы делается невозможным из-за смещения равновесия в сторону диссоциации трехокиси серы. Так, например, для газа обычного состава, полученного обжигом колчедана (7% двуокиси серы, 11% кислорода), равновесие, отвечающее степени превращения, равной 96%, соответствует температуре 475°. Очевидно, что такая степень превращения может быть достигнута лишь при применении катализаторов, активных при температурах ниже 475°.

Необходимость повышения температуры для достижения практически приемлемых значений скорости реакции для большинства катализаторов связана с высоким значением энергии активации.

В отдельных случаях резкое снижение активности катализатора при понижении температуры связано с его химическим превращением, в результате которого образуется неактивное соединение. Так, активные катализаторы на основе окиси ванадия, а также окисей железа и меди при низких температурах под действием двуокиси серы переходят в каталитически неактивные сульфаты. Поэтому каталитическая активность этих окислов начинает проявляться лишь при температурах, достаточно высоких для диссоциации сульфатов.

Достаточной для промышленных целей активностью при температурах ниже 475° обладают лишь платиновые, щелочнованадиевые и хромооловянные катализаторы.

С начала возникновения контактного процесса производства серной кислоты и вплоть до 20-х годов текущего века монопольное положение занимали платиновые катализаторы. С конца 20-х годов в сернокислотную промышленность стали быстро внедряться ванадиевые катализаторы. В настоящее время ванадиевые катализаторы применяются на большинстве контактных заводов.

Из других катализаторов практический интерес представляет окись железа. Минимальная температура, при которой двуокись серы окисляется на этом катализаторе, составляет 600°; следовательно, высокие степени превращения на нем не могут быть достигнуты, но дешевизна и доступность окиси железа позволяют применять ее для частичного окисления двуокиси серы в загрязненном газе.

В старых системах Союза Маннгеймских химических фабрик окись железа в виде колчеданных огарков применялась для пер-

вой стадии окисления газа, непосредственно выходящего из колчеданной печи.

В последнее время неоднократно предлагалось использовать окись железа для частичного окисления двуокиси серы, перерабатываемой далее нитрозным способом, с целью получения более концентрированной серной кислоты или для частичного использования двуокиси серы из отходящих газов цветной металлургии.

Механизм контактного окисления двуокиси серы

Теоретические представления о процессе каталитического образования трехокиси серы из двуокиси серы развивались одновременно по двум направлениям. Теории одного направления сводили каталитическое действие к образованию промежуточных химических соединений между катализатором и реагирующими веществами, теории же второго направления старались объяснить каталитическое ускорение реакции особыми физическими условиями, возникающими на границе раздела фаз. Одновременное развитие этих теорий обуславливалось резким различием свойств катализаторов, применяемых при окислении двуокиси серы. Так, если катализаторы одной группы—окислы—образуют большое число соединений, которые можно рассматривать как продукты взаимодействия катализатора с реагирующими веществами, а именно различные окислы и сульфаты, то для других катализаторов (в основном для металлической платины) не было найдено определенных соединений с компонентами реакционной смеси, устойчивых при температурах реакции. Естественно поэтому, что теория промежуточных химических соединений применялась исключительно для объяснения действия окисных катализаторов, а физические теории—для объяснения механизма окисления двуокиси серы на платине.

Делались отдельные попытки рассматривать с единой точки зрения механизм действия всех катализаторов, применяемых при окислении двуокиси серы. Так, одно время обсуждался вопрос об образовании окислов платины как одной из стадий окислительного катализа. Эти представления были, однако, оставлены, так как тщательные исследования²³ показали, что каталитическая активность платины сохраняется при высоких температурах, при которых существование окислов платины термодинамически невозможно. Оказалось также, что окись платины обладает невысокой активностью; при воздействии на катализатор реакционной смеси активность постепенно нарастает в результате восстановления окиси платины до металлической платины.

Теории каталитического окисления двуокиси серы естественно видоизменялись в соответствии с развитием общих представлений о механизме гетерогенного катализа.

Согласно физическим теориям, чаще всего называвшимся адсорбционными (хотя в этот термин на разных этапах вкладывался

совершенно различный смысл), ускорение окисления двуокиси серы на платине первоначально объясняли уплотнением реагирующих газов на поверхности катализатора, т. е. простым увеличением числа столкновений между молекулами реагирующих газов. На предположении об образовании на поверхности катализатора уплотненного слоя была основана и диффузионная теория Боденштейна, согласно которой кинетика окисления двуокиси серы на платине объясняется диффузией реагирующих веществ к поверхности через пленку трехокси серы.

В противоположность этим представлениям выдающиеся представители русской химической школы Д. П. Коновалов⁴¹, Д. И. Менделеев⁴² и позже А. Е. Фаворский и Н. Д. Зелинский⁴³ подчеркивали, что молекулы реагирующих веществ претерпевают на поверхности катализатора существенные изменения, «деформируются», что и является основной причиной изменения их реакционной способности. Результаты многочисленных измерений адсорбции реагирующих веществ на катализаторах подтверждают эту точку зрения. Установлено, что при температурах, при которых проводится каталитический процесс, число молекул адсорбированного газа в подавляющем большинстве случаев не превосходит числа молекул, покрывающих поверхность мономолекулярным слоем.

Эти данные привели к выводу, что присутствие катализатора не увеличивает числа столкновений реагирующих молекул и что каталитическое ускорение реакции должно обуславливаться увеличением доли столкновений, приводящих к реакции, т. е. уменьшением энергии активации. Механизм каталитического действия с точки зрения адсорбционной теории этого периода сводится к адсорбции молекул реагирующих веществ на поверхности катализатора, в результате чего происходит их «деформация», снижающая высоту энергетического барьера, который необходимо преодолеть для осуществления реакции. Для дальнейшего развития этой теории необходимо было внести в достаточно широкое понятие о «деформации» молекул более конкретное содержание.

Дальнейшее изучение явления адсорбции на катализаторах в условиях, близких к тем, в которых осуществляются каталитические реакции, показало, что она по ряду признаков приближается к химическому взаимодействию. Так, была обнаружена зависимость скорости адсорбции от температуры, т. е. наличие энергии активации адсорбции. Указанные процессы поэтому протекают с заметной скоростью лишь при повышенных температурах. Теплота адсорбции в этих условиях во много раз превосходит теплоту конденсации адсорбированных газов и нередко превышает 100 ккал/моль.

Адсорбированные газы настолько прочно связываются с адсорбентом, что для их удаления требуется длительное нагревание в вакууме при повышенной температуре.

Эти особенности заставляют признать, что в условиях, в которых осуществляются каталитические реакции, имеет место особая химическая адсорбция, вызываемая силами той же природы, что и силы, обуславливающие связь между отдельными атомами в химических соединениях.

Упомянутые особенности процессов химической адсорбции и, главным образом, совпадение температурных областей химической адсорбции и каталитической активности позволили ряду исследователей предположить, что химическая адсорбция и является той стадией каталитического процесса, которая приводит молекулы реагирующих веществ в «деформированное» состояние, обуславливающее снижение энергии активации. Так, например, некоторые исследователи предполагают, что при контактном окислении двуокиси серы на платине происходит химическая адсорбция кислорода, диссоциирующего при этом на отдельные атомы, с которыми и реагируют молекулы двуокиси серы из газовой фазы.

Таким образом, согласно адсорбционным теориям в их современной форме в каталитическом процессе основную роль играет химическое взаимодействие реагирующих веществ с катализатором.

Теории, предполагающие образование промежуточных химических соединений реагирующих веществ с катализатором, также испытали серьезные изменения. Эти теории возникли в результате распространения на область гетерогенного катализа представлений, уже давно плодотворно применявшихся к реакциям гомогенного катализа. При этом первоначально почти совершенно не учитывалась возможность изменения химических свойств веществ на поверхности раздела фаз, т. е. специфичность условий гетерогенного катализа, отличающая его от катализа гомогенного.

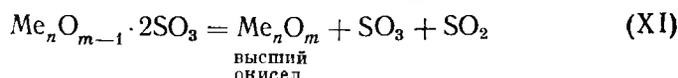
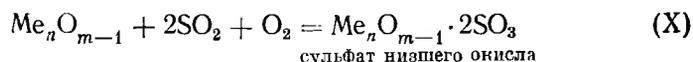
Усилия исследователей в основном были направлены на построение конкретных схем промежуточных реакций, протекающих с участием различных окислов и сульфатов. При обсуждении реальности этих схем обычно оперировали свойствами предполагаемых промежуточных соединений (давление диссоциации, теплота образования и др.), изученными на крупнокристаллических, массивных образцах. Это неизбежно приводило наиболее последовательных исследователей к непреодолимым противоречиям.

С целью проверки справедливости теории промежуточных фазовых превращений Л. Велер с сотрудниками²⁶ еще в 1908 г. предпринял подробное изучение механизма окисления двуокиси серы на окисных катализаторах. В результате работы он пришел к отрицательному выводу, что «образование обычных окислов и сульфатов в качестве активных промежуточных продуктов при катализе исключается».

Приблизительно одновременно с Л. Велером ряд работ по механизму сернокислотного катализа провел Кепелер, первоначально также считавший, что промежуточные соединения ре-

агирующих газов с катализатором образуются в виде отдельных фаз. Основное внимание Кепелер уделит разработке схем промежуточных реакций при окислении двуокиси серы на окиси железа. Изучение условий устойчивости предполагаемых промежуточных соединений заставило его усомниться в правильности теории фазовых промежуточных превращений и сделать слабую попытку применить к процессу окисления двуокиси серы на окислах металлов адсорбционную теорию в ее первоначальном виде.

Несмотря на эти неудачи, теорию промежуточных фазовых превращений вновь стал развивать Нейман^{27,28,31,33} в 1928—1935 гг. Совместно с сотрудниками он исследовал каталитическую активность большого числа окислов металлов и их смесей. Полученный материал Нейман пытался обработать и обобщить с точки зрения указанной теории, предложив следующую общую схему промежуточных реакций:



Подтверждение своей точки зрения Нейман находит в наличии нижней температурной границы активности катализаторов.

Для большинства окислов, как видно из рис. 1, степень превращения очень резко падает при снижении температуры. Это падение

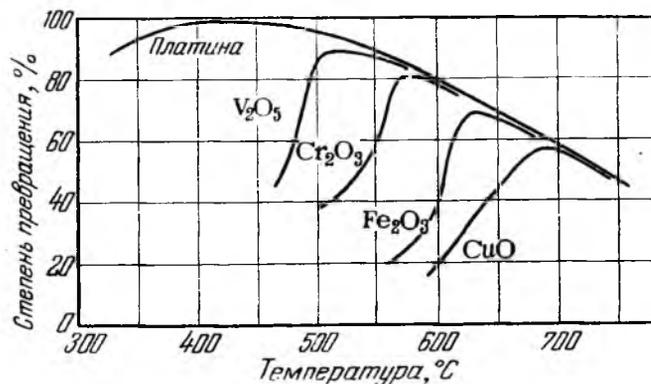


Рис. 1. Активность различных катализаторов в отношении окисления двуокиси серы (по Нейману).

степени превращения Нейман связывает с замедлением реакции (XI), происходящим в результате приближения к условиям равновесия диссоциации соответствующего промежуточного сульфата.

фата. Форма правой части кривой активности, во всяком случае при малых объемных скоростях, должна поэтому определяться

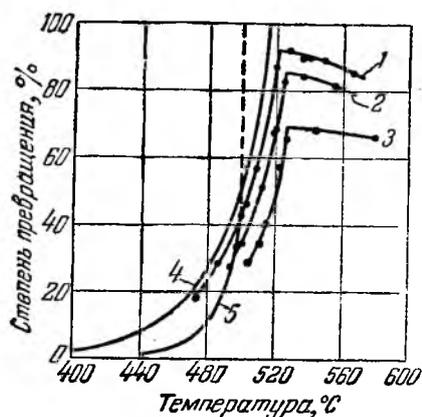


Рис. 2. Максимальные степени превращения на катализаторах из пятиоксида ванадия:

1, 2, 3—найденные экспериментально для разных скоростей газовой смеси; 4—вычисленные Нейманом; 5—вычисленные В. В. Илларионовым.

кривой давления диссоциации промежуточного сульфата. Этот вывод может быть легко экспериментально проверен, что и было сделано Нейманом. На рис. 2 приведены результаты такой проверки для катализаторов из чистой пятиоксида ванадия. Здесь 1, 2, 3—экспериментальные кривые, полученные при различных объемных скоростях, 4—кривая максимальных степеней превращения, вычисленная по данным давления диссоциации сульфата ванадия. Совпадение очень хорошее. Правда, при вычислении кривой максимальных степеней превращения Нейман не учитывал влияния двуоксида серы на равновесие диссоциации сульфата ванадила. Более точный расчет, проведенный В. В. Илларионовым, дает кривую несколько иной формы (кривая 5), но совпадение экспериментальных и вычисленных значений все же остается удовлетворительным.

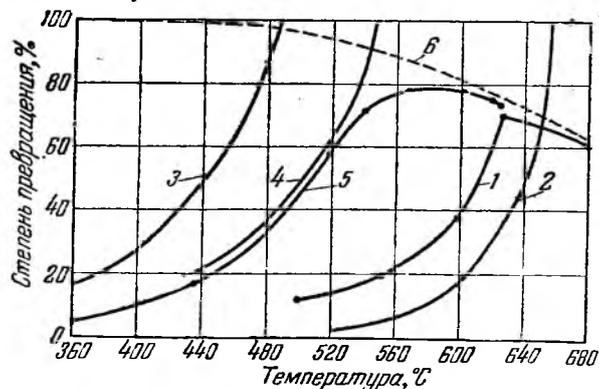


Рис. 3. Максимальные степени превращения на катализаторах из окиси железа:

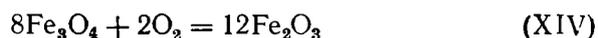
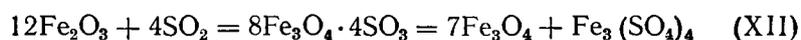
1, 5—найденные экспериментально; 2, 3, 4—вычисленные; 6—равновесная кривая.

В других случаях добиться совпадающих результатов было несколько труднее. На рис. 3 приведены кривые степеней превращения на катализаторах из окиси железа, полученные экспериментально и вычисленные по давлению диссоциации различных

сульфатов железа. Экспериментальная кривая 1, первоначально полученная Нейманом и Гебелем, весьма плохо совпадала с кривыми, вычисленными по давлению диссоциации как окисного (кривая 2), так и закисного (кривая 3) сульфатов.

В дальнейшем это расхождение удалось устранить, предположив существование нового промежуточного сульфата $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_4$ (кривая 4 вычислена по давлению диссоциации этого соединения), а также благодаря приготовлению более активных катализаторов (кривая 5).

На основании этих результатов Нейман и Хейнтке⁴⁴ пришли к выводу, что именно сульфат $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_4$ является промежуточным продуктом при каталитическом окислении двуокиси серы на окиси железа и предложили следующую схему промежуточных реакций:



В приведенных примерах определялось давление диссоциации обычных кристаллических сульфатов, т. е. фигурирующие в схемах промежуточные вещества рассматривались как идентичные кристаллическим соединениям, получаемым при протекании реакции в обычных условиях.

Отвлекаясь пока от принципиальных возражений против представлений об образовании промежуточных соединений в виде отдельных фаз (эти возражения будут подробно рассмотрены на стр. 43), укажем здесь, что совпадение кривых степеней превращения и давления диссоциации соответствующего сульфата еще не является доказательством того, что этот сульфат образуется как промежуточный продукт при катализе. Такое совпадение необходимо, но недостаточно для доказательства правильности рассматриваемой схемы промежуточных реакций. При малой каталитической активности сульфата по сравнению с окислом максимально возможные степени превращения двуокиси серы могут ограничиваться условиями перехода окисла в сульфат, независимо от механизма каталитической реакции и роли, которую в нем играет образование данного сульфата. С этой точки зрения нижняя температурная граница активности окисных катализаторов должна определяться условиями диссоциации наиболее устойчивого сульфата. При этом, однако, возможны определенные отклонения достигаемых степеней превращения от кривой давления диссоциации за счет повышенной дисперсности катализаторов.

Нейман распространяет свои взгляды и на действие смешанных катализаторов, вновь механически перенося в эту область представления гомогенного катализа. Он полагает, что в процессе каталитического окисления двуокиси серы непрерывно чередуются

процессы восстановления и окисления окиси металла, служащей катализатором, причем одновременно происходит отщепление образовавшейся трехокси серы. При мало активных катализаторах скорость одного какого-нибудь этапа процесса (восстановления или окисления) бывает слишком мала, и так как скорость всего процесса определяется более медленной стадией, то степень превращения двуокиси серы можно повысить, добавляя к катализатору такие вещества (активаторы), которые увеличивают скорость слишком медленно протекающего этапа. Так, серебро, которое может служить только переносчиком кислорода, оказывает активирующее действие лишь в тех случаях, когда процесс окисления протекает медленно (например, в случае ванадиевой кислоты), но оно не может оказать влияния там, где окисление закиси в окись протекает достаточно быстро (например, в случае окиси хрома). Наоборот, окись олова, благодаря тому что возможно образование закиси олова, действует как сильный восстановитель и ускоряет процессы восстановления (например, Fe^{3+} в Fe^{2+} или Cr^{3+} в Cr^{2+}).

В приведенном объяснении неясно, почему восстановление трехоксидов, если оно происходит не в результате действия двуокиси серы, должно ускорять каталитический процесс. Впрочем обсуждение деталей этих схем бесполезно, поскольку неверным является само предположение о возможности влияния активатора, образующего отдельную фазу, на скорость взаимодействия основного компонента катализатора с участниками реакции.

Экспериментальные факты также плохо укладываются в эту схему. Так, ряд исследователей^{45,46} обнаружил, что добавка окиси олова к пятиокиси ванадия повышает каталитическую активность, в то время как по теории Неймана она не должна оказывать промотирующего действия.

Явление промотирования окисных катализаторов, применяемых при окислении двуокиси серы, имеет, повидимому, иную природу и чаще всего сводится к тому, что катализатор образует с промотором соединение, обладающее новыми каталитическими свойствами.

Воззрения, сходные с взглядами Неймана, но в более общей форме развил Креггер⁴⁷. Он подчеркивает влияние степени дисперсности и упоминает о возможной роли смешанных окислов. Представляя себе промежуточные продукты как самостоятельные кристаллические фазы, Креггер при попытках количественной проверки своей теории исходит из величин давления диссоциации и теплот образования известных кристаллических веществ—окислов и сульфатов, которые отождествляет с промежуточными соединениями.

Против этого основного тезиса рассмотренных выше теорий промежуточных реакций с участием катализатора можно привести принципиальные возражения.

Если бы промежуточные соединения образовывали отдельные фазы, то при достижении равновесия они должны были бы,

в соответствии с правилом фаз, исчезнуть и химическое превращение должно было бы прекратиться.

Между тем известно, что в состоянии равновесия химическое превращение продолжается, но с равной скоростью в прямом и обратном направлениях.

Недавно это было подтверждено прямыми экспериментами с помощью меченых атомов.

Из кинетических соображений также чрезвычайно трудно себе представить существование промежуточных соединений в виде самостоятельных фаз. В этом случае реакция, очевидно, должна была бы протекать на границе раздела фаз. Но скорости реакций образования и разложения промежуточного соединения, вообще говоря, не равны друг другу. А если бы случайно они и были равны, то уже в результате того изменения концентраций, к которому приводит само протекание реакции, это равенство должно было бы нарушиться. При неравенстве же скоростей образования и разложения промежуточного соединения граница раздела фаз должна перемещаться в ту или иную сторону, а так как при этом не изменяется соотношение между скоростями промежуточных реакций, то смещение границы раздела должно продолжаться до полного исчезновения одной из фаз⁴⁸.

Приведенные соображения доказывают, что в процессах гетерогенного катализа промежуточные соединения реагирующих веществ с катализатором не могут образовывать самостоятельных фаз. Промежуточные реакции могут приводить лишь к образованию поверхностных соединений.

При сравнении представления о протекании поверхностных промежуточных реакций с современными представлениями адсорбционной теории обнаруживается, что между ними нет расхождения, допускающего экспериментальную проверку. В понятия «поверхностное соединение» и «продукт адсорбции, образование которого обусловлено силами химической связи» вкладывается по существу одинаковый смысл. Современная теория гетерогенного катализа позволяет трактовать с единой точки зрения механизм окисления двуокиси серы как на платиновых, так и на окисных катализаторах. Ниже мы попытаемся сформулировать основные положения такой общей теории каталитического окисления двуокиси серы.

1. Высокая энергия активации гомогенного окисления двуокиси серы (более 50 ккал/моль) по сравнению с энергией активации каталитического окисления (17 ккал/моль на платине, около 20 ккал/моль на ванадиевых катализаторах, 38 ккал/моль на окиси железа) обусловлена необходимостью разрыва связи между атомами в молекуле кислорода. В присутствии катализаторов возникает возможность протекания реакции по иному пути, в результате чего и снижается энергия активации.

Действие твердых катализаторов при окислении двуокиси серы, как и в других случаях гетерогенного катализа,

сводится к снижению энергии активации по сравнению с энергией активации реакции в газовой фазе.

2. Катализ является в своей основе химическим явлением и каталитическая активность определяется в первую очередь химическими свойствами вещества. При гетерогенном катализе имеет место химическое взаимодействие участников реакции с катализатором, направляющее реакцию по новому пути, характеризующемуся меньшей величиной энергии активации.

Снижение энергии активации обуславливается течением реакции по новому пути за счет промежуточного химического взаимодействия реагирующих веществ с катализатором.

3. Промежуточные продукты взаимодействия реагирующих газов с катализатором не образуют самостоятельных фаз.

В химическом взаимодействии с реагирующими компонентами участвуют лишь поверхностные атомы катализатора, сохраняющие при этом связь с остальной кристаллической решеткой. Поэтому для гетерогенных катализаторов характерна высокая химическая активность поверхностных атомов при одновременной стабильности кристаллической структуры. Изменение условий (концентрации реагирующих газов, температуры) может вызвать изменение состава катализатора вследствие образования твердых растворов (например, низшего окисла в высшем) или даже превращение катализатора в другое соединение, обладающее иной кристаллической структурой. Эти изменения, однако, являются не этапами каталитической реакции, а побочными процессами, сопровождающимися изменением каталитической активности. Так, например, большинство окислов в условиях каталитического окисления двуокиси серы при понижении температуры переходит в сульфаты с изменением кристаллической структуры. Этот переход сопровождается резким снижением каталитической активности и разрывом на кривой, графически выражающей изменение активности с температурой.

Промежуточные соединения, возникающие в процессе каталитического окисления двуокиси серы, представляют собой поверхностные соединения, при образовании которых кристаллическая структура катализатора остается неизменной.

Поскольку промежуточные соединения образуются лишь на поверхности катализатора, их состав не отвечает составу обычных химических соединений, однако и образование связано с возникновением и разрывом химических связей. Энергия связей, возникающих при образовании поверхностных соединений, может колебаться в определенных пределах вследствие энергетической неоднородности поверхности катализатора. Соответственно этому теплоты образования и другие свойства поверхностных соединений не имеют вполне определенных значений, и их величина мо-

жет меняться в зависимости от степени заполнения поверхности. Поэтому некоторое влияние на каталитическую активность может оказывать структура катализатора и энергетическая характеристика участков его поверхности.

4. Высокая энергия активации гомогенного окисления двуокиси серы, как уже указывалось, связана с необходимостью разрыва связи между атомами в молекуле кислорода. Естественно поэтому предположить, что ускорение реакции в присутствии катализаторов обусловлено малой энергией активации реакции между двуокисью серы и поверхностным промежуточным соединением кислорода с катализатором.

Одним из этапов каталитической реакции является взаимодействие кислорода с катализатором, приводящее к образованию поверхностного соединения, реакция которого с двуокисью серы требует меньшей энергии активации, чем взаимодействие двуокиси серы с молекулярным кислородом.

В случае окисных катализаторов двуокись серы реагирует с атомами кислорода, входящими в состав катализатора и находящимися на его поверхности. При этом первой стадией является сорбция двуокиси серы, приводящая к образованию поверхностного соединения. Следующим этапом может быть окисление двуокиси серы кислородом окислов на поверхности катализатора. Далее следует отщепление трехокиси серы и возмещение убыли кислорода в катализаторе за счет кислорода газовой фазы. При всех этих последовательных превращениях кристаллическая решетка катализатора остается неизменной.

В случае платины роль промежуточного соединения играет адсорбированный кислород. Связь кислорода с поверхностью платины обуславливается химическими силами.

Различие между платиновыми и окисными катализаторами ограничивается, таким образом, тем, что в окисных катализаторах кислород входит в состав их кристаллической решетки, в то время как в случае платиновых катализаторов он не является элементом кристаллической структуры и в глубинных слоях может содержаться лишь в небольших количествах в растворенном состоянии. Однако, поскольку в каталитических процессах участвуют лишь поверхностные атомы катализаторов, это различие не должно оказывать влияния на механизм катализа, который в обоих случаях обуславливается силами одинаковой природы.

5. Энергии активации всех промежуточных взаимодействий должны быть невелики. Теплота, выделяющаяся при каждой из промежуточных реакций, не должна значительно превышать суммарный тепловой эффект процесса, так как высокая экзотермичность одной из стадий неизбежно обусловит эндотермичность, а следовательно, и высокую энергию активации другой промежуточной стадии.

Это обстоятельство не всегда учитывают, и при попытках построения схем промежуточных реакций часто отдают предпочтение реакциям, протекающим с выделением большого количества тепла. Так, например, Мэкстед⁴⁹, при рассмотрении дегидратации спирта на окиси алюминия, указывает, что ускоряющее влияние катализатора можно объяснить химическим взаимодействием воды с окисью алюминия, поскольку теплота гидратации окиси алюминия (70 ккал/моль) значительно превышает экспериментально найденное значение энергии активации каталитической реакции (20 ккал/моль). Нам кажется, что приведенные цифры, наоборот, служат доказательством того, что процесс гидратации окиси алюминия, сопровождающийся тепловым эффектом в 70 ккал/моль, не может быть промежуточным этапом каталитической реакции. Действительно, если бы образование указанного гидрата являлось одним из этапов каталитической реакции, то обязательным этапом было бы и разложение этого гидрата с регенерацией окиси алюминия. Энергия активации этого эндотермического процесса должна была бы быть выше 70 ккал/моль. Между тем если наблюдаемая энергия активации каталитической реакции составляет 20 ккал/моль, что соответствует наиболее медленному этапу, то и энергия активации всех остальных этапов не может значительно превышать эту величину. Таким образом, промежуточным этапом каталитической реакции может быть лишь такое взаимодействие воды с окисью алюминия, тепловой эффект которого не превышает 20 ккал/моль.

Высокая скорость реакции возможна лишь в том случае, если все стадии процесса, протекающего с участием катализатора, характеризуются малой величиной энергии активации, а для этого ни одна из стадий каталитической реакции не должна быть связана с большим тепловым эффектом.

Теплоты образования промежуточных соединений не должны значительно превосходить суммарную теплоту реакции.

Это положение позволяет признать несостоятельность большинства схем промежуточных фазовых превращений, предложенных для объяснения механизма окисления двуокиси серы на окисных катализаторах. Значительно труднее использовать его при построении схем промежуточных поверхностных реакций, так как теплоты образования поверхностных соединений в большинстве случаев неизвестны и, повидимому, могут колебаться в широких пределах вследствие энергетической неоднородности поверхности. Во всяком случае этот критерий позволяет сразу исключить из рассмотрения поверхностные реакции, связанные с большим тепловым эффектом..

6. При снижении температуры в условиях каталитического окисления двуокиси серы большинство окислов переходит в суль-

фаты, как правило не обладающие заметной каталитической активностью.

Указанное обстоятельство является причиной того, что многие окислы, являющиеся прекрасными катализаторами для других окислительных реакций, непригодны для окисления двуокиси серы или, вернее, применимы лишь при высоких температурах, при которых равновесные степени превращения невелики.

Нижний температурный предел каталитической активности окислов в отношении окисления двуокиси серы определяется условиями превращения в каталитически неактивные сульфаты.

Изложенные теоретические положения позволяют качественно объяснить основные опытные данные по каталитическому окислению двуокиси серы.

Для количественного же объяснения и предсказания каталитического действия недостает экспериментальных данных и соответствующих обобщений о скорости поверхностных реакций. Действительно, для предсказания каталитического действия какого-либо вещества надо иметь возможность качественно оценить скорости тех поверхностных реакций, из которых может слагаться процесс окисления двуокиси серы в присутствии этого катализатора. Между тем современный уровень развития химической кинетики не позволяет в большинстве случаев предвидеть скорость даже простых гомогенных газовых реакций. Несравненно сложнее предсказать скорость поверхностной реакции вследствие неоднородности поверхности, неопределенности состава продукта взаимодействия и отсутствия в большинстве случаев данных, характеризующих свойства соответствующих поверхностных соединений. В этом и лежит причина недостаточной плодотворности теории в отношении предсказания каталитической активности.

Недостатки теории могут быть преодолены после накопления надежных экспериментальных данных о протекании поверхностных реакций и вывода общих закономерностей, позволяющих предсказать скорость этих реакций. В этом направлении и должны развиваться исследования для создания полноценной теории каталитического окисления двуокиси серы, удовлетворяющей требованиям практики.

§ 5. КИНЕТИКА КОНТАКТНЫХ РЕАКЦИЙ

Под термином «кинетика» мы будем понимать всю совокупность данных о зависимости скорости реакции от начального состава реакционной смеси, от степени превращения исходных веществ и от температуры.

Контактные процессы или реакции гетерогенного катализа обычно протекают на границе раздела фаз катализатора и реакционной системы. В последние годы получен ряд экспериментальных данных^{50, 51}, доказывающих, что при некоторых гетерогенных каталитических реакциях значительная часть реагирующих веществ испытывает превращение в газовом объеме и роль поверхности катализатора ограничивается зарождением реакционных цепей, переходящих затем в объем. Но такие реакции, для которых был предложен термин «гетерогенно-гомогенные процессы», немногочисленны.

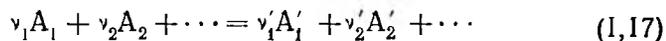
Как было показано выше (стр. 24), для процесса каталитического окисления двуокиси серы невозможно осуществление цепного механизма. Эта реакция полностью протекает на поверхности катализатора, а следовательно, во время реакции должен осуществляться перенос реагирующих веществ из газового объема к поверхности катализатора, а продуктов реакции и выделившегося тепла в обратном направлении. Если скорости этих процессов переноса не очень велики по сравнению со скоростью каталитической реакции, то на поверхности катализатора концентрации реагирующих веществ будут ниже, а концентрации продуктов реакции и температура выше, чем в газовом объеме, что соответствующим образом скажется на скорости контактного процесса. Таким образом, скорость контактных процессов должна зависеть как от скорости собственно химической реакции на поверхности катализатора, так и от скорости процессов переноса.

Рассмотрим сначала закономерности, определяющие кинетику контактных реакций, не осложненных явлениями переноса, т. е. осуществляемых в условиях, когда скорости процессов переноса значительно превышают скорость химического превращения и поэтому отсутствуют заметные разности концентраций и температуры на поверхности катализатора и в газовом объеме. Начнем с более простого случая—практически необратимых реакций.

Кинетика практически необратимых контактных реакций

В химической кинетике скорость гомогенной реакции определяется числом молей реагирующего вещества, испытавшего химическое превращение, в единице объема в единицу времени.

Если реакция протекает по уравнению



то согласно приведенному определению скорости реакции, протекающей в постоянном объеме, будет равна:

$$\begin{aligned} -\frac{dc_{A_1}}{d\tau} &= -\frac{\nu_1}{\nu_2} \cdot \frac{dc_{A_2}}{d\tau} = \frac{\nu_1}{\nu_1'} \cdot \frac{dc_{A_1'}}{d\tau} = \\ &= kf(c_{A_1}, \dots, c_{A_1'}, \dots) \end{aligned} \quad (I, 18)$$

где c_{A_1}, c_{A_2}, \dots — концентрации реагирующих веществ A_1, A_2, \dots ;
 $c_{A_1'}, c_{A_2'}, \dots$ — концентрации продуктов реакции A_1', A_2', \dots ;
 $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_1', \nu_2', \dots$ — соответствующие стехиометрические коэффициенты;
 τ — время реакции;
 k — константа скорости реакции.

Константа скорости реакции не зависит от состава реакционной смеси и обычно изменяется с температурой согласно уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (I,19)$$

В случае реакций гетерогенного катализа скорость реакции должна быть прямо пропорциональна величине поверхности S катализатора в единице свободного объема*:

$$-\frac{dc_{A_1}}{d\tau} = k' S f(c_{A_1}, \dots, c_{A_1'}, \dots) \quad (I,20)$$

где k' — константа скорости реакции, отнесенная к единице поверхности катализатора; она зависит как от температуры, так и от природы катализатора.

В промышленных условиях химические реакции в подавляющем большинстве случаев осуществляются при непрерывном пропускании газовой смеси через реакционную аппаратуру, т. е. не при постоянном объеме, а при постоянном давлении. В этом случае под *временем реакции* надо понимать время пребывания газовой смеси в реакционном пространстве. Для гомогенных реакций

$$\tau = \frac{v}{V}$$

где v — объем реакционного пространства;

V — объем газовой смеси, проходящий через реакционное пространство в единицу времени, при условиях, в которых протекает реакция.

В случае контактных реакций часть реакционного пространства занимает катализатор и время реакции составляет:

$$\tau = \frac{v_k m}{V}$$

где v_k — суммарный объем реакционного пространства, содержащего катализатор, равный объему, занимаемому зернами катализатора плюс свободный объем;

m — доля свободного объема в слое катализатора.

Обычно, однако, предпочитают и в этом случае определять время реакции как отношение суммарного объема реакционного пространства к объему газовой смеси, проходящему через него в единицу времени (*фиктивное время реакции*):

$$\tau_{\Phi} = \frac{v_k}{V} = \frac{\tau}{m}$$

* Свободным объемом называется объем пространства между зернами катализатора.

При расчетах с использованием фиктивного времени реакции (τ_{ϕ}) нет необходимости знать долю свободного объема между зернами катализатора.

Если в пределах реакционного пространства температура меняется, то при расчете фиктивного времени реакции часто удобно объем газа пересчитывать к нормальным условиям. Рассчитанное таким способом время реакции

$$\tau_0 = \tau_{\phi} \cdot \frac{T}{273 \cdot P}$$

где T —абсолютная температура;

P —общее давление в *атм*.

Уравнения (I, 18) и (I, 20) перестают давать верный результат, если реакция протекает с изменением числа молей реагирующих веществ ($\Sigma \nu_{\text{н}} \neq \Sigma \nu_{\text{к}}$). В этом случае изменение концентрации обусловливается не только расходом или образованием данного компонента, но и изменением общего объема реакционной смеси в результате реакции.

Для вывода кинетического уравнения в случае изменения числа молей реагирующих веществ в процессе реакции введем понятие *степени превращения x* , равной отношению количества прореагировавшего вещества к исходному количеству:

$$x = \frac{V_0 c_i^0 - V c_i}{V_0 c_i^0} \quad (I, 21)$$

где V_0 —начальный (при $x=0$) объем газовой смеси, проходящей через реактор в единицу времени;

c_i^0 —начальная концентрация (при $x=0$).

Степень превращения и скорость реакции удобно вычислять по изменению концентрации того из исходных компонентов, который находится в недостатке. Пусть этому требованию удовлетворяет компонент A_1 . Согласно общему определению скорость реакции в рассматриваемом случае можно выразить как изменение числа молей реагирующего вещества в газовой смеси, проходящей через реактор в единицу времени, отнесенное к единице объема реакционного пространства:

$$-\frac{d(Vc_{A_1})}{dv_{\text{к}}} = k' Sf(c_{A_1}, \dots, c_{A_1}', \dots) \quad (I, 22)$$

Согласно уравнению (I, 21) $Vc_{A_1} = V_0 c_{A_1}^0 (1-x)$; подставив это значение в уравнение (I, 22), находим:

$$-\frac{d(Vc_{A_1})}{dv_{\text{к}}} = V_0 c_{A_1}^0 \frac{dx}{dv_{\text{к}}} = c_{A_1}^0 \frac{dx}{d\tau_{\phi}} = k' Sf(c_{A_1}, \dots, c_{A_1}', \dots) \quad (I, 23)$$

где

$$\tau_{\phi} = \frac{v_{\text{к}}}{V_0}$$

Таким образом для реакций, протекающих с изменением числа молей реагирующих веществ, скорость реакции следует выразить

как произведение начальной концентрации реагирующего компонента на производную степени превращения по времени соприкосновения, причем время соприкосновения надо вычислять по начальному объему газовой смеси.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ и конечных продуктов чаще всего аппроксимируют с помощью степенной функции:

$$f(c_{A_1}, \dots, c_{A_i}, \dots) = (c_{A_1})^{n_1} (c_{A_2})^{n_2} \dots (c_{A_i}')^{m_1} (c_{A_i})^{m_2} \dots \quad (I, 24)$$

Показатели $n_1, n_2, \dots, m_1, m_2, \dots$ могут быть целыми или дробными, положительными или отрицательными. Их значения не связаны с величиной стехиометрических коэффициентов ν_i в уравнении реакции.

Согласно уравнениям (I, 17) и (I, 21) концентрации компонентов реакции, отвечающие степени превращения x , могут быть выражены с помощью начальных концентраций и стехиометрических коэффициентов:

$$c_{A_1} = c_{A_1}^0 (1 - x) \frac{V_0}{V} = c_{A_1}^0 \frac{1 - x}{1 + \alpha x}$$

$$c_{A_2} = (c_{A_2}^0 - \frac{\nu_2}{\nu_1} c_{A_1}^0 x) \frac{V_0}{V} = \frac{\nu_2}{\nu_1} c_{A_1}^0 \frac{\delta_2 - x}{1 + \alpha x}$$

$$c_{A_i}' = \frac{\nu_i'}{\nu_1} c_{A_1}^0 x \frac{V_0}{V} = \frac{\nu_i'}{\nu_1} c_{A_1}^0 \frac{x}{1 + \alpha x}$$

Здесь $\frac{V}{V_0}$ — отношение объема, который имеет смесь при достижении степени превращения x , к начальному объему (суммирование в знаменателе распространяется на все компоненты газовой смеси независимо от их участия в реакции); $\frac{V}{V_0} = 1 + \alpha x = 1 + x \frac{(\sum \nu_i' - \sum \nu_i) c_{A_i}^0}{\nu_1 \sum c_{A_i}^0}$;

$$\delta_i \text{ — коэффициент избытка } i\text{-го компонента; } \delta_i = \frac{\nu_1 c_{A_i}^0}{\nu_i c_{A_1}^0}$$

Принимая степенную зависимость скорости реакции от концентрации компонентов реакционной смеси, подставив найденные значения концентраций в уравнение (I, 24) и учитывая уравнение (I, 23), приходим к следующему общему выражению для скорости контактной реакции:

$$c_{A_1}^0 \frac{dx}{d\tau_\phi} = k' S \left[c_{A_1}^0 \frac{(1-x)}{1+\alpha x} \right]^{n_1} \left[c_{A_2}^0 \frac{\nu_2}{\nu_1} \frac{\delta_2 - x}{1+\alpha x} \right]^{n_2} \dots$$

$$\dots \left[c_{A_i}^0 \frac{\nu_i'}{\nu_1} \frac{x}{1+\alpha x} \right]^{m_1} \dots$$

или

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau_{\phi}} &= k' \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{n_2} \left(\frac{v_3}{v_1}\right)^{n_3} \dots \left(\frac{v_i}{v_1}\right)^{m_i} \dots S(c_{A_i}^0)^{\Sigma n_i + \Sigma m_i - 1} (1-x)^{n_1} (\delta_2 - x)^{n_2} \\ &\quad \dots x^{\Sigma m_i} (1 + \alpha x)^{-\Sigma n_i - \Sigma m_i} = \\ &= k'' S(c_{A_i}^0)^{\Sigma n_i + \Sigma m_i - 1} (1-x)^{n_1} (\delta_2 - x)^{n_2} \dots x^{\Sigma m_i} (1 + \alpha x)^{-\Sigma n_i - \Sigma m_i} \quad (1,25) \end{aligned}$$

Показатели n_i и m_i в кинетическом уравнении должны определяться из опыта путем измерения скорости реакции при различных начальных концентрациях компонентов и различных степенях превращения. Если исследование ведут динамическим методом, т. е. пропуская реакционную смесь через слой катализатора, то изменение времени реакции достигается путем изменения количества катализатора или объема проходящей через него газовой смеси. Анализ газовой смеси после слоя катализатора позволяет определить степень превращения. Откладывая найденные таким путем степени превращения против соответствующих времен реакции, строят кривую зависимости степени превращения от времени реакции при определенных постоянных начальных концентрациях исходных компонентов. Тангенсы угла наклона касательных к этой кривой пропорциональны значениям скорости реакции при степенях превращения, значения которых определяются ординатами точек касания.

Для определения показателей n_i и m_i целесообразно изменять концентрации участников реакции в следующей последовательности. Первоначально изменяют концентрации исходных компонентов, причем компонент, концентрацию которого изменяют, целесообразно брать в избытке. При изменении концентрации одного из компонентов, начальные концентрации всех остальных должны оставаться неизменными. Построив по экспериментальным данным кривые зависимости x от τ_{ϕ} для различных начальных концентраций i -го компонента, к ним проводят касательные при одинаковых значениях x . Тангенсы углов наклона этих касательных, равные $\frac{dx}{d\tau_{\phi}}$, при разных начальных концентрациях i -го компонента будут меняться пропорционально $(\delta_i - x)^{n_i}$, так как все остальные множители в уравнении (1,25) остаются неизменными. Показатель n_i будет поэтому равен тангенсу угла наклона прямой, проведенной через экспериментальные точки на графике в координатах $\lg\left(\frac{dx}{d\tau_{\phi}}\right)$ и $\lg(\delta_i - x)$. Если экспериментальные точки на этом графике закономерно отклоняются от прямой, то это показывает, что зависимость скорости реакции от концентрации данного компонента не может быть выражена с помощью степенной функции.

Если исследуемый компонент взят в столь большом избытке, что при всех начальных концентрациях $\delta_i \gg x$, то показатели кинетического уравнения могут быть определены с большей точностью. Пусть, например, определяется показатель n_2 . Разделяя переменные и интегрируя уравнение (1,25) находим при $\delta_2 \gg x$:

$$\int_0^x \frac{(1 + \alpha x)^{\Sigma n_i + \Sigma m_i} dx}{(1-x)^{n_1} (\delta_2 - x)^{n_2} \dots x^{\Sigma m_i}} = k'' S(c_{A_i}^0)^{\Sigma n_i + \Sigma m_i - 1} \delta_2^{n_2} \tau_{\phi}^{n_2}$$

При одинаковых степенях превращения и постоянных начальных концентрациях всех остальных компонентов $\delta_2^{n_2 \tau_{\phi}} = \text{const}$, т. е. время реакции изменяется обратно пропорционально $\delta_2^{n_2}$ и показатель n_2 определится по тангенсу угла наклона прямой, проведенной через экспериментальные точки на графике в координатах $\lg \delta_2$ и $-\lg \tau_{\phi}$. Таким путем удастся избежать ошибок, связанных с графическим дифференцированием.

Поскольку в избытке может быть взят любой компонент, указанными способами могут быть определены все показатели n_i .

Следующим этапом является определение суммы всех показателей $\Sigma n_i + \Sigma m_i = Z$, которую можно назвать порядком реакции, хотя для контактных процессов эта величина и не имеет такого простого физического смысла, как для гомогенных реакций. Для этого изменяют концентрацию компонента A_1 при избытке всех остальных компонентов реакции.

Для каждой начальной концентрации компонента A_1 определяют аналогично предыдущему зависимость x от τ_{ϕ} и графическим дифференцированием находят значения $\frac{dx}{d\tau_{\phi}}$ при одинаковых значениях x . Величина $Z-1$ равна тангенсу угла наклона прямой, проведенной через экспериментальные точки на графике

в координатах $\lg \frac{dx}{d\tau_{\phi}} - \Sigma n_i \lg(\delta_i - x)$ и $\lg c_{A_1}^0$. При очень больших избытках

остальных компонентов реакции, когда все $\delta_i \gg x$, можно обойтись без графического дифференцирования. В этом случае $Z-1$ равно тангенсу угла наклона прямой на графике $-\lg \tau_{\phi} - \Sigma n_i \lg \delta_i$ против $\lg c_{A_1}^0$, в чем легко убедиться путем интегрирования уравнения (1,25). В обоих случаях некоторая неточность

вносится зависимостью α от $c_{A_1}^0$; ее можно учесть после определения Z и внести соответствующую поправку.

С помощью найденного значения порядка реакции Z рассчитывают $\Sigma m_i = Z - \Sigma n_i$.

Для определения значений отдельных показателей m_i необходимо провести измерения скорости реакции с добавлением к исходной смеси различных количеств соответствующего продукта реакции. Уравнение (1,25) в этом случае, например, при добавлении к исходной смеси продукта A_1 примет вид:

$$\frac{dx}{d\tau_{\phi}} = k'' S (c_{A_1}^0)^{Z-1} (1-x)^{n_1} (\delta_2 - x)^{n_2} \dots (\delta_1' + x)^{m_1} x^{\Sigma m_i - m_1} (1 + \alpha x)^{-Z}$$

где $\delta_1' = \frac{c_{A_1}^0 \nu_1}{c_{A_1}^0 \nu_1}$.

При постоянных начальных концентрациях исходных веществ и одинаковых степенях превращения значения $\frac{dx}{d\tau_{\phi}}$ меняются прямо пропорционально $(\delta_1' + x)^{m_1}$ и показатель m_1 равен тангенсу угла наклона прямой, проведенной через экспериментальные точки на графике в координатах $\lg \frac{dx}{d\tau_{\phi}}$ и $\lg (\delta_1' + x)$.

Определяя показатели кинетического уравнения, целесообразно при изменении каждого параметра производить сравнение скорости реакции при нескольких степенях превращения.

Для проверки правильности выведенного кинетического уравнения необходимо убедиться в постоянстве констант k , вычисляемых из всех экспериментальных точек:

$$k'' = \frac{1}{S (c_{A_1}^0)^{Z-1} \tau_{\Phi}} \int_0^x \frac{(1 + \alpha x)^Z dx}{(1-x)^{n_1} (\delta_2 - x)^{n_2} \dots x^{\sum m_i}} \quad (1,26)$$

Если при найденных значениях показателей интегрирование не может быть проведено в общем виде, прибегают к графическому интегрированию.

Совершенно ясно, что все измерения скорости реакции для определения формы кинетического уравнения должны проводиться при одной и той же температуре и при строго выдерживаемом постоянстве температуры вдоль слоя катализатора.

Для определения зависимости скорости реакции от температуры ставят отдельную серию опытов. Вычисленные по этим данным значения констант скорости реакции служат для расчета энергии активации. Для этого логарифмы констант скорости, найденных из опытов при различных температурах, откладывают на графике против обратных абсолютных температур $1/T$. Тангенс угла наклона прямой, проведенной через экспериментальные точки, умноженный на $2,303 R$ и на отношение масштабов, равен энергии активации реакции. Отклонение экспериментальных точек от прямой, отвечающее невыполнению закона Аррениуса, указывает на изменение механизма реакции в пределах исследованного интервала температур. Кинетическое уравнение, выведенное по данным опытов, проведенных при определенной температуре, можно применять при температурах, не выходящих за пределы области, в которой справедлив закон Аррениуса.

Кинетика обратимых контактных реакций

Для практически обратимых реакций наблюдаемая скорость процесса представляет собой разность скоростей прямой и обратной реакций. Если зависимости скоростей прямой и обратной реакций от концентраций компонентов можно выразить с помощью степенных функций, то скорость обратимого процесса может быть представлена в следующем виде:

$$\frac{dx}{d\tau_{\Phi}} = k_1 S (c_{A_1}^0)^{Z-1} (1-x)^{n_1} (\delta_2 - x)^{n_2} \dots (\delta'_1 + x)^{m_1} \dots (1 + \alpha x)^{-Z} - k_2 S (c_{A_1}^0)^{Z'-1} (1-x)^{n'_1} (\delta_2 - x)^{n'_2} \dots (\delta'_1 + x)^{m'_1} \dots (1 + \alpha x)^{-Z'} \quad (1,27)$$

где k_2 —константа скорости обратной реакции;
 n'_i и m'_i —показатели, определяющие степенную зависимость скорости обратной реакции от концентраций соответствующих веществ.

В том случае, когда форма кинетических уравнений не меняется при приближении к состоянию равновесия, между показателями степеней в выражениях для скорости прямой и обратной реакции существует связь, вытекающая из равенства скоростей прямой и обратной реакций в состоянии равновесия.

Действительно, в состоянии равновесия

$$\frac{dx}{d\tau_{\phi}} = 0$$

и

$$k_1 (c_{A_1}^0)^{Z-1} (1-x)^{n_1} (\delta_2 - x)^{n_2} \dots (\delta'_1 + x)^{m_1} \dots (1+\alpha x)^{-Z} =$$

$$= k_2 (c_{A_1}^0)^{Z'-1} (1-x)^{n'_1} (\delta_2 - x)^{n'_2} \dots (\delta'_1 + x)^{m'_1} \dots (1+\alpha x)^{-Z'}$$

или

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{(\delta'_1 + x)^{m'_1 - m_1} (\delta_2 - x)^{m'_2 - m_2} \dots \left[\frac{c_{A_1}^0}{1+\alpha x} \right]^{Z'-Z}}{(1-x)^{n_1 - n'_1} (\delta_2 - x)^{n_2 - n'_2} \dots} \quad (I, 28)$$

С другой стороны, из закона действия масс для реакции (I, 17) следует:

$$K_p = \frac{(\delta'_1 + x)^{v_1} (\delta_2 + x)^{v_2} \dots \left[\frac{c_{A_1}^0}{1+\alpha x} \right]^{\sum v_i - \sum v_i}}{(1-x)^{v_1} (\delta_2 - x)^{v_2} \dots} \quad (I, 29)$$

Существенно отметить, что форма записи уравнения (I, 29) содержит некоторую неопределенность, так как закон действия масс допускает возведение обеих частей уравнения (I, 29) в какую-либо целую или дробную степень. Так, например, для реакции окисления двуокиси серы закон действия масс может быть выражен уравнениями:

$$K' = \frac{c_{SO_3}}{c_{SO_2} \cdot c_{O_2}^{0,5}} \quad \text{и} \quad K'' = \frac{c_{SO_3}^2}{c_{SO_2}^2 \cdot c_{O_2}}$$

Соответственно в экспоненте выражения

$$K = K_0 e^{\frac{Q}{RT}}$$

определяющего зависимость константы равновесия от температуры, Q отвечает в первом случае теплоте окисления одного моля двуокиси серы, а во втором—двух молей.

Как показал автор⁵², из бесконечно большого числа возможных уравнений, выражающих закон действия масс, сопоставлять с уравнением (I, 28) следует то уравнение, в котором показатели v_i равны числам молей реагирующих веществ, вступающих в реакцию при превращении одного активного комплекса. Эти числа мы будем называть *молекулярностями данной реакции по отношению к соответствующим компонентам*.

Если в уравнении (I, 29) показатели ν_i равны молекулярностям, то выражения (I, 28) и (I, 29) должны быть тождественны и из их сопоставления вытекают следующие важные соотношения:

$$\left. \begin{aligned} n_1 - n'_1 &= \nu_1; & n_2 - n'_2 &= \nu_2 \dots \\ m'_1 - m_1 &= \nu'_1; & m'_2 - m_2 &= \nu'_2 \dots \\ Z' - Z &= \Sigma \nu'_i - \Sigma \nu_i = \Delta \nu \\ \frac{k_1}{k_2} &= K_p \end{aligned} \right\} \quad (I, 30)$$

Учитывая зависимость констант равновесия и скорости от температуры, последнее соотношение можно записать так:

$$\frac{k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}}}{k_2^0 e^{-\frac{E_2}{RT}}} = K_0 e^{\frac{Q\nu_1}{RT}}$$

где Q —теплота реакции, отнесенная к одному молю вещества A_1 ; ν_1 —молекулярность реакции по отношению к этому компоненту.

Отсюда вытекает следующее соотношение между энергиями активации прямой и обратной реакций, теплотой реакции и молекулярностью:

$$E_2 - E_1 = \nu_1 Q \quad (I, 31)$$

Этим соотношением удобно пользоваться для определения молекулярности реакции. Для этого следует определить энергию активации прямой реакции в условиях, когда можно пренебречь скоростью обратной реакции (т. е. при возможно более низких температурах и малых степенях превращения) и энергию активации обратной реакции (при возможно более высоких температурах и больших степенях превращения). Тогда с помощью уравнения (I, 31), зная теплоту реакции Q , отнесенную к одному молю вещества A_1 , можно определить молекулярность ν_1 , а следовательно, и молекулярности по отношению ко всем остальным компонентам.

Используя соотношения (I, 30), уравнение (I, 27) можно преобразовать так:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 S (c_{A_1}^0)^{Z-1} (1-x)^n (\delta_2 - x)^{n_2} \dots (\delta'_1 + x)^{m_1} \dots (1 + \alpha x)^{-Z} \times \left[1 - \frac{1}{K_p} (c_{A_1}^0)^{\Delta \nu} \frac{(\delta'_1 + x)^{\nu'_1} (\delta'_2 + x)^{\nu'_2} \dots}{(1-x)^{\nu_1} (\delta_2 - x)^{\nu_2} \dots (1 + \alpha x)^{\Delta \nu}} \right] \quad (I, 32)$$

Неизвестными, которые нужно определить путем экспериментальных измерений скорости реакции, здесь являются k_1 , n_i и m_i ; число неизвестных, следовательно, то же, что и для практически

необратимых реакций (при том же числе компонентов). В выражении, помещенном в квадратные скобки, все показатели и коэффициенты зависят только от молекулярности n , следовательно, известны. Таким образом, выражение в квадратных скобках может быть вычислено для каждого заданного значения x . Это позволяет для определения неизвестных показателей использовать тот же метод, что и в случае необратимых реакций. Различие будет заключаться только в том, что на логарифмических графиках вместо $\lg \frac{dx}{d\tau_{\Phi}}$ надо откладывать

$$\lg \frac{dx}{d\tau_{\Phi}} - \lg \left[1 - \frac{1}{K_p} (c_{A_1}^0)^{\Delta v} \frac{(\delta_1' + x)^{\nu_1'} (\delta_2' + x)^{\nu_2'}}{(1-x)^{\nu_1} (\delta_2 - x)^{\nu_2} \cdots (1 + \alpha x)^{\Delta v}} \right]$$

Связь между формой кинетических уравнений и механизмом контактных реакций

Выведенные из опытных данных кинетические уравнения для контактных реакций имеют обычно более сложную форму, чем для гомогенных реакций. Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ часто выражается степенными функциями с дробными, а в отдельных случаях и отрицательными показателями. Скорости даже необратимых процессов зависят от концентраций продуктов реакции и примесей. Это объясняется тем, что контактные процессы слагаются из нескольких последовательных химических превращений, скорости которых зависят от концентраций компонентов на поверхности катализатора, находящаяся в свою очередь в сложной зависимости от объемных концентраций компонентов газовой смеси.

Значительный интерес представляет установление связи между формой кинетического уравнения и механизмом реакции. На основании экспериментально установленного кинетического уравнения часто можно судить о механизме реакции, и наоборот, исходя из предполагаемого механизма реакции можно предсказать ожидаемые формы кинетических уравнений.

В первых работах в этом направлении исходили из предположения, что каталитические реакции состоят из ряда адсорбционных процессов, не требующих энергии активации и протекающих поэтому очень быстро, и из собственно химического превращения, скорость которого и определяет общую скорость процесса. На основании этого считалось, что реагирующие вещества и продукты реакции на поверхности катализатора находятся в равновесии с теми же веществами в газовом объеме и что, следовательно, соотношения между концентрациями реагирующих веществ на поверхности и в объеме подчиняются исключительно термодинамическим закономерностям, а не кинетическим.

Второе упрощение заключалось в предположении об энергетической однородности поверхности катализаторов и отсутствии сил взаимодействия между адсорбированными молекулами, что позволяло использовать для связи между поверхностной и объемной концентрациями уравнение изотермы Лангмюра.

Скорость контактной реакции согласно этим предположениям должна быть пропорциональна произведению поверхностных концентраций реагирующих веществ:

$$-\frac{dc_{A_1}}{d\tau_{\Phi}} = k_1 \prod_i \theta_i^{n_i} \quad (1,33)$$

где θ_i —доля поверхности катализатора, занятая соответствующим компонентом;

n_i —постоянные, равные небольшим целым числам, в соответствии со стехиометрическим уравнением поверхностной реакции, или нулю.

Согласно уравнению Лангмюра для адсорбции смеси газов на однородной поверхности доля поверхности катализатора, занятая соответствующим компонентом, равна:

$$\theta_i = \frac{a_i c_i}{\sum a_i c_i + 1} \quad (1,34)$$

где a_i —коэффициент адсорбции, зависящий от температуры, причем

$$a_i = a_i^0 e^{\frac{\lambda}{RT}} \quad (1,34a)$$

(λ —теплота адсорбции).

Суммирование в знаменателе уравнения (1, 34) распространяется на все компоненты газовой смеси, включая продукты реакции, и не участвующие в реакции примеси.

Подставляя уравнение (1, 34) в уравнение (1, 33) и предполагая большую или меньшую адсорбцию реагирующих веществ и продуктов реакции, удалось вывести большое число кинетических уравнений различной формы, позволивших объяснить большинство экспериментальных результатов. Число форм теоретических кинетических уравнений значительно возрастает, если предположить, что поверхность катализатора состоит из участков двух сортов, на каждом из которых может адсорбироваться только одно из реагирующих веществ, причем взаимодействие последних протекает вдоль линии раздела между участками. Таким образом теория дает возможность почти неограниченного выбора кинетических уравнений для обработки экспериментальных данных.

Изложенный метод до сих пор применяется для вывода кинетических уравнений процессов гидрирования и дегидрирования, дегидратации и некоторых других. Однако при попытках использовать этот метод для ряда контактных реакций возника-

ли значительные трудности, причем обнаружилось, что положенные в его основу упрощения противоречат опытным данным. Об этом свидетельствовали не только экспериментальные данные по кинетике контактных реакций, но и наблюдения по отравлению катализаторов, данные о скорости адсорбционных процессов и даже форма изотерм адсорбции в широком интервале изменения концентраций. Эти экспериментальные данные не удалось объяснить с помощью уравнения адсорбции на однородной поверхности. Пришлось предположить, что либо поверхность катализаторов энергетически неоднородна, либо между адсорбированными частицами действуют значительные силы отталкивания. Для некоторых катализаторов неоднородность поверхности установлена экспериментально с помощью метода меченых атомов⁵³. Представление об энергетической неоднородности поверхности катализатора получило широкое распространение в форме теории «активных центров» и широко и, пожалуй, чересчур свободно использовалось для качественного объяснения наблюдаемых аномалий в поведении катализаторов.

Количественная теория адсорбции и катализа на неоднородных поверхностях была развита советскими учеными. Еще в 1935 г. Я. Б. Зельдович⁵⁴, предполагая экспоненциальное распределение участков с различными теплотами адсорбции и применимость для участков каждого рода изотермы Лангмюра, показал, что адсорбцию на всей поверхности можно выразить следующим уравнением:

$$G = ap^n$$

Это уравнение представляет собой известную изотерму Фрейндлиха, являющуюся самым распространенным эмпирическим уравнением адсорбции. М. И. Темкин⁵⁵, предполагая, что участки с различными теплотами адсорбции равномерно распределены на поверхности, вывел уравнение

$$\theta = \frac{1}{\xi} \ln \frac{1 + a_0 p}{1 + a_1 p} \quad (1,35)$$

где θ —доля поверхности, занятая адсорбированным веществом;
 ξ —постоянная, характеризующая неоднородность поверхности;

a_0 —значение постоянной в уравнении Лангмюра для участков с максимальной теплотой адсорбции λ_0 ;

a_1 —значение этой постоянной для участков с минимальной теплотой адсорбции λ_1 ;

p —равновесное давление адсорбируемого газа.

Постоянная, характеризующая неоднородность поверхности, равна:

$$\xi = \frac{\lambda_0 - \lambda_1}{RT}$$

Для области «средних заполнений», характеризуемой условиями $a_0 p \gg 1$ и $a_1 p \ll 1$, уравнение (I, 35) принимает форму уравнения логарифмической изотермы

$$\theta = \frac{1}{\xi} \ln a_0 p \quad (\text{I,36})$$

экспериментально найденную А. Н. Фрумкиным и А. И. Шлыгиным⁵⁶ при измерении адсорбции водорода на платине электрохимическим методом.

В области «малых заполнений»

$$\theta = \frac{a_0}{\xi} p \quad (\text{I,36a})$$

т. е. адсорбция подчиняется закону Генри.

С. З. Рогинский⁵⁷ разработал простой приближенный метод, позволяющий для любых видов распределения участков с различной теплотой адсорбции легко находить связь между формой адсорбционной изотермы и законом, по которому распределяются на поверхности эти участки.

Во всех случаях неоднородной поверхности суммарная адсорбция не подчиняется уравнению Лангмюра, а выражается, в зависимости от характера неоднородности, логарифмической изотермой, уравнением Фрейндлиха или другими уравнениями.

Сходные уравнения для адсорбционного равновесия получаются при предположении об однородности поверхности и наличии сил взаимодействия между адсорбированными частицами. Вывод уравнений для адсорбционного равновесия на основе этого предположения дали Лангмюр⁵⁸, Н. И. Кобозев и Ю. Б. Гольдфельд⁵⁹ и М. И. Темкин⁵⁵.

В настоящее время мы не располагаем сколько-нибудь надежными данными ни о характере энергетической неоднородности катализаторов, ни о природе и величине сил отталкивания, которые могут возникать между адсорбированными молекулами. Для катализаторов, ускоряющих окисление двуокиси серы, выбор между гипотезами о неоднородности поверхности или о наличии сил отталкивания не может быть пока сделан. Большинство наблюдений можно объяснить с помощью любой из этих гипотез.

Повидимому, вообще, неправильно рассматривать энергетическую неоднородность поверхности катализатора независимо от природы взаимодействующего с ней вещества, так как сам процесс взаимодействия может оказывать существенное влияние на характер неоднородности. Изменение энергии связи с изменением заполнения поверхности, характеризующее ее неоднородность, является свойством системы катализатор—адсорбат.

Предположение о том, что в процессе катализа, благодаря высокой скорости адсорбционных этапов процесса, всегда поддерживаются равновесные соотношения между поверхностными

и объемными концентрациями всех участников реакции, не имеет общего значения. Действительно, при температурах, характерных для большинства контактных процессов, адсорбция обусловливается силами химической связи и требует определенной, иногда значительной энергии активации.

Поэтому нельзя утверждать, что адсорбционные этапы каталитического процесса всегда должны протекать быстрее остальных его этапов. Кроме того, в свете изложенных выше представлений о механизме гетерогенного катализа, вообще нельзя сколь-нибудь строго разграничивать адсорбционные и химические этапы каталитического процесса и при выводе кинетических уравнений эти этапы надо рассматривать как равноправные.

При выводе уравнений скорости реакций, протекающих с участием или с образованием адсорбированных частиц, надо учитывать возможность различия энергии активации на разных участках поверхности, связанную с энергетической неоднородностью поверхности и взаимодействием адсорбированных частиц. М. И. Темкин⁵⁵ подробно разобрал частный случай равномерно неоднородной поверхности при средних заполнениях, для которой равновесие адсорбции выражается логарифмической изотермой⁵⁶. Исходя из аналогии с известным соотношением Брэнстеда о линейной связи между тепловыми эффектами и энергиями активации аналогичных реакций, М. И. Темкин предположил, что энергия активации адсорбции уменьшается с увеличением теплоты адсорбции, причем ее изменение составляет постоянную долю α от изменения теплоты адсорбции.

Это предположение приводит к следующему выражению для скорости адсорбции

$$w_a = k_a p e^{-\alpha \epsilon \theta} \quad (I, 37)$$

где p —давление адсорбируемого газа;

θ —доля занятой им поверхности.

Аналогично для скорости десорбции:

$$w_d = k_d e^{(1-\alpha)\epsilon \theta} \quad (I, 38)$$

Уравнение (1, 37) раньше было найдено эмпирически для случая адсорбции окиси углерода на двуокиси марганца⁶⁰.

В более общей форме вопрос о возможных видах уравнений скорости адсорбции рассмотрен в работах С. З. Рогинского⁵⁷ и М. И. Темкина⁶¹.

Возможные формы кинетических уравнений реакции окисления двуокиси серы

Установлено, что одним из этапов процесса каталитического окисления двуокиси серы является взаимодействие кислорода с катализатором. Реакция образовавшегося поверхностного соединения с двуокисью серы характеризуется меньшей энергией

активации, чем взаимодействие последней с молекулярным кислородом. Можно поэтому предположить, что окисление двуокиси серы, независимо от природы катализатора, протекает через следующие последовательные этапы:

1. Связывание кислорода поверхностью катализатора.
2. Связывание молекул двуокиси серы атомами кислорода на поверхности катализатора.
3. Перегруппировка атомов, отвечающая образованию на поверхности катализатора групп SO_3 :



4. Десорбция молекул трюокси серы с поверхности катализатора.

Второй и третий этапы могут протекать слитно, так что взаимодействие двуокиси серы с кислородом, покрывающим поверхность, сразу приводит к образованию на ней молекул трюокси серы.

Не исключены, конечно, и другие сочетания элементарных этапов, но мы ограничимся рассмотрением приведенной схемы как наиболее простой и вероятной.

Обозначим через p_{O_2} , p_{SO_2} , p_{SO_3} парциальные давления соответствующих компонентов, через θ_{O_2} , θ_{SO_2} , θ_{SO_3} — доли поверхности катализатора, занятые соответственно кислородом, двуокисью и трюокисью серы. В случае окисных катализаторов при расчете поверхностной концентрации кислорода θ_{O_2} следует учитывать лишь тот кислород, который может вступать в химическое взаимодействие с двуокисью серы.

Для получения общего выражения скорости реакции надо составить кинетические уравнения для перечисленных этапов при протекании процесса в прямом и в обратном направлениях и решить их совместно с условием стационарности:

$$\frac{\partial \theta_{\text{SO}_2}}{\partial \tau} = \frac{\partial \theta_{\text{O}_2}}{\partial \tau} = \frac{\partial \theta_{\text{SO}_3}}{\partial \tau} = 0$$

Эти условия означают, что скорости всех стадий процесса одинаковы (промежуточные поверхностные соединения не могут накапливаться). Так как энергии активации на всех этапах различны, общая скорость процесса будет определяться стадией с наибольшей энергией активации. Будем называть эту стадию *лимитирующей*. Выравнивание скоростей процесса на разных стадиях достигается изменением концентраций промежуточных поверхностных соединений. Чем меньше энергия активации данной стадии по сравнению с лимитирующей, тем ближе к равновесному соотношению концентраций исходных и конечных веществ для этой стадии. Так как уже небольшие изменения энергии активации вызывают очень значительные изменения скорости реакции, то в подавляющем большинстве случаев можно приближенно принимать, что для всех стадий, кроме лимитирующей, практически

достигаются равновесные соотношения концентраций. Тогда концентрации промежуточных продуктов, образующихся на всех стадиях до лимитирующей, можно приравнять равновесным по отношению к концентрациям исходных веществ, а концентрации веществ, образующихся в результате лимитирующей стадии, принять равными равновесным по отношению к продуктам реакции.

Для разных катализаторов энергии активации отдельных стадий могут существенно различаться и соответственно этому разные промежуточные стадии могут играть роль лимитирующей. Природа лимитирующей стадии и характер адсорбции реагирующих веществ и продуктов реакции определяют форму кинетического уравнения, описывающего скорость суммарного процесса.

Рассмотрим в качестве примера случай, когда наиболее медленной стадией процесса является адсорбция двуокиси серы на поверхности катализатора, покрытой кислородом.

В этом случае двуокись серы, связанная на поверхности катализатора, находится в равновесии с трехокисью серы и кислородом, содержащимися в газовом объеме, и ее летучесть:

$$p'_{\text{SO}_2} = \frac{1}{K_p} \cdot \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{O}_2}^{0,5}}$$

Предположим, что адсорбция кислорода велика, адсорбция трехокиси серы мала, а адсорбция двуокиси серы осуществляется со средней силой и подчиняется закономерностям адсорбции на равномерно неоднородной поверхности.

Скорость прямой реакции согласно уравнению (I, 37) составит:

$$w_1 = k_1 p_{\text{SO}_2} e^{-\frac{\epsilon_1}{RT}} = k'_0 e^{-\frac{\epsilon_1}{RT}} p_{\text{SO}_2} e^{-\frac{\epsilon_1}{RT}} \quad (\text{I, 39})$$

где ϵ_1 — энергия активации реакции связывания двуокиси серы.

Доля поверхности, покрытая двуокисью серы, согласно уравнению (I, 36) составит:

$$\theta_{\text{SO}_2} = \frac{1}{\xi} \ln a_{\text{SO}_2} p'_{\text{SO}_2} = \frac{1}{\xi} \ln \left(\frac{a_{\text{SO}_2}}{K_p} \cdot \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{O}_2}^{0,5}} \right)$$

где a_{SO_2} — постоянная в уравнении Лангмюра для адсорбции на участках с максимальной теплотой адсорбции.

Подставляя значение θ_{SO_2} в уравнение (I, 39), находим:

$$\begin{aligned} w_1 &= k_0 e^{-\frac{\epsilon_1}{RT}} p_{\text{SO}_2} e^{-2 \ln \left(\frac{a_{\text{SO}_2}}{K_p} \cdot \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{O}_2}^{0,5}} \right)} = \\ &= k_0 e^{-\frac{\epsilon_1}{RT}} \left(\frac{a_{\text{SO}_2}}{K_p} \right)^{-2} p_{\text{O}_2}^{0,5 \cdot 2} \cdot p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{SO}_3}^{-2} \end{aligned} \quad (\text{I, 40})$$

Учитывая зависимость величин a_{SO_2} и K_p от температуры [уравнения (I, 34a), (I, 12)], получим следующее выражение для энергии активации прямой реакции:

$$E_1 = \varepsilon_1 + \alpha \lambda_{\text{SO}_2} - \alpha Q \quad (\text{I, 41})$$

где λ_{SO_2} — теплота адсорбции двуокиси серы, т. е. теплота реакции $\text{SO}_2(\text{газ}) + \text{O} \cdot \text{катализатор} \rightarrow \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{катализатор}$;

Q — теплота окисления одного моля двуокиси серы.

Скорость обратной реакции:

$$w_2 = k_0'' e^{-\frac{\varepsilon_2}{RT}} e^{(1-\alpha)\varepsilon_0} \text{SO}_2 = k_0'' e^{-\frac{\varepsilon_2}{RT}} \left(\frac{a_{\text{SO}_2}}{K_p} \right)^{1-\alpha} p_{\text{O}_2}^{-0,5(1-\alpha)} p_{\text{SO}_2}^{1-\alpha} \quad (\text{I, 42})$$

где ε_2 — энергия активации процесса десорбции двуокиси серы.

Энергия активации обратной реакции определяется уравнением

$$E_2 = \varepsilon_2 - (1-\alpha)\lambda_{\text{SO}_2} + (1-\alpha)Q \quad (\text{I, 43})$$

Интересно отметить, что несмотря на незначительную адсорбцию трюокси серы скорость прямой реакции обратно пропорциональна парциальному давлению трюокси серы в степени α .

В прежних теориях кинетики контактных реакций замедляющее влияние продуктов реакции на скорость прямой реакции объяснялось адсорбцией их катализатором, приводящей к уменьшению доли свободной поверхности для адсорбции исходных веществ. В настоящее время показано⁶², что, например, в случае синтеза аммиака уменьшение скорости прямой реакции можно объяснить не адсорбцией аммиака, а влиянием его на равновесную концентрацию азота на поверхности катализатора. Этот вывод был подтвержден прямыми экспериментами⁶³.

Можно убедиться, что во всех случаях, когда лимитирующим этапом является процесс сорбции одного из исходных веществ, скорость прямой реакции обратно пропорциональна парциальным давлениям продуктов реакции, взятым в определенной степени, как бы ни была мала их адсорбция на поверхности катализатора.

Сходные выражения для скорости реакции получаются и в тех случаях, когда адсорбция всех компонентов осуществляется со средней силой.

Совершенно аналогично выводятся уравнения для скорости реакции в предположении, что лимитирующими является не адсорбция двуокиси серы, а другие этапы⁶⁴.

В табл. 6 дана сводка кинетических уравнений для всех вариантов.

Как видно из табл. 6, если скорость суммарного процесса лимитируется стадией адсорбции кислорода, скорость прямой реакции прямо пропорциональна парциальному давлению кислорода в первой степени, скорость же обратной реакции от него не зависит. Если, кроме того, адсорбция двуокиси и трюокси серы

Таблица 6

Различные формы кинетических уравнений контактного окисления двуокиси серы

Лимитирующий этап	Характер адсорбции компонентов	Уравнение скорости реакции		Энергия активации реакции	
		прямой	обратной	прямой	обратной
Адсорбция кислорода $\theta_0 = f(p_{O_2})$ $p_{O_2} = \frac{1}{K_p} \frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}^2}$	Адсорбция кислорода средняя, адсорбция SO ₂ и SO ₃ слабая	$k_1 p_{O_2} \cdot p_{SO_2}^a \cdot p_{SO_3}^{-a}$	$k_2 p_{SO_2}^{-(2-a)} \cdot p_{SO_3}^{2-a}$	$\epsilon_1 + 0,5a\lambda_{O_2} - aQ$	$\epsilon_2 - 0,5(2-a)\lambda_{O_2} + (2-a)Q$
Адсорбция SO ₂ на поверхности, занятой кислородом $\theta_{SO_2} = f(p_{SO_2})$ $p_{SO_2} = \frac{1}{K_p} \frac{p_{SO_2}}{p_{O_2}^{0,5}}$	Адсорбция кислорода сильная, адсорбция SO ₂ средняя, адсорбция SO ₃ слабая	$k_1 p_{O_2}^{0,5a} \cdot p_{SO_2} \cdot p_{SO_3}^{-a}$	$k_2 p_{O_2}^{-0,5(1-a)} \cdot p_{SO_3}^{1-a}$	$\epsilon_1 + a\lambda_{SO_2} - aQ$	$\epsilon_2 - (1-a)\lambda_{SO_2} + (1-a)Q$
Реакция SO ₂ · O · катализатор → SO ₃ · катализатор	Адсорбция всех компонентов средняя	$k_1 p_{O_2}^{0,5(1-l-m)} \cdot p_{SO_2}^{1-m} \cdot p_{SO_3}^{-n}$	$k_2 p_{O_2}^{-0,5(l+m)} \cdot p_{SO_2}^{-m} \cdot p_{SO_3}^{1-n}$	$\epsilon_1 - 0,5(1-l-m)\lambda_{O_2} - (1-m)\lambda_{SO_2} + n\lambda_{SO_3}$	$\epsilon_2 + 0,5(l+m)\lambda_{O_2} + m\lambda_{SO_2} - (1-n)\lambda_{SO_3}$
Десорбция SO ₃ $\theta_{SO_3} = f(p_{SO_3})$ $p_{SO_3} = K_p p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5}$	Адсорбция кислорода средняя, адсорбция SO ₂ и SO ₃ слабая	$k_1 p_{O_2}^{0,5(1-a)} \cdot p_{SO_2}$	$k_2 p_{O_2}^{-0,5a} \cdot p_{SO_3}$	$\epsilon_1 + 0,5a\lambda_{O_2} - \lambda_{SO_3} - Q$	$\epsilon_2 + 0,5a\lambda_{O_2}$

65
Примечание. Здесь ϵ_1 и ϵ_2 —энергия активации лимитирующих этапов прямой и обратной реакции; l , m и n —по-
стоянные, значения которых лежат между нулем и единицей.

мала, то в уравнениях для скорости прямой и обратной реакций показатели при парциальных давлениях двуокиси и трехокиси серы равны по абсолютной величине и противоположны по знаку. В последнем случае механизм реакции аналогичен принятому М. И. Темкиным и В. М. Пыжевым⁶² для синтеза аммиака, когда скорость реакции определяется скоростью адсорбции азота. Основываясь на форме кинетического уравнения, экспериментально установленного автором совместно с Т. И. Соколовой⁶⁵, М. И. Темкин высказал предположение, что аналогичный механизм реакции может иметь место и при окислении двуокиси серы на ванадиевых катализаторах.

Если лимитирующим этапом является адсорбция двуокиси серы, скорость прямой реакции пропорциональна парциальному давлению двуокиси серы в первой степени, а скорость обратной реакции от него не зависит.

Наконец, для последнего случая, когда определяющим этапом является десорбция трехокиси серы, характерна независимость скорости прямой реакции от парциального давления трехокиси серы и прямая пропорциональность скорости обратной реакции парциальному давлению трехокиси серы в первой степени.

Проведенный анализ показывает, что даже при определенной схеме промежуточных реакций форма кинетического уравнения различна в зависимости от степени адсорбции отдельных компонентов и от того, какой из этапов является лимитирующим. Поскольку почти ни для одного катализатора мы не располагаем надежными данными по адсорбции исходных веществ и продуктов реакции, исключается возможность предсказать форму кинетических уравнений; установить ее можно лишь путем экспериментального исследования. Наоборот, из найденных форм кинетических уравнений часто можно сделать определенные выводы о механизме каталитической реакции.

§ 6. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА И ТЕПЛА НА СКОРОСТЬ КОНТАКТНЫХ РЕАКЦИЙ

Приведенные в предыдущем разделе уравнения для скорости реакции справедливы лишь в так называемой *кинетической области*. В этой области скорость химической реакции настолько мала по сравнению со скоростью переноса вещества, что концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции одинаковы в различных сечениях контактного объема, нормальных к направлению потока газа, независимо от расстояния этих сечений до каталитически активной поверхности.

При контактном окислении двуокиси серы на активных катализаторах при сравнительно высоких температурах это условие перестает выполняться—концентрации реагирующих веществ у поверхности катализатора оказываются меньше, чем в газовом объеме, и скорости переноса вещества и тепла начинают суще-

ственно сказываться на скорости суммарного процесса и форме кинетического уравнения.

В производственных условиях окисление двуокиси серы обычно осуществляют, пропуская поток газа через слой катализатора, состоящий из пористых зерен с развитой внутренней поверхностью. В этом случае надо учитывать два типа процессов переноса: 1) обмен между газовым потоком и внешней поверхностью зерен катализатора и 2) перенос вещества и тепла внутри зерен катализатора.

Обмен между газовым потоком и внешней поверхностью зерен катализатора

Процессы обмена между газовым потоком и внешней поверхностью зерен катализатора обуславливаются как диффузией (теплопроводностью), так и конвекцией. Поэтому скорость этих процессов сильно зависит от характера движения газового потока — от степени его турбулентности. При ламинарном потоке перенос осуществляется только путем диффузии. При турбулентном движении газа, благодаря конвекционному перемешиванию во внутренней части потока, диффузионный перенос преобладает лишь в сравнительно тонкой пленке газа непосредственно у поверхности зерен.

Характер движения газа определяется величиной критерия Рейнольдса

$$Re = \frac{wl}{\nu}$$

где w — линейная скорость газа, м/сек;
 l — определяющий размер, м;
 ν — кинематическая вязкость, м²/сек.

Для зернистых материалов в качестве определяющего размера следует брать диаметр эквивалентного канала насадки (Н. М. Жаворонков)⁶⁶:

$$d_{\text{н}} = \frac{4m}{s} \quad (I,44)$$

где m — доля свободного объема материала;

s — наружная поверхность зерен в единице объема, м⁻¹ (зависит от размера и формы зерен и плотности их загрузки).

Введем приведенный диаметр зерна, не зависящий от плотности засыпки

$$d_0 = \frac{4v_0}{s_0} \quad (I,45)$$

где v_0 — объем одного зерна;

s_0 — поверхность одного зерна.

Тогда

$$s = \frac{(1-m)s_0}{v_0} = \frac{4(1-m)}{d_0} \quad \text{и} \quad d_{\text{н}} = \frac{m}{1-m} d_0 \quad (I,46)$$

Введем далее фиктивную скорость газа w_{ϕ} , равную секунднему объему газа, деленному на полное сечение контактного пространства. Фиктивная скорость меньше действительной линейной скорости:

$$w_{\phi} = \omega m$$

Подставив эти значения в выражение для критерия Рейнольдса, определяющее турбулентность движения газа через слой зернистого материала, получим:

$$Re = \frac{w_{\phi} d_0}{(1-m)\nu} = \frac{4w_{\phi}}{sv} \quad (I, 47)$$

При движении по полым трубам критическое значение Re , соответствующее изменению характера движения, лежит вблизи 2300 (при больших значениях Re устойчиво турбулентное движение, при меньших—ламинарное). При движении же через слой зернистого материала, вследствие резких изменений направления и скорости газа, критическое значение Re много ниже. Кроме того, переход ламинарного движения в турбулентное для насадок проявляется не так резко, как в случае полых труб, а происходит в сравнительно широком интервале значений Re (от 40 до 200).

При протекании контактных реакций реагирующие вещества из газового потока перемещаются к внешней поверхности зерен катализатора, а продукты реакции—в обратном направлении. Соответственно этому у поверхности зерен катализатора концентрация реагирующих веществ ниже, чем в газовом потоке, а продуктов реакции—выше. Зная эти изменения концентраций и кинетическое уравнение реакции, можно рассчитать уменьшение скорости реакции, вызванное тормозящим влиянием этапов переноса реагирующих веществ к поверхности катализатора. Практически нет необходимости вычислять изменение концентраций всех участников реакции. Можно ограничиться компонентами, входящими в кинетическое уравнение, концентрации которых изменяются наиболее значительно.

Скорость массопередачи определяется уравнением

$$G_i = \chi s \tau (c_i - c'_i) \quad (I, 48)$$

где G_i —количество компонента i , переносимое к поверхности в 1 м³ контактного объема, кг-мол;

χ —коэффициент массопередачи, м/час;

τ —время, часы;

c_i и c'_i —концентрация компонента i в турбулентной части газового потока и у поверхности зерен катализатора, кг-мол/м³.

Количество веществ, диффундирующее через ламинарную пленку газа к поверхности зерна:

$$G_i = -Ds\tau \frac{dc_i}{dt} \quad (I, 49)$$

где D —коэффициент диффузии, $м^2/час$;
 l —расстояние от поверхности зерна, $м$.

В тех случаях, когда опытные значения коэффициентов диффузии для газов отсутствуют, эти коэффициенты могут быть рассчитаны по уравнению

$$D = 0,00155 \frac{T^{\frac{3}{2}}}{P(V^{\frac{1}{3}}_{A} + V^{\frac{1}{3}}_{B})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad м^2/час \quad (I,49a)^*$$

где T —абсолютная температура;
 P —общее давление, $атм$;
 v_A и v_B —молекулярные объемы;
 M_A и M_B —молекулярные веса газов.

Молекулярные объемы определяют, исходя из закона аддитивности Копна по следующим данным для отдельных элементов:

Азот	15,6	Кислород	7,4
Бром	27,0	Сера	25,6
Водород	3,7	Углерод	14,8
Воздух	29,9	Хлор	24,6
Для молекулы H_2		14,3	

Из этих данных можно вычислить, например, молекулярный объем двуокиси серы:

$$v_{SO_2} = 25,6 + 2 \cdot 7,4 = 40,4$$

Приравнивая правые части уравнений (I,48) и (I,49), находим:

$$\chi (c_i - c'_i) = -D \frac{dc_i}{dl} \quad (I,50)$$

Для подобных систем уравнения (I,50) должны быть тождественными. Условием тождественности этих уравнений является равенство безразмерных групп $\frac{\chi l}{D}$. Приняв в качестве определяющего размера приведенный диаметр зерна d_0 , получим критерий $\frac{\chi d_0}{D}$, содержащий интересующий нас коэффициент массопередачи, аналогичный критерию Нуссельта в теплопередаче.

Определяющими критериями в процессах переноса вещества являются критерий Рейнольдса и диффузионный критерий

$$\text{Прандтля} \quad Pr_D = \frac{\chi}{D}.$$

Согласно теории подобия

$$\frac{\chi d_0}{D} = f(Re, Pr_D)$$

Вид этой функциональной зависимости может быть установлен на основе экспериментального определения коэффициента массопередачи.

* Если D выражается в $см^2/сек$, то вместо коэффициента 0,00155 нужно брать 0,0043.

Обработка экспериментальных данных ряда исследователей приводит для турбулентной области к следующему соотношению:

$$\frac{\chi d_0}{D} = 0,43 Re^{0,7} \cdot Pr_D^{-\frac{1}{3}} \quad (I, 51)$$

Обозначим через W_0 скорость реакции, равную количеству данного компонента, вступающему в реакцию на 1 м² внешней поверхности зерен катализатора в час (кг-мол/м²·час). Тогда из уравнения (I, 48) получим:

$$\chi = \frac{W_0}{c_l - c_i}$$

Сравнивая это уравнение с уравнением (I, 51), находим:

$$c_l - c_i' = \frac{2,32 W_0 d_0}{D Re^{0,7} \cdot Pr_D^{-\frac{1}{3}}} \quad (I, 52)$$

Относя количество реагирующего вещества к единице внешней поверхности зерен катализатора, можно с помощью уравнения (I, 52) рассчитать разность концентраций реагирующих веществ в турбулентном ядре газового потока и на поверхности и отсюда вычислить уменьшение общей скорости реакции, вызываемое процессами переноса.

Разделив обе части уравнения (I, 52) на c_l , получим относительное уменьшение концентрации:

$$\frac{c_l - c_i'}{c_l} = 2,32 \frac{W_0 d_0}{D c_l} \cdot \frac{1}{Re^{0,7} \cdot Pr_D^{-\frac{1}{3}}} \quad (I, 53)$$

С помощью этого уравнения можно оценить порядок значений скорости реакции, при которых начинает сказываться влияние диффузии газа к внешней поверхности зерен.

При условии

$$Re^{0,7} Pr_D^{-\frac{1}{3}} \gg 2,32 \frac{W_0 d_0}{D c_l}$$

внешняя диффузия не оказывает влияния на скорость реакции. Она должна заметно сказываться при

$$Re^{0,7} \cdot Pr_D^{-\frac{1}{3}} \approx 2,32 \frac{W_0 d_0}{D c_l}$$

В производственных контактных аппаратах окисление двуокиси серы обычно производится при $Re \approx 200$ и $Pr_D^{-\frac{1}{3}}$ порядка 1.

Подставив эти значения в предыдущее выражение, находим, что заметная разность концентрации в объеме и у поверхности катализатора будет иметь место при значении параметра

$$\frac{W_0 d_0}{D c_i} \approx 20$$

Для наиболее распространенных условий ($d_0=0,005\text{ м}$, $D=0,17\text{ м}^2/\text{час}$, $c_i=0,001\text{ кг-мол/м}^3$) это значение параметра отвечает скорости реакции порядка $0,7\text{ кг-мол/м}^2\cdot\text{час}$. Если скорость реакции значительно превышает эту величину, то концентрация реагирующего вещества у поверхности сильно отличается от концентрации в объеме и близка к равновесному значению в данных условиях. В этой области, называемой *областью внешней диффузии*, суммарная скорость процесса будет определяться скоростью переноса.

Согласно уравнениям (I,46), (I,47) и (I,48) скорость реакции, отнесенная к единице объема катализатора, в этом случае будет определяться выражением

$$W_v = W_0 s = 1,7 \frac{w_\Phi^{0,7} (1-m)^{0,3}}{d_0^{1,3}} \cdot \frac{D}{\sqrt{0,7}} Pr_D^{\frac{1}{2}} (c_i - c'_i) \quad (\text{I,54})$$

Соответственно этому зависимость скорости реакции от концентрации исходных веществ для необратимых реакций ($c'_i=0$) будет отвечать первому порядку при любой форме кинетического уравнения собственно химического превращения. Зависимость же скорости реакции от температуры будет определяться только изменением коэффициента массопередачи, что отвечает наблюдаемой энергии активации порядка $1000\text{--}3000\text{ кал/моль}$ независимо от истинной энергии активации реакции.

Для области внешней диффузии характерно, кроме того, возрастание скорости процесса с увеличением линейной скорости газа и уменьшением приведенного диаметра зерен.

Вычисленная выше величина скорости контактного окисления двуокиси серы, при которой значительно сказывается влияние переноса к внешней поверхности зерен, справедлива лишь для значения критерия Рейнольдса ≈ 200 , отвечающего производственным условиям. При лабораторных исследованиях каталитической активности линейные скорости газа значительно меньше, чем в производственных условиях. Соответственно уменьшаются значения критерия Рейнольдса, и лимитирующее влияние процессов переноса к внешней поверхности должно сказываться при величине скорости реакции, меньшей $0,7\text{ кг-мол/м}^2\cdot\text{час}$.

Разность концентраций в объеме и у поверхности, вызванная малой скоростью переноса, различно сказывается на наблюдаемой скорости реакций, отличающихся формой кинетического уравнения. Для реакций первого порядка уменьшение наблюдаемой скорости реакции под влиянием процессов переноса

не зависит от степени превращения. Для многих контактных реакций, скорость которых снижается с ростом концентрации продуктов реакции, влияние процессов переноса сильнее сказывается на первых стадиях превращения.

Совершенно аналогично перепаду концентраций может быть рассчитана разность температур поверхности катализатора и газового потока.

Определяемым критерием в этом случае будет критерий Нуссельта

$$Nu = \frac{\alpha_1 d_0}{\lambda}$$

где α_1 —коэффициент теплопередачи от поверхности катализатора к газовому потоку, *ккал/м²·час·град*;

λ —коэффициент теплопроводности газа, *ккал/м·час·град*;
а определяющими критериями—критерии Рейнольдса и Прандтля

$$Pr = \frac{\nu}{a_r}$$

где $a_r = \frac{\lambda}{C_V}$ — коэффициент температуропроводности, *м²/час*;

C_V —объемная теплоемкость газа, *ккал/м³·град*.

Для разности температур поверхности катализатора (t_k) и турбулентного ядра газового потока (t_r) можно, аналогично тому, как это было сделано для разности концентраций, вывести следующее выражение:

$$t_k - t_r = \frac{2,32 W_0 d_0 q}{\lambda Re^{0,7} \cdot Pr^{\frac{1}{3}}} \quad (I, 55)$$

где q —молярная теплота реакции, *ккал/кг-мол*.

Исключив из уравнений (I, 52) и (I, 55) величину скорости реакции W_0 , находим соотношение между разностью температур и разностью концентраций у поверхности катализатора и в объеме:

$$t_k - t_r = \frac{q(c_i - c'_i)}{C_V} \left(\frac{D}{a_r} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (I, 56)$$

Если процесс осуществляется без отвода тепла, то температура газа будет равна:

$$t_r = t_n + \frac{q(c_n - c_i)}{C_V}$$

где t_n —начальная температура;

c_n —начальная концентрация реагирующего вещества.

Подставив это выражение в уравнение (I, 56), получим:

$$t_k = t_n + \frac{q}{C_V} \left[(c_n - c_i) + (c_i - c'_i) \left(\frac{D}{a_r} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (I, 57)$$

При протекании процесса в области внешней диффузии значение s_i для необратимых реакций равно нулю. Тогда при $\left(\frac{D}{a_r}\right)^2 \approx 1$ температура поверхности катализатора постоянна по всему слою и равна теоретической температуре разогрева при полном превращении, независимо от действительной степени превращения в реакционном объеме.

Уравнения (1, 56 и 57) позволяют с достаточной точностью рассчитывать температуру поверхности катализатора при окислении двуокиси серы. В других случаях иногда необходимо учитывать влияние термодиффузии и гидродинамического потока к поверхности^{67,68}, возникающего в результате изменения объема при реакции и неравенства коэффициентов диффузии.

Перенос вещества внутри зерен катализатора

Большинство промышленных катализаторов состоит из пористых зерен с развитой внутренней поверхностью, обычно в десятки тысяч раз превышающей внешнюю поверхность, непосредственно омываемую газовым потоком. Скорость переноса реагирующих веществ к этой внутренней поверхности оказывает поэтому особенно большое влияние на протекание контактных процессов.

Перенос реагирующих веществ и продуктов реакции внутри зерен может осуществляться только путем диффузии. Если диаметр пор превышает среднюю длину свободного пробега молекул (около 10^{-5} см при атмосферном давлении, 10^{-7} см при 300 ат), в порах происходит нормальная диффузия в соответствии с уравнением (1,49а). В более тонких капиллярах коэффициент диффузии снижается, так как диффундирующие молекулы чаще ударяются о стенку капилляра, чем сталкиваются с другими молекулами.

Для капилляров, диаметр которых много меньше средней длины свободного пробега молекул, коэффициент диффузии определяется выражением

$$D = \frac{8}{5} r \sqrt{\frac{KT}{2\pi M}} \quad (1,58)$$

т. е. прямо пропорционален диаметру капилляра; коэффициент диффузии данного компонента не зависит от природы остальных компонентов газовой смеси.

Возможна и поверхностная (двухмерная) диффузия адсорбированных молекул вдоль стенок пор. Ряд исследователей считает, что поверхностная диффузия имеет преобладающее значение в условиях физической адсорбции газов пористым сорбентом. Этот вывод, однако, не может быть распространен на каталитические процессы, протекающие в подавляющем большинстве случаев при высоких температурах, когда адсорбция обуславливается силами химической связи и характеризуется высокими значениями теплоты и энергии активации. В этих условиях для про-

цесса перемещения адсорбированного вещества вдоль поверхности также требуется значительная энергия активации.

Экспериментальное исследование миграции адсорбированной воды и аммиака в кристаллах цеолитов показало, что энергия активации поверхностной диффузии составляет от 40 до 90% теплоты адсорбции. Простой расчет показывает, что если значение энергии активации поверхностной диффузии достигает 10 ккал/моль, то скорость поверхностного перемещения адсорбированного вещества даже в самых тонких порах (10^{-7} см) будет меньше скорости объемной диффузии. Поверхностную диффузию поэтому не принимают во внимание при расчетах скорости переноса реагирующих веществ внутри зерен катализатора при контактных реакциях. Надо, однако, иметь в виду, что до сих пор нет прямых экспериментальных доказательств малой скорости поверхностной диффузии реагирующих веществ, адсорбированных на поверхности катализаторов.

При протекании контактной реакции реагирующие вещества перемещаются от наружной поверхности в глубь зерен катализатора, а продукты реакции в обратном направлении. Концентрации реагирующих веществ по мере углубления внутрь зерна уменьшаются, а концентрации продуктов реакции возрастают. Соответственно этому и скорость реакции, отнесенная к единице поверхности, внутри зерна меньше, чем у периферии. Быстрота уменьшения скорости реакции по мере удаления от наружной поверхности зерна зависит от величины константы скорости химической реакции, размера пор, коэффициента диффузии и формы кинетического уравнения.

Рассмотрим простейший случай—контактную реакцию первого порядка, протекающую внутри круглого капилляра радиусом r . Примем, что концентрация реагирующего вещества у наружной поверхности зерен (c_n) невелика. Это позволяет пренебречь перемещением всей газовой смеси внутри пор вследствие изменения объема в результате реакции и неравенства коэффициентов диффузии различных компонентов.

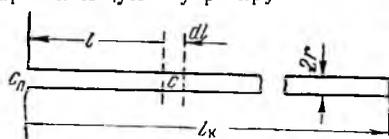


Рис. 4. Схема для расчета переноса реагирующего вещества в прямом капилляре.

На участке капилляра длиной dl (рис. 4) реагирует $k_1'c \cdot 2\pi r dl$ кг-мол/час и приносится в результате диффузии $D\pi r^2 \frac{d^2c}{dl^2} dl$ кг-мол/час. Здесь c —концентрация реагирующего вещества на расстоянии l от начала капилляра, кг-мол/м³; k_1' —константа скорости реакции, отнесенная к единице поверхности, м/час.

В условиях стационарности

$$k_1'c \cdot 2\pi r dl = D\pi r^2 \frac{d^2c}{dl^2} dl$$

или

$$\frac{d^2c}{dl^2} = A_1^2 c \quad (1,59)$$

где

$$A_1 = \sqrt{\frac{2k'_1}{rD}} \cdot m^{-1} \quad (I,60)$$

Для капилляра не круглого сечения:

$$A_1^2 = \frac{k'_1}{\rho D} \quad (I,61)$$

где $\rho = \frac{\varphi}{\sigma}$ — гидравлический радиус, м;

φ — площадь сечения капилляра, м²;

σ — периметр сечения капилляра, м.

Общее решение уравнения (I,59):

$$c = \alpha_1 e^{A_1 l} + \alpha_2 e^{-A_1 l} \quad (I,62)$$

где α_1 и α_2 — постоянные интегрирования.

Из граничных условий: $c = c_n$ при $l = 0$ и $\frac{dc}{dl} = 0$ при $l = l_k$ (l_k — полная длина капилляра) находим:

$$\alpha_1 = \frac{c_n e^{-2A_1 l_k}}{1 + e^{-2A_1 l_k}}; \quad \alpha_2 = \frac{c_n}{1 + e^{-2A_1 l_k}}$$

откуда

$$c = \frac{c_n}{1 + e^{-2A_1 l_k}} (e^{-2A_1 l_k} \cdot e^{A_1 l} + e^{-A_1 l}) \quad (I,63)$$

или в безразмерном виде:

$$\frac{c}{c_n} = \frac{e^{-2\psi} \cdot e^{\psi \frac{l}{l_k}} + e^{-\psi \frac{l}{l_k}}}{1 + e^{-2\psi}} = \frac{\text{ch} \left[\psi \left(1 - \frac{l}{l_k} \right) \right]}{\text{ch} \psi} \quad (I,64)$$

Здесь $\psi = A_1 l_k$ — безразмерный параметр, $\text{ch} \psi = \frac{e^\psi + e^{-\psi}}{2}$ — гиперболический косинус.

Концентрация в конце капилляра:

$$c_k = c_n \frac{1}{\text{ch} \psi} = c_n \text{sch} \psi \quad (I,65)$$

Уменьшением скорости реакции в глубине зерна определяется степень использования внутренней поверхности катализатора.

Степенью использования внутренней поверхности катализатора мы будем называть отношение количества действительно прореагировавшего вещества к тому количеству, которое могло бы прореагировать, если бы концентрация реагирующего вещества вдоль всей внутренней поверхности была равна концентрации у наружной поверхности.

Уменьшение концентрации реагирующего вещества по мере углубления внутрь зерна и, соответственно, степень использования внутренней поверхности катализатора для реакции первого порядка определяются значением безразмерного параметра:

$$\psi = A_1 l_k = \sqrt{\frac{2k'_1}{rD}} \cdot l_k = \sqrt{\frac{k'_1}{\rho D}} \cdot l_k \quad (I,66)$$

где k'_1 —константа скорости реакции, отнесенная к единице внутренней поверхности, м/час;

r —радиус внутренних капилляров зерен катализатора;

l_k —средняя длина капилляров.

Чем больше ψ , тем быстрее снижается концентрация реагирующего вещества внутри капилляра и тем меньше, следовательно, степень использования внутренней поверхности катализатора.

Если катализатор имеет форму плоских пластинок, то средняя длина капилляров равна половине длины пластинки.

На рис. 5 кривая 1 дает для этого случая зависимость степени использования внутренней поверхности ζ от ψ .

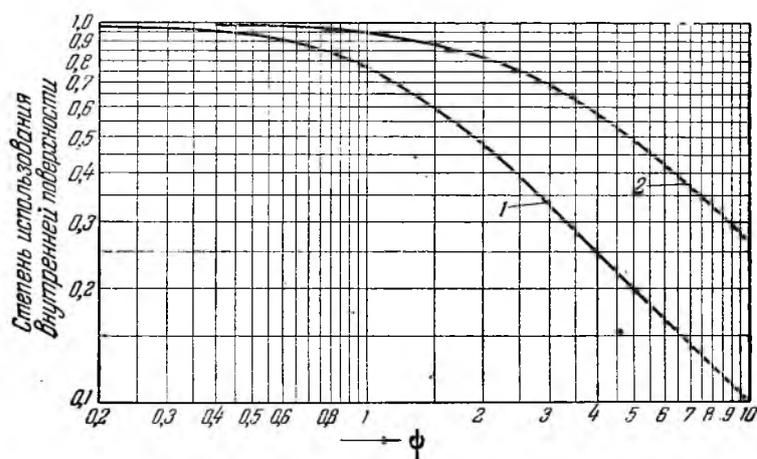


Рис. 5. Степень использования внутренней поверхности пористого катализатора для реакции первого порядка:

1—для зерен катализатора, отформованных в виде плоских пластинок;
2—для зерен катализатора сферической формы.

Согласно (1,64)

$$\zeta = \frac{\int_0^{l_k} k'_1 c dl}{l_k k'_1 c_n} = \frac{\int_0^{l_k} \text{ch} \left[\psi \left(1 - \frac{l}{l_k} \right) \right] dl}{l_k \text{ch} \psi} = \frac{1}{\psi} \text{th} \psi \quad (1.67)$$

Для других форм зерен катализатора соотношения несколько меняются вследствие изменения числа капилляров по мере удаления от наружной поверхности. Так, для сферических зерен радиуса R_0 количество вещества, приносимое путем диффузии в сферический слой радиуса R толщиной dR , равно

$$4\pi m_3 D d \left(\frac{dc}{dR} R^2 \right) = 4\pi m_3 D \left(R^2 \frac{d^2c}{dR^2} + 2R \frac{dc}{dR} \right) dR$$

(m_3 —пористость, доля свободного объема внутри зерна) и уравнение баланса будет:

$$\frac{d^2c}{dR^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{dc}{dR} = A_1^2 c$$

Интегрируя и используя граничные условия ($\frac{dc}{dR} = 0$ при $R=0$; $c = c_n$ при $R = R_0$), находим:

$$\frac{c}{c_n} = \frac{R_0}{R} \cdot \frac{\text{ch} \left(\psi \frac{R}{R_0} \right)}{\text{ch} \psi} \quad (1,68)$$

и степень использования внутренней поверхности:

$$\zeta = 3 \left(\frac{1}{\psi} \text{cth} \psi - \frac{1}{\psi^2} \right) \quad (1,69)$$

Кривая 2 на рис. 5 выражает зависимость ζ от $\psi = A_1 R_0$ для зерен катализатора сферической формы.

Для контактных реакций второго порядка падение концентраций по длине капилляра определяется параметром

$$A_2 l_k = \sqrt{\frac{k_2 c_n}{\rho D}} l_k$$

где k_2 —константа скорости контактной реакции второго порядка, $\text{м/кг-мол} \cdot \text{час}$;

c_n —начальная концентрация реагирующего вещества.

Если скорость реакции прямо пропорциональна концентрации реагирующего вещества и обратно пропорциональна концентрации продукта реакции, то падение концентраций реагентов по длине капилляра определяется параметром

$$A_0 l_k = \sqrt{\frac{k_0}{\rho D c_n}} l_k$$

Важно отметить, что во все эти выражения константа скорости реакции и гидравлический радиус капилляра входят в виде отношения. Для решения вопроса о степени использования внутренней поверхности зерен катализатора нет необходимости знать каждую из этих величин в отдельности. Достаточно знать величину определяющего параметра, которую легко вычислить из экспериментальных данных, исходя из количества вещества, реагирующего на единице наружной поверхности зерен катализатора. Так, например, для простейшего случая реакции первого порядка при очень большом значении ψ (быстро протекающая реакция, крупные зерна катализатора) концентрация реагирующего вещества в глубине зерна близка к нулю и

$$c = c_n e^{-A_1 l}$$

Количество вещества, реагирующего в единицу времени в одном бесконечно длинном капилляре:

$$G = \int_0^{\infty} 2\pi r k_1' c_n e^{-A_1 l} dl = \frac{2\pi r k_1' c_n}{A_1} \quad (1,70)$$

Исключив k'_i с помощью соотношения (1, 60), находим:

$$A_1 = \frac{G}{\pi r \cdot D c_{\Pi}} = \frac{G_0}{D c_{\Pi}} \quad (1,71)$$

где $G_0 = \frac{G}{\pi r^2}$ — количество вещества, реагирующее в единицу времени на единицу сечения капилляра.

Величина G_0 , очевидно, равна количеству реагирующего вещества, отнесенному к единице наружной поверхности зерен, деленному на долю свободного объема внутри зерен катализатора. Таким образом, зная суммарную скорость реакции, размер зерен и общую пористость катализатора, можно вычислить величину A_1 и рассчитать уменьшение скорости реакции внутри зерна.

Расчет несколько усложняется для очень тонких капилляров, диаметр которых меньше средней длины свободного пробега молекул газов. В этом случае, для того чтобы рассчитать коэффициент диффузии D , надо знать радиус капилляра.

Изложенный метод расчета применим для случаев, когда скорость реакции зависит от концентраций нескольких компонентов или продуктов реакции. Установлено⁶⁹, что между разностями концентраций всех компонентов газовой смеси у поверхности и внутри зерна катализатора существует простая зависимость:

$$c_{i,\Pi} - c_i = \frac{\nu_i D_1}{\nu_1 D_i} (c_{1,\Pi} - c_1) \quad (1,72)$$

где ν_i — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, положительные для продуктов реакции и отрицательные для исходных веществ.

Используя соотношение (1, 72), можно выразить скорость реакции через концентрацию одного компонента на данной глубине зерна и концентрации всех компонентов у наружной поверхности зерна. Благодаря этому задача сводится к составлению одного уравнения баланса, например, для капилляра постоянного сечения:

$$k' f(c_1, c_{i,\Pi}) 2\pi r dl = D \pi r^2 \frac{d^2 c_1}{dl^2} dl$$

Перенос тепла внутри зерен катализатора осуществляется за счет теплопроводности самого катализатора и газа, находящегося в его порах.

Благодаря тому что теплопроводность твердой части катализатора велика по сравнению с теплопроводностью газа, перенос тепла в зернах катализатора протекает с большой скоростью, и даже для быстротекущих реакций, сопровождающихся значительным тепловым эффектом, разность температур между центральной и периферийной частями зерна невелика⁷⁰.

В результате изменения концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции в глубине зерен по сравнению с концентрацией у поверхности меняется зависимость наблюдаемой скорости реакции от концентраций реагирующих веществ в газовом потоке и от температуры. В соответствии с этим, в зависимости от соотношения между скоростью собственно химической реакции и скоростью переноса вещества, различают несколько кинетических областей, для которых справедливы различные кинетические уравнения.

Если скорость реакции мала по сравнению со скоростью переноса, то концентрации реагирующих веществ и продуктов реак-

ции в газовом потоке (c_r), у поверхности зерен (c_n) и в центре зерен (c_s) не отличаются заметно друг от друга:

$$c_r \approx c_n \approx c_s$$

Область условий, в пределах которой справедливо это равенство, называется *областью химической кинетики* (кинетической областью). В этой области кинетическое уравнение не испытывает искажений и величина энергии активации сохраняется постоянной. Степень использования внутренней поверхности катализатора в этой области близка к единице.

С увеличением скорости химической реакции разность концентраций реагирующих веществ у наружной поверхности и в центре зерен катализатора возрастает, и при достаточно больших скоростях реакции и при крупных зернах катализатора (большие значения параметра $\psi = Al_k$) концентрация одного из реагирующих веществ в центре зерна становится близкой к нулю. Это означает, что центральная часть зерен катализатора практически не принимает участия в контактном процессе. Если при этом перенос вещества из газового потока к наружной поверхности зерен катализатора осуществляется достаточно интенсивно, то

$$c_r \approx c_n \quad \text{и} \quad c_s \approx c_{\text{равн.}}$$

где $c_{\text{равн.}}$ — равновесная концентрация реагирующего вещества, равная нулю для необратимых реакций.

Область условий, в которой оправдывается указанная зависимость, называется *внутренней диффузионной областью*.

Очевидно, что при протекании процесса во внутренней диффузионной области степень использования поверхности катализатора меньше единицы и уменьшается с ростом параметра ψ . Как видно из уравнений (1,67) и (1,69), при достаточно больших значениях ψ степень использования внутренней поверхности катализатора ζ становится обратно пропорциональной ψ , так как $\ln \psi \rightarrow 1$. Это наглядно видно и на рис. 5, где при больших значениях ψ (область внутренней диффузии) кривые, выражающие зависимость ζ от ψ , переходят в прямые.

Значения параметра ψ , отвечающие началу внутренней диффузионной области, зависят от порядка реакции и лежат в пределах от 2 до 10.

Если кинетическое уравнение рассматриваемой необратимой реакции (в области химической кинетики) имеет вид:

$$\left(-\frac{dc_{1,n}}{d\tau}\right)_{\text{кин.}} = k_0' e^{-\frac{E}{RT}} c_{1,n}^{n_1} \cdot c_{2,n}^{n_2} \cdot c_{3,n}^{n_3} \dots \quad (1,73)$$

то параметр

$$\psi = l_n \sqrt{\frac{k_0' e^{-\frac{E}{RT}} c_{1,n}^{n_1-1} \cdot c_{2,n}^{n_2} \dots}{\rho D_1}} \quad (1,74)$$

Здесь индекс 1 отвечает тому компоненту, концентрация которого в глубине зерна становится близкой к нулю.

Во внутренней диффузионной области скорость реакции равна $\zeta \left(\frac{dc_1}{d\tau} \right)_{\text{кин.}}$, т. е. в ψ раз меньше, чем в области химической кинетики.

Используя последнее выражение и уравнения (1,73) и (1,74), приходим к следующему выражению для зависимости скорости реакции во внутренней диффузионной области от концентраций реагирующих веществ в газовой фазе (равных концентрациям у наружной поверхности зерен катализатора):

$$\left(- \frac{dc_1}{d\tau} \right)_{\text{вн.д.}} = k_0'' e^{-\frac{E}{2RT}} c_1^{\frac{n_1+1}{2}} \cdot c_2^{\frac{n_2}{2}} \cdot c_3^{\frac{n_3}{2}} \dots \quad (1,75)$$

где $k_0'' = \frac{1}{l_n} \sqrt{k_0 \rho D_1}$.

Таким образом во внутренней диффузионной области порядок реакции по компоненту, концентрация которого в глубине зерен близка к нулю, становится средним между порядком реакции в кинетической области и первым порядком; порядок реакции по остальным компонентам снижается в два раза и наблюдаемая энергия активации становится равной половине энергии активации в кинетической области. Эта зависимость была впервые установлена Я. Б. Зельдовичем⁷¹.

Между внутренней диффузионной и кинетической областями лежит переходная область, отвечающая условиям, при которых концентрации реагирующих веществ в центре зерна катализатора меньше, чем на наружной поверхности, но не приближаются к равновесным, т. е.

$$c_r \approx c_n; \quad c_n > c_3 \gg c_{\text{равн.}}$$

В переходной области порядок реакции по всем компонентам и энергия активации меняются с ростом ψ от значений, отвечающих кинетической области, до значений, характерных для внутренней диффузионной области.

Если скорость реакции, отнесенная к единице наружной поверхности зерен катализатора, очень велика, то суммарная скорость процесса будет ограничиваться скоростью переноса реагирующих веществ из газового потока к наружной поверхности зерен, и концентрации реагирующих веществ на этой поверхности могут стать близкими к равновесным, т. е.

$$c_n \approx c_{\text{равн.}}$$

Область условий, удовлетворяющая этой зависимости, называется *внешней диффузионной областью*. Выше было показано, что в этой области все необратимые реакции становятся реакциями первого порядка относительно компонента, концентрация

которого на наружной поверхности приближается к нулю. От концентраций остальных компонентов скорость реакции перестает зависеть. Наблюдаемая энергия активации в этой области очень мала, порядка $1000 \div 3000$ кал/моль.

Между внешней и внутренней диффузионными областями лежит переходная область, отвечающая условиям, при которых концентрации реагирующих веществ у наружной поверхности меньше, чем в газовом потоке, но не приближаются к равновесным, т. е.

$$c_r > c_n \gg c_{\text{равн.}}$$

В этой переходной области вид кинетического уравнения меняется от формы, отвечающей внутренней диффузионной области, до формы, характерной для внешней диффузионной области.

Интервал скоростей процесса, в котором действительны закономерности, отвечающие внутренней диффузионной области, зависит от соотношения между скоростями переноса к внешней и внутренней поверхности.

Если диаметр пор зерен катализатора больше средней длины свободного пробега молекулы, то в условиях, в которых протекает большинство промышленных контактных процессов, концентрация реагирующего вещества на наружной поверхности зерен становится заметно меньшей, чем в газовом потоке, раньше, чем концентрация в центре зерен приблизится к нулю. Внутренняя диффузионная область таким образом не реализуется, и форма кинетического уравнения непрерывно меняется при переходе от кинетической к внешней диффузионной области. Только в случае тонкопористых катализаторов или высокой турбулентности газового потока, омывающего зерна (как это имеет место для процессов, осуществляемых при высоких давлениях), проявляются в неискаженном виде кинетические закономерности, свойственные внутренней диффузионной области.

Зная скорость переноса реагирующих веществ внутри зерен катализатора, можно решить вопрос об оптимальном характере пористой структуры катализатора.

Высокая каталитическая активность большинства промышленных катализаторов обусловлена большой величиной внутренней поверхности, достигающей сотен квадратных метров на грамм катализатора. Подобрать оптимальную внутреннюю структуру, можно изготовить активные катализаторы из материалов, обладающих умеренной активностью, отнесенной к единице поверхности. Однако одно увеличение внутренней поверхности катализатора не всегда приводит к росту его активности, а иногда может сопровождаться даже снижением выхода полезного продукта. Каждому контактному процессу отвечает определенная оптимальная внутренняя структура, зависящая от условий проведения процесса и скорости реакции.

Скорость медленных реакций, при которых не обнаруживается заметного различия концентраций в глубине зерен и у периферии ($A_1 l_k < 0,5$), прямо пропорциональна общей внутренней поверхности катализатора и при неизменной пористости обратно пропорциональна радиусу капилляров:

$$G_0 \sim r^{-1} \quad (I,76)$$

Поэтому для малоактивных катализаторов в этих условиях выгодно возможно более тонкопористая структура. Минимальный диаметр пор должен превышать сумму диаметров молекул исходного вещества и продукта реакции с тем, чтобы было возможно встречное движение их в капиллярах; он составляет около 10^{-7} см.

Для реакций, характеризующихся более высоким значением параметра $A_1 l_k$, скорость реакции в глубине зерен катализатора мала и внутренняя поверхность катализатора полностью не используется. Если в глубине зерен скорость реакции делается исчезающе малой, то степень использования внутренней поверхности катализатора, как показано выше, обратно пропорциональна параметру ψ и количеству реагирующего вещества, приходящееся на единицу внешней поверхности зерен, при неизменной общей пористости катализатора обратно пропорционально корню квадратному из радиуса капилляров:

$$G_0 \sim \frac{1}{r\psi} = \frac{\sqrt{rD}}{r l_k \sqrt{2k_1}} \sim \sqrt{\frac{D}{r}} \quad (I,77)$$

В этом случае также рационально применять тонкие капилляры, если коэффициент диффузии D не зависит от размера пор (длина свободного пробега молекул меньше диаметра капилляра), хотя выигрыш в скорости реакции оказывается несколько меньшим.

Если диаметр капилляра меньше средней длины свободного пробега молекулы, то коэффициент диффузии изменяется прямо пропорционально радиусу капилляра [см. уравнение (I,58)] и при неизменной общей пористости катализатора количество реагирующего вещества не зависит от диаметра капилляров.

Таким образом, для реакций, протекающих со средней скоростью, активность катализатора с уменьшением диаметра пор возрастает обратно пропорционально корню квадратному из радиуса капилляра вплоть до диаметра пор, равного длине свободного пробега молекул, после чего перестает зависеть от радиуса пор. При атмосферном давлении средняя длина свободного пробега молекул составляет около 10^{-5} см и уменьшение диаметра пор ниже этого предела не дает положительного эффекта. С повышением давления длина свободного пробега молекул уменьшается (при 300 ат она составляет около 10^{-7} см), и становится выгодным применение более тонкопористых катализаторов.

До сих пор предполагалось, что в зернах катализатора имеются поры только одного размера. Для катализаторов средней активности более выгодной оказывается неоднородная структура зе-

рен: наличие наряду с короткими тонкими капиллярами длинных крупных пор, играющих роль «коридоров», подводящих реагирующие вещества к устьям тонких капилляров.

Диаметр крупных пор должен быть достаточно большим, чтобы диффузия в них могла протекать нормально; боковые же капилляры должны быть возможно более тонкими, чтобы при малой их длине внутренняя поверхность была высокоразвитой. При указанной структуре катализатора реагенты глубже проникают в зерна катализатора, благодаря чему скорость реакции в 10—100 раз больше, чем при наиболее выгодной однородной структуре. При высоких давлениях, когда даже в самых тонких капиллярах (10^{-7} см) происходит нормальная диффузия, наличие крупных пор не дает эффекта.

§ 7. ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ЗЕРЕН НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА И ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ СЛОЯ КАТАЛИЗАТОРА

Установленная выше связь степени использования внутренней поверхности катализатора с параметром ψ позволяет сразу установить зависимость степени использования внутренней поверхности катализатора от величины зерен, так как при равной активности единицы внутренней поверхности параметр ψ прямо пропорционален среднему поперечнику зерна. На рис. 6 (кривая 1)

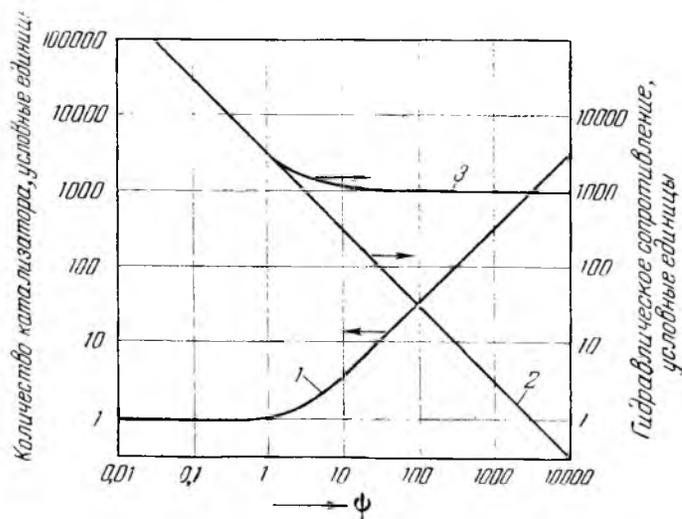


Рис. 6. Относительное изменение количества катализатора и гидравлического сопротивления слоя катализатора в зависимости от величины зерен (для реакции первого порядка): 1—количество катализатора; 2—гидравлическое сопротивление единицы высоты слоя катализатора; 3—гидравлическое сопротивление всего слоя катализатора.

показана зависимость необходимого количества катализатора от величины зерен (для реакции первого порядка). При очень боль-

ших значениях параметра ψ требуемое количество катализатора возрастает почти прямо пропорционально величине зерен, а при очень малых ψ не зависит от величины зерен. Отсюда следует, что для повышения активности единицы объема катализатора целесообразно применять его в виде возможно более мелких зерен. Однако при выборе оптимальной величины зерен катализатора следует учитывать не только его активность, но и возрастание гидравлического сопротивления с уменьшением размера зерен.

Н. М. Жаворонков, М. Э. Аэров и Н. Н. Умник⁷² на основании собственных измерений и обработки данных других исследователей нашли следующее выражение для величины гидравлического сопротивления слоя зернистого материала:

$$\Delta p = f \frac{s}{m^3} \cdot \frac{\omega_{\phi}^2}{2g} \gamma H \quad (1,78)$$

где Δp —перепад давления при прохождении газа через слой зернистого материала, $кг/м^2$;

f —коэффициент трения;

s —внешняя поверхность зерен в единице объема, $м^{-1}$;

m —доля свободного объема;

ω_{ϕ} —линейная скорость газа, отнесенная к полному сечению аппарата (фиктивная скорость), $м/сек$;

g —ускорение силы тяжести, $м/сек^2$;

γ —удельный вес газа, $кг/м^3$;

H —высота слоя зернистого материала, $м$.

Здесь коэффициент трения является функцией критерия Рейнольдса:

$$f = \frac{36,3}{Re} + 0,4 \quad (1,79)$$

Если размер сосуда соизмерим с размерами зерен, то к значению s надо прибавить и $s_{ст.}$ —поверхность стенок сосуда (приходящуюся на единицу объема катализатора), умноженную на коэффициент 0,75:

$$s' = s + 0,75s_{ст.} = s + \frac{3}{D_c}$$

где D_c —эквивалентный диаметр цилиндрического сосуда, в котором находится катализатор.

Если диаметр трубы, в которую загружен катализатор, не намного превышает размер зерен, то гидравлическое сопротивление при равных условиях будет несколько меньше, чем следует из уравнения (1,78), благодаря увеличению доли свободного объема вблизи стенок⁷³.

С помощью уравнения (1,78) можно для заданных условий рассчитать гидравлическое сопротивление зернистых катализаторов, зерна которых имеют любые размер и форму.

Пусть, например, имеется слой катализатора высотой 1000 мм, состоящий из зерен цилиндрической формы диаметром 4 мм и высотой 10 мм, при доле свободного объема m , равной 0,5. При температуре 500° и давлении 1,1 ата через 1 м² сечения этого слоя проходит в час 1500 м³ (в пересчете на нормальные условия) газовой смеси, состоящей из 7% двуокиси серы, 11% кислорода, 82% азота.

Требуется определить изменение давления газа при прохождении его через слой катализатора.

Прежде всего определим наружную поверхность s зерен в единице объема катализатора.

Поверхность одного зерна (м²):

$$s_0 = \left(\pi \cdot 4 \cdot 10 + 2 \cdot \pi \frac{4^2}{4} \right) 10^{-6} = 1,51 \cdot 10^{-4}$$

Объем одного зерна (м³):

$$v_0 = \pi \frac{4^3}{4} 10 \cdot 10^{-9} = 1,26 \cdot 10^{-7}$$

Наружная поверхность зерен в 1 м³ катализатора может быть вычислена из уравнения (I, 46):

$$s = \frac{(1-m)s_0}{v_0} = \frac{0,5 \cdot 1,51 \cdot 10^{-4}}{1,26 \cdot 10^{-7}} = 600$$

Для вычисления коэффициента трения f определим критерий Рейнольдса согласно (I, 47)

$$Re = \frac{4w_\phi}{sv} \quad (I, 80)$$

Подсчитаем фиктивную скорость газа при заданных условиях:

$$w_\phi = \frac{1500(273+500)}{3600 \cdot 273 \cdot 1,1} = 1,07 \text{ м/сек}$$

Кинематическая вязкость компонентов газовой смеси при 500° и давлении 1,1 ата составляет:

$$\nu_{SO_2} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{сек}$$

$$\nu_{O_2} = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ »}$$

$$\nu_{N_2} = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ »}$$

Вязкость газовой смеси определим по формуле Манна:

$$\nu = \frac{100}{\frac{c_{SO_2}}{\nu_{SO_2}} + \frac{c_{O_2}}{\nu_{O_2}} + \frac{c_{N_2}}{\nu_{N_2}}} = \frac{100 \cdot 10^{-5}}{\frac{7}{2,7} + \frac{11}{7,7} + \frac{82}{7,6}} = 6,8 \cdot 10^{-5}$$

где c_{SO_2} , c_{O_2} , c_{N_2} — концентрации двуокиси серы, кислорода и азота, % объемн. Отсюда

$$Re = \frac{4 \cdot 1,07}{600 \cdot 6,8 \cdot 10^{-5}} = 105$$

Подставив это значение в уравнение (I, 79), найдем коэффициент трения:

$$f = \frac{36,3}{Re} + 0,4 = \frac{36,3}{105} + 0,4 = 0,75$$

Подсчитаем удельный вес газовой смеси:

$$\gamma = \frac{\gamma_{\text{SO}_2} \cdot c_{\text{SO}_2} + \gamma_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{O}_2} + \gamma_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{N}_2}}{100} \cdot \frac{273}{273 + t} \rho$$

$$\gamma_{\text{SO}_2} = 2,86 \text{ кг/м}^3; \quad \gamma_{\text{O}_2} = 1,43 \text{ кг/м}^3; \quad \gamma_{\text{N}_2} = 1,25 \text{ кг/м}^3$$

$$\gamma = \frac{2,86 \cdot 7 + 1,43 \cdot 11 + 1,25 \cdot 82}{100} \cdot \frac{273}{273 + 500} \cdot 1,1 = 0,54 \text{ кг/м}^3$$

Искомая величина гидравлического сопротивления согласно уравнению (1,78) составляет:

$$\begin{aligned} \Delta p &= f \frac{s}{m^3} \cdot \frac{\omega_{\phi}^2}{2g} \gamma H = 0,75 \frac{600}{0,5^3} \cdot \frac{1,07^2}{2 \cdot 9,81} 0,54 \cdot 1 = \\ &= 114 \text{ кг/м}^2 \text{ (мм вод. ст.)} \end{aligned}$$

С уменьшением размера зерна гидравлическое сопротивление слоя катализатора возрастает, так как поверхность зерен в единице объема обратно пропорциональна поперечнику зерна. При очень больших значениях Re гидравлическое сопротивление обратно пропорционально поперечнику зерна, а при очень малых обратно пропорционально квадрату поперечника зерна.

На рис. 6 показана зависимость гидравлического сопротивления единицы высоты слоя катализатора (линия 2) и всего слоя (линия 3) от параметра ψ , пропорционального поперечнику зерна катализатора. В области очень малых значений параметра ψ (кинетическая область) гидравлическое сопротивление всего слоя катализатора резко падает с увеличением размеров зерен, так как высота слоя почти не меняется. Наоборот, в области больших значений ψ (область внутренней диффузии) увеличение размеров зерен мало сказывается на гидравлическом сопротивлении всего слоя, так как уменьшение гидравлического сопротивления единицы высоты слоя в значительной мере компенсируется увеличением высоты слоя вследствие уменьшения степени использования внутренней поверхности зерен.

Отсюда вытекает, что в кинетической области целесообразно увеличивать размер зерен, так как это приводит к уменьшению гидравлического сопротивления без изменения расхода катализатора. Во внутренней диффузионной области, наоборот, целесообразно уменьшать размер зерен, так как при этом уменьшается требуемый объем катализатора без заметного изменения общего гидравлического сопротивления.

Оптимальная величина зерен соответствует, следовательно, переходной области между кинетической и внутренней диффузионной областями. Для реакций первого порядка это отвечает значениям параметра $\psi = A_1 R_0$, лежащим в пределах от 2 до 6.

При более точном определении оптимального размера зерен нужно принимать во внимание стоимость катализатора и контактного аппарата, а также расход энергии на протягивание газа через слой катализатора. С увеличением размеров зерен катализатора

возрастают затраты на катализатор, увеличиваются размеры, а следовательно, и стоимость изготовления контактного аппарата, но снижается расход энергии на протягивание газа через слой катализатора. Оптимальная величина зерен отвечает минимуму суммарных расходов.

Как видно из уравнения (1,78), гидравлическое сопротивление очень сильно зависит от доли свободного объема в слое зернистого катализатора. Так, при увеличении доли свободного объема на 10% (например, с 0,45 до 0,5) гидравлическое сопротивление уменьшается в 1,5 раза. Поэтому можно значительно снизить гидравлическое сопротивление без заметного уменьшения активности катализатора, если придать зернам катализатора такую форму, которая обеспечивает увеличение доли свободного объема, например кольцеобразную. Это целесообразно, однако, только в тех случаях, когда скорость процесса не зависит от переноса к внешней поверхности зерен.

Во внешней диффузионной области, как следует из уравнения (1, 54), скорость процесса возрастает с уменьшением диаметра зерен. Точно так же зависит от диаметра зерен и величина гидравлического сопротивления. Поэтому при уменьшении величины зерен катализатора при постоянной скорости газа гидравлическое сопротивление слоя остается неизменным, так как увеличение сопротивления единицы высоты слоя компенсируется уменьшением высоты всего слоя. Отсюда следует, что для контактных процессов, протекающих во внешней диффузионной области, целесообразно применять катализатор в форме возможно более мелких зерен. Уменьшение величины зерен ограничивается лишь возможностью равномерного распределения газа по сечению тонкого слоя катализатора.

§ 8. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Исследование активности катализаторов, ускоряющих процесс окисления двуокиси серы, обычно производится динамическим методом*. Статический способ исследования удобен лишь в случае работы с массивной платиной. При испытаниях промышленных катализаторов применение статического способа затрудняется значительной адсорбцией компонентов газовой смеси.

Получению достоверных результатов при использовании динамического метода препятствовало во многих исследованиях непостоянство температуры вдоль слоя катализатора. Термопару, служащую для замера температуры, часто располагали в последних по ходу газа частях слоя катализатора и температуру в остальных слоях не контролировали. Между тем вследствие при-

* Методика исследования катализаторов динамическим методом сводится к пропусканию газовой смеси заданного состава через слой катализатора и к анализу газа до и после прохождения его через катализатор.

близительного постоянства температуры печи и высокой экзотермичности реакции, в начальных частях слоя неизбежен значительный перегрев и неравномерность температуры вдоль слоя катализатора может достигать нескольких десятков градусов. При таких условиях испытания получаемые результаты не только обесцениваются с точки зрения возможности кинетических выводов, но часто, в особенности в области низких температур, возможны ошибочные заключения о температурных границах применимости исследуемого образца катализатора.

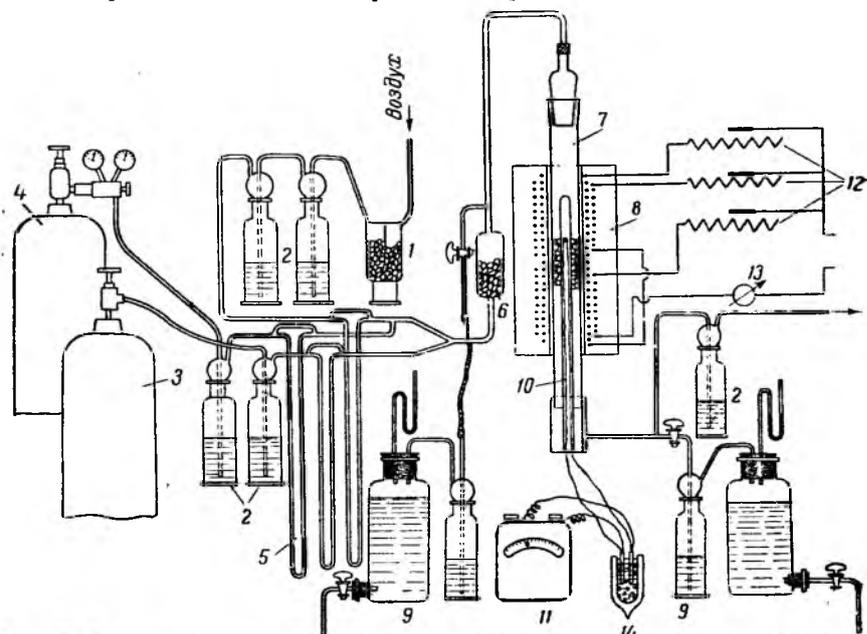


Рис. 7. Схема установки для испытания активности катализаторов для окисления SO_2 :

1—угольный фильтр; 2—промывные оклянки с серной кислотой; 3—баллон с двуокисью серы; 4—баллон с кислородом или азотом; 5—реометр; 6—смеситель; 7—контактная трубка; 8—электрическая печь сопротивления с тремя обмотками; 9—прибор для иодометрического определения содержания двуокиси серы в газе; 10—термопара; 11—гальванометр; 12—реостат; 13—амперметр; 14—ледяной термостат для холодных спаев термопары.

Вторым недостатком являлась работа при малых объемных скоростях. Если объемная скорость невелика, то в случае активных катализаторов достигаемые выходы оказываются близкими к равновесным. В этих условиях значительные изменения скорости реакции мало отражаются на достигаемой степени превращения и могут оставаться незамеченными.

Применив в своих работах динамический метод исследования, мы поставили задачей добиться постоянства температуры по слою катализатора⁷³. На рис. 7 изображена общая схема установки для испытания активности катализаторов. Воздух нагнетается

ротационной воздуходувкой и перед подачей в установку проходит через угольный фильтр 1 для отделения масла. Обычно (кроме опытов, проводимых для исследования влияния влаги) воздух для осушки пропускается через склянки 2 над концентрированной серной кислотой. Двуокись серы поступает из баллона 3. Из баллона 4 к газовой смеси можно добавлять кислород, азот или различные «яды», действие которых на катализатор желательнее выяснить. Газы через реометры 5 поступают в смеситель 6. После смесителя газовая смесь поступает в контактную трубку 7, помещенную внутри электрической печи 8. Концентрация двуокиси серы в газовой смеси до и после катализатора определяется иодометрическим методом с помощью прибора (анализатора) 9. Температура замеряется с помощью никель-нихромовой или платино-платинородиевой термопары 10, свободно передвигающейся в центральной трубке. Отсчет температуры производится по гальванометру 11. Нагрев печи регулируется реостатом 12.

На рис. 8 показаны (в увеличенном масштабе) печь и контактная трубка. Трубки применяются кварцевые, фарфоровые или стеклянные тугоплавкие. Исследуемый катализатор загружается в кольцевое пространство между контактной трубкой и футляром для термопары. Перемещая термопару, можно промерять температуру по всей длине слоя катализатора. Электрическая печь сопротивления состоит из трех самостоятельно регулируемых нихромовых спиралей 1, 2, 3. Это позволяет независимо регулировать температуру газовой смеси, входящей в катализатор, и интенсивность теплоотвода по длине слоя катализатора.

Для устранения местных перегревов активные катализаторы смешивались с приблизительно двойным по объему количеством инертного материала, обычно плавленного кварца. Благодаря этому при работе с газовыми смесями, содержащими до 10% двуокиси серы, удавалось достигать постоянства температуры по всему слою катализатора в пределах 2—3°. Объемная скорость выбиралась с таким расчетом, чтобы достигаемые степени превращения лежали далеко от равновесных. В случае активных катализаторов объемная скорость составляла не менее 4000. Так как при изменении условий испытания меняется состав катализатора, и отвечающая новому составу каталитическая активность устанавливается не сразу, для получения

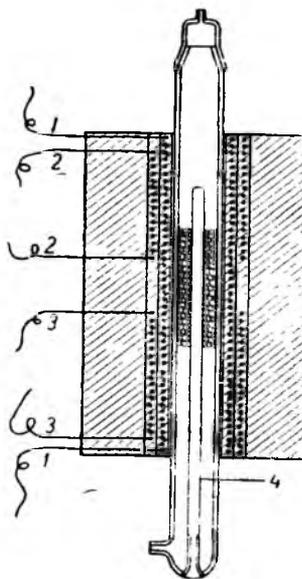


Рис. 8. Разрез контактной трубки:

1, 2, 3—нихромовые спирали;
4—трубка для термопары.

правильных результатов задаваемые условия испытания длительно выдерживались до достижения постоянных значений степени превращения. В отдельных случаях (в зонах перегиба температурных кривых) это требовало значительной продолжительности опыта, порядка 20 час.

Этот способ исследования позволяет достаточно точно определить активность катализаторов, исследовать кинетику контактного процесса и количественно характеризовать отравляющее действие различных ядов.

Необходимым условием получения правильных результатов является, однако, применение контактных трубок небольшого диаметра (не более 30 мм). При большом диаметре контактных трубок возникает заметная неравномерность температуры по сечению контактной зоны. Применяя узкие трубки, во избежание неравномерного протекания газа через слой катализатора, приходится соответственно измельчать катализатор.

Для испытания крупнозернистых катализаторов целесообразно применять двухступенчатую установку с двумя контактными трубками. Испытуемый катализатор загружают во второй по ходу газа аппарат, куда поступает газ, в котором двуокись серы уже частично окислена. Здесь в единице объема катализатора выделяется меньше тепла, благодаря чему удается поддерживать равномерную температуру по сечению даже в сравнительно широких трубках (до 60 мм).

Для количественного определения активности катализатора необходимо определять содержание двуокиси серы в исходном газе, а также до и после трубки с испытуемым катализатором.

При проведении реакции в еще более широких трубках следует отказаться от соблюдения постоянства температуры вдоль слоя и, наоборот, стремиться к адиабатическому течению процесса. Потери тепла через боковые стенки можно исключить с помощью регулируемого электрообогрева. Если известны кинетические уравнения и энергия активации, то по изменению степени превращения в адиабатических условиях можно вычислить значение константы скорости реакции.

Для характеристики промышленной ценности катализатора, помимо каталитической активности, существенна устойчивость катализатора к перегревам. Для определения термической устойчивости исследуемый образец катализатора прогревается в описанной установке при 700° в течение 5 час. в токе газовой смеси, содержащей 5% двуокиси серы. Сравнение каталитической активности до и после указанной обработки позволяет сделать вывод о степени термической устойчивости данного катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. K n i e t s c h, Ber., 44, 4069 (1902).
2. M. B o d e n s t e i n, P o h l, Z. Elektrochem., 11, 373 (1905).
3. L u c a s, Z. Elektrochem., 11, 457 (1905).
4. G. B o d l e n d e r, K. K ö r p e n, Z. Elektrochem., 9, 787 (1903).

5. А. Ф. Капустинский, Л. М. Шамовский, *Acta Physicochim. URSS*, **4**, 791 (1936).
6. А. Ф. Капустинский, *ДАН СССР*, **53**, 723 (1946).
7. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., *Термические константы неорганических веществ*, Изд. АН СССР, 1949 стр. 49, 54, 361, 362.
8. Cohen, *Z. Elektrochem.*, **13**, 545 (1907).
9. Cohen, Вескерг, *Z. phys. Chem.*, **70**, 88 (1910).
10. Kornfeld, Weegmann, *Z. Elektrochem.*, **36**, 789 (1930).
11. Kornfeld, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 614 (1937).
12. В. Н. Кондратьев, А. Яковлева, *ЖФХ*, **14**, 859 (1940).
13. Л. А. Колодкина, Н. Н. Нечаева, *ЖФХ*, **4**, 845 (1933).
14. Н. Залогин, Н. Н. Нечаева, *ЖФХ*, **6**, 436 (1935).
15. Е. В. Ступоченко, *ЖФХ*, **23**, 273 (1949).
16. Д. И. Менделеев, *Основы химии*, изд. 13-е, 1947, доп. к 6 гл., стр. 523.
17. В. П. Залесский, *ЖХП*, 1276 (1926); *ЖПХ*, **12**, 124 (1939).
18. И. Н. Кузьминых, Э. Я. Турхан, М. С. Архипова, *ЖХП*, **10**, 615 (1936).
19. Х. Б. Медынский, *ЖОХ*, **70**, 1552 (1938).
20. Г. К. Боресков, В. В. Илларионов, *ЖФХ*, **14**, 1428 (1940).
21. F. de la Provostaye, *Ann. Chim. phys.* [2], **73**, 363 (1840); *J. Prakt. Chem.*, **21**, 401 (1840).
22. В. В. Илларионов, *ЖФХ*, **15**, 1114 (1941).
23. L. Wohler и соотр., *Ber.*, **39**, 3538, 3549 (1906).
24. Wengler, Ufeg, *Ann. chim. anal.*, **23**, 97 (1918).
- 24а. Г. К. Боресков, М. Г. Слиньюк и Е. И. Волкова, *ДАН СССР*, **92**, 109 (1953).
25. Tchang, Wang, *Contrib. Inst. Chem. Nat. Acad. Peiping*, **2**, 45 (1936).
26. Wohler, Mahla, *Ann. chim. pharm.*, **81**, 255 (1852).
27. L. Wohler, Plüdemann, P. Wohler, *Z. phys. Chem.*, **62**, 641 (1908).
28. В. Неуманн, *Z. Elektrochem.*, **38**, 304 (1932). Сборник переводных статей «Каталитические процессы в производстве серной кислоты методом контактного окисления», Госхимтехиздат, 1933, стр. 78.
29. В. Неуманн, *Z. Elektrochem.*, **35**, 42 (1929); тот же сборник переводных статей, стр. 39.
30. В. Ф. Постников, Т. И. Кунин, А. А. Асташева, *ЖПХ*, **9**, 1373 (1936).
31. C. Ellis, ам. пат. 1227044.
32. В. Неуманн, E. Goebel, *Z. Elektrochem.*, **34**, 734 (1928); Сборник переводных статей «Каталитические процессы в производстве серной кислоты методом контактного окисления», Госхимтехиздат, 1933, стр. 26.
33. И. Е. Адауров и соотр., *ЖХП*, № **11**, 53 (1934); *ЖПХ*, **7**, 1355 (1934); **8**, 598, 606 (1935); **9**, 603, 1580 (1936); **10**, 470 (1937); *ЖФХ*, **6**, 1086 (1935); **7**, 45 (1936).
34. В. Неуманн, Ранзнер, E. Goebel, *Z. Elektrochem.*, **34**, 696 (1928), см. также Сборник, указанный в ссылке 28, стр. 7.
35. N. Hölts, A. Eider, *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 471 (1930) тот же сборник, стр. 102.
36. Саппегі, de Рава, *Ann. chim., applic.*, **26**, 560 (1936).
37. М. С. Платонов, К. А. Спелвакова, *ЖПХ*, **10**, 1537, (1937); фр. пат. 321573 (1902).
38. Hölbing, Ditz, герм. пат. 142144, 146677.
39. Lunge, Reinhardt, *Z. angew. Chem.*, **17**, 1041 (1904).
40. Bergl, *Z. anorg. Chem.*, **44**, 367 (1905).
41. Д. П. Коновалов, *ЖРФХО*, **17**, 373, 459 (1885).
42. Д. И. Менделеев, О влиянии прикосновения на ход химических превращений, *ЖРФХО*, **18**, 8 (1886).

43. Н. Д. Зелинский, Д. И. Менделеев и контактные явления, Изд. АН СССР, 1934.
 44. В. Неупапп, Heintke, Z. Elektrochem., 43, 246 (1937).
 45. М. В. Поляков, ЖФХ, 2, 147 (1931).
 46. Maxted, Hassid, J. Soc. Chem. Ind., 50, 399 (1931).
 47. Kögger, Z. anorg. Chem., 205, 369 (1932); 206, 289 (1932).
 48. Wagner, Nauffe, Z. Elektrochem., 44, 172 (1938); Б. П. Брунс, ЖФХ, 21, 1011 (1947).
 49. Э. Мэкстед, Катализ и его промышленное применение, ОНТИ, 1936, стр. 23.
 50. М. В. Поляков, Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, 1949, т. VI, Гетерогенный катализ, стр. 320.
 51. М. Л. Богоявленская, А. А. Ковальский, ЖФХ, 20, 1326 (1946).
 52. Г. К. Боресков, ЖФХ, 19, 92 (1945).
 53. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, 1949, Статистические явления в гетерогенных системах, т. VII, стр. 410.
 54. Я. Б. Зельдович, Статистические явления в гетерогенных системах, Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, 1949, т. VII, стр. 238.
 55. М. И. Темкин, ЖФХ, 14, 1153 (1940); 15, 296 (1941).
 56. А. Н. Фрумкин, А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, ОХН, 773 (1936).
 57. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, 1949.
 58. Лангмюр, J. Am. Chem. Soc., 54, 2798 (1932); ЖФХ, 6, 161 (1935).
 59. Н. И. Кобозев, Ю. Б. Гольдфельд, ЖФХ, 10, 261 (1937).
 60. С. З. Рогинский, Я. Б. Зельдович, Acta Physicochim. URSS, 1, 554 (1934).
 61. М. И. Темкин, Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, 1949, т. VI, Гетерогенный катализ, стр. 54.
 62. М. И. Темкин, В. М. Пыжев, ЖФХ, 13, 851 (1939).
 63. М. Я. Коган, Н. М. Морозов, ЖФХ, 12, 1 (1938).
 64. Г. К. Боресков, ЖФХ, 19, 535 (1945).
 65. Г. К. Боресков, Т. И. Соколова, ЖХП, 14, 1241 (1937).
 66. Н. М. Жаворонков, Гидравлические основы скрубберного процесса, Изд. «Советская наука», 1944.
 67. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, 1947, стр. 133 и 150.
 68. И. Я. Бубен, Сборник работ по физической химии, Изд. АН СССР, 1947, стр. 123.
 69. С. Я. Пшежецкий, Р. Н. Рубинштейн, ЖФХ, 20, 1127 (1946).
 70. Г. К. Боресков, Хим. пром., № 8, 221 (1947); № 9, 257 (1947); «Проблемы кинетики и катализа», Изд. АН СССР, 1949, т. VI, Гетерогенный катализ, стр. 404.
 71. Я. Б. Зельдович, ЖФХ, 19, 163 (1939).
 72. Н. М. Жаворонков, М. Э. Аэров, Н. Н. Умник, ЖФХ, 23, 342 (1949); Г. К. Боресков, Л. Г. Риттер, Хим. пром., № 6, 5 (1946).
 73. Г. К. Боресков, М. А. Гуминская и В. П. Плигунов, Укр. хем. ж., 10, 446 (1935).
-

Глава II

ПЛАТИНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

§ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Первые указания на каталитическую активность платины при окислении двуокиси серы относятся к 1831 г. (Филлипс). Классический способ производства серной кислоты, разработанный в России на Тентелевском заводе, также основывался на использовании платины.

По каталитической активности, отнесенной к единице веса, платиновые катализаторы превосходят все известные в настоящее время катализаторы, в том числе и ванадиевые. Особенно значительно это превосходство проявляется при низкой температуре. Вместе с тем платиновые катализаторы обладают и двумя серьезными недостатками: большой чувствительностью к некоторым примесям газовой смеси, быстро снижающим активность этих катализаторов, и высокой стоимостью.

Установлено¹, что присутствие родия и иридия в платине снижает ее каталитическую активность; так же, но в меньшей степени, влияет осмий. Добавки же палладия и рутения повышают каталитическую активность платины. Примесь золота в количестве нескольких процентов приводит к резкому снижению каталитической активности платины.

С целью увеличения каталитической активности и снижения стоимости было рекомендовано² применение платинопалладиевого катализатора, содержащего 20—40% палладия.

Для уменьшения затраты платины ее применяют не в чистом виде, а нанесенной на различные носители. Применение носителей позволяет сильно увеличить поверхность платины путем распределения ее в виде мелких кристаллов на большой поверхности носителя. Так, например, поверхность 1 г платины в виде сеток из нитей диаметром 0,09 мм, применяемых в процессе окисления аммиака, составляет приблизительно $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, а поверхность такого же количества платины в виде кристаллов с длиной ребра 40 \AA составляет около 70 м^2 , т. е. примерно в 35 000 раз больше.

Так как с увеличением дисперсности вещества растет величина свободной поверхностной энергии и устойчивость системы умень-

шается, то чем дисперснее, а следовательно, и активнее катализатор, тем менее он устойчив, тем легче в нем протекают при нагревании процессы укрупнения кристаллов (рекристаллизация), снижающие активность. Применение носителей отчасти устраняет этот недостаток, повышая устойчивость катализаторов в активном, тонкодисперсном состоянии, благодаря пространственному разделению отдельных кристаллов и взаимодействию их с носителем.

Устойчивость платиновых катализаторов зависит от природы носителя. Так, найдено, что платина, нанесенная в виде тонкой пленки на стекло, легко подвергается рекристаллизации и вследствие этого обладает гораздо меньшей каталитической активностью в отношении реакции окисления двуокиси серы, чем платина, нанесенная на волокнистый асбест³.

В качестве носителей для платины наибольшее распространение получили асбест, сульфат магния и силикагель.

Платинированный асбест

Как носитель платины обычно употребляется белый длиноволокнистый асбест, представляющий собой волокнистую модификацию минералов амфибола или хризотила. Эти минералы, особенно первый, весьма устойчивы к действию кислот и высоких температур.

На Тентелевском химическом заводе был разработан следующий метод платинирования асбеста⁴. Асбест (уральский) обливают смесью растворов платинохлористоводородной кислоты и муравьинокислого натрия. Через 24 часа, когда восстановление платины полностью заканчивается, массу обрабатывают в течение 2—3 час. 2%-ной уксусной кислотой, промывают дистиллированной водой до полного удаления хлора, затем в течение 45 мин. обрабатывают 7%-ной серной кислотой при 50—60°, вновь промывают дистиллированной водой и, наконец, смачивают небольшим количеством 4%-ной серной кислоты и оставляют на сутки. После этого массу подсушивают и расщипывают.

Рекомендуется также следующий метод приготовления платинированного асбеста⁵.

Тщательно очищенный асбест вводят в кипящий раствор соды (150 г соды на 40 л дистиллированной воды), после чего добавляют 400 г уксуснокислого натрия, предварительно растворенного в малом количестве воды, и раствор вновь доводят до кипения. Затем асбест отделяют от раствора и после сушки погружают в раствор хлорной платины, количество и концентрация которого зависят от заданного (обычно 6—10%) содержания платины в конечном продукте. Чаще всего применяют раствор, содержащий 10% хлорной платины. Извлеченный из раствора асбест высушивают и расщипывают вручную для создания возможно большей поверхности.

Содержание платины в готовом катализаторе колеблется

от 6 до 10%; чаще всего оно равно 8%. Снижению содержания платины препятствует высокое гидравлическое сопротивление носителя, затрудняющее работу с большими объемами катализатора.

В трубчатые контактные аппараты загружают сравнительно много платины—около 500 г на 1 т суточной производительности.

На рис. 9 показаны волокна платинированного асбеста, содержащего 3% платины⁶; снимок сделан с помощью электронного микроскопа при увеличении в 15 000 раз. На снимке видны отдельные кристаллы платины, причем наряду с очень мелкими кристаллами, размер которых лежит вблизи границы разрешающей способности электронного микроскопа, имеются и довольно крупные кристаллы, размер которых достигает десятых долей микрона. Наличием столь крупных кристаллов, повидимому, и объясняется то, что активность единицы веса платины, нанесенной на асбест, ниже активности единицы веса платины, нанесенной на другие носители.

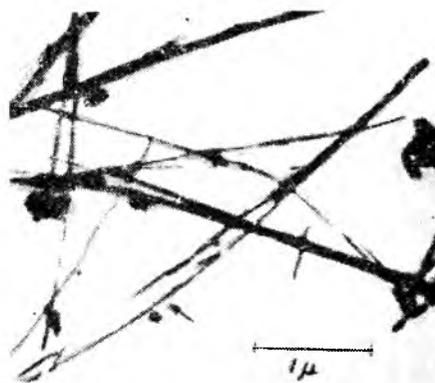


Рис. 9. Платинированный асбест с 3% платины.

Электронно-микроскопический снимок; увеличение в 15 000 раз (С. В. Рогинский и А. Б. Шехтер).

Чтобы предотвратить увеличение гидравлического сопротивления катализатора вследствие его слеживания, платинированный асбест размещают в контактных аппаратах на большом числе решеток, слоями высотой 10—15 мм.

Срок службы платинированного асбеста при хорошей очистке газа достигает 15 лет.

Платинированный сульфат магния

Платинированный сульфат магния готовится следующим способом.

Кристаллогидрат сульфата магния прокачивают сначала на плоских стальных сковородах в течение 7 час. Полученный продукт (первый спек), содержащий еще около 14% воды, размалывают (получается так называемая первая пыль), замешивают с водой до консистенции густых сливок и вторично прокачивают. При замешивании к первой пыли добавляют равное количество пыли, полученной дроблением продукта после второго прокачивания (вторая пыль). Второе прокачивание производят в течение 5 час. при температуре темнокрасного каления; массу во время прокачивания перегревают. «Второй спек» после дробления

разделяют на три фракции с размером зерен: 1) меньше 3 мм, 2) от 3 мм до 15 мм, 3) больше 15 мм. Последнюю фракцию возвращают в дробилку. Первую фракцию размалывают в порошок (вторая пыль) и добавляют к первой пыли при замешивании перед вторичным прокаливанием.

Средняя фракция (количество ее составляет около 42%) пригодна для платинирования. В ней содержится 9—10% воды.

Для платинирования массу помещают в керамиковые глазурованные противни слоем около 75 мм и при непрерывном перегибании равномерно обрызгивают раствором хлорной платины. В процессе платинирования масса разогревается. По окончании обрызгивания раствором хлорной платины массу выдерживают в течение восьми часов, после чего она пригодна к употреблению. Правильно изготовленная масса должна быть твердой и устойчивой к истиранию. Вес 1 м³ составляет около 750 кг.

Содержание платины от 0,1 до 0,3%. Активность платинированного сульфата магния, отнесенная к единице веса платины, несколько выше, чем для платинированного асбеста. Количество платины, загружаемой в контактный аппарат, составляет около 300 г на 1 т суточной производительности.

Платинированный силикагель

За последнее время значительное распространение в качестве носителя платины приобрел силикагель. Для нанесения платины пригоден твердый силикагель, устойчивый к нагреванию до 700°. Обычно он представляет собой прозрачные стекловидные куски неправильной формы или цилиндрики со средним поперечником 4—5 мм.

Перед нанесением платины силикагель прогревают при 300—400° и после охлаждения насыщают каким-либо восстановителем, лучше всего двуокисью серы. После этого силикагель равномерно обрызгивают водным раствором какого-либо растворимого соединения платины, например платинохлористоводородной кислоты. Затем силикагель высушивают и прогревают в токе воздуха. Один кубометр платинированного силикагеля весит 550—800 кг. Содержание платины составляет от 0,07 до 0,3%. В аппарат загружают 150—200 г платины на 1 т суточной производительности.

За последние годы появился ряд сообщений о возможности изготовления активных платиновых катализаторов с еще более низким содержанием платины. Это достигается путем применения более пористых носителей, внутренняя поверхность которых легче доступна реагирующим газам⁷⁸.

Влияние пористости силикагеля, применяемого в качестве носителя платины, на каталитическую активность исследовал Г. И. Чуфаров с сотрудниками⁹. Пористость исследованных силикагелей изменялась от 0,2 до 1,17 мл/г. Платинирование силикагелей производилось путем пропитки раствором хлорной пла-

тины. Обнаружено резкое повышение каталитической активности платины с увеличением пористости. При увеличении пористости от 0,2 до 0,5 мг скорость реакции (при одинаковом весовом количестве платины) возрастает приблизительно в пять раз, а при увеличении пористости от 0,5 до 0,7 мг—еще в два раза. Дальнейшее увеличение пористости мало влияет на каталитическую активность платины. К сожалению, в работе отсутствует надежная характеристика структуры силикагелей в отношении величины поверхности и размера пор. Авторы предполагают, что в примененных образцах силикагелей рост общей пористости связан только с увеличением размера пор, а низкую активность образцов с малой пористостью объясняют медленностью диффузии реагирующих веществ в очень тонких капиллярах.

Пористая структура носителя оказывает влияние и на размер кристаллов нанесенной платины. Увеличение внутренней поверхности носителя способствует повышению дисперсности осажденной на нем платины и, соответственно этому, росту каталитической активности, отнесенной к единице веса платины. Наличие чрезмерно тонких пор, меньше 50 Å, может, однако, оказаться вредным, так как тонкие поры после нанесения платины становятся недоступными для молекул реагирующих газов и содержащаяся в них платина не участвует в процессе.

Максимальная активность катализатора при заданном содержании платины достигается при наибольшей величине внутренней поверхности носителя в единице объема и при отсутствии тонких пор диаметром меньше 50 Å.

При высоких температурах, когда на скорость процесса оказывает влияние перенос реагирующего вещества внутри пор, наиболее выгодна смешанная структура носителя, в зернах которого к стенкам крупных пор, размером около 10^{-5} см, примыкают короткие тонкие поры.

Расход платины может быть уменьшен также нанесением ее преимущественно на внешнюю поверхность зерен носителя. Для этого носитель сначала пропитывают избытком восстановителя, а затем обрызгивают раствором соли платины. Того же результата можно достигнуть, подогрев носитель перед обрызгиванием раствором каталитически активного вещества до температуры, более высокой, чем температура кипения растворителя, и поддерживая эту температуру при обрызгивании¹⁰.

§ 2. ОТРАВЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Платиновые катализаторы весьма чувствительны к некоторым примесям, могущим присутствовать в обжиговых газах. Под действием этих примесей—«ядов»—катализатор теряет активность—«отравляется». При этом первые порции яда часто вызывают значительно большее снижение активности платины, чем последующие.

В дальнейшем мы будем выражать отравляемость катализатора (ω) относительным уменьшением константы скорости реакции, происходящим в результате подачи 1 г яда на 1 г платины (для платиновых катализаторов) или на 1 л катализатора (для ванадиевых катализаторов):

$$\omega = - \frac{dk}{kdU} \quad (\text{II, 1})$$

где k —константа скорости реакции;
 dk —изменение константы скорости реакции в результате подачи на катализатор dU г яда.

В случае постоянства ω уравнение (II, 1) можно проинтегрировать:

$$\omega \int_0^U dU = - \int_{k_H}^{k_K} \frac{dk}{k}$$

откуда

$$\omega = \frac{2,303}{U} \lg \frac{k_H}{k_K} \quad (\text{II, 2})$$

где U —общее количество яда, поданное на катализатор;
 k_H —начальное значение константы скорости реакции (до отравления);
 k_K —конечное значение константы скорости реакции (после подачи яда).

Особенно сильное отравление платиновых катализаторов вызывает *трехокись мышьяка*. Отравление трехокисью мышьяка частично обратимо, особенно при высоких температурах, т. е. после прекращения подачи яда активность катализатора частично восстанавливается. Причиной отравления платиновых катализаторов является окисление на поверхности платины трехоксида мышьяка в нелетучую пятиокись, препятствующую взаимодействию реагирующих газов с катализатором.

Отравляемость платиновых катализаторов зависит от количества ранее поглощенного яда. Так, например, опыты, проведенные при 300°, показали¹¹, что в начальный период, при подаче первых двух миллиграммов мышьяка, отравляемость $\omega=600$, а в дальнейшем снижается до $\omega = 23$.

С повышением температуры отравляемость понижается. Так, средняя отравляемость при введении 100 мг мышьяка на 1 г платины, вычисленная из экспериментальных данных¹², при 450° составляла $\omega=61$, а при 600° понижалась до $\omega=32$.

В соответствии с этим кажущаяся энергия активации реакции каталитического окисления двуокиси серы при отравлении катализатора возрастает и, при введении мышьяка в количестве 10% от веса платины, достигает 37 ккал/моль.

В патентной литературе имеются указания, что платина, нанесенная на силикагель, менее чувствительна к действию мышьяка, чем платина на других носителях. Повидимому, защитное действие оказывает носитель, являющийся хорошим сорбентом трехокси мышьяка.

Мышьяковистый водород вследствие легкости его окисления оказывает такое же действие, как и трехокись мышьяка.

Селен и теллур являются очень сильными ядами для платиновых катализаторов. Отравление этими ядами необратимо.

Количественные исследования отравления платинированного асбеста¹² селеном при 450° позволяют вычислить среднюю отравляемость при добавлении 100 мг селена: $\omega = 18$. По отравляемости теллуrom количественных данных нет.

Сурьма по некоторым данным также является очень сильным ядом. Есть указания¹³, что сурьма вредна лишь в больших количествах, когда она механически обволакивает поверхность катализатора. Ввиду малой летучести трехокси сурьмы нет оснований опасаться попадания ее в заметных количествах в газ, получаемый обжигом содержащих сурьму сульфидных руд.

Боденштейн и Финк¹⁴ наблюдали незначительное снижение активности платины при 248° в присутствии больших количеств *углекислоты*. По другим данным^{15,16}, при температурах осуществления контактного процесса в промышленности, углекислота не оказывает вредного действия на платиновые катализаторы, даже если она составляет 10—15% от общего объема газовой смеси.

Окись углерода адсорбируется платиной даже при высоких температурах. Вследствие этого она оказывает отравляющее действие на платиновые катализаторы при осуществлении реакций гидрирования и многих других реакций. В условиях каталитического окисления двуокси серы окись углерода быстро окисляется до углекислоты, не адсорбируемой платиной при высоких температурах, и поэтому не может оказывать вредного влияния. Этот вывод подтверждается экспериментальными исследованиями¹⁶.

Имеются указания¹⁷, что при использовании газа, полученного обжигом руды, подвергавшейся флотации с добавкой *органических соединений*, наблюдается почернение платиновых катализаторов. Возможно, что органические соединения, не полностью сгорают в верхних этажах печей, попадают в обжиговый газ и разлагаются в контактном аппарате с выделением углерода, что приводит к снижению каталитической активности платины. Вызывается ли это снижение активности тем, что поверхность платины покрывается механически углеродом, или на ней образуется неактивное платиноуглеродистое соединение, точно не установлено. Возможность выделения углерода из органических соединений зависит от природы этих соединений, их концентрации, температуры и концентрации кислорода.

Сероводород вызывает отравление платиновых катализаторов при окислении аммиака и при многих других каталитических реакциях. Данных о вредном влиянии сероводорода на платиновые катализаторы в условиях контактного окисления двуокиси серы не имеется.

Хлористый водород, по наблюдению В. Ф. Постникова и Г. Д. Сироткина, вызывает снижение активности платинированного сульфата магния, возрастающее с увеличением содержания HCl в газовой смеси:

Содержание HCl, % объема.	0	0,003	0,04	0,11	0,14	0,18
Активность катализатора, % от начальной	100	61	46	41	28	25,4

После прекращения подачи яда первоначальная активность катализатора быстро восстанавливается.

Хлор вызывает более резкое отравление катализатора. При содержании в газе 0,02% хлора активность платины снижается в 3,6 раза. После прекращения подачи хлора активность восстанавливается, но не полностью. Первоначальной величины активность достигает лишь после продувки катализатора воздухом при 600°.

Ризе¹⁵ наблюдал, что при загрязнении газовой смеси хлористым водородом степень превращения на платинированном сульфате магния снизилась до 42%. В случае примеси хлора степень превращения снизилась в тех же условиях до 57%.

Известен случай, когда не удалось пустить завод, на котором применялись платиновые катализаторы, вследствие того, что в аппарат для сушки газа загрузили по ошибке вместо хлористого кальция хлорную известь и в газе содержалось значительное количество хлора. Проведенные после этого лабораторные опыты подтвердили, что уже небольшое количество хлора или хлористого водорода вызывает сильное отравление платинового катализатора. На одном заводе в Южной Африке сжигалась сицилийская сера, подмоченная при перевозке морской водой и содержавшая 0,02% хлора. При контактировании полученной из нее двуокиси серы степень превращения упала с нормальной величины до 70%, хотя в газе наряду с 8% двуокиси серы могло содержаться не более 20 мг/м³ хлора.

Отравление платиновых катализаторов хлором и хлористым водородом обратимо. После прекращения подачи яда первоначальная активность через некоторое время восстанавливается.

Описан¹⁷ также случай резкого снижения активности платинированного сульфата магния на одном сернокислотном заводе в результате работы на руде, содержавшей *фтор*. При вскрытии аппарата в катализаторе было обнаружено значительное количество двуокиси кремния. Вероятно, в процессе обжига образовывался фторид кремния, который разлагался в дальнейшем на катализаторе с выделением свободной двуокиси кремния, покрывавшей плотным слоем поверхность катализатора. Отравление необрати-

мо, но после обрызгивания отравленной массы разбавленной царской водкой первоначальная активность восстанавливается, вероятно, в результате обновления поверхности платины.

В противоположность этому В. Ф. Постников и Г. Д. Сироткин не наблюдали снижения активности платинированного сульфата магния при наличии в газовой смеси до 0,05% фторида кремния.

Отравление платиновых катализаторов в производственных условиях вызывается чаще всего присутствием в газах соединений мышьяка.

При небольшом снижении активности частичная регенерация катализатора может быть проведена в самом контактном аппарате путем продувки чистой газовой смесью при возможно более высоких температурах. При этом пятиокись мышьяка частично диссоциирует и удаляется из аппарата в виде трехокси. Хорошие результаты получаются при добавлении к газовой смеси, идущей на продувку, хлора или хлористого водорода. В этом случае мышьяк удаляется из аппарата в виде хлористого мышьяка. Возможное снижение активности под влиянием хлора или хлористого водорода не существенно, так как оно обратимо.

При более глубоком отравлении катализатор выгружают из аппарата и регенерируют путем промывки соляной кислотой или смачиванием царской водкой. В последнем случае увеличение каталитической активности достигается за счет обновления поверхности платины. Полностью восстановить первоначальную активность обычно не удается.

§ 3. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ДВУОКСИ СЕРЫ НА ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Первое исследование кинетики окисления двуокиси серы на платиновых катализаторах было произведено Книтчем¹³, динамическим методом с платинированным асбестом. Смесь двуокиси серы с воздухом пропускалась с различной скоростью через 200 мл катализатора, загруженного в фарфоровую трубку. Определялась степень превращения при различных скоростях газа и температурах.

Обработка этих экспериментальных данных показала^{14, 15}, что форма кривых соответствует реакции третьего порядка и для невысоких температур кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dc_{\text{SO}_2}}{d\tau} = kc_{\text{SO}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2} \quad (\text{II, 3})$$

где τ —время;

k —константа скорости реакции;

c_{SO_2} —концентрация двуокиси серы;

c_{O_2} —концентрация кислорода.

Это уравнение, однако, не подтвердилось позднейшими исследова-

дованиями, что следует объяснить несовершенством применявшейся методики, главным недостатком которой являлось несоблюдение условий изотермичности процесса. Вследствие экзотермичности окисления двуокиси серы и большой начальной скорости реакции при высоком содержании двуокиси серы в газовой смеси, как это имело место в опытах Книтча, неизбежен разогрев газовой смеси в начальной зоне катализатора на несколько десятков градусов.

Из кривых Книтча, дающих изменение степени превращения с увеличением времени соприкосновения при различных температурах, можно вычислить зависимость скорости реакции от температуры. Очевидно, что для невысоких температур и небольших степеней превращения двуокиси серы, при которых можно пренебречь скоростью обратной реакции, константы скорости реакции пропорциональны тангенсам углов наклона касательных к соответствующим изотермам в точках, отвечающих одинаковым выходам трехокиси серы.

Предполагая, что зависимость этих констант от температуры подчиняется уравнению Аррениуса и откладывая на осях координат $1/T$ и логарифмы тангенсов углов наклона упомянутых касательных, можно по наклону получаемых прямых вычислить кажущуюся энергию активации. Она оказалась равной 19 ккал/моль.

Более полно кинетика окисления двуокиси серы на платине была изучена Боденштейном и Финком¹⁴, применившими для исследования статический метод. Реакция протекала при постоянном объеме в контактном пространстве, заполненном платиновой сеткой. Скорость реакции определялась по уменьшению давления, измеряемого ртутным манометром. Изотермичность достигалась погружением реакционного сосуда в масляную ванну. Опыты производились при различном содержании двуокиси серы, кислорода и трехокиси серы в газовой смеси при температурах от 150 до 250°.

Оказалось, что при соотношении $c_{SO_2} : c_{O_2} < 3$ скорость реакции прямо пропорциональна концентрации двуокиси серы, не зависит от концентрации кислорода и обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации трехокиси серы:

$$\frac{dc_{SO_2}}{d\tau} = k_1 \frac{c_{SO_2}}{V c_{SO_3}} = k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}} p_{SO_2} \cdot p_{SO_3}^{-0,5} \quad (11, 4)$$

При избытке двуокиси серы скорость реакции пропорциональна концентрации кислорода, не зависит от концентрации двуокиси серы и обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации трехокиси серы:

$$\frac{dc_{SO_2}}{d\tau} = k_2 \frac{c_{O_2}}{V c_{SO_3}} \quad (11, 5)$$

Боденштейн и Финк объяснили такую своеобразную зависимость скорости реакции от концентраций тем, что наиболее медленным является процесс подвода компонентов к поверхности катализатора; сама же реакция на поверхности протекает сравнительно быстро. Для того чтобы достигнуть поверхности платины, компоненты должны продиффундировать через слой трехоксида серы, адсорбированной на поверхности.

Кислород, диффундируя быстрее благодаря меньшей плотности, находится на поверхности платины в избытке, и поэтому скорость всего процесса определяется скоростью диффузии двуокиси серы, прямо пропорциональной ее концентрации в газовой фазе и обратно пропорциональной толщине слоя адсорбированной трехоксида серы. Полагая, по аналогии с другими газами, что количество адсорбированной трехоксида серы прямо пропорционально корню квадратному из ее концентрации, приходим к формуле (II, 4). При избытке в газовой фазе двуокиси серы скорость всего процесса определяется скоростью диффузии кислорода, — соответственно для скорости реакции получаем уравнение (II, 5).

Исследования адсорбции трехоксида серы показали, что при температуре контактного процесса адсорбируется такое количество трехоксида серы, которое может образоваться на поверхности слоя не толще мономолекулярного. Результаты этих исследований заставили Боденштейна¹⁹ изменить свое прежнее объяснение механизма процесса и, вместо представления о диффузии из газового объема к поверхности катализатора, ввести понятие о диффузии компонентов, уже адсорбированных на поверхности, к активным участкам, на которых только и может осуществляться реакция. При этом предполагалось, что адсорбированная трехокись серы замедляет скорость двухмерной диффузии двуокиси серы.

Это объяснение, по нашему мнению, также мало убедительно. Нетрудно подсчитать, что при парциальном давлении двуокиси серы порядка десятых долей атмосферы (как в опытах Боденштейна и Финка) число ударов о поверхность настолько превышает число реагирующих молекул, что поверхностная диффузия могла бы оказывать заметное влияние на концентрацию двуокиси серы вблизи активных участков лишь в том случае, если бы эти участки занимали менее 10^{-8} общей поверхности. Последнее предположение весьма мало вероятно.

Исследования Боденштейна и Финка проводились при низких температурах, что позволяло не учитывать скорости обратной реакции. Для заводских условий, когда процесс проводится при $450-600^\circ$, пренебрегать обратной реакцией уже нельзя и уравнения (II, 4) и (II, 5) для этих условий неприемлемы.

Температурный коэффициент скорости реакции Боденштейн и Финк нашли равным 1,37, что соответствует кажущейся энергии активации около 15 ккал/моль с колебаниями от 14 до 19,7 ккал/моль. Кажущаяся энергия активации, вычисляемая по результатам

опытов Бодлендера и Коппена²⁰, работавших по сходному методу (в температурном интервале 182—302°), оказывается равной около 14 ккал/моль.

В 1925 г. Льюис и Рис¹⁸ сделали попытку построить оптимальный температурный режим контактных аппаратов на основании кинетических исследований Книтча. Ввиду упомянутых на стр. 102 недостатков этого исследования опыты были повторены с применением более совершенной методики²¹. Исследование проведено с платинированным асбестом при температурах 400—450° динамическим методом. Во избежание перегрева начальных зон катализатора применялась газовая смесь, содержащая не более 0,5% двуокиси серы. U-образную контактную трубку помещали в ванну с расплавленным свинцом, в которой поддерживалась постоянная температура.

В результате исследований, проводившихся с газовыми смесями, содержащими двуокись серы, кислород и трехокись серы в различных соотношениях, Льюис и Рис пришли к выводу, что ни при расчетах по уравнению третьего порядка, ни при расчетах по уравнению (II, 4) не получается постоянных значений констант скорости реакции. Вывод в отношении уравнения (II, 4), впрочем, несправедлив, так как при расчетах констант были допущены арифметические ошибки. По данным своих опытов Льюис и Рис вывели новое уравнение для скорости реакции:

$$\frac{dc_{\text{SO}_2}}{dz} = kc_{\text{SO}_2} \left(\ln \frac{c'_{\text{SO}_2}}{c_{\text{SO}_2}} - \ln \frac{c_{\text{SO}_3}}{c_{\text{SO}_2}} \right) \quad (\text{II, 6})$$

где c'_{SO_2} и c'_{SO_3} — соответственно равновесные концентрации двуокиси и трехокиси серы в условиях опыта.

Уравнение (II, 6) теоретически не обосновано и является лишь обобщением результатов данного исследования. При обработке результатов опытов Льюиса и Риса по уравнению (II, 4) колебания в значениях констант получаются не большие, чем при обработке по уравнению (II, 6).

Кажущаяся энергия активации, вычисленная из опытов Льюиса и Риса, составляет 16,5 ккал/моль.

Тэйлор и Ленер²² исследовали кинетику окисления двуокиси серы на платине статическим методом по способу нагретой проволоки, что позволило изучать процесс при значительно более высоких температурах, чем в опытах Боденштейна и Финка, а именно в интервале 525—700°. Скорость реакции вычислялась по уменьшению давления. Изучалась скорость как прямой реакции, так и обратной. Однако не удалось выразить скорость образования и разложения трехокиси серы в виде разности скоростей прямой и обратной реакций. Для образования трехокиси серы Тэйлор и Ленер нашли, в отличие от уравнения

(II, 4), что скорость реакции пропорциональна разности текущей и равновесной концентрации двуокиси серы, т. е.

$$\frac{dc_{\text{SO}_2}}{d\tau} = k_1 \frac{c_{\text{SO}_2} - c'_{\text{SO}_2}}{V c_{\text{SO}_3}} \quad (\text{II, 7})$$

Эта формула, в противоположность уравнению (II,4), применима при температурах выше 400° , при которых нельзя пренебрегать обратной реакцией.

Для скорости разложения трехокиси серы было получено следующее выражение:

$$\frac{dc_{\text{SO}_2}}{d\tau} = k_2 (c_{\text{SO}_3} - c'_{\text{SO}_3}) \quad (\text{II, 8})$$

Кажущаяся энергия активации прямой реакции в двух сериях опытов найдена $15,75$ ккал/моль и $16,4$ ккал/моль. Энергия активации обратной реакции 40 ккал/моль.

Отсюда следует, что молекулярность (ν) реакции окисления двуокиси серы на платине составляет:

$$\frac{40\,000 - 16\,000}{22\,800} \approx 1$$

где $22\,800$ —теплота реакции окисления одного моля двуокиси серы до трехокиси серы.

Для объяснения найденной зависимости скорости реакции от концентраций двуокиси и трехокиси серы Тэйлор и Ленер предположили, что скорость реакции определяется скоростью взаимодействия молекул двуокиси серы из газовой фазы с кислородом, адсорбированным на активных местах. Независимость скорости реакции от концентрации кислорода они объяснили его значительной адсорбцией, а замедляющее действие трехокиси серы частичным вытеснением кислорода с поверхности. Это не вполне последовательно, так как в случае одновременной адсорбции кислорода и трехокиси серы доля поверхности, занятая кислородом, обязательно должна зависеть от отношения концентраций кислорода и трехокиси серы, а не только от концентрации последней, как это предполагают Тэйлор и Ленер. Аналогично надо было бы ожидать значительной зависимости скорости обратной реакции от концентрации кислорода. Наконец, остается необоснованной и самая форма кинетических уравнений, в которые входят разности действительных и равновесных концентраций.

Общее кинетическое уравнение для окисления двуокиси серы на платине предложили также Уихара и Ватсон²³. Они предположили, что наиболее медленным этапом является взаимодействие адсорбированных молекул двуокиси серы с атомами кислорода. Предполагая, что поверхность катализатора однородна, силы отталкивания между адсорбированными молекулами отсутствуют

и молекулы кислорода при адсорбции диссоциируют на атомы, они пришли к следующему уравнению скорости реакции:

$$\omega = \frac{k}{1 + p_{\text{SO}_2} a_{\text{SO}_2} + \sqrt{p_{\text{O}_2} a_{\text{O}_2} + p_{\text{SO}_2} a_{\text{SO}_2}} \left(p_{\text{SO}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}} - \frac{p_{\text{SO}_2}}{K_p} \right)}$$

где ω — скорость реакции, измеряемая числом кг-моль двуокиси серы, испытывающих превращение в 1 час на 1 кг катализатора;

k — константа скорости реакции, $k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$;

$a_{\text{SO}_2}, a_{\text{O}_2}, a_{\text{SO}_3}$ — коэффициенты адсорбции соответствующих компонентов; $E = 3650$ кал/моль.

Это уравнение содержит 4 коэффициента, зависящих от температуры, которые должны быть определены из экспериментальных данных.

Обработывая данные Льюиса и Риса²¹, полученные для платинированного асбеста, содержащего 7% платины, и предположив, что в этих опытах отсутствовало влияние процессов переноса, Уихара и Ватсон нашли следующие значения постоянных:

$$a_{\text{O}_2} = e^{\frac{20360}{RT} - \frac{23}{R}} \quad a_{\text{SO}_2} \approx 0 \quad a_{\text{SO}_3} = e^{\frac{21400}{RT} - \frac{23}{R}}$$

Для энергии активации они получили чрезвычайно низкое значение $E = 3620$ кал/моль, не согласующееся с экспериментальными данными других исследователей.

В дальнейшем, основываясь на экспериментальных данных Хурта²⁴, исследовавшего скорость окисления двуокиси серы на двух платиновых катализаторах, состав которых не указан, Хауген и Ватсон²⁵ приняли значение энергии активации 16 000 кал/моль, и для коэффициента адсорбции трехокиси серы получили несколько иное выражение:

$$a_{\text{SO}_3} = e^{\frac{16800}{RT} - \frac{17,51}{R}}$$

Но и при этих значениях постоянных уравнение Уихара и Ватсона плохо согласуется с экспериментальными данными. Так, из этого уравнения следует, что при изменении концентрации кислорода скорость реакции должна проходить через максимум. При 450° начальная скорость реакции в отсутствие трехокиси серы должна достигать максимального значения при концентрации кислорода, соответствующей давлению 0,075 ат, в присутствии трехокиси серы — при несколько более высокой концентрации кислорода. Однако экспериментальными данными существование оптимума концентрации кислорода не подтверждается. Несоответствие с экспериментом обнаруживается также в зависимости скорости реакции от температуры. Из уравнения Уихара и Ватсона вытекает, что вследствие зависимости коэффициентов адсорбции от температуры изменение скорости реакции с температурой не подчиняется уравнению Аррениуса, что не соответствует опытным данным.

Из приведенного обзора видно, что уравнения кинетики окисления двуокиси серы на платине, установленные эмпирически, не нашли рационального теоретического истолкования. Серьезным недостатком этих уравнений является также ограниченная область их применения. В случае смесей с различным соотношением концентраций двуокиси серы и кислорода, для прямой

и обратной реакции приходится пользоваться различными уравнениями с разными, не связанными между собой значениями констант скорости.

Для устранения этого недостатка и выяснения связи между константами скорости прямой и обратной реакции В. П. Плигунов по предложению автора измерил скорости образования и разложения трюхокси серы при более высоких температурах²⁶. Скорость прямой реакции исследовалась в интервале 530—750° и обратной—в интервале 690—850°. Исследование проводилось статическим методом; в качестве катализатора применялась нагрываемая током платиновая проволока. Для устранения искажений, вызываемых неравномерной температурой платиновой проволоки, концы ее, прилегающие к выводам, дезактивировались золочением. Изменение состава газовой смеси достигалось вымораживанием части трюхокси серы в отдельных отростках с последующей их отпайкой. Благодаря этому удалось во всех сериях опытов сохранить неизменной активность платиновой проволоки, что позволило сопоставлять между собой результаты измерений скорости реакции при различных начальных составах газовой смеси.

Предварительная обработка полученных результатов показала, что скорость образования трюхокси серы удовлетворительно передается уравнением (II,7), «константы» же k_2 , вычисленные по уравнению (II, 8) из опытов по разложению трюхокси серы, заметно уменьшаются с повышением концентраций двуокиси серы и кислорода. Поскольку опыты были поставлены только с газовыми смесями стехиометрического состава, нельзя было непосредственно установить, который из этих газов снижает скорость разложения трюхокси серы.

Подробная обработка результатов описанного исследования и вывод кинетического уравнения приведены на стр. 112 и 118.

В заключение обзора кинетических исследований рассмотрим вопрос об изменении кажущейся энергии активации при окислении двуокиси серы на платине, имеющий существенное значение для определения оптимальных температур контактирования.

Ряд исследователей 18,27,28,29 полагает, что константы скорости окисления двуокиси серы на платине достигают максимального значения при 525° и при дальнейшем повышении температуры быстро снижаются. Это соответствует снижению кажущейся энергии активации с повышением температуры и переходу к отрицательным значениям энергии активации при температуре выше 525°. Во избежание недоразумений необходимо подчеркнуть, что здесь идет речь об уменьшении скорости образования трюхокси серы при повышении температуры не в результате ускорения обратной реакции, а вследствие уменьшения скорости прямой реакции.

Против возможности существования подобного максимума активности нельзя привести каких-либо принципиальных доводов. Наличие максимума может быть связано, например, с изменением характера адсорбции отдельных компонентов, влияющего на форму кинетического уравнения, в результате чего кажущаяся энергия активации может изменяться на величину теплоты адсорбции одного из компонентов. Подобным изменением характера адсорбции вызвано, вероятно, наличие максимума на кривой зависимости скорости

окисления окиси азота на активированном угле от температуры³⁰. Максимум скорости реакции возможен также, если при высоких температурах активный компонент катализатора обратимо превращается в соединение с пониженной каталитической активностью.

Ознакомление с работами перечисленных выше исследователей, указывающих на наличие температурного максимума активности катализатора, показывает, что все эти исследователи основываются на одной и той же экспериментальной работе. Так, Башаляр ссылается на Льюиса и Риса, последние же пришли к выводу о существовании максимума не на основании оригинального исследования, а путем обработки экспериментальных данных Книтча. Сальсас Серра также исходит в своей работе из данных Книтча.

Таким образом, единственным экспериментальным основанием для заключения о наличии максимума активности для платины является работа Книтча¹³.

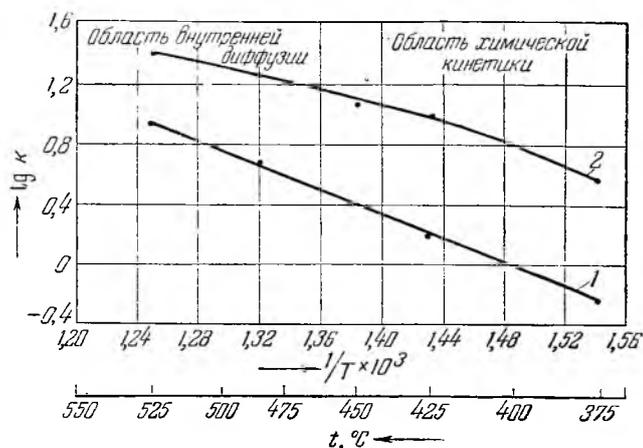


Рис. 10. Зависимость активности платинированного силикагеля от температуры:

1—силикагель, содержащий 0,02% платины; 2—силикагель, содержащий 0,3% платины.

Мы уже указывали выше, что использованная Книтчем методика не позволяла избежать местных перегревов. К тому же при температурах выше 500° достигаемые выходы близки к равновесным. Высокотемпературные опыты Книтча поэтому мало пригодны для кинетических выводов, а наклон начальных участков изотерм вообще не может быть определен с какой-либо степенью надежности. Сам Книтч отнюдь не пытался делать из результатов этой части своей работы столь далеко идущих выводов.

Надо поэтому признать, что утверждение о существовании максимума активности платины при 525° не имеет надежной экспериментальной основы.

Из сопоставления данных ряда исследователей следует, что энергия активации окисления двуокиси серы на массивной платине в интервале температур от 150 до 700° постоянна и составляет около 17 ккал/моль.

Этот вывод не может быть, однако, полностью перенесен на промышленные платиновые катализаторы, приготовляемые путем нанесения платины на пористые зернистые носители или волокнистый асбест, на которых процесс может протекать при высоких температурах во внутренней или даже во внешней диффузионных областях.

Как показано выше (стр. 71 и 80), наблюдаемая энергия активации при протекании процесса во внутренней диффузионной области снижается до половины значения, характерного для кинетической области, или до величины порядка 1÷3 ккал/моль при переходе во внешнюю диффузионную область. На рис. 10

в координатах $\lg k, 1/T$ приведены результаты испытания каталитической активности платинированного силикагеля, содержащего 0,02 и 0,5% платины. Для образца, содержащего 0,02% платины, все экспериментальные точки в интервале температур $375-525^\circ$ лежат на одной прямой, наклон которой отвечает энергии активации около 18 ккал/моль. Для более активного образца, содержащего 0,5% платины, этот наклон сохраняется только до 425° , а при более высоких температурах уменьшается до величины, отвечающей энергии активации около 10 ккал/моль, что указывает на переход во внутреннюю диффузионную область. При еще более высоких температурах надо ожидать дальнейшего снижения энергии активации в связи с переходом во внешнюю диффузионную область.

Итак, для промышленных платиновых катализаторов при высоких температурах можно ожидать снижения наблюдаемой энергии активации, но нет никаких оснований предполагать переход к отрицательным значениям и, следовательно, к появлению максимума активности при высоких температурах.

4. МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ДВУОКСИ СЕРЫ НА ПЛАТИНЕ

Взаимодействие платины с кислородом

Процесс разрыва связи в молекуле кислорода, необходимый для протекания гомогенного окисления двуокиси серы, требует очень большой энергии активации. Поэтому причину каталитического ускорения реакции в присутствии платины надо искать в образовании промежуточных поверхностных соединений платины с кислородом, в которых атомы кислорода менее прочно связаны, а следовательно, более реакционноспособны.

Взаимодействию платины с кислородом посвящено большое число работ, результаты которых, однако, трудно согласовать между собой. Противоречия начинаются с вопроса об образовании и области устойчивости кристаллических безводных окислов платины.

Согласно Л. Велеру³¹ при нагревании тонкодисперсной платины в токе кислорода при $420-450^\circ$ частично образуется закись платины PtO. Электронографические исследования не подтвердили, однако, образования в этих условиях, а также и при более высоких температурах новой фазы^{32,33}.

Безводные окислы платины не могут быть получены и из гидратов соответствующих окислов. Для полного удаления влаги требуется нагревание до температур выше 600° , при которых наступает диссоциация окислов^{34,35,36}.

Есть указания³⁷ на образование окислов в результате непосредственного воздействия кислорода на платину при высоких давлениях. Продукт, отвечающий по составу закиси платины PtO, получается при $420-440^\circ$ и давлении 8—8,5 ат, при более высоких давлениях (150 ат) содержание кислорода приближается к величине, соответствующей двуокиси платины PtO₂. Рентгенографическое исследование показало, однако, что фазовые превращения при этом не происходят³⁸. Повидимому, происходит лишь растворение кислорода без изменения кристаллической решетки платины.

В ряде работ имеются указания на образование окислов платины при ее испарении или катодном распылении. При нагревании платиновой проволоки при 1130—1630° в присутствии кислорода происходит большая потеря в весе, чем при нагревании в вакууме^{39,40}. Образующийся на стенках коричневый налет, как показывает сравнение потери в весе платины с количеством связанного кислорода, имеет состав, близкий к двуокиси платины PtO₂. Авторы исследований полагают, что образование окисла происходит как на поверхности платинового катализатора, с которой он затем испаряется, так и путем взаимодействия паров платины с кислородом в газовой фазе.

Энергия активации поверхностной реакции близка к теплоте испарения двуокиси платины с поверхности платины и составляет 62—64 ккал/моль в интервале температур 1230—1630°⁴¹.

При разряде в кислороде^{42,43} и при катодном распылении платины⁴⁴ образуются коричневые налеты, содержащие двуокись платины. При действии на гремучую смесь они вначале каталитически неактивны, но после некоторого индукционного периода становятся активными. В конце индукционного периода пленки чернеют, в них появляется тонкодисперсная платина.

В противоположность окислам, образующим отдельную фазу, поверхностные соединения кислорода с платиной отличаются большой прочностью. Адсорбированный кислород не может быть полностью удален с поверхности платины даже при длительной откачке при высоких температурах, близких к температуре плавления платины.

Из приведенных наблюдений можно, по нашему мнению, заключить, что платина обладает большим сродством к кислороду и что соединение атомов платины с кислородом сопровождается значительным уменьшением свободной энергии. Тем не менее устойчивой твердой фазой в системе платина—кислород является металлическая платина, так как энергия образования кристаллов металлической платины (теплота конденсации около 128 ккал/г-атом), повидимому, значительно превосходит теплоту конденсации окислов. Связь между платиной и кислородом может поэтому возникать лишь при нарушении нормальной связи между атомами платины в кристалле, а именно на поверхности кристаллов, при испарении или катодном распылении.

Благодаря значительному сродству платины к кислороду при достаточной устойчивости кристаллической решетки поверхность платины способна связывать кислород с силой, достаточной для разрыва связи в молекуле кислорода, причем способность кислорода к взаимодействию с окисляющимися веществами сохраняется. Таким путем сглаживается высокий энергетический барьер, обусловливаемый при окислительных реакциях высокой энергией диссоциации молекул кислорода.

Таким образом, в условиях каталитического окисления двуокиси серы надо считаться с существованием поверхностных соединений платины с кислородом; образование же кристаллических окислов исключается.

Количество кислорода, связываемое поверхностью платины при низких температурах, близко к количеству, отвечающему образованию мономолекулярного слоя.

С повышением температуры количество связываемого кислорода возрастает. По данным Рэйшауэра⁴⁵ количество кислорода, адсорбированное гладкой платиной при высоких температурах, в пять раз превышает количество, отвечающее покрытию видимой поверхности мономолекулярным слоем. При измерении (методом катодной поляризации) адсорбции кислорода гладкой платиной установлено⁴⁶, что после прогрева платины в течение 10 сек. на воздухе при 900° на ее поверхности адсорбируется приблизительно столько же атомов кислорода, сколько атомов платины находится на этой поверхности. При более длительном прогреве (120 мин.) количество адсорбированного кислорода возрастает в 2,5 раза.

По другим данным⁴⁷ количество кислорода, связываемое массивной платиной, при комнатной температуре отвечает долям монослоя. С повышением температуры от 200 до 800° количество связанного кислорода возрастает до величины, соответствующей сотням монослоев.

Теплота адсорбции кислорода платиновой чернью измерялась калориметрически Тэйлором, Перри и Кистяковским⁴⁸. Они нашли, что дифференциальные теплоты адсорбции кислорода снижаются с увеличением степени заполнения поверхности (в пределах от 100 до 40 ккал/моль). В противоположность этому Мэкстед и Хассид⁴⁹ получили для дифференциальной теплоты адсорбции в широком интервале заполнения поверхности кислородом постоянное значение, равное 60 ккал/моль. Нанесение платины на носитель (асбест) заметно не меняет величину теплоты адсорбции кислорода⁵⁰.

Высокое значение теплоты адсорбции показывает, что кислород связывается с платиной химически, образуя поверхностные соединения.

Скорость адсорбции кислорода платиной на первых стадиях настолько велика, что ее трудно измерить с достаточной точностью. Начальная скорость адсорбции кислорода платиновой чернью пропорциональна давлению кислорода и, повидимому, определяется скоростью подвода кислорода к поверхности. После достижения на поверхности определенной концентрации кислорода адсорбция резко замедляется. Энергия активации этой медленной стадии составляет 4—5 ккал/моль.

Существенно, что адсорбция кислорода протекает значительно быстрее каталитического окисления двуокиси серы и характеризуется почти в три раза меньшей величиной энергии активации.

Для решения вопроса о том, сопровождается ли адсорбция кислорода диссоциацией на атомы, Н. И. Кобозев и В. Л. Анохин⁵¹ пытались определить методом электронных ударов энергию возбуждения адсорбированного кислорода. Из полученных данных был сделан вывод, что на поверхности платины кислород находится как в атомарном, так и в молекулярном состоянии.

Большинство исследователей считает, что связываемый платиной кислород находится на ее поверхности в виде отдельных атомов.

Вывод общего кинетического уравнения

В соответствии с развитой в первой главе (стр. 62) общей схемой механизма каталитического окисления двуокиси серы, окисление последней складывается из следующих этапов:

- 1) адсорбция кислорода;
- 2) адсорбция двуокиси серы на поверхности платины, покрытой кислородом:



3) перегруппировка электронов, приводящая к образованию на поверхности платины молекул трехокиси серы;

4) удаление молекул трехокиси серы с поверхности платины.

Для решения вопроса о том, какой из этих этапов является самым медленным, определяющим скорость всего процесса, надо сопоставить экспериментально найденные кинетические уравнения реакции окисления двуокиси серы на платине с выведенными выше теоретическими уравнениями (табл. 6, стр. 65). Из экспериментальных данных бесспорно следует, что скорость прямой реакции замедляется с увеличением концентрации трехокиси серы. Это заставляет считать, что четвертый этап не может быть лимитирующим, так как в этом случае скорость прямой реакции не зависела бы от концентрации трехокиси серы. Из кинетических уравнений, выведенных для оставшихся трех случаев, в наилучшем соответствии с экспериментальными данными находится кинетическое уравнение, выведенное из предположения, что лимитирующим этапом является адсорбция двуокиси серы [уравнение (I, 40), стр. 63].

Такое предположение подкрепляется тем, что скорость адсорбции кислорода на платине велика и значительно превышает скорость окисления двуокиси серы. Кроме того, из опытов Тэйлора и Ленера следует, что молекулярность контактного окисления двуокиси серы на платине равна единице, в то время как если бы лимитирующей являлась первая стадия, молекулярность должна была бы равняться двум.

Если на основании сказанного принять, что лимитирующим является второй этап, причем адсорбция кислорода велика, ад-

сорбция двуокиси серы осуществляется со средней силой, а адсорбция трехокиси серы мала, то согласно уравнениям (I, 40) и (I, 41) скорость прямой реакции составит:

$$w_1 = k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}} p_{O_2}^{0,5\alpha} \cdot p_{SO_2} \cdot p_{SO_3}^{-\alpha} \quad (II, 9)$$

где $E_1 = \varepsilon_1 + \alpha \lambda_{SO_2} - \alpha Q$ — энергия активации прямой реакции, а скорость обратной реакции:

$$w_2 = k_2^0 e^{-\frac{E_2}{RT}} \cdot p_{O_2}^{-0,5(1-\alpha)} \cdot p_{SO_3}^{(1-\alpha)} \quad (II, 10)$$

где $E_2 = \varepsilon_2 - (1 - \alpha) \lambda_{SO_3} + (1 - \alpha) Q$ — энергия активации обратной реакции.

Из сравнения уравнения (II, 9) с экспериментальным уравнением (II, 4) для прямой реакции.

$$w_1 = k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}} p_{SO_2} \cdot p_{SO_3}^{-0,5}$$

следует, что $\alpha = 0,5$.

Подставляя эту величину в уравнение (II, 9), получим:

$$w_1 = k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}} \cdot p_{O_2}^{0,25} \cdot p_{SO_2} \cdot p_{SO_3}^{-0,5} \quad (II, 11)$$

и аналогично для скорости обратной реакции:

$$w_2 = k_2^0 e^{-\frac{E_2}{RT}} \cdot p_{O_2}^{-0,25} \cdot p_{SO_3}^{0,5} \quad (II, 12)$$

Единственным различием между теоретическим и экспериментальным уравнениями является зависимость скорости прямой реакции от концентрации кислорода. Надо, однако, учесть, что Боденштейн и Финк установили справедливость уравнения (II, 4) лишь для смесей с отношением $p_{SO_2} : p_{O_2} < 3$, для смесей же, в которых $p_{SO_2} : p_{O_2} \geq 3$, они обнаружили значительную зависимость скорости реакции от концентрации кислорода, выражаемую уравнением (II, 5).

Требуемое уравнением (II, 12) уменьшение скорости обратной реакции с увеличением парциального давления кислорода хорошо согласуется с экспериментальными данными В. П. Плигунова о торможении реакции разложения трехокиси серы продуктами диссоциации.

Воспользовавшись уравнением (II, 11) для обработки экспериментальных данных Боденштейна и Финка, мы установили в большинстве случаев удовлетворительное постоянство констант как для серий опытов, в которых отношение парциальных давлений $p_{SO_2} : p_{O_2} < 3$, так и для опытов с избытком двуокиси серы.

Таким образом, теоретическое уравнение (II, 11) оказывается более общим, чем уравнение (II, 4), и может быть применено к газовым смесям любого состава.

Для проверки справедливости уравнения (II, 11) автор попытался применить его к экспериментальным данным Тэйлора и Ленера, полученным при высоких температурах, т. е. в условиях, когда приходится одновременно учитывать скорости как прямой, так и обратной реакции. В этом случае

$$\frac{dp_{\text{SO}_2}}{d\tau} = k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}} \cdot p_{\text{O}_2}^{0.25} \cdot p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{SO}_2}^{-0.5} - k_2^0 e^{-\frac{E_2}{RT}} \cdot p_{\text{O}_2}^{-0.25} \cdot p_{\text{SO}_2}^{0.5}$$

Так как

$$\frac{k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}}}{k_2^0 e^{-\frac{E_2}{RT}}} = K_p$$

то

$$\frac{dp_{\text{SO}_2}}{d\tau} = k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}} \frac{p_{\text{O}_2}^{0.25} \cdot p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_2}^{0.5}} \left(1 - \frac{p_{\text{SO}_2}}{K_p \cdot p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0.5}} \right) \quad (\text{II, 13})$$

Введем в уравнение (II, 13) начальные давления реагирующих веществ.

Пусть $p_{\text{SO}_2}^0$ — начальное давление двуокиси серы, $p_{\text{O}_2}^0$ — начальное давление кислорода, ΔP — изменение давления за время τ . Тогда

$$\begin{aligned} \frac{dP}{d\tau} &= \frac{1}{2} \frac{dp_{\text{SO}_2}}{d\tau} = \\ &= \frac{k_1^0}{2} e^{-\frac{E_1}{RT}} \frac{(p_{\text{O}_2}^0 - \Delta P)^{0.25} (p_{\text{SO}_2}^0 - 2\Delta P)}{(2\Delta P)^{0.5}} \left[1 - \frac{2\Delta P}{K_p (p_{\text{SO}_2}^0 - 2\Delta P) (p_{\text{O}_2}^0 - \Delta P)^{0.25}} \right] \end{aligned} \quad (\text{II, 14})$$

Это уравнение было использовано автором при обработке результатов измерения скорости образования и разложения

трехокиси серы. Константы $k_{1e}^0 e^{-\frac{E_1}{RT}}$ вычислялись путем графического интегрирования.

Таким путем были обработаны все экспериментальные данные Тэйлора и Ленера и показано удовлетворительное постоянство констант скорости реакции в пределах отдельных опытов²⁶.

Сопоставление между собой констант скорости для различных серий невозможно, так как в опытах Тэйлора и Ленера активность платины менялась в каждой серии опытов. Можно лишь сравнивать константы скорости реакции для отдельных опытов

в пределах каждой серии. При этом особенно интересно, что значения констант скорости прямой реакции (k_1), вычисленные из данных опытов по разложению трюокси си серы, хорошо совпадают со значениями этих констант, вычисленными по скорости ее образования (табл. 7).

Таблица 7

Константы скорости прямой реакции, вычисленные по данным Тэйлора и Ленера по уравнению (II,14)

Температура °C	Серия опытов	Константа скорости реакции	
		вычисленная по скорости образования SO_2	вычисленная по скорости разложения SO_2
525	D	0,48	—
665	A	7,64	6,43
	C	3,36	3,54
	D	1,90	1,21
	E	3,08	3,08
700	A	10,2	11,0

Из приведенных данных видно, что расхождения в величинах констант не выходят за пределы возможных ошибок опыта, довольно значительных в исследовании Тэйлора и Ленера, так как температуры, вычисленные по равновесным концентрациям для разных серий опытов при одинаковом сопротивлении платиновой проволоки, колеблются в пределах 12° . Найденное совпадение констант является надежным доказательством правильности предложенного кинетического уравнения. Сравнивая константы скорости реакции для разных температур в пределах одной серии, можно вычислить энергию активации (кажущуюся) прямой реакции, которая для серии A (опыты при 665 и 700°) составила 15 ккал/моль, а для серии D (опыты при 665 и 525°) оказалась равной $14,65$ ккал/моль.

Поскольку при выводе кинетического уравнения (II, 11) молекулярность принята равной единице, энергия активации обратной реакции должна быть больше, чем для прямой реакции, на величину теплоты окисления одного моля двуокиси серы, т. е. составит $14,65 + 22,65 = 37,3$ ккал/моль.

Аналогичная обработка экспериментальных данных В. П. Плигунова показала удовлетворительное постоянство констант скорости реакции в пределах точности опыта. Хорошее совпадение

наблюдается для констант, вычисленных из всех серий опытов как по образованию, так и по разложению трехоксида серы (табл. 8).

Таблица 8

Константы скорости прямой реакции, вычисленные по данным В. П. Плигунова

Температура °С	Серия опытов	Константы скорости реакции		
		вычисленные по скорости образова- ния SO ₂	вычисленные по скорости разложе- ния SO ₂	среднее значение
535	1	0,87	—	0,88
	2	0,83	—	
	3	0,94	—	
593	1	1,46	—	1,46
650	1	1,80	—	1,80
687	1	2,38	2,35	2,42
	2	2,54	2,55	
	3	2,38	2,34	
760	1	3,20	—	3,19
	2	3,05	(2,09)	
	3	3,26	3,23	
850	1	—	5,53	5,30
	2	—	5,45	
	3	—	4,90	

Кажущаяся энергия активации прямой реакции, вычисленная из данных В. П. Плигунова, составляет всего 11 ккал/моль, т. е. она значительно ниже, чем вычисленная Тэйлором и Ленером. Соответственно кажущаяся энергия активации обратной реакции составляет 33,65 ккал/моль. Возможно, что это расхождение связано с диффузионным торможением, имевшим место в опытах В. П. Плигунова при высоких температурах.

Итак, вопреки мнению Тэйлора и Ленера, скорости реакций образования и разложения трехоксида серы могут быть выражены одним кинетическим уравнением, приводящим, при экстра-

поляции к состоянию равновесия, к закону действия масс. Это кинетическое уравнение логически вытекает из определенных представлений о механизме контактного окисления двуокиси серы на платине, а именно из предположения, что лимитирующим этапом процесса является адсорбция двуокиси серы на поверхности платины, покрытой кислородом. Возможно, что эта адсорбция непосредственно приводит к образованию на поверхности катализатора трехокиси серы. Остальные этапы—отщепление трехокиси серы и адсорбция кислорода—осуществляются настолько быстро, что концентрация адсорбированных молекул двуокиси серы на поверхности оказывается близкой к равновесной по отношению к концентрации трехокиси серы и кислорода в газовой фазе. Замедляющее влияние трехокиси серы на скорость прямой реакции объясняется увеличением доли поверхности, занятой двуокисью серы, с ростом концентрации трехокиси серы в газовой фазе. Скорости образования и разложения трехокиси серы рассматриваются как разности скоростей прямой и обратной реакции.

Предполагаемое кинетическое уравнение, содержащее лишь одну независимую постоянную k_1 , может быть использовано для расчета реакций образования и разложения трехокиси серы при любом соотношении концентраций двуокиси серы и кислорода.

Для характеристики абсолютной величины скорости реакции отнесем найденные выше константы к единице поверхности платины на единицу объема реакционного сосуда.

У Боденштейна и Финка емкость реакционного сосуда составляла 100 мл, поверхность платиновой сетки 4600 см². У Тэйлора и Ленера поверхность активной платиновой нити равнялась 1,2 см², емкость реакционного сосуда, к сожалению, не указана, но, основываясь на длине нити, мы приняли ее равной 150 мл. В опытах В. П. Плигунова емкость реакционного сосуда равнялась 700 мл, поверхность платиновой проволоки 0,9 см².

Исходя из этих данных, получаем следующие значения предэкспоненциальных множителей в выражении для константы скорости прямой реакции (k_1^0):

Из опытов Тэйлора и Ленера (серия D)	4,3 · 10 ³
» » Боденштейна и Финка	1,1 · 10 ³
» » Плигунова	5,5 · 10 ³

Значение предэкспоненциального множителя в выражении для константы скорости реакции можно оценить теоретически с помощью метода переходного состояния, исходя из предположения, что лимитирующим этапом является адсорбция двуокиси серы на поверхности платины, покрытой кислородом. Расчет дает величину примерно в 10 раз меньше экспериментальной.

Точность расчетного метода допускает ошибку на два порядка. Расчет поэтому показывает лишь, что предлагаемая схема

реакционного механизма не находится в грубом противоречии с экспериментальными данными об абсолютной скорости реакции.

Интересно, что каталитическая активность платины, отнесенная к единице поверхности, мало зависит от способа приготовления катализатора и его термической обработки⁵². Как видно из табл. 9, удельная каталитическая активность массивной платины и высокодисперсной платины, нанесенной на тонкопористые носители, примерно одинакова.

Таблица 9

Удельная активность различных платиновых катализаторов при окислении двуокиси серы

Катализатор	Средний размер кристаллов платины Å	Поверхность 1 г платины м ²	Константа скорости	
			рассчитанная на 1 г платины	рассчитанная на 1 м ² поверхности платины
Платинированный силикагель (0,2% Pt) . . .	100	30	1,1 · 10 ³	37
Платинированный силикагель (0,5% Pt) . . .	100	70	2,8 · 10 ³	40
Губчатая платина . . .	16 500	0,17	3,9	23
Платиновая проволока .	—	1,02 · 10 ⁻³	4,4 · 10 ⁻²	43
Платиновая сетка . . .	—	2,3 · 10 ⁻³	0,11	48
Платиновая жесть . . .	—	6,9 · 10 ⁻⁴	0,12	174

Расчет количества катализатора

Выведенное выше уравнение (II, 13) может быть использовано для расчета количества катализатора, требуемого для достижения определенной степени превращения в заданных условиях. С этой целью уравнение (II, 13) удобно преобразовать.

Пусть значение константы скорости реакции соответствует фиктивному времени соприкосновения. Обозначим через x степень превращения. Тогда, если пренебречь изменением объема в процессе реакции, что почти всегда допустимо, так как для газа обычного состава оно меньше 3,5%, получим:

$$\begin{aligned}
 p_{\text{SO}_2} &= p_{\text{SO}_2}^0 (1 - x) \\
 p_{\text{SO}_2} &= p_{\text{SO}_2}^0 x && \text{(II, 15)} \\
 p_{\text{O}_2} &= p_{\text{O}_2}^0 - \frac{p_{\text{SO}_2}^0 x}{2}
 \end{aligned}$$

Здесь $p_{\text{SO}_2}^0$ — начальное парциальное давление двуокиси серы;
 $p_{\text{O}_2}^0$ — начальное парциальное давление кислорода.

Подставив эти значения в уравнение (II, 13), получим:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau_{\Phi}} &= \frac{k_1(1-x)\left(p_{O_2}^0 - \frac{p_{SO_2}^0 x}{2}\right)^{0,25}}{(p_{SO_2}^0 x)^{0,5}} \left[1 - \frac{x}{(1-x)\left(p_{O_2}^0 - \frac{p_{SO_2}^0 x}{2}\right)^{0,5} K_p} \right] = \\ &= \frac{k_1}{K_p} \frac{(1-x)^{0,5}}{(p_{SO_2}^0 y)^{0,5} (p_{O_2}^0)^{0,25}} \left[K_p (p_{O_2}^0)^{0,5} - y \right] \end{aligned} \quad (II, 16)$$

где

$$y = \frac{x}{(1-x)\left(1 - \frac{p_{SO_2}^0 x}{2p_{O_2}^0}\right)^{0,5}} \quad (II, 17)$$

и

$$k_1 = k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}}$$

Интегрируя уравнение (II, 16), находим:

$$\begin{aligned} \tau_{\Phi} &= (p_{SO_2}^0)^{0,5} (p_{O_2}^0)^{0,25} \int_{x_1}^{x_2} \frac{K_p}{k_1} \left(\frac{y}{1-x}\right)^{0,5} \frac{dx}{K_p (p_{O_2}^0)^{0,5} - y} = \\ &= \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx \end{aligned} \quad (II, 18)$$

На рис. 11 представлены значения функции y для различных соотношений начальных парциальных давлений двуокиси серы и кислорода. С помощью этого графика можно непосредственно отсчитывать значения $K_p (p_{O_2}^0)^{0,5} - y$.

Зная τ_{Φ} , можно найти требуемый объем катализатора, равный $v_{\kappa} = \tau_{\Phi} V$ (см. стр. 49).

Зная энергию активации E , которая для промышленных платиновых катализаторов составляет 17 ккал/моль, можно вычислять по уравнению (I, 19) значения констант скорости k_1 при любых температурах, если известна активность катализатора при одной какой-либо температуре.

Ниже приведены вычисленные таким образом константы скорости прямой реакции при различных температурах (для платинированного силикагеля, содержащего 0,2% платины):

$t, ^\circ\text{C}$	400	425	450	475	485	500	525	550	575	600
k_11,84	2,45	4,38	6,60	7,70	9,62	13,5	18,7	25,3	34,8

Этими значениями констант скорости реакции, как и уравнением (II, 18), можно пользоваться лишь в пределах области химической кинетики, пока процессы переноса не оказывают

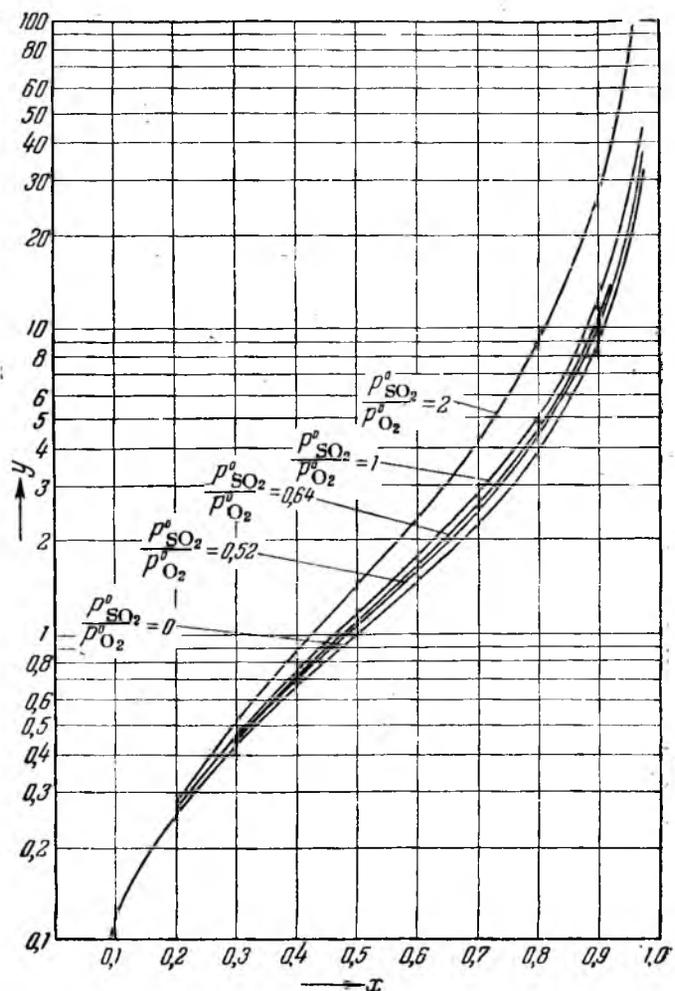


Рис. 11. Значения функции y [уравнение (II, 17)] для различных степеней превращения и соотношений начальных парциальных давлений двуокиси серы и кислорода.

влияния на скорость реакции. Метод количественного учета уменьшения скорости реакции в результате наложения этапов переноса описан в гл. VI.

На рис. 12 построены кривые изменения функции

$$f(x) = \frac{d\tau}{dx} = \frac{K_p}{k_1 [K_p (p_{O_2}^0)^{0.5} - y]} \left(\frac{y}{1-x} \right)^{0.5}$$

уравнения (II, 18) (диаграмма $x - \frac{d\tau}{dx}$) при различных температурах.

При изотермическом протекании реакции необходимое время соприкосновения газовой смеси с катализатором, отвечающее изменению степени превращения от x_1 до x_2 , равно площади, ограниченной соответствующей изотермой, ординатами x_1 и x_2 и осью абсцисс.

Общая методика расчета неизотермического процесса описана в гл. VII.

В тех случаях, когда состав газовой смеси в лабораторных опытах, на основе которых определены константы скорости реакции, значительно не отличается от состава газа, перерабатываемого в промышленном аппарате, можно пользоваться для расчета уравнением (II, 7). Его преимуществом является возможность интегрирования в общем виде.

Пользуясь прежними обозначениями, заменим в уравнении (II, 7) концентрации в момент τ начальными концентрациями и степенью превращения. Очевидно

$$c_{SO_2} = a(1-x) \quad c'_{SO_2} = a(1-x_p) \quad c_{SO_2} = ax$$

и

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1' \frac{x_p - x}{\sqrt{ax}}$$

Здесь a —начальная концентрация двуокиси серы (% объемн.) и x_p —равновесная степень превращения.

Разделяя переменные и интегрируя, находим:

$$\tau = \sqrt{a} \int \frac{\sqrt{x} dx}{k_1' (x_p - x)} \quad (II, 19)$$

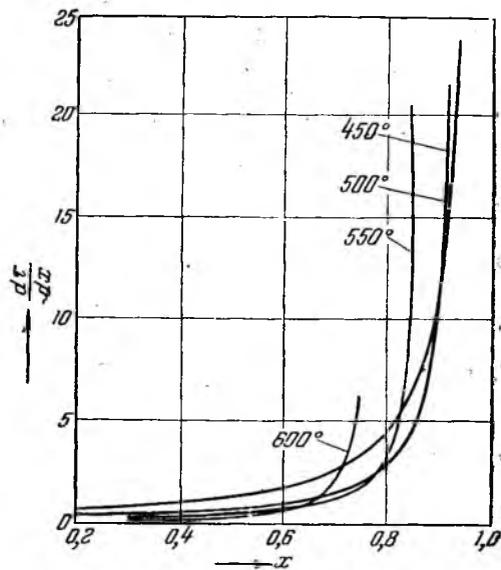


Рис. 12. Диаграмма $x - \frac{d\tau}{dx}$ для платинированного силикагеля.

При изотермическом процессе k_1' и x_p постоянны, и уравнение (II, 19) можно интегрировать в общем виде. Если отсчет времени вести так, чтобы $x=0$ соответствовало $\tau=0$, тогда

$$\tau = \frac{\sqrt{a}}{k_1'} \left(\sqrt{x_p} \ln \frac{\sqrt{x_p} + \sqrt{x}}{\sqrt{x_p} - \sqrt{x}} - 2\sqrt{x} \right) \quad (\text{II, 20})$$

Время соприкосновения, требуемое для изменения степени превращения от x_1 до x_2 , составит:

$$\tau_{1,2} = \frac{\sqrt{a}}{k_1'} \left[\sqrt{x_p} \ln \frac{(\sqrt{x_p} + \sqrt{x_1})(\sqrt{x_p} - \sqrt{x_2})}{(\sqrt{x_p} + \sqrt{x_2})(\sqrt{x_p} - \sqrt{x_1})} - 2(\sqrt{x_2} - \sqrt{x_1}) \right] \quad (\text{II, 21})$$

Константы скорости k_1' , вычисленные по этому уравнению для платинированного силикагеля, содержащего 0,2% платины, будут, конечно, отличаться от приведенных выше на стр. 119; эти константы имеют следующие значения:

$t, ^\circ\text{C}$. .	400	425	450	475	485	500	525	550	575	600
k_1' . . .	3,28	4,36	7,79	11,74	13,7	17,1	24,1	33,3	45,0	60,1

В случае изменения температуры в процессе контактирования для определения необходимого времени соприкосновения следует прибегнуть к графическому интегрированию уравнения (II, 19) или, разбив процесс на небольшие интервалы, в пределах которых температуру можно приближенно считать постоянной, вычислять τ для каждого из них в отдельности по уравнению (II, 21).

ЛИТЕРАТУРА

1. Levi, Faldini, Giorn. chim. Ind. appl., 9, 223 (1927).
2. Rosenblatt, Pollen, ам. пат. 2418851 (1947).
3. П. Данков, И. Иоффе, А. Кочетков, Н. Перевезенцев, ЖФХ, 4, 334 (1933).
4. П. М. Лукьянов, Производство серной кислоты методом контактного окисления, Госиздат, 1922, стр. 308 и сл.
5. Fairlie, Sulfuric Acid Manufacture, Нью-Йорк, 1936.
6. С. З. Рогинский, Электронно-микроскопическое исследование катализаторов. Общее собрание Академии наук СССР 15—19 января 1946, Изд. АН СССР, 1946, стр. 45.
7. Artneg, герм. пат. 440338 (1926).
8. Holms, Ramsay, Elder, Ind. Eng. Chem., 21, 850 (1929).
9. Г. И. Чуфаров, Н. Н. Агафонов, Е. П. Татиевская, К. И. Кульпина, ЖФХ, 5, 936 (1934).
10. Герм. пат. 509582 (1927).
11. Maxted, Dupsbu, J. Chem. Soc. (London), 1600 (1928).
12. В. Neuman, Н. Jüttner, Z. Elektrochem., 36, 87 (1930); Каталитические процессы в производстве серной кислоты методом контактного окисления, Химтехиздат, 1933, стр. 59.
13. R. Knietsch, Ber., 44, 4069 (1902).
14. Wodenstein, Fink, Z. phys. Chem., 60, 1 (1907).

15. Reese, J. Soc. Chem. Ind., 22, 351 (1903).
16. Е. М. Якимец, Н. П. Бакина, ЖХП, № 2, 21 (1934).
17. В. Waeser, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. III, стр. 1514.
18. Lewis, Rice, Ind. Eng. Chem., 17, 593 (1925).
19. Bodenstein, Z. phys. Chem., B., 2, 345 (1929).
20. Bodländer, Коррен, Z. Elektrochem., 9, 787 (1903).
21. Lewis, Rice, Ind. Eng. Chem., 19, 830 (1927).
22. Taylor, Lenher, Z. phys. Chem., Bodenstein Festband, 30 (1931).
23. Uychaga, Watson, Ind. Eng. Chem., 35, 541 (1943).
24. Hurt, Ind. Eng. Chem., 35, 522 (1943).
25. Hougen, Watson, Chemical Process Principles, том III. Kinetics and Catalysis, J. Wiley Co, 1948, стр. 1021.
26. Г. К. Боресков, ЖФХ, 19, 535 (1945).
27. Bachalard, J. Industrie chimique, 858 (1931); 405 (1935).
28. Salsas Serra, Chim. Ind., 37, 1056 (1937).
29. И. Е. Ададуров, Т. Л. Фомичева, ЖПХ, 10, 983 (1937).
30. Г. К. Боресков, С. М. Шогам, ЖФХ, 8, 306 (1936).
31. Wöhler, Ber., 36, 3475 (1903).
32. Trillat, Oketani, J. Phys. Rad. (7), 8, 97 (1937); С. г. 203, 1066 (1936).
33. Mann, Proc. Roy. Soc. A., 161, 246 (1937).
34. Wöhler, Z. Elektrochem., 15, 136, 792 (1909).
35. Wöhler, Z. anorg. Chem., 40, 427 (1904).
36. Lunde, Z. anorg. Chem., 163, 351 (1927).
37. Laffitte, Grandadam, С. г., 158, 1925 (1934); 200, 456 (1935).
38. Varoni, Atti Linc. [6], 21, 756 (1936).
39. Langmuir, Trans. Faraday Soc., 17, 618 (1922).
40. Rideal, Wansbrough-Jones, Proc. Roy. Soc. A, 123, 202 (1929).
41. Okuyama, Z. physik. Chem., B, 6, 358 (1929).
42. Günterschulze, Betz, Z. Elektrochem., 44, 253 (1938).
43. Stone, Phys. Rev., 21, 27 (1905).
44. Finch, Murison, Stuart, Thomson, Proc. Roy. Soc., A, 141, 418 (1933).
45. Reischauer, Z. physik. Chem., B, 26, 399 (1934).
46. Б. В. Эршлер, Г. А. Деборин, А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1065 (1937).
47. Г. В. Калиш, Р. Х. Бурштейн, ДАН СССР, 81, 1093 (1951).
48. Taylor, Kistiakowsky, Perry, J. Phys. Chem., 34, 799 (1930).
49. Maxted, Hassid, Trans. Faraday Soc., 29, 698 (1933).
50. Flosdorf, Kistiakowsky, J. Phys. Chem., 34, 1907 (1930).
51. Н. И. Кобозев, В. Л. Анохин, Z. phys. Chem., B., 13, 18 (1931).
52. Г. К. Боресков, В. С. Чесалова, ДАН СССР, 85, 378 (1952).

Глава III

КАТАЛИЗАТОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ОКИСЬ ЖЕЛЕЗА

§ 1. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОТХОДОВ СЕРНОКИСЛОТНЫХ ЗАВОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКИСЬ ЖЕЛЕЗА

Высокая стоимость платины и ее малая устойчивость к действию ядов вызвали многочисленные попытки найти неплатиновые катализаторы для сернокислотного процесса; первым объектом этих изысканий явилась окись железа.

Каталитические свойства окиси железа в отношении окисления двуокиси серы известны с 50-х годов прошлого столетия.

Практическое использование окись железа в форме колчеданных огарков получила, начиная с 1898 г., в контактных сернокислотных установках Союза Маннгеймских химических фабрик¹.

В этих установках горячий газ, полученный обжигом колчедана в токе сухого воздуха, непосредственно из печей поступал в контактные аппараты, представлявшие собой шахты, заполненные крупным (40—50 мм) кусковым огарком. Температура контактирования составляла 600—700°. Через 1 л катализатора проходило в час около 55 л газа, содержавшего 5—7% двуокиси серы. Степень превращения обычно составляла 40—50%. После поглощения образовавшейся трехокиси серы остаток двуокиси серы подвергался дополнительному каталитическому окислению на платинированных асбестовых сетках.

Ввиду сложности технологической схемы и малой производительности маннгеймские установки не могли конкурировать с системами, где применялся только платиновый катализатор, и после войны 1914—1918 гг. перестали эксплуатироваться.

Вследствие распространенности окиси железа и, особенно, доступности ее в форме колчеданных огарков для сернокислотных заводов, исследованию каталитической активности окиси железа было посвящено много работ, что не вполне оправдывалось ценностью ее как катализатора.

Результаты определения каталитической активности чистой окиси железа представлены на рис. 13. На рисунке приведены кривые изменения степени превращения в зависимости от температуры по данным различных исследователей.

Лунге и Рейнгардт² проводили исследование при объемной скорости около 10 и концентрации двуокиси серы в смеси с воздухом 2—2,5%. Повидимому, действительные температуры выше указанных авторами, и степени превращения, полученные при низких температурах, мало надежны вследствие недостаточной длительности испытания.

Нейман и Гебель³ работали с воздушно-газовой смесью, содержащей 7% двуокиси серы, при объемной скорости около 200. Полученные ими при высоких температурах степени превращения приближаются к равновесным, что указывает на более точный замер температур по сравнению с замером, производившимся предыдущими исследователями. Резкое снижение активности катализатора начинается при 630°.

Нейман и Гейнтке⁴ определяли каталитическую активность в точно таких же условиях, но работали с особенно дисперсной окисью железа, полученной разложением пентакарбонила железа (кривая 5, рис. 13). Быстрое снижение активности наступает при температурах ниже 550°.

И. Н. Шокин исследовал каталитическую активность кускового огарка механических печей обжига колчедана для газовой смеси, содержащей 15—25% кислорода, при объемной скорости 200. Он получил следующие результаты⁵:

Температура, °С	600	625	650	675	700
Степень превращения, %	60	62	65	60	51

Тихвинский и алапаевский бокситы дали приблизительно те же результаты, что и кусковой огарок. Брикетированная пыль сухих электрофильтров оказалась несколько менее активной.

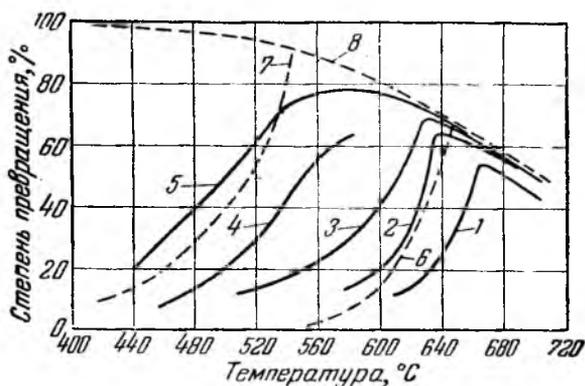


Рис. 13. Каталитическая активность окиси железа по данным различных исследователей:

- 1—Лунге и Рейнгардта; 2—Борескова и Соколовый; 3—Неймана и Гебеля; 4—Неймана и Гейнтке (окись железа на силинагеле); 5—Неймана и Гейнтке (окись железа из пентакарбонила железа); 6—максимальные степени превращения, вычисленные по давлению диссоциации $Fe_2(SO_4)_3$; 7—максимальные степени превращения, вычисленные по давлению диссоциации $Fe_3(SO_4)_3$; 8—равновесные степени превращения.

В табл. 10 приведены результаты, полученные Т. И. Соколовой и автором при исследовании каталитической активности отходов сернокислотных заводов и некоторых природных материалов, содержащих окись железа. Испытания проводились с газовой смесью, содержащей 7,5% двуокиси серы и 19% кислорода, при объемной скорости, равной 660. Константы скорости рассчитывались по уравнению (III, 4), выведенному ниже (стр. 134).

По данным табл. 10 видно, что огарок из печей пылевидного обжига значительно уступает по активности огарку механических печей. Повидимому, более высокие температуры в печах пылевидного обжига, по сравнению с механическими, вредно сказываются на каталитической активности огарка.

Таблетки из пыли сухих электрофильтров значительно превосходят по активности кусковой огарок.

Указания⁶, что содержание *окси меди* в составе катализатора благоприятно влияет на каталитическую активность окиси железа, не подтверждаются данными более поздних работ³. Как видно из табл. 10, активность огарков, полученных при обжиге медистых колчеданов, весьма близка к активности огарков, не содержащих меди.

По патентным данным⁷ прокаливание окиси железа с *окисью бария* или *окисью стронция* значительно повышает ее каталитическую активность. При проверке влияния окиси стронция не обнаружено длительно сохраняющегося активирующего действия³.

Было найдено³, что добавка *калийной щелочи* снижает активность окиси железа. Аналогичный результат был получен нами при прокаливании пыли сухих электрофильтров с *содой*.

Добавка 4% окиси *висмута* повышает степень превращения при 625° с 69,5 до 72,2%.

Наибольшее активирующее действие оказывает *окись олова*. Добавка ее в эквимолекулярном количестве повысила степень превращения при 600° до 76,2%³.

По патентным данным⁸ активирующее действие оказывает также *двуокись титана*. Данные, приведенные в табл. 10, не подтверждают этого.

Из природных материалов наилучшие результаты дают породы, содержащие *гидрат окиси железа*. Так, болотная руда по своей активности стоит наравне с лучшими образцами катализаторов из пыли сухих электрофильтров. Ее значительным преимуществом является легкость формования в куски желаемого размера после простого замешивания с водой. Активность глины тем выше, чем больше они содержат железа.

Из рассмотренных материалов наиболее пригодными для практического использования надо признать болотную руду, а также огарок и пыль из механических печей обжига колчедана.

Для промышленного использования в качестве катализатора пыль сухих электрофильтров, и даже огарок механических печей, необходимо формовать в более крупные и прочные куски.

Таблица 10

Каталитическая активность различных отходов сернокислотных заводов и некоторых природных материалов, содержащих окись железа

Катализатор	Размер зерен и способ грануляции	Степень превращения, %			Константы скорости окисления двуокиси серы $k \cdot 10^4$		
		625°	650°	675°	625°	650°	675°
Огарок железного колчедана из механических печей	Куски со средним поперечником 4 мм	44,0	50,5	53,8	2,4	4,2	7,1
Огарок железного колчедана из печей пылевидного обжига	Таблетки диаметром 6,5 мм разрезались на четыре части	—	43,6	47,4	—	2,4	3,7
Огарок медистого колчедана (9,42% Cu)	Куски со средним поперечником 4 мм	45,4	51,9	53,7	2,7	4,7	7,0
Огарок медистого колчедана (6,51% Cu)	То же	41,4	53,7	53,8	2,0	5,4	7,1
Пыль из сухих электрофильтров	Таблетки диаметром 6,5 мм разрезались на четыре части	53,2	56,6	54,8	5,0	7,0	8,0
То же, после обработки концентрированной серной кислотой	Куски со средним поперечником 4 мм	57,2	62,9	58,4	6,6	14,4	19
То же, после обработки серной кислотой и введения цементирующей добавки	Цилиндрические гранулы диаметром 4 мм, длиной 6 мм	64,2	66,0	59,1	11,8	27,5	36
Болотная руда (60% Fe ₂ O ₃)	Цилиндрические гранулы диаметром 3 мм, длиной 5 мм	64,7	65,1	59,2	12,1	20,9	38
Глина (10% Fe ₂ O ₃ ; 14,4% Al ₂ O ₃ ; 61,1% SiO ₂)	То же	—	39,3	46,3	—	1,7	3,3
Глина (6,8% Fe ₂ O ₃ ; 14,4% Al ₂ O ₃ ; 61,9% SiO ₂)	» »	—	25,7	28,9	—	0,4	0,6
Титано-магнетит (42,5% Fe ₂ O ₃ ; 38,5% FeO; 16,3% TiO ₂ ; 0,7—1,0% V ₂ O ₅)	Куски со средним поперечником 4 мм	22,6	28,6	29,4	0,3	0,6	0,7
То же, после разложения серной кислотой	То же	—	58,3	55,8	—	8,3	9,6

Достаточная прочность достигается при брикетировании, но эта операция сильно удорожает катализатор.

Более дешёвый способ приготовления катализатора заключается в смачивании измельченного огарка или огарковой пыли из сухих электрофильтров серной кислотой с последующей формовкой получаемой пластичной массы. Увеличение пластичности обуславливается частичным образованием сульфата окисного железа. Массу нагревают для удаления влаги и после затвердевания разбивают на куски требуемого размера. При нагреве до температуры осуществления контактного процесса сульфат железа диссоциирует с образованием окиси железа.

Прочность приготовленного таким способом катализатора может быть повышена путем введения цементирующих добавок. В результате формовки с добавкой серной кислоты активность катализатора значительно повышается благодаря изменению пористой структуры и увеличению доступной для реагирующих газов поверхности окиси железа.

Отравляемость железных катализаторов исследовалась мало.

Лунге и Поллит⁶ нашли, что соединения мышьяка не только не снижают, но наоборот, повышают каталитическую активность окиси железа. При более тщательной проверке, предпринятой Лунге и Рейнгардом², повышение активности окиси железа не подтвердилось, однако не наблюдалось и снижения активности. В противоположность этому Кюстер⁹ нашел, что окись железа очень чувствительна к отравляющему действию мышьяковистого ангидрида. Исследование, предпринятое Нейманом и Ютнером¹⁰, подтвердило, однако, старые данные Лунге и Поллита об активизирующем влиянии окислов мышьяка на железный катализатор.

По вопросу устойчивости окиси железа к *влаге* также имеются значительные разногласия. Лунге и сотрудники нашли, что влага очень быстро и резко снижает активность железного катализатора и для его регенерации необходима длительная продувка сухим газом. Более поздние исследования в производственных условиях не подтверждают этого.

По данным И. Н. Кузьминых и Э. Я. Турхан¹¹ при окислении двуокиси серы на пылевидном огарке при температурах выше оптимальной степень контактирования понижается с увеличением влажности газа. Однако резкого отравления катализатора не наблюдается даже при содержании влаги 10 г/м^3 . При температуре ниже оптимальной присутствие влаги в газе несколько повышает активность огака.

По данным Везера¹² влага в количестве $0,3 \text{ г/м}^3$ не отравляет огарка. По данным английских авторов¹³ содержание в газе даже до 3 г/м^3 влаги не влияет отрицательно на активность катализатора. Есть указание¹⁴, что в практике работы мангеймских систем бывали случаи, когда процесс проводился без всякой осушки газа, и это не оказывало заметного влияния на степень превращения.

**§ 2. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ДВУОКСИ СЕРЫ
НА ОКСИ ЖЕЛЕЗА**

Изменение состава катализатора в зависимости от температуры

Как видно из рис. 13, большинство исследователей наблюдало резкое уменьшение степени превращения на окиси железа при понижении температуры. Это снижение по данным различных авторов начинается в интервале от 550 до 660°. Рекомендуемые в патентной литературе промоторы не меняют заметно этой температуры.

Для выяснения причин снижения активности Г. К. Боресков и Т. И. Соколова¹⁵ исследовали изменение состава катализатора из чистой окиси железа, происходящее в результате работы при различных температурах.

Определение каталитической активности производилось динамическим методом в изотермической печи (см. стр. 89) при объемной скорости 900 и концентрации двуокиси серы в смеси с воздухом, равной 7,5%. Образец выдерживали при различных температурах до полного постоянства превращения двуокиси серы и затем из среднего слоя отбирали пробу для химического и рентгеноскопического исследования. В пробе определяли наличие закиси железа и количество связанной трехокиси серы.

Результаты исследования приведены в табл. 11 и на рис. 14.

Таблица 11

Изменение состава катализатора из чистой окиси железа

Температура °С	Длительность выдержки часы	Степень превращения %	Содержание SO ₂ в катализаторе %
716	7	47,5	1,12
691	8	52,5	1,48
666	7	58,4	1,46
641	12	63,6	17,28
616	35	27,5	40,23
591	11	16,6	41,77
566	7	11,4	41,60
591	9	15,6	—
616	9	21,1	—
641	6,5	33,1	—
666	15	51,7	—
691	10	50,3	—
716	5	47,1	—

Как видно из данных табл. 11, при температурах ниже 650° катализатор связывает значительное количество трехокиси серы, возрастающее с понижением температуры. При 600° количество связанной трехокиси серы достигает почти 42% от веса образца и не увеличивается при дальнейшем снижении температуры. Двухвалентное железо не было обнаружено ни в одной из проб. Образующаяся соль близка по составу к основному сульфату железа 2Fe₂O₃·3SO₂ (42,91% SO₂).

Рентгенографическое исследование образцов катализатора показало, что как исходная окись железа, так и продукты ее обработки при температурах выше 600° обладают структурой гематита. На рентгенограмме катализатора, работавшего при 575° , наряду с линиями гематита отчетливо видны добавочные линии, вероятно вызванные образованием сульфата.

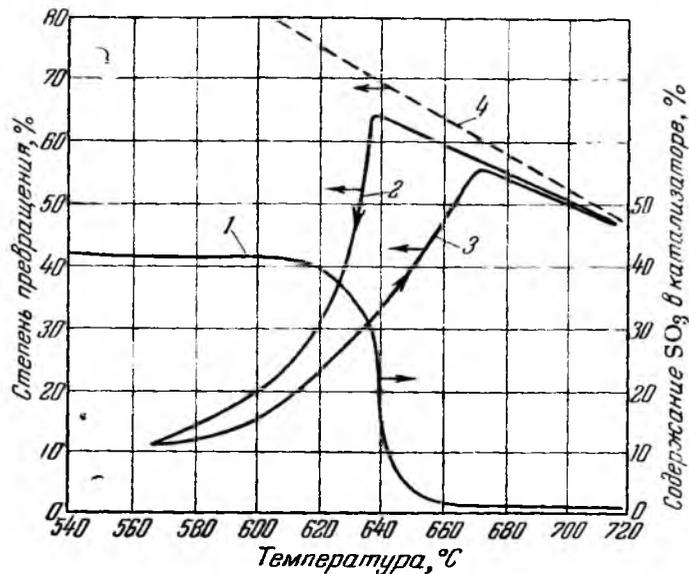


Рис. 14. Влияние температуры на активность и состав железного катализатора:
1—содержание SO_3 в катализаторе; 2, 3—степени превращения; 4—равновесная степень превращения.

Как видно из рис. 14, снижение каталитической активности окиси железа происходит одновременно с процессом сульфатизации. На основании этого можно заключить, что превращение окиси железа (гематита) в окисный сульфат и является причиной резкого снижения активности, начиная с 640° . Этот вывод согласуется и со значениями давления диссоциации окисного сульфата железа.

В. В. Илларионовым¹⁶ было предпринято определение давления диссоциации сульфатизированного катализатора и сульфата железа в установке со стеклянным мембранным манометром. Результаты исследования давления диссоциации приведены на рис. 15. На этом рисунке нанесены также экспериментальные точки, полученные другими исследователями для давления трехокиси серы над окисным сульфатом железа^{4,17,18,19,20}.

Результаты В. В. Илларионова хорошо совпадают с большинством данных других исследователей^{4,16,17} и лежат приблизительно на одной прямой. Между давлениями диссоциации сульфатизированного катализатора и сульфата окисного железа нет заметного различия.

Вычисленная из наклона прямой (рис. 15) теплота диссоциации сульфата окисного железа составляет 149,4 ккал/моль сульфата, или 49,8 ккал/моль трехоксида серы.

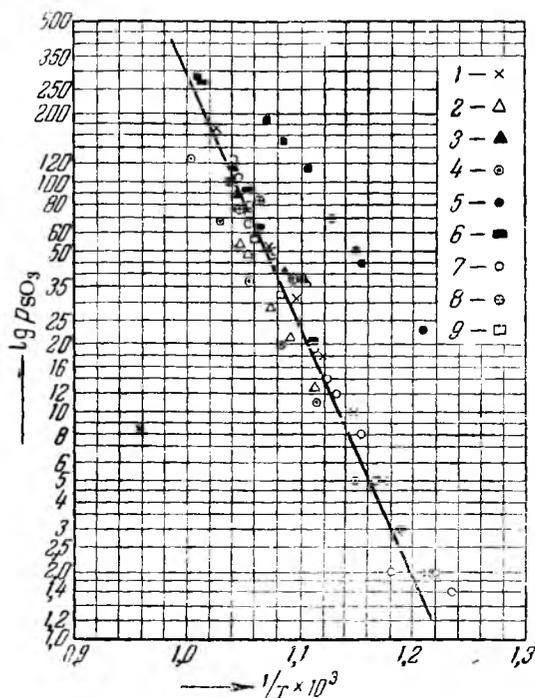


Рис. 15. Давление диссоциации $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ по данным различных исследователей;

1—Кеппеллера и Даяса; 2—Боденштейна и Сузуки (динамический метод); 3—Боденштейна и Сузуки (статический метод); 4—Кеппеллера; 5—Плюдемана; 6—Грюнцвейга; 7—Неймана и Гейнтье; 8—Илларионова [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$]; 9—Илларионова (сульфатизированный катализатор).

В наших опытах концентрация двуокиси серы составляла 7%, максимальная степень превращения около 60%, и следовательно, парциальное давление трехоксида серы было около 82 мм рт. ст. Этой величине давления трехоксида серы над окисным сульфатом согласно рис. 15 отвечает температура около 640°, являющаяся, таким образом, тем пределом, при котором гематит еще устойчив в условиях каталитического окисления двуокиси серы при работе с газом указанного состава.

Кинетика окисления двуокиси серы на окиси железа

Кинетика окисления двуокиси серы на чистой окиси железа изучалась¹⁴ динамическим методом в изотермической печи при 680°, т. е. при температуре, превышающей температуру перехода сульфата железа в гематит.

На основании экспериментальных данных (рис. 16 и 17) можно вывести кинетическое уравнение окисления двуокиси серы на окиси железа.

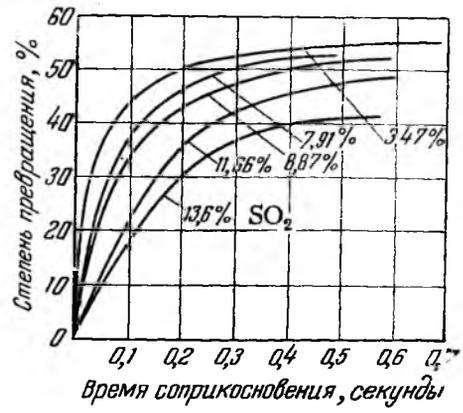


Рис. 16. Зависимость скорости окисления двуокиси серы на окиси железа от концентрации двуокиси серы.

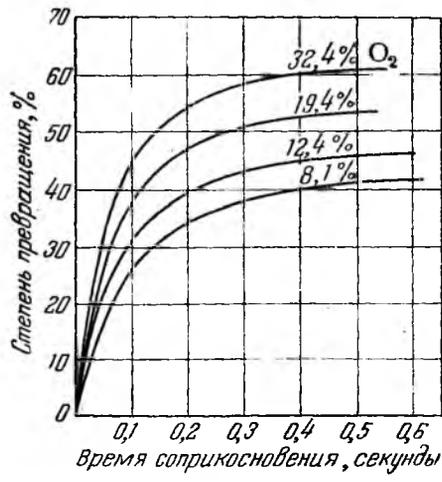


Рис. 17. Зависимость скорости окисления двуокиси серы на окиси железа от концентрации кислорода.

Вследствие высокой температуры исследования необходимо учитывать скорость обратной реакции, и кинетическое уравнение можно записать в следующей форме:

$$\frac{dr_{SO_2}}{dt} = k_1 c_{SO_2}^{m_1} \cdot c_{O_2}^{n_1} \cdot c_{FeO}^{q_1} - k_2 c_{Fe_2O_3}^{m_2} \cdot c_{CO_2}^{n_2} \cdot c_{SO_2}^{q_2} \quad (III, 1)$$

Путем обработки экспериментальных данных, с помощью общего метода (изложенного на стр. 54—57), было найдено:

$$m_1 = 1, n_1 = 1,5, q_1 = -1,5,$$

$$m_2 = 0, n_2 = -0,5, q_2 = 0,5$$

Молекулярность реакции в отношении двуокиси серы равна двум.

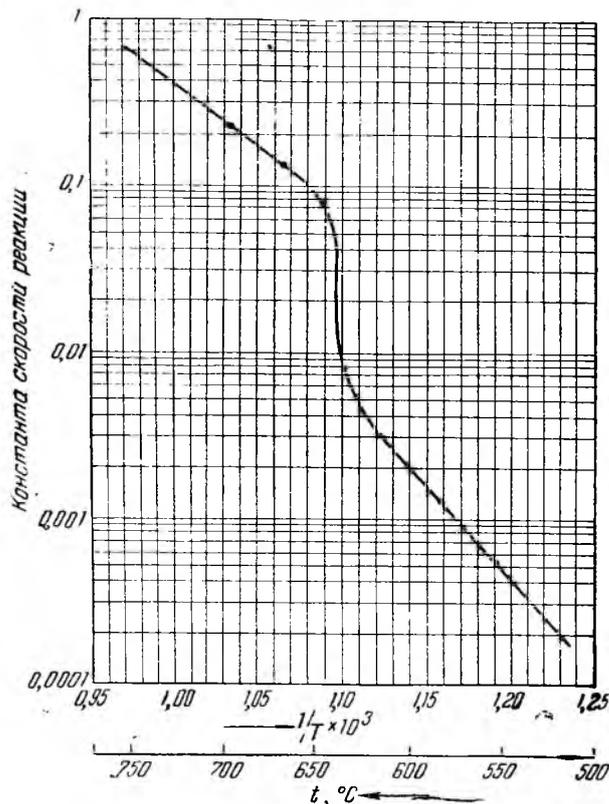


Рис. 18. Зависимость от температуры констант скорости окисления двуокиси серы на окиси железа.

Подставив полученные значения показателей степеней в уравнение (III,1), получим:

$$\frac{dc_{\text{SO}_2}}{dt} = k_1 \left(\frac{c_{\text{SO}_2}}{c_{\text{SO}_3}} \right)^{1,5} c_{\text{O}_2} - k_2 \left(\frac{c_{\text{SO}_3}}{c_{\text{SO}_2}} \right)^{0,5} \quad (\text{III}, 2)$$

Выразив текущие концентрации через начальные концентрации двуокиси серы и кислорода и степень превращения x (пренебрегая изменением объема в результате реакции)

$$c_{\text{SO}_2} = a(1 - x)$$

$$c_{\text{O}_2} = b - \frac{ax}{2}$$

$$c_{\text{SO}_3} = ax$$

находим:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_1}{a} \left(\frac{1-x}{x} \right)^{1.5} \left[\left(b - \frac{ax}{2} \right) - \frac{1}{K_p^2} \left(\frac{x}{1-x} \right)^2 \right] \quad (\text{III, 3})$$

(при молекулярности, равной двум $\frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{K_p^2}$)

Интегрируя и полагая $x=0$ при $\tau=0$, получим:

$$k_1 = \frac{a}{\tau} \int_0^x \frac{x^{1.5} dx}{(1-x)^{1.5} \left[\left(b - \frac{ax}{2} \right) - \frac{1}{K_p^2} \left(\frac{x}{1-x} \right)^2 \right]} \quad (\text{III, 4})$$

Уравнения (III,2) и (III,3) применимы также для расчетов скорости разложения трехоксида серы.

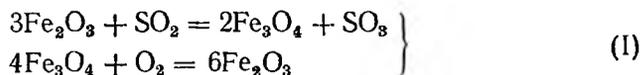
На рис. 18 приведены значения констант скорости при различных температурах.

В области температур, при которых гематит устойчив, экспериментальные точки укладываются на прямую линию, наклон которой отвечает значению энергии активации прямой реакции 38 ккал/моль. Поскольку молекулярность реакции по отношению к двуокиси серы равна 2, энергия активации обратной реакции $E_2 = 38 + 2 \cdot 22 = 82$ ккал/моль.

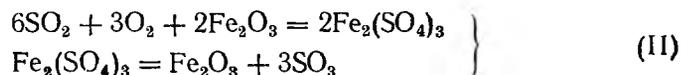
При температурах ниже 640°, в результате превращения гематита в окисный сульфат железа, константы скорости реакции резко падают, и на графике рис. 18 имеет место соответствующий излом.

Механизм окисления двуокиси серы на окиси железа

Каталитическое ускорение окисления двуокиси серы на окиси железа большинство исследователей объясняло промежуточными фазовыми превращениями. Было предложено несколько схем с участием, в качестве промежуточных соединений, различных окислов и сульфатов. Так, Кеппелер¹⁹ исследовал возможность течения реакции по следующим схемам:



или



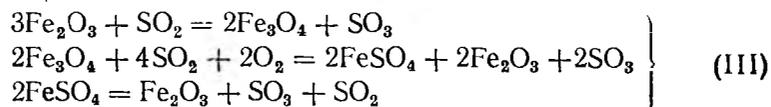
Возможность первой схемы Кеппелер признал весьма сомнительной, основываясь на том, что реакция восстановления окиси железа двуокисью серы протекает медленно.

При проверке второй схемы Кеппелер обнаружил, что в процессе катализа над окисью железа парциальное давление образую-

щейся трехокиси серы превышает давление диссоциации окисного сульфата железа. Это наблюдение доказывает, что окисный сульфат железа не является промежуточным продуктом при окислении двуокиси серы. Наоборот, образование окисного сульфата из окиси железа, двуокиси серы и кислорода протекает через промежуточное образование трехокиси серы.

Эти результаты заставили Неймана обратиться к более сложным схемам промежуточных реакций.

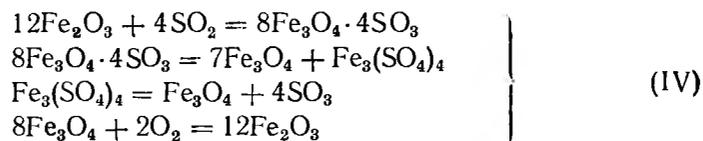
Первоначально Нейман²¹ предположил, что промежуточными соединениями являются закись-окись железа (Fe_3O_4) и сульфат закиси железа и процесс слагается из следующих последовательных реакций:



Давление диссоциации закисного сульфата железа выше, чем окисного, и схема (III) не находится поэтому в противоречии с упомянутым выше экспериментом Кеппелера. В качестве подтверждения правильности своей схемы Нейман указывает на присутствие в работавшем катализаторе небольших количеств сульфата закисного железа, диссоциацию которого он считает наиболее медленным этапом процесса при низких температурах. Максимальные концентрации трехокиси серы, образующиеся при катализе окисью железа, должны соответствовать давлению трехокиси серы над закисным сульфатом железа.

Сравнение экспериментальных выходов с рассчитанными по давлению диссоциации показало, однако, что резкое снижение степени превращения начинается при более высоких температурах, чем можно было бы ожидать, основываясь на расчетах.

Чтобы устранить это противоречие, Нейман и Гейнтке⁴ предположили, что промежуточным продуктом является сульфат закиси-окиси железа $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_4$, и в соответствии с этим выдвинули новую схему промежуточных реакций:



Экспериментальные кривые располагались все же ниже кривых, рассчитанных по давлению диссоциации закись-окисного сульфата. Нейман приписал это малой активности исследованных образцов катализатора.

Как видно из приведенных выше результатов анализов окисножелезного катализатора после работы при низких температурах, закисное железо в нем отсутствует, что полностью

опровергает схемы механизма окисления двуокиси серы, выдвинутые Нейманом и Нейманом и Гейнтке.

Выше (гл. I) уже были высказаны принципиальные возражения против теории промежуточных фазовых превращений. Эти возражения остаются в силе и по отношению к приведенным выше конкретным схемам промежуточных реакций при окислении двуокиси серы на окиси железа. Совпадение действительных выходов в области низких температур с рассчитанными по давлению диссоциации определенного сульфата отнюдь не доказывает, что этот сульфат является промежуточным продуктом. Кроме того, экспериментальные точки для большинства образцов расположены значительно ниже кривых, рассчитанных по давлению диссоциации как закисного, так и закись-окисного сульфата. Это нельзя объяснить, как делает Нейман, низкой активностью соответствующих образцов. С точки зрения теории промежуточных фазовых превращений начало резкого снижения активности должно зависеть только от давления диссоциации промежуточного сульфата.

На основании изложенного можно считать доказанным, что промежуточные превращения при каталитическом окислении двуокиси серы на окиси железа представляют собой не фазовые, а поверхностные реакции, и что железные катализаторы в процессе окисления двуокиси серы сохраняют неизменной свою кристаллическую структуру гематита. В соответствии с общей схемой, изложенной на стр. 62, мы полагаем, что реакция складывается из следующих этапов.

1) Хемосорбция молекул двуокиси серы на поверхности кристаллов гематита.

2) Перегруппировка связей, отвечающая образованию на поверхности катализатора молекул трехокиси серы.

3) Отщепление молекул трехокиси серы и удаление их в газовую фазу.

4) Восполнение убыли кислорода за счет газовой фазы.

Все эти последовательные превращения осуществляются на поверхности кристаллов гематита и не сопровождаются изменением его структуры. Происходящее при низких температурах превращение гематита в сульфат окисного железа не является стадией каталитического процесса и приводит к резкому снижению каталитической активности.

Сопоставление кинетического уравнения (III, 2) с кинетическими уравнениями, выведенными для случаев, когда разные этапы являются лимитирующими (см. табл. 6 на стр. 65), показывает, что кинетика окисления двуокиси серы на окиси железа соответствует случаю, когда лимитирующим этапом является адсорбция кислорода, при значении $\alpha=1,5$. Это дает основание предположить, что наиболее медленным этапом каталитического окисления является сорбция кислорода. Остальные этапы протекают по сравнению с ним настолько быстро, что между концен-

трациями двуокиси и трехокиси серы в газовой фазе и концентрацией кислорода на поверхности устанавливается соотношение, близкое к равновесному.

Для теоретического обоснования уравнения (III, 3) надо предположить, что концентрация кислорода на поверхности окиси железа в температурной области устойчивости гематита не сохраняется постоянной, а меняется в зависимости от состава газовой фазы. При этом безразлично, находится на поверхности больше или меньше кислорода, чем соответствует составу окиси железа. Более вероятным нам представляется предположение, что в процессе каталитического окисления двуокиси серы концентрация кислорода на поверхности катализатора меньше стехиометрической.

Подставляя в выражение для энергии активации (табл. 6)

$$E_1 = \varepsilon_1 + 0,5\alpha\lambda_{O_2} - \alpha Q$$

экспериментально найденное значение кажущейся энергии активации $E_1=38$ ккал, $\alpha'=1,5$ и $Q=22,6$ ккал, находим:

$$\varepsilon_1 = 71,9 - 0,75\lambda_{O_2}$$

Теплота отщепления кислорода из окиси железа без изменения кристаллической решетки может быть вычислена из данных по давлению диссоциации окиси железа в области существования твердых растворов. Экстраполируя данные Сосмана и Хостеттера²² в сторону малых степеней восстановления, находим искомую теплоту равной 80 ккал/моль. Подстановка этого значения λ_{O_2} в предыдущее уравнение дает для ε_1 —энергии активации поглощения кислорода—вполне возможное значение 12 ккал/моль.

Термохимические данные, следовательно, не противоречат сделанному предположению, что на поверхности окиси железа в процессе каталитического окисления двуокиси серы содержится меньше кислорода, чем соответствует формуле Fe_2O_3 .

§ 3. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКИСЬ ЖЕЛЕЗА

В известной монографии П. М. Лукьянова¹, посвященной развитию контактного серноокислотного процесса, подробно описан ряд попыток использования окисножелезных катализаторов для частичной и даже полной замены платины в серноокислотном производстве (способ Союза Маннгеймских химических фабрик, способ Фарбверке и др.). Эти попытки предпринимались с целью устранить громоздкую и дорогую аппаратуру для тонкой очистки газа, необходимую при работе с платиной, используя возможность часто сменять дешевые окисножелезные катализаторы.

За последние 25 лет в этом направлении не было сделано новых предложений. Наоборот, производственный опыт доказал

нерентабельность старых систем, в которых в качестве катализатора применялась окись железа. В основном это обусловлено резким падением каталитической активности окиси железа при температурах ниже 625° в результате сульфатизации, вследствие чего практически степень превращения двуокиси серы не превышает 50%. Для более полного использования двуокиси серы ее необходимо дополнительно окислить в присутствии катализатора, сохраняющего активность при более низких температурах, но для этого газ должен быть подвергнут тонкой очистке, вследствие чего теряется основное преимущество применения окиси железа. Можно, конечно, достигнуть высокой конечной степени использования двуокиси серы, проводя контактирование только на окиси железа, но с многократным промежуточным поглощением образующейся трехокиси серы. Этот способ требует, однако, столь значительного увеличения числа аппаратов (вследствие необходимости многократной абсорбции, охлаждения и подогрева газа), что достигаемое при применении окиси железа упрощение очистки не окупается.

Таким образом, если требуется полностью использовать двуокись серы, катализаторы, содержащие окись железа, не могут заменить ни платиновые, ни, тем более, ванадиевые. Эти катализаторы нецелесообразно применять и для частичной замены указанных катализаторов на первых стадиях контактирования, так как даже при температурах выше 625° катализаторы, содержащие окись железа, уступают по активности платиновым и ванадиевым. Так, для достижения 50% превращения газовой смеси, содержащей 7% двуокиси серы, на окиси железа при 650° необходимо время соприкосновения, равное 0,3 сек.; на ванадиевом же катализаторе та же степень превращения достигается при 600° за 0,06 сек. Экономия на стоимости катализатора не окупает дополнительных расходов, связанных с увеличением размеров контактного аппарата.

Часто высказывались соображения²³, что окись железа целесообразно использовать в качестве катализатора при окислении двуокиси серы под давлением, поскольку в этих условиях даже при 625° могут быть достигнуты достаточно высокие степени превращения. Это не совсем верно. Поскольку резкое падение активности окиси железа связано с сульфатизацией, предельная температура с повышением давления также должна возрастать.

Зависимость давления диссоциации сульфата от температуры выражается уравнением Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln p_{\text{SO}_3}}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

При давлении P парциальное давление трехокиси серы при равной степени превращения будет в P раз больше, чем при атмосферном давлении.

- Интегрируя предыдущее уравнение, находим:

$$\ln P = \frac{(T_2 - T_1) q}{RT_1 T_2}$$

и

$$T_2 = \frac{qT_1}{q - 2,3RT_1 \lg P} \quad (\text{III, 5})$$

где T_1 —предельная абсолютная температура при нормальном давлении;

T_2 —то же при давлении P ;

q —теплота образования окисного сульфата железа из окиси железа и трехокси серы *кал* на один моль трехокси серы ($q=49\ 800$ *кал/моль*).

Отсюда следует, что если при давлении в 1 *ата* предельная температура составляет 625° , то при 100 *ата* она составит 800° . Кроме того, применение в этом случае окисножелезных катализаторов не дает никаких преимуществ в отношении упрощения очистки, так как для того, чтобы стала возможной компрессия газа, последний все равно должен быть полностью очищен от тумана серной кислоты. Поэтому при работе под давлением надо отдать предпочтение более активным катализаторам, применение которых позволит свести к минимуму объем контактного аппарата.

Итак, применение окисножелезных катализаторов в обычных серноокислотных контактных установках не имеет перспектив. Использование их может оказаться выгодным лишь в тех случаях, когда требуется частичное окисление двуокиси серы без очистки газа, как, например, при производстве серной кислоты нитрозным методом, когда предварительное частичное контактирование обжиговых газов позволяет повысить концентрацию выпускаемой серной кислоты. Применение окисножелезного катализатора может оказаться целесообразным также при частичном использовании двуокиси серы, содержащейся в горячих отходящих газах цветной металлургии, в тех случаях, когда сооружение установок для более полного использования этих газов нерентабельно⁶.

Выбор материалов для изготовления окисножелезных катализаторов определяется местными возможностями, так как основным требованием является дешевизна катализатора. Из природных материалов пригодны болотная руда, глины с высоким содержанием железа, бокситы. Колчеданные огарки или пыль из электрофильтров целесообразно формовать с цементирующими добавками и затем активировать серной кислотой.

Подлежащее загрузке количество катализатора может быть рассчитано с помощью уравнения (III, 4).

Каталитическая активность огарка, содержащего окись железа, играет существенную роль в образовании трехокси серы

в обжиговых печах. Несмотря на малое время соприкосновения, благодаря высокой температуре степень превращения двуоксида серы в трюхокись в печах обжига колчедана составляет около 5%.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. М. Лукьянов, Производство серной кислоты методом контактного окисления, Госиздат, 1922, стр. 235—279.
2. Lunge, Reinhardt, Z. angew. Chem., 17, 1041 (1904).
3. В. Неуманн, Е. Гоебел, Z. Elektrochem., 34, 734 (1928). Каталитические процессы в производстве серной кислоты методом контактного окисления, Химтехиздат, 1933, стр. 26.
4. Неуманн, Нейпке, Z. Elektrochem., 43, 246 (1937).
5. Сборник «Кислород», Госхимтехиздат, 1934, т. II, стр. 163.
6. Lunge, Pollit, Z. angew. Chem., 15, 1105 (1902).
7. Герм. пат. 238371 (1910).
8. Герм. пат. 263392 (1912).
9. Küster, Z. anorg. Chem., 42, 453 (1904).
10. В. Неуманн, Н. Jüttner, Z. Elektrochem., 36, 87 (1930). Каталитические процессы в производстве серной кислоты методом контактного окисления, Госхимтехиздат, 1933, стр. 59.
11. И. Н. Кузьминых, Э. Я., Турхан, ЖХП, № 6, 27 (1934).
12. В. Waeser, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, т. III, стр. 1692.
13. The Chemical Age, 13, 320 (1925).
14. Miles, The Manufacture of Sulfuric Acid (Contact Process), Лондон, 1925.
15. Г. К. Боресков, Т. И. Соколова, ЖФХ, 18, 87 (1944).
16. В. В. Илларионов, ЖФХ, 15, 1114 (1941).
17. Керпелер, Д'Анс, Z. phys. Chem., 62, 89 (1908).
18. Bodenstein, Suzuki, Z. Elektrochem., 16, 912 (1908).
19. Керпелер, Z. angew. Chem., 21, 532, 577 (1908).
20. Plüdemann, Ber., 46, 1590 (1913).
21. В. Неуманн, Z. Elektrochem., 35, 42 (1929) Каталитические процессы в производстве серной кислоты методом контактного окисления, Госхимтехиздат, 1933, стр. 39.
22. Sosman, Hostetter, J. Am. Chem. Soc., 38, 807 (1916).
23. П. М. Лукьянов, И. Н. Бушмаков, М. В. Рысаков, И. Р. Молькейтни, ЖПХ, 6, 772 (1933).

Г л а в а IV

ВАНАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

§ 1. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР ПРИМЕНЕНИЯ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Способность соединений ванадия каталитически ускорять окислительные реакции была известна еще в 80-х годах прошлого века. Неудивительно поэтому, что соединения ванадия уже давно явились объектом исследования при поисках неплатиновых катализаторов для окисления двуокиси серы. В 1900—1901 гг. были взяты первые патенты¹ на применение в качестве катализаторов для окисления двуокиси серы ванадиевой кислоты и растворимых ванадатов, нанесенных на асбест, пемзу и другие пористые минеральные носители. Потребовалось, однако, более двадцати лет, чтобы от установления каталитической активности соединений ванадия перейти к промышленному использованию ванадиевых катализаторов.

Реакция окисления двуокиси серы в присутствии пятиокиси ванадия начинает протекать уже при сравнительно невысоких температурах², что выгодно отличает этот катализатор от других неплатиновых катализаторов и дает возможность достигать достаточно полного превращения.

Скорость реакции в присутствии пятиокиси ванадия, однако, весьма невелика: при равной концентрации катализатора на носителе она в несколько сот раз меньше, чем скорость реакции на платиновых катализаторах. Поэтому чистая пятиокись ванадия не нашла практического применения. В последующие годы был опубликован ряд патентов, предлагавших применять в качестве катализаторов нерастворимые ванадаты. Было предложено³ готовить катализатор путем осаждения ванадатов железа из смеси растворов солей железа и ванадиевой кислоты. Рекомендовалось также использовать в качестве катализатора ванадаты серебра⁴. Более поздние исследования⁵ подтвердили повышенную каталитическую активность ванадата серебра по сравнению с чистой пятиокисью ванадия, но все же она оказалась слишком низкой для технического использования ванадата серебра.

В другой группе патентов основное внимание уделялось носителю ванадиевого соединения. В 1914 г. описан активный ванадиевый катализатор, отличительным признаком которого является применение весьма тонко измельченного носителя (частицы диаметром не более 60μ и, главным образом, менее 20μ)⁶. Рекомендовалось также применять в качестве носителей кизельгур, силикагель и пермутит⁷.

В 1918 г. были начаты производственные испытания катализаторов, приготовленных с применением тонко измельченных носителей⁸.

В течение следующего десятилетия интенсивно велись исследования и разработка более совершенных ванадиевых катализаторов без публикации результатов. Лишь в конце 20-х годов появилась заметка о работе промышленного контактного аппарата с ванадиевым катализатором фирмы Монсанто. Вслед за этой заметкой в технической литературе сразу появились многочисленные патентные описания и статьи, рекламирующие различные ванадиевые катализаторы.

В СССР систематические изыскания ванадиевых катализаторов были начаты в 20-х годах, и вскоре был разработан ряд оригинальных рецептов активных катализаторов. Н. Н. Ефремов и А. М. Розенберг⁹ разработали способ нанесения соединений ванадия на асбест в виде гидрата окиси ванадила. И. Е. Адагуров и Г. К. Боресков¹⁰ готовили катализаторы путем нанесения пятиокиси ванадия и ванадатов серебра, железа и других металлов на плотный шамот. Высокое превращение достигалось на этих катализаторах лишь при малых объемных скоростях, что не представляло интереса для промышленности. Более удачной оказалась попытка комбинировать пятиокись ванадия с двуокисью кремния и двуокисью олова путем осаждения кислотой смеси ванадата, силиката и станната калия¹¹. Для полноты фиксации пятиокиси ванадия в конце осаждения прибавлялся хлористый барий¹². В результате получался катализатор следующего состава: $V_2O_5 \cdot 2SnO_2 \cdot 10SiO_2 \cdot K_2O \cdot 1,4 BaO \cdot xKCl$.

При окислении на этом катализаторе (гранулы диаметром 3 мм) двуокиси серы в виде десятипроцентной смеси с воздухом при температуре 440° достигались следующие степени превращения:

при объемной скорости 305	97,7%
» » » 1000	96,8%
» » » 1300	96,0%

В 1932 г. этот катализатор был испытан в производственных условиях. Несмотря на несовершенную конструкцию контактных аппаратов средняя степень превращения достигала 94% и заметно не снизилась в результате трехлетней эксплуатации¹³. Это был первый успешный опыт применения в СССР ванадиевых

катализаторов. После этого ванадиевые катализаторы стали быстро внедряться в заводскую практику.

Описанный катализатор был в дальнейшем значительно усовершенствован¹⁴. Зерна его представляют собой цилиндрики белого, иногда кремового или розового цвета, 1 м³ которых весит 450—500 кг. При обработке двуокисью серы масса принимает желтую окраску, причем вследствие образования серноокислых солей вес 1 м³ возрастает до 600—650 кг и в то же время объем массы уменьшается на 10—15%. Этот процесс предварительного насыщения катализатора двуокисью серы сопровождается значительным выделением тепла. Действие на свежий катализатор концентрированного газа (5—7% двуокиси серы) может вызвать повышение температуры до 900—1000°, приводящее к спеканию катализатора и полной потере активности. Поэтому через свежий катализатор надо предварительно пропускать газовую смесь, содержащую не более 0,5% двуокиси серы, тщательно наблюдая за изменением температуры.

В 1931 г. был разработан кальциевованадиевый катализатор¹⁵.

Кальциевованадиевый катализатор готовят следующим способом. К раствору силиката натрия прибавляют хлористый кальций, полученный осадок отфильтровывают, промывают и смешивают в месильной машине с сухим ванадатом калия. Смесь выпаривают при 80—90° до достижения консистенции, допускающей формовку, которая производится путем продавливания массы через отверстия соответствующего размера.

По данным Н. Ф. Маклакова, Т. Г. Журавлевой и В. И. Юдиной¹⁶ увеличение содержания хлористого калия в готовом катализаторе резко повышает его активность.

На основе этих работ был создан активный ванадиевый катализатор, сходный по своим свойствам с описанным выше.

К. И. Бродович и сотрудники¹⁷ разработали кремнесвинцовованадиевый катализатор. В дальнейшем они пришли к выводу, что добавка сурьмы значительно повышает устойчивость катализатора и его активность при низких температурах¹⁸.

Эти катализаторы не получили, однако, значительного промышленного использования.

В дальнейшем был найден ряд новых ванадиевых катализаторов, отличающихся повышенной термической устойчивостью, активностью при низких температурах и малым гидравлическим сопротивлением.

Успешная разработка рецептур ванадиевых катализаторов позволила в середине 30-х годов полностью отказаться от затраты платины для нужд производства серной кислоты.

В зарубежных странах замена платиновых катализаторов ванадиевыми происходила значительно медленнее. Наибольших успехов добилась германская промышленность, но и в Германии платина окончательно была заменена ванадиевыми катализаторами лишь в 1941 г. Широкое применение ванадиевые катализаторы получили также в США, Англии, Франции, Японии и других странах. Однако в США до сих пор наряду с ванадиевыми

катализаторами частично применяются и платиновые, главным образом платинированный силикагель.

Патентная литература, посвященная ванадиевым катализаторам для производства серной кислоты, весьма обширна и неоднородна по своей ценности; наряду с отдельными интересными указаниями приводится много несущественных деталей и неверных утверждений.

В Приложении (стр. 341—348) приводится краткое изложение содержания наиболее интересных патентов и рецептур приготовления ванадиевых катализаторов, получивших, по литературным данным, практическое использование в отдельных странах.

Из обзора патентов не легко уловить, в чем состояло основное усовершенствование, позволившее перейти от такого малоактивного катализатора, каким является пятиокись ванадия, к современным высокоактивным ванадиевым катализаторам.

В дальнейшем, при рассмотрении механизма действия ванадиевых катализаторов, мы попытаемся подробно осветить роль их отдельных составных частей, но уже здесь целесообразно указать следующее.

1) Чистая пятиокись ванадия обладает невысокой каталитической активностью в отношении окисления двуокиси серы.

2) Активные ванадиевые катализаторы всегда содержат наряду с пятиокисью ванадия соединения щелочных металлов (калия или натрия) и двуокись кремния. Сочетание этих трех составных частей (пятиокись ванадия, соединения, содержащие щелочные металлы, и двуокись кремния) является, следовательно, необходимым условием построения активного ванадиевого катализатора.

3) Двуокись кремния в свободном виде или в соединении с другими веществами образует основную массу катализатора и обуславливает определенную внутреннюю структуру его зерен (пористость, развитие внутренней поверхности). В зависимости от рецептуры и способа приготовления катализатора эта структура может меняться в широких пределах, соответственно сказываясь на каталитической активности.

Существуют, однако, разнообразные способы создания структуры катализатора, обеспечивающей высокую каталитическую активность. Требуемая структура может быть получена путем применения искусственных цеолитов, силикагеля, различных смешанных гелей или природных кремнеземистых материалов. При этом катализаторы могут быть получены совместным осаждением соединений ванадия и двуокиси кремния или путем их раздельного введения. Исходить можно из соединений как пентавалентного, так и четырехвалентного ванадия.

§ 2. СВОЙСТВА ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Кинетика окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах

Несмотря на широкое распространение ванадиевых катализаторов в промышленности, кинетике окисления двуокиси серы на этих катализаторах посвящено очень мало работ. Между тем знание кинетики необходимо для решения таких существенных для производственной практики задач, как определение оптимальных температур, оптимальной концентрации, построение рациональных методов расчета производственной аппаратуры и др.

В первые годы внедрения в сернокислотную промышленность ванадиевых катализаторов пытались использовать для расчетов уравнение (II, 7) для окисления двуокиси серы на платине^{4,7}. Ока-

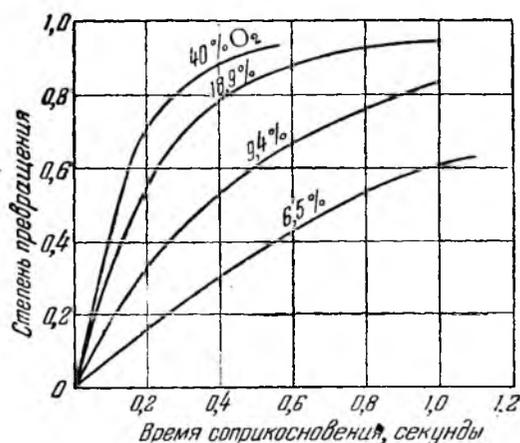


Рис. 19. Зависимость скорости окисления двуокиси серы на гранулированном ванадиевом катализаторе от концентрации кислорода.

залось, что в случае ванадиевых катализаторов это уравнение приблизительно передает изменение скорости реакции с ростом степени превращения, но совсем неверно выражает зависимость скорости от начальных концентраций двуокиси серы и кислорода. Экспериментальное изучение кинетики окисления двуокиси серы на гранулированном ванадиевом катализаторе было проведено Г. К. Боресковым и Т. И. Соколовой¹⁹ динамическим методом в изотермической печи, описанной выше (стр. 89), при температуре 470°. С целью выяснения зависимости скорости реакции от концентрации кислорода были проведены четыре серии опытов с начальными концентрациями кислорода, равными 6,5; 9,4; 18,9 и 40% при постоянной начальной концентрации двуокиси серы (10,9%). Для выяснения зависимости скорости реакции от концентрации двуокиси серы и трехокиси серы проведено четыре серии опытов с начальными концентрациями двуокиси

серы, равными 3,7; 7,4; 10,9 и 22,94%. Исходная смесь получалась разбавлением двуокиси серы воздухом. Начальные концентрации кислорода при этом также менялись, составляя соответственно 20,2; 19,9; 18,7 и 16,2%. Для каждой серии варьировалось время соприкосновения с катализатором, обычно в пределах от 0,1 до 1,0 сек. Основные результаты приведены на рис. 19 и 20.

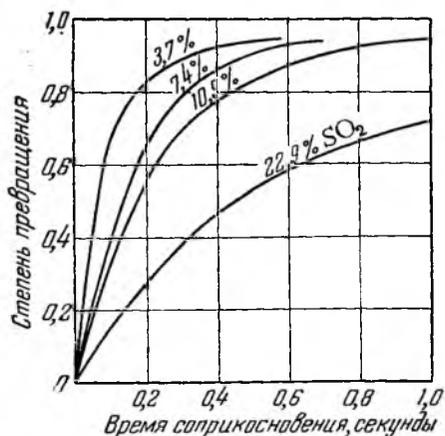


Рис. 20. Зависимость скорости окисления двуокиси серы на гранулированном ванадиевом катализаторе от концентрации двуокиси серы.

Пренебрегая пока скоростью обратной реакции и предполагая степенную зависимость скорости образования триоксида серы от концентраций всех компонентов, приходим к следующему общему виду кинетического уравнения:

$$\frac{dc_{SO_3}}{d\tau} = k_1 c_{SO_2}^n \cdot c_{O_2}^m \cdot c_{SO_3}^l \quad (IV, 1)$$

где c_{SO_2} , c_{O_2} и c_{SO_3} — концентрации двуокиси серы, кислорода и триоксида серы.

Введя начальные концентрации двуокиси серы a и кислорода b и степень превращения x , уравнение (IV,1) можно привести к следующему виду:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 a^{n+l-1} (1-x)^n \left(b - \frac{ax}{2} \right)^m x^l \beta^{n+m+l} \quad (IV, 2)$$

где β — поправочный множитель, определяющий увеличение концентрации вследствие уменьшения общего объема газовой смеси в результате реакции;

$$\beta = \frac{1}{1+ax} = \frac{1}{1+x \frac{(\sum v_i' - \sum v_i) c_{A_i}^0}{v_1 \sum c_{A_i}^0}} = \frac{1}{1-x \frac{a}{2 \cdot 100}}$$

Значения показателей n , m и l можно определить следующим образом.

Значение $\frac{dx}{d\tau}$ легко найти по экспериментальным кривым путем графического дифференцирования.

Для определения показателя m сравнивают значения $\frac{dx}{d\tau}$ при одинаковых степенях превращения для всех серий опытов, в которых менялась начальная концентрация кислорода. В этом случае, логарифмируя уравнение (IV, 2), находим:

$$\lg \frac{dx}{d\tau} = m \lg \left(b - \frac{ax}{2} \right) + \text{const}$$

Нанося экспериментальные данные на график $\lg \left(b - \frac{ax}{2} \right)$ против $\lg \frac{dx}{d\tau}$, находим, что при одинаковом значении x все точки ложатся на одну прямую, тангенс угла наклона которой соответствует $m=1$.

Аналогично, для определения суммы показателей $n+l$ сравнивают значения скорости реакции при одинаковых степенях превращения для всех серий опытов, в которых менялась начальная концентрация двуокиси серы.

Для этого случая из уравнения (IV, 2), подставив $m=1$, находим:

$$\lg \left(a \frac{dx}{d\tau} \right) - \lg \left(b - \frac{ax}{2} \right) \beta = (n+l) \lg a \beta + \text{const}$$

Нанося экспериментальные данные на график $\lg a \beta$ против $\lg \frac{a \frac{dx}{d\tau}}{\left(b - \frac{ax}{2} \right) \beta}$,

получаем при одинаковых степенях превращения прямые, параллельные оси абсцисс, что соответствует $n+l=0$.

Этот результат означает, что скорость реакции не зависит от начальной концентрации двуокиси серы, если концентрация кислорода сохраняется постоянной.

Для определения показателя l сравнивались значения скорости реакции при одинаковых концентрациях двуокиси серы $c_{\text{SO}_2} = a(1-x)\beta$, но при различных значениях a . Уравнение (IV, 2) дает в этом случае:

$$\lg \left(a \frac{dx}{d\tau} \right) - \lg \left(b - \frac{ax}{2} \right) \beta = l \lg ax \beta + \text{const}$$

Наклон прямых, построенных по экспериментальным точкам, на графике $\lg ax \beta$ против $\lg \frac{a \frac{dx}{d\tau}}{\left(b - \frac{ax}{2} \right) \beta}$, дает для l значение $-0,8$. Отсюда $n = -l = 0,8$.

Результаты вычисления показателей степеней n , m и l показывают, что скорость окисления двуокиси серы на гранулированном ванадиевом катализаторе прямо пропорциональна концентрации кислорода ($m=1$), прямо пропорциональна концентрации двуокиси серы в степени $0,8$ ($n=0,8$) и обратно пропорциональна концентрации трехокиси серы в степени $0,8$ ($l=-0,8$).

Соответственно этому кинетическое уравнение для реакции образования трехокиси серы можно записать в следующем виде:

$$\frac{dc_{\text{SO}_3}}{d\tau} = k_1 c_{\text{SO}_2}^{0,8} \cdot c_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{SO}_3}^{-0,8} \beta \quad (\text{IV, 3})$$

или после подстановки степени превращения:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_1}{a} \left(\frac{1-x}{x} \right)^{0,8} \left(b - \frac{ax}{2} \right) \beta \quad (\text{IV, 4})$$

При определении показателей в уравнении (IV, 4) не учитывалась скорость обратной реакции. Это было допустимо в пределах малых степеней превращения.

При высоких температурах и степенях превращения применение уравнения (IV, 4) может привести к значительным ошибкам.

При этих условиях следует воспользоваться общим кинетическим уравнением для обратимых реакций, которое в данном случае можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{SO}_2}}{d\tau} &= k_1 c_{\text{O}_2} \beta \frac{c_{\text{SO}_2}^{0,8}}{c_{\text{SO}_3}^{0,8}} - k_2 \frac{c_{\text{SO}_3}^{1,2}}{c_{\text{SO}_2}^{1,2}} = \\ &= k_1 c_{\text{O}_2} \beta \frac{c_{\text{SO}_2}^{0,8}}{c_{\text{SO}_3}^{0,8}} \left(1 - \frac{1}{K_p^2} \cdot \frac{c_{\text{SO}_3}^2}{c_{\text{SO}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2} \beta} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV, 5})$$

и после подстановки начальных концентраций и степени превращения:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_1}{a} \left(\frac{1-x}{x} \right)^{0,8} \left(b - \frac{ax}{2} \right) \beta \left(1 - \frac{1}{K_p^2} \cdot \frac{x^2}{(1-x)^2 \left(b - \frac{ax}{2} \right) \beta} \right) \quad (\text{IV, 6})$$

Удовлетворительные результаты могут быть получены и при пользовании более простым приближенным уравнением:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_1}{a} \left(\frac{x_p - x}{x} \right)^{0,8} \left(b - \frac{ax}{2} \right) \beta \quad (\text{IV, 7})$$

где x_p — равновесная степень превращения в данных условиях.

Применимость уравнения (IV, 7) была проверена при 500° для газовых смесей различного состава. Постоянство констант скорости реакции оказалось вполне удовлетворительным.

При температуре 425° уравнения (IV, 4)—(IV, 7) оправдываются лишь при малых начальных концентрациях двуокиси серы и малых степенях превращения. С повышением таковых скорость реакции снижается значительно резче, чем этого можно было бы ожидать в соответствии с кинетическими уравнениями. Это связано с химическим изменением катализатора, на котором мы подробнее остановимся ниже.

В 1937 г. М. Матсуи и Киюра²⁰ опубликовали результаты исследования активности ванадиевых катализаторов, получаемых нанесением пятиокиси ванадия, активированной соединениями натрия или калия, на носитель из инфузорной земли. В первой работе, посвященной исследованию катализаторов с различным со-

держанием пятиокси ванадия, Матсуи и Киюра установили, что скорость реакции на большинстве исследованных катализаторов выражается формулой

$$\frac{dc_{\text{SO}_2}}{d\tau} = k \frac{c_{\text{SO}_2} \cdot c_{\text{O}_2}}{c_{\text{SO}_2}} \quad (\text{IV, 8})$$

Для образца, содержащего наибольшее количество пятиокси ванадия, более приемлемым оказалось уравнение

$$\frac{dc_{\text{SO}_2}}{d\tau} = k' c_{\text{SO}_2} \cdot c_{\text{O}_2} \quad (\text{IV, 9})$$

Во второй работе Матсуи и Киюра изучали влияние формы зерен катализатора на его активность и обнаружили, что для гранулированного катализатора (диаметр зерен 1—2 мм) справедливо уравнение (IV, 8), а для таблетированного (диаметр зерен 5 мм) уравнение (IV, 9). Эти результаты, указывающие на коренное изменение формы кинетического уравнения в зависимости от концентрации активного компонента и даже от величины зерен катализатора, могли бы представлять значительный интерес; однако детальное ознакомление с работой японских исследователей заставляет отнестись к полученным ими результатам с большой осторожностью. Это обусловлено в основном следующими особенностями рассматриваемой работы.

1) Не контролировалась температура по всему слою катализатора и не принимались меры к устранению перегревов, которые при переработке газовой смеси, содержащей 7% двуокси серы, могут достигать нескольких десятков градусов.

2) Опыты, на основании которых были сделаны кинетические выводы, проводились при низких температурах в интервале 410—450°, т. е. именно в той температурной области, в которой активность ванадиевых катализаторов резко изменяется в результате химического превращения активного компонента.

3) Все опыты велись при очень малых объемных скоростях, а потому достигались степени превращения, близкие к равновесным. Так, например, в первой работе справедливость уравнения (IV, 8) основывается на четырех опытах, в которых степени превращения составляли от 99,22 до 99,79% от равновесных. В этих условиях ошибка на 5° в замере температуры меняет значение константы скорости реакции на 50%, а ошибка в определении степени превращения на 0,1% меняет это значение на 30%. При самом оптимистическом подходе к возможной точности эксперимента трудно считать правильными кинетические закономерности, выведенные из подобных данных.

4) Время соприкосновения газовой смеси с катализатором не менялось.

5) В первой работе начальная концентрация кислорода в газовой смеси изменялась лишь в пределах 18—20%, что, конечно,

не могло заметно сказаться на скорости реакции. Вывод о прямой пропорциональности скорости реакции концентрации кислорода Матсуи и Киюра, повидимому, сделали чисто интуитивным путем. Во второй работе проведено четыре опыта с газовой смесью, концентрация кислорода в которой была понижена в два раза. Однако константа скорости реакции рассчитана лишь по данным одного опыта, так как результаты остальных трех опытов дают значения, не согласующиеся с предполагаемыми уравнениями.

б) Число экспериментов, на которых базируются выводы о применимости того или иного кинетического уравнения, не превышает четырех. Так, например, во второй работе для проверки применимости уравнения (IV, 8) к гранулированному катализатору поставлено пять опытов с газовыми смесями различных составов. Результаты трех опытов дали приблизительно согласующиеся значения констант, а результаты двух опытов отброшены, как противоречащие предлагаемому уравнению. Для проверки применимости уравнения (IV, 9) к таблетированному катализатору поставлено четыре опыта, из которых три дали удовлетворительное совпадение констант, а результаты одного опыта отброшены.

Из изложенного можно заключить, что как качество, так и количество экспериментальных данных в рассмотренных работах японских исследователей недостаточны для обоснованного вывода о форме кинетических уравнений.

Кинетику окисления двуокиси серы на чистой пятиокиси ванадия изучала Е. Л. Кричевская²¹. Исследование проводилось динамическим методом при 500°; концентрации двуокиси серы изменялись от 3,8 до 20,9%, концентрации кислорода—от 5 до 40%. Измерялась как скорость реакции образования трехокиси серы, так и скорость ее разложения. Обработывая экспериментальные данные методом, сходным с изложенным выше, Е. Л. Кричевская пришла к следующему кинетическому уравнению:

$$\frac{dc_{\text{SO}_2}}{d\tau} = k_1 \frac{c_{\text{SO}_2}^{0.5} \cdot c_{\text{O}_2}^{0.5}}{c_{\text{SO}_2}^{0.5}} - k_2 \frac{c_{\text{SO}_2}^{0.5}}{c_{\text{SO}_2}^{0.5}} \quad (\text{IV, 10})$$

или, вводя начальные концентрации и константу равновесия:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_1}{a} \left(\frac{1-x}{x} \right)^{0.5} \left(b - \frac{ax}{2} \right)^{0.5} \beta^{0.5} \left(1 - \frac{1}{K_p} \cdot \frac{x}{(1-x) \left(b - \frac{ax}{2} \right)^{0.5} \beta^{0.5}} \right) \quad (\text{IV, 11})$$

Влияние температуры на скорость окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах

Уже первые опыты показали, что при работе с ванадиевыми катализаторами как при пуске контактного аппарата, так и при нормальной его эксплуатации газ нужно подогревать до более высокой температуры, чем при работе с платиновыми катализаторами. В 1931 г. автором совместно с В. П. Плигуновым²² было количественно исследовано в изотермических условиях влияние

температуры на скорость окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах в интервале $375 \div 525^\circ$. Для проверки применимости к данному случаю уравнения Аррениуса значения констант скорости, вычисленные из экспериментальных данных, наносились на график $\lg k$ против $1/T$. Оказалось, что экспериментальные точки не укладываются на одну прямую, а располагаются на двух прямых, сходящихся вблизи 440° . Этот результат был позднее подтвержден другими исследователями^{23, 24}. В дальнейшем автор совместно с С. М. Шогам предпринял исследование, которое отличалось от предыдущих тем, что была увеличена длительность выдержки при каждой температуре и определение активности в каждой точке производилось путем приближения к ней как со стороны высоких, так и со стороны низких температур. Это исследование показало²⁵ (рис. 21), что указанные выше прямые не пересекаются; между ними существует разрыв, и переход от высокотемпературной прямой к низкотемпературной совершается не резко, а в довольно широком интервале температур, и не вполне обратим.

Наклон прямой, отвечающей области высоких температур, соответствует величине энергии активации порядка 23 ккал/моль , что близко к энергии активации на платине. Величина энергии активации, вычисленная из наклона прямой, лежащей ниже перегиба, значительно выше—порядка 40 ккал/моль .

Объяснить перелом прямой, исходя из наиболее простого предположения, что прямолинейные участки на графике $\lg k$ против $1/T$ отвечают скоростям различных последовательных стадий каталитического процесса и при снижении температуры более медленной становится стадия, характеризующаяся большей вели-

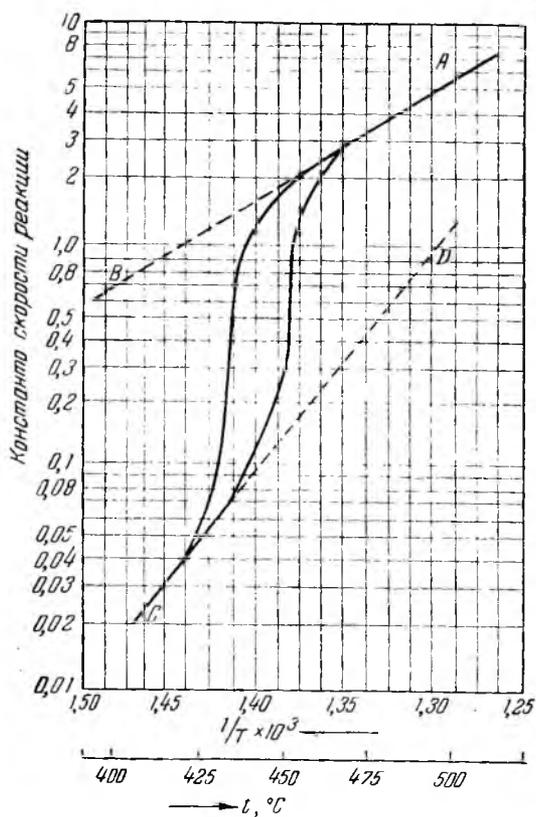
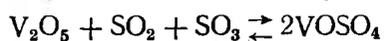


Рис. 21. Зависимость каталитической активности V_2O_5 , активированной K_2SO_4 и SiO_2 , от температуры.

чиной энергии активации, в данном случае не удается. Поскольку скорость суммарного процесса не может превышать скорости отдельных этапов, все экспериментальные точки, при справедливости высказанного предположения, должны располагаться ниже прямых AB и CD , в действительности же в температурном интервале $425-470^\circ$ они лежат значительно выше прямой CD . Разрыв между прямолинейными участками графика и наличие гистерезисной петли заставляют признать, что резкое изменение активности ванадиевых катализаторов в интервале $400-470^\circ$ связано с химическим превращением активного компонента катализатора. Последнее обуславливает изменение как энергии активации, так и предэкспоненциального множителя в выражении для константы скорости реакции. Этот вывод подтверждается изменением состава и цвета катализатора, работавшего при низких температурах. Так, образцы катализатора, выгруженные после работы в условиях, отвечающих точкам верхней прямой, окрашены в желтый цвет и содержат ванадий, в основном, в пятивалентной форме. Образцы же катализатора, выгруженные после работы при более низких температурах, окрашены в зеленоватый цвет и содержат ванадий, в основном, в четырехвалентной форме. При продувке такого восстановленного образца азотом из него выделяются триоксид и диоксид серы приблизительно в эквимолекулярных количествах.

Отсюда можно заключить, что излом прямой на графике $\lg k$ против $1/T$ для ванадиевых катализаторов обусловлен переходом пятиоксида ванадия, содержащейся в катализаторе при высоких температурах (возможно в виде ванадатов), в сульфат ванадила:



Согласно результатам экспериментального исследования Е. В. Гербурт-Гейзович температура перехода активного компонента катализатора в сульфат ванадила, вызывающего резкое снижение констант скорости реакции, зависит от состава газовой смеси, особенно от содержания в ней триоксида серы.

При степени превращения 30—50% перегиб на графике $\lg k$ против $1/T$ лежит при 475° . Если на исследуемый катализатор поступает газовая смесь, предварительно проконтактированная до степени превращения, равной 75%, то температура перегиба снижается до 440° . При предварительном контактировании до степени превращения 95% перегиб не наступает при снижении температуры до 400° .

В табл. 12 приведены значения констант скорости реакции при окислении диоксида серы на гранулированном ванадиевом катализаторе при $400-600^\circ$ (при вычислении время реакции брали фиктивное, $\tau_{\text{ф}}$, см. стр. 49). Во втором столбце приведены значения констант, характерные для катализатора до превращения активного компонента в сульфат ванадила, а в третьем столбце — после указанного превращения.

Таблица 12

Константы скорости окисления двуокиси серы на гранулированном ванадиевом катализаторе

Температура °С	Константы скорости окисления SO ₂	
	до превращения активного компонента в сульфат ванадила	после превращения активного компонента в сульфат ванадила
600	15,2	—
575	10,5	—
550	7,0	—
525	4,6	—
500	2,9	—
475	1,75	—
470	1,62	1,6
460	1,32	1,20
450	1,05	0,47
440	0,87	0,14
430	0,69	0,086
420	0,55	0,054
410	0,43	0,035
400	0,34	0,022

При расчетах количеств катализатора следует пользоваться значением константы, соответствующим степени превращения газовой смеси перед рассчитываемым слоем катализатора.

Когда степени превращения равны 95% и выше, следует при всех температурах пользоваться более высокими значениями констант скорости, приведенными во втором столбце табл. 12. Когда степени превращения равны 75—95%, более высокие значения констант справедливы лишь при температурах выше 440°; при температурах ниже 440° происходит превращение активного компонента катализатора в сульфат ванадила, и константы скорости реакции снижаются до значений, приведенных в третьем столбце табл. 12.

Когда степени превращения меньше 75%, пониженными значениями констант нужно пользоваться, начиная от температуры 470°.

Термическая устойчивость ванадиевых катализаторов

Производственная ценность катализатора определяется не только его каталитической активностью, но и сохранением этой активности при длительной эксплуатации. Активные катализаторы, представляющие собой тонкодисперсные системы, обладают повышенной свободной энергией и, следовательно, термодинамически неустойчивы^{26,27}. В них могут поэтому протекать процессы рекристаллизации, сопровождающиеся снижением ката-

литической активности, причем последняя снижается тем скорее, чем выше температура. Для большинства промышленных катализаторов установлены температуры, при превышении которых каталитическая активность снижается.

Данные, приведенные в табл. 13, иллюстрируют термическую устойчивость ванадиевого катализатора. Из этих данных видно, как изменяется активность катализатора после его прогрева при различных температурах. Величина активности характеризуется степенью превращения и соответствующим значением константы скорости реакции при испытании в стандартных условиях (температура 485°, содержание двуокиси серы в смеси ее с воздухом 10%, объемная скорость 4000).

Таблица 13

Термическая устойчивость ванадиевого катализатора

Температура прогрева °С	Продолжительность прогрева часы	Насыпной вес	Активность при 485°		Снижение активности в % от начальной	Уменьшение объема в % от начального
			степень превращения, %	константа скорости k		
550	87	0,62	91,5	2,71	0	—
600	48	0,66	88,9	2,28	15,9	10
600	88,5	0,67	84,0	1,75	35,4	12
600	130	0,69	80,2	1,46	46,2	—
700	6,5	0,73	88,0	2,16	20,3	—
700	9,5	0,73	84,2	1,77	34,7	15
750	3	0,74	86,7	2,02	25,2	15
800	3	0,87	84,6	1,81	33,2	25

Приведенные данные показывают, что после обработки при температурах ниже 600° не обнаруживается заметного снижения активности. Этот вывод подтверждается и исследованием заводских образцов, работавших свыше года при температуре 525°. При испытании их в лабораторной установке снижения активности не было обнаружено. При 600° каталитическая активность заметно уменьшается уже через несколько суток. При более высоких температурах то же изменение активности наблюдается через несколько часов.

Снижение активности в результате действия высоких температур во всех случаях оказывается совершенно необратимым.

Отдельные качественные указания на недопустимость сколь угодно длительных перегревов ванадиевых катализаторов имеются и в иностранной литературе.

В промышленных контактных аппаратах в первом по ходу газа слое катализатора процесс осуществляется без теплоотвода, адиабатически, при начальной температуре не ниже 440°. При переработке газа, получаемого обжигом пирита и содержащего 7%

двуокиси серы, температура в указанных условиях повышается до 600°. Вследствие неравномерного распределения температур по горизонтальному сечению аппарата и непостоянства концентрации газа разогрев часто достигает 620—630°, что может привести к довольно быстрому снижению активности ванадиевого катализатора.

Недостаточная термическая устойчивость ванадиевых катализаторов являлась серьезным препятствием к увеличению производительности контактных заводов путем повышения концентрации двуокиси серы. Так, при переработке газа, полученного сжиганием серы, наиболее выгодной с точки зрения производительности контактного аппарата является концентрация двуокиси серы, равная 8,5%. Но при работе с газовой смесью такой концентрации температура разогрева достигает 620°, а вследствие указанных выше неравномерностей может подняться до 640—650°.

С еще большими разогревами приходится сталкиваться при переработке стопроцентной двуокиси серы или при использовании воздуха, обогащенного кислородом. Весьма существенным поэтому является выяснение причин снижения активности ванадиевых катализаторов при высоких температурах и изыскание более термостойких образцов.

Термическая обработка ванадиевых катализаторов сопровождается уменьшением их объема на 10—15%. Пористость обработанного двуокисью серы катализатора снижается при этом с 57 до 54%. Столь небольшим уменьшением пористости нельзя объяснить резкое падение активности. К тому же пористость уменьшается в основном в первые часы прогрева, в то время как активность равномерно снижается приблизительно пропорционально длительности прогрева. Основную причину снижения активности катализатора надо поэтому искать не в изменении структуры, а в химических превращениях, происходящих в катализаторе. Действительно, в результате работы при высоких температурах катализатор темнеет и принимает грязнозеленый оттенок, на отдельных зернах появляются черные точки. При микроскопическом исследовании катализатора, не подвергавшегося действию высоких температур, даже при увеличении в 800 раз обнаруживается лишь однородная светложелтая масса, пронизанная многочисленными трещинами и порами. При исследовании же микрошлифов катализаторов, подвергнутых термической обработке, всегда обнаруживаются темные включения размером 10—50 м, резко оконтуренные и имеющие в отдельных случаях иглообразную форму. Появление этих темных образований сопровождается обесцвечиванием общего фона микрошлифа.

Поскольку окраска катализатора вызывается равномерно распределенной по поверхности носителя пятиокисью ванадия или кислыми ванадатами, результаты микроскопических наблюдений позволяют заключить, что снижение активности ванадиевых ка-

тализаторов под действием высоких температур связано с превращением активного компонента (пятиокись ванадия или кислые щелочные ванадаты) в другое соединение, не обладающее каталитической активностью.

Что здесь имеет место не простая агрегация активного компонента, а именно химическое превращение, следует из того, что под действием двуокиси серы на смесь сравнительно крупных зерен активного компонента (взятого, например, в виде ванадата калия) с носителем происходит равномерное распределение активного компонента по поверхности носителя и достигается высокая каталитическая активность; снижение же активности в результате термической обработки совершенно необратимо.

Интересно сопоставить данные по термической дезактивации ванадиевых катализаторов со старыми наблюдениями по затвердеванию расплавленных ванадатов. При кристаллизации щелочных ванадатов с отношением V_2O_5 к Me_2O больше 1 наблюдается вспучивание в результате интенсивного выделения кислорода²⁸.

Путем исследования состава твердой фазы было установлено^{29,30}, что при кристаллизации выделяется кислород, входивший в состав пятиокиси ванадия; вспучивание сопровождается частичным восстановлением пятиокиси ванадия с образованием ванадил-ванадатов. Первым продуктом кристаллизации, вероятно, являются кислые ванадаты, которые лишь при дальнейшем понижении температуры переходят с выделением кислорода в ванадил-ванадаты. Распад первичного продукта кристаллизации на ванадил-ванадат и свободный кислород сопровождается значительным выделением тепла.

Разные щелочные металлы образуют ванадил-ванадаты различного состава. Было установлено образование следующих ванадил-ванадатов:

$Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5$	Синевато-стальные очень блестящие иглы; в проходящем свете—тонкие кристаллы зеленого цвета
$Ag_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5$	То же
$2K_2O \cdot V_2O_4 \cdot 9V_2O_5$	Буровато-красный порошок
$4Li_2O \cdot V_2O_4 \cdot 7V_2O_5$	Черно-зеленый порошок

Дальнейшие исследования³¹ показали, что при кристаллизации ванадатов натрия и калия в зависимости от состава расплава образуются различные ванадил-ванадаты. Были изолированы следующие соединения:

$5V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot Na_2O$	Иглообразные кристаллы синевато-стального цвета
$4V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot Na_2O$	Кристаллические агрегаты синевато-стального цвета
$4V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot 2Na_2O$	Пластинки черного цвета

$5V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot 3Na_2O$	Иглообразные кристаллы черного цвета
$5V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot K_2O$	Иглообразные кристаллы синева-стального цвета
$4V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot K_2O$	Кристаллические агрегаты синева-стального цвета
$4V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot 2K_2O$	Кристаллический порошок коричневого цвета с радужным отливом

Путем сплавления щелочных ванадитов и ванадатов могут быть получены соединения, еще более богатые щелочными окислами, а именно: $V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot Na_2O$ и $V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot K_2O$, представляющие собой блестящие черные пластинки.

Процесс диссоциации кислых ванадатов протекает с различной полнотой в зависимости от природы щелочного металла. Так, натриевый плав состава $5V_2O_5 \cdot Na_2O$ при кристаллизации превращается в ванадил-ванадат на 56,5%, в то время как аналогичный калиевый плав—только на 16,3%. Еще меньше степень превращения в ванадил-ванадаты плавов, содержащих окиси рубидия и цезия.

Образование ванадил-ванадатов происходит при кристаллизации расплавов, содержащих смесь пятиоксида ванадия с карбонатами, фосфатами, боратами, силикатами, сульфатами и другими солями щелочных металлов.

Из изложенного следует, что кислые ванадаты щелочных металлов, образующиеся при сплавлении пятиоксида ванадия со свободными щелочными металлами, а также с карбонатами, фосфатами, боратами, силикатами, сульфатами и другими солями щелочных металлов, в твердом состоянии неустойчивы и переходят в соответствующие ванадил-ванадаты. Процесс перехода осуществляется с большой скоростью вблизи температуры плавления, но по мере охлаждения плава скорость перехода быстро снижается.

Это позволяет предположить, что причиной снижения каталитической активности ванадиевых катализаторов в результате прогрева при высоких температурах (выше 600°) является превращение активного компонента катализатора в ванадил-ванадаты. В условиях каталитического окисления двуоксида серы ванадил-ванадаты представляют собой наиболее устойчивую твердую фазу, содержащую ванадий. Переход кислых ванадатов в соответствующие ванадил-ванадаты может поэтому осуществляться с конечной скоростью при температурах ниже температуры плавления данной смеси.

Снижение активности ванадиевых катализаторов после длительной эксплуатации при высокой температуре может быть связано и с улетучиванием пятиоксида ванадия.

По данным А. Ю. Полякова³² давление пара (в атм) жидкой пятиоксида ванадия в температурном интервале $700 \div 1200^\circ$ описывается уравнением

$$\lg p_{V_2O_5} = - \frac{7051}{T} + 2,80$$

При 700° $p_{V_2O_5} = 3,6 \cdot 10^{-5}$ атм и при температуре плавления (670°) $p_{V_2O_5} = 2,1 \cdot 10^{-7}$ атм.

Экстраполируя в область твердой пятиокиси ванадия с учетом теплоты плавления $15\,560$ кал/моль, находим:

$$\begin{aligned} \text{при } 500^\circ & \dots \dots p_{V_2O_5} = 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ атм} \\ \text{» } 600^\circ & \dots \dots p_{V_2O_5} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ »} \end{aligned}$$

В производственных условиях, когда через катализатор проходит очень большой объем газа, потери ванадия, несмотря на малые значения давления пара, могли бы быть значительными.

Так, через первый аппарат систем двухступенчатого контактирования, в котором находится 1500 кг ванадиевого катализатора, содержащего приблизительно 150 кг пятиокиси ванадия, проходит в сутки около $100\,000$ м³ газа при нормальных условиях. Принимая, что газ выходит из аппарата при 60° насыщенным парами пятиокиси ванадия, найдем потери пятиокиси ванадия в сутки:

$$\frac{100\,000 \cdot 2,5 \cdot 10^{-6} \cdot 873 \cdot 182}{273 \cdot 22,4} = 6,5 \text{ кг}$$

или $4,3\%$ от общего количества.

Действительные потери во много раз меньше. Это связано с тем, что благодаря взаимодействию пятиокиси ванадия с другими компонентами катализатора давление пара пятиокиси ванадия над катализатором значительно ниже, чем над чистой пятиокисью ванадия.

Температура зажигания ванадиевых катализаторов

Помимо активности и термической устойчивости, промышленная ценность катализаторов для экзотермических реакций определяется минимальной температурой газа, входящего в слой катализатора, при которой обеспечивается быстрый разогрев катализатора. Эту минимальную температуру входящего газа мы будем называть *температурой зажигания*. Между температурой зажигания и предельно допускаемой температурой (определяемой термической устойчивостью катализатора, положением равновесия и возможностью побочных реакций) лежит рабочий интервал температур, шириной которого определяется выбор конструкции контактного аппарата. Чем шире этот интервал, тем проще при прочих равных условиях конструкция аппарата и устойчивее его работа.

Температура зажигания зависит от природы катализатора, состава реакционной смеси и теплового эффекта реакции.

В условиях контактного окисления двуокиси серы практическое значение температуры зажигания обнаружилось при замене платиновых катализаторов ванадиевыми. Последние начинают работать при более высоких температурах, что приводит как к затруднениям при пуске, так и к необходимости конструктив-

ных изменений контактных аппаратов в связи с сужением рабочего температурного интервала.

Как было показано в предыдущем разделе, активность ванадиевых катализаторов резко падает при 400—440° вследствие перехода каталитически активного компонента катализатора в неактивный сульфат ванадила по реакции



Как видно из уравнения реакции, положение перелома на кривой рис. 21 (стр. 151) должно зависеть от состава реакционной смеси. Соответственно должна меняться и температура зажигания. Это изменение нетрудно рассчитать, исходя из условий равновесия реакции образования сульфата ванадила:

$$K = p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{SO}_3} \quad (\text{IV}, 12)$$

где K —константа равновесия реакции диссоциации сульфата ванадила;

p_{SO_2} и p_{SO_3} —парциальные давления соответствующих компонентов.

Если определенным парциальным давлениям p'_{SO_2} и p'_{SO_3} отвечают константа равновесия K_1 и соответствующая ей температура перелома T_1 , то изменение температуры перелома, связанное с увеличением парциальных давлений до $p^*_{\text{SO}_2}$ и $p^*_{\text{SO}_3}$, определится с помощью уравнения Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = - \frac{q}{RT^2}$$

где q —теплота диссоциации двух молекул сульфата ванадила, равная³³—69 100 кал/моль;

R —газовая постоянная;

T —абсолютная температура.

Предполагая q постоянным и интегрируя, находим:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \frac{p^*_{\text{SO}_2} \cdot p^*_{\text{SO}_3}}{p'_{\text{SO}_2} \cdot p'_{\text{SO}_3}} = - \frac{\bar{q}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

где \bar{q} —средняя теплота диссоциации в исследуемом интервале температур.

Для небольших изменений температуры:

$$\ln \frac{p^*_{\text{SO}_2} \cdot p^*_{\text{SO}_3}}{p'_{\text{SO}_2} \cdot p'_{\text{SO}_3}} = - \frac{\bar{q}}{RT_{\text{ср}}^2} (T_2 - T_1)$$

где $T_{\text{ср}}$ —средняя температура.

Отсюда искомое повышение температуры превращения активного компонента катализатора в сульфат ванадила, а следовательно, и температуры зажигания, составит:

$$\Delta T' = T_2 - T_1 = - \frac{RT_{\text{ср}}^2}{q} \ln \frac{p^*_{\text{SO}_2} \cdot p^*_{\text{SO}_3}}{p'_{\text{SO}_2} \cdot p'_{\text{SO}_3}} \quad (\text{IV}, 13)$$

Если исходные газовые смеси не содержат первоначально трехоксида серы, то в процессе контактирования парциальное давление трехоксида серы будет прямо пропорционально количеству тепла, выделившемуся в результате реакции. В случае газовых смесей, мало отличающихся по теплоемкости, одинаковым разогревам этих смесей соответствуют равные парциальные давления образовавшейся трехоксида серы, независимо от различия начальных парциальных давлений двуоксида серы. Если различие теплоемкостей исследуемых смесей значительно, то парциальные давления образовавшейся трехоксида серы, отвечающие одинаковым разогревам, будут относиться как теплоемкости соответствующих смесей. Таким образом, для газовых смесей, не содержащих первоначально трехоксида серы, повышение температуры зажигания, вызванное изменением условий равновесия реакции образования сульфата ванадила, выразится следующим уравнением:

$$\Delta T' = - \frac{RT_{\text{сп}}^2}{q} \ln \frac{p_{\text{SO}_2}^* \cdot C_p^*}{p_{\text{SO}_2} \cdot C_p} \quad (\text{IV, 14})$$

где C_p^* и C_p — теплоемкости соответствующих газовых смесей.

Изменение состава газа влияет на температуру зажигания не только вследствие изменения температуры превращения сульфата ванадила, но и вследствие изменения скорости реакции. Действительно, при прочих равных условиях повышение температуры вдоль слоя катализатора $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)$ прямо пропорционально начальной скорости реакции.

Зависимость скорости окисления двуоксида серы на ванадиевом катализаторе от концентраций реагирующих веществ, как было показано выше, выражается уравнением

$$\frac{dp_{\text{SO}_2}}{d\tau} = k_{\text{PO}_2} \frac{p_{\text{SO}_2}^{0.8}}{p_{\text{SO}_2}^{0.8}} \quad (\text{IV, 15})$$

где k — константа скорости реакции;

τ — время соприкосновения газовой смеси с катализатором.

Условиям зажигания соответствует вполне определенная скорость реакции. Увеличение скорости реакции благодаря изменению концентраций реагирующих веществ вызывает поэтому понижение температуры зажигания до значения, при котором константа скорости реакции уменьшается во столько же раз, во сколько раз увеличивается скорость реакции за счет изменения состава реакционной смеси. Зная, что зависимость константы скорости реакции от температуры подчиняется уравнению Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

можно тем же путем, что и при выводе уравнения (IV, 13), найти уравнение для расчета повышения температуры зажигания, вызванного изменением скорости реакции:

$$\Delta T'' = \frac{RT_{\text{ср.}}^2}{E} \ln \frac{(p'_{\text{SO}_2})^{0,8} (p''_{\text{SO}_2})^{0,8} p'_{\text{O}_2}}{(p'_{\text{SO}_2})^{0,8} (p''_{\text{SO}_2})^{0,8} p''_{\text{O}_2}} \quad (\text{IV, 16})$$

Для газовых смесей, не содержащих первоначально трюоксида серы, в уравнение (IV, 16) вместо парциальных давлений трюоксида серы надо подставить значения теплоемкостей газа.

С помощью выведенных уравнений (IV, 13) и (IV, 16) рассчитаны изменения температуры зажигания ($\Delta T' + \Delta T''$) в зависимости от состава газа. Результаты расчетов приведены на рис. 22. Кривая 1 показывает зависимость ожидаемого изменения температуры зажигания от концентрации двуокиси серы при постоянной концентрации кислорода, равной 11%. Указанные изменения очень невелики; в интервале концентраций двуокиси серы от 3 до 90% температура зажигания меняется менее чем на 10°. Это связано с тем, что повышение температуры начала диссоциации сульфата ванадила, вызываемое увеличением концентрации двуокиси серы, компенсируется увеличением скорости реакции. Кривая 2 на рис. 22 выражает зависимость ожидаемого изменения температуры зажигания от концентрации кислорода при постоянной концентрации двуокиси серы, равной 7%. Поскольку концентрация кислорода не влияет на диссоциацию сульфата ванадила, при увеличении ее должна снижаться температура зажигания. Повышение концентрации кислорода с 11 до 50% понижает ожидаемую температуру зажигания на 35°.

При экспериментальном определении температуры зажигания в обычной установке для испытания активности катализаторов динамическим методом не получается достаточно точных данных вследствие неизбежной неравномерности распределения температур по слою катализатора и трудности определения малых количеств трюоксида серы в присутствии двуокиси серы. Более точные данные получают при калориметрическом способе исследования³⁴, основанном на регистрации повышения темпе-

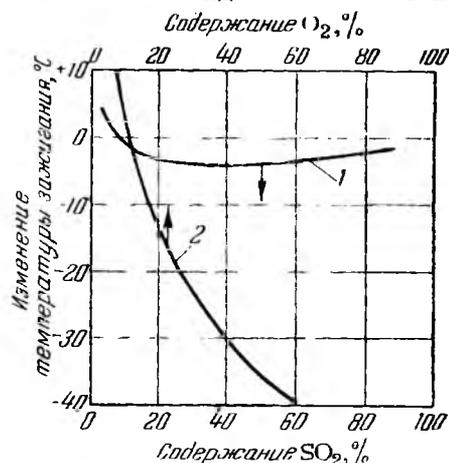


Рис. 22. Зависимость изменения температуры зажигания от состава газа: 1—от содержания двуокиси серы; 2—от содержания кислорода.

ратуры в слое катализатора в результате протекания экзотермической реакции окисления двуокиси серы. Схема установки приведена на рис. 23.

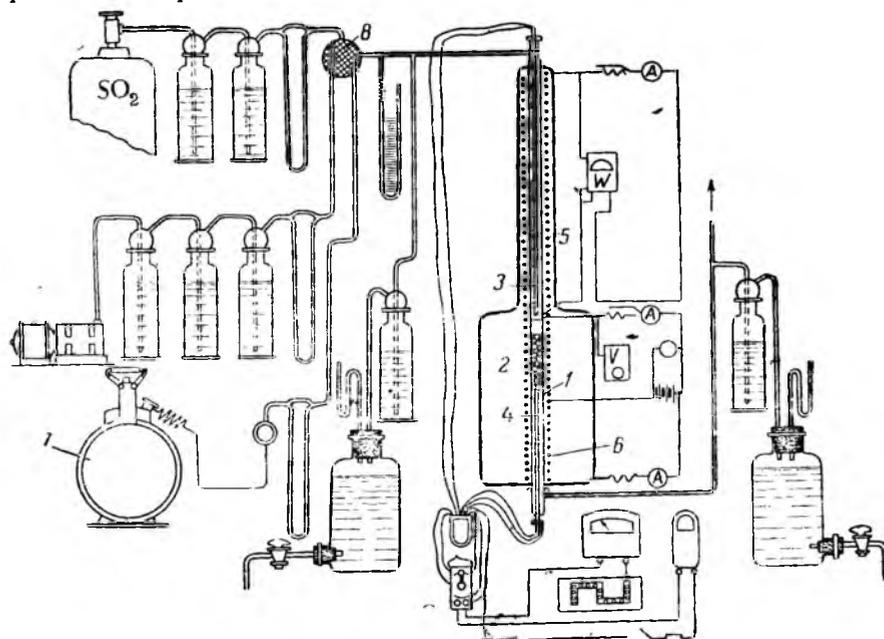


Рис. 23. Схема установки для определения температур зажигания:
1—трубка из тугоплавкого стекла; 2—катализатор; 3, 4—термопары; 5, 6—нагреватели;
7—испаритель жидкого кислорода.

В трубке 1 из тугоплавкого стекла диаметром 18 мм и длиной 700 мм на подстилке из зерен плавленного кварца, лежащей на железной сетке, располагается исследуемый катализатор 2 в количестве 10 мл, что отвечает высоте слоя, равной 50 мм. Газ проходит через контактную трубку сверху вниз. Непосредственно над и под слоем катализатора располагаются спай двух термопар 3 и 4, присоединенные к гальванометру для прямого отсчета изменения температуры в слое катализатора. Во избежание искажения показаний термопар в результате теплообмена излучением верхняя термопара окружена алюминиевым цилиндром и отделяется от поверхности катализатора пятью дисками из перфорированной алюминиевой фольги, а нижняя термопара окружена асбестовым колпачком.

Подогрев газа до начальной температуры производится в верхней части трубки с помощью нагревателя 5, представляющего собой спираль из нихромовой проволоки. Вокруг слоя катализатора расположен второй нагреватель 6, предназначенный для компенсации потерь тепла через стенки прибора. Сила тока,

необходимая для компенсации потерь тепла, определяется путем предварительной калибровки.

Скорость газа во всех опытах составляла 2 л в минуту, что отвечает объемной скорости 12 000 и фиктивной линейной скорости (при нормальных условиях) 0,15 м/сек. В промышленных контактных аппаратах для производства серной кислоты линейная скорость составляет 0,1—0,3 м/сек.

Для определения температуры зажигания температура газа, входящего в слой катализатора, постепенно повышалась путем увеличения нагрузки на обмотке нагревателя 5 при одновременном увеличении силы тока в соответствии с калибровочной кривой в компенсационном нагревателе 6. При низких температурах, пока реакция практически не протекает, температура газа, выходящего из слоя катализатора, и температура газа, входящего в него, остаются равными. С повышением температуры, при приближении к температуре зажигания, слой катализатора начинает разогреваться, причем температура в конце слоя быстро нарастает в сравнительно узком интервале изменения температуры газа, входящего в слой катализатора. За температуру зажигания условно принималась такая температура газа, входящего в слой катализатора, при которой разогрев в слое в условиях опытов достигал 10°.

Исследование было проведено с ванадиевым катализатором. Путем смешения двуокиси серы с различными количествами воздуха и кислорода концентрации двуокиси серы изменяли от 7 до 95% и кислорода—от 5 до 75%.

На рис. 24 приведены кривые разогрева в слое катализатора для исследованных смесей при постоянной объемной скорости. Температуры зажигания, отвечающие разогреву на 10°, приведены в табл. 14. В последнем столбце указаны температуры зажигания, вычисленные с помощью уравнений (IV, 13) и (IV, 16); за основу взяты данные для газовой смеси, содержащей 7% двуокиси серы и 19,6% кислорода.

Вычисленные значения температур зажигания в большинстве случаев хорошо совпадают с экспериментальными, что указывает на правильность сделанных выше предположений о влиянии на

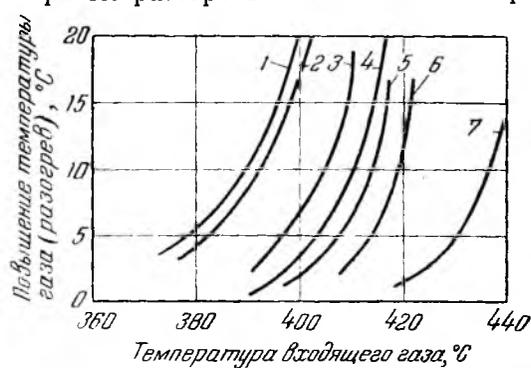


Рис. 24. Зависимость разогрева в слое катализатора от состава газа:

1—25% SO₂ и 75% O₂; 2—50% SO₂ и 50% O₂; 3—75% SO₂ и 25% O₂; 4—7% SO₂ и 19,6% O₂; 5—50% SO₂ и 10,5% O₂; 6—90% SO₂ и 10% O₂; 7—95% SO₂ и 5% O₂.

Таблица 14

Температуры зажигания газовых смесей, не содержащих трехоксида серы

Начальный состав газа, %			Температуры зажигания, °С	
SO ₂	O ₂	N ₂	опытная	вычисленная
7	19,6	73,4	410	—
50	10,5	39,5	414	418
75	25	0	405	404
90	10	0	420	424
95	5	0	438	430
50	50	0	392	385
25	75	0	388	375

температуру зажигания начальной скорости реакции и температуры превращения сульфата ванадила.

При постоянной концентрации кислорода увеличение концентрации двуокиси серы не сказывается на температуре зажигания; изменение же концентрации кислорода резко влияет на температуру зажигания. Так, при повышении концентрации кислорода от 5 до 75% температура зажигания понижается на 50°.

Для газа, получаемого при обжиге колчедана и содержащего 7% двуокиси серы и 11% кислорода, температура зажигания ванадиевых катализаторов составляет около 423°. При переработке газа, получаемого сжиганием серы, оптимальная концентрация двуокиси серы достигает 8,5% при концентрации кислорода 12,5%, и температура зажигания снижается до 420°. Для смеси чистой двуокиси серы с воздухом оптимальный состав газа отвечает содержанию 14% двуокиси серы и 18% кислорода, и температура зажигания равна 410°. Для стехиометрической смеси двуокиси серы с кислородом температура зажигания снижается до 394°.

Таким образом, в производственных условиях при переработке газовых смесей, богатых двуокисью серы, нет оснований опасаться роста температур зажигания, если только не снижается концентрация кислорода. При уменьшении же концентрации кислорода температура зажигания значительно возрастает. Так, при переработке углистого колчедана, содержащего 10% углерода, когда концентрация двуокиси серы равна 7%, концентрация кислорода падает до 6,7%, температура зажигания повышается до 437°; с увеличением концентрации двуокиси серы до 8% концентрация кислорода понижается до 4,65%, в результате чего температура зажигания повышается до 445°.

При переработке газа, содержащего мало кислорода, колебания в составе газа резко влияют на температуру зажигания, что может легко приводить к затуханию контактного аппарата. Это надо иметь в виду при переработке газа, полученного из углистого колчедана, гипса, пирротина и других видов сырья, требующих повышенного расхода кислорода при обжиге.

На рис. 25 приведена тройная диаграмма, позволяющая определять температуры зажигания любых смесей двуокиси серы, кислорода и азота. На этой диаграмме нанесены также точки по данным табл. 14.

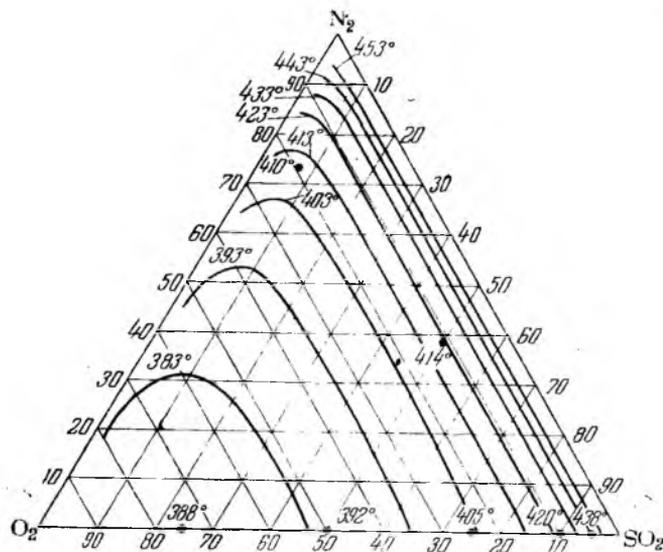


Рис. 25. Зависимость температуры зажигания ванадиевого катализатора от состава газа.

В большинстве современных контактных аппаратов газовая смесь охлаждается между отдельными слоями катализатора. Поэтому представляет интерес определение температур зажигания частично окисленных газовых смесей.

В табл. 15 приведены результаты экспериментальных определений температур зажигания, проведенных с газовыми смесями.

Таблица 15

Зависимость температуры зажигания от степени превращения

Состав газа, %				Степень превращения %	Температура зажигания °С
SO ₂	SO ₂	O ₂	N ₂		
7,0	0	19,6	73,4	0	410
3,5	3,5	18	75	50	424
30	0	14,7	55,3	0	413
15	15	7	63	50	443
30	0	70	0	0	378
15	15	70	0	50	405

содержавшими равные количества двуокиси и трехокиси серы; такие смеси получались путем предварительного контактирования части газа в контактных печах, установленных перед аппаратом для определения температуры зажигания.

Полученные данные показывают, что при степени превращения, равной 50%, температура зажигания повышается на 20—30°.

В табл. 16 приведены результаты измерения температур зажигания для различных ванадиевых катализаторов при одинаковом составе газовой смеси (7% двуокиси серы, 19,5% кислорода и 73,5% азота). Если энергия активации одинакова, т. е. отношение констант скорости реакции в присутствии исследуемых катализаторов постоянно при всех температурах, то изменение температуры зажигания выражается соотношением

$$\Delta T = \frac{RT_{\text{ср.}}^2}{E} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

где k_1 и k_2 —константы скорости реакции в присутствии исследуемых катализаторов при какой-либо температуре.

Таблица 16

Температуры зажигания различных ванадиевых катализаторов

Тип катализатора	Константа скорости реакции при 485°C	Температуры зажигания °C	
		опытные	вычисленные
Крупнопористый ванадиевый катализатор	18,0	410	—
То же, после термической обработки при 700° в течение 5 часов	14,4	415	414
То же, после трехлетней заводской эксплуатации	1,9	477	464
Тонкопористый ванадиевый катализатор	15,5	386	413

Для крупнопористых катализаторов расчетные значения температуры зажигания хорошо согласуются с экспериментальными данными. Это указывает на то, что как при термической обработке, так и в результате длительной заводской эксплуатации активность снижается в равной степени при высоких и при низких температурах.

Для тонкопористых катализаторов экспериментально определенная температура зажигания оказывается значительно ниже расчетной. Это связано с тем, что при высоких температурах внутренняя поверхность зерен этих катализаторов используется хуже, чем поверхность крупнопористого катализатора с большим количеством макропор, облегчающих доступ реагирующих веществ к внутренней поверхности зерен. При низких температурах,

когда вследствие малой скорости реакции используется вся поверхность катализатора, активность тонкопористого катализатора снижается меньше, чем активность крупнопористого, что и обуславливает пониженную температуру зажигания.

Устойчивость ванадиевых катализаторов по отношению к контактными ядам

Одним из важнейших преимуществ ванадиевых катализаторов по сравнению с платиновыми является повышенная устойчивость их по отношению к действию загрязнений, могущих присутствовать в газовой смеси.

Водяные пары не оказывают вредного действия на ванадиевые катализаторы при температурах выше температуры конденсации серной кислоты. Имеются даже данные³⁵, что с повышением парциального давления водяных паров скорость реакции возрастает. При низких температурах вследствие конденсации серной кислоты, образующейся в присутствии водяных паров, ванадиевые катализаторы теряют каталитическую активность и механическую прочность. Поскольку работавшие ванадиевые катализаторы содержат значительное количество трехоксида серы, они быстро разрушаются при соприкосновении с влажным воздухом. Поэтому перед длительными остановками необходимо продувать контактные аппараты горячим воздухом для удаления поглощенной трехоксида серы и во время остановки не допускать проникновения наружного воздуха в контактный аппарат.

Трехокись мышьяка, вопреки многочисленным патентным указаниям, оказывает отравляющее действие также и на ванадиевые катализаторы, но во много раз меньше, чем на платиновые.

Согласно измерениям И. Е. Адагурова и М. А. Гуминской³⁶ отравляемость (относительное уменьшение константы скорости реакции при подаче 1 г мышьяка на 1 л катализатора) бариево-оловяннованадиевого катализатора равна 0,01. Приблизительно тот же порядок имеет отравляемость и крупнопористого ванадиевого катализатора^{37, 38}.

Зигерт³⁹ нашел, что отравляемость калиевованадиевого катализатора мышьяком при 435° составляет от 0,01 до 0,015. При 500° она снижается до 0,006. По данным Зигерта отравляемость зависит от количества щелочных металлов, содержащихся в катализаторе. Так, при увеличении содержания окиси калия от 6% до 12% отравляемость снижается более чем в два раза.

Ольсен и Майснер⁴⁰ исследовали отравляемость ванадиевых катализаторов при малых объемных скоростях. В этих опытах температура вдоль слоя массы не была постоянной: в начале слоя она равнялась 480°, в конце же была значительно ниже. Отравляемости калиевованадиевого и бариевованадиевого катализаторов, вычисленные по результатам измерений, составляют соответственно 0,0125 и 0,027.

Подробное исследование отравляемости бариевого алюмованадиевого катализатора трехокисью мышьяка провели И. Г. Лесохин и И. П. Мухленов⁴¹. Они нашли, что вначале, пока вся трехокись мышьяка поглощается катализатором, активность последнего уменьшается линейно в зависимости от количества поданного мышьяка:

$$k = k_0 - 0,185 G$$

где G —количество поданной трехокиси мышьяка.

При дальнейшем отравлении катализатора поглощение им трехокиси мышьяка постепенно уменьшается и полностью прекращается при накоплении трехокиси мышьяка в количестве 11—12% от веса катализатора. Средняя отравляемость при 450 и 495° составляет соответственно 0,029 и 0,020.

В процессе отравления трехокись мышьяка поглощается катализатором и мышьяк содержится в отравленных образцах в виде пятиокиси. При продувке отравленного катализатора газовой смесью, свободной от мышьяка, активность его несколько повышается, оставаясь, однако, значительно меньше первоначальной. Продувка отравленного катализатора газом с примесью водяных паров или хлористого водорода приводит к частичному удалению мышьяка и заметному повышению активности.

Отравляющее действие трехокиси мышьяка И. Е. Ададунов и сотрудники объяснили⁴² блокированием поверхности катализатора нелетучей пятиокисью мышьяка. По мнению И. П. Мухленова снижение активности ванадиевых катализаторов при поглощении соединений мышьяка обуславливается связыванием щелочных металлов, активирующих эти катализаторы (см. ниже, стр. 197).

Частичная обратимость реакции образования пятиокиси мышьяка позволяет ожидать, что с повышением температуры и снижением концентрации трехокиси мышьяка в газе отравляемость катализатора будет уменьшаться. Это предположение было проверено в работе В. С. Янышевой и автора.

На рис. 26 представлены результаты исследований отравляемости ванадиевого катализатора при 485 и 550° (концентрация трехокиси мышьяка в газе 0,5 г/м³). Кривые изменения каталитической активности и поглощения трехокиси мышьяка показывают, что количество поглощенной трехокиси мышьяка при длительном отравлении приближается к постоянному предельному значению, после достижения которого остаточная каталитическая активность сохраняется постоянной.

С повышением температуры, как и следовало ожидать, возрастает остаточная каталитическая активность и снижается количество поглощаемой трехокиси мышьяка.

Интересно, что первые порции трехокиси мышьяка вызывают менее резкое падение активности, чем последующие. В связи с высказываемым в последнее время мнением о промотирующем влиянии малых количеств ядов был поставлен специальный опыт,

в котором концентрация трехокси мышьяка была снижена до $0,01 \text{ г/м}^3$ с целью выяснения возможности роста каталитической активности в начале отравления. Однако и в этом случае наблюдалось только снижение активности, хотя и очень медленное.

Полученные результаты, доказавшие существование остаточной каталитической активности, давали основание предполагать, что с повышением температуры отравляющее влияние трехокси мышьяка будет ослабляться. Это побудило провести исследование отравляемости катализаторов при более высоких температурах. Оказалось, однако, что при высоких температурах проявляется новая форма отравляющего действия мышьяка, приводящая к улетучиванию пятиокси ванадия из катализатора.

Так, при 650° после подачи на катализатор $1,3 \text{ г}$ трехокси мышьяка на холодной части газоотводящей трубки появился желтый налет, содержащий пятиокись ванадия.

Количества трехокси мышьяка и пятиокси ванадия, обнаруженные за слоем ванадиевого катализатора при длительном отравлении трехокисью мышьяка при 650° , приведены в табл. 17.

Таблица 17

Улетучивание пятиокси ванадия из ванадиевого катализатора в результате воздействия мышьяка при 650°

Длительность опыта, часы	Подано As_2O_3 , г	Обнаружено за слоем катализатора		Молярное отношение $\frac{\text{V}_2\text{O}_5}{\text{As}_2\text{O}_3}$ в возгоне
		As_2O_3 , г	V_2O_5 , г	
8	2,0	0,91	0,082	0,098
10	3,6	1,30	0,098	0,082
11	2,3	1,03	0,077	0,081
5	1,3	0,59	0,033	0,061
7	1,05	0,65	0,033	0,067
4	0,00	0,15	0,015	0,105
Всего 45	10,25	4,63	0,338	—

Примечание. Для испытания взято $18,1 \text{ г}$ катализатора, содержащего $0,725 \text{ г}$ V_2O_5 .

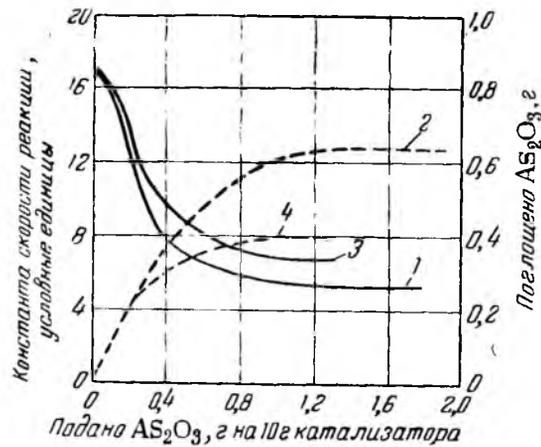


Рис. 26. Отравляемость ванадиевого катализатора при поглощении трехокси мышьяка:

1—каталитическая активность при 485° ; 2—поглощение As_2O_3 при 485° ; 3—каталитическая активность при 550° ; 4—поглощение As_2O_3 при 550° .

Как видно из табл. 17, за 45 час. улетучилось 0,338 г пятиокиси ванадия, или 46,6% от исходного количества. Испытание каталитической активности катализатора при 485° до и после отравления показало снижение активности в четыре раза.

Быстрое улетучивание пятиокиси ванадия в процессе отравления трехокисью мышьяка при 650° наблюдалось для ванадиевых катализаторов различного состава, независимо от концентрации пятиокиси ванадия, щелочных промоторов и других добавок. При температурах ниже 650° пятиокись ванадия также улетучивается, но в меньших количествах. Так, при изучении отравления катализатора при 550° через 76 час. от начала опыта на реакционной трубке под слоем катализатора, взятого в количестве 18 г, было обнаружено темное бурое кольцо; аналитически установлено в нем содержание 7 мг пятиокиси ванадия.

При отсутствии в газе соединений мышьяка улетучивания пятиокиси ванадия из катализатора не обнаружено даже после длительной работы при 700°. Из этого можно заключить, что улетучивание ванадия из ванадиевых катализаторов при пропускании газов, содержащих мышьяк, связано с химическим взаимодействием между окислами ванадия и мышьяка, приводящим к образованию соединения, обладающего более высоким давлением пара по сравнению с пятиокисью ванадия.

Для уточнения природы этого соединения была исследована летучесть в вакууме смесей окислов мышьяка и ванадия и их соединений $V_2O_5 \cdot As_2O_5$ и $V_2O_4 \cdot 2As_2O_5 \cdot 3H_2O$. При этом было установлено, что нагревание при 700° окислов ванадия, не содержащих соединений мышьяка, не сопровождается улетучиванием ванадия. Нагревание же при указанной температуре смеси окислов ванадия и мышьяка или их соединений во всех случаях приводит к появлению на холодных частях трубки возгона, содержащего ванадий.

При нагревании смесей, содержащих трехокись мышьяка, последняя начинала отгоняться уже при 500°, в то время как ванадий появлялся в возгоне в небольших количествах лишь при 600° и выше. Аналогично вела себя смесь, содержащая четырехокись ванадия, так как последняя при высокой температуре восстанавливала пятиокись мышьяка с образованием летучей трехокиси мышьяка.

Из смесей пятиокисей ванадия и мышьяка и из соединения $V_2O_5 \cdot As_2O_5$ заметные количества возгона образовывались лишь при 600° и выше. При этом вначале появлялся небольшой белый налет трехокиси мышьяка, а в дальнейшем на более горячих частях реакционной трубки, расположенных ближе к печи, — прозрачный налет янтарного цвета, характерного для соединения $V_2O_5 \cdot As_2O_5$. Анализ возгона показал, что в нем наряду с трехокисью мышьяка содержатся равные количества пятиокисей ванадия и мышьяка. В результате вторичного взаимодействия $V_2O_5 \cdot As_2O_5$ с трехокисью мышьяка в зоне более низких темпера-

тур между ними образуется черная полоса продукта, содержащего низшие окислы ванадия. При длительном хранении на воздухе этот продукт переходит в известное голубое кристаллическое соединение $V_2O_4 \cdot 2As_2O_5 \cdot 3H_2O$.

На основании данных приведенного исследования можно заключить, что летучесть ванадия из смеси его окислов с окислами мышьяка обусловлена образованием соединения $V_2O_5 \cdot As_2O_5$, обладающего заметным давлением пара при температурах выше 600° . Это соединение, однако, не может быть возгонано в чистом виде, так как при указанных температурах оно частично диссоциирует на пятиокись ванадия, кислород и трехокись мышьяка. Вследствие этого наряду с соединением $V_2O_5 \cdot As_2O_5$ возгоняется трехокись мышьяка, а остаток постепенно обогащается пятиокисью ванадия.

По скорости возгонки соединения $V_2O_5 \cdot As_2O_5$ можно грубо оценить давление пара этого соединения; при 700° оно составляет примерно $0,001 \text{ атм}$.

Приведенные данные о летучести ванадиевомышьяковых соединений позволяют объяснить изменения активности и состава заводских ванадиевых катализаторов, наблюдающиеся при переработке газа, полученного сжиганием серы, содержащей до $0,1\%$ мышьяка, и не подвергнутого очистке.

В табл. 18 приведены результаты испытания трех проб промышленного ванадиевого катализатора, а также корок, образовавшихся на поверхности отдельных слоев последнего, и осадка, извлеченного из ангидридного холодильника. Исходный катализатор был свободен от мышьяка и содержал около 7% пятиокиси ванадия.

Таблица 18

Активность и состав ванадиевого катализатора в разных частях контактного аппарата после длительного прохождения газа, содержащего трехокись мышьяка

Образец	Рабочая температура катализатора $^\circ\text{C}$	Содержание, %		Каталитическая активность, % от начальной
		As_2O_3	V_2O_5	
1-й слой катализатора	600—650	1,95	1,2	10,0
2-й » »	550—600	2,2	3,2	44,7
3-й » »	450—500	18,3	7,0	69,4
Корка 2-го слоя	—	17,5	19,3	—
» 3-го »	—	34,2	16,0	—
Осадок из ангидридного холодильника	—	79,0	5,4	—

Следует отметить резкое уменьшение содержания пятиокиси ванадия в первых по ходу газа слоях катализатора, работавших при высоких температурах. Сильное уменьшение их каталитической активности надо отнести за счет снижения концентрации

пятиокиси ванадия. В третьем слое, работавшем при более низкой температуре, активность катализатора снизилась гораздо меньше, несмотря на накопление почти в десять раз большего количества трехокси мышьяка. Обращает на себя внимание очень высокое содержание пятиокиси ванадия в корках второго и третьего слоев, превышающее приблизительно в 2,5 раза начальное содержание пятиокиси ванадия в катализаторе. Это можно объяснить конденсацией летучего ванадиевомышьякового соединения в результате охлаждения газа перед поступлением во второй и третий слои катализатора.

Из приведенных данных следует, что содержание в перерабатываемом газе значительных количеств трехокси мышьяка приводит к снижению активности ванадиевого катализатора. При низких температурах (ниже 600°) снижение активности связано с блокированием поверхности катализатора пятиокисью мышьяка, а при более высоких—с улетучиванием пятиокиси ванадия из катализатора в виде соединения $As_2O_5 \cdot V_2O_5$. В обоих случаях заметное снижение активности происходит при пропускании через катализатор трехокси мышьяка в количестве, составляющем около 10% от веса катализатора.

Для сравнения действия трехокси мышьяка на платиновые и ванадиевые катализаторы надо учесть, что по каталитической активности 1 г платины эквивалентен примерно 0,5 л ванадиевого катализатора. Исходя из этого и значений отравляемости катализаторов, приведенных на стр. 98 и 167, приходим к выводу, что ванадиевые катализаторы в отношении трехокси мышьяка в несколько тысяч раз (в среднем в 5000 раз) устойчивее платиновых. Другими словами, одинаковое снижение активности произойдет при добавлении к ванадиевому катализатору в 5000 раз большего количества мышьяка, чем к платиновому. Это является значительным преимуществом ванадиевых катализаторов. Отсюда нельзя, однако, делать вывод о том, что при работе с ванадиевыми катализаторами очистка газа от мышьяка становится излишней. Исходя из приведенных выше данных об отравляемости ванадиевых катализаторов, нетрудно подсчитать, что при работе на неочищенном газе (получаемом обжигом колчедана, содержащего около 0,1% мышьяка, или сжиганием серы, полученной из сульфидных руд и содержащей около 0,2% мышьяка) активность ванадиевого катализатора в первом по ходу газа слое снизится в два раза примерно через месяц.

Благодаря повышенной устойчивости к мышьяку ванадиевых катализаторов можно при их использовании ограничиваться упрощенными способами очистки газа от соединений мышьяка и не опасаться временных нарушений нормальной работы очистительной аппаратуры.

Селен не оказывает вредного влияния на ванадиевые катализаторы. Согласно исследованию автора, проведенному совместно с Т. И. Соколовой, в условиях нормального температурного

режима двуокись селена не задерживается ванадиевым катализатором и не вызывает снижения каталитической активности. Опыт продолжался 100 час. при содержании селена в газовой смеси, равном $2,5 \text{ г/м}^3$.

О действии *теллура* на ванадиевые катализаторы нет никаких данных. Нет также данных о действии на них *сурьмы*. В некоторых рецептурах приготовления ванадиевых катализаторов соединения сурьмы рекомендуются в качестве активирующих добавок.

Двуокись углерода, даже при значительном содержании в газовой смеси, не снижает каталитической активности ванадиевых катализаторов.

В отношении влияния *окси углерода* на ванадиевые катализаторы имеются противоречивые указания.

Г. К. Боресков и Т. И. Соколова⁴³, работая с газовой смесью, содержащей 3—5% окиси углерода, при 450° , не обнаружили снижения активности ванадиевого катализатора в течение 100 час. Приблизительно в тех же условиях Е. М. Якимец и Н. П. Бакина⁴⁴ не обнаружили отравляющего действия окиси углерода на ванадиевый катализатор в течение 10 суток. В противоположность этому Зигерт³⁹, проводя исследования при 435° со смесью, содержащей 5% двуокиси серы, 5% окиси углерода и 90% воздуха, пропускаемой со скоростью 2 л/мин через 100 мл ванадиевого катализатора, наблюдал сильное отравление катализатора уже через 46 час. При продувке воздухом активность катализатора медленно восстанавливалась. При 500° наблюдалось меньшее отравление и регенерация протекала быстрее.

Зике⁴⁵ указывает, что в присутствии больших количеств окиси углерода может снижаться выход трехокиси серы не в результате отравления катализатора, а вследствие восстановления трехокиси серы по реакции



Углеводороды в малых концентрациях безвредны³⁷.

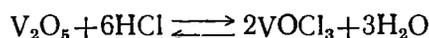
В лабораторных условиях при работе с газовой смесью, содержащей около 3 г керосина и машинного масла на кубометр смеси, наблюдалось небольшое временное снижение активности ванадиевых катализаторов; активность восстанавливалась после прогрева при 500° . При добавлении к газовой смеси продуктов термического разложения кислых гудронов в лабораторных условиях наблюдалось снижение активности катализатора, особенно заметное при низких температурах и не вполне обратимое.

Действие *сероводорода* на ванадиевые катализаторы проверялось в лабораторных условиях при 485 и 425° автором и Т. И. Соколовой. Они нашли, что при содержании в газовой смеси 3% сероводорода не наблюдается снижения активности катализатора в течение 100 час. К такому же выводу пришел и Зигерт³⁹. По данным Зике⁴⁵ на контактных заводах, работающих по методу

так называемого «мокрого катализа», иногда, в результате производственных неполадок, на ванадиевый катализатор в течение нескольких часов поступали большие количества сероводорода при недостатке кислорода. После перехода на работу с газом нормального состава наблюдалось определенное снижение активности, однако после работы в течение некоторого времени при высокой температуре (500°) с газовой смесью, содержащей избыток кислорода, активность восстанавливалась.

Содержание в газовой смеси до 0,4% *оксида азота* не вызывает в течение 100 час. заметного снижения активности катализатора.

Хлор и *хлористый водород*, содержащиеся в газовой смеси в количестве до 1%, не вызывают в условиях лабораторных испытаний в течение 100 час. заметного изменения активности ванадиевого катализатора. При длительном воздействии газов, содержащих хлористый водород, возможны потери ванадия из катализатора в результате образования летучего ванадилхлорида по реакции



Свежие ванадиевые катализаторы обычно содержат хлориды щелочных металлов, и при первичной обработке двуокисью серы выделяют значительные количества хлора. В некоторых случаях (высокая концентрация двуокиси серы, перегревы) при этом наблюдается образование летучих соединений ванадия, разлагающихся на влажных стенках отводных трубок с образованием бурого налета пятиоксида ванадия.

Имеются отдельные указания на вредное действие *фтора* на ванадиевые катализаторы, но они не являются надежными.

Сульфат железа может механически покрывать поверхность катализатора и в результате этого оказывать вредное действие. Для ванадиевых катализаторов, сравнительно устойчивых к действию рассмотренных выше примесей, сульфат железа является наиболее вредным загрязнением. Он может образовываться в самом контактном узле в случае недостаточно полной осушки газа и очистки его от брызг и тумана серной кислоты.

По данным Зике⁴⁵ сульфат железа образует с ванадиевым катализатором низкотемпературную эвтектическую смесь, в результате чего первый по ходу газа слой катализатора может превратиться в спекшийся ком. Этот вывод был опровергнут И. П. Мухленовым⁴⁶, показавшим, что спекание катализатора связано с конденсацией серной кислоты на катализаторе при временных охлаждениях контактного аппарата; серная кислота вызывает коррозию стенок аппарата с образованием сульфата железа и выщелачивает пятиокись ванадия из катализатора. При повышении температуры избыток серной кислоты улетучивается, а твердый остаток склеивает отдельные зерна катализатора друг с другом.

На заводах часто наблюдается образование твердых корок на первых слоях ванадиевого катализатора. Эти корки состоят

из отдельных гранул катализатора, склеенных розоватым веществом, являющимся смесью сульфата железа и пятиоксида ванадия. Особенно неприятно это явление в контактных аппаратах с внутренним теплообменом, где на поверхности теплообменных элементов иногда образуется плотная корка толщиной до 15 мм. Помимо снижения активности катализатора, накопление сульфата железа приводит к ухудшению теплообмена, росту гидравлического сопротивления и неравномерному распределению газа по сечению аппарата.

Матсуи и Киюра⁴⁷ приводят следующие данные о росте гидравлического сопротивления контактной системы с двухступенчатым контактированием, загруженной ванадиевым катализатором:

Продолжительность работы, месяцы	1	2	4	5	6	7
Гидравлическое сопротивление, мм вод. ст.:						
первого контактного аппарата	75	115	175	220	800	870
второго контактного аппарата	85	100	100	100	110	95

При этом суточная производительность аппаратов снизилась с 30—35 до 24 т. Причиной роста гидравлического сопротивления явилось накопление в верхних слоях катализатора тонкого порошка сульфата железа. После отсева пыли оказалось, что каталитическая активность самого катализатора изменилась незначительно.

Аналогичное явление наблюдалось при испытании полуавтоматического контактного аппарата с ванадиевым катализатором⁴⁸. За 8 месяцев гидравлическое сопротивление возросло с 75 до 850 мм вод. ст. Исследование показало, что катализатор забит грязью, состоящей в основном из закисного и окисного сульфатов железа. Внутри зерен катализатора сульфаты железа не проникли.

Для предохранения катализатора от попадания сульфата железа рекомендуют устанавливать непосредственно перед контактным аппаратом керамиковый фильтр. Однако гидравлическое сопротивление контактного узла при этом увеличивается.

Наиболее радикальным мероприятием по борьбе с отравлением катализатора сульфатом железа надо считать тщательную осушку газа и очистку его от тумана серной кислоты.

Снижение активности ванадиевого катализатора в производственных аппаратах обычно происходит в результате его термической порчи и накопления сульфата железа. Регенерация катализатора, потерявшего активность, должна заключаться в таком перераспределении активного компонента, при котором будет вновь достигнута необходимая дисперсность и связь с носителем. Этого можно достигнуть кипячением или спеканием отработанного катализатора с различными соединениями щелочных металлов⁴⁹. Наилучшие результаты получаются при обработке катализатора карбонатом, силикатом или хлоридом калия. Если регенерация осуществляется кипячением с силикатом калия, то полученную массу следует упарить до консистенции, допускающей грануляцию. При регенерации спеканием регенерируемую массу прессуют в таблетки.

Количество окиси калия при регенерации должно составлять 2—5% от веса регенерируемой массы. Активность катализатора в результате регенерации значительно повышается, но все же оказывается ниже активности свежего катализатора.

Более радикальным мероприятием является извлечение соединений ванадия из отработанной массы и использование их для приготовления свежего катализатора.

Сравнительная характеристика ванадиевых и платиновых катализаторов

Результатом разработки активных ванадиевых катализаторов явилось быстрое вытеснение платиновых катализаторов из серно-кислотной промышленности. Как уже указывалось, в советской химической промышленности к 1937 г. платиновые катализаторы были полностью заменены ванадиевыми.

В США вытеснение платиновых катализаторов ванадиевыми происходило медленнее. В 1927—1929 гг. был опубликован ряд статей, рекламирующих ванадиевые катализаторы. В качестве основных преимуществ, помимо дешевизны, отмечалась полная устойчивость ванадиевых катализаторов ко всем контактным ядам и повышенная каталитическая активность, позволяющая достигать более высокой степени превращения, чем на платине. В течение нескольких лет большое число серно-кислотных заводов перешло на работу с ванадиевыми катализаторами. Вскоре был разработан способ переработки газа, полученного сжиганием серы на ванадиевом катализаторе, без мокрой очистки, благодаря чему значительно сократились капитальные затраты.

Быстрое внедрение в промышленность ванадиевых катализаторов обеспокоило производителей платины, которые стали широко рекламировать платинированный силикагель, отличающийся пониженным расходом платины на единицу производительности и устойчивостью к мышьяку (что, впрочем, весьма сомнительно). В 1931 г. была опубликована обширная статья, в которой доказывались преимущества платины перед ванадиевыми катализаторами⁵⁰. На основании сопоставления показателей работы ряда произвольно выбранных заводов в этой статье делается заключение, что платиновые катализаторы дешевле ванадиевых, более активны и могут быть использованы для переработки более концентрированных газовых смесей. Действительность не подтвердила этих выводов. Ванадиевые катализаторы продолжали успешно вытеснять платиновые как в США, так и в других странах.

Для внесения полной ясности в этот вопрос нам кажется полезным привести объективные сравнительные данные для платиновых и ванадиевых катализаторов, тем более что в нашей литературе также высказывалось мнение о целесообразности возврата к платине⁵¹.

Стоимость катализаторов. Для получения объективных данных, не искаженных случайными факторами, как, например, стоимо-

стью патентов, не имеющими значения в наших условиях, возьмем за основу отношение цен на платину и пятиокись ванадия, составляющее примерно 500. На 1 т суточной производительности по серной кислоте загружается 100 кг ванадиевого катализатора, содержащего 10%, т. е. 10 кг, пятиокси ванадия. Платиновые катализаторы применяются в количествах, отвечающих 0,2 кг платины на 1 т суточной выработки. Отсюда следует, что одновременные затраты на платину в 10 раз превышают затраты на пятиокись ванадия.

Если принять далее, что стоимость пятиокси ванадия составляет одну треть от общей стоимости катализатора и что изготовление носителя для платины стоит столько же, сколько приготовление ванадиевого катализатора, то придем к выводу, что платиновый катализатор обойдется в четыре раза дороже ванадиевого.

Помимо капиталовложений, надо учесть возможность использования платины после окончания срока службы катализатора. Принимая, что из отработанной массы может быть извлечено 85% платины, находим, что затраты на ванадиевый катализатор все же в два раза ниже, чем на платиновый. Длительность работы в обоих случаях принята равной пяти годам.

Активность единицы объема. Нельзя утверждать, что ванадиевые катализаторы вообще превосходят по активности платиновые. Наоборот, надо полагать, что при достаточно большой концентрации платины на носителе можно изготовить катализатор, пре-

восходящий лучшим ванадиевым катализаторам. Однако расход платины будет при этом значительно превышать приведенную выше норму в 0,2 кг на тонну суточной выработки, и применение таких катализаторов будет невыгодным. Следует поэтому сравнивать ванадиевые катализаторы с такими платиновыми, в которых содержание активного компонента удовлетворяло бы этой норме.

На рис. 27 приведены значения констант скорости реакции окисления двуокиси серы для ванадиевого катализатора и платинированного силикагеля с 0,2% платины. Исследование проводилось с газом постоянного состава и для сравнимости результатов константы в обоих случаях рассчитывались по уравнению

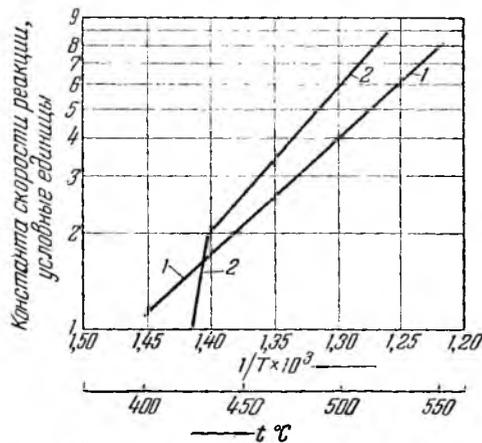


Рис. 27. Сравнительная активность ванадиевого катализатора и платинированного силикагеля при разных температурах:

1—платинированный силикагель; 2—ванадиевый катализатор.

(II, 20). Как видно из рис. 27, при температурах выше 430° активность ванадиевого катализатора превосходит активность платинового; при 500° ванадиевый катализатор в 1,5 раза активнее платинового.

Это подтверждается и ростом конечной степени превращения при замене платиновых катализаторов ванадиевыми. По данным Дженерал Кемикел Компани (США) трехступенчатые контактные аппараты с ванадиевым катализатором KFJ (см. стр. 347) обеспечивают 97—98%-ное превращение против 96,5%-ного, максимально достигавшегося на платиновых катализаторах. Согласно Везеру при работе с ванадиевыми катализаторами на нормальном сырье от обжига пирита достигается такое же превращение, как и с платиновыми (от 97 до 98%), при большей нагрузке на единицу контактного объема по сравнению с платиной. Из рис. 27 видно, что при снижении температуры активность ванадиевых катализаторов падает быстрее, чем платиновых. Это особенно резко проявляется при температурах ниже 450°. При 400° и низкой степени превращения активность платинированного силикагеля в 10 раз превышает активность ванадиевого катализатора. Благодаря этому температура зажигания для платиновых катализаторов на 30—40° ниже, чем для ванадиевых.

При эксплуатации контактных аппаратов старых конструкций, например конструкции типа Герресгофф-Байера, пониженная температура зажигания являлась существенным преимуществом, обеспечивавшим достижение более высоких выходов. Для современных же аппаратов, в которых температурный режим приближается к оптимальному и температура во всех слоях катализатора не достигает границы резкого снижения активности ванадиевых катализаторов, это преимущество платиновых катализаторов не имеет существенного значения.

Часто высказывалось мнение, что для ванадиевых катализаторов требуются контактные аппараты более сложной конструкции, а следовательно, и более дорогие. Это не вполне точно. Контактные аппараты, обеспечивающие соблюдение оптимального температурного режима, позволяют достигнуть увеличенного съема продукции с единицы объема катализатора, и применение их выгодно само по себе как при работе с ванадиевыми, так и с платиновыми катализаторами.

Работа на газе с повышенной концентрацией двуокиси серы. Сопоставляя данные работы восьми заводов, из которых половина применяла платиновые катализаторы, а половина ванадиевые, Томпсон⁵⁰ отметил, что при работе на сере заводы, работающие с платиновым катализатором, применяют газ с большей концентрацией двуокиси серы. Отсюда он делает вывод, что применение платиновых катализаторов позволяет в этом случае при равных размерах аппаратуры повысить производительность на 25—40% и благодаря этому снизить капитальные затраты на сооружение завода на 20—28,5%.

Нельзя согласиться с мнением, что с помощью ванадиевых катализаторов не могут перерабатываться газы, содержащие более 7% двуокиси серы. Температура зажигания ванадиевого катализатора при повышении содержания двуокиси серы с 7 до 50% повышается всего на 15°. Г. К. Боресков, Л. Г. Риттер и М. Т. Серебрянникова⁵² доказали возможность переработки на ванадиевом катализаторе смесей двуокиси серы с кислородом, содержащих до 90% двуокиси серы.

Можно, следовательно, лишь предполагать, что повышение концентрации двуокиси серы при работе на сере для платиновых катализаторов связано с большим увеличением производительности, чем для ванадиевых. При проверке этого предположения правильнее исходить не из показателей работы произвольно выбранных заводских установок, а из кинетических уравнений для соответствующих катализаторов.

На рис. 28 приведены результаты расчетов изменения скорости реакции при 490° и степени превращения 0,9 на ванадиевых и платиновых катализаторах при изменении концентрации двуокиси серы в перерабатываемом газе. Ниже будет показано, что оптимальная концентрация двуокиси серы в газе, полученном сжиганием серы, равна 8,5%. При переработке газа такой концентрации на ванадиевом и платиновом катализаторах достигаются одинаковые скорости реакции. Следовательно, применение серы или другого сырья, требующего при обжиге меньше кислорода, чем колчедан, приводит к одинаковому увеличению производительности при работе как на ванадиевых, так и на платиновых катализаторах.

Устойчивость к ядам и длительность службы. В противоположность платиновым катализаторам, ванадиевые катализаторы не отравляются хлором, хлористым водородом, селеном, сероводородом и др. Ванадиевые катализаторы в несколько тысяч раз устойчивее к действию мышьяковых соединений, чем платиновые. Хотя в патентах и в рекламных статьях эти преимущества ванадиевых катализаторов особенно подчеркивались, следует согласиться с Томпсоном, что они не имеют решающего значения.

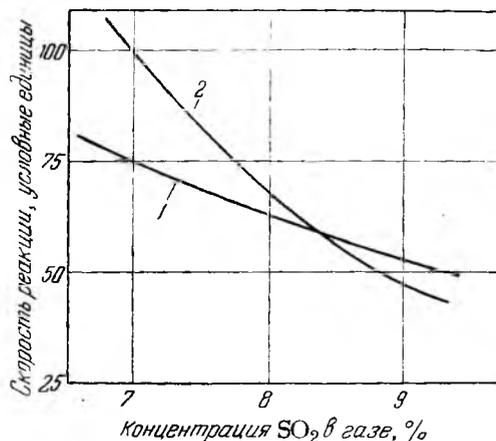


Рис. 28. Зависимость скорости реакции от концентрации двуокиси серы в перерабатываемом газе:

1—платиновый катализатор; 2—ванадиевый катализатор.

При работе на колчедане после промывки газа, необходимой для полного удаления пыли, образуется туман серной кислоты. Частично конденсируясь в газоходах и теплообменниках, серная кислота образует сульфат железа, увлекаемый газовым потоком в контактный аппарат, в результате чего быстро увеличивается гидравлическое сопротивление катализатора. Поэтому независимо от рода катализатора необходима полная очистка газа от тумана серной кислоты, с которым одновременно удаляются мышьяк, селен и другие вредные примеси, конденсирующиеся при 30°. Таким образом, при работе на колчеданных обжиговых газах или отходящих газах цветной металлургии замена платиновых катализаторов ванадиевыми не позволяет упростить систему очистки газа. Иначе обстоит дело при работе на сере. Отсутствие в обжиговом газе пыли позволяет в этом случае отказаться от мокрой промывки, не опасаясь при работе на ванадиевых катализаторах отравляющего действия небольших количеств мышьяка, содержащегося в сере.

Применение ванадиевых катализаторов в производстве серной кислоты из сероводорода позволяет отказаться от мокрой очистки и осушки газа и заменить абсорбцию более простым процессом конденсации.

При работе на газе, полученном сжиганием серы или сероводорода, применение ванадиевых катализаторов позволяет снизить капитальные затраты на 35—50% благодаря коренному упрощению технологической схемы.

При переработке газа, полученного обжигом колчедана, применение ванадиевых катализаторов, как указывалось, не позволяет упростить систему очистки газа, но устойчивость ванадиевых катализаторов к ядам сохраняет их активность при случайных нарушениях очистки. Гарнэй³ указывает, что при равной начальной активности ванадиевых и платиновых катализаторов среднее превращение в заводских условиях на ванадиевых катализаторах выше вследствие более быстрого отравления платиновых катализаторов. В равных условиях неполной очистки газа ванадиевые катализаторы могут поэтому служить дольше платиновых без заметного снижения степени превращения.

Приведенное выше сопоставление свойств платиновых и ванадиевых катализаторов позволяет сделать следующие выводы.

1. Стоимость ванадиевых катализаторов (капитальные затраты), отнесенная к единице производительности, в четыре раза ниже стоимости платиновых катализаторов. Невосполнимые затраты на катализатор, отнесенные к единице продукции, для ванадиевых катализаторов в два раза ниже, чем для платиновых.

2. При температурах выше 420° ванадиевые катализаторы по активности несколько превосходят обычные промышленные платиновые катализаторы; при более низких температурах они несколько уступают платиновым. В контактных аппаратах совершенной конструкции активность катализатора при низких

температурах не имеет существенного значения и применение ванадиевых катализаторов обеспечивает достижение более высокой степени превращения по сравнению с платиновыми, взятыми в равном количестве (по объему).

3. При работе на сере возможность повышения концентрации двуокиси серы позволяет в равной мере увеличивать производительность при применении как платиновых, так и ванадиевых катализаторов.

4. Несмотря на повышенную устойчивость ванадиевых катализаторов к ряду отравляющих примесей (хлор, хлористый водород, селен, сероводород, соединения мышьяка) при работе на колчедане нужно сохранять в полном объеме систему мокрой очистки газа вследствие необходимости полного удаления тумана серной кислоты. При работе на сере или сероводороде применение ванадиевых катализаторов позволяет отказаться от мокрой очистки обжигового газа и благодаря этому снизить капитальные затраты на 35—50%.

В равных условиях неполной очистки газа ванадиевые катализаторы позволяют более длительное время сохранять конечную степень превращения на заданном уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герм. пат. 128616 (1900); англ. пат. 8545 (1901); англ. пат. 637834 (1901).
2. Küster, Z. anorg. Chem., 42, 453 (1904).
3. Герм. пат. 266190 (1913).
4. Герм. пат. 280960 (1912); англ. пат. 15165 (1913); ам. пат. 1102670; Chem. Ztg., 43, 377 (1919).
5. И. Е. Ададуров, Г. К. Боресков, ЖХП, № 11, 805 (1929).
6. Ам. пат. 1371004 (1914); канад. пат. 239740 (1915).
7. Англ. пат. 23541 (1913); 8062 (1914); герм. пат. 291792 (1913).
8. В. Waeser, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, т. III, стр. 1760.
9. Н. Н. Ефремов, А. М. Розенберг, ЖХП, 4, 129 (1927).
10. И. Е. Ададуров, Г. К. Боресков, ЖХП, 6, 208, 1365 (1929).
11. И. Е. Ададуров, Г. К. Боресков, ЖХП, 6, 1525 (1929); ЖПХ, 3, 11 (1930); Укр. хем. ж., 4, 259 (1929); И. Е. Ададуров, Г. К. Боресков, З. Я. Лисянская, ЖХП, 7, 1628 (1930); И. Е. Ададуров, Г. К. Боресков, Т. И. Соколова, ЖХП, 8, 606 (1931).
12. И. Е. Ададуров, Г. К. Боресков, М. А. Гуминская, ЖПХ, 4, 611 (1931).
13. Г. К. Боресков, Новые ванадиевые катализаторы для производства серной кислоты. Труды VI Менделеевского съезда, т. III. Сравнение ванадиевых и платиновых катализаторов; Сборник «Реконструкция сернокислотной и серной промышленности во второй пятилетке», 1934 г.
14. Г. К. Боресков, М. А. Гуминская, Замена олова в катализаторе БОВ, Сборник трудов Одесского химич. ин-та, вып. 1, 76 (1936); М. А. Гуминская, там же, 65.
15. Шмарьян, Шокин, Коган и Подрабник, Авт. свид. 33258 (1933).
16. Н. Ф. Маклаков, Т. Г. Журавлева, В. И. Юдина, ЖХП, 11, 45 (1934).
17. К. И. Бродович, Укр. хем. ж., 8, 49 (1933).
18. К. И. Бродович, Н. А. Головкин, ЖХП, 11, 55 (1934).

19. Г. К. Боресков, Т. И. Соколова, ЖХП, 14, 1241 (1937).
20. Matsui, Kiyouga, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 40, 806, 816 (1937).
21. Е. Л. Кричевская, ЖФХ, 21, 287 (1947).
22. Г. К. Боресков, В. П. Плигунов, ЖПХ, 6, 785 (1933).
23. Н. Ф. Маклаков, М. С. Архипова, Химстрой, 6, 318 (1934).
24. Г. К. Боресков, В. П. Плигунов, ЖХП, 13, № 7, 422 (1936).
25. Г. К. Боресков, ЖФХ, 14, 1337 (1940).
26. С. З. Рогинский, ЖПХ, 17, 3, 97 (1944).
27. Г. К. Боресков, ЖФХ, 6, 255 (1935).
28. Hautefeuille, C. r., 90, 744 (1880).
29. Prandtle, Ber., 38, 657 (1905).
30. Prandtle, Murschhauser, Z. anorg. Chem., 56, 173 (1908).
31. Саппери, Gazz., 58, 6 (1928).
32. А. Ю. Поляков, ЖФХ, 12, 1021 (1946); А. Ю. Поляков, А. М. Самарин, Усп. хим., 19, 565 (1950).
33. Neumann, Sonntag, Z. Elektrochem., 39, 799 (1933).
34. Г. К. Боресков, Л. Г. Риттер, Е. И. Волкова, ЖПХ, 22, 250 (1949).
35. Matsui, Kiyouga, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 42, 274в (1939).
36. И. Е. Ададуров, М. А. Гуминская, ЖПХ, 5, 722 (1932).
37. Г. К. Боресков, Изыскание активных ванадиевых катализаторов для производства серной кислоты. Сборник трудов Одесского химич. ин-та, вып. 1, 8 (1935).
38. О. М. Хармандарьян, К. И. Бродович, ЖПХ, 6, 000 (1933).
39. Sieger, Beihefte angew. Chem., 26, (1937).
40. Olsen, Meisner, Ind. Eng. Chem., 29, 254 (1937).
41. И. Г. Лесохин, И. П. Мухленов, ЖХП, 23, 449 (1950); И. Г. Лесохин, Д. Г. Трабер, И. П. Мухленов, Труды Ленинградского технологического института, вып. 20, 37 (1951).
42. И. Е. Ададуров и сотр., ЖПХ, 6, 38, 797 (1933); 7, 17 (1934).
43. Г. К. Боресков, Т. И. Соколова, ЖХП, № 6, 18 (1934).
44. Е. М. Якимец, Н. П. Бакина, ЖХП, № 2, 21 (1934).
45. Siecke, Metall und Erz, 34, № 20, 532 (1937).
46. И. П. Мухленов, ЖПХ, 22, 644 (1949); И. Г. Лесохин, Д. Г. Трабер, И. П. Мухленов, ЖПХ, 23, 345 (1950); И. П. Мухленов, ЖПХ, 25, 793 (1952).
47. Matsui, Kiyouga, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 42, 315в (1939).
48. Osame, Hiraï, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 42, 434в (1939).
49. Г. К. Боресков, М. А. Гуминская, авт. свид. № 20179 от 25/V 1939.
50. Thompson, Chem. Met. Eng., 38, 705 (1931); Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 27, 264 (1931).
51. И. Е. Ададуров, ЖПХ, 10, 1734 (1937).
52. Г. К. Боресков, Л. Г. Риттер, М. Т. Серебряникова, Хим. Пром., № 1, 8 (1947).
53. Harney, Chem. Met. Eng., 37, 374 (1930).

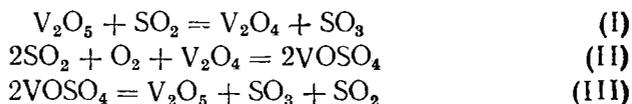
Глава V

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ДВУОКСИ СЕРЫ НА ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

§ 1. МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ЧИСТОЙ ПЯТИОКСИ ВАНАДИЯ

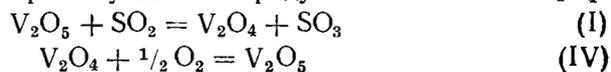
Первая попытка объяснения каталитического действия пятиокси ванадия была сделана Нейманом¹ на основе его общих представлений о механизме окисления двуокиси серы на окисных катализаторах.

Механизм каталитического действия пятиокси ванадия сводится по Нейману к последовательному протеканию следующих реакций:

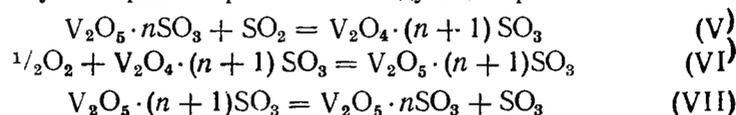


При низких температурах возможный выход трехокси серы ограничивается условиями равновесия последней реакции, т. е. величиной давления диссоциации сульфата ванадила. Исходя из экспериментальных данных по давлению диссоциации сульфата ванадила, Нейман рассчитал, что при переработке газовой смеси, содержащей 7% двуокиси серы, пятиокись ванадия должна превратиться в сульфат ванадила уже при 500°. Процесс сульфатизации и обусловливает, по мнению Неймана, малую каталитическую активность чистой пятиокси ванадия.

Ряд авторов^{2, 3} придерживается более простой схемы, полагая, что единственным промежуточным продуктом является V_2O_4 :



Высказано также предположение⁴, что промежуточными соединениями являются сульфаты пяти- и четырехвалентного ванадия, между которыми протекают следующие реакции:



Есть указания, что эти соединения могут быть изолированы и численное значение n лежит между 2 и 3.

Во всех этих схемах предполагается, что промежуточные соединения образуют отдельные фазы. Ряд приведенных нами доводов (стр. 42) заставляет сомневаться в правильности подобных представлений.

Из предложенной Нейманом схемы промежуточных реакций вытекают два следствия, которые легко могут быть проверены экспериментально.

1. Скорость образования сульфата ванадила из пятиокиси ванадия и двуокиси серы должна быть не ниже скорости каталитического окисления последней.

2. В условиях устойчивости сульфата ванадила (при температурах ниже 500°) пятиокись ванадия должна полностью превращаться в сульфат ванадила.

Для проверки этих следствий, а следовательно, и всей схемы Неймана Г. К. Боресков, В. П. Плигунов и Э. Э. Рудерман исследовали каталитическую активность пятиокиси ванадия и скорость ее взаимодействия с двуокисью и трехокисью серы^{5,6}. Для этих исследований пятиокись ванадия тщательно очищали от возможных примесей щелочных металлов путем многократного пересаживания из раствора ванадата аммония, а затем прогревали в токе кислорода при 450° в течение 5 час. Полученный продукт представлял собой порошок яркооранжевого цвета. Рентгеновское исследование показало, что полученная пятиокись ванадия обладает той же кристаллической структурой, что и кристаллизующаяся из расплава, а именно, принадлежит к ромбической системе и характеризуется следующими размерами элементарной ячейки: $a=11,48 \text{ \AA}$; $b=4,36 \text{ \AA}$; $c=3,55 \text{ \AA}$; $z=2$.

Исследование с помощью поляризационного микроскопа показало, что препарат состоит из крупинок размером от 10^{-3} до 10^{-5} см . В поляризованном свете при скрещенных николях большинство частиц не затухает полностью, что указывает на сложность их строения. Средний размер частиц, затухающих одновременно, т. е. представляющих собой монокристаллы, составляет $2 \cdot 10^{-4} \text{ см}$.

Для определения устойчивости пятиокиси ванадия в условиях каталитического окисления двуокиси серы около 1 г описанного препарата помещали в золотую лодочку и подвергали длительной обработке при 480° газовой смесью, содержащей около 5% двуокиси серы, 5% трехокиси серы и 17% кислорода⁵. После 16 час. обработки свыше 90% исходного вещества осталось неизменным. Сумма парциальных давлений двуокиси и трехокиси серы составляла в условиях обработки около 76 мм рт. ст., в то время как давление диссоциации сульфата ванадила при этой температуре по литературным данным⁷ составляет 35 мм рт. ст. Следовательно, устойчивым в условиях обработки должен быть сульфат ванадила; то, что большая часть пятиокиси ванадия оста-

лась неизменной, надо объяснить малой скоростью ее взаимодействия с двуокисью серы.

Для испытания каталитической активности⁸ применялся тот же препарат пятиокси ванадия, спрессованный в таблетки диаметром 8,5 мм и высотой 4 мм, которые затем разрезались на четыре части. Испытание проводили в стандартной изотермической установке, описанной на стр. 88. За время испытания, продолжавшегося около 100 час., состав и внешний вид препарата не изменились.

Результаты испытания каталитической активности приведены в табл. 19 и на рис. 29.

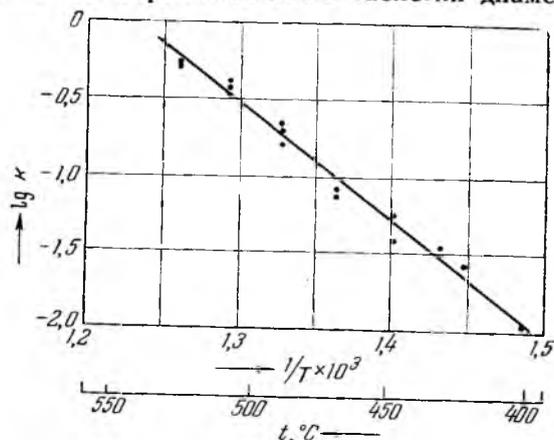


Рис. 29. Зависимость каталитической активности пятиокси ванадия от температуры.

Таблица 19
Каталитическая активность чистой пятиокси ванадия

Время от начала испытания часы	Температура °C	Концентрация двуокси серы в газе, %		Степень превращения %	Константа скорости реакции (условные единицы)
		начальная	конечная		
5	480	4,53	2,55	43,6	0,225
10	500	4,48	1,87	58,2	0,42
14	520	4,41	1,54	65,0	0,55
19	500	4,51	2,10	52,8	0,34
24	480	4,50	2,61	42,0	0,20
28	460	4,35	3,16	27,6	0,084
32	440	4,46	3,56	20,4	0,057
42	400	4,72	4,36	7,7	0,011
46	425	4,10	3,41	16,4	0,036
51	440	4,39	3,62	17,5	0,0395
56	460	4,24	3,14	26,1	0,075
61	480	4,45	2,77	37,8	0,164
66	500	4,18	1,76	58,0	0,385
71	520	4,34	1,55	64,0	0,52
86	420	4,30	3,69	13,6	0,027

Примечание. Взято для испытания 25 мл (33,7 г) пятиокси ванадия. Скорость газовой смеси 210 мл в минуту.

Как видно из графика $\lg k$ против $1/T$, экспериментальные точки укладываются на одной прямой. Перелома, который свидетельствовал бы о предполагаемом Нейманом изменении активности в результате сульфатизации, как и самого процесса сульфатизации, не обнаружено. По наклону прямой вычислена кажущаяся энергия активации окисления двуокиси серы на чистой пятиокиси ванадия, которая оказалась равной 36 ккал/моль.

Скорость взаимодействия двуокиси серы с пятиокисью ванадия исследовалась статическим методом при постоянном давлении⁶.

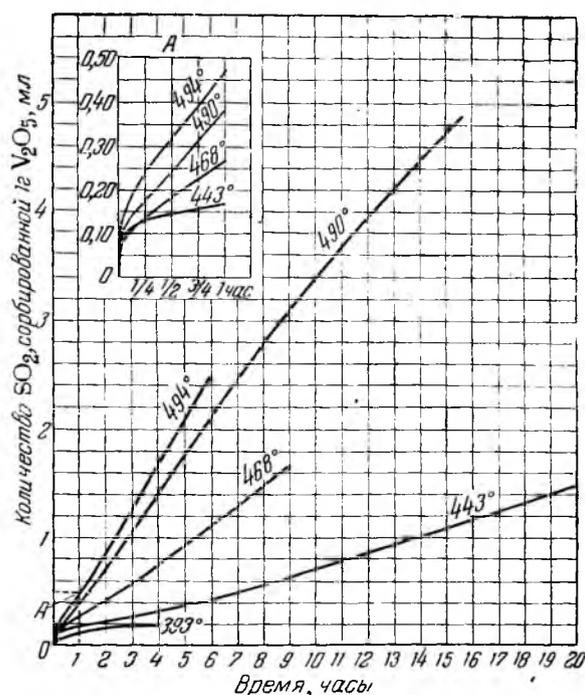


Рис. 30. Скорость сорбции двуокиси серы пятиокисью ванадия при разных температурах.

На рис. 30 приведены результаты измерения скорости сорбции двуокиси серы при различных температурах (для каждого опыта брали свежую навеску пятиокиси ванадия). Установлено, что пятиокись ванадия сорбирует заметные количества двуокиси серы.

При температуре ниже 425° скорость сорбции велика только в самом начале процесса; затем она резко уменьшается и при поглощении около 0,2 мл двуокиси серы на 1 г адсорбента сорбция прекращается (рис. 31). При температурах выше 425°

скорость сорбции также быстро уменьшается, но по достижении некоторого минимального значения вновь возрастает и после поглощения приблизительно 0,8 мл двуокиси серы на 1 г адсорбента становится приблизительно постоянной (рис. 31). В длительных опытах при 490° обнаружено медленное уменьшение скорости сорбции с увеличением количества поглощенной двуокиси серы.

Полученные результаты указывают на последовательное протекание двух сорбционных процессов: одного—идущего со скоростью, быстро уменьшающейся по мере того, как поверхность пятиоксида ванадия покрывается двуокисью серы, и второго—скорость которого становится заметной только после того, как достигнута определенная степень заполнения поверхности.

Скорость первого сорбционного процесса возрастает с повышением температуры, а количества газа, адсорбированного в результате этого процесса,—при разных температурах близки между собой. Энергия активации этого процесса может быть грубо оценена по данным о зависимости времени поглощения определенного количества двуокиси серы от температуры.

Для этапа сорбции, соответствующего поглощению 0,1 мл двуокиси серы на 1 г адсорбента, энергия активации составляет примерно 10 ккал/моль.

Средний размер кристаллов применявшегося препарата пятиоксида ванадия равен $2 \cdot 10^{-4}$ см. На поверхности одного грамма препарата может разместиться $\frac{6}{2 \cdot 10^{-4} \cdot 3,36 \cdot 15 \cdot 10^{-16} \cdot 2,7 \cdot 10^{19}} = 0,22$ мл двуокиси серы (3,36—плотность пятиоксида ванадия; $15 \cdot 10^{-16}$ —поверхность в см^2 , занимаемая одной молекулой двуокиси серы; $2,7 \cdot 10^{19}$ —число молекул в одном мл; принято, что кристаллы имеют форму куба). Таким образом, количество двуокиси серы, поглощенной в первом этапе сорбции, близко к количеству, покрывающему поверхность мономолекулярным слоем.

Скорость второго сорбционного процесса при малой степени заполнения поверхности очень мала.

Энергия активации второго процесса при поглощении от 1 до 2 мл двуокиси серы одним граммом адсорбента составляет 35 ккал/моль. Началу второго сорбционного процесса предшествует

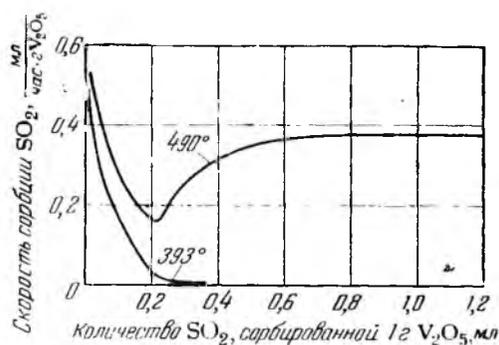


Рис. 31. Зависимость скорости сорбции от количества сорбированной двуокиси серы при разных температурах.

вует период индукции, продолжительность которого возрастает с понижением температуры:

для 494°	26 мин.
» 490°	35 »
» 468°	72,5 »
» 443°	235 »

Из этих данных можно вычислить энергию активации процесса, соответствующего индукционному периоду. Она равна 50 ккал/моль, т. е. превышает энергию активации обоих сорбционных процессов.

Многokратное измерение адсорбции на одном и том же образце пятиокси ванадия с промежуточной откачкой двуокиси серы и обработкой кислородом показало, что если сорбция ограничивается первым этапом, то количества сорбированной двуокиси серы одинаковы. После же сорбции при высокой температуре, т. е. в условиях, когда имеет место второй этап сорбции, количества сорбируемого газа при повторных измерениях адсорбции как при высоких, так и при низких температурах возрастают, что указывает на увеличение поверхности образца. Из этих результатов можно сделать вывод, что второй этап сорбции связан с изменением кристаллической структуры адсорбента, в то время как первый этап протекает только на поверхности адсорбента и не меняет его структуру.

При втором этапе сорбции, повидимому, происходит восстановление пятиокси ванадия двуокисью серы с образованием четырехокси ванадия и сульфата ванадила или сульфата состава $V_2O_4 \cdot SO_3$. В результате первого этапа сорбции поверхность пятиокси ванадия покрывается адсорбированными молекулами двуокиси серы, и сорбция приостанавливается. Можно предположить, что поглощение двуокиси серы сможет продолжаться, если образовавшаяся поверхностная пленка разрушится, поверхностные атомы ванадия, связанные с двуокисью серы, отделятся от остальной решетки и образуют кристаллические зародыши новой фазы. Скорость этих процессов определяет величину индукционного периода, предшествующего второму этапу сорбции. В дальнейшем происходит рост кристаллов нового продукта и уменьшение кристаллов пятиокси ванадия, взаимодействующей с двуокисью серы. Этот процесс и представляет собой второй этап сорбции.

Интересно сопоставить найденные значения скорости сорбции двуокиси серы пятиокисью ванадия со скоростью каталитического окисления двуокиси серы на том же препарате (табл. 20). Сопоставление этих данных показывает, что скорость второго этапа сорбции в среднем в 100 раз меньше скорости каталитического окисления двуокиси серы на пятиокиси ванадия и поэтому второй этап сорбции не может быть промежуточной стадией каталитического процесса. Это становится еще убедительнее, если учесть, что скорость сорбции измерялась при давлении двуокиси серы, в

Таблица 20

Скорость окисления и скорость сорбции двуокиси серы при разных температурах

Температура °С	Количество SO ₂ , мл (при нормальных условиях)	
	окисляемой в 1 час на 1 г V ₂ O ₅	сорбируемой в 1 час на 1 г V ₂ O ₅ при втором этапе сорбции
494	26,3	0,40
490	25,0	0,36
468	18,0	0,18
443	11,6	0,08

20 раз превышающем начальное парциальное давление ее при катализе.

Скорость первого этапа сорбции двуокиси серы трудно установить с достаточной точностью, особенно для начальных стадий процесса. Можно, однако, утверждать, что она достаточно велика, чтобы являться одним из этапов каталитического окисления. В то же время она не может быть лимитирующим этапом, так как соответствующая ей энергия активации (10 ккал/моль) меньше энергии активации каталитического окисления (36 ккал/моль).

Таким образом экспериментально доказано, что взаимодействие двуокиси серы с пятиокисью ванадия, приводящее к образованию кристаллических продуктов, нельзя рассматривать как этап каталитического окисления, а сульфат ванадила не является промежуточным продуктом при окислении двуокиси серы на чистой пятиокиси ванадия, так как скорость его образования гораздо меньше скорости образования трехокиси серы. Малую каталитическую активность чистой пятиокиси ванадия нельзя объяснить легкостью перехода ее в сульфат ванадила, а следует считать характерной для самого вещества.

Таким образом предложенная Нейманом схема промежуточных реакций для окисления на пятиокиси ванадия находится в противоречии с экспериментальными данными. Попытки заменить опровергнутые схемы новыми, в которых постулировалось бы образование других промежуточных соединений, по нашему мнению, обречены на неудачу, так как неверным является само представление, что промежуточные соединения образуют отдельные фазы.

Мы полагаем, что при окислении двуокиси серы на пятиокиси ванадия промежуточные реакции приводят к образованию только поверхностных соединений без нарушения связи поверхностных атомов катализатора с остальной кристаллической решеткой окисла.

Первой стадией каталитического процесса является адсорбция двуокиси серы на поверхности пятиокиси ванадия. Следующим этапом может быть образование на поверхности катализа-

тора трехокси серы, происходящее в результате взаимодействия двуокиси серы с кислородом пятиокиси ванадия. Далее следует отщепление трехокси серы и возмещение убыли кислорода в катализаторе за счет кислорода, содержащегося в газовой фазе. При всех этих последовательных превращениях кристаллическая решетка катализатора остается неизменной.

Заклучение о природе лимитирующего этапа процесса можно сделать на основании изучения кинетики реакции.

В предыдущей главе (стр. 150) указывалось, что Е. Л. Кричевская получила⁹ для окисления двуокиси серы на пятиокиси ванадия кинетическое уравнение (IV, 10):

$$\frac{dc_{\text{SO}_2}}{d\tau} = k_1 \frac{c_{\text{SO}_2}^{0,5} \cdot c_{\text{O}_2}^{0,5}}{c_{\text{SO}_3}^{0,5}} - k_2 \frac{c_{\text{SO}_3}^{0,5}}{c_{\text{SO}_2}^{0,5}}$$

Сравнивая это уравнение с общей схемой кинетических уравнений, ожидаемых в зависимости от природы лимитирующего этапа (табл. 6, стр. 65), Е. Л. Кричевская заключила, что лимитирующим этапом в данном случае является образование трехокси серы в результате взаимодействия адсорбированной двуокиси серы с атомами кислорода, находящимися на поверхности катализатора. Действительно, если подставить в кинетические уравнения (табл. 6) значения $l = -0,5$, $m = 0,5$ и $n = 0,5$, то получится уравнение (IV, 10). Не исключено, впрочем, что это уравнение отвечает переходным условиям между случаями, когда каталитический процесс лимитируется адсорбцией кислорода и адсорбцией двуокиси серы.

Если температура и концентрации двуокиси и трехокси серы таковы, что устойчивой твердой фазой является сульфат ванадила, то адсорбированные на поверхности катализатора молекулы трехокси серы могут отрывать атомы ванадия с поверхности кристаллов пятиокиси ванадия, образуя двухмерные зародыши кристаллов сульфата ванадила. В дальнейшем эти зародыши могут расти вглубь, поглощая двуокись и трехокись серы из газовой фазы. Этот процесс образования кристаллического сульфата ванадила уже не является промежуточной стадией каталитического процесса и сопровождается резким снижением скорости окисления двуокиси серы.

В случае катализа на окиси железа образование двухмерного зародыша кристаллического сульфата железа, повидимому, не требует высокой энергии активации и протекает с большой скоростью. Поэтому, если создаются условия, при которых сульфат железа устойчив, окись железа катализатора быстро переходит в сульфат железа. В случае же катализа на пятиокиси ванадия образование кристаллических зародышей сульфата ванадила требует высокой энергии активации, и поэтому даже в условиях, при которых сульфат ванадила устойчив, скорость его образования весьма мала.

§ 2. МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ПРОМОТИРОВАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Устойчивость различных соединений ванадия в условиях каталитического окисления двуокиси серы

Современные ванадиевые промышленные катализаторы имеют сложный и разнообразный состав. Согласно патентным описаниям они содержат, кроме пятиокиси ванадия, двуокись кремния, окислы алюминия, железа, сурьмы, меди, калия, натрия, бария, кальция и мн. др. При этом двуокись кремния и окислы калия или натрия являются обязательными компонентами, входящими в состав всех практически ценных ванадиевых катализаторов.

Первое указание на особую роль соединений щелочных металлов в сложных ванадиевых катализаторах¹⁰ относится к 1934 г., т. е. к периоду, когда ванадиевые катализаторы уже широко применялись в промышленности. Такое запоздание объясняется тем, что при всех известных методиках изготовления ванадиевых катализаторов готовый катализатор неизбежно содержит значительное количество солей щелочных металлов. Поэтому всегда происходило промотирование катализатора соединениями щелочных металлов, и их влияние на активность катализатора не сразу могло быть замечено.

Каталитическая активность промотированных ванадиевых катализаторов в несколько сот раз выше активности чистой пятиокиси ванадия. Однако в то время как энергия активации, состав и кристаллическая структура пятиокиси ванадия остаются неизменными в широком интервале температур, каталитическая активность сложных ванадиевых катализаторов при снижении температуры резко уменьшается около 440°, причем резко возрастает энергия активации и значительно увеличивается содержание четырехвалентного ванадия.

Представляет несомненный интерес объяснение столь значительного различия активности чистой пятиокиси ванадия и сложных промышленных ванадиевых катализаторов, а также выяснение роли, которую играют в окислении двуокиси серы остальные компоненты ванадиевых катализаторов, в особенности обязательные компоненты—окислы щелочных металлов и двуокись кремния.

Для решения вопроса о природе соединения, обуславливающего каталитическую активность промышленных ванадиевых катализаторов, необходимо выяснить, какие ванадиевые соединения устойчивы в условиях каталитического окисления двуокиси серы. С этой целью автор и В. П. Плигунов подвергали различные ванадиевые препараты длительной обработке газовой смесью, содержащей двуокись и трехокись серы.

В платиновые или золотые лодочки помещали 1—2 г исследуемого препарата и обрабатывали при 480° газовой смесью, содержащей 5% двуокиси серы, 5% трехокиси серы и около 17% кислорода. Газовую смесь пропускали со скоростью 500 мл в минуту до тех пор, пока вес препарата не достигал постоянной величины. Обычно для этого достаточно было 3—4 часа. По окончании обработки препараты анализировали и исследовали рентгенографически.

Так были обработаны ³ пятиокись ванадия, метаванадаты калия, натрия и бария, смеси пятиокиси ванадия с различными количествами гидроокиси и сульфата калия, а также тройные смеси, содержащие пятиокись ванадия, гидроокись или сульфат калия и двуокись кремния.

Чистая пятиокись ванадия в указанных условиях обработки газовой смесью очень медленно связывает двуокись серы: за 16 час. только 10% пятиокиси ванадия перешло в сульфат ванадила.

Ванадат бария, напротив, полностью разложился с образованием сульфата бария и сульфата ванадила.

Результаты обработки метаванадатов натрия и калия сходны между собой. Степень восстановления пятиокиси ванадия составляла около 50%, а количество поглощенной трехокиси серы

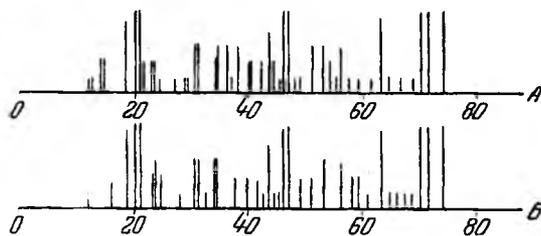


Рис. 32. Диаграмма расположения и интенсивности колец на рентгенограммах (по Дебаю) для сульфата ванадила (А) и $V_2O_5 \cdot 0,1K_2O$ после обработки смесью SO_2 и SO_3 (Б).

превышало рассчитанное в предположении, что образуются сульфаты щелочных металлов и ванадила. Отсюда можно заключить, что в условиях обработки образуются пиросульфаты щелочных металлов. Это согласуется с данными¹¹ об образовании

пиросульфата натрия из сульфата натрия и трехокиси серы при 460° и пиросульфата калия из сульфата калия и трехокиси серы при 470° . Пиросульфат калия по этим данным устойчивее пиросульфата натрия.

Таким образом, ванадаты щелочных металлов значительно быстрее реагируют с двуокисью серы, чем чистая пятиокись ванадия. Для уточнения этого вывода были проведены в тех же условиях испытания образцов пятиокиси ванадия с различными добавками окислов щелочных металлов. Испытания показали, что добавка даже 0,1 моля окиси калия на 1 моль пятиокиси ванадия приводит к практически полному восстановлению пятиокиси ванадия. Особенно интересно, что тот же эффект достигается и при добавке 0,1 моля сульфата калия. Пятиокись ванадия переходит при этом в сульфат ванадила. Этот вывод подтверждается и рентгенографическим исследованием.

На рис. 32 представлена диаграмма интенсивности и расположения дебаевских колец для сульфата ванадила* (А) и ана-

* Сульфат ванадила, подвергнутый рентгенографическому исследованию, был приготовлен следующим способом. Пятиокись ванадия, растворенную в серной кислоте, восстанавливали двуокисью серы; полученный голубой раствор выпаривали, а образовавшиеся кристаллы нагревали в вакууме до прекращения выделения паров серной кислоты.

логичная диаграмма (B) для продукта, полученного при обработке пятиоксида ванадия, с добавкой окиси калия (0,1 моля на 1 моль пятиоксида ванадия), газовой смесью, содержащей двуокись и трехокись серы. Совпадение линий на диаграммах доказывает, что продукт обработки препарата $V_2O_5 \cdot 0,1K_2O$ газовой смесью состоит в основном из сульфата ванадила.

Полученные результаты показывают, что небольшие добавки щелочных соединений резко ускоряют процесс восстановления пятиоксида ванадия, не меняя существенно давления диссоциации сульфата ванадила.

Между тем образцы промышленных ванадиевых катализаторов, содержащие соединения щелочных металлов, в условиях такой же обработки восстанавливаются в гораздо меньшей степени — при 485° в пентавалентной форме остается от 75 до 80% ванадиевых соединений. Естественно предположить, что это различие вызвано третьей обязательной составной частью ванадиевых катализаторов — двуокисью кремния. Приведенные в табл. 21 экспериментальные данные по обработке газовой смесью ванадата калия с различными добавками двуокиси кремния подтверждают это предположение.

Таблица 21

Влияние содержания двуокиси кремния в катализаторе на степень восстановления пятиоксида ванадия

Содержание SiO_2 моль моль V_2O_5	Степень восстановле- ния V_2O_5 %	Число молей SO_2 , связы- ваемых одним молем K_2O
1,92	61,5	1,6
7,72	17,1	2,0
7,72 (в виде геля)	13,3	2,02
38,4	6,1	1,67

Стабилизирующее влияние двуокиси кремния на пятиокись ванадия усиливается с увеличением в препарате содержания окиси калия. Так, при обработке в указанных выше условиях катализатора состава $V_2O_5 \cdot 8SiO_2 \cdot 0,1K_2SO_4$ степень восстановления пятиоксида ванадия достигла 86,5%, а при составе $V_2O_5 \cdot 8SiO_2 \cdot 0,5K_2SO_4$ — только 61,7%.

Исходя из того, что влияние двуокиси кремния проявляется лишь при больших содержаниях ее в смеси и возрастает при введении ее в более дисперсной форме, можно заключить, что стабилизация соединений пентавалентного ванадия обусловлена их поверхностным взаимодействием с двуокисью кремния.

Исследование устойчивости ванадатов щелочных металлов показало, что как метаванадаты, так и более щелочные ванадаты

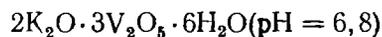
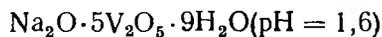
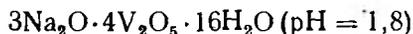
с отношением $V_2O_5:Me_2O$ меньше единицы разлагаются под действием двуокиси и трехокиси серы с образованием сульфатов и пиросульфатов. Устойчивыми в условиях каталитического окисления серы могли бы быть лишь кислые ванадаты с отношением $V_2O_5:Me_2O > 1$.

В литературе имеются многочисленные указания об образовании подобных соединений при подкислении водных растворов щелочных ванадатов. Соль состава $Na_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 9H_2O$ была описана еще Берцелиусом. Были получены и более кислые соли: $Na_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 3H_2O$, $2Na_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 10H_2O$, $Na_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot 7\frac{1}{2}H_2O$, $2Na_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$.

Давно известны и калиевые поливанадаты: $K_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 4H_2O$, $K_2O \cdot 3V_2O_5$, $K_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$, $2K_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot 12H_2O$, $3K_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot 10H_2O$, $2K_2O \cdot 9V_2O_5$. Последняя соль получена из расплавов пятиокиси ванадия с хлористым калием.

Систематическое исследование состава поливанадатов, кристаллизующихся из подкисленных растворов щелочных ванадатов, показало¹², что из растворов натриевого ванадата в широком интервале величин pH кристаллизуется одна и та же соль состава $3Na_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot aq$; из раствора же калиевого ванадата выделены три соли: $2K_2O \cdot 5V_2O_5$, $3K_2O \cdot 5V_2O_5$ и $2K_2O \cdot 6V_2O_5$. Все эти соединения можно рассматривать как соли пентаванадиевой кислоты; последнюю соль с этой точки зрения надо рассматривать как калий-ванадан-пентаванадат.

Имеются указания¹³, что из водных растворов могут быть выделены также следующие соли:



Сведения о составе безводных поливанадатов щелочных металлов могут быть получены с помощью термического анализа смесей пятиокиси ванадия с метаванадатами. На рис. 33 представлена диаграмма плавкости системы $V_2O_5 - V_2O_5 \cdot Na_2O$. При охлаждении расплавов, содержащих больше 6 молей пятиокиси ванадия на моль окиси натрия, первоначально кристаллизуется пятиокись ванадия. При этом в жидкой фазе содержание пятиокиси ванадия снижается, и когда на моль окиси натрия приходится 6 молей пятиокиси ванадия, наступает разложение расплава, причем выделяется кислород и кристаллизуется ванадил-ванадат состава $5V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot Na_2O$.

Количество четырехокиси ванадия в твердом продукте возрастает с увеличением содержания окиси натрия, достигая максимума (16% четырехокиси ванадия от суммы окислов ванадия) при содержании одного моля Na_2O на шесть молей V_2O_5 . Сплав этого состава кристаллизуется при постоянной температуре 623° , полностью превращаясь в ванадил-ванадат.

Не удалось установить, образуется ли ванадил-ванадат $5V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot Na_2O$ непосредственно из расплава или в результате разложения первоначально кристаллизующегося поливанадата $6V_2O_5 \cdot Na_2O$.

Опыты с добавкой двуокиси кремния, вызывающей значительное уменьшение степени восстановления, доказывают, что поливанадат указанного состава может быть стабилизирован на поверхности геля двуокиси кремния.

При охлаждении расплавов, содержащих от 5 до 2,5 моля пятиокиси ванадия, на кривой охлаждения появляются два максимума, отвечающие экзотермическим процес-

сам, причем второй максимум возникает после заметного переохлаждения. Надо полагать, что этот максимум соответствует процессу разложения первоначально выделяющегося поливанадата. Повидимому, из расплавов указанного состава выделяется ванадилванадат $5V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot Na_2O$ и поливанадат, близкий по составу к $3V_2O_5 \cdot Na_2O$. При дальнейшем охлаждении этот поливанадат частично разлагается с выделением кислорода.

Из расплавов, содержащих от 2,5 до 1 моля пятиокиси ванадия, кристаллизуется поливанадат состава $5V_2O_5 \cdot 2Na_2O$ (тем. пл. 580°) и метаванадат натрия (тем. пл. 587°), образующие эвтектику, плавящуюся при 512° .

Аналогичные исследования системы $V_2O_5 - V_2O_5 \cdot K_2O$ позволили установить образование следующих поливанадагов:

$5V_2O_5 \cdot K_2O$	Темносерого цвета
$5V_2O_5 \cdot 2K_2O$	Коричневато-зеленого цвета
$5V_2O_5 \cdot 3K_2O$ (возможно, $3V_2O_5 \cdot 2K_2O$)	Оранжевые удлиненные кристаллы

Поливанадагы калия значительно устойчивее соответствующих поливанадагов натрия и при кристаллизации в меньшей степени разлагаются с образованием ванадил-ванадагов.

В присутствии трехокиси серы соединения щелочных металлов, входящие в состав ванадиевых катализаторов, превращаются в сульфаты или пиросульфаты. Эти соединения могут взаимодействовать с пятиокисью ванадия, образуя сульфованадагы щелочных металлов. Термический анализ смесей пятиокиси ванадия с сульфатом калия и рентгенографическое исследование

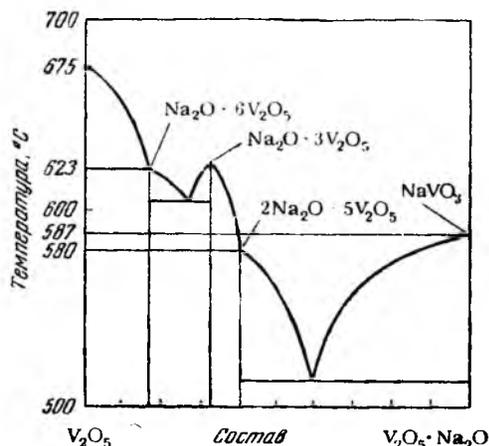


Рис. 33. Диаграмма плавкости системы $V_2O_5 - V_2O_5 \cdot Na_2O$.

сплавов, проведенные Г. К. Боресковым, В. В. Илларионовым, Е. В. Кильдишевой и Р. П. Озеровым, указывают на образование соединения, по составу близкого к $K_2O \cdot SO_3 \cdot V_2O_5$ (темпл. около 500°). Это соединение и сульфат калия образуют эвтектическую смесь, кристаллизующуюся около 430° . При малом содержании сульфата калия сплавы имеют коричневый цвет, при содержании же сульфата калия от 0,5 до 3 молей на моль пятиокиси ванадия—темнооливковый, очень похожий на цвет промышленных ванадиевых катализаторов после обработки двуокисью серы. При кристаллизации расплавы вспучиваются вследствие частичного образования ванадилванадатов и выделения кислорода.

Термический анализ смесей пятиокиси ванадия с пиросульфатом калия позволяет заключить об образовании сульфованадата калия состава $K_2O \cdot 2SO_3 \cdot V_2O_5$.

На основании этих данных можно заключить, что из соединений пятиокиси ванадия с окислами щелочных металлов только поливанадаты и сульфованадаты щелочных металлов устойчивы в условиях каталитического окисления двуокиси серы.

Влияние добавок на каталитическую активность пятиокиси ванадия

Для выяснения механизма действия промотированных ванадиевых катализаторов сложного состава важно установить, какую роль играют отдельные составные части этих катализаторов в повышении каталитической активности пятиокиси ванадия.

С этой целью автор совместно с В. П. Плигуновым⁸ исследовал влияние двуокиси кремния и сульфатов калия и натрия, взятых в отдельности, на каталитическую активность пятиокиси ванадия, а также влияние совместного введения двуокиси кремния и сульфата калия.

Образцы для исследования готовили путем смешения пятиокиси ванадия, сульфатов калия или натрия и двуокиси кремния. Из смеси изготовляли таблетки диаметром 8,5 мм и высотой 4 мм, которые для определения активности разрезали на четыре части. Испытание каталитической активности проводили в стандартной изотермической установке, описанной на стр. 88, в температурном интервале $400-520^\circ$. Концентрация двуокиси серы в газовой смеси составляла 5%, а кислорода 20%. Константы скорости реакции рассчитывали по уравнению (II, 20). Хотя зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ при окислении двуокиси серы на ванадиевых катализаторах не подчиняется этому уравнению (см. стр. 145), тем не менее оно правильно передает изменение степени превращения в зависимости от времени соприкосновения газовой смеси с катализатором при постоянном начальном составе газовой смеси и, следовательно, пригодно для сравнительной оценки различных катализаторов.

Пятиокись ванадия с двуокисью кремния ($V_2O_5 \cdot 8SiO_2$). Исследованный катализатор содержал 27,5% пятиокиси ванадия и имел насыпной вес около 0,5. Светлооранжевый цвет препарата в процессе испытания не изменился. Каталитическая активность оказалась в 15 раз ниже активности чистой пятиокиси ванадия.

Если отнести каталитическую активность образца с двуокисью кремния к единице веса содержащейся в нем пятиокиси ванадия, то и в этом случае она окажется пониженной в полтора раза. Это, по видимому, связано с тем, что поверхность пятиокиси ванадия становится менее доступной для реагирующих газов вследствие разбавления катализатора двуокисью кремния.

Приведенные данные позволяют заключить, что добавление двуокиси кремния к пятиокиси ванадия в отсутствие соединений щелочных металлов не приводит к повышению каталитической активности.

Пятиокись ванадия, активированная сульфатами щелочных металлов. Исследовалась пятиокись ванадия, активированная сульфатами калия и натрия.

Первоначально катализаторы готовились смешением пятиокиси ванадия с сульфатами калия или натрия, которые брались в количестве 0,1 моля на моль пятиокиси ванадия. Активность оказалась очень низкой—ниже активности чистой пятиокиси ванадия. Изменения окраски и восстановления пятиокиси ванадия не наблюдалось. Для повышения активности эти образцы были подвергнуты предварительной обработке при 485° газовой смесью, содержащей 5% двуокиси серы и 5% трюокси серы. Обработку продолжали 3—4 часа до перехода окраски смеси из оранжевой в буро-зеленую. В процессе обработки масса слегка спекалась, а поэтому ее два раза растирали.

Обработанной массе придавали форму таблеток и для испытания брали 25 мл таблеток, нарезанных на куски размером 3—4 мм.

Результаты исследования каталитической активности образцов $V_2O_5 \cdot 0,1 K_2SO_4$ и $V_2O_5 \cdot 0,1 Na_2SO_4$ при разных температурах изображены на рис. 34. Стрелки показывают, в каком направлении изменялась температура.

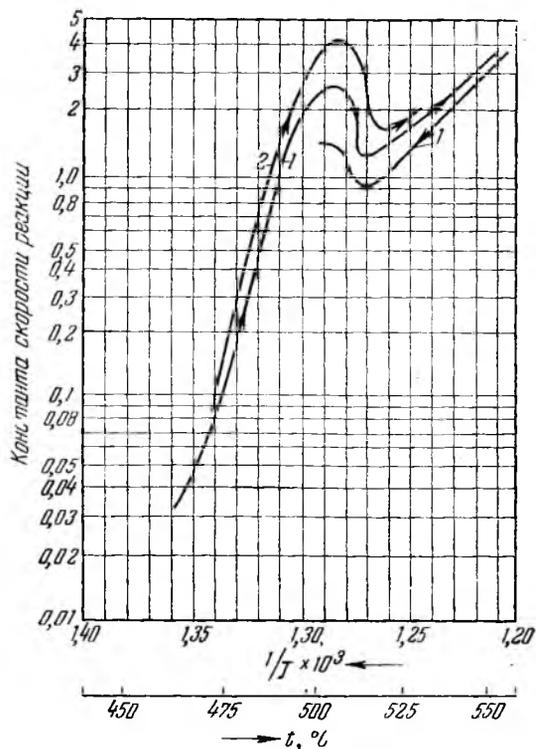


Рис. 34. Зависимость каталитической активности V_2O_5 , активированной сульфатами щелочных металлов, от температуры:

1— $V_2O_5 + 0,1 Na_2SO_4$; 2— $V_2O_5 + 0,1 K_2SO_4$.

Оба образца при температурах ниже 490° оказались малоактивными—при 460° константа скорости реакции составляла всего 0,03 и степень превращения была ниже, чем на чистой пятиокиси ванадия. Активность начинала заметно возрастать при 475° . На образце, содержащем сульфат калия, при 495° степень превращения достигла 55%, а при выдержке в течение получаса при этой температуре поднялась до 90,7%, что соответствует константе скорости около 2. Повышение температуры до 505° вызвало рост константы скорости до 4,2. При дальнейшем повышении температуры константа скорости реакции в интервале $505\div 520^{\circ}$ значительно снижается (1,6 при 520°). Выше 520° константа скорости снова начинает возрастать.

При снижении температуры от 520 до 505° активность опять повышается, хотя и не достигает полностью первоначального значения. Таким образом, снижение активности при температуре выше 505° нельзя объяснить только необратимым изменением катализатора, например, в результате укрупнения кристаллов активного компонента.

Изменение активности препарата, содержащего сульфат калия, сопровождается изменением его окраски: ниже 485° —зеленая, в области максимума активности—черная с зеленым оттенком, выше максимума—буровато-красная. Окраска первой по ходу газа части слоя при всех температурах—оранжевая.

Эти различно окрашенные пробы катализатора были подвергнуты химическому, микроскопическому и рентгенографическому исследованиям. Оказалось, что зеленая окраска соответствует сульфату ванадила. В буровато-красной массе значительная часть ванадия находится в пятивалентной форме; в микрошлифах заметны оранжевые удлиненные кристаллы с прямым угасанием, чрезвычайно сходные с кристаллами пятиокиси ванадия. Наименее ясен состав черной массы, отвечающей максимуму активности. Химический анализ показал, что ванадий содержится в ней, главным образом, в четырехвалентной форме; только небольшая часть его (около 10%) находится в пятивалентной форме. В микрошлифах, наряду с преобладающими светлозелеными кристаллами сульфата ванадила, видны зеленовато-коричневые включения, занимающие около 15% всего сечения. При скрещенных николях эти включения остаются темными при любых положениях столика. На рентгенограммах видны лишь линии, соответствующие сульфату ванадила.

Исследование образца пятиокиси ванадия, активированного сульфатом натрия, привело к тем же результатам, что и для калиевого. Максимум активности находился в том же температурном интервале, но наибольшая активность была приблизительно на 40% ниже.

Испытания показали, что катализаторы состава $V_2O_5 \cdot 0,1Me_2SO_4$ обладают очень высокой каталитической активностью, которая,

однако, проявляется в ограниченном интервале температур (495–520°). Понижение активности при температурах ниже 495° сопровождается переходом всего ванадия в сульфат ванадила и полностью обратимо.

Сульфат ванадила каталитически неактивен. Окисление небольшого количества двуокиси серы при низких температурах следует приписать действию не полностью восстановленного верхнего оранжевого слоя катализатора.

Максимум каталитической активности совпадает с образованием зеленовато-коричневого продукта.

Пятиокись ванадия, активированная сульфатами щелочных металлов в смеси с двуокисью кремния. Результаты исследования каталитической активности приведены на рис. 21 (см. стр. 151).

Исследуемые катализаторы готовили смешением пятиокиси ванадия с двуокисью кремния и водным раствором сульфата щелочного металла. После тщательного перемешивания смесь выпаривали досуха и прессовали в виде таблеток.

Испытания каталитической активности проводили в стандартных изотермических условиях при температурах от 400 до 525° с интервалами 25° сначала при повышении, а затем и при понижении температуры. При каждой температуре систему выдерживали до достижения постоянной степени превращения, но не менее 5 час. После этого отбирали пробу катализатора для химического анализа.

Обращает на себя внимание наличие на экспериментальных кривых характерной гистерезисной петли. В интервале 400–470° активность катализатора зависит от того, приближаются ли к исследуемому режиму со стороны высоких или низких температур. При приближении со стороны низких температур скорость реакции остается пониженной даже после длительной выдержки и только при температурах выше 475° достигаются одинаковые выходы при приближении к исследуемой температуре с обеих сторон.

Интересно сопоставить активность тройных катализаторов с активностью катализаторов, не содержащих двуокиси кремния. Активность тройных катализаторов оказывается значительно выше, но в области температур, соответствующих наибольшей активности двойного катализатора, различие в активности двойных и тройных катализаторов невелико. В исследованном интервале температур тройные катализаторы не обнаруживают максимума активности. Резкое снижение активности при низких температурах, наблюдаемое в двойных катализаторах начиная с 490–500°, обнаруживают и тройные катализаторы, но в этом случае активность начинает снижаться при температуре, приблизительно на 40–50° более низкой, и проявляется менее резко. В области высоких температур тройные катализаторы не обнаруживают снижения активности.

Сравнение каталитической активности смеси пятиокиси ванадия и двуокиси кремния с активностью тройного катализатора

показывает, что сульфаты щелочных металлов оказывают резко выраженное промотирующее действие. Так, при 475° активность катализатора состава $V_2O_5 \cdot 8SiO_2 \cdot 0,1K_2SO_4$ в 250 раз выше активности катализатора $V_2O_5 \cdot 8SiO_2$, не содержащего щелочного промотора. Это, пожалуй, один из самых ярких примеров промотирующего действия каталитически неактивной добавки. С увеличением содержания сульфата щелочного металла до одного моля на моль пятиоксида ванадия активность продолжает возрастать приблизительно пропорционально концентрации промотора.

Механизм промотирующего действия соединений щелочных металлов и двуоксида кремния

Существуют различные мнения о причине резко выраженного промотирующего действия на пятиокись ванадия соединений щелочных металлов.

Нейман¹⁴ пытался объяснить повышенную каталитическую активность промышленных ванадиевых катализаторов тем, что в них активным компонентом является не пятиокись ванадия, а щелочные ванадаты. По его данным¹⁵, добавление окиси натрия повышает давление диссоциации сульфата ванадила и, следовательно, ванадаты щелочных металлов устойчивы в условиях каталитического окисления двуоксида серы при более низких температурах, чем пятиокись ванадия.

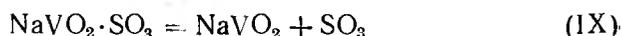
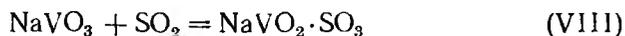
На основании этого Нейман заключает, что активирующая роль окислов щелочных металлов сводится к предохранению соединений пятивалентного ванадия от перехода в неактивный сульфат ванадила.

Третьей составной части промышленных катализаторов—двуоксида кремния—Нейман не придает особого значения. Специальными исследованиями он показал, что вплоть до 650° пятиокись ванадия не взаимодействует с двуокисью кремния. Добавка ее к сульфату не меняет давления его диссоциации. Роль двуоксида кремния ограничивается, по Нейману, предохранением щелочных ванадатов от спекания и сплавления, причем механизм этого защитного действия остается невыясненным.

Ванадаты кальция и бария, по мнению Неймана, неустойчивы в условиях каталитического окисления двуоксида серы и разлагаются на свободную пятиокись ванадия и соответствующие сульфаты. По активности они, согласно исследованиям Неймана, не превосходят чистой пятиоксида ванадия.

Крегер¹⁶ принимает в соответствии с представлениями Неймана, что каталитически активным компонентом ванадиевых катализаторов, содержащих окись натрия, является метаванадат натрия, и предполагает следующую схему промежуточных реак-

ций при окислении двуокиси серы на промышленных ванадиевых катализаторах:

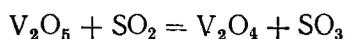


Прямые опыты (стр. 192) по обработке ванадиевых соединений газовой смесью, содержащей двуокись и трехокись серы, опровергают эту точку зрения. Метаванадаты щелочных металлов неустойчивы в условиях каталитического окисления двуокиси серы и, следовательно, не могут быть каталитически активным компонентом промотированных ванадиевых катализаторов. Нельзя согласиться и с мнением Неймана, что повышенная по сравнению с пятиокисью ванадия каталитическая активность ванадатов щелочных металлов обусловлена более высоким давлением диссоциации сульфата низшей степени окисления. Как было показано выше (стр. 192), малая каталитическая активность чистой пятиокиси ванадия не вызывается ее переходом в сульфат ванадила, который протекает очень медленно. Добавка соединений щелочных металлов не только не замедляет, но, наоборот, ускоряет этот переход.

Катализаторы состава $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,1\text{Me}_2\text{O}$ обладают при 500° каталитической активностью, приблизительно в 10 раз превышающей активность чистой пятиокиси ванадия; при понижении же температуры и переходе в область устойчивости сульфата ванадила активность их резко понижается и становится значительно меньше, чем у чистой пятиокиси ванадия. Температурная граница начала сульфатизации двойного катализатора $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Me}_2\text{O}$ хорошо согласуется с данными по давлению диссоциации чистого сульфата ванадила, не содержащего добавок щелочных металлов.

Не отрицая принципиальной возможности смещения границы начала сульфатизации в результате взаимодействия пятиокиси ванадия с щелочным металлом, надо признать, что такое смещение становится заметным только в присутствии двуокиси кремния.

Зигерт³ приписывает каталитическую активность ванадиевых соединений способности ванадия менять свою валентность и в связи с этим попеременно выделять и связывать кислород согласно следующим реакциям:



Для выявления роли щелочных активаторов Зигерт измерял скорость восстановления пятиокиси ванадия двуокисью серы и скорость окисления двуокиси ванадия (V_2O_4) воздухом при 450° . Оказалось, что скорость восстановления чистой пятиокиси вана-

дия очень мала; скорость окисления двуокиси ванадия превышает скорость восстановления пятиокиси ванадия в два-три раза. Добавка сульфата калия резко увеличивает как скорость восстановления (приблизительно в 20 раз), так и скорость окисления (в три раза). Так же, но в меньшей степени действуют сульфаты натрия и серебра. Ванадаты щелочных металлов по данным Зигерта в условиях каталитического окисления двуокиси серы разрушаются с образованием сульфатов, что сопровождается ростом каталитической активности.

Таким образом, механизм действия щелочных промоторов обуславливается согласно Зигерту ускорением обеих промежуточных реакций, из которых складывается каталитическое окисление двуокиси серы, причем, в противоположность мнению Неймана, гораздо резче ускоряется реакция восстановления.

Правильно оценивая влияние добавок щелочных металлов на скорость реакции, Зигерт заблуждается, предполагая, что промежуточное соединение образует особую фазу. Выше уже подчеркивалось, что промежуточные стадии при гетерогенном катализе не могут рассматриваться как фазовые превращения. Реакции отщепления и связывания кислорода ванадиевыми катализаторами в процессе окисления двуокиси серы протекают на поверхности и не сопровождаются попеременными превращениями кристаллической решетки катализатора. С этой точки зрения опыты Зигерта, исследовавшего влияние различных добавок на скорость восстановления пятиокиси ванадия двуокисью серы и скорость окисления двуокиси ванадия кислородом, не дают сведений о протекании отдельных стадий каталитического процесса, а следовательно, из этих опытов не могут быть сделаны выводы о сравнительной ценности исследованных добавок в качестве промоторов.

Далее, Зигерт отрицает образование ванадатов щелочных металлов в промотированных катализаторах и объясняет влияние щелочных металлов на скорость восстановления пятиокиси ванадия и окисления двуокиси ванадия образованием смешанных кристаллов из сульфатов щелочных металлов и окислов ванадия. Отрицание возможности образования ванадатов щелочных металлов в промотированных ванадиевых катализаторах справедливо лишь в отношении ванадатов, содержащих один или более молей окисла щелочного металла на моль пятиокиси ванадия. Как показали наши исследования (стр. 203), поливанадаты с отношением $Me_2O : V_2O_5$, меньшим единицы, и сульфованадаты щелочных металлов устойчивы в условиях каталитического окисления двуокиси серы.

Каннери и де Пава¹⁷ полагают, что каталитически активным компонентом промотированных ванадиевых катализаторов являются ванадаты щелочных металлов, серебра или таллия, повышенная каталитическая активность которых связана с большей подвижностью входящего в них кислорода по сравнению с по-

движностью кислорода в пятиокиси ванадия. Мерой подвижности кислорода, по их мнению, может служить способность ванадатов самопроизвольно выделять кислород при кристаллизации с образованием ванадил-ванадатов.

По данным Прандтля и Муршхаузера¹⁸ и Каннери¹⁹ кислые ванадаты могут быть расположены в следующей последовательности по убывающей способности самопроизвольно выделять кислород при кристаллизации:

ванадат натрия > ванадат серебра > ванадат калия > ванадат таллия >
> ванадат лития > ванадат рубидия > ванадат цезия

Для проверки предполагаемого параллелизма между каталитической активностью ванадатов различных металлов и их способностью выделять кислород с образованием ванадил-ванадатов Каннери и де Пава исследовали каталитическую активность ванадиевых катализаторов, приготовленных путем нанесения метаванадатов натрия, калия и таллия на влажные шарики из инфузорной земли. Исследование каталитической активности производилось с газо-воздушной смесью, содержавшей 7—8% двуокиси серы; смесь пропусклась со скоростью 10 л/час через 100 мл катализатора (объемная скорость 100). Максимальная степень превращения в случае ванадата натрия составляла 97,6% при 455°, в случае ванадата калия 97,5% при 462° и в случае ванадата таллия 96,2% при 480°, из чего был сделан вывод, что максимальная степень превращения снижается в соответствии с уменьшением способности ванадатов переходить в ванадил-ванадаты. Такой вывод, однако, мало убедителен, так как различие в активности, особенно для ванадатов натрия и калия, очень мало и лежит в пределах ошибок опыта. Степень превращения на натриевом образце оказалась всего на 0,1% выше, чем на калиевом. Учитывая, что исследование проводилось в неизотермических условиях и при малых объемных скоростях, а также, что достигаемые выходы были близки к равновесным, из полученных данных трудно вывести заключение о преимуществах катализаторов, промотированных натрием.

Нам кажется, что для каталитически активных поливанадатов или сульфованадатов щелочных металлов легкость отщепления кислорода (до известного предела) совместима с устойчивостью кристаллической структуры. Если бы ванадил-ванадаты действительно образовывались в качестве промежуточных продуктов при окислении двуокиси серы на промотированных ванадиевых катализаторах, то катализаторы, промотированные натрием, обладали бы значительно большей активностью, чем промотированные калием, так как поливанадаты натрия гораздо легче и полнее переходят в ванадил-ванадаты, чем соответствующие калиевые соли.

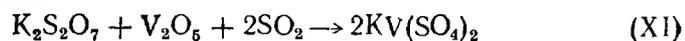
Автор тщательно и на большом числе образцов исследовал активность ванадиевых катализаторов, промотированных раз-

личными количествами калия и натрия, и убедился, что катализаторы, промотированные калием, не только не уступают, но даже несколько превосходят промотированные натрием. Отсюда однозначно вытекает, что образование ванадил-ванадатов ни в какой мере не может рассматриваться как этап каталитической реакции окисления двуокиси серы, а является побочным процессом, приводящим к необратимому снижению активности катализатора.

По мнению Киюры²⁰, во всех ванадиевых катализаторах, в том числе и промотированных окислами щелочных металлов, каталитически активным соединением является пятиокись ванадия. Соединения щелочных металлов не принимают непосредственного участия в каталитическом процессе; их роль сводится к увеличению дисперсности пятиокиси ванадия при приготовлении катализатора. Киюра полагает, что когда соединения ванадия осаждаются на силикагель из растворов ванадатов щелочных металлов, ионы натрия или калия образуют первый адсорбционный слой, а ионы ванадата второй слой. Адсорбция ванадата на носителе способствует сохранению его в тонкодисперсном состоянии даже при высокой температуре. При обработке такого катализатора при температуре 400° газовой смесью, содержащей двуокись серы, образуются высокодисперсные частицы пятиокиси ванадия, осаждающиеся на носителе. Присутствие соединений щелочных металлов препятствует росту кристаллов пятиокиси ванадия на носителе из двуокиси кремния.

Мнение Киюры о том, что роль добавок соединений щелочных металлов заключается лишь в их влиянии на дисперсность пятиокиси ванадия, необосновано. Различие каталитических свойств чистой пятиокиси ванадия и ванадиевых катализаторов, промотированных соединениями щелочных металлов, слишком велико, чтобы его можно было объяснить одним изменением дисперсности. Активные ванадиевые катализаторы могут быть получены и путем таблетирования смеси сухих порошков ванадата и силикагеля, при котором исключена адсорбция ванадата на поверхности силикагеля из водного раствора.

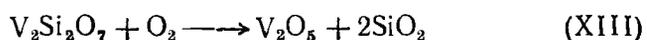
Оригинальное объяснение механизма действия сложных ванадиевых катализаторов дают Фразер и Киркпатрик²¹, исходя из предположения, что промежуточные реакции при катализе связаны с переходом пентавалентного ванадия не в четырехвалентный, а в трехвалентный. По их мнению, содержащиеся в катализаторе соединения щелочных металлов в условиях каталитического окисления двуокиси серы переходят в пиросульфаты. Пятиокись ванадия растворяется в расплавленных пиросульфатах. Этот раствор распределен на поверхности двуокиси кремния и имеет достаточную подвижность для непрерывного обновления поверхности. Растворенная в пиросульфате калия пятиокись ванадия восстанавливается двуокисью серы до трехвалентного соединения ванадия:



Образовавшийся сульфат реагирует далее с двуокисью кремния, образуя силикат трехвалентного ванадия:



Последним этапом является окисление силиката трехвалентного ванадия с регенерацией пятиокиси ванадия и двуокиси кремния:



В схеме Фразера и Киркпатрика двуокиси кремния приписывается таким образом активная роль—непосредственное участие в промежуточных каталитических реакциях.

Наше экспериментальное исследование не подтвердило эту схему. Установлено, что в результате обработки газовой смесью (двуокись и трехокись серы) ванадатов щелочных металлов, смесей пятиокиси ванадия с сульфатами щелочных металлов, а также тройных смесей, содержащих двуокись кремния, сульфат трехвалентного ванадия не образуется. Низшей степенью восстановления является сульфат ванадила. Этот вывод основывается как на результатах химического анализа, так и на данных микроскопического и рентгенографического исследований продуктов обработки. Не обнаружено также и образования силиката трехвалентного ванадия. Кроме того, как это неоднократно указывалось, неприемлемо и само допущение образования промежуточных кристаллических соединений.

Для построения общей схемы действия промотированных ванадиевых катализаторов прежде всего надо установить химическую природу активного компонента. Промотированные ванадиевые катализаторы резко отличаются по каталитическим свойствам от чистой пятиокиси ванадия: они в 100—1000 раз активнее, энергия активации окисления двуокиси серы на промотированных катализаторах в два раза ниже, чем на пятиокиси ванадия. В интервале температур 440°—490° активность промотированных катализаторов резко снижается в результате образования сульфата ванадила, в то время как состав чистой пятиокиси ванадия при каталитическом окислении двуокиси серы не изменяется в широком интервале температур. Это заставляет заключить, что активной составной частью промотированных ванадиевых катализаторов является не свободная пятиокись ванадия, а ее соединение с окислами щелочных металлов. Метаванадаты и другие ванадаты щелочных металлов с соотношением $Me_2O : V_2O_5$ больше единицы неустойчивы в условиях каталитического окисления двуокиси серы. Каталитически активным компонентом промотированных ванадиевых катализаторов могут быть либо поливанадаты щелочных металлов с отношением $Me_2O : V_2O_5$ меньше единицы либо, что нам кажется более вероятным, сульфованадаты щелочных металлов (термическим анализом доказано

существование соединения $K_2O \cdot V_2O_5 \cdot SO_3$ и менее надежно—соединения $K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2SO_3$).

Независимо от того, в виде какого соединения первоначально находятся в катализаторе ванадий и щелочные металлы, они при каталитическом окислении двуокиси серы переходят в сульфованадаты щелочных металлов или дают смесь поливанадатов и сульфатов (при низких температурах — пиросульфатов). В чистом виде эти соединения не могут, однако, служить катализаторами окисления двуокиси серы вследствие низкой температуры плавления (сульфованадат калия плавится при температуре около 500° и образует с избытком сульфата калия эвтектику с температурой плавления около 430° ; температура плавления дисульфованадата калия еще ниже). Для использования в качестве катализатора эти соединения должны наноситься на носитель с достаточно развитой поверхностью. Во всех рецептурах промышленных катализаторов в качестве носителя применяется двуокись кремния. Роль двуокиси кремния не ограничивается созданием достаточно развитой поверхности активного компонента. При нанесении сульфованадатов на носитель их устойчивость значительно повышается благодаря взаимодействию с двуокисью кремния. Для тройных катализаторов, содержащих двуокись кремния, значительно снижается температура превращения активного компонента в сульфат ванадила. Одновременно уменьшается и скорость образования ванадил-ванадатов, что проявляется в повышении термической устойчивости. Роль двуокиси кремния в промотированных ванадиевых катализаторах и заключается в стабилизации сульфованадатов.

Каталитически активными соединениями в промышленных ванадиевых катализаторах являются сульфованадаты щелочных металлов, стабилизированные на поверхности двуокиси кремния.

Состав каталитически активных сульфованадатов нельзя считать окончательно установленным. Требуется уточнения вопрос о составе равновесных смесей поливанадатов с сульфатами и пиросульфатами при различных температурах и парциальных давлениях трехокиси серы. Остается невыясненным также агрегатное состояние каталитически активных сульфованадатов. Данные по температурам плавления смесей пятиокиси ванадия с сульфатом и пиросульфатом калия позволяют предполагать, что в условиях промышленного осуществления процесса каталитически активные сульфованадаты образуют жидкий расплав. Не исключено, однако, что в результате взаимодействия с двуокисью кремния на поверхности носителя стабилизируются твердые сульфованадаты.

Повышенную каталитическую активность сульфованадатов щелочных металлов надо приписать большей подвижности кислорода в этих соединениях по сравнению с его подвижностью в пятиокиси ванадия.

В соответствии с общей схемой процесса, приведенной выше (стр. 62), окисление двуокиси серы на промотированных ванадиевых катализаторах складывается из сорбции ее сульфованадатом, образования трехокиси серы, отщепления последней и поглощения кислорода из газовой фазы. Фазовые превращения катализатора (образование сульфата ванадила при температурах ниже 450° или ванадил-ванадатов при высоких температурах) не могут рассматриваться как промежуточные стадии каталитической реакции, а являются побочными процессами, приводящими к утрате каталитической активности.

Весьма существенно установить, который из перечисленных этапов является лимитирующим, определяющим скорость всего процесса. Ответ на этот вопрос надо искать в форме зависимости скорости реакции от концентраций реагентов²².

Как видно из уравнения (IV, 3, стр. 147), скорость окисления двуокиси серы на промотированных ванадиевых катализаторах прямо пропорциональна концентрации кислорода, прямо пропорциональна концентрации двуокиси серы в степени 0,8 и обратно пропорциональна концентрации трехокиси серы в степени 0,8. Эта зависимость соответствует тому случаю общей схемы возможных кинетических уравнений (стр. 65), когда *лимитирующим этапом является поглощение кислорода*. На поверхности ванадиевых катализаторов в процессе окисления содержится, следовательно, меньше кислорода, чем это соответствует составу поливанадатов. Такое частичное восстановление не сопровождается, однако, образованием новой фазы.

Надо заметить, что хотя вывод о связи формы кинетического уравнения с природой лимитирующего этапа, приведенный в гл. 1, относился к твердым катализаторам, качественно он остается справедливым и тогда, когда катализатор представляет собой жидкий расплав. В этом случае скорость сорбции кислорода определяется не степенью заполнения поверхности, а соотношением концентраций восстановленной (V^{IV}) и окисленной (V^V) форм соединений ванадия в расплаве; это соотношение зависит от концентраций двуокиси и трехокиси серы в газовой фазе.

Характерное для ванадиевых катализаторов снижение активности в интервале температур $420\div 470^\circ$ связано с переходом каталитически активных поливанадатов или сульфованадатов в сульфат ванадила. Это доказывают химические анализы катализатора после работы при температурах выше и ниже области снижения активности. В катализаторах, не содержащих двуокиси кремния, сульфат ванадила образуется уже при температурах около 490° , что хорошо согласуется с величинами давления диссоциации сульфата ванадила. В тройных катализаторах, содержащих пятиокись ванадия, соединения щелочных металлов и двуокись кремния, образование сульфата ванадила смещается в сторону низких температур приблизительно на 50° .

Это, повидимому, связано со стабилизацией сульфованадата на поверхности двуокиси кремния.

Температура, при которой происходит превращение каталитически активных компонентов ванадиевого катализатора в сульфат ванадила, зависит не только от состава катализатора, но и от состава газа. При повышении степени превращения двуокиси серы температура, при которой происходит резкое падение каталитической активности, понижается.

Необратимое снижение активности ванадиевых катализаторов при высоких температурах вызывается превращением каталитически активных сульфованадатов щелочных металлов в неактивные ванадил-ванадаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Нейманн, *Z. Elektrochem.*, **35**, 42 (1929); Каталитические процессы в производстве серной кислоты методом контактного окисления, ОНТИ, 1933, стр. 39.
2. Н. Ф. Маклаков, Т. Г. Журавлева, В. Н. Юдина, *ЖХП*, № 11, 45 (1934).
3. Siegert, *Beihefte angew. Chem.*, 26 (1937).
4. Bachelard, *Chim. Ind.*, **27**, 15 (1932).
5. Г. К. Боресков, В. П. Плигунов, *ЖПХ*, **13**, 329 (1940).
6. Г. К. Боресков, Э. Э. Рудерман, *ЖФХ*, **14**, 161 (1940).
7. В. Нейманн, Sonntag, *Z. Elektrochem.*, **39**, 799 (1933).
8. Г. К. Боресков, В. П. Плигунов, *ЖПХ*, **13**, 653 (1940).
9. Е. Л. Кричевская, *ЖФХ*, **21**, 287 (1947).
10. Н. Ф. Маклаков, М. С. Архипова, *Химстрой*, **6**, 318 (1934).
11. Cambi, *Bozz. Zentralblatt*, **1**, 2066 (1924).
12. Jander, *Jahr, Z. anorg. Chem.*, **211**, 49 (1933); **212**, 1 (1933); **220**, 201 (1934).
13. Guiter, *Ann. chim.* [11] **15** (1941); *C. r.*, 2920 (1941).
14. В. Нейманн, *Z. Elektrochem.*, **41**, 589 (1935).
15. В. Нейманн, Sonntag, *Z. Elektrochem.*, **41**, 368 (1935).
16. Kröger, *Chem. Ztg.*, **61**, 853, 888 (1937).
17. Canneri, de Pava, *Ann. chim. appl.*, **26**, 560 (1936).
18. Prandtl, Murschhauser, *Z. anorg. Chem.*, **56**, 173 (1908).
19. Canneri, *Gazz.*, **58**, 6 (1928).
20. Kiyoura, *J. Soc. Chem. Ind. Japan.*, **42**, 274в, 377в (1939).
21. Frazer, Kirkpatrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1659 (1940).
22. Г. К. Боресков, *ЖФХ*, **19**, 535 (1945).

Глава VI

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА НА ОКИСЛЕНИЕ ДВУОКСИ СЕРЫ НА ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Большая скорость реакции окисления двуокиси серы на промышленных ванадиевых катализаторах заставляет предполагать, что при протекании этого процесса концентрации реагирующих веществ и продукта реакции, а также температура в газовом потоке, у наружной поверхности и в глубине зерен катализатора могут быть неодинаковыми. Это означает, что скорость контактного процесса может существенным образом зависеть от скорости переноса веществ и тепла внутри системы.

В гл. I были изложены основные закономерности процессов переноса и приведена общая методика учета их влияния на скорость контактных процессов. В этой главе на основе этих закономерностей будет дана количественная характеристика влияния этапов переноса на скорость окисления двуокиси серы на промышленных ванадиевых катализаторах.

Для расчетов скорости образования трехокси серы на ванадиевом катализаторе в кинетической области удобно пользоваться несколько преобразованным уравнением (IV, 7):

$$\frac{dc_{\text{SO}_2}}{d\tau_\phi} = kc_{\text{O}_2} \left(\frac{c_{\text{SO}_2} - c'_{\text{SO}_2}}{c_{\text{SO}_2}} \right)^{0.8} = kc_{\text{O}_2} \left(\frac{x_p - x}{x} \right)^{0.8} \quad (\text{VI, 1})$$

где x_p — равновесная степень превращения;
 x — степень превращения, достигаемая за время τ_ϕ .

Преобразуем это уравнение, используя соотношения:

$$d\tau_\phi = \frac{dv}{V}; \quad Vc_{\text{SO}_2} = G_{\text{SO}_2}; \quad k = k' S'$$

где v — объем катализатора, см^3 ;

V — объем газа, проходящий через катализатор, $\text{см}^3/\text{сек}$;

G_{SO_2} — количество образовавшейся трехокси серы, $\text{моль}/\text{сек}$;

k' — константа скорости реакции, отнесенная к единице поверхности, $\text{см}/\text{сек}$; $k' = \frac{k}{S'}$;

S' — внутренняя поверхность, отнесенная к единице объема катализатора, $\text{см}^2/\text{см}^3$.

Тогда

$$dG_{SO_2} = k' c_{O_2} \left(\frac{x_p - x}{x} \right)^{0.8} S' dv = k' c_{O_2} \left(\frac{x_p - x}{x} \right)^{0.8} dS'' \quad (VI, 1a)$$

где $S'' = S' \cdot v$ — полная внутренняя поверхность слоя катализатора, $см^2$.

Значения констант скорости реакции k приведены в табл. 12 (стр. 153). При их вычислении в основу положены экспериментальные данные, найденные при 470° , для катализатора с зернами размером 2 мм.

Примем, что в этих условиях процесс протекает в кинетической области, т. е. используется вся внутренняя поверхность зерен. Тогда для вычисления константы скорости k_1 , отнесенной к единице поверхности, достаточно знать величину полной внутренней поверхности зерен катализатора.

Согласно адсорбционным измерениям поверхность исследованного ванадиевого катализатора составляет $10 м^2/г$ или $7 м^2/мл$ (1 мл катализатора, обработанного двуокисью серы, весит 0,7 г). Такая же величина поверхности найдена из данных М. С. Борисовой, полученных методом вдавливания ртути (результаты измерений приведены на рис. 35).

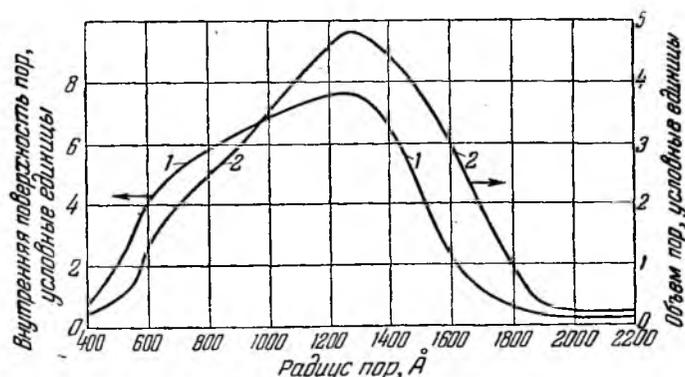


Рис. 35. Зависимость внутренней поверхности и объема пор зерен ванадиевого катализатора от радиуса пор:

1 — внутренняя поверхность пор $\frac{\partial S}{\partial r} 10^3 \frac{м^2}{г \cdot \text{Å}}$; 2 — объем пор $\frac{\partial V}{\partial r} 10^4 \frac{см^3}{г \cdot \text{Å}}$.

Зная внутреннюю поверхность катализатора $S' = 7 \cdot 10^4 см^2/см^3$ и константу скорости реакции $k = 1,62 сек^{-1}$ при 470° (см. табл. 12, стр. 153), можно вычислить $k' = \frac{k}{S'} = \frac{1,62}{7 \cdot 10^4} = 2,3 \cdot 10^{-5} см/сек$. Для вычисления значений констант при других температурах примем энергию активации равной $23 ккал/моль$. В табл. 22 приведены значения k' констант скорости реакции (отнесенных к единице поверхности) для температур от 440 до 600° .

Таблица 22

Константы скорости окисления двуокиси серы на ванадиевом катализаторе

Температура, °C	$k' \cdot 10^5$ см/сек	Температура, °C	$k'' \cdot 10^5$ см/сек
440	1,2	550	10
470	2,3	575	15
500	4,1	600	22
525	6,5		

Приведенные значения констант скорости реакции можно использовать для расчета изменений концентраций реагирующих веществ (a , следовательно, и скорости реакции), вызываемых этапами переноса.

§ 1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ЗЕРНИСТОГО КАТАЛИЗАТОРА

Изменение скорости реакции внутри зерна можно рассчитать методом, изложенным для контактной реакции первого порядка (см. стр. 74—78).

Поскольку коэффициент диффузии кислорода больше, чем коэффициенты диффузии двуокиси и трехокиси серы, изменение концентрации кислорода по мере углубления внутрь зерна будет меньше, чем концентраций двуокиси и трехокиси серы. В реальных газовых смесях кислород присутствует в значительном избытке; поэтому изменение его концентрации не должно оказывать заметного влияния на скорость реакции по сравнению с влиянием изменений концентраций двуокиси и трехокиси серы. Это дает основание пренебречь изменением концентрации кислорода и считать ее постоянной во всем объеме пор катализатора.

Если принять далее, что коэффициенты диффузии двуокиси и трехокиси серы одинаковы, и пренебречь изменением объема газа в результате реакции, то сумма концентраций двуокиси и трехокиси серы по всей длине пор должна оставаться постоянной и равной начальной концентрации двуокиси серы в газовой смеси:

$$c_{\text{SO}_2} + c_{\text{SO}_3} = a$$

где a —начальная концентрация двуокиси серы в газовой смеси, моль/см³.
При степени превращения x концентрации двуокиси и трехокиси серы будут составлять:

$$c_{\text{SO}_2} = a(1 - x); \quad c_{\text{SO}_3} = ax$$

Рассмотрим процесс диффузии компонентов реакционной смеси внутрь круглого капилляра с каталитически активными стенками. В части капилляра, имеющей длину dl и находящейся на расстоянии l от устья капилляра, образуется трехокиси серы (в моль/сек):

$$k' c_{\text{O}_2} \left(\frac{x_p - x}{x} \right)^{0.8} 2\pi r dl$$

Из этой части капилляра уносится трехокиси серы в результате диффузии (в моль/сек):

$$-D \frac{d^2 c_{\text{SO}_3}}{dl^2} \pi r^2 dl = -D \frac{d^2 x}{dl^2} a \pi r^2 dl$$

При условии стационарности:

$$-D \frac{d^2x}{dl^2} 2\pi r^2 dl = k' c_{O_2} \left(\frac{x_p - x}{x} \right)^{0,8} 2\pi r dl$$

или

$$\frac{d^2x}{dl^2} = - \frac{2k' c_{O_2}}{rDa} \left(\frac{x_p - x}{x} \right)^{0,8} \quad (VI, 2)$$

Чтобы облегчить интегрирование, округлим показатель степени до единицы (это не вносит существенной ошибки в распределение концентраций). Тогда

$$\frac{d^2x}{dl^2} = - \frac{2k' c_{O_2}}{rDa} \left(\frac{x_p - x}{x} \right) \quad (VI, 3)$$

Введем новую переменную $y = \frac{x}{x_p}$:

$$\frac{d^2y}{dl^2} = - \frac{2k' c_{O_2}}{rDa x_p} \cdot \frac{1-y}{y} = -B^2 \frac{1-y}{y} \quad (VI, 4)$$

Здесь B^2 —параметр, определяющий использование внутренней поверхности катализатора:

$$B^2 = \frac{2k' c_{O_2}}{rDa x_p} \quad (VI, 4a)$$

Путем умножения на $2 \cdot \frac{dy}{dl}$ и интегрирования находим:

$$\left(\frac{dy}{dl} \right)^2 = -2B^2 \int \frac{1-y}{y} dy = 2B^2 (y - \ln y + i_1) \quad (VI, 5)$$

Постоянную интегрирования найдем из условия, что в конце капилляра,

т. е. при $l = l_k$ и $y = y_k$, величина $\frac{dy}{dl} = 0$.

Отсюда

$$i_1 = \ln y_k - y_k$$

Подставив это значение в уравнение (VI, 5), получим:

$$\frac{dy}{dl} = \sqrt{2} B \sqrt{y + \ln \frac{y_k}{y} - y_k}$$

и после интегрирования находим:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} B} \int_{y_0}^y \frac{dy}{\sqrt{y + \ln \frac{y_k}{y} - y_k}} \quad (VI, 6)$$

В случае бесконечно длинного капилляра $y_k=1$ и уравнение (VI, 6) упрощается:

$$\frac{dy}{dl} = \sqrt{2} B \sqrt{y - \ln y - 1}$$

и

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} B} \int_{y_0}^y \frac{dy}{\sqrt{y - \ln y - 1}} \quad (VI, 7)$$

Обозначим

$$\int_0^y \frac{dy}{\sqrt{y - \ln y - 1}} = \varphi(y) \quad (\text{VI, 8})$$

Тогда

$$l = \frac{1}{\sqrt{2B}} [\varphi(y) - \varphi(y_0)] \quad (\text{VI, 9})$$

На рис. 36 приведены значения $\varphi(y)$ в интервале от нуля до единицы, в котором y имеет физический смысл.

В стационарных условиях в капилляре реагирует все количество вещества, поступающее в него в результате диффузии:

$$G = \pi r^2 D a x_p \left(\frac{dy}{dl} \right)_{l=0} = \sqrt{2} B \pi r^2 D a x_p \sqrt{y_0 + \ln \frac{y_k}{y_0} - y_k}$$

Если бы по длине капилляра не происходило заметного изменения концентраций, то в нем реагировало бы:

$$G_{\text{макс.}} = k' c_{O_2} \frac{1 - y_0}{y_0} 2\pi r l_k$$

Отсюда степень использования внутренней поверхности капилляра

$$\begin{aligned} &= \frac{\sqrt{2} B \pi r^2 D a x_p \sqrt{y_0 + \ln \frac{y_k}{y_0} - y_k}}{k' c_{O_2} \frac{1 - y_0}{y_0} 2\pi r l_k} = \\ &= \frac{\sqrt{2} \sqrt{y_0 + \ln \frac{y_k}{y_0} - y_k}}{B l_k \frac{1 - y_0}{y_0}} \quad (\text{VI, 10}) \end{aligned}$$

так как

$$\frac{r D a x_p}{2k' c_{O_2}} = \frac{1}{B^2}$$

В качестве примера приведем результаты расчета использования внутренней поверхности ванадиевого катализатора, пористость которого характеризуется данными, приведенными на рис. 35. Расчет сделан для случая переработки газовой смеси, содержащей 7% двуокиси серы, 11% кислорода и 82% азота, при 470°C и давлении 1 *атм*. Для указанных условий:

$$k' = 2,3 \cdot 10^{-5}; \quad r_{\text{ср.}} = 10^{-5} \text{ см}; \quad x_p = 0,964;$$

$$a = 0,07; \quad c_{O_2} = 0,11 - \frac{0,07}{4} = 0,0925$$

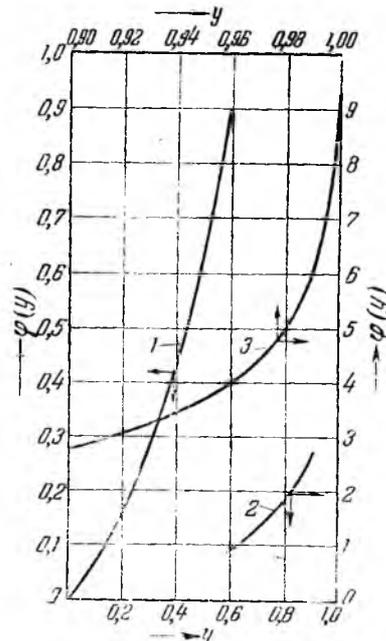


Рис. 36. Значения функции $\varphi(y)$:
1—при $y = 0 \div 0,6$; 2—при $y = 0,6 \div 0,9$;
3—при $y = 0,9 \div 1,0$.

Коэффициенты диффузии (см. стр. 69) имеют следующие значения (в $\text{см}^2/\text{сек}$):

$$D_{\text{SO}_2} = \frac{0,0043 (470 + 273)^{3/2}}{[(40,4)^{1/3} + (29,9)^{1/3}]^2} \sqrt{\frac{1}{64} + \frac{1}{28,8}} = 0,441$$

$$D_{\text{SO}_2} = \frac{0,0043 \cdot 743^{3/2}}{[(47,8)^{1/3} + (29,9)^{1/3}]^2} \sqrt{\frac{1}{80} + \frac{1}{28,8}} = 0,417$$

$D_{\text{cp}} = 0,43 \text{ см}^2/\text{сек}$

Здесь 40,4 и 47,8—молекулярные объемы двуокиси и трюкиси серы, 29,9—молекулярный объем воздуха.

Подставив эти величины в выражение (VI,4а), находим:

$$B^2 = \frac{2k'c_{\text{O}_2}}{rDa\chi_p} = \frac{2 \cdot 2,3 \cdot 10^{-5} \cdot 0,0925}{10^{-5} \cdot 0,43 \cdot 0,964 \cdot 0,07} = 14,7 \text{ см}^{-2}$$

$$B = 3,83 \text{ см}^{-1}$$

С помощью этой величины по уравнению (VI, 6) можно рассчитать значение y_k для различных y_0 и l_k , а с помощью уравнения (VI, 10) вычислить степень использования внутренней поверхности пор.

Результаты расчетов степени использования внутренней поверхности отдельного капилляра при 470° приведены в табл. 23 и на рис. 37 (сплошные линии).

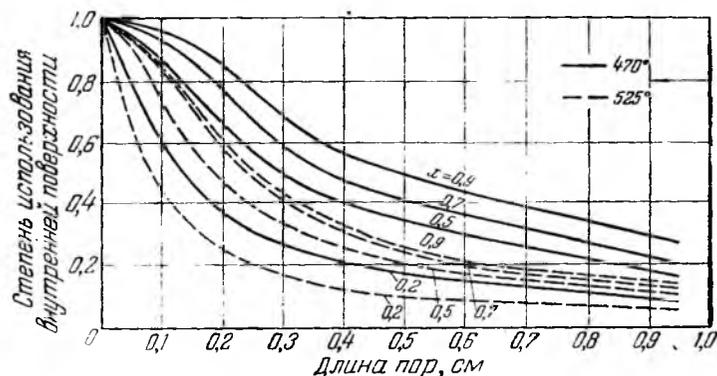


Рис. 37. Зависимость степени использования внутренней поверхности пор ванадиевого катализатора от длины пор.

С ростом длины капилляра степень использования внутренней поверхности пор ζ уменьшается вначале незначительно (область химической кинетики), затем более резко и при больших значениях Bl_k изменяется обратно пропорционально длине капилляра l_k (область внутренней диффузии).

С ростом степени превращения использование внутренней поверхности при прочих равных условиях возрастает. Однако при высоких степенях превращения ($\frac{x}{x_p} > 0,9$) степень использования внутренней поверхности пор почти не меняется с увеличением x .

Таблица 23

Степень использования внутренней поверхности пор ванадиевого катализатора при 470°

	x_0	ν_0	ν_K	ζ
$l_K=0,05; \sqrt{2} Bl_K=0,27$	0,20	0,2075	0,27	0,81
	0,50	0,52	0,536	0,96
	0,70	0,727	0,734	0,975
	0,90	0,934	0,9352	0,986
	0,95	0,986	0,98626	0,988
	0,96	0,997	0,99705	0,988
$l_K=0,1; \sqrt{2} Bl_K=0,54$	0,20	0,2075	0,346	0,59
	0,50	0,52	0,578	0,86
	0,70	0,727	0,75	0,932
	0,90	0,934	0,9383	0,956
	0,95	0,986	0,9870	0,957
	0,96	0,997	0,99720	0,957
$l_K=0,2; \sqrt{2} Bl_K=1,08$	0,20	0,2075	0,526	0,38
	0,50	0,52	0,669	0,643
	0,70	0,727	0,805	0,764
	0,90	0,934	0,951	0,843
	0,95	0,986	0,9894	0,854
	0,96	0,997	0,9977	0,859
$l_K=0,4; \sqrt{2} Bl_K=2,16$	0,20	0,2075	0,75	0,21
	0,50	0,52	0,83	0,40
	0,70	0,727	0,89	0,48
	0,90	0,934	0,97	0,56
	0,95	0,986	0,9945	0,60
	0,96	0,997	0,9989	0,60

Примечание. При расчете принято: $x_p=0,964$ и $B=3,83 \text{ см}^{-1}$.

Это связано с тем, что при значениях $\frac{x}{x_p}$, близких к единице, кинетическое уравнение (IV, 5) практически совпадает с уравнением для реакции первого порядка, а в этом случае степень использования поверхности катализатора не зависит от глубины превращения.

В случае зернистых катализаторов длина капилляров различна и определение средней длины представляет известные трудности. Если катализатор отформован в виде тонких пластинок, толщина δ которых много меньше их длины и ширины, то средняя длина капилляров может быть принята равной $\delta/2$.

Для сферических зерен радиуса R число капилляров пропорционально наружной поверхности зерна, т. е. $4\pi R^2$, и доля пор, длина которых лежит в пределах от l до $l+dl$, составляет:

$$\frac{8\pi(R-l)dl}{4\pi R^2} = \frac{2(R-l)dl}{R^2}$$

Доля поверхности, приходящаяся на поры длиной от l до $l+dl$, равна:

$$\frac{\frac{2(R-l)dl}{R^2}}{\int_0^R \frac{2(R-l)dl}{R^2}} = \frac{6(R-l)dl}{R^3} \quad (\text{VI, 11})$$

Степень использования внутренней поверхности зерна радиуса R составляет:

$$\zeta_R = \frac{6}{R^3} \int_0^R \zeta_l (R-l) dl \quad (\text{VI, 12})$$

где ζ_l —степень использования внутренней поверхности капилляра длиной l .

Совершенно аналогично для зерен цилиндрической формы, длина которых значительно превышает диаметр, степень использования внутренней поверхности катализатора составляет:

$$\zeta_R = \frac{2}{R^2} \int_0^R \zeta_l dl \quad (\text{VI, 13})$$

Результаты вычисления степени использования внутренней поверхности сферических и цилиндрических зерен разных размеров при различных степенях превращения при 470° приведены на рис. 38 и 39 (сплошные линии).

Аналогичные расчеты проведены и для температуры 525° . В этом случае $D=0,47 \text{ см}^2/\text{сек}$; $k'=6,55 \cdot 10^{-5} \text{ см}/\text{сек}$; $B=6,57 \text{ см}^{-1}$. Результаты представлены на рис. 37, 38 и 39 (пунктирные

кривые) и в табл. 24. При повышении температуры степень использования внутренней поверхности уменьшается вследствие увеличения константы скорости реакции.

Из приведенных данных видно, что для зерен со средним диаметром меньше 2 мм ($R < 0,1$ см) степень использования вну-

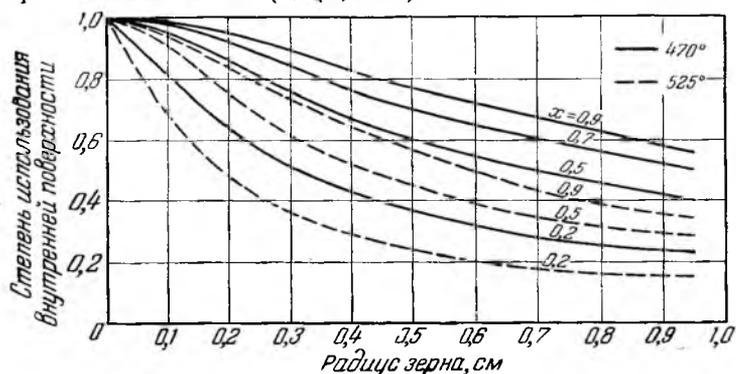


Рис. 38. Зависимость степени использования внутренней поверхности пор сферических зерен ванадиевого катализатора от радиуса зерна.

тренней поверхности при 470° для всех степеней превращения близка к единице, т. е. диффузионные этапы не оказывают влияния на скорость каталитического процесса. Поскольку экспериментальное исследование, послужившее для вывода кинетического уравнения (IV, 5), проведено с зернами катализатора

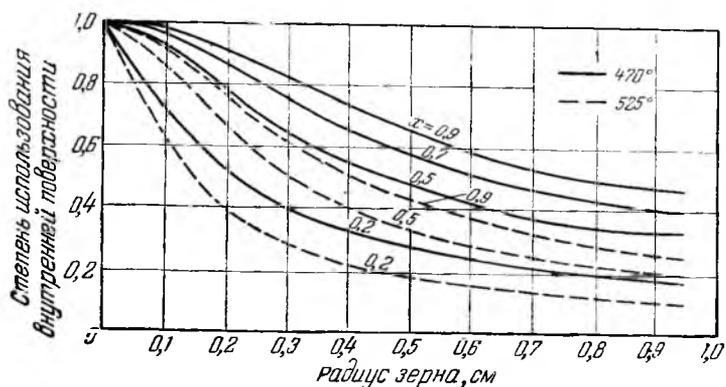


Рис. 39. Зависимость степени использования внутренней поверхности пор цилиндрических зерен ванадиевого катализатора от радиуса зерна.

указанного размера, можно считать, что на результатах этого исследования не отразилось наложение диффузионных этапов и найденное кинетическое уравнение действительно соответствует области химической кинетики.

Таблица 24

Степень использования внутренней поверхности пор ванадиевого катализатора при 525°

	x_0	y_0	y_K	ζ
$l_K=0,05; \sqrt{2} Bl_K=0,46$	0,2	0,22	0,33	0,667
	0,5	0,55	0,59	0,925
	0,7	0,77	0,785	0,94
	0,9	0,989	0,9896	0,96
$l_K=0,1; \sqrt{2} Bl_K=0,92$	0,2	0,22	0,489	0,447
	0,5	0,55	0,67	0,74
	0,7	0,77	0,82	0,857
	0,9	0,989	0,991	0,86
$l_K=0,2; \sqrt{2} Bl_K=1,84$	0,2	0,22	0,7	0,252
	0,5	0,55	0,8	0,47
	0,7	0,77	0,9	0,587
	0,9	0,989	0,995	0,605
$l_K=0,4; \sqrt{2} Bl_K=3,68$	0,2	0,22	0,91	0,13
	0,5	0,55	0,942	0,254
	0,7	0,77	0,966	0,30
	0,9	0,989	0,999	0,316

Примечание. При расчете принято: $x_p=0,91$ и $B=6,57 \text{ см}^{-1}$.

Для зерен катализатора, применяемых в производственных условиях (R от 0,2 до 0,5 см), окисление двуокиси серы при всех степенях превращения протекает в промежуточной области, лежащей между областями химической кинетики и внутренней диффузии. Только для очень крупных зерен ($R > 0,5 \text{ см}$) течение процесса полностью отвечает закономерностям внутренней диффузионной области.

§ 2. ОПТИМАЛЬНАЯ ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И ОПТИМАЛЬНЫЙ РАЗМЕР ЗЕРЕН КАТАЛИЗАТОРА

Данные о степени использования внутренней поверхности ванадиевых катализаторов позволяют сделать определенные заключения об оптимальной пористой структуре, а также об оптимальных величине и форме зерен промышленных катализаторов.

Как уже указывалось, внутренняя поверхность ванадиевых катализаторов невелика—приблизительно на два порядка меньше поверхности силикагеля или активной окиси алюминия. Это связано с отсутствием в ванадиевых катализаторах тонких пор (диаметр меньше 10^{-5} см).

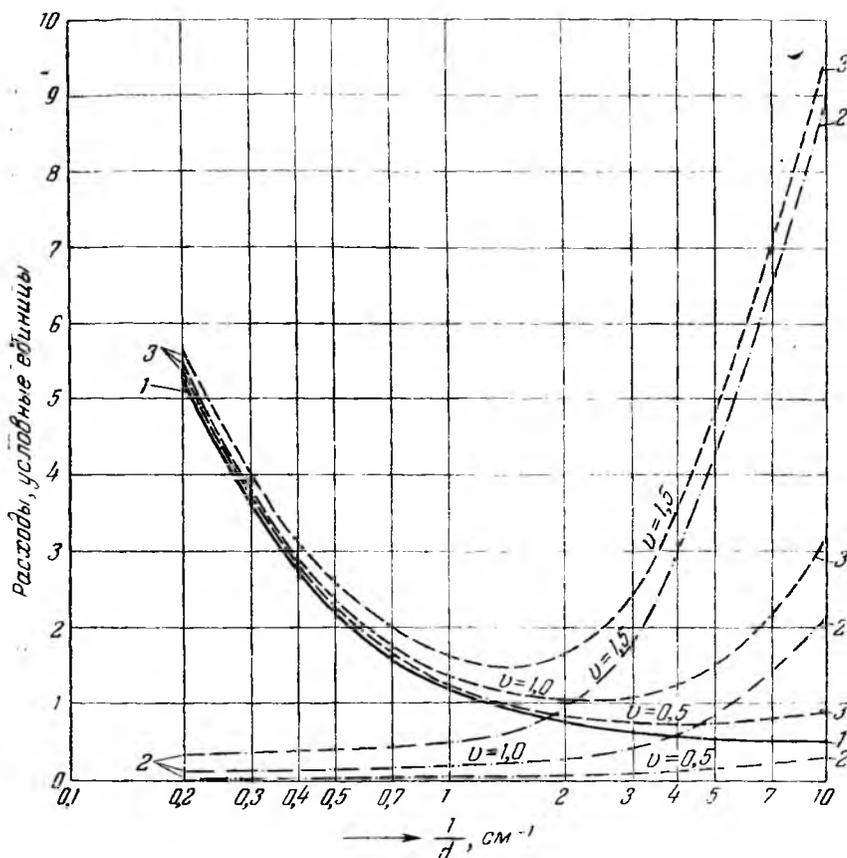


Рис. 40. Зависимость стоимости катализатора и энергии от размеров зерен катализатора при $x=0,5$ и $t=525^\circ\text{C}$:

1—стоимость катализатора; 2—стоимость энергии на преодоление гидравлического сопротивления катализатора; 3—суммарные расходы.

Существенно, что до обработки двуокисью серы ванадиевые катализаторы характеризуются более развитой поверхностью, но в процессе обработки двуокисью серы тонкие поры, повидимому, заполняются образующимся пиросульфатом калия. Поэтому внутренняя поверхность щелочнованадиевых катализаторов не может быть увеличена за счет образования тонких пор. Единственным средством увеличения внутренней поверхности является увеличение числа пор диаметром порядка 10^{-5} см. Создавать

более крупные поры для того, чтобы ускорить проникновение вещества внутрь зерна, нецелесообразно, так как в условиях каталитического окисления двуокиси серы средняя длина свободного пробега молекул двуокиси и трюоксида серы меньше 10^{-5} см и, следовательно, во всех порах осуществляется нормальная диффузия.

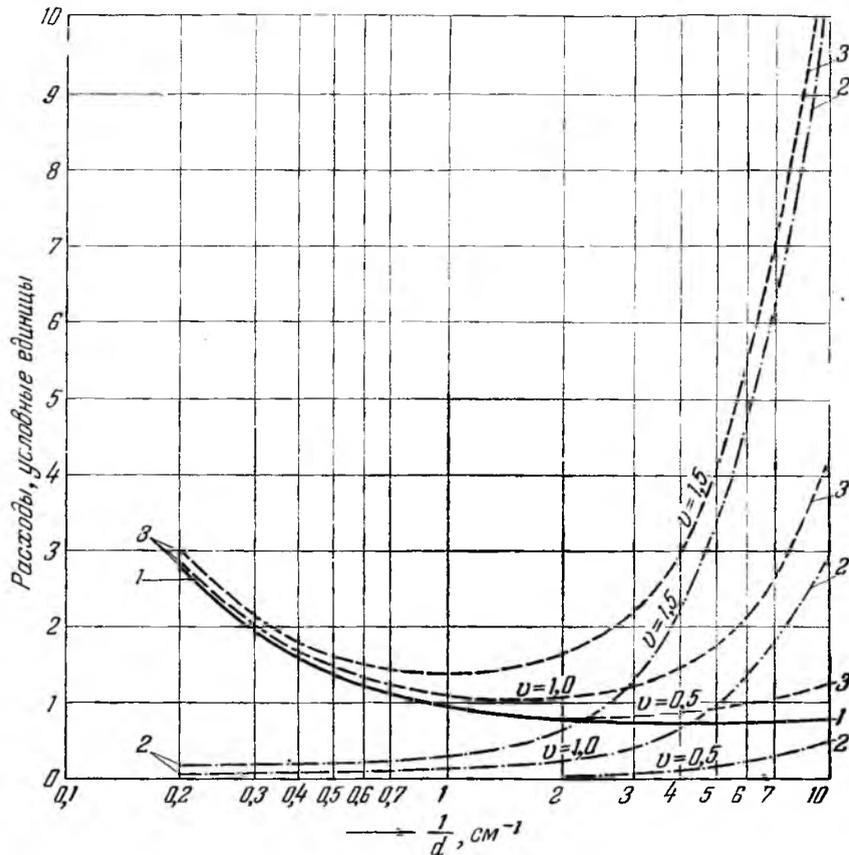


Рис. 41. Зависимость стоимости катализатора и энергии от размеров зерен катализатора при $x=0,9$ и $t=470^\circ\text{C}$:

1—стоимость катализатора; 2—стоимость энергии на преодоление гидравлического сопротивления катализатора; 3—суммарные расходы.

Оптимальной для ванадиевых катализаторов является однороднопористая структура с порами диаметром около 10^{-5} см и возможно бóльшим их числом в единице объема.

Размер зерен ванадиевого катализатора, используемого серно-кислотными заводами, соответствует протеканию процесса в области, промежуточной между кинетической и диффузионной, что наиболее выгодно с точки зрения уменьшения расходов на ката-

лизатор и затраты энергии на преодоление его гидравлического сопротивления.

Оптимальный размер зерен соответствует минимуму суммарных расходов на катализатор и на преодоление его гидравлического сопротивления; он зависит не только от активности, но и от стоимости и срока службы катализатора, а также от линейной скорости газа в слое катализатора и стоимости энергии, затрачиваемой на преодоление гидравлического сопротивления катализатора.

На рис. 40 и 41 представлены результаты расчета оптимального размера зерен для средних заводских условий. На оси абсцисс отложена величина, обратная среднему поперечнику зерен [см^{-1}], а на оси ординат—расходы в условных единицах.

Результаты расчета, представленные на рис. 40, отвечают относительной степени превращения 0,5 и температуре 525° , т. е. средним условиям в первых по ходу газа слоях катализатора. Результаты расчета, представленные на рис. 41, отвечают степени превращения 0,9 и температуре 470° , т. е. средним условиям в конечных слоях катализатора.

Кривые 1 обоих рисунков выражают расходы на катализатор, возрастающие с увеличением размера зерен. При высокой степени превращения это увеличение несколько меньше благодаря более полному использованию внутренней поверхности. Кривые 2 выражают расходы на преодоление гидравлического сопротивления слоя катализатора при фиктивных линейных скоростях 0,5, 1 и 1,5 м/сек. Эти расходы возрастают с уменьшением величины зерен и с ростом линейной скорости. Кривые 3 выражают суммарные расходы; положение их минимума определяет оптимальную величину зерен катализатора.

Как видно из рис. 40 и 41, оптимальная величина зерен катализатора очень сильно зависит от линейной скорости газа. При малых линейных скоростях газа расходы на преодоление гидравлического сопротивления катализатора невелики, и выгодно применение более мелкозернистого катализатора; с ростом линейной скорости газа оптимальный размер зерен возрастает (табл. 25 и рис. 42).

Таблица 25

Зависимость оптимального размера зерен ванадиевого катализатора от линейной скорости газа

Линейная скорость газа м/сек	Оптимальный размер зерен (см) при степени превращения, %	
	50	90
0,5	0,27	0,4
1,0	0,5	0,7
1,5	0,72	1,0

При неизменной линейной скорости газа оптимальный размер зерен катализатора увеличивается с ростом степени превращения. Так, при скорости 1 м/сек и степени превращения 0,5 оптимальный размер зерен равен 0,5 см, а при степени превращения 0,9 достигает 0,7 см.

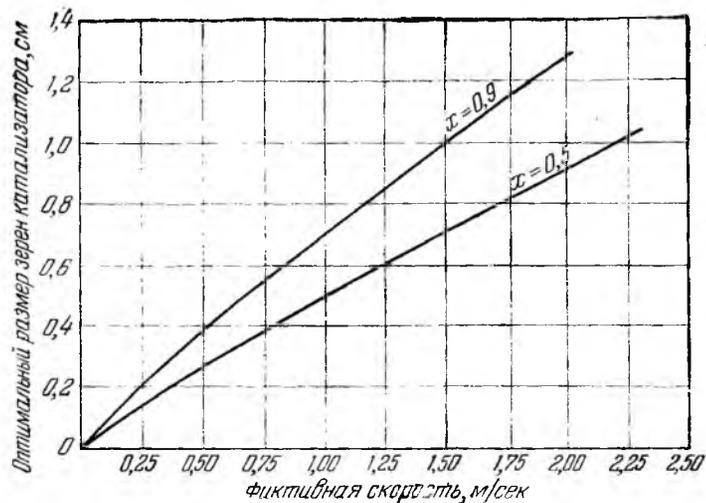


Рис. 42. Зависимость оптимального размера зерен катализатора от линейной (фиктивной) скорости газа.

Таким образом, величину зерен катализатора целесообразно увеличивать по мере роста степени превращения, т. е. в направлении хода газа. Этот вывод справедлив, однако, только при неизменной линейной скорости газа. Во многих конструкциях контактных аппаратов скорость газа в первых слоях катализатора выше, чем в последующих. В этих случаях может оказаться выгодным, чтобы первые слои состояли из крупнозернистого катализатора. Так, например, если в первых по ходу газа слоях катализатора при средней степени превращения 0,5 линейная скорость газа достигает 1,5 м/сек, то оптимальный размер зерен равен 0,72 см; в слоях же, отвечающих средней степени превращения 0,9, но при скорости 0,5 м/сек оптимальный размер зерен составляет всего 0,4 см.

Приведенные выше расчеты относятся к зернам катализатора одинаковой формы, приближенно рассматриваемым как сферические. С изменением формы зерен их оптимальные размеры вследствие изменения величины гидравлического сопротивления могут существенно изменяться: Как видно из уравнения (1, 78) (стр. 84), гидравлическое сопротивление слоя зернистого материала очень сильно зависит от доли свободного объема. Так, например, увеличение доли свободного объема на 10% (от 0,45 до 0,5) уменьшает при прочих равных условиях гидравлическое

сопротивление в полтора раза¹. Поэтому выгодно применять катализатор в виде зерен, обеспечивающих большую долю свободного объема в слое, например в виде колец.

§ 3. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА К ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ЗЕРЕН НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

На скорость контактных реакций могут оказывать влияние процессы переноса к внешней поверхности зерен катализатора (см. стр. 67). Это влияние сказывается тем сильнее, чем больше величина скорости реакции, отнесенная к единице внешней поверхности зерна².

Исходя из уравнения (VI, 1а), находим количество двуокиси серы, окисляемое за 1 час на наружной поверхности зерна в 1 см²:

$$G = k' c_{O_2} \left(\frac{x_p - x}{x} \right)^{0,8} \cdot \frac{S' \frac{\pi d^3}{6(1-m)}}{\pi d^2} \zeta 3600 \frac{\text{моль}}{\text{см}^2 \cdot \text{час}}$$

или, если парциальное давление кислорода выражено в *атм*, а количество образующейся трехокиси серы в см³ при 0°:

$$G = k' \left(p_{O_2}^0 - \frac{p_{SO_2} x}{2} \right) \left(\frac{x_p - x}{x} \right)^{0,8} \frac{S' d}{6(1-m)} \zeta \frac{273}{T} 3600 \frac{\text{см}^3}{\text{см}^2 \cdot \text{час}} \quad (\text{VI, 14})$$

где k' — константа скорости реакции, отнесенная к 1 см² внутренней поверхности (см. табл. 22, стр. 211);

S' — полная внутренняя поверхность, отнесенная к единице объема катализатора, см²/см³;

d — диаметр зерна, см;

ζ — степень использования внутренней поверхности катализатора.

Уравнение (I, 52) (стр. 70) позволяет рассчитать разность между концентрацией двуокиси серы в газовом потоке и концентрацией ее у поверхности зерна, обеспечивающую подвод двуокиси серы в количестве $G \frac{\text{см}^3}{\text{см}^2 \cdot \text{час}}$ из газового потока к наружной поверхности зерен катализатора:

$$-\Delta c_{SO_2} = 2,32 \frac{Wd}{D} Re^{-0,7} Pr_D^{-1/3} = \frac{2,32 \cdot 10^4}{22,4 \cdot 10^8} \frac{GTd}{D} Re^{-0,7} Pr_D^{-1/3} \frac{\text{кг-мол}}{\text{м}^3}$$

или

$$\begin{aligned} -\Delta p_{SO_2} &= -\Delta c_{SO_2} RT = \frac{2,32 \cdot 0,082}{2240} \frac{GTd}{D} Re^{-0,7} Pr_D^{-1/3} = \\ &= 0,000085 \frac{GTd}{D} Re^{-0,7} Pr_D^{-1/3} \quad (\text{VI, 15}) \end{aligned}$$

Последующие расчеты проведены для средней фиктивной скорости газа в слое катализатора, равной 1,5 м/сек, что отвечает $Re = 150$ ($Re^{-0,7} = 0,03$). Для газа указанного состава $Pr_D = 1,86$ ($Pr_D^{-1/3} = 1/1,23 = 0,81$) и $D = 4,3 \cdot 10^{-5}$ м²/сек = 0,155 м²/час.

Влияние процессов переноса к внешней поверхности зерен на скорость реакции окисления двуокиси серы и перегрев поверхности катализатора

Таблица 26

$\nu = \frac{x}{x_p}$	440°				470°				500°			
	G	$\Delta y \cdot 10^3$	$100 \frac{\Delta G}{G}$	Δt	G	$\Delta y \cdot 10^3$	$100 \frac{\Delta G}{G}$	Δt	G	$\Delta y \cdot 10^3$	$100 \frac{\Delta G}{G}$	Δt
0,2	15,3	14,3	8,5	1,8	24,5	25	14,3	3,1	34	36	20,0	4,3
0,5	5,6	5,1	2,0	0,6	9,3	9,4	3,8	1,2	13,4	14,6	5,9	1,8
0,7	2,7	2,5	1,2	0,3	4,5	4,6	2,2	0,6	6,7	7,4	3,6	0,9
0,9	0,7	0,64	0,71	0,1	1,3	1,35	1,5	0,2	1,85	2	2,2	0,2
0,95	0,35	0,32	0,67	<0,1	0,6	0,61	1,3	0,1	0,88	0,96	2,0	0,1
0,98	0,13	0,12	0,61	<0,1	0,23	0,24	1,2	<0,1	0,34	0,36	1,8	<0,1
0,99	0,06	0,06	0,61	<0,1	0,115	0,12	1,2	<0,1	0,17	0,18	1,8	<0,1

$\nu = \frac{x}{x_p}$	525°				550°				575°				600°			
	G	$\Delta y \cdot 10^3$	$100 \frac{\Delta G}{G}$	Δt	G	$\Delta y \cdot 10^3$	$100 \frac{\Delta G}{G}$	Δt	G	$\Delta y \cdot 10^3$	$100 \frac{\Delta G}{G}$	Δt	G	$\Delta y \cdot 10^3$	$100 \frac{\Delta G}{G}$	Δt
0,2	45,2	47,5	25,5	5,5	54,3	70	35,5	7,7	7,66	94	45,3	9,7	75	118	54,5	11,1
0,5	18,8	22	8,8	2,6	22,7	28	11,2	3,1	27,2	38,5	15,5	4,0	31,2	49	19,8	4,6
0,7	9,5	11,2	5,5	1,3	11,4	14,4	7,1	1,6	14,0	19,5	9,7	2,0	15,6	24	12	2,3
0,9	2,6	3	3,3	0,3	3,1	3,9	4,5	0,4	3,8	5,1	6,0	0,5	4,3	6,8	8,1	0,6
0,95	1,22	1,4	3,0	0,2	1,46	1,8	4,0	0,2	1,8	2,5	5,5	0,3	2,0	3,1	7,0	0,3
0,98	0,48	0,57	2,9	<0,1	0,57	0,73	3,9	0,1	0,69	0,97	5,2	0,1	0,79	1,2	6,7	0,1
0,99	0,24	9,02	2,9	<0,1	0,28	0,36	3,8	<0,1	0,34	0,48	5,1	<0,1	0,39	0,62	6,7	<0,1

Примечание. Расчет произведен для катализатора с зернами диаметром 7 мм и газовой смеси, содержащей 7% SO₂, 11% O₂ и 82% N₂.

Если пренебречь небольшими различиями в значениях коэффициентов диффузии двуокиси и трехокиси серы и изменением объема в результате реакции, то сумма парциальных давлений двуокиси и трехокиси серы будет равна парциальному давлению двуокиси серы в исходной газовой смеси, т. е.

$$p_{\text{SO}_2} + p_{\text{SO}_3} = p_{\text{SO}_2}^0$$

Тогда разность между степенью превращения в газовом потоке и у наружной поверхности зерен катализатора составит

$$\Delta x = \frac{\Delta p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_2}^0}$$

и соответствующая разность относительных степеней превращения будет:

$$\Delta y = y - y_r = \frac{\Delta x}{x_p} \quad (\text{VI, 16})$$

где y_r — относительная степень превращения в турбулентной части газового потока.

С помощью величины Δy нетрудно вычислить уменьшение скорости реакции, происходящее вследствие наложения процессов переноса к внешней поверхности зерна. Для упрощения расчетов округлим показатель в уравнении (VI, 14) до единицы. Заменяя в уравнении (VI, 14) x через y и дифференцируя по y , найдем:

$$\frac{dG}{dy} = -\frac{1}{y^2} k' c_{\text{O}_2} \frac{S'd}{6(1-m)} \zeta 3600 = -\frac{G}{y(1-y)}$$

Если разность Δy относительных степеней превращения у поверхности зерна катализатора (y) и в газовом потоке (y_r) невелика, то относительное уменьшение скорости реакции под влиянием процессов переноса к внешней поверхности составит:

$$-\frac{\Delta G}{G} = \frac{\Delta y}{y(1-y)} \approx \frac{\Delta y}{y_r(1-y_r)} \quad (\text{VI, 17})$$

Количества двуокиси серы, реагирующей на поверхности зерна в 1 см^2 (G), разности относительных степеней превращения Δy и значения относительного уменьшения скорости реакции для различных степеней превращения и температур приведены в табл. 26.

Из табл. 26 видно, что процессы переноса к внешней поверхности оказывают значительное влияние на скорость реакции лишь при высокой температуре и малых степенях превращения. Понижение температуры с 600 до 440° уменьшает влияние процессов переноса на скорость реакции почти в 10 раз. С повышением степени

превращения это влияние уменьшается только при малых степенях превращения; увеличение степени превращения свыше 0,9 уже не сказывается заметным образом на изменении скорости реакции под влиянием переноса к внешней поверхности зерен. Так же как и в случае внутренней диффузии, это связано с тем, что при высоких степенях превращения изменение скорости окисления двуокиси серы практически подчиняется уравнению первого порядка и изменение степени превращения одинаково сказывается как на скорости реакции на поверхности, так и на скорости переноса.

В производственных условиях высокие температуры достигаются лишь при степени превращения выше 0,5. Поэтому возможное уменьшение скорости реакции под влиянием процесса переноса к внешней поверхности не превышает 15%, а в среднем составляет 2—3%. При расчете потребного количества катализатора влияние внешней диффузии можно не учитывать.

Экспериментальное исследование влияния внешней диффузии на скорость окисления двуокиси серы на платиновом катализаторе, представляющем собой цилиндрики диаметром 3 мм и высотой 3 мм, показало³, что при высоких температурах, малых скоростях и малых степенях превращения падение парциального давления двуокиси серы у поверхности зерен катализатора по сравнению с газовым потоком достигает 25%. При низких температурах и высоких скоростях газа изменение парциального давления двуокиси серы ничтожно мало и может не учитываться.

Одновременно с разностью концентраций возникает и разность температур между газовым потоком и поверхностью катализатора. Согласно уравнению (I, 56) (стр. 72):

$$\Delta t = \frac{q}{C_V} \Delta c \left(\frac{D}{a_T} \right)^{\frac{2}{3}} = \Lambda \left(\frac{D}{a_T} \right)^{\frac{2}{3}} \Delta x \quad (\text{VI, 18})$$

где Λ —повышение температуры газовой смеси при изменении степени превращения от 0 до 1;

a_T —коэффициент температуропроводности;

Δx —изменение степени превращения.

Для газовой смеси указанного выше состава (7% двуокиси серы, 11% кислорода и 82% азота):

$$\Lambda = 199; \quad a_T = 0,37 \text{ м}^2/\text{час};$$

$$\left(\frac{D}{a_T} \right)^{\frac{2}{3}} = 0,63; \quad \Delta t = 128 \Delta x$$

Вычисленные значения Δt приведены в табл. 26.

Для условий, возможных в производственных аппаратах, разность между температурой поверхности катализатора и температурой газового потока (перегрев поверхности катализатора) не превышает нескольких градусов, а для высоких степеней превращения совершенно ничтожна. Перегрев поверхности катали-

затора повышает скорость реакции и частично компенсирует уменьшение ее, связанное с повышенной степенью превращения у поверхности.

Интересно выяснить, как будет изменяться влияние процессов переноса к внешней поверхности зерен катализатора при изменении состава газа, в частности при повышении концентраций реагирующих компонентов. Как видно из уравнения (VI, 14), количество G двуокиси серы, окисляемой на единице наружной поверхности зерен, не зависит от начальной концентрации двуокиси серы и прямо пропорционально концентрации кислорода. Разность между концентрациями двуокиси серы в объеме и у поверхности зерен, как следует из уравнения (VI, 15), пропорциональна G и, следовательно, пропорциональна также концентрации кислорода и не зависит от начальной концентрации двуокиси серы. Изменение же степени превращения $\Delta x = \frac{\Delta c_{SO_2}}{p^0_{SO_2}}$ соот-

ветственно прямо пропорционально концентрации кислорода и обратно пропорционально начальной концентрации двуокиси серы. Отсюда следует, что если температура, относительная степень превращения и отношение концентрации двуокиси серы к концентрации кислорода постоянны, то, независимо от абсолютных концентраций реагирующих веществ, степень влияния процессов переноса на скорость реакции остается постоянной.

Иначе обстоит дело с величиной перегрева поверхности. Как видно из уравнения (VI, 18), перегрев поверхности пропорционален величине теоретического разогрева Δ , увеличивающегося с повышением начальной концентрации двуокиси серы, и следовательно, при постоянном Δx перегрев поверхности Δt должен возрасти с ростом концентрации двуокиси серы. В соответствии с этим в случае высококонцентрированных газовых смесей можно ожидать значительных перегревов поверхности.

Недостаточная скорость переноса реагирующих веществ к поверхности зерен катализатора приводит, с одной стороны, к увеличению степени превращения у поверхности, уменьшающему скорость реакции, а с другой стороны, к повышению температуры поверхности по сравнению с температурой газового потока, увеличивающему скорость реакции.

В случае высоких концентраций реагирующих веществ увеличение скорости реакции, благодаря повышению температуры поверхности катализатора, может превысить уменьшение скорости, связанное с увеличением степени превращения у поверхности. В результате, в достаточно концентрированных газовых смесях обнаруживается парадоксальное явление—рост скорости реакции при уменьшении скорости переноса реагирующих веществ из газового потока к поверхности катализатора.

На рис. 43 представлена зависимость возможных скоростей реакции от степени превращения с учетом наложения процессов переноса для газовых смесей различного состава. Для всех смесей

принято, что при степени превращения 0,2 температура равна 440°.

Скорость реакции вычислена по уравнению (VI, 14). Значения всех величин, входящих в уравнение, вычислялись в соответствии с условиями на поверхности катализатора. Изменение температуры поверхности катализатора по сравнению с температурой газового потока определялось с помощью уравнения (VI, 18).

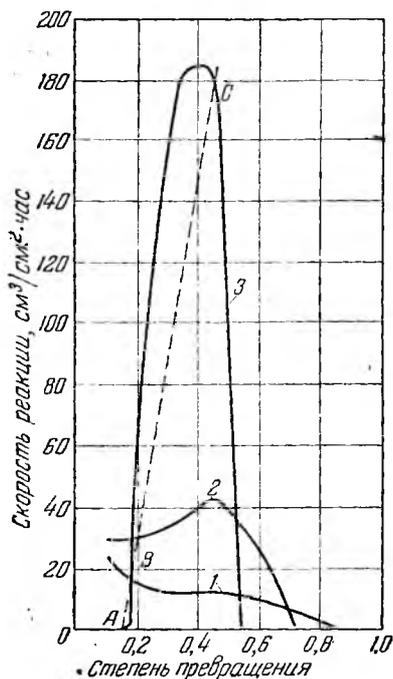


Рис. 43. Зависимость скорости реакции от степени превращения с учетом процессов переноса для различных газовых смесей:
1—7% SO₂, 11% O₂ и 82% N₂; 2—14% SO₂, 18,1% O₂ и 67,9% N₂; 3—35% SO₂, 55% O₂ и 10% N₂.

Форма кривых на рис. 43 позволяет заключить, что для газовой смеси, содержащей 7% двуокиси серы, наложение внешне-диффузионного переноса всегда приводит к снижению скорости реакции и условия на поверхности однозначно определяются температурой и степенью превращения в газовом потоке.

Для газовой смеси, содержащей 14% двуокиси серы, в некотором интервале степеней превращения наблюдается рост скорости реакции. Однако подъем кривой скорости очень мал (значительно меньше наклона прямой, характеризующей скорость переноса), а следовательно, в этом случае не может быть двух

Кривые рис. 43 выражают суммарное изменение скорости реакции, вызванное повышением степени превращения у поверхности и повышением температуры поверхности, оказывающими противоположное влияние на скорость реакции, при постоянных значениях этих параметров в газовом потоке.

Прямая ABC на рис. 43 характеризует скорость процесса переноса двуокиси серы к внешней поверхности зерен. Уравнение прямой ABC вытекает из уравнения (VI, 15); подставив в это уравнение значение $\Delta c_{SO_2} = a\Delta x$, получим:

$$G = \frac{\Delta p_{SO_2} = p_{SO_2}^0 \Delta x,}{0,0000857d} Re^{0,7} Pr_D^{1/2} \Delta x$$

Наклон этой прямой зависит, следовательно, от турбулентности газового потока, проходящего через слой катализатора, и исходной концентрации двуокиси серы.

Точки пересечения прямой переноса с кривыми скорости реакции отвечают стационарным состояниям.

стационарных температурных режимов (кривая скорости не может пересекаться с прямой переноса более чем в одной точке).

В случае газовой смеси, содержащей 35% двуокиси серы, увеличение скорости реакции в результате повышения температуры поверхности катализатора по сравнению с газом очень велико. Одним и тем же значениям температуры и степени превращения в газовом потоке в этом случае могут отвечать два устойчивых режима на поверхности—низкотемпературный, отличающийся малой скоростью реакции и малым различием в температурах и концентрациях у поверхности и в газовом потоке, и высокотемпературный, отличающийся большой скоростью реакции и значительным различием в температурах и степенях превращения у поверхности и в газовом потоке (точки *A* и *C* на рис. 43). Промежуточные режимы на поверхности в этом случае не реализуемы. Точка пересечения *B* прямой переноса с восходящей ветвью кривой 2 отвечает неустойчивому режиму. Возможность двух устойчивых режимов на поверхности приводит к различию температур зажигания и затухания.

Надо отметить, однако, что при окислении двуокиси серы на ванадиевых катализаторах эти особенности, возможность которых для быстро протекающих реакций была в общем виде установлена Д. А. Франк-Каменецким⁴, проявляются лишь для концентрированных по двуокиси серы смесей, и то в ограниченном интервале степеней превращения.

Два устойчивых режима возможны, когда возрастание скорости реакции у поверхности больше увеличения скорости массопередачи реагирующих веществ к поверхности.

Увеличение скорости переноса двуокиси серы к поверхности зерен катализатора с ростом x_n , согласно уравнению (VI, 15), равно

$$\left(\frac{dG_1}{dx_n}\right)_{x_r} = \frac{p_{\text{SO}_2}^0 D}{0,000085Td} Re^{0,7} Pr^{1/3} \quad (\text{VI, 19})$$

Здесь G_1 —количество двуокиси серы, переходящее из газового потока к наружной поверхности зерен катализатора, $\text{см}^3/\text{см}^2 \text{ час}$.

Изменение скорости реакции с ростом x_n :

$$\left(\frac{dG}{dx_n}\right)_{x_r} = \frac{\partial G}{\partial x} + \frac{\partial G}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dx} \quad (\text{VI, 20})$$

Согласно уравнению (VI, 14), округлив показатель до единицы, находим:

$$\frac{dG}{dx} = G \frac{x_p}{x(x_p - x)},$$

$$\frac{dG}{dT} = G \left(\frac{E - RT}{RT^2} + \frac{\partial x_p}{\partial T} \cdot \frac{1}{x_p - x} \right)$$

Из уравнения (VI, 18) следует:

$$\frac{dT}{dx} = \Lambda \left(\frac{D}{a_T} \right)^{2/3}$$

Подставив выражения $\frac{dG}{dx}$, $\frac{dG}{dT}$ и $\frac{dT}{dx}$ в уравнение (VI, 20), находим:

$$\left(\frac{dG}{dx} \right)_{x_T} = G \left\{ \left[\frac{E-RT}{RT^2} + \frac{\partial x_p}{\partial T} \cdot \frac{1}{x_p-x} \right] \Lambda \left(\frac{D}{a_T} \right)^{2/3} - \frac{x_p}{x(x_p-x)} \right\} \quad (\text{VI, 21})$$

Возникновение на поверхности катализатора двух устойчивых режимов возможно при соблюдении следующего неравенства:

$$G \left\{ \left[\frac{E-RT}{RT^2} + \frac{\partial x_p}{\partial T} \cdot \frac{1}{x_p-x} \right] \Lambda \left(\frac{D}{a_T} \right)^{2/3} - \frac{x_p}{x(x_p-x)} \right\} > \frac{P_{\text{SO}_2}^0 D}{0,000085 T d} Re^{0,7} Pr_D^{1/3} \quad (\text{VI, 22})$$

Выполнение неравенства (VI, 22) зависит от активности катализатора и интенсивности массопередачи. Для обычных условий производственной практики оно удовлетворяется лишь для газовых смесей с начальной концентрацией двуокиси серы выше 30%.

Если

$$\left[\frac{E-RT}{RT^2} + \frac{\partial x_p}{\partial T} \cdot \frac{1}{x_p-x} \right] \Lambda \left(\frac{D}{a_T} \right)^{2/3} < \frac{x_p}{x(x_p-x)} \quad (\text{VI, 23})$$

то

$$\left(\frac{dG}{dx} \right)_{x_T} < 0$$

и два устойчивых режима на поверхности невозможны ни при каких интенсивностях массопередачи, независимо от активности наружной поверхности зерен катализатора.

Используя известные значения E , $\frac{\partial x_p}{\partial T}$ и др., нетрудно убедиться, что условие (VI, 23) выполняется при $\Lambda = 300$, что соответствует газовым смесям, содержащим менее 14% двуокиси серы.

Таким образом, для газовых смесей, получаемых при обжиге серосодержащего сырья с воздухом, процессы переноса к внешней поверхности не оказывают существенного влияния на скорость реакции и могут не учитываться при расчете требуемого количества катализатора. Для концентрированных же газовых смесей ($a > 0,3$), получаемых при применении кислорода или обогащенного кислородом воздуха, процессы переноса к внешней поверхности могут оказывать решающее влияние. В определен-

ном интервале степеней превращения процесс может протекать во внешней диффузионной области и перегрев поверхности может достигать величины теоретического разогрева газа при полном превращении. При этом будет наблюдаться характерное различие температур зажигания и затухания, соответствующее наличию двух различных стационарных режимов на поверхности при одинаковом составе и температуре газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков, Л. Г. Риттер, Хим. пром., № 6, 5 (1946).
2. Г. К. Боресков, Хим. пром., № 8, 221 (1947); № 9, 257 (1947); Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, 1949, т. VI, стр. 404.
3. Olson, Schuler, Smith, Chemical Engineering Progress, 46, 614 (1950).
4. Д. А. Франк-Каменецкий, «Диффузия и теплопередача в химической кинетике», Изд. АН СССР, 1947, стр. 296.

Г л а в а VII
**ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПРОЦЕССА КОНТАКТНОГО
ОКИСЛЕНИЯ ДВУОКСИ СЕРЫ**

**§ 1. ОБЩАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
ДЛЯ ОБРАТИМЫХ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Основная задача, стоящая перед конструктором контактного аппарата, заключается в достижении наибольшей производительности аппарата, т. е. максимальной интенсивности процесса. Из переменных, доступных для регулирования, наибольшее влияние на скорость и выход каталитической реакции оказывает температура. Поэтому конструкция контактного аппарата должна обеспечить возможность создавать и поддерживать в катализаторе совершенно определенный температурный режим, при котором достигаются максимально возможные скорости реакции на всех стадиях процесса.

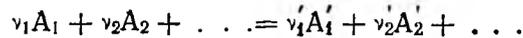
Задача определения оптимальных температур и необходимого количества катализатора будет рассмотрена сначала в общем виде, применимом ко всем обратимым экзотермическим химическим превращениям, не сопровождающимся побочными реакциями¹.

**Зависимость скорости реакции от степени превращения
и условия равновесия**

В основу расчета должны быть положены экспериментальные данные о скорости исследуемой реакции при различных температурах и степенях превращения. Эти экспериментальные данные целесообразно обобщать в форме кинетических уравнений. Однако для поставленных целей нет необходимости знать точную зависимость скорости реакции от концентраций компонентов. Экспериментальные данные могут быть заданы в самой элементарной форме—в виде кривых, определяющих изменение выхода триоксида серы в зависимости от объемной скорости газового потока (времени соприкосновения τ газа с катализатором) для различных температур. Для достижения требуемой точности расчета эти экспериментальные данные должны быть получены в изотермических условиях, т. е. в условиях постоянства температуры по всему слою катализатора.

Для обратимых реакций величина скорости процесса может быть выражена как разность скоростей прямой и обратной реакций. Зависимости этих скоростей от концентраций компонентов смеси обычно выражаются степенными функциями.

Так, в общем виде для реакции, отвечающей стехиометрическому уравнению (I, 17)



скорость реакции выражается уравнением

$$-\frac{dc_{A_1}}{d\tau} = k_1 c_{A_1}^{n_1} \cdot c_{A_2}^{n_2} \dots c_{A_1}^{m_1} \cdot c_{A_2}^{m_2} - k_2 c_{A'_1}^{n'_1} \cdot c_{A'_2}^{n'_2} \dots c_{A'_1}^{m'_1} \cdot c_{A'_2}^{m'_2} \dots \quad (\text{VII, 1})$$

Введем в это уравнение степень превращения x для времени соприкосновения τ , определяемую относительно компонента, находящегося в исходной смеси в недостатке. Пусть это будет вещество A_1 с начальной концентрацией $c_{A_1}^0$. Тогда уравнение (VII, 1) примет следующий вид (см. стр. 54):

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} = & k_1 (c_{A_1}^0)^{Z-1} (1-x)^{n_1} (\delta_2 - x)^{n_2} \dots x^{\Sigma m_i} \dots (1+\alpha x)^{-Z} - \\ & - k_2 (c_{A_1}^0)^{Z'-1} (1-x)^{n'_1} (\delta_2 - x)^{n'_2} \dots x^{\Sigma m'_i} (1+\alpha x)^{-Z'} \dots \quad (\text{VII, 2}) \end{aligned}$$

где k_1 —константа скорости прямой реакции; $k_1 = k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}}$;

k_2 —константа скорости обратной реакции; $k_2 = k_2^0 e^{-\frac{E_2}{RT}}$;

δ_i —коэффициент избытка i -го компонента; $\delta_i = \frac{\nu_i c_{A_i}^0}{\nu_i' c_{A_i}^0}$;

Z и Z' —порядок прямой и обратной реакций; $Z = \Sigma n_i + \Sigma m_i$ и $Z' = \Sigma n'_i + \Sigma m'_i$;

α —относительное увеличение объема реакционной смеси при полном превращении; $\alpha = \frac{\Delta \nu c_{A_i}^0}{\nu_1 c_{A_1}^0}$.

Используя условие равенства скоростей прямой и обратной реакций в состоянии равновесия, можно исключить из уравнения (VII, 2) k_2 , n'_i и m'_i и привести его к виду, отвечающему уравнению (I, 32) на стр. 56:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} = & k_1 (c_{A_1}^0)^{Z-1} (1-x)^{n_1} (\delta_2 - x)^{n_2} \dots x^{\Sigma m_i} (1+\alpha x)^{-Z} \times \\ & \times \left[1 - \frac{1}{K_p} (c_{A_1}^0)^{\Delta \nu} \frac{x^{\Sigma \nu'_i}}{(1-x)^{\nu_1} (\delta_2 - x)^{\nu_2} \dots (1+\alpha x)^{\Delta \nu}} \right] = f(x, T) \quad (\text{VII, 3}) \end{aligned}$$

где $K_p = \frac{k_1}{k_2}$ —константа равновесия.

При этом преобразовании коэффициенты ν_i должны соответствовать числу молекул, вступающих в реакцию при превращении одного активного комплекса².

В состоянии равновесия

$$K_p = (c_{A_i}^0)^{\Delta\nu} \frac{x_p^{\sum \nu_i'}}{(1-x_p)^{\nu_1} (\delta_2 - x_p)^{\nu_2} \dots (1+\alpha x_p)^{\Delta\nu}} \quad (\text{VII, 4})$$

$$\lg K_p = \Delta\nu \lg c_{A_i}^0 + \sum \nu_i' \lg x_p - \nu_1 \lg (1-x_p) - \nu_2 \lg (\delta_2 - x_p) - \dots - \dots \Delta\nu \lg (1+\alpha x_p) \quad (\text{VII, 4a})$$

Поскольку константа равновесия является однозначной функцией температуры, полученные уравнения дают соотношение между равновесной степенью превращения и температурой и определяют, следовательно, форму равновесной кривой на диаграмме $t-x$.

Для экзотермических реакций

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{\text{равн.}} < 0$$

С повышением температуры равновесные степени превращения снижаются.

При $x_p \rightarrow 0$ и $x_p \rightarrow 1$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{\text{равн.}} \rightarrow -\infty$$

Кривая равновесных степеней превращения, следовательно, асимптотически приближается к оси абсцисс и к прямой $x=1$.

Оптимальные температуры

Оптимальной мы будем называть температуру, при которой скорость реакции при прочих равных условиях достигает максимального значения. Не трудно показать, что для каждой заданной степени превращения такой максимум действительно существует и лежит тем выше, чем меньше степень превращения.

Из химической кинетики известно, что для подавляющего большинства практически необратимых реакций скорость реакции с повышением температуры возрастает. Следовательно, в условиях необратимости реакции, например при достаточно низких температурах, когда обратным процессом можно пренебречь, скорость реакции с повышением температуры будет расти. Равновесная же степень превращения для экзотермических реакций с повышением температуры снижается, и при какой-то достаточно высокой температуре t_p становится равной заданной степени превращения x , т. е. при температуре t_p скорость реакции становится равной нулю. Значит, при какой-то температуре, меньшей t_p , скорость реакции должна проходить через максимум. Эта температура и будет оптимальной ($t_{\text{опт.}}$) на данной стадии превращения.

Чем ниже заданная степень превращения, тем выше температура t_p и, соответственно, выше и оптимальная температура.

Если экспериментальные данные заданы в форме кривых $x-\tau$, то определение оптимальных температур может быть легко выполнено графически.

С этой целью к экспериментальным кривым, отображающим течение реакции при различных температурах, проводят касательные в точках, отвечающих одной и той же степени превращения x . Величины тангенсов углов наклона этих касательных, равные значениям скоростей реакции, откладываются против соответствующих температур. Температура, отвечающая максимальному значению скорости реакции на полученной кривой, и является оптимальной температурой при данной степени превращения.

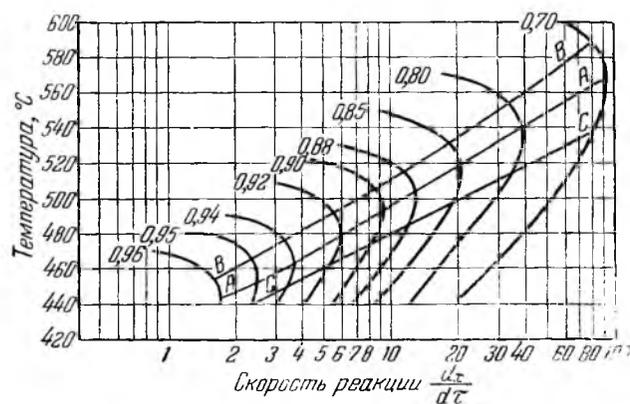


Рис. 44. Зависимость скорости окисления двуокиси серы от температуры при разных степенях превращения:

Линия AA соединяет точки, отвечающие максимальным скоростям реакции при различных степенях превращения; линии BB и CC соединяют точки, отвечающие скоростям реакции, составляющим 0,9 от максимального значения.

На рис. 44 приведены кривые зависимости скоростей реакции от температуры при разных степенях превращения, построенные описанным способом для процесса окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах.

Из приведенных графиков видно, что не существует одной оптимальной температуры для всего процесса, а каждой стадии превращения соответствует своя оптимальная температура. Этот вывод справедлив для всех экзотермических обратимых реакций, скорость которых в условиях практической необратимости возрастает с ростом температуры, т. е. для громадного большинства промышленных контактных процессов (например, для синтеза аммиака, реакции окиси углерода с водяным паром, окисления двуокиси серы, синтеза метанола и др.).

В соответствии с этим часто встречающееся в литературе утверждение, что следует стремиться к изотермическому проведению указанных процессов в производственных условиях, надо признать неверным. Для наилучшего использования катализатора реакцию надо вести не при постоянной температуре, а изменять ее по мере увеличения степени превращения. На первых стадиях процесса надо поддерживать высокую температуру, а далее постепенно понижать ее по мере роста степени превращения в соответствии с найденными значениями оптимальных температур.

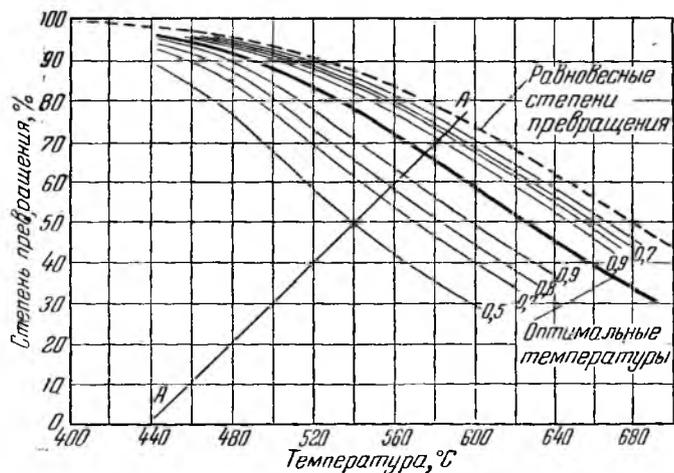


Рис. 45. Диаграмма $t-x$ для окисления двуокиси серы (7% SO_2 , 11% O_2) на ванадиевом катализаторе.

Линия А—А изображает протекание процесса без отвода тепла.

Для иллюстрации можно привести следующие данные, относящиеся к контактному окислению двуокиси серы. Для достижения 90%-ного превращения при изотермическом ведении процесса при 475° требуется, чтобы газовая смесь соприкасалась с катализатором в течение 1,7 сек.; если же осуществлять процесс в соответствии с оптимальной температурной кривой, то та же степень превращения может быть достигнута при соприкосновении газовой смеси с катализатором в течение 0,7 сек.

Кривую оптимальных температур удобно изображать в координатах $t-x$ (рис. 45 и 46). На ту же диаграмму можно нанести и кривую равновесных степеней превращения x_p (равновесная кривая), в точках которой скорость реакции, очевидно, равна нулю.

С повышением температуры при данной степени превращения, что отвечает на графике (рис. 45) движению параллельно оси абсцисс в сторону возрастающих температур, скорость реакции вначале увеличивается, достигая максимума в точке пересечения с кривой оптимальных температур, далее она уменьшается и при

температуре, отвечающей равновесному выходу, становится равной нулю.

С помощью рис. 44 нетрудно построить на диаграмме $t-x$ кривые, которые соответствуют скоростям реакции, составляющим определенную долю (например, 0,9 или 0,8) максимально возможной скорости реакции на данной стадии превращения. Такие две кривые, соответствующие одной и той же доле максимальной скорости, ограничивают зоны, внутри которых скорость реакции больше этой доли максимально возможной скорости (кривые 0,9; 0,8; 0,7; 0,5 на рис. 45).

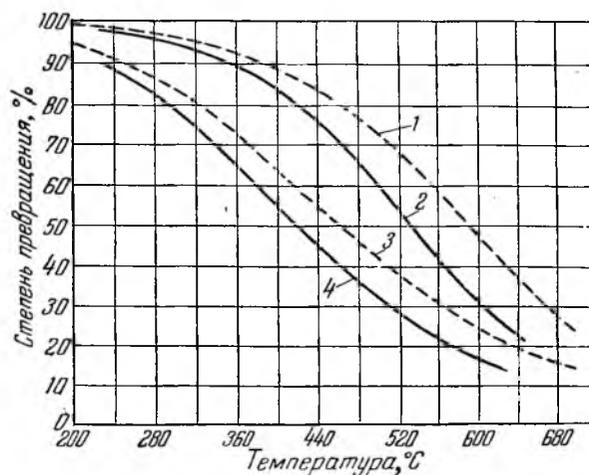


Рис. 46. Диаграмма $t-x$ для синтеза аммиака:

1—равновесные степени превращения при 1000 атм; 2—оптимальные температуры при 1000 атм; 3—равновесные степени превращения при 300 атм; 4—оптимальные температуры при 300 атм.

Диаграммы $t-x$ помимо расчетных целей, полезны для оценки работающих контактных аппаратов. Нанося на эти диаграммы действительные температуры и степени превращения, можно сразу установить, в какую сторону и на сколько отклоняется действительный температурный режим от оптимального, к какому снижению скорости реакции это приводит и как надо изменить температурный режим в отдельных слоях катализатора для повышения конечной степени превращения.

Если зависимость скорости реакции от температуры и степени превращения задана в аналитической форме [уравнение (VII, 3)], то можно вычислять оптимальные температуры по общему правилу нахождения экстремума

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{dx}{d\tau} \right)}{\partial T} \right)_x = 0 \quad \text{(VII, 5)}$$

Дифференцируя правую часть уравнения (VII, 3) по T и приравняв ее к нулю, находим:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{dx}{dT} \right) \right)_x &= (c_{A_1}^0)^{z-1} (1-x)^{n_1} (\delta_2 - x)^{n_2} \dots x^{\Sigma m_i} (1 + \alpha x)^{-z} \times \\ &\times \left\{ \frac{\partial k_1}{\partial T} \left[1 - \frac{1}{K_p} (c_{A_1}^0)^{\Delta v} \cdot \frac{x^{\Sigma v_i'}}{(1-x)^{v_1} (\delta_2 - x)^{v_2} \dots (1 + \alpha x)^{\Delta v}} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{k_1}{K_p^2} \cdot \frac{\partial K_p}{\partial T} \cdot \frac{(c_{A_1}^0)^{\Delta v} \cdot x^{\Sigma v_i'}}{(1-x)^{v_1} (\delta_2 - x)^{v_2} \dots (1 + \alpha x)^{\Delta v}} \right\} = 0 \\ k_1 &= k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}}; \quad \frac{\partial k_1}{\partial T} = k_1 \frac{E_1}{RT^2} \\ K_p &= K_p^0 e^{\frac{v_1 Q}{RT}}; \quad \frac{\partial K_p}{\partial T} = -K_p \frac{v_1 Q}{RT^2} \end{aligned}$$

Подставляя эти значения в предыдущее выражение, получаем:

$$\begin{aligned} k_1 \frac{E_1}{RT^2} \left[1 - \frac{1}{K_p} \frac{(c_{A_1}^0)^{\Delta v} \cdot x^{\Sigma v_i'}}{(1-x)^{v_1} (\delta_2 - x)^{v_2} \dots (1 + \alpha x)^{\Delta v}} \right] - \\ - \frac{k_1 v_1 Q}{K_p RT^2} \cdot \frac{(c_{A_1}^0)^{\Delta v} \cdot x^{\Sigma v_i'}}{(1-x)^{v_1} (\delta_2 - x)^{v_2} \dots (1 + \alpha x)^{\Delta v}} = 0 \end{aligned}$$

После сокращения и простых преобразований находим:

$$\frac{E_1}{E_1 + Qv_1} \frac{K_p (1-x)^{v_1} (\delta_2 - x)^{v_2} \dots (1 + \alpha x)^{\Delta v}}{(c_{A_1}^0)^{\Delta v} \cdot x^{\Sigma v_i'}} = 1 \quad (\text{VII, 6})$$

или

$$\begin{aligned} \lg K_p + \lg \frac{E_1}{E_1 + v_1 Q} = \Delta v \lg c_{A_1}^0 + \Sigma v_i' \lg x - v_1 \lg (1-x) - \\ - v_2 \lg (\delta_2 - x) - \dots - \Delta v \lg (1 + \alpha x) \end{aligned} \quad (\text{VII, 7})$$

Полученное уравнение (VII, 7) дает соотношение между степенью превращения и соответствующим значением оптимальной температуры, входящим в (VII, 7) неявно в виде K_p . Сравнивая уравнение (VII, 7) с аналогичным выражением (VII, 4а) для равновесных состояний, находим, что правые части их тождественны, а левые отличаются на постоянную величину.

Отсюда следует, что выводы, сделанные на стр. 234 о форме кривой равновесных степеней превращения, могут быть полностью применены и к форме кривой оптимальных температур.

Поскольку

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{\text{опт.}} < 0 \quad (\text{VII, 8})$$

заключаем, что чем больше степень превращения, тем ниже оптимальная температура.

При $x \rightarrow 0$ и $x \rightarrow 1$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{\text{опт.}} \rightarrow -\infty$$

Кривая оптимальных температур, следовательно, асимптотически приближается к оси абсцисс и к прямой $x=1$.

Точки перегиба равновесной и оптимальной кривых лежат при одном и том же значении степени превращения x . При одинаковых степенях превращения расстояние между этими кривыми (ΔT) определяется из уравнения

$$\int_{T_p}^{T_p + \Delta T} \frac{d \lg K_p}{dT} dT = \lg \frac{E_1 + \nu_1 Q}{E_1}$$

Так как

$$\frac{d \lg K_p}{dT} = -\frac{\nu_1 Q}{2,3RT^2}$$

то

$$\int_{T_p}^{T_p + \Delta T} \frac{d \lg K_p}{dT} dT = \frac{\nu_1 Q}{2,3R} \left(\frac{1}{T_p + \Delta T} - \frac{1}{T_p} \right) = -\frac{\nu_1 Q \Delta T}{2,3R(T_p^2 + T_p \Delta T)}$$

Отсюда

$$-\frac{\nu_1 Q \Delta T}{2,3R(T_p^2 + T_p \Delta T)} = \lg \frac{E_1 + \nu_1 Q}{E_1}$$

и

$$\Delta T = -\frac{\frac{2,3R}{\nu_1 Q} T_p^2 \lg \frac{E_1 + \nu_1 Q}{E_1}}{1 + \frac{2,3R}{\nu_1 Q} T_p \lg \frac{E_1 + \nu_1 Q}{E_1}} \quad (\text{VII, 9})$$

и

$$\begin{aligned} T_{\text{опт.}} = T_p + \Delta T &= T_p - \frac{\frac{2,3R}{\nu_1 Q} T_p^2 \lg \frac{E_1 + \nu_1 Q}{E_1}}{1 + \frac{2,3R}{\nu_1 Q} T_p \lg \frac{E_1 + \nu_1 Q}{E_1}} = \\ &= \frac{T_p}{1 + \frac{2,3RT_p}{\nu_1 Q} \lg \frac{E_1 + \nu_1 Q}{E_1}} \end{aligned} \quad (\text{VII, 10})$$

Таким образом, взаимное расположение равновесной и оптимальной кривых определяется соотношением между энергией активации и тепловой реакцией. Чем меньше энергия активации данной реакции, тем дальше в сторону низких температур смещена кривая оптимальных температур относительно кривой равновесных состояний.

Для вычисления оптимальных температур с помощью уравнения (VII, 10) нет необходимости знать точную зависимость скорости реакции от концентраций компонентов, а достаточно определить энергию активации и молекулярность данной реакции.

Уравнение (VII, 10) дает наиболее общий и вместе с тем самый простой способ вычисления оптимальных температур; этот способ применим, однако, лишь в пределах области химической кинетики, когда процессы переноса не оказывают существенного влияния на скорость реакции. Если это условие не выполняется, то надо учитывать изменение степени использования внутренней поверхности катализатора. С повышением температуры степень использования внутренней поверхности катализатора уменьшается, что приводит к понижению оптимальных температур по сравнению с найденными для области химической кинетики.

Определение оптимальных температур с учетом влияния диффузионных этапов подробно рассмотрено ниже (стр. 255—256) на примере окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах.

Определение необходимого объема катализатора

Важнейшим элементом расчета контактных аппаратов является определение количества катализатора, требуемого для изменения степени превращения в заданных пределах.

Из определения фиктивного времени соприкосновения (стр. 49) следует:

$$v_k = V\tau_{\phi} \quad (\text{VII, 11})$$

где v_k —объем катализатора (включая свободное пространство между зернами);

V —объем газа, проходящего через катализатор в единицу времени;

τ_{ϕ} —фиктивное время соприкосновения*.

Таким образом, при заданном объеме проходящего газа для определения количества катализатора достаточно знать необходимое время соприкосновения.

Согласно уравнению (VII, 3)

$$d\tau = \frac{dx}{f(x,T)}; \quad \tau = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{f(x,T)} \quad (\text{VII, 12})$$

Так как τ зависит как от степени превращения, так и от температуры, для определенности решения должна быть дополнительно задана зависимость температуры от степени превращения

$$T = \varphi(x) \quad (\text{VII, 13})$$

Эта зависимость, очевидно, определяется условиями теплоотвода в процессе контактирования. Если эти условия заданы, то уравнение (VII, 12) дает однозначное решение.

Время соприкосновения удобнее всего находить графическим путем, пользуясь диаграммой $x - \frac{d\tau}{dx}$. В этих координатах нетрудно

* В дальнейшем фиктивное время соприкосновения обозначается буквой τ без индекса.

построить кривые, отвечающие изменению $\frac{d\tau}{dx}$ (т. е. величины, обратной скорости реакции) в зависимости от степени превращения при постоянных температурах. Если функция $f(x, T)$ задана аналитически, то значения $\frac{d\tau}{dx}$, необходимые для построения изотерм, вычисляют путем подстановки вместо x и T их конкретных значений. Если же экспериментальные данные представлены в виде кривых $\tau-x$, то значения вычисляют по тангенсам углов наклона касательных, проведенных в соответствующих точках кривых.

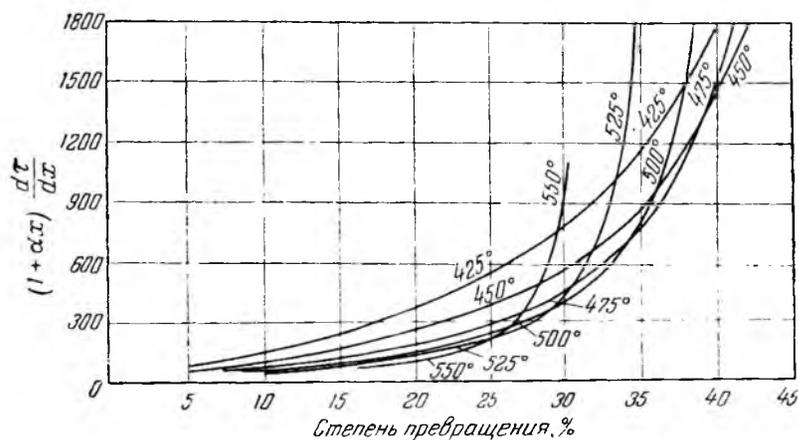


Рис. 47. Диаграмма $x - \frac{d\tau}{dx}$ для процесса синтеза аммиака на железном катализаторе при разных температурах.

На рис. 47 представлена диаграмма $x - \frac{d\tau}{dx}$ для процесса синтеза аммиака на железном катализаторе.

Рассмотрим способы определения τ с помощью диаграммы $x - \frac{d\tau}{dx}$ для различных условий теплоотвода.

Изотермический процесс. В этом случае величина τ согласно уравнению (VII, 12) равна площади, ограниченной соответствующей изотермой, осью абсцисс и ординатами x_1 и x_2 . Если экспериментальные данные представлены в виде кривых $\tau-x$, то значения τ могут быть найдены непосредственно по этим кривым и в построении диаграммы $x - \frac{d\tau}{dx}$ нет необходимости.

Оптимальный температурный режим. При оптимальном температурном режиме скорость реакции на всех стадиях контактирования имеет максимальное из возможных значений. Обратная величина $\frac{d\tau}{dx} = \frac{1}{f(x, T)}$ принимает, соответственно, минималь-

ные значения. Следовательно, при каждом значении x точки кривой, изображающей на диаграмме $x - \frac{d\tau}{dx}$ течение реакции в оптимальных температурных условиях, должны лежать на наименьшей из изотерм, т. е. линия оптимального температурного режима представляет собой кривую, огибающую семейство изотерм. При достаточном числе изотерм построение этой огибающей не представляет затруднений. Величина необходимого времени соприкосновения τ равна в рассматриваемом случае площади, ограниченной огибающей, осью абсцисс и ординатами x_1 и x_2 , и имеет, очевидно, меньшее значение, чем при всяком ином температурном режиме.

Адиабатический процесс. При адиабатическом проведении процесса контактирования, т. е. при отсутствии теплоотвода, температура будет непрерывно повышаться с увеличением степени превращения.

Если пренебречь изменением теплоемкости с температурой и степенью превращения и изменением теплоты реакции с температурой, то повышение температуры определится линейным соотношением:

$$t = t_0 + \Lambda x \quad (\text{VII, 14})$$

где t_0 — начальная температура (отвечающая $x=0$);

Λ — коэффициент, зависящий от начального состава газовой смеси и равный повышению температуры при полном превращении.

При адиабатическом процессе изменение температуры изображается на диаграмме $t-x$ прямой, наклонной к оси абсцисс и пересекающей ее в точке t_0 . Тангенс угла наклона прямой равен $1/\Lambda$.

Если теплоемкость газа резко меняется с изменением температуры и степени превращения, то линия, изображающая процесс на диаграмме $t-x$, будет искривлена. Если известны теплоемкости компонентов газовой смеси и их зависимость от температуры, то во всех случаях можно построить линию процесса на диаграмме $t-x$. Отсюда ее нетрудно перенести на диаграмму $x - \frac{d\tau}{dx}$. Для этого, с помощью адиабаты на диаграмме $t-x$, определяют значения степеней превращения при температурах изотерм диаграммы $x - \frac{d\tau}{dx}$. Откладывают найденные значения на оси абсцисс диаграммы $x - \frac{d\tau}{dx}$, восставляют перпендикуляры до пересечения с соответствующими изотермами и, соединяя полученные точки между собой, получают кривую, отображающую данный адиабатический процесс. Адиабатические кривые, построенные в координатах $x - \frac{d\tau}{dx}$, вначале имеют более или менее резко выраженный максимум, затем касаются огибаю-

щей кривой, после чего резко поднимаются вверх. Искомое время соприкосновения равно площади, ограниченной такой кривой, осью абсцисс и ординатами x_1 и x_2 .

Общий случай. Обычно процесс контактирования проводят с отводом тепла. При наличии теплоотвода температуры будут ниже достигаемых при тех же степенях превращения при адиабатическом процессе, а линия, изображающая процесс на диаграмме $t-x$, пройдет левее адиабаты. Отклонение каждой точки этой кривой от адиабаты (выраженное в градусах изменения температуры газа) соответствует количеству тепла, отводимого от катализатора в процессе окисления до достижения данной степени превращения:

$$\delta T = \frac{q}{Gc} \quad (\text{VII, 15})$$

где δT —соответствующее изменение температуры газа;
 q —количество тепла, отводимого в процессе окисления до достижения данной степени превращения, *ккал/час*;
 G —количество газа, проходящего через катализатор, *кг/час*;
 c —теплоемкость газа, *ккал/кг·град*.

Для определения времени соприкосновения, необходимого для изменения степени превращения от x_1 до x_2 , на диаграмме $t-x$ строят адиабату, затем от нее откладывают влево изменения температуры газа, соответствующие количеству тепла, отводимого от катализатора в процессе окисления до достижения данной степени превращения (см. уравнение VII, 15), и, соединяя между собой концы построенных отрезков, получают кривую, изображающую данный процесс на диаграмме $t-x$. Перенос этой кривой на диаграмму $x-\frac{d\tau}{dx}$ осуществляется так же, как описано выше для адиабатического процесса.

Поскольку, однако, в общем случае температура не обязательно изменяется монотонно и может как возрастать, так и снижаться, одной и той же температуре может отвечать несколько значений степени превращения и, соответственно, на диаграмме $x-\frac{d\tau}{dx}$ на одной изотерме может лежать несколько точек, отвечающих данному процессу.

Необходимое время соприкосновения в данном случае также равно площади на диаграмме $x-\frac{d\tau}{dx}$, ограниченной кривой, изображающей данный процесс, осью абсцисс и ординатами x_1 и x_2 .

Если реакция сопровождается значительным изменением объема, то пользование уравнениями (VII, 11) и (VII, 12) приводит к неточным результатам. Для бесконечно малого изменения степени контактирования от x до $x+dx$ объем катализатора

$$dv_x = V_x d\tau \quad (\text{VII, 16})$$

где V_x —объем газа, проходящего через катализатор в единицу времени при степени превращения x .

Если V_0 — начальный (при $x=0$) объем газа, проходящего через катализатор в единицу времени, то

$$V_x = (1 + \alpha x) V_0$$

и
$$dv_k (1 + \alpha x) V_0 d\tau \quad (\text{VII } 17)$$

Объем катализатора, необходимый для изменения степени контактирования от x_1 до x_2 , находим интегрированием уравнения (VII, 17):

$$v_k = V_0 \int_{x_1}^{x_2} (1 + \alpha x) d\tau = V_0 \int_{x_1}^{x_2} \frac{(1 + \alpha x) dx}{f(x, T)} \quad (\text{VII } 18)$$

Расчет ведется совершенно так же, как и в случае постоянства объема, только вместо диаграммы $x - \frac{d\tau}{dx}$ надо пользоваться аналогичной диаграммой $x - (1 + \alpha x) \frac{d\tau}{dx}$.

Необходимый объем катализатора измеряется произведением площади, ограниченной на диаграмме $x - (1 + \alpha x) \frac{d\tau}{dx}$ кривой, изображающей данный процесс, осью абсцисс и ординатами x_1 и x_2 на величину V_0 .

При оптимальном температурном режиме количество катализатора, потребное для изменения степени превращения в определенных пределах, минимально. Отношение количества катализатора, теоретически необходимого для достижения определенного изменения степени превращения в условиях оптимального температурного режима, к действительному количеству катализатора мы будем называть *степенью использования катализатора*.

Расчет количества тепла, которое должно отводиться вдоль слоя катализатора

Оптимальные температурные условия проведения обратимых экзотермических контактных реакций отвечают началу процесса при высокой температуре и постепенному ее снижению по мере повышения степени превращения. Очевидно, что для осуществления этого режима от катализатора в процессе реакции должно отводиться тепло. Количество тепла, которое должно отводиться от объема катализатора, отвечающего времени соприкосновения $d\tau$, складывается из двух частей: тепла реакции

$$dq_1 = V_0 c_A^0 Q \left(\frac{\partial x}{\partial \tau} \right)_{\text{опт.}} d\tau \quad (\text{VII } 19)$$

и количества тепла dq_2 , отвод которого необходим для снижения температуры газа в соответствии с кривой оптимальных температур

$$dq_2 = -V_0 (1 + \alpha x) C_V \left(\frac{\partial T}{\partial \tau} \right)_{\text{опт.}} d\tau \quad (\text{VII } 20)$$

Здесь V_0 —начальный (при $x=0$) объем газа, проходящего через катализатор в единицу времени, приведенный к 0°C , $\text{м}^3/\text{сек}$;

$c_{A_1}^0$ —начальная концентрация компонента A_1 , $\text{кг-мол}/\text{м}^3$;

Q —теплота реакции, отнесенная к одному молу компонента A_1 , $\text{ккал}/\text{кг-мол}$;

C_V —теплоемкость газа, $\text{ккал}/\text{м}^3 \cdot \text{град}$;

$\left(\frac{dx}{d\tau}\right)_{\text{опт.}}$ —производная степени превращения по времени соприкосновения для оптимального температурного режима;

$\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_{\text{опт.}}$ —производная температуры по времени соприкосновения для оптимального температурного режима.

Суммарное количество тепла, подлежащее отводу для соблюдения оптимального температурного режима:

$$dq = \left[c_{A_1}^0 Q \left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\right)_{\text{опт.}} - (1 + \alpha x) C_V \left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_{\text{опт.}} \right] V_0 d\tau \quad (\text{VII, 21})$$

Подставив в это выражение значение $d\tau$ из уравнения (VII, 17)

$$d\tau = \frac{dv_k}{V_0(1 + \alpha x)} \quad (\text{VII, 22})$$

и преобразуя, получим:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial q}{\partial v_k}\right)_{\text{опт.}} &= \frac{1}{1 + \alpha x} \left[c_{A_1}^0 Q \left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\right)_{\text{опт.}} - (1 + \alpha x) C_V \left(\frac{\partial T}{\partial \tau}\right)_{\text{опт.}} \right] = \\ &= \frac{1}{1 + \alpha x} \left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\right)_{\text{опт.}} \left[c_{A_1}^0 Q - (1 + \alpha x) C_V \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{\text{опт.}} \right] \quad (\text{VII, 23}) \end{aligned}$$

где $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{\text{опт.}}$ —производная температуры по степени превращения для оптимального температурного режима;

$\left(\frac{\partial q}{\partial v_k}\right)_{\text{опт.}}$ —количество тепла, которое необходимо отводить от единицы объема катализатора на данной стадии превращения («необходимый теплоотвод»), $\text{ккал}/\text{м}^3$.

Из величин, входящих в правую часть уравнения (VII, 23); $\left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\right)_{\text{опт.}}$ и $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{\text{опт.}}$ являются функциями степени превращения; а следовательно, количество тепла, которое необходимо отвести, будет различно на разных стадиях превращения.

Значения производной $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{\text{опт.}}$ для разных значений x трудно найти путем графического дифференцирования с помощью кривой оптимальных температур на диаграмме $t-x$ либо с помощью уравнения (VII, 7). Для этого в уравнение (VII, 7) надо подставить K_p как функцию температуры и продифференцировать по x .

Значения $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{\text{опт.}}$ всегда меньше нуля (VII, 8), так что второй член в правой части уравнения (VII, 23) всегда положителен.

Значения $\left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\right)_{\text{опт.}}$ равны величинам, обратным ординатам огибающей диаграммы $x - \frac{d\tau}{dx}$. Они положительны и быстро убывают с ростом x . В соответствии с этим и количества тепла, подлежащие отводу для соблюдения оптимального температурного режима, резко уменьшаются с увеличением степени превращения.

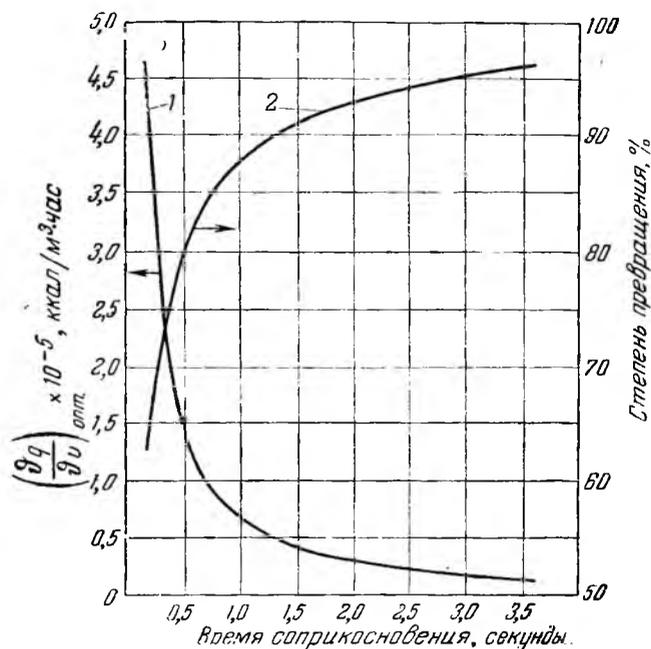


Рис. 48. Необходимый теплоотвод на разных стадиях контактирования;
1—необходимый теплоотвод; 2—степень превращения.

На рис. 48 показано изменение теплоотвода, необходимого для соблюдения оптимального температурного режима процесса контактного окисления двуокиси серы на разных стадиях контактирования (для газовой смеси, содержащей 7% двуокиси серы и 11% кислорода).

В большинстве случаев отвод тепла от катализатора осуществляется путем теплообмена с более холодным газом.

Конструкция контактного аппарата должна обеспечить такое распределение интенсивности теплообмена по слою катализатора, которое соответствовало бы уравнению (VII, 23); при этом на всех стадиях превращения будут достигнуты оптимальные тем-

пературы, а следовательно, и максимально возможная интенсивность процесса.

Часто, однако, свойства самого катализатора ограничивают возможности осуществления оптимального температурного режима. Так, на первых стадиях контактирования реализация оптимального режима лимитируется определенной, предельной температурой, выше которой возможна термическая порча катализатора. В некоторых случаях верхний температурный предел определяется возможностью возникновения нежелательных побочных или последующих реакций. С другой стороны, скорость реакции вначале настолько велика, что отклонения от оптимального температурного режима при небольших степенях превращения не сказываются заметным образом на общем количестве катализатора. Поэтому иногда рационально начинать процесс контактирования при температурах ниже оптимальных, используя теплоту реакции для повышения температуры газа, и только по достижении оптимальной температурной кривой производить отвод тепла с интенсивностью, определяемой уравнением (VII, 23).

§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ КОНТАКТИРОВАНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ РАЗЛИЧНОГО СЕРНИСТОГО СЫРЬЯ

Выше были сформулированы в общем виде оптимальные температурные условия проведения контактных экзотермических реакций и дана общая методика расчета необходимых количеств катализатора. В данном разделе эти общие методы применены к процессу контактного окисления двуокиси серы и, в сочетании с изложенными в предыдущих главах кинетическими закономерностями, использованы для численных расчетов оптимальных температур и построения диаграмм $t-x$ и $x-\frac{d\tau}{dx}$. Расчеты проведены для газовых смесей, получаемых при сжигании сернистого колчедана, углистого колчедана, серы, а также смесей стопроцентной двуокиси серы с воздухом. Для каждого вида сернистого сырья рассмотрено несколько составов газовых смесей, различающихся разбавлением избыточным воздухом. Проведены также расчеты оптимального состава газа для указанных видов сырья.

Для наиболее распространенного 7%-ного газа, получаемого обжигом сернистого колчедана, расчеты проведены как для ванадиевого катализатора, так и для платинированного силикагеля и окиси железа, в остальных же случаях только для ванадиевого катализатора.

Расчет равновесных степеней превращения

Равновесные степени превращения рассчитаны по уравнению (I, 15) (стр. 20), значения констант равновесия взяты из табл. 2 (стр. 19).

Общее давление газовой смеси принято равным 760 мм рт. ст.

При расчете состава газа, получаемого обжигом колчеданов, учитывалось, что 7% от выгорающей серы в обжиговых печах окисляется до трехокси серы и при последующей промывке газа удаляется. Это приводит к некоторому увеличению расхода кислорода на один объем двуокси серы в газовой смеси, поступающей в контактное отделение.

Состав газовой смеси, полученной обжигом углистых колчеданов, зависит не только от степени разбавления избыточным воздухом, но и от соотношения количеств углерода и серы, содержащихся в обжигаемой шихте. Расчеты равновесных степеней превращения (табл. 27) проведены для углистых колчеданов, содержащих 5% углерода и 45% серы* ($[C] : [S] = 0,111$) и 10% углерода и 45% серы ($[C] : [S] = 0,222$). Данные для промежуточных составов могут быть получены путем интерполяции. Доля (от исходного количества) серы, окисляемой в печах до трехокси серы, удаляемой при последующей промывке, принята такой же, как и для сернистого колчедана (7%). Предполагается, что весь углерод, содержащийся в шихте, сгорает до двуокси углерода. При обжиге углистого колчедана в присутствии водяного пара углерод может выгорать не полностью³. Приведенные в табл. 27 данные о равновесных степенях превращения могут быть использованы и для этих случаев, если вычислять отношение $[C] : [S]$ по количеству (в %) действительно выгорающих углерода и серы в колчедане.

При расчетах состава газа, получаемого сжиганием серы, не учитывалась возможность образования в печах трехокси серы. Основанием для этого служило, во-первых, то, что при сжигании серы образуется значительно меньше трехокси серы, чем при обжиге колчедана, и во-вторых, то, что газы, получаемые сжиганием серы, подвергаются обычно контактированию без мокрой очистки, т. е. трехокись серы, образовавшаяся в печах, не удаляется.

Для газовых смесей, получаемых смешением двуокси серы с воздухом, благодаря повышенному содержанию кислорода оптимальная концентрация двуокси серы значительно выше, чем для газа, получаемого обжигом с воздухом серы или колчеданов. Соответственно этому равновесные степени превращения рассчитаны для более концентрированных газовых смесей (от 12 до 20% SO_2).

Результаты расчетов равновесных степеней превращения для всех видов сырья приведены в табл. 27.

Расчет оптимальных температур

Как и для других экзотермических процессов, оптимальные температуры каталитического окисления двуокси серы снижаются с повышением степени превращения. Наилучшее использование

* Действительно выгорающая сера.

Таблица 27

Равновесные степени превращения для газовых смесей из различного сырья

Начальный состав газа, %				Равновесные степени превращения (%) при температурах в °С									
SO ₂	O ₂	CO ₂	N ₂	400	425	450	475	500	525	550	575	600	

Сернистый колчедан

5,0	13,9	—	81,1	99,35	98,8	97,9	96,5	94,5	91,6	87,7	82,6	76,6
6,0	12,4	—	81,6	99,3	98,7	97,7	96,2	94,0	90,8	86,9	81,5	75,1
7,0	11,0	—	82,0	99,2	98,5	97,5	95,8	93,5	90,0	85,6	79,9	73,4
8,0	9,6	—	82,4	99,1	98,3	97,1	95,2	92,5	88,7	83,8	78,0	71,2
9,0	8,1	—	82,9	98,9	98,0	96,5	94,3	91,2	87,0	81,7	75,1	68,3

Углистый колчедан

(5% углерода; [C] : [S] = 0,111)

5,0	12,2	1,7	81,1	99,3	98,7	97,75	96,3	94,1	91,0	86,8	81,4	75,2
6,0	10,4	2,0	81,6	99,2	98,5	97,45	95,8	93,35	89,9	85,4	79,5	73,1
7,0	8,6	2,4	82,0	99,0	98,2	97,0	95,0	92,15	88,25	83,2	77,0	70,1

Углистый колчедан

(10% углерода; [C] : [S] = 0,222)

5,0	10,5	3,4	81,1	99,2	98,6	96,85	95,9	93,5	90,15	85,7	80,1	73,5
6,0	8,3	4,1	81,6	99,05	98,3	97,0	94,85	92,25	88,35	83,3	77,1	70,2
7,0	6,2	4,8	82,0	98,7	97,65	96,0	93,45	89,85	85,1	79,3	72,5	65,4

Сера

7,0	14,0	—	79,0	99,4	98,75	97,85	96,4	94,3	91,4	87,3	82,1	76,1
8,0	13,0	—	79,0	99,26	98,66	97,7	96,15	93,9	90,8	86,6	81,2	75,1
9,0	12,0	—	79,0	99,2	98,55	97,5	95,85	93,5	90,1	85,6	80,0	73,7
10,0	11,0	—	79,0	99,1	98,40	97,2	95,4	92,8	89,2	84,5	78,6	72,1
11,0	10,0	—	79,0	99,0	98,20	96,8	95,0	91,9	88,0	83,0	76,9	70,3

Смесь 100%-ной двуокиси серы с воздухом

12,0	18,5	—	69,5	99,38	98,87	98,05	96,8	94,9	92,1	88,4	83,6	78,1
14,0	18,1	—	67,9	99,36	98,82	97,95	96,6	94,6	91,7	88,0	83,1	77,4
17,0	17,4	—	65,6	99,28	98,70	97,75	96,3	94,1	91,0	87,1	82,0	76,2
20,0	16,8	—	63,2	99,18	98,52	97,45	95,8	93,5	90,2	86,0	80,7	75,0

катализатора осуществляется поэтому при вполне определенном уменьшении температуры вдоль слоя катализатора, обеспечивающем на каждой стадии контактирования достижение оптимальной для нее температуры. Кроме степени превращения, на величину оптимальных температур влияет состав газа и род катализатора. Оптимальные температуры могут быть найдены как графически, так и аналитически. Построение для графического определения⁴ оптимальных температур приведено на рис. 44 (см. стр. 235). На оси ординат отложены температуры, на оси абсцисс—скорости реакции (в логарифмической шкале), рассчитанные по уравнению (IV, 3), но с пересчетом времени соприкосновения на объем газа при 0°C, что соответствует введению в правую часть уравнения (IV, 3) множителя $273/T$.

Кривые, построенные для каждой степени превращения, обладают резко выраженным максимумом. Ординаты, отвечающие этим максимумам, и дают значения оптимальных температур для соответствующих степеней превращения. Результаты графического определения оптимальных температур для газовой смеси, содержащей 7% двуокиси серы, 11% кислорода и 82% азота, представлены на диаграмме рис. 45 (стр. 236). Кроме кривой оптимальных температур, на этой диаграмме нанесены кривые, отвечающие температурам, при которых скорость реакции составляет соответственно 0,9; 0,8; 0,7 и 0,5 от максимально возможного значения на данной стадии контактирования.

Изложенный графический метод определения оптимальных температур (стр. 235) довольно громоздок. Поэтому делались попытки заменить его более простым аналитическим методом. С этой целью Д. А. Чернобаев⁵ предложил воспользоваться приближенным выражением для равновесной степени превращения:

$$x_p = \frac{K_p}{K_p + z} \quad (\text{VII, 24})$$

где

$$z = \sqrt{\frac{100 - 0,9 \frac{a}{2}}{b - 0,9 \frac{a}{2}}}$$

Подставляя это выражение в уравнение для скорости реакции и приравнявая производную по температуре нулю, Д. А. Чернобаев вывел зависимость между степенью превращения и константой равновесия, отвечающей оптимальной температуре. При этом выводе, однако, не было учтено влияние температуры на время соприкосновения. Кроме того, уравнением (VII, 24) можно пользоваться без больших ошибок только для значений x_p от 0,8 до 1.

Другие исследователи⁶, исходя из уравнения первого порядка для скорости окисления двуокиси серы на ванадиевом катали-

затом, вывели следующее уравнение для определения оптимальных температурных условий:

$$\left(\frac{1}{x_p} - \frac{1}{x_p - x}\right) \left(\frac{1}{x_p(1-x_p)} + \frac{a}{4} \cdot \frac{1}{b - \frac{ax_p}{2}}\right) + 5,046 [\lg x_p - \lg(x_p - x)] = 0$$

Здесь оптимальные температуры определяются по соответствующим значениям x_p . При выводе этой зависимости не было учтено, что с энергией активации надо сопоставлять теплоту реакции, отнесенную к числу молекул двуокиси серы, окисляемых при превращении одного активного комплекса, т. е. к двум молекулам двуокиси серы в случае ванадиевых катализаторов. В результате были получены неверные значения оптимальных температур, отличающиеся от истинных на 20—30°.

Проще и точнее всего производить определение оптимальных температур аналитическим путем, пользуясь уравнением (VII, 10) (см. стр. 239).

Из этого уравнения видно, что соотношение между оптимальной и равновесной температурами определяется двумя величинами, зависящими от свойств катализатора: энергией активации E_1 прямой реакции и молекулярностью реакции по двуокиси серы ν_1 , т. е. числом молекул двуокиси серы, окисляемых при превращении одного активного комплекса.

При постоянной молекулярности ν_1 оптимальные температуры с ростом E_1 приближаются к равновесным.

Увеличение молекулярности при постоянной E_1 также приводит к сближению оптимальной и равновесной температур.

При пользовании уравнением (VII, 10) надо, однако, иметь в виду, что оптимальная температура соответствует максимуму скорости реакции, вычисленной по времени соприкосновения газа с катализатором при 0°; константы же скорости реакций, с помощью которых вычисляются значения кажущейся энергии активации, обычно рассчитываются по времени соприкосновения при действительной температуре газа.

Если при определении энергии активации из экспериментальных данных вычислять константы скорости реакции по времени соприкосновения при какой-либо постоянной температуре вместо действительной, то это уменьшает значение энергии активации на RT_{cp} кал/моль (здесь T_{cp} — среднее значение температуры в интервале температур, для которого вычисляется энергия активации).

Принимая среднюю температуру газа в производственных условиях равной 500°, находим эту поправку равной 1,986 (500 + 273) ≈ 1500 кал/моль.

Таким образом, при расчетах оптимальных температур окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах надо подставлять в уравнение (VII, 10) значение энергии активации, уменьшенное на 1500 кал, т. е. величину 21 500 кал/моль вместо 23 000 кал/моль. Кажущаяся молекулярность реакции окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах, как показано на стр. 148, равна 2. С помощью этих значений E_1 и ν_1 , исходя из равновесных температур, можно вычислить по уравнению (VII, 10) оптимальные температуры, отвечающие заданным степеням превращения. Результаты аналитического расчета оптимальных температур для газа, получаемого обжигом сернистого колчедана, приведены в табл. 28.

Таблица 28

Оптимальные температуры окисления двуокиси серы на ванадиевых и платиновых катализаторах для газовых смесей, получаемых обжигом сернистого колчедана

Начальный состав газа, %			Оптимальные температуры (°C) для степеней превращения в %												
SO ₂	O ₂	N ₂	60	65	70	75	80	85	88	90	92	94	95	96	97
Ванадиевые катализаторы															
5,0	13,9	81,1	616	600	584	569	550	530	515	504	491	476	465	454	441
7,0	11,0	82,0	604	589	574	558	540	520	505	494	482	466	456	446	434
9,0	8,1	82,9	589	573	559	541	523	502	489	478	465	450	442	431	417
Платиновые катализаторы															
5,0	13,9	81,1	598	585	569	553	536	516	503	492	480	465	458	446	431
7,0	11,0	82,0	586	572	558	543	527	507	493	482	469	455	445	433	422
9,0	8,1	82,9	573	559	544	528	510	491	478	467	456	440	431	422	409

Оптимальные температуры, вычисленные указанным способом для газа, содержащего 7% двуокиси серы, совпадают с найденными графическим путем.

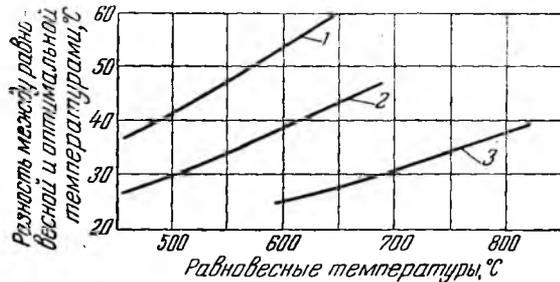


Рис. 49. Зависимость разности между равновесной и оптимальной температурами от равновесной температуры:

1—платиновые катализаторы; 2—ванадиевые катализаторы; 3—окисножелезные катализаторы.

разности между равновесной и оптимальной температурами (Δt) от равновесной температуры t_p , которая позволяет без дополни-

Как следует из уравнения (VII, 10), для заданного катализатора (т. е. при постоянных E_1 и ν_1) оптимальные температуры полностью определяются значениями равновесных температур для данных степеней превращения. С помощью уравнения (VII, 10) может быть найдена зависимость

тельных расчетов переходить от равновесных температур к оптимальным для газовых смесей любого состава. На рис. 49 представлена эта зависимость для платиновых, ванадиевых и окисножелезных катализаторов.

Для промышленных платиновых катализаторов энергия активации составляет 17 ккал/моль. Поскольку эта величина определялась статическим методом, поправку на изменение времени соприкосновения с температурой вводить не нужно. Кажущаяся молекулярность контактного процесса на платине по двуокиси серы равна единице (см. стр. 105). Оптимальные температуры окисления двуокиси серы на платиновых катализаторах (табл. 28), благодаря меньшей энергии активации, приблизительно на 15° ниже соответствующих температур окисления на ванадиевых катализаторах.

Для катализаторов на основе окиси железа кажущаяся энергия активации прямой реакции составляет 38 ккал/моль, или при пересчете к времени соприкосновения при постоянной температуре 36 ккал/моль. Кажущаяся молекулярность реакции равна двум (см. стр. 133).

Значения оптимальных температур для железных катализаторов (табл. 29) лежат значительно ближе к равновесным, чем для платиновых и ванадиевых катализаторов, вследствие повышенных значений γ_1 и E_1 .

Таблица 29

Оптимальные температуры окисления двуокиси серы на железных катализаторах для газовых смесей, получаемых обжигом сернистого колчедана

Начальный состав газа в %			Оптимальные температуры (°C) для степеней превращения в %							
SO ₂	O ₂	N ₂	20	30	40	45	50	55	60	65
5,0	13,9	81,1	787	737	697	679	663	648	632	616
7,0	11,0	82,0	773	723	681	662	645	630	617	603

При составлении табл. 29 мы ограничились областью высоких температур и, соответственно, низких степеней превращения, так как при температурах ниже 620—640° активность катализаторов на основе окиси железа резко падает вследствие образования окисного сульфата железа.

В табл. 30 приведены значения оптимальных температур окисления двуокиси серы на ванадиевом катализаторе для газовых смесей, получаемых обжигом углистою колчедана, сжиганием серы и смешением чистой двуокиси серы с воздухом.

Таблица 30

Оптимальные температуры окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах для газовых смесей из различного сырья

Начальный состав газа, %				Оптимальные температуры (°C) для степеней превращения, %													
SO ₂	O ₂	CO ₂	N ₂	60	65	70	75	80	85	88	90	92	94	95	96	97	

Углистый колчедан

(5% углерода: [C] : [S] = 0,111)

5,0	12,2	1,7	81,1	611	596	581	565	548	527	512	501	489	475	465	453	438
7,0	8,6	2,4	82,0	593	579	564	548	530	511	497	486	475	459	449	438	425

Углистый колчедан

(10% углерода [C] : [S] = 0,222)

5,0	10,5	3,4	81,1	604	590	574	559	541	521	506	495	483	467	457	447	432
7,0	6,2	4,8	82,0	579	564	550	533	516	497	480	469	458	444	435	424	412

Серя

7,0	14,0	—	79,0	610	596	581	566	549	529	514	503	491	473	465	454	440
9,0	12,0	—	79,0	602	589	575	559	540	521	506	495	483	467	457	446	434
11,0	10,0	—	79,0	594	580	564	548	529	510	494	482	471	457	448	436	421

Смесь 100%-ной двуокиси серы с воздухом

14,0	18,1	—	67,9	613	600	585	570	553	532	519	507	494	480	467	457	442
20,0	16,8	—	63,2	602	589	573	560	542	522	507	495	483	467	457	446	433

Оптимальные температуры можно рассчитывать и без предварительного вычисления равновесных температур. Для этого воспользуемся двучленным уравнением для константы равновесия:

$$\lg K_p = \lg K_p^0 + \frac{Q}{2,3RT_p} = \lg \frac{c_{A_1} c_{A_2}^{v_2/v_1} \dots}{c_{A_1}^{v_1/v_1} c_{A_2}^{v_2/v_1}}$$

Определив отсюда T_p и подставив его значение в уравнение (VII, 10), получим:

$$T_{\text{опт.}} = \frac{Q/2,3R}{\lg \frac{c_{A_1} c_{A_2}^{v_2/v_1} \dots}{c_{A_1}^{v_1/v_1} c_{A_2}^{v_2/v_1}} - \lg K_p^0 + \frac{1}{v_1} \lg \frac{E_1 + v_1 Q}{E_1}} \quad (\text{VII, 25})$$

Это уравнение было предложено Е. Л. Кричевской.

Подставив в уравнение (VII, 25) значения c_{A_i} , выраженные через начальные концентрации двуокиси серы и кислорода (% объема) и степень превращения

$$\lg \frac{c_{A_1} c_{A_2}^{v_2/v_1} \dots}{c_{A_1}^{v_1/v_1} c_{A_2}^{v_2/v_1}} = \lg \frac{x}{(1-x) \sqrt{\frac{b-0,5ax}{100-0,5ax}}}$$

а также значения $Q/2,3 R = 4905,5$ и $\lg K_p^0 = -4,6455$ [см. уравнение (I, 12) на стр. 19], получаем:

$$T_{\text{опт.}} = \frac{4905}{\lg \frac{x}{(1-x) \sqrt{\frac{b-0,5ax}{100-0,5ax}}} + 4,6455 + \frac{1}{\nu_1} \lg \frac{E_1 + \nu_1 Q}{E_1}} \quad (\text{VII,26})$$

Для ванадиевых катализаторов ($E_1 = 21\,500$ кал/моль и $\nu_1 = 2$)

$$T_{\text{опт.}} = \frac{4905}{\lg \frac{x}{(1-x) \sqrt{\frac{b-0,5ax}{100-0,5ax}}} + 4,937} \quad (\text{VII,27})$$

Приведенные выше значения оптимальных температур справедливы только для области химической кинетики.

При существенном влиянии этапов переноса вещества и тепла на скорость процесса оптимальные температуры снижаются. В этом случае общий аналитический метод расчета неприменим, и следует пользоваться графическим способом. Количество реагирующего вещества надо вычислить с учетом влияния как внутренней, так и внешней диффузии:

$$G = G_n \zeta_1 \cdot \zeta_2 \quad (\text{VII, 28})$$

где G_n —количество двуокиси серы при 0° , которое окислялось бы в 1 час на 1 см^2 наружной поверхности зерен, если бы по всей их внутренней поверхности степень превращения равнялась степени превращения в газовом потоке, *мл*;

ζ_1 —коэффициент, учитывающий уменьшение скорости реакции вследствие увеличения степени превращения у наружной поверхности по сравнению со степенью превращения в газовом потоке;

ζ_2 —степень использования внутренней поверхности зерна.

Способы вычисления ζ_1 и ζ_2 были подробно рассмотрены на стр. 211 и 223. Величина G_n может быть вычислена с помощью кинетического уравнения (VI, 14).

Результаты вычисления скорости реакции на ванадиевом катализаторе в виде зерен размером 7 мм для газовой смеси, содержащей 7% двуокиси серы и 11% кислорода, при различных температурах и степенях превращения, приведены на рис. 50.

Из кривых видно, что при высоких степенях превращения, близких к единице, диффузионные процессы не сказываются существенно на скорости реакции и не приводят к заметному смещению оптимальной температуры. Но уже при степени превращения 0,9 влияние внутренней диффузии становится значительным, осо-

бенно при высоких температурах, и вызывает снижение оптимальной температуры приблизительно на 10° . При степени превращения 0,7 снижение оптимальной температуры достигает 30° , причем наряду с очень сильным влиянием внутренней диффузии заметно сказывается на скорости реакции и внешняя диффузия. Еще резче это влияние проявляется при степени превращения 0,5, когда понижение оптимальной температуры достигает 55° .

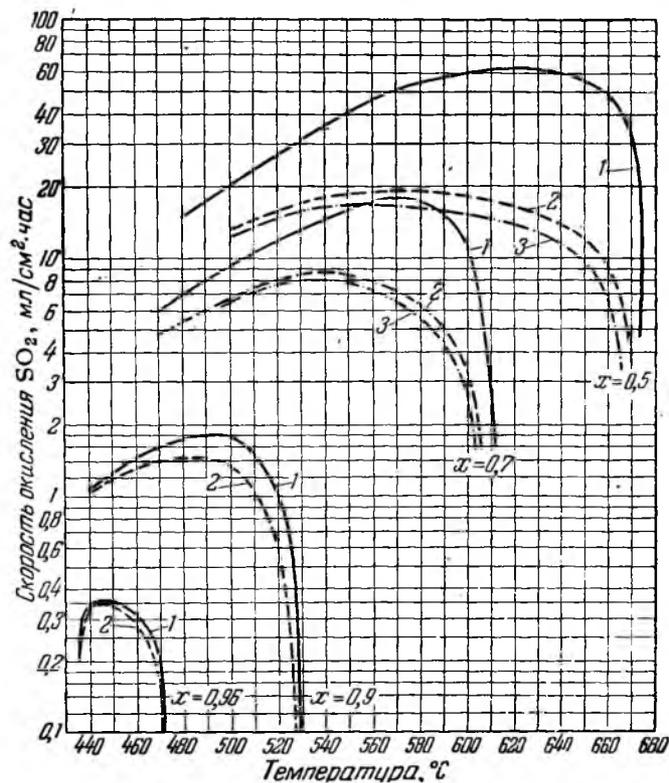


Рис. 50. Зависимость скорости окисления двуокиси серы на ванадиевом катализаторе от температуры при разных степенях превращения:

1—без учета влияния процессов переноса; 2—с учетом внутренней диффузии; 3—с учетом внутренней и внешней диффузии.

Таким образом, влияние процессов переноса на скорость реакции приводит к снижению оптимальных температур при малых степенях превращения, сглаживанию максимума на кривых скорости и уменьшению разницы между оптимальными температурами для низких и высоких степеней превращения.

Для зерен ванадиевого катализатора размером 7 мм оптимальные температуры составляют:

Степень превращения	0,96	0,9	0,7	0,5
Оптимальная температура, °С				
без учета процессов переноса	446	494	574	620
с учетом внутренней и внешней диффузии	445	487	540	565

Чем меньше размеры зерен катализатора, тем меньше понижение оптимальных температур, вызываемое диффузионными процессами.

Расчет необходимого количества катализатора

Необходимое количество катализатора может быть определено с помощью двух диаграмм: температура—степень превращения ($t-x$) и степень превращения—обратная скорость $\left[x - \frac{dx}{dt} \right]$ или $x - (1 + \alpha x) \frac{dx}{dt}$.

На рис. 45 (стр. 236) приведена диаграмма $t-x$ для газа, содержащего 7% двуокиси серы, получаемого обжигом сернистого колчедана.

Прямая AA на этом рисунке дает изменение температуры и степени превращения при адиабатическом (без отвода тепла) проведении процесса, начиная от температуры 440°. Строго говоря, такое течение процесса должно изображаться на диаграмме $t-x$ не прямой, а кривой, поскольку теплоемкость газовой смеси меняется с температурой и степенью превращения, а кроме того, и теплота реакции зависит от температуры. Однако благодаря тому, что эти изменения невелики и частично взаимно компенсируются, их можно не учитывать и определять наклон адиабаты по среднему значению теплоемкости и теплоты реакции. Наклон адиабатической прямой зависит только от состава исходной газовой смеси.

Для вывода уравнения адиабаты введем следующие обозначения:

G —количество газа, проходящее через аппарат, кг/час;

a_v —начальное содержание двуокиси серы в газе, % вес.;

c_p —средняя теплоемкость газовой смеси, ккал/кг·град;

q —теплота окисления двуокиси серы, ккал/кг;

t_0 —начальная температура газа, °С;

γ —вес 1 м³ газовой смеси при нормальных условиях, кг.

Увеличению степени превращения на dx соответствует выделение тепла

$$dQ = \frac{Ga_v q dx}{100} \quad (\text{VII, 29})$$

Температура газа возрастает при этом на величину

$$dt = \frac{dQ}{Gc_p} = \frac{a_v q dx}{100 c_p} \quad (\text{VII, 30})$$

Если заменить весовое содержание двуокиси серы a_v объемным (а):

$$a_v = \frac{2,857a}{\gamma}$$

(2,857—вес 1 м³ двуокиси серы при нормальных условиях*, кг), тогда

$$dt = \frac{2,857qadx}{100\gamma c_p} \quad (\text{VII, 31})$$

Будем определять теплоту реакции q и теплоемкость газовой смеси c_p для средних условий: $t=500^\circ$; $x=0,5$.

Согласно данным, приведенным на стр. 19, $q_{500} = \frac{22 \cdot 506}{64} = 352$ ккал/кг SO₂.

Подставив это значение в выражение (VII, 31), получим:

$$dt = \frac{2,857 \cdot 352}{100} \cdot \frac{a}{\gamma c_p} dx = 10,0 \frac{a}{\gamma c_p} dx$$

Интегрируя в пределах от t_0 до t и от 0 до x , находим:

$$t - t_0 = 10,1 \frac{a}{\gamma c_p} x$$

или

$$t = t_0 + \Lambda x \quad (\text{VII, 32})$$

где $\Lambda = 10,1 \frac{a}{\gamma c_p}$ — максимальное увеличение температуры газа, отвечающее изменению степени превращения от 0 до 1 в адиабатических условиях. Оно равно котангенсу угла наклона адиабатической прямой на диаграмме $t-x$.

Для газовых смесей с различным содержанием двуокиси серы Λ имеет следующие значения:

Содержание SO ₂ , %	.	2	3	4	5	6	7	8	9
Λ	...	58	87	116	144	171	199	225	252
Содержание SO ₂ , %	.	10	11	12	14	17	20	62,5	
Λ	...	279	302	324	373	450	503	1234	

Диаграммы $t-x$ для газовых смесей, получаемых из различного сернистого сырья, могут быть построены, исходя из значений равновесных степеней превращения и оптимальных температур, приведенных в табл. 27, 28 и 30.

При построении адиабат приведенные выше значения Λ не могут быть использованы для газовых смесей, получаемых обжи-

* Объем 1 кг-мол двуокиси серы мы принимаем равным 22,4 м³, так как в условиях проведения процесса (малое парциальное давление двуокиси серы, высокие температуры) свойства двуокиси серы будут мало отклоняться от свойств идеального газа. Пользование молярным объемом двуокиси серы при нормальных условиях (21,8) привело бы к большей ошибке.

гом углистого колчедана. В этом случае надо учитывать изменение теплоемкости, обусловленное присутствием углекислоты.

При невысоких начальных концентрациях двуокиси серы (например, при переработке газовых смесей, полученных обжигом колчедана или сжиганием серы с воздухом), рассчитывая требуемое количество катализатора, можно пренебречь изменением времени соприкосновения за счет уменьшения объема газа в процессе реакции, считать коэффициент изменения объема α равным единице и, следовательно, можно пользоваться диаграммами $x - \frac{d\tau}{dx}$.

На рис. 51 и 52 приведены диаграммы $x - \frac{d\tau_0}{dx}$ для газовых смесей с начальной концентрацией двуокиси серы 7%, получаемых обжигом сернистого колчедана (рис. 51), и газа, получаемого сжиганием серы с воздухом при начальной концентрации двуокиси серы 9% (рис. 52).

С целью увеличения точности отсчетов диаграммы для разных интервалов степеней превращения построены в различных масштабах.

Для построения этих диаграмм использовано уравнение

$$\frac{dc_{\text{SO}_2}}{d\tau_0} = a \frac{dx}{d\tau_0} = k \frac{(x_p - x)^{0.8}}{x^{0.8}} \left(b - \frac{\alpha x}{2} \right) \frac{273}{T} \quad (\text{VII, 33})$$

Значения констант скорости реакции взяты из табл. 12 (стр. 153). В переходной области (440—460°) для малых степеней превращения использованы нижние предельные значения констант, а для высоких степеней превращения—верхние. Объем катализатора v_k , необходимый для достижения заданного изменения степени превращения, определяется из соотношения:

$$v_k = V \tau_0 \frac{\eta}{\zeta_2} \quad (\text{VII, 34})$$

где V —объем газовой смеси при нормальных условиях, проходящий через катализатор в 1 сек.;

τ_0 —фиктивное время соприкосновения газовой смеси с катализатором при нормальных условиях, сек.;

η —коэффициент запаса;

ζ_2 —средняя степень использования внутренней поверхности, зависящая от величины зерен катализатора и его пористой структуры.

Способ вычисления ζ_2 изложен на стр. 211 сл. Определение времени соприкосновения, необходимого для изменения степени превращения в заданных пределах, с помощью диаграмм $t-x$ и $x - \frac{d\tau_0}{dx}$ подробно изложено на стр. 240—244. Ниже приводится методика графического определения времени соприкосновения τ_0 для различных условий теплоотвода при окислении двуокиси серы на ванадиевых катализаторах.

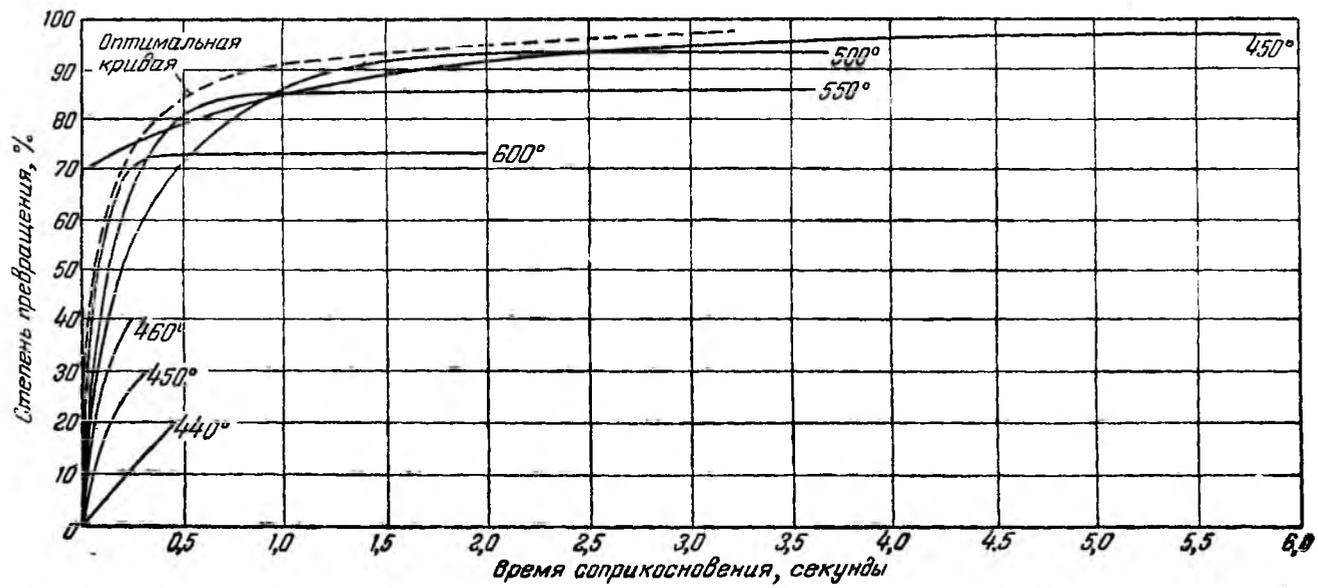


Рис. 53. Зависимость степени превращения от времени соприкосновения для окисления двуокиси серы (7% SO_2 , 11% O_2) на ванадиевом катализаторе при разных температурах.

Изотермический процесс. Время соприкосновения, необходимое для изменения степени превращения от x_1 до x_2 , равно площади диаграммы $x - \frac{d\tau_0}{dx}$, ограниченной соответствующей изотермой, ординатами x_1 и x_2 и осью абсцисс. На рис. 53 показано, как меняется τ_0 в зависимости от степени превращения при изотермическом проведении реакции при температурах 440—600°; кривые построены для газа, содержащего 7% двуокиси серы, без учета влияния внутренней диффузии.

Оптимальный температурный режим. Протекание процесса изображается на диаграмме $x - \frac{d\tau_0}{dx}$ кривой, огибающей семейство изотермических кривых. Необходимое время соприкосновения равно площади, ограниченной этой огибающей, ординатами x_1 и x_2 и осью абсцисс.

На рис. 53 зависимость степени превращения от времени соприкосновения для оптимального температурного режима показана пунктиром.

Адиабатический процесс. Прямая, изображающая протекание адиабатического процесса на диаграмме $t-x$, строится с помощью уравнения (VII,32). Определив по ней степени превращения, отвечающие температурам отдельных изотерм диаграммы $x - \frac{d\tau_0}{dx}$, нетрудно построить и на этой диаграмме кривую, изображающую рассматриваемый адиабатический процесс. Необходимое время соприкосновения и в этом случае равно площади, ограниченной этой кривой, ординатами x_1 и x_2 и осью абсцисс.

Общий случай. Сначала на диаграмме $t-x$ строится прямая, отвечающая адиабатическому протеканию процесса для газовой смеси заданного состава при той же начальной температуре. Кривая, отвечающая действительному процессу, будет отклонена от адиабаты в сторону низких температур на величину суммарного теплоотвода от слоя катализатора, в котором достигается данная степень превращения (количество отводимого тепла выражается в градусах изменения температуры газа). Построенная таким способом кривая переносится затем на диаграмму $x - \frac{d\tau_0}{dx}$ так же, как и для адиабатического процесса; ограниченная ею площадь соответствует необходимому времени соприкосновения.

Приведенные на рис. 51 и 52 диаграммы $x - \frac{d\tau_0}{dx}$ построены для гранулированного ванадиевого катализатора. Учитывая, что кажущиеся энергии активации для различных ванадиевых катализаторов приблизительно одинаковы, можно использовать эти же диаграммы для расчетов необходимого времени соприкосновения на других ванадиевых катализаторах. Постоянство кажущейся энергии активации означает, что для различных ванадиевых катализаторов отношение констант скорости реакции при всех температурах одинаково. Отношение значений необхо-

димого времени соприкосновения для двух катализаторов будет в таком случае равно отношению констант скорости реакции. Так, если τ_0 —необходимое время соприкосновения и k —константа скорости реакции для стандартного ванадиевого катализатора, τ'_0 —необходимое время соприкосновения в тех же условиях для другого ванадиевого катализатора, характеризующегося значением константы скорости реакции k' при той же температуре, то

$$\tau'_0 = \tau_0 \frac{k}{k'}$$

Расчет оптимальных концентраций двуокиси серы

Задача заключается в определении наиболее выгодной концентрации двуокиси серы в газовой смеси, поступающей на контактирование. Концентрация двуокиси серы в этой газовой смеси может поддерживаться на желаемом уровне, независимо от концентрации газа в отделениях обжига и очистки, путем добавления воздуха перед сушильными башнями.

При определении оптимальной концентрации надо учитывать, что от концентрации двуокиси серы зависит производительность всей аппаратуры контактной системы, расположенной после отделения очистки (сушильных башен, компрессора, контактного узла и абсорберов), а также расход энергии и затрата катализатора. Количественный учет влияния всех этих факторов представляет, однако, большие трудности. Поэтому, исходя из того, что ведущей операцией контактного производства является контактирование, мы положили в основу приближенного определения оптимальной концентрации двуокиси серы требование достижения максимальной производительности контактного аппарата при заданных сечении, гидравлическом сопротивлении и конечной степени превращения. Найденные таким путем значения оптимальных концентраций не имеют столь общего значения, как оптимальные температуры, и могут существенно корректироваться в зависимости от конкретных условий отдельных заводов. Предложенный метод полезен главным образом для сравнительной оценки газовых смесей, получаемых из различного сернистого сырья.

Газовые смеси, получаемые обжигом сернистого колчедана. Рассмотрим вначале, как влияет изменение состава газовой смеси на необходимый объем катализатора.

Время соприкосновения газа с ванадиевым катализатором, необходимое для достижения степени окисления x , определяется уравнением

$$\tau_0 = a \int_0^x \frac{(273 + t) x^{0.8} dx}{k (x_p - x)^{0.8} \left(b - \frac{ax}{2} \right) 273} \quad (\text{VII, 35})$$

Соответствующий объем катализатора, отнесенный к единице производительности, прямо пропорционален τ_0 и обратно пропорционален начальной концентрации двуокиси серы:

$$v_k \sim \tau_0 V \sim \frac{\tau_0}{a} = \int_0^x \frac{(273+t)x^{0.8} dx}{k(x_p-x)^{0.8} \left(b - \frac{ax}{2}\right) 273} \quad (\text{VII, 36})$$

С увеличением разбавления газа избыточным воздухом концентрация кислорода b растет, концентрация двуокиси серы a падает, а следовательно, растет множитель $\left(b - \frac{ax}{2}\right)$. Одновременно повышается и теоретически возможная степень превращения, а стало быть, увеличивается и второй множитель в знаменателе $(x_p-x)^{0.8}$. Таким образом, с разбавлением газа необходимый объем катализатора уменьшается. Это уменьшение зависит от температурного режима контактного аппарата. Будем полагать в дальнейшем, что процесс протекает в соответствии с оптимальной температурной кривой.

В табл. 31 приведены объемы ванадиевого катализатора, необходимые для достижения различных степеней превращения при переработке газовых смесей с различным содержанием двуокиси серы. При этом коэффициент запаса принят равным 1,5 и количество катализатора отнесено к производительности, равной 1 *t* моногидрата серной кислоты в сутки.

Таблица 31

Объемы ванадиевого катализатора, необходимые для достижения различных степеней превращения

Состав газа, %		Объем катализатора (<i>л</i>) при степени превращения в %		
SO ₂	O ₂	94	96	97
5	13,86	62,5	92,5	118
6	12,43	81	117	149,5
7	11	104	152	198
8	9,58	149,5	220	317,5
9	8,15	242	344	—

Как видно из табл. 31, с увеличением концентрации двуокиси серы необходимое количество катализатора возрастает вначале (при малых концентрациях) медленно, а в дальнейшем очень быстро. Поэтому с точки зрения затраты катализатора наиболее выгодной надо было бы признать работу на газовой смеси с малым содержанием двуокиси серы. Однако стоимость катализатора невелика по сравнению с остальными капитальными затратами и мало отражается на себестоимости продукции. Поэтому при определении оптимальной концентрации следует брать за основу

не производительность на единицу объема катализатора, а производительность контактного аппарата в целом.

Производительность контактного аппарата может быть повышена как путем увеличения сечения, так и путем увеличения высоты слоя массы. Увеличение сечения лимитируется трудностью равномерного распределения газа, увеличение же высоты слоя — быстрым ростом гидравлического сопротивления.

Диаметр аппаратов современных конструкций ограничивается 3,5—4 м, а высота слоя — достижением гидравлического сопротивления порядка 60 мм рт. ст.

При постоянной производительности и при постоянном сечении аппарата гидравлическое сопротивление должно резко возрасти при очень малых концентрациях двуокиси серы (вследствие увеличения объема перерабатываемого газа, а следовательно, и скорости его прохождения), и при очень больших (вследствие увеличения высоты слоя катализатора). Надо поэтому ожидать, что при некоторой промежуточной концентрации двуокиси серы гидравлическое сопротивление достигает минимального значения. При постоянной величине гидравлического сопротивления эта же концентрация двуокиси серы будет отвечать максимальной производительности аппарата. Наша задача сводится к определению этой оптимальной концентрации, обеспечивающей при постоянном предельном гидравлическом сопротивлении и постоянном сечении контактного аппарата максимальную его производительность.

Гидравлическое сопротивление слоя катализатора может быть вычислено из уравнений (I, 78) и (I, 79):

$$\Delta p = \left(\frac{36,3}{Re} + 0,4 \right) \frac{s}{m^3} \cdot \frac{\omega_{\Phi}^2}{2g} \gamma H$$

где согласно уравнению (I, 47)

$$Re = \frac{4\omega_{\Phi}}{sv}$$

В интервале значений критерия Рейнольдса, отвечающем условиям промышленного использования катализатора, зависимость гидравлического сопротивления от скорости газа может быть с достаточной точностью аппроксимирована с помощью степенной функции:

$$\Delta p = \text{const}_1 \omega_{\Phi}^{1,7} H \quad (\text{VII, 37})$$

Величина фиктивной линейной скорости газа, очевидно, прямо пропорциональна объему перерабатываемого газа, а следовательно, и производительности контактного аппарата Π , и обратно пропорциональна начальной концентрации двуокиси серы a :

$$\omega_{\Phi} = \text{const}_2 \frac{\Pi}{a} \quad (\text{VII, 38})$$

Высота слоя катализатора при постоянном сечении контактного аппарата прямо пропорциональна объему катализатора и, следовательно, прямо пропорциональна производительности контактного аппарата и необходимому времени соприкосновения и обратно пропорциональна начальной концентрации двуокиси серы:

$$H = \text{const}_3 \frac{\Pi \tau}{a} \quad (\text{VII}, 39)$$

Подставив эти величины в уравнение (VII, 37), получим:

$$\Delta p = \text{const}_4 \frac{\Pi^{2,7}}{a^{2,7}} \tau$$

Таким образом, при заданной предельной величине гидравлического сопротивления

$$\Pi = \text{const} \frac{a}{\tau^{0,37}} \quad (\text{VII}, 40)$$

Зная зависимость τ от концентрации газовой смеси, нетрудно построить кривые зависимости производительности аппарата от начальной концентрации двуокиси серы. Соответствующее построение выполнено на рис. 54 для конечных степеней превращения 0,92, 0,94, 0,96 и 0,97 при течении реакции по оптимальной температурной кривой. Значения производительности даны в условных единицах. Из кривых видно, что максимум производительности соответствует начальной концентрации двуокиси серы около 7,0%. Дальнейшее повышение концентрации двуокиси серы приводит к снижению производительности.

Итак, при работе на газе, получаемом в результате обжига сернистого колчедана в воздухе, оптимальная концентрация двуокиси серы, т. е. концентрация, обеспечивающая максимальную производительность контактного аппарата, составляет 7,0%.

Так как оптимальные концентрации, вычисленные указанным методом, зависят от многих других факторов, не учтенных в приведенном расчете, то в определенных условиях могут оказаться выгодными отклонения

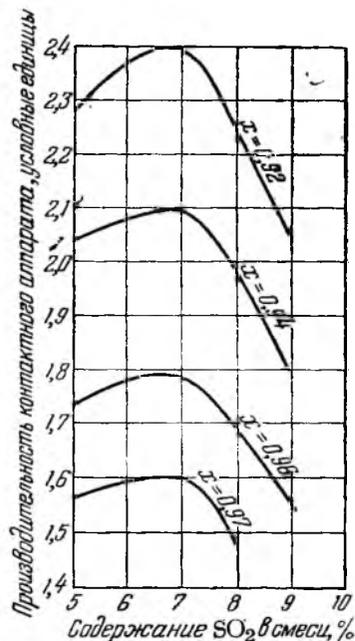


Рис. 54. Зависимость производительности контактного аппарата от начальной концентрации двуокиси серы при различных степенях превращения (для газа, получаемого обжигом колчедана в воздухе).

Влияние концентрации двуокиси серы на степень превращения, производительность аппарата и расход колчедана при контактировании в разных условиях газовых смесей, полученных обжигом сернистого колчедана

Состав газовой смеси, %			Первая стадия				Вторая стадия				Третья стадия				Увеличение производительности %	Увеличение расхода колчедана %
SO ₂	O ₂	N ₂	Температура °С		Степень превращения, %		Температура °С		Степень превращения, %		Температура °С		Степень превращения, %			
			входящий газ	выходящий газ	равновесная	действительная	входящий газ	выходящий газ	равновесная	действительная	входящий газ	выходящий газ	равновесная	действительная		

Контактирование при температурах, близких к оптимальным

7	11,0	82,0	—	—	—	97,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0
8	9,6	82,4	—	—	—	94,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11,8	2,3
9	8,2	82,8	—	—	—	90,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20,2	7,1

Контактирование в две стадии с промежуточным теплообменом

7	11,0	82,0	440	597	75,1	75,1	440	480	95,6	94,8	—	—	—	—	—	0	0
8	9,6	82,4	440	608	69,5	69,5	440	493	93,2	91,5	—	—	—	—	—	10	3,7
9	8,2	82,8	440	614	64,8	64,8	450	511	89,1	87,5	—	—	—	—	—	18	8,4

Контактирование в три стадии с промежуточным теплообменом

7	11,0	82,0	440	592	75,1	72,5	470	511	92,5	91,5	450	461	97,0	96,3	—	0	0
8	9,6	82,4	440	600	69,5	66,1	480	529	88,0	86,3	460	477	95,0	93,4	—	11,1	2,8
9	8,2	82,8	440	596	64,8	58,0	490	545	81,5	78,7	475	502	90,7	89,0	—	18,8	8,3

Примечание. Увеличение производительности и увеличение расхода колчедана выражены в процентах по отношению к производительности и расходу колчедана при контактировании газовой смеси, содержащей 7% двуокиси серы.

от найденного выше оптимального состава газовой смеси. Так, при ограниченной мощности компрессоров повышение концентрации двуокиси серы сверх найденного оптимума является единственным средством увеличения производительности без капитальных затрат, хотя при этом и снижается степень превращения.

В табл. 32 приведены найденные расчетным путем⁷ изменения степени превращения и производительности контактного аппарата с повышением концентрации двуокиси серы от 7 до 9% при контактировании в разных условиях.

При контактировании с промежуточным теплообменом повышение концентрации двуокиси серы, помимо снижения конечной степени превращения, приводит к повышению температуры максимального разогрева на 11° при контактировании газовой смеси, содержащей 8% двуокиси серы, и на 17° при контактировании газовой смеси, содержащей 9% двуокиси серы. Поэтому при повышении концентрации двуокиси серы в газовой смеси в первые по ходу газа части контактных аппаратов должен загружаться термостойкий катализатор.

Необходимо отметить, что увеличение производительности контактного аппарата путем повышения концентрации двуокиси серы сверх найденного оптимума целесообразно лишь тогда, когда исчерпаны возможности увеличения объема перерабатываемой газовой смеси.

Газовые смеси, получаемые обжигом углистого колчедана. Газовая смесь, полученная обжигом углистого колчедана, содержит при равной концентрации двуокиси серы меньше кислорода, чем газовая смесь, полученная при обжиге сернистого колчедана. Соответственно ниже и равновесные степени превращения. Значения времени соприкосновения τ_0 , необходимого для достижения заданной степени превращения, начинают поэтому быстро возрастать при концентрациях двуокиси серы более низких, чем в случае газовой смеси, получаемой при обжиге сернистого колчедана. Соответственно снижается и оптимальная концентрация, отвечающая максимальной производительности. Это снижение тем значительнее, чем выше содержание углерода в колчедане.

Количественный расчет может быть произведен графически с помощью уравнения (VII, 40). Значения τ_0 определяются с помощью огибающих кривых (оптимальный температурный режим) на диаграммах $x - \frac{d\tau_0}{dx}$.

Для углистого колчедана, содержащего 5% углерода ($[C]:[S] = 0,111$), найденная таким способом оптимальная концентрация двуокиси серы составляет 6,2%. При содержании в углистом колчедане 10% углерода ($[C]:[S] = 0,222$) она составляет всего 4,9%.

Для газовых смесей оптимального состава время соприкосновения, необходимое для достижения одинаковых степеней превращения, снижается с увеличением содержания углерода в кол-

Влияние содержания углерода в шихте на степень превращения, производительность аппарата и расход колчедана при контактировании в разных условиях газовых смесей, полученных обжигом углистого колчедана

Содержание углерода в шихте		Состав газовой смеси, %			Первая стадия				Вторая стадия				Третья стадия				Уменьшение производительности %	Увеличение расхода колчедана %	
					Температура °С		Степень превращения, %		Температура °С		Степень превращения, %		Температура °С		Степень превращения, %				
%	$\frac{[C]}{[S]}$	SO ₂	O ₂	CO ₂	входящий газ	выходящий газ	равновесная	действительная	входящий газ	выходящий газ	равновесная	действительная	входящий газ	выходящий газ	равновесная	действительная			
Контактирование при температурах, близких к оптимальным																			
0	0	7	11	0	—	—	—	97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0
5	0,111	7	8,55	2,36	—	—	—	94,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,2	2,2
10	0,222	7	6,19	4,72	—	—	—	89,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,5	7,5
Контактирование в две стадии с промежуточным теплообменом																			
0	0	7	11	0	440	597	75,06	75,16	440	480	95,5	94,8	—	—	—	—	—	0	0
5	0,111	7	8,55	2,36	440	593	72,6	72,6	440	480	94,1	91,5	—	—	—	—	—	3,4	3,4
10	0,222	7	6,19	4,72	450	588,5	68,0	66,6	460	502	89,0	86,6	—	—	—	—	—	8,7	8,7
Контактирование в три стадии с промежуточным теплообменом																			
0	0	7	11	0	440	592	75,1	72,5	440	511	92,5	91,5	450	461	97,0	96,3	0	0	
5	0,111	7	8,55	2,36	460	603	69,0	67,5	475	514	89,4	86,0	460	476	96,0	93,4	3,0	3,0	
10	0,222	7	6,19	4,72	470	595	64,5	60,3	500	538	81,3	78,2	475	495	90,2	87,9	8,7	8,7	

Примечание. Уменьшение производительности и увеличение расхода углистого колчедана выражены в процентах по отношению к производительности и расходу колчедана при контактировании газовой смеси, полученной обжигом безуглистого колчедана.

чедане. Однако объем газа, подлежащий переработке на единицу производительности контактного аппарата, возрастает обратно пропорционально концентрации двуокиси серы. Поэтому производительность контактного аппарата при постоянном количестве катализатора уменьшается.

На рис. 55 показано влияние содержания углерода в колчедане на оптимальную концентрацию двуокиси серы (кривая 1), объем (на единицу производительности) перерабатываемого газа (кривая 2) и производительность (при постоянном объеме катализатора и одинаковой конечной степени превращения) контактного аппарата (кривая 3). Эти зависимости могут быть использованы для определения наиболее выгодного содержания углистого колчедана в обжигаемой шихте.

Если мощность компрессора не позволяет увеличить объем перерабатываемого газа, то для сохранения производительности можно повысить концентрацию двуокиси серы в газовой смеси, мирясь с неизбежным снижением конечной степени превращения. В табл. 33 приведены вычисленные изменения конечной степени превращения и производительности в зависимости от содержания углерода в колчедане при концентрации двуокиси серы в газовой смеси, равной 7%, при оптимальном температурном режиме и в аппаратах с промежуточным теплообменом и контактированием в две и три стадии⁸.

Падение производительности в результате снижения конечной степени превращения при содержании углерода в шихте до 10% не превышает 9%. На такую же величину возрастают все расходные коэффициенты и себестоимость, если не учитывать разницу в стоимости колчедана.

При содержании углерода в колчедане выше 10% падение конечной степени превращения настолько значительно, что переработка газовой смеси, содержащей 7% двуокиси серы, становится нерациональной.

Газовые смеси, получаемые сжиганием серы. Газовые смеси, получаемые сжиганием серы, содержат больше кислорода, чем

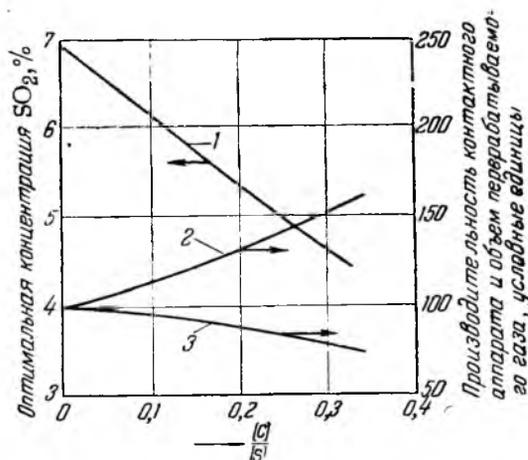


Рис. 55. Зависимость оптимальной концентрации двуокиси серы, объема перерабатываемого газа и производительности контактного аппарата от содержания углерода в углистом колчедане:

1 — оптимальная концентрация двуокиси серы; 2 — объем перерабатываемого газа на единицу производительности; 3 — производительность контактного аппарата.

обжиговой газ из колчедана с той же концентрацией двуокиси серы. Соответственно выше и оптимальная концентрация двуокиси серы, достигающая 8,5% [рассчитано с помощью уравнения (VII, 40)]. Необходимое время соприкосновения для газовой смеси, содержащей 8,5% двуокиси серы, при работе на сере приблизительно такое же, как и для газовой смеси, содержащей 7% двуокиси серы, получаемой обжигом колчедана. Таким образом, при переработке серы можно, не снижая степени превращения и не увеличивая количества катализатора, повысить концентрацию двуокиси серы в газовой смеси до 8,5% и тем самым повысить производительность системы на 20%. Единственным затруднением при этом является повышение температуры максимального разогрева до 615°, если минимально допустимую температуру газа, входящего в катализатор, принять равной 440°. Учитывая неизбежность колебаний температуры и неравномерность ее по сечению аппарата, можно опасаться еще больших перегревов. Поэтому при переработке серы в первые по ходу газа части аппарата необходимо загружать термостойкий катализатор.

Для газовых смесей, получаемых сжиганием серы, в табл. 34 приведены изменения степени превращения, температуры по слоям катализатора и производительности в зависимости от концентрации двуокиси серы (данные получены расчетным путем).

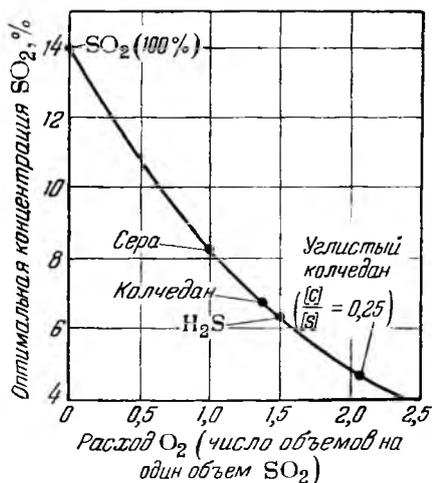


Рис. 56. Зависимость оптимальной концентрации двуокиси серы от объема кислорода, расходуемого на образование одного объема двуокиси серы, полученной при сжигании разного сернистого сырья в воздухе.

мальных концентраций двуокиси серы при обжиге в воздухе любого сернистого сырья.

Газовые смеси, получаемые смешением двуокиси серы с воздухом. Оптимальная концентрация смесей 100%-ной двуокиси серы с воздухом составляет 14%. Температура максимального разогрева при переработке 14%-ного газа настолько возрастает, что процесс контактирования нельзя осуществить в обычных контактных аппаратах. Специальные способы переработки газа такой концентрации описаны ниже на стр. 331.

Газовые смеси, получаемые обжигом любого сернистого сырья с воздухом. Полученные результаты можно обобщить для определения оптимальных концентраций двуокиси серы при обжиге в воздухе

Таблица 34

Влияние концентрации двуокиси серы на степень превращения, производительность аппарата и расход серы при контактировании в разных условиях газовых смесей, полученных сжиганием серы

Состав газовой смеси %			Первая стадия				Вторая стадия				Третья стадия				Увеличение производи- тельности %	Увеличе- ние расхода серы %
			Температура °С		Степень превращения %		Температура °С		Степень превращения %		Температура °С		Степень превращения %			
SO ₂	O ₂	N ₂	входя- щий газ	выхо- дящий газ	равно- весная	дейст- витель- ная	входя- щий газ	выхо- дящий газ	равно- весная	дейст- витель- ная	входя- щий газ	выхо- дящий газ	равно- весная	дейст- витель- ная		
Контактирование при температурах, близких к оптимальным																
7	14	79	—	—	—	98,0	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0
9	12	79	—	—	—	96,2	—	—	—	—	—	—	—	—	28,5	2,0
11	10	79	—	—	—	91,6	—	—	—	—	—	—	—	—	48,5	7,0
Контактирование в две стадии с промежуточным теплообменом																
7	14	79	440	600	76,6	76,6	440	482	96,3	96,2	—	—	—	—	1,4	0
9	12	79	440	621	68,5	68,3	440	505	93,2	93,0	—	—	—	—	25,1	3,2
11	10	79	440	633	61,2	61,2	440	525	88,3	88,0	—	—	—	—	45,2	9,0
Контактирование в три стадии с промежуточным теплообменом																
7	14	79	440	600	76,6	76,0	460	496	94,7	93,0	440	450	98,0	97,45	2,2	0
9	12	79	440	620	68,5	67,5	480	536	88,9	88,85	450	466	96,5	94,7	26,7	3,0
11	10	79	440	629	61,2	60,0	490	554	81,6	80,5	460	492	92,5	90,2	47,4	8,1

Примечание. Увеличение производительности выражено в процентах по отношению к производительности при контактировании газовой смеси, полученной обжигом безуглистого колчедана.

Увеличение расхода серы выражено в процентах по отношению к расходу серы при контактировании газовой смеси, полученной при сжигании серы и содержащей 7% SO₂.

Нетрудно убедиться, что оптимальная концентрация двуокиси серы при работе с воздухом определяется числом объемов кислорода, расходуемых при обжиге на образование одного объема двуокиси серы. На рис. 5б графически представлена зависимость оптимальной концентрации двуокиси серы от этой величины.

Полученный график позволяет определять оптимальные концентрации для любых новых видов сырья. Например, зная, что при сжигании сероводорода на образование одного объема двуокиси серы расходуется 1,5 объема кислорода, по графику (рис. 5б) можно найти оптимальную концентрацию двуокиси серы, которая в этом случае составляет 6,3%.

Этот способ определения оптимальной концентрации двуокиси серы пригоден только в случае обжига сернистого сырья в воздухе. При применении кислорода или обогащенных кислородом смесей оптимальные концентрации двуокиси серы будут выше.

Знание оптимальной концентрации необходимо при решении вопроса о рациональности применения того или иного вида сырья. Так, например, при переработке газа, полученного обжигом углистых колчеданов, концентрация двуокиси серы должна быть снижена, что приводит к уменьшению производительности установок, увеличению амортизационных и отчасти эксплуатационных расходов. Поэтому работа на углистом колчедане может быть выгодной лишь в тех районах, где разница в стоимости сернистого и углистого колчеданов будет компенсировать увеличение затрат, вызванное снижением производительности контактной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков, М. Г. Слинко, ЖПХ, 16, 377 (1943).
2. Г. К. Боресков, ЖФХ, 19, 92 (1945).
3. К. М. Малин, Г. Б. Блюм, А. Г. Сокальский, А. З. Юровский, М. М. Лифшиц и И. А. Капелиевич, ЖХП, 18, № 1, 8 (1941).
4. Г. К. Боресков, Физико-химический расчет контактных аппаратов. Труды Одесского хим. ин-та, вып. 1, 88 (1935); Сборник «Реконструкция сернокислотной и серной промышленности во второй пятилетке», М., 1934.
5. Д. А. Чернобаев, ЖХП, 15, № 9, 12 (1938).
6. Matsui, Kiyouga, J. Soc. Chem. Ind. Japan., 40, 466 в (1937).
7. Г. К. Боресков, Л. Г. Риттер, Хим. пром., № 5, 13 (1944).
8. Г. К. Боресков, Л. Г. Риттер, Хим. пром., № 2—3, 23 (1944).

Глава VIII

КОНТАКТНЫЕ АППАРАТЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ДВУОКСИ СЕРЫ

В контактном аппарате осуществляется окисление двуокиси серы до заданной степени превращения. Конструкция контактного аппарата должна обеспечивать протекание этого процесса с максимальной интенсивностью при возможно меньшей затрате катализатора. Как было показано выше, максимальная скорость реакции достигается при определенном изменении температуры по мере роста степени превращения. Осуществление этого оптимального температурного режима и является основным критерием совершенства конструкции контактного аппарата.

Из ряда возможных конструктивных решений, удовлетворяющих требованию соблюдения оптимального режима, надо отдать предпочтение наиболее простым, обеспечивающим легкость регулирования процесса, пуска аппарата, удобство ремонта и возможно меньшее гидравлическое сопротивление.

Для того чтобы процесс окисления протекал в соответствии с оптимальной температурной кривой, на всех стадиях контактирования от катализатора надо отводить тепло, так как реакция экзотермична, а оптимальная температура понижается с увеличением степени превращения.

Для определения количества тепла, которое необходимо отводить от единицы объема катализатора на данной стадии контактирования для соблюдения оптимального температурного режима, можно исходить из уравнения (VII, 23):

$$\left(\frac{\partial q}{\partial v_k}\right)_{\text{опт.}} = \frac{1}{1 + \alpha x} \left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\right)_{\text{опт.}} \left[c_{\Lambda}^0 Q - (1 + \alpha x) C_V \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{\text{опт.}} \right]$$

Заменяв в этом уравнении начальную молярную концентрацию двуокиси серы объемным процентным содержанием $a = 100 \cdot 22,4 \cdot c_{\Lambda}^0$ и введя коэффициент запаса η , получим:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial v_k}\right)_{\text{опт.}} = \frac{1}{(1 + \alpha x) \eta} \left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\right)_{\text{опт.}} \left[\frac{aQ}{2240} - (1 + \alpha x) C_V \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{\text{опт.}} \right] \quad (\text{VIII, 1})$$

Если в уравнение (VIII,1) подставлять степень превращения (x) в долях единицы, фиктивное время соприкосновения при нор-

мальных условиях (τ_0) в секундах, молярную теплоту окисления двуокиси серы (Q) в ккал/кг-мол и объемную теплоемкость (C_V) в $\text{ккал/м}^3 \cdot \text{град}$, то количество тепла $\left(\frac{dq}{dv_k}\right)_{\text{опт.}}$, которое для соблюдения оптимального температурного режима необходимо отводить от единицы объема катализатора на данной стадии контактирования, будет выражаться в $\text{ккал/м}^3 \cdot \text{сек}$.

Значения $\left(\frac{dx}{d\tau_0}\right)_{\text{опт.}}$ — производной степени превращения по времени соприкосновения для оптимального температурного режима — равны обратным значениям ординат кривой, огибающей семейства изотерм на диаграммах $x - \frac{d\tau_0}{dx}$.

Значения $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{\text{опт.}}$ — производной температуры по степени превращения для оптимального температурного режима — нетрудно найти по кривой оптимальных температур на диаграммах $t - x$ путем графического дифференцирования.

Расчетные данные, приведенные в табл. 35 и на рис. 48 (стр. 246), показывают, что количество тепла, которое необходимо отвести от катализатора, резко изменяется по высоте слоя катализатора.

Таблица 35

Количество тепла $\left(\frac{\partial q}{\partial v_k}\right)_{\text{опт.}}$, которое необходимо отводить от катализатора при разных степенях превращения

Степень превращения x %	Фиктивное время соприкосновения (с учетом коэффициента запаса) τ_0 секунды	$\left(\frac{\partial q}{\partial v_k}\right)_{\text{опт.}} \cdot 10^{-4}$ ккал/м ³ ·час	Степень превращения x %	Фиктивное время соприкосновения (с учетом коэффициента запаса) τ_0 секунды	$\left(\frac{\partial q}{\partial v_k}\right)_{\text{опт.}} \cdot 10^{-4}$ ккал/м ³ ·час
65	0,185	46	88	1,01	6,4
70	0,256	32	90	1,29	5,0
75	0,36	22	92	1,73	3,8
80	0,51	14,5	94	2,40	2,5
84	0,67	9,8	96	3,60	1,4
86	0,85	8,0			

Примечание. Расчет выполнен по уравнению (VIII,1) для ванадиевого катализатора при коэффициенте запаса, равном 1,5, для газовой смеси, содержащей 7% SO₂, 11% O₂ и 82% N₂.

От первых по ходу газа слоев катализатора должно отводиться гораздо больше тепла, чем от последних. Приведенные в табл. 35 значения $\left(\frac{dq}{dv_k}\right)_{\text{опт.}}$ меняются более чем в 30 раз. Если продолжить таблицу в сторону меньших значений времени соприкосновения, то разница проявится еще резче.

При отводе тепла путем теплообмена со свежим газом трудно отводить больше 250 000—300 000 ккал/м³·час без значительного усложнения конструкции аппарата, т. е. достижение оптимального температурного режима на первых стадиях контактирования оказывается невыполнимым.

Возможность реализации оптимального температурного режима в начале процесса контактирования ограничивается, кроме того, и пределом термической устойчивости ванадиевых катализаторов. Для первых стадий контактирования оптимальные температуры очень высоки, между тем как активность ванадиевых катализаторов начинает снижаться уже при 620—650°. Но и при этой температуре начинать процесс нецелесообразно, так как вследствие чрезвычайно большой начальной скорости реакции неизбежен перегрев первых слоев катализатора. С другой стороны, для того чтобы достигнуть степени превращения, равной 60%, требуется, благодаря высокой начальной скорости реакции, ничтожная доля от общего количества катализатора. Поэтому отклонения от оптимального температурного режима на первых стадиях контактирования не имеют практического значения. Так, время соприкосновения τ , необходимое для достижения степени превращения, равной 60%, при проведении процесса по оптимальной температурной кривой составляет 0,115 сек., а при адиабатическом процессе, в зависимости от начальной температуры, имеет следующие значения*:

при 430°	0,305 сек.
» 440°	0,201 »
» 450°	0,162 »
» 460°	0,146 »
» 475°	0,123 »

Таким образом, при адиабатическом проведении процесса необходимое время соприкосновения при 475° всего на 0,008 сек. больше, чем при оптимальном температурном режиме, что составляет 0,3% от времени соприкосновения, необходимого для завершения реакции (3 сек. при $x=0,97$). Даже при 450° увеличение времени соприкосновения составляет всего около 1,5%. Таким образом, нет необходимости начинать процесс при высокой температуре; первый этап окисления рационально осуществлять адиабатически при начальной температуре 460—470° и лишь после достижения оптимальной температуры начинать отводить тепло с интенсивностью, определяемой уравнением (VIII, 1). Если адиабатический процесс начинается при 460—470°, то оптимальная температура достигается при степени превращения 57—63% и состав-

* Здесь и в дальнейшем все числовые значения относятся к газовой смеси, содержащей в исходном состоянии 7% двуокиси серы, 11% кислорода и 82% азота.

ляет 595—605°. Время соприкосновения, необходимое для достижения оптимальной температуры, равно 0,13—0,15 сек., что соответствует примерно 5% от общего времени соприкосновения, необходимого для завершения реакции (рис. 53 на стр. 260).

Таким образом, начальные участки кривой необходимого отвода тепла, требующие наибольшей интенсивности теплообмена, на практике не реализуются.

Сплошная кривая на рис. 57 изображает на диаграмме $t-x$ рекомендуемое сочетание адиабатического и оптимального температурных режимов. Хотя при адиабатическом разогреве степень

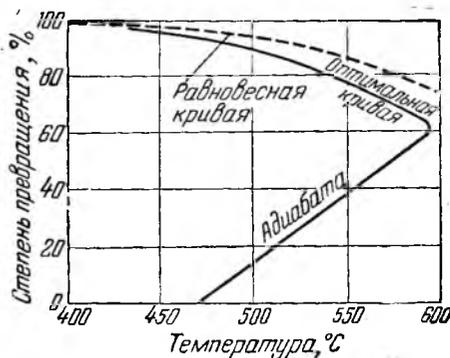


Рис. 57. Рекомендуемый температурный режим процесса контактирования.

превращения достигает 60%, эта стадия процесса протекает в очень небольшом объеме катализатора и для подавляющей части последнего (свыше 95%) требование соблюдения необходимого теплоотвода остается в силе.

Отвод тепла от реагирующих газов в процессе контактирования может осуществляться самыми разнообразными способами. Соответственно этому и число конструкций контактных аппаратов, приводимых в патент-

ной литературе, чрезвычайно велико. В настоящей работе мы ограничимся рассмотрением последовательного развития основных конструктивных форм контактных аппаратов.

Рассмотрим первоначально конструкции контактных аппаратов для переработки газовой смеси наиболее распространенного состава, содержащей от 4 до 9% двуокиси серы. Специальные конструкции, служащие для переработки более концентрированных смесей, будут описаны в отдельном разделе.

В зависимости от того, каким способом осуществляется снижение температуры вдоль основной части слоя катализатора, конструкции контактных аппаратов разделяются на два класса:

- I) контактные аппараты с *отводом тепла*,
- II) контактные аппараты с *охлаждением путем ввода более холодного газа*.

В громадном большинстве случаев температура газовой смеси, поступающей на контактирование, ниже необходимой для начала реакции (440—470°), и перед входом в слой катализатора газовая смесь должна быть подогрета. Очевидно, что этот подогрев целесообразно совместить с теплоотводом. Поэтому почти во всех конструкциях контактных аппаратов первого класса охлаждение в процессе реакции осуществляется путем теплообмена со свежей газовой смесью.

По способу теплообмена контактные аппараты можно разбить на две основные группы:

1) аппараты с *промежуточным теплообменом*, в которых реакция окисления двуокиси серы и теплообмен проводятся раздельно, последовательными этапами;

2) аппараты с *внутренним теплообменом*, в которых отвод тепла осуществляется одновременно с реакцией, теплообмен происходит между катализатором и холодной газовой смесью.

В аппаратах с промежуточным теплообменом контактирование осуществляется в две или большее число стадий. Наиболее распространенной установкой для контактирования в две стадии с промежуточным теплообменом является контактный узел системы Герресгофф-Байера. В дальнейшем были разработаны конструкции контактных аппаратов с контактированием в три или больше стадий.

Аппараты с внутренним теплообменом можно разбить на подгруппы, в зависимости от формы теплообменных элементов. Наиболее широкое распространение получили: а) *аппараты, в которых катализатор помещается внутри трубок*, и б) *аппараты с двойными, концентрически расположенными трубками* (так называемыми трубками Фильда), в которых катализатор располагается в межтрубном пространстве.

Если газовая смесь поступает на контактирование достаточно подогретой (например, при переработке чистой серы или сероводорода), теплообмен со свежей газовой смесью заменяется частично или полностью охлаждением воздухом или теплообменом с кипящей водой с целью получения пара.

Известно также большое число конструкций контактных аппаратов, в которых одновременно используются различные способы снижения температуры вдоль слоя катализатора, например промежуточный и внутренний теплообмен или теплоотвод и добавление холодной газовой смеси.

§ 1. КОНТАКТНЫЕ АППАРАТЫ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ТЕПЛООБМЕНОМ

Контактирование в две стадии

Наиболее распространенный контактный узел с контактированием в две стадии состоит из двух контактных аппаратов и двух теплообменников (рис. 58). Свежая газовая смесь, после сжатия в турбокомпрессоре имеющая температуру 50—60°, проходит последовательно через межтрубные пространства теплообменников 3 и 4, где путем теплообмена с газом, выходящим из контактных аппаратов, подогревается до температуры, достаточной для начала реакции. Затем газ поступает в контактный аппарат 1, где проходит через слой катализатора и значительно разогревается за счет тепла реакции. По выходе из первого аппарата газ проходит по трубкам второго (промежуточного) теплообменника 4, где отдает свое избыточное тепло свежему газу, и направляется во

второй контактный аппарат 2. Здесь заканчивается процесс контактирования, и температура газа вновь повышается, но значительно меньше, чем в первом контактном аппарате. После второго

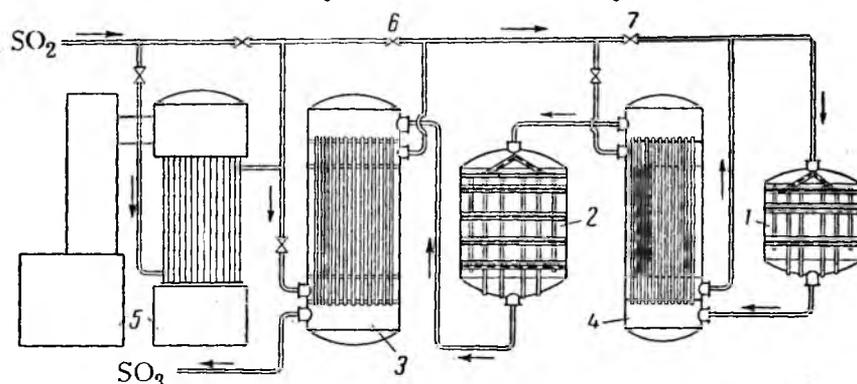


Рис. 58. Схема контактного узла с промежуточным теплообменом и контактированием в две стадии:

1—первый контактный аппарат; 2—второй контактный аппарат; 3—первый теплообменник; 4—второй теплообменник; 5—сжигатель; 6, 7—задвижки.

контактного аппарата газ проходит по трубкам первого теплообменника 3, где его тепло используется для подогрева свежего газа.

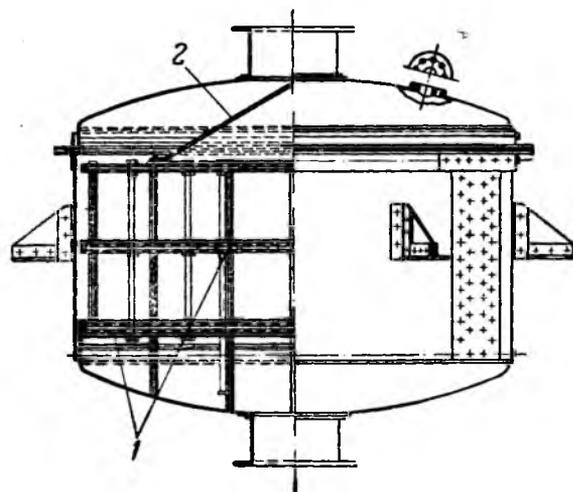


Рис. 59. Контактный аппарат с промежуточным теплообменом:

1—полки для катализатора; 2—конус для распределения газа.

Внутри котла расположены горизонтальные решетчатые полки 1 для катализатора. Кожух аппарата чугунный или стальной. Над верхней решеткой контактного аппарата

Контактные аппараты, теплообменники и соединительные газоходы тщательно изолируются диатомитовым кирпичом, шлаковатой или совелитом. Процесс, происходящий в контактных аппаратах, близок к адиабатическому, так как теплоотдача через стенки невелика по сравнению с теплотой реакции.

Контактный аппарат (рис. 59) представляет собой цилиндрический котел со съёмной верхней крышкой.

рата помещен дырчатый конус 2 для равномерного распределения газа по всему сечению аппарата.

В первом контактном аппарате имеются две, а во втором четыре полки для катализатора. Расстояние между отдельными слоями катализатора составляет всего около 50 мм. Катализатор располагают не сплошным слоем, а на нескольких полках с целью уменьшения давления на нижние слои и возможности промежуточного перемешивания газа.

При производительности контактного узла 36 т моногидрата в сутки контактные аппараты имеют следующие размеры:

	1-й аппарат	2-й аппарат
Высота, мм	2150	3100
Внутренний диаметр, мм	2100	2100
Число полок	2	4
Расстояние между полками, мм	370	370

В первый аппарат загружают 2—2,5 м³ ванадиевого катализатора, во второй 4,5—5 м³.

Теплообменник (рис. 60) представляет собой стальной вертикальный цилиндр, внутри которого помещены трубы, развальцованные в верхней и нижней решетках. Для повышения интенсивности теплообмена между трубными решетками установлены дополнительные решетки с отверстиями, благодаря чему газ омывает трубки в направлении, перпендикулярном оси трубок. Горячий газ проходит по трубкам сверху вниз, а холодный в межтрубном пространстве снизу вверх.

Ниже приведены основные размеры теплообменников для контактного узла производительностью 36 т моногидрата в сутки:

	1-й теплообменник	2-й теплообменник
Высота, мм	5300	5300
Внутренний диаметр, мм	1700	1400
Расстояние между решетками, мм	3610	3610
Диаметр труб, мм	46/51	46/51
Число труб	503	349
Поверхность нагрева, м ²	282	198

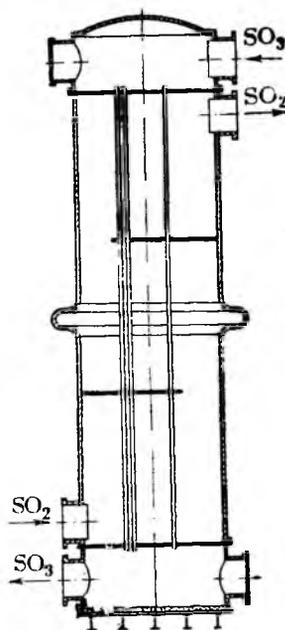


Рис. 60. Теплообменник

Огневой подогреватель состоит из топки и теплообменника. Нагреваемый газ проходит в межтрубном пространстве теплообменника снизу вверх. Топочные газы разбавляются воздухом для снижения температуры до желаемого уровня и проходят далее по трубкам теплообменника сверху вниз. Тем-

пература топочных газов при входе в теплообменник не должна превышать 650° во избежание деформации трубной решетки и трубок. При пуске контактного узла температура топочных газов должна повышаться постепенно, не быстрее чем на 100° в час.

Огневой подогреватель служит для разогрева аппаратов при пуске, а также для дополнительного подогрева газа при пониженной концентрации двуокиси серы, когда тепла реакции недостаточно для сведения теплового баланса контактного узла. Для регулирования температуры в контактных аппаратах служат задвижки 6 и 7 (рис. 58) на отводных газопроводах, отключающих

теплообмен. Открывая задвижку 6, увеличивают количество холодного газа, проходящего мимо первого теплообменника. Соответственно этому количество тепла, отнимаемого от горячего газа, уменьшается и температура выхода его из первого теплообменника возрастает. Таким образом, открывание задвижки 6 приводит к увеличению потери тепла с выходящим газом и понижению температуры в обоих контактных аппаратах. Открывая задвижку 7, увеличивают количество холодного газа, проходящего мимо второго теплообменника. Вследствие этого температура газа, входящего в первый контактный аппарат, понижается. Одновременно по той же причине уменьшается охлаждение горячего газа во втором теплообменнике и температура газа, входящего во второй контактный аппарат, повышается. Задвижка 7 служит, таким образом, для регулировки распределения тепла между первым и вторым контактными аппаратами. Если при полностью закрытой задвижке 6 температура в обоих аппаратах низка, следует включить огневой подогреватель.

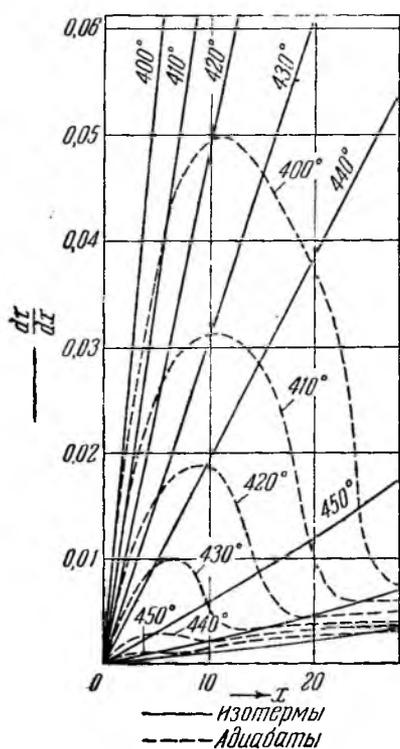


Рис. 61. Скорость начальных стадий контактирования при разных температурах.

Для оценки рациональности температурного режима в аппаратах рассматриваемой конструкции изобразим этот режим на диаграмме $t-x$. Минимально допустимая температура газа, входящего в катализатор, составляет $430-440^{\circ}$. При более низких температурах константы скорости реакции очень малы и первичный разогрев протекает слишком медленно. Это видно из рис. 61,

где построены адиабаты, соответствующие началу реакции при различных температурах.

Зная начальный состав газа, можно построить на графике $t-x$ прямую, отвечающую адиабатическому протеканию процесса в первом аппарате. Возможная степень превращения ограничивается равновесной кривой и при переработке газовой смеси, содержащей 7% двуокиси серы, составляет около 75%. При этом температура значительно выходит за пределы оптимальной зоны, и процесс заканчивается вблизи равновесной кривой. Можно было бы, конечно, ограничиться в первом контактном аппарате меньшей степенью превращения и поддерживать температуру в пределах оптимальной зоны, но это еще более ухудшило бы и без того неблагоприятные условия работы второго контактного аппарата и привело бы к снижению конечной степени превращения.

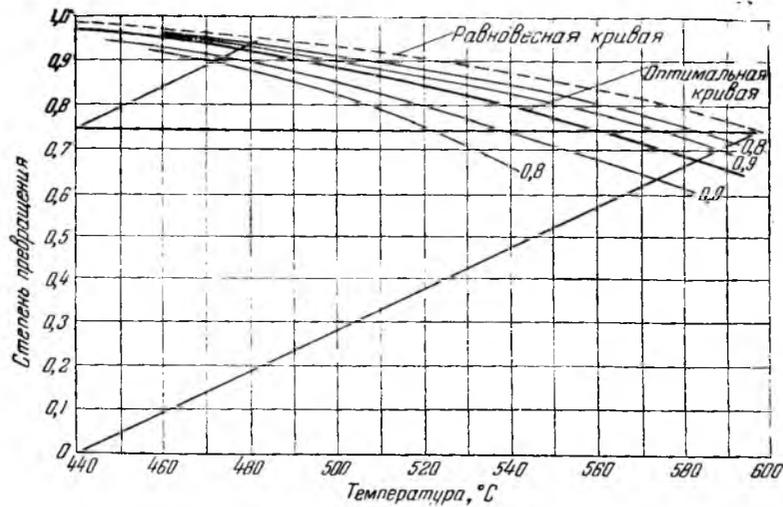


Рис. 62. Диаграмма $t-x$ при контактировании в две стадии с промежуточным теплообменом.

Процесс охлаждения газа после первой стадии контактирования изобразится на диаграмме $t-x$ прямой, параллельной оси абсцисс. Охлаждать газ можно также лишь до 440° , так как при более низких температурах начальная скорость реакции во втором контактном аппарате становится слишком малой. Пренебрегая потерей тепла во втором контактном аппарате, протекающий в нем процесс можно изобразить прямой, параллельной адиабате первого аппарата. Из полученного графика (рис. 62) видно, что температурные условия протекания реакции в обоих аппаратах значительно отклоняются от оптимальных. В начале процесса температура слишком низка, в конце, наоборот, слишком высока. Процесс в обоих аппаратах лишь частично протекает в зоне опти-

мальных температур. Поэтому конечная степень превращения мала и степень использования катализатора не превышает 40%.

Таким образом, при контактировании в две стадии с промежуточным теплообменом на ванадиевых катализаторах газовых смесей, содержащих 7% двуокиси серы, не только не удастся поддерживать оптимальные температурные условия, но даже при большой затрате катализатора нельзя достичь высоких степеней превращения.

Более благоприятные результаты получаются при переработке разбавленного газа (вследствие уменьшения разогрева за счет тепла реакции). Так, при концентрации двуокиси серы, равной 5%, возможная степень превращения в первом аппарате повышается до 83% и во втором—до 96%. Более высокая конечная степень превращения достигается также при работе с платиновыми катализаторами благодаря понижению минимально допустимой температуры газа, входящего в катализатор. Однако и в этих случаях степень использования катализатора очень низка.

Контактирование в три и более стадий

Контактные аппараты с промежуточным теплообменом и контактированием в две стадии не удовлетворяют, как показано выше, основному требованию,—не обеспечивают соблюдение оптимального температурного режима.

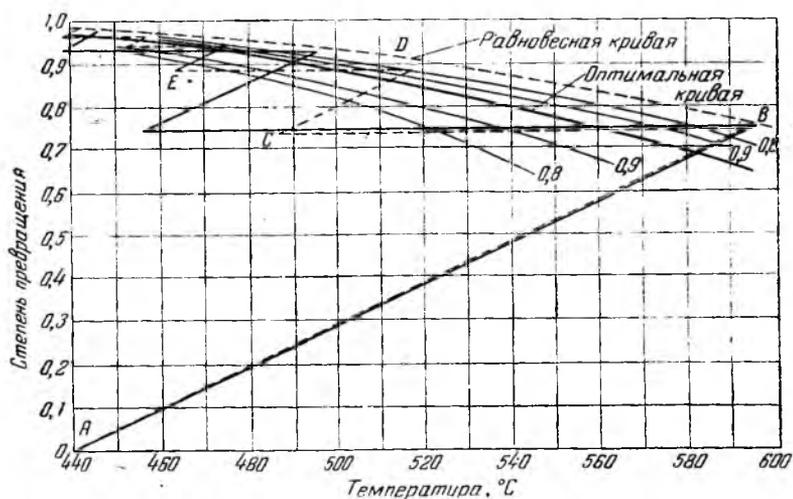


Рис. 63. Диаграмма $t-x$ при контактировании в три и пять стадий.

Этот недостаток может быть, однако, устранен путем увеличения числа стадий контактирования. Из рис. 63 видно, что с увеличением числа стадий контактирования удастся все теснее приблизить режим процесса к оптимальному температурному режиму.

Увеличение числа стадий имеет, однако, и отрицательные стороны. Оно приводит к увеличению числа аппаратов, усложняет коммуникации и удорожает контактный узел. Одновременно усложняется и регулировка, так как число регулирующих задвижек должно быть равно числу стадий контактирования.

На рис. 64 представлена общая схема многоступенчатого контактного узла с промежуточным теплообменом. Поступающий на контактирование газ последовательно проходит межтрубные пространства теплообменников от последнего (8) к первому (5), где подогревается до температуры, достаточной для начала реакции на ванадиевом катализаторе (435—445°). Подогретый газ проходит через катализатор в первом аппарате 1, частично охлаждается в трубках первого теплообменника 5, вновь контактируется во втором аппарате 2 и охлаждается во втором теплообменнике 6 и т. д. вплоть до последнего контактного аппарата 4 и последнего теплообменника 8.

Последний теплообменник служит для предварительного подогрева свежего газа за счет тепла газов, выходящих из последнего контактного аппарата. Температура предварительного подогрева, измеряемая в точке А, определяется из теплового баланса контактного узла. Она равна температуре газа, выходящего из

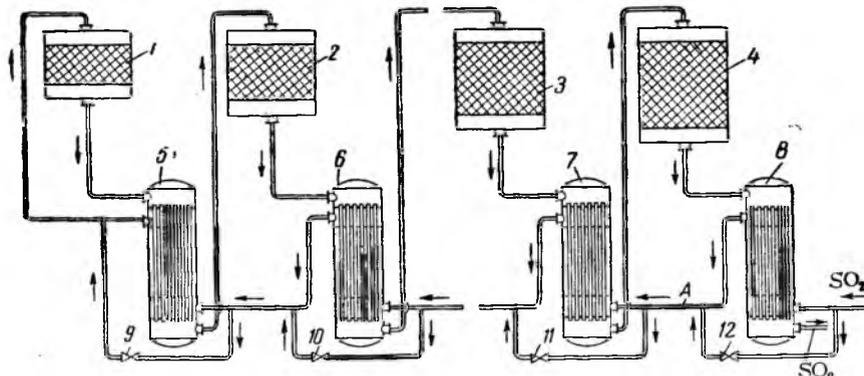


Рис. 64. Схема многоступенчатого контактного узла с промежуточным теплообменом:

1, 2, 3, 4—контактные аппараты; 5, 6, 7, 8—теплообменники; 9, 10, 11, 12—завдвижки.

последнего слоя, минус теоретический разогрев газа в результате реакции, плюс изменение температуры газа, отвечающее потерям тепла наружу.

Температура газа, выходящего из последнего слоя катализатора, должна равняться оптимальной температуре при конечной степени превращения и обычно лежит вблизи 440°. Относительные потери тепла через стенки аппаратов и газопроводов обычно невелики и соответствуют изменению температуры газа на 8—12°. В случае газовой смеси, содержащей 7% двуокиси

серы, теоретический разогрев в результате реакции составляет около 200° . Соответственно этому температура предварительного подогрева равна приблизительно 250° . При уменьшении концентрации двуокиси серы температура предварительного подогрева повышается на $28,5^{\circ}$ на каждый процент двуокиси серы.

Регулировка температуры газа, входящего в первый контактный аппарат, производится с помощью первой задвижки 9, направляющей часть газа мимо первого промежуточного теплообменника непосредственно в контактный аппарат. Температура газа, входящего во второй контактный аппарат, регулируется с помощью второй задвижки 10, направляющей часть газа мимо второго промежуточного теплообменника, и т. д. Температура газа в последнем контактном аппарате при постоянной концентрации зависит только от температуры газа, входящего в контактный узел (точка А), и регулируется с помощью последней задвижки 12, направляющей часть холодного газа мимо последнего теплообменника.

Для упрощения коммуникаций и экономии места часто отдельные слои катализатора и промежуточные теплообменники располагают непосредственно друг над другом. Так, например, Д.Ф. Терентьевым¹ была предложена конструкция, объединяющая в одном аппарате пять слоев катализатора и четыре промежуточных теплообменника с горизонтальными трубками (рис. 65). Сходная конструкция с семью ступенями контактирования была предложена Фаузером². Оригинальные схемы охлаждения в аппаратах с промежуточным теплообменом предложил П. А. Афанасьев³.

В последние годы в США стали применять четырехступенчатые контактные аппараты с промежуточным теплообменом⁴. Газ, полученный сжиганием чистой серы, отдает часть своего тепла в паровом котле и с температурой $405-415^{\circ}$ поступает в первый слой катализатора. Катализатор располагается на чугунных решетках. Пройдя первый слой катализатора, газ с температурой $595-605^{\circ}$ поступает в паровой котел, в котором охлаждается до $425-435^{\circ}$. Далее газ проходит последовательно три слоя катализатора. Теплообменники между вторым и третьим слоем и между третьим и четвертым используются как перегреватели пара. Степень превращения после первого слоя составляет 70%, а после четвертого достигает 97,5—98%.

Своеобразно протекает теплообмен в контактном аппарате, изображенном на рис. 66. Основное охлаждение газа после частичного контактирования в верхней части аппарата осуществляется в выносном теплообменнике. Дополнительно тепло отводится между отдельными слоями катализатора обеих половин аппарата путем теплообмена с холодным газом, омывающим стенки аппарата.

Холодная газовая смесь, содержащая 7—8% двуокиси серы, направляется частью в теплообменник 1, частью на охлаждение стенок аппарата. После теплообмена оба потока соединяются.

Газ проходит через теплообменник 2, где нагревается за счет тепла газов, выходящих из нижней части контактного аппарата, и затем поступает в теплообменник 3, где нагревается за счет тепла газов, выходящих из верхней части контактного аппарата. На-

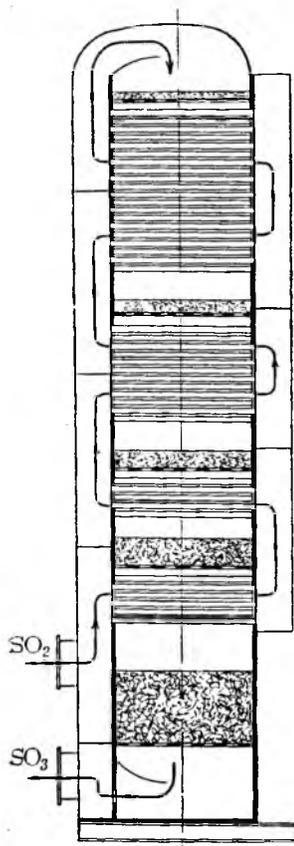


Рис. 65. Пятиступенчатый контактный аппарат Терентьева.

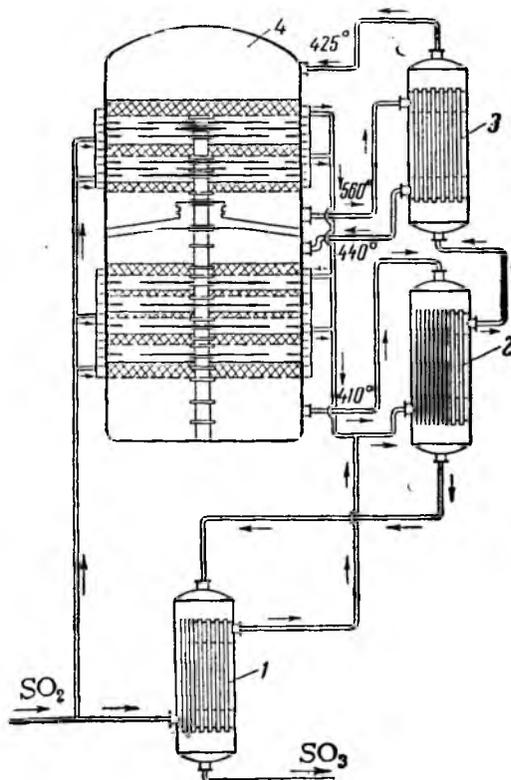


Рис. 66. Схема контактного узла с промежуточным теплообменом и дополнительным отводом тепла через стенки контактного аппарата: 1, 2, 3—теплообменники; 4—контактный аппарат.

гретый до 425° газ из теплообменника 3 поступает в верхнюю часть контактного аппарата, в которой имеется три слоя катализатора. После прохождения первого и второго слоев газ отбрасывается с помощью специальных перегородок к периферии для охлаждения.

Из верхней части аппарата газ с температурой 560° поступает в теплообменник 3, где охлаждается до 440° , после чего поступает в нижнюю часть контактного аппарата, содержащую пять слоев катализатора, между которыми газ охлаждается у боковых

стенок, так же как и в верхней части аппарата. Из нижней части аппарата газ выходит с температурой 410°. Конечная степень превращения достигает 98%.

Кожух контактного аппарата сварной, из 15-миллиметровой стали. Чугунные направляющие пластины опираются на центральную чугунную колонну. Внутри охлаждающих рубашек к стенкам кожуха аппарата приварены ребра для улучшения теплоотвода.

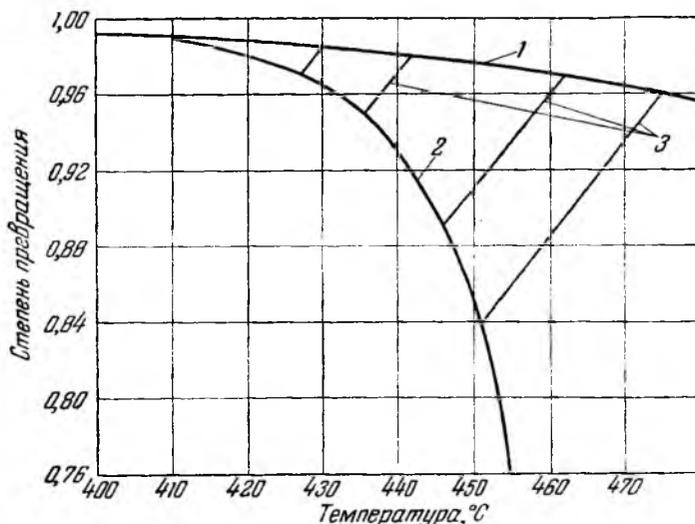


Рис. 67. Зависимость минимальной температуры газа, входящего в катализатор, от степени превращения:
1—равновесные степени превращения; 2—температуры зажигания;
3—адиабаты.

При конструировании аппаратов с промежуточным теплообменом прежде всего должно быть выбрано число стадий контактирования. Как уже указывалось выше, с ростом числа стадий возрастает степень использования катализатора. Если ограничиться конечной степенью превращения порядка 96%, то уже при трех стадиях контактирования достигается приемлемая степень использования катализатора (около 0,7) и в дальнейшем увеличении числа стадий нет необходимости. Для достижения более высокой конечной степени превращения число стадий должно быть увеличено. Это связано с тем, что при высоких степенях превращения равновесные температуры приближаются к температурам зажигания, зависящим от равновесия реакции образования сульфата ванадила, и суживаются интервалы возможных изменений температуры и степеней превращения при адиабатическом течении процесса в отдельных слоях (рис. 67).

Температура зажигания зависит от рода катализатора. Поэтому кривая 2 на рис. 67 показана условно, в предположении, что при степени превращения 50% (условия, наиболее выгодные для образования сульфата ванадила) температура диссоциации равна 460°. Зависимость температуры диссоциации от степени превращения выражается уравнением

$$P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{SO}_3} = a^2 x(1-x) = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

где $Q = 69,1$ ккал/моль — теплота диссоциации двух молекул сульфата ванадила.

Отсюда уменьшение температуры диссоциации сульфата ванадила при степени превращения x составит:

$$\Delta T = \frac{2,3 \cdot RT_{\text{ср.}}^2}{69 \cdot 100} \lg \frac{0,25}{x(1-x)}$$

На основании последнего уравнения и построена кривая 2.

Адиабаты 3 (рис. 67) показывают, что с ростом конечной степени превращения быстро уменьшается максимально возможное изменение степени превращения в одном слое. Так, при конечной степени превращения 0,96 это изменение достигает 12% (от 0,84 до 0,96), при 0,97 уменьшается до 8% (от 0,89 до 0,97), при 0,98 до 3% (от 0,95 до 0,98) и при 0,985 до 1,5% (от 0,97 до 0,985). Соответственно этому, если при трех стадиях контактирования достигается степень превращения 0,96—0,97, то для повышения конечной степени превращения до 0,98—0,985 необходимо четыре стадии.

Методика расчета контактных аппаратов с промежуточным теплообменом

При проектировании контактных аппаратов обычно задают: производительность, состав газовой смеси или обжигаемого сырья, конечную степень превращения, допустимое гидравлическое сопротивление и свойства катализатора (значения констант скорости реакции, размер зерен, насыпной вес).

В результате расчета должны быть определены начальные и конечные температуры и конечные степени превращения для всех стадий, объемы катализатора в отдельных слоях, основные размеры аппарата (диаметр, высота отдельных поясов), поверхность и основные размеры промежуточных теплообменников, температура газа на входе в аппарат.

Определение температур и степеней превращения в отдельных слоях катализатора. Легко убедиться, что даже при заданных конечной степени превращения и числе стадий существует бесконечно большое число способов распределения температур и изменений степени превращения между отдельными слоями катализатора. Из всех возможных вариантов необходимо выбрать наиболее выгодный, т. е. обеспечивающий минимальный расход катализатора.

Пусть $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ — необходимые времена соприкосновения газовой смеси с катализатором; x_1, x_2, \dots, x_n — соответствующие конечные степени пре-

скорость реакции по всей высоте слоя, а следовательно, уменьшалась бы величина τ_i .

Адиабаты, изображающие на диаграмме $x - \frac{d\tau}{dx}$ протекание процесса в отдельных слоях катализатора (рис. 68), должны поэтому касаться оптимальной кривой 1, огибающей изотермы. Величина τ_i равна площади, ограничен

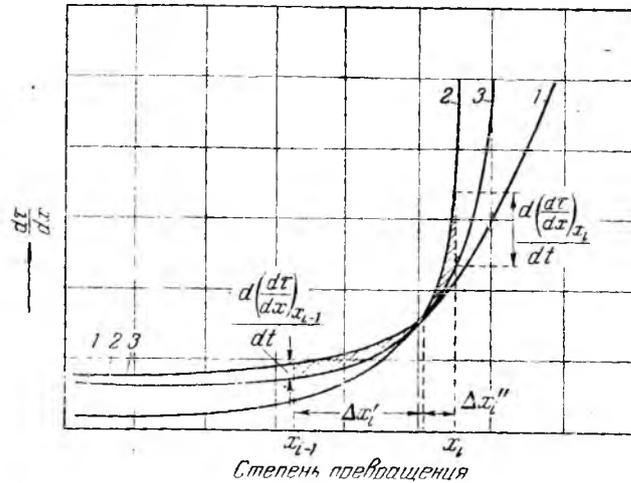


Рис. 68. Изменение времени соприкосновения при повышении температуры начала реакции в данном слое:

1—оптимальная кривая; 2—адиабата $t+dt$; 3—адиабата t .

ной кривой, отвечающей протеканию процесса в данном слое, ординатами x_{i-1} и x_i и осью абсцисс. С повышением температуры (переход от адиабаты 3 к адиабате 2) часть площади, расположенная до точки касания, уменьшается, а находящаяся за точкой касания увеличивается. Изменение времени соприкосновения с температурой $\frac{d\tau}{dt}$ равно поэтому разности заштрихованных площадей на рис. 68. Эти площади можно приблизительно приравнять площадям треугольников с основаниями $\frac{d\left(\frac{d\tau}{dx}\right)_{x_{i-1}}}{dt}$ и $\frac{d\left(\frac{d\tau}{dx}\right)_{x_i}}{dt}$ и высотами $\Delta x_i'$ и $\Delta x_i''$. Здесь $\Delta x_i'$ — изменение степени превращения до достижения оптимальной кривой и $\Delta x_i''$ — изменение степени превращения после пересечения кривой оптимальных температур.

Условия (VIII, 5) можно поэтому переписать так:

$$\frac{d\left(\frac{d\tau}{dx}\right)_{x_{i-1}}}{dt} \Delta x_i' = \frac{d\left(\frac{d\tau}{dx}\right)_{x_i}}{dt} \Delta x_i'' \quad (\text{VIII, 6})$$

Значения производных $\frac{d\left(\frac{d\tau}{dx}\right)}{dt}$ можно вычислить с помощью диаграммы $x - \frac{d\tau}{dx}$ или по уравнению (VII, 33).

С ростом степени превращения зависимость величины $\frac{d\tau}{dx}$ от температуры возрастает, что видно из данных (табл. 36) для пятиступенчатого процесса, для которого диаграмма $t-x$ изображена на рис. 63 (см. стр. 282).

Таблица 36

Значения $\frac{d\tau}{dx}$ и $\frac{d\left(\frac{d\tau}{dx}\right)}{dt}$ при разных степенях превращения и различных температурах.

Стадия контактирования	Конечная степень превращения	Конечная температура °C	$\frac{d\tau}{dx}$	$\frac{d\left(\frac{d\tau}{dx}\right)}{dt}$
1	0,732	594	3,3	0,17
2	0,889	519	11,5	0,3
3	0,937	474	25,6	0,4
4	0,957	457	55	0,6
5	0,97	441	102	2,8

Поэтому величина $\frac{d\left(\frac{d\tau}{dx}\right)_{x_i}}{dt}$ обычно значительно превосходит величину $\frac{d\left(\frac{d\tau}{dx}\right)_{x_{i-1}}}{dt}$ и соответственно $\Delta x_i''$ меньше $\Delta x_i'$.

Степень использования катализатора в конце каждого слоя больше, чем начале. Максимальная интенсивность процесса достигается не при одинаковой степени использования катализатора во всех слоях, а при определенном увеличении степени использования при переходе от начальных слоев катализатора к конечным.

Качественно такой вывод следует из того, что для одинакового изменения степени превращения в последних слоях требуется большее время соприкосновения (большая затрата катализатора), чем в первых. Поэтому для последних стадий целесообразно создавать более выгодные температурные условия, чем для первых стадий.

Условия (VIII, 4) и (VIII, 6) при заданных конечной степени превращения и числе стадий позволяют однозначно решить задачу определения температур и степеней превращения в начале и конце всех стадий. К сожалению, аналитическое решение этой задачи очень громоздко, проще произвести графическое построение, используя метод подбора. С этой целью через точку A на оси абсцисс (рис. 63, стр. 282), отвечающую минимально допустимой температуре газа, входящего в катализатор, проводится адиабата AB , изображающая протекание процесса в первом слое катализатора. Наклон адиабатической прямой рассчитывается по уравнению (VII, 32). Конечной степенью превращения в первом слое приходится задаваться: при большом числе стадий ее следует брать меньшей, более близкой к степени превращения, отвечающей оптимальной кривой; при малом числе стадий — большей, более близкой к степени превращения, отвечающей равновесной кривой. Через выбранную точку проводится прямая, параллельная оси абсцисс, отвечающая охлаждению газа после первого слоя. Эта прямая доводится до пересечения с кривой, ха-

рактирующей степень использования катализатора, равную степени использования в конце первого слоя (точка *C*). Через точку *C*, которая определяет температуру газа, входящего во второй слой, проводится прямая, параллельная прямой *AB*, изображающая течение реакции во втором слое катализатора. Ордината точки пересечения этой адиабаты с оптимальной кривой позволяет определить $\Delta x'_2$. С помощью диаграммы $x - \frac{d\tau}{dx}$ определяется

$$\frac{d\left(\frac{d\tau}{dx}\right)_{x_1}}{dt} \text{ и вычисляется произведение } \frac{d\left(\frac{d\tau}{dx}\right)_{x_1}}{dt} \Delta x'_2, \text{ равное, согласно}$$

$$\text{уравнению (VIII, 6), } \frac{d\left(\frac{d\tau}{dx}\right)_{x_2}}{dt} \Delta x''_2.$$

Значение последнего выражения позволяет найти точку *D*, соответствующую концу второго слоя катализатора. Через точку *D* проводится горизонтальная прямая, изображающая охлаждение газа после второго слоя, в конце которой (точка *E*) степень использования катализатора должна быть такой же, как и в точке *D*. Построение продолжается таким способом далее до достижения заданной конечной степени превращения x_n . Если число стадий проведенного графического построения не соответствует заданному, построение повторяют, изменив конечную степень превращения в первом слое. Если полученное число стадий больше заданного, x_1 следует увеличить; если число стадий меньше заданного, x_1 нужно уменьшить.

Таблица 37

Оптимальные степени превращения двуокиси серы и степени использования катализатора в аппаратах с промежуточным теплообменом

Стадия контактирования	Температура газа, °C		Степень превращения	Степень использования катализатора
	на входе	на выходе		
Контактирование в три стадии				
1	440	596	0,744	0,18
2	456	495	0,93	0,70
3	433	441	0,97	0,88
Контактирование в пять стадий				
1	440	594	0,732	0,50
2	486	519	0,889	0,78
3	464	474	0,937	0,90
4	453	457	0,9565	0,925
5	435	438	0,970	0,96

В табл. 37 приведены результаты графического определения температуры газа в начале слоя катализатора (на входе), температуры в конце слоя катализатора (на выходе), степени превра-

щения в конце слоя катализатора и степени использования катализатора в конце слоя. Определение произведено для газовой смеси с начальным содержанием двуокиси серы 7%, кислорода 11% и азота 82%, при конечной степени превращения в аппарате, равной 97%, для контактирования в три и пять стадий.

С точки зрения использования катализатора температуру газа на входе в первый слой катализатора целесообразно было бы поддерживать выше 440°, особенно при большом числе стадий. От принципа достижения максимальной скорости реакции приходится, однако, отступить, чтобы уменьшить перегрев в конце первого слоя, снижающий срок службы катализатора.

Дальнейший расчет удобно проводить в следующем порядке.
Составление материального баланса. Составление материального баланса производится для определения количества газа, подлежащего переработке, и его свойств (плотности, теплоемкости и др.).

Определение объема катализатора в отдельных слоях. Это определение производится по методу, изложенному на стр. 261 для адиабатического процесса; потерями тепла вовне при расчете потребного количества катализатора можно пренебречь.

Определение площади сечения контактного аппарата. Это определение основывается на соблюдении заданной предельной величины гидравлического сопротивления. В аппаратах с промежуточным теплообменом на долю катализатора приходится около 60—70% от сопротивления всего аппарата.

Гидравлическое сопротивление слоя катализатора определяется уравнением (I, 78) (стр. 84)

$$\Delta p = f \frac{s}{m^3} \cdot \frac{\omega_{\Phi}^2}{2g} \gamma H$$

где $f = \frac{36,3}{Re} + 0,4$.

В области значений Re , возможных в промышленных аппаратах (100—200), зависимость коэффициента трения f от Re можно с достаточной точностью представить в виде степенной функции

$$f = 3,7 \cdot Re^{-0,35} \quad (\text{VIII, 7})$$

Подставив это выражение в уравнение (I, 78) и учитывая, что

$$Re = \frac{4\omega_{\Phi}}{sv} = \frac{4\omega_{\Phi}\gamma}{s\eta}$$

$$\omega_{\Phi} = \frac{V_0 T}{273 p F} \quad (\text{VIII, 8})$$

$$\gamma = \gamma_0 \frac{273 \cdot p}{T} \quad (\text{VIII, 9})$$

$$H = \frac{v_k}{F} \quad (\text{VIII, 10})$$

получим:

$$\begin{aligned} \Delta p &= \frac{3,7 \cdot 4^{-0,35} \gamma^{0,35}}{m^3 2g} \cdot s^{1,35} \varphi^{1,65} \gamma^{0,65} H = \\ &= 0,116 \frac{\gamma_0^{0,65}}{\rho} \cdot \frac{s^{1,35}}{m^3} \cdot \frac{V_0^{1,65}}{F^{2,65}} v_k \frac{T}{273} \gamma^{0,35} \quad (\text{VIII, 11}) \end{aligned}$$

где V_0 —объем газа, проходящего через аппарат в 1 сек. при нормальных условиях, $m^3/\text{сек}$;

F —площадь сечения контактного аппарата, m^2 .

Для различных слоев меняется объем катализатора v_k , температура T , а следовательно, и коэффициент вязкости газа γ . Изменение давления невелико, и можно пользоваться усредненным значением для всего аппарата. Для газовых смесей обычной концентрации можно также не учитывать и изменение плотности газа γ_0 при нормальных условиях.

Суммарное гидравлическое сопротивление всех слоев катализатора составляет:

$$\Sigma \Delta p_i = 0,116 \frac{\gamma_0^{0,65}}{\rho} \cdot \frac{s^{1,35}}{m^3} \cdot \frac{V_0^{1,65}}{F^{2,65}} \Sigma v_{k,i} \frac{T_i}{273} \gamma_i^{0,35} \quad (\text{VIII, 12})$$

Отсюда площадь сечения контактного аппарата:

$$F = \left(0,116 \frac{\gamma_0^{0,65}}{\rho \Sigma \Delta p_i} \cdot \frac{s^{1,35}}{m^3} V_0^{1,65} \Sigma v_{k,i} \frac{T_i}{273} \gamma_i^{0,35} \right)^{0,38} \quad (\text{VIII, 13})$$

где $\Sigma \Delta p_i$ обычно составляет 500—700 мм вод. ст.

По площади сечения может быть рассчитан диаметр аппарата и высота отдельных слоев катализатора с помощью уравнения (VIII, 10).

Составление теплового баланса. Этот баланс составляется с целью определения температуры газа, входящего в аппарат. Потери тепла вовне обычно эквивалентны изменению температуры газа на 8—12°.

Определение поверхности промежуточных теплообменников. Для расчета пользуются обычными формулами теплопередачи. Известными являются температуры входящего в теплообменник и выходящего из него горячего газа и температура холодного газа, входящего в теплообменник, расположенный перед последним слоем катализатора. По этим данным с помощью уравнения теплового баланса определяется температура выходящего из этого теплообменника холодного газа, равная температуре газа, входящего в следующий теплообменник, и т. д. Практически коэффициент теплопередачи в теплообменниках с вертикальными трубками составляет 6—10 $\text{ккал}/m^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$.

Чтобы иметь возможность регулировать температуру газа, входящего в отдельные слои катализатора, а также учитывая снижение коэффициента теплопередачи в процессе эксплуатации, поверхность теплообменников берут с 50%-ным запасом.

§ 2. КОНТАКТНЫЕ АППАРАТЫ С ВНУТРЕННИМ ТЕПЛООБМЕНОМ И РАСПОЛОЖЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА ВНУТРИ ТЕПЛООБМЕННЫХ ТРУБ

В аппаратах с внутренним теплообменом тепло отводится от реагирующих газов в процессе реакции, т. е. теплообмен протекает между катализатором и холодным, еще не прореагировавшим газом. Наиболее просто такой теплообмен осуществляется

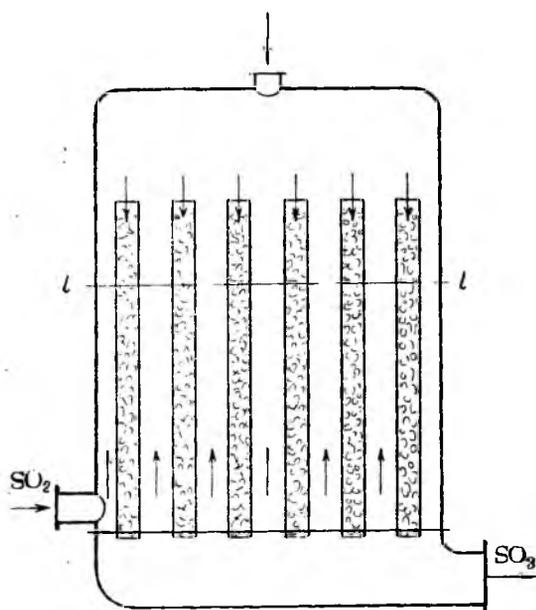


Рис. 69. Трубчатый контактный аппарат со сплошной загрузкой труб.

при загрузке катализатора в трубки, омываемые свежим газом. Именно этот путь и избрали конструкторы первых контактных сернокислотных аппаратов. Трубчатые аппараты с загрузкой катализатора внутрь трубок явились предметом многочисленных патентов, в частности Тентелевского завода⁵.

На рис. 69 изображена схема наиболее простого контактного аппарата этого типа. Газовая смесь, содержащая двуокись серы, входит в аппарат через нижний коллектор. Двигаясь снизу вверх, она омывает трубки с катализатором и, отнимая от него тепло, нагревается до температуры, достаточной для начала реакции. После этого газовая смесь входит в открытые сверху трубки с катализатором и, пройдя сверху вниз через слой катализатора, выходит из аппарата через нижний штуцер. Для регулирования температуры газа при входе в трубки с катализатором часть свежей газовой смеси, не нагретой предварительно в межтрубном пространстве, можно подавать через верхний штуцер.

Температура газа, входящего в аппарат, определяется общим балансом тепла, и при переработке газовой смеси, содержащей 7%

при загрузке катализатора в трубки, омываемые свежим газом. Именно этот путь и избрали конструкторы первых контактных сернокислотных аппаратов. Трубчатые аппараты с загрузкой катализатора внутрь трубок явились предметом многочисленных патентов, в частности Тентелевского завода⁵.

На рис. 69 изображена схема наиболее простого контактного аппарата этого типа.

Газовая смесь, содержащая двуокись серы, входит в аппарат через нижний

двуокиси серы, должна составлять около 250° (стр. 284). Подогрев газа до этой температуры осуществляется в отдельном аппарате путем теплообмена с горячим ($t=440^\circ$) газом, выходящим из контактного аппарата. Регулирование температуры газа на входе в контактный аппарат производится путем изменения количества холодного газа, который поступает в аппарат, минуя теплообменник.

Эта конструкция контактного аппарата позволяет устранить перегрев в конце слоя катализатора при сколь угодно высокой температуре газа, входящего в катализатор. Более детальное рассмотрение данной конструкции показывает, однако, что она далека от совершенства и не обеспечивает соблюдения оптимального температурного режима.

Выше было показано, что для достижения оптимальных температур интенсивность теплоотвода по слою катализатора должна быть неравномерной: в начале слоя должно отводиться во много раз больше тепла, чем в конце. Такое распределение теплоотвода по слоям катализатора в аппарате рассматриваемой конструкции не достигается. Действительно, количество тепла, отнимаемое от 1 м³ катализатора, равно:

$$Q = \beta f (t_{\text{кат.}} - t_r)$$

где β —коэффициент теплопередачи, *ккал/м²·час·град*;

f —поверхность труб, приходящаяся на 1 м³ катализатора, м²;

$t_{\text{кат.}}$ —температура катализатора в данном сечении;

t_r —температура газа в данном сечении межтрубного пространства.

По высоте аппарата величина f остается постоянной; приблизительно постоянен также и коэффициент β . Разность же температур пропорциональна степени превращения (см. ниже), и, следовательно, в нижней части аппарата она несколько больше, чем в верхней. Таким образом, интенсивность теплоотвода от первых слоев катализатора меньше, чем интенсивность теплоотвода от последних слоев, в то время как для соблюдения оптимального температурного режима она должна быть большей. В результате этого в верхней половине слоя катализатора температура значительно превосходит оптимальную и реакция протекает вблизи равновесной кривой, а следовательно, с очень малой скоростью. В этой части слоя процесс окисления двуокиси серы лимитируется не активностью катализатора, а интенсивностью теплоотвода. Степень использования катализатора поэтому очень мала.

Расчет теплообмена при одновременно протекающей реакции

Для количественной оценки перегревов, возникающих в простых трубчатых аппаратах, рассчитаем теплообмен между катализатором и омывающим трубы свежим газом.

Введем следующие обозначения:

D —диаметр труб с катализатором, м;

β —коэффициент теплопередачи от катализатора к газу в межтрубном пространстве, ккал/м²·час·град;

n —число труб;

l —расстояние рассматриваемого сечения от нижнего конца труб, м;

t'_i —температура катализатора на уровне l ;

t''_i —температура газа в межтрубном пространстве на уровне l ;

x_i —степень превращения на уровне l ;

G —количество газовой смеси, кг/час;

c —теплоемкость газовой смеси, ккал/кг·град;

q —теплота окисления двуокиси серы, ккал/кг;

a_B —содержание двуокиси серы в свежей газовой смеси, % вес.

Начнем со случая, когда весь свежий газ подается в нижнюю часть аппарата. Рассмотрим тепловой баланс части аппарата, расположенной над горизонтальной плоскостью, проходящей на уровне l (см. рис. 69). Потерями тепла вовне будем пренебрегать.

Приход тепла со свежим газом, поднимающимся в межтрубном пространстве:

$$Gct''_i$$

Приход тепла за счет реакции:

$$G \frac{a_B q x_i}{100}$$

Расход тепла с газом, проходящим через катализатор сверху вниз:

$$Gct'_i$$

Уравнение теплового баланса:

$$Gct''_i + G \frac{a_B q x_i}{100} = Gct'_i \quad (\text{VIII, 14})$$

Здесь, как и выше, будем считать теплоемкость газа и теплоту окисления двуокиси серы постоянными. Тогда, сокращая на G , находим:

$$t' - t'' = \frac{a_B q x_i}{c \cdot 100} = \Delta x_i \quad (\text{VIII, 15})$$

где Δ —изменение температуры газа за счет тепла реакции при полном превращении; $\Delta = \frac{a_B q}{c \cdot 100}$.

Разность температур катализатора и газа в межтрубном пространстве пропорциональна степени превращения и равна теоретическому разогреву при степени превращения x .

Рассмотрим слой катализатора высотой dl , расположенный на уровне l .

Объем катализатора в этом слое составит:

$$dv_k = \frac{\pi D^3}{4} ndl$$

Время соприкосновения (фиктивное, при нормальных условиях):

$$d\tau = \frac{dv_k}{V_0} = \frac{\pi D^3 n}{4V_0} dl = \frac{\pi D^2 n \gamma_0 3600}{4G} dl \quad (\text{VIII, 16})$$

где V_0 —объем газа при нормальных условиях, проходящий через аппарат в одну секунду, m^3 ; $V_0 = \frac{G}{3600\gamma_0}$;

γ_0 —удельный вес газа при нормальных условиях, kg/m^3 .

Изменение температуры в этом слое катализатора определим из уравнения теплового баланса:

$$Gcdt'_1 = \frac{Ga_b q}{100} dx - \beta \pi D (t'_1 - t''_1) ndl \quad (\text{VIII, 17})$$

где $\frac{Ga_b q}{100} dx$ —теплота реакции в рассматриваемом слое;

$\beta \pi D (t'_1 - t''_1) ndl$ —тепло, передаваемое холодному газу через стенки труб.

Заменив dl через $d\tau$ согласно (VIII, 16) и подставив вместо разности температур ее значение из (VIII, 15), получим:

$$Gc dt'_1 = \frac{Ga_b q}{100} dx_1 - \frac{\beta G \Lambda x_1}{900\gamma_0 D} d\tau$$

откуда

$$dt'_1 = \Lambda \left(dx_1 - \frac{\beta x_1 d\tau}{900c\gamma_0 D} \right) = \Lambda (dx_1 - Bx_1 d\tau) \quad (\text{VIII, 18})$$

$$\frac{dt'_1}{dx_1} = \Lambda \left(1 - Bx_1 \frac{d\tau}{dx_1} \right) \quad (\text{VIII, 19})$$

где $B = \frac{\beta}{900c\gamma_0 D}$ —изменение за счет внутреннего теплообмена температуры в слое катализатора, отнесенное к одному градусу разности температур за время соприкосновения, равное единице. Если через f обозначить поверхность теплообмена на единицу объема катализатора, равную отношению периметра сечения поверхности теплообмена к площади сечения катализатора, то в общем виде:

$$B = \frac{f}{3600c\gamma_0} \quad (\text{VIII, 20})$$

Для слоя конечной высоты Δl изменение температуры катализатора составляет:

$$\Delta t'_1 = \Lambda (\Delta x_1 - Bx_{cp} \Delta \tau) \quad (\text{VIII, 21})$$

где x_{cp} —среднее значение степени превращения в слое высотой Δl .

Последние уравнения справедливы для цилиндрических теплообменных элементов любого сечения при загрузке катализатора как внутрь труб, так и между ними.

Если часть газа подается в аппарат через верхний штуцер, минуя межтрубное пространство, расчетные уравнения несколько усложняются. Пусть через верхний штуцер газ подается с такой же температурой t''_0 , как и в нижнюю часть аппарата.

Долю газа, подаваемого через верхний штуцер, обозначим через δ .

Уравнение теплового баланса части аппарата, расположенной над уровнем l , примет в рассматриваемом случае следующий вид:

$$Gct'_i(1 - \delta) + Gct''_0 \delta + \frac{Ga_0 q x_l}{100} = Gct'_i$$

Первый член левой части этого выражения представляет собой количество тепла, приносимое газом, поднимающимся по межтрубному пространству; второй член—количество тепла, приносимое газом, подаваемым через верхний штуцер; третий член—теплота реакции. Правая часть выражения представляет собой количество тепла, уносимое газом, опускающимся по трубкам с катализатором.

Отсюда

$$t'_i - t''_0 = \frac{1}{1 - \delta} \Lambda x_l - \frac{\delta}{1 - \delta} (t'_i - t''_0) \quad (\text{VIII, 22})$$

Подставив это значение в уравнение (VIII, 17) для теплового баланса слоя высотой dl , находим:

$$dt'_i = \Lambda dx - \frac{B}{1 - \delta} [\Lambda x_l - \delta (t'_i - t''_0)] d\tau$$

и

$$\frac{dt'_i}{dx} = \Lambda - \frac{B}{1 - \delta} [\Lambda x_l - \delta (t'_i - t''_0)] \frac{d\tau}{dx} \quad (\text{VIII, 23})$$

Для слоя конечной высоты Δl изменение температуры катализатора составляет:

$$\Delta t'_i = \Lambda \Delta x_l - \frac{B}{1 - \delta} [\Lambda x_{\text{ср.}} - \delta (t'_{\text{ср.}} - t''_0)] \Delta \tau \quad (\text{VIII, 24})$$

где $x_{\text{ср.}}$ —средняя степень превращения;

$t'_{\text{ср.}}$ —средняя температура катализатора в слое.

Аналогичные уравнения для любого соотношения потоков холодного и горячего газа выведены Н. М. Петровым⁶.

С помощью выведенных уравнений нетрудно рассчитать изменение температуры и степени превращения вдоль слоя катализатора.

В начале процесса скорость реакции очень велика, $\frac{d\tau}{dx_l}$ соответственно мало, и $\frac{dt'}{dx_l}$ можно принять согласно уравнению (VIII, 19) равным Λ . Про-

водим на диаграмме $t-x$ через начальную точку $x=0$, $t=t'_0$ (t'_0 —температура газа, входящего в катализатор) прямую с тангенсом угла наклона Δ и с ее помощью определяем изменение температуры Δt в результате изменения степени превращения на небольшую произвольную величину Δx_1 . Отложив на диаграмме $x - \frac{d\tau}{dx}$ точку, отвечающую второй паре значений переменных ($x_1 = \Delta x_1$; $t'_1 = t'_0 + \Delta t'_1$), находим описанным в предыдущем разделе способом время соприкосновения $\Delta \tau_1$, необходимое для изменения степени превращения на Δx_1 . Подставив найденное значение $\Delta \tau_1$ в уравнение (VIII, 21) или в (VIII, 24), если часть газа подается через верхний штуцер, уточняем конечное значение температуры t'_1 . Далее с помощью диаграммы $x - \frac{d\tau}{dx}$ отсчитываем значение $\frac{d\tau}{dx}$, отвечающее концу рассматриваемого интервала, и, подставив его в уравнение (VIII, 19) или (VIII, 23), находим значение $\frac{dt'}{dx}$. Эта величина определяет тангенс угла наклона касательной в точке с координатами x_1 и t'_1 к кривой, изображающей процесс на диаграмме $t-x$. Построив эту касательную, находим предварительно изменение температуры $\Delta t'_2$, отвечающее изменению степени превращения на Δx_2 , и т. д. Аналогичные вычисления последовательно повторяются до конца слоя катализатора.

Характеристика работы простых трубчатых аппаратов

В качестве примера на рис. 70 приведены расчетные кривые изменения температуры и степени превращения в трубчатом аппарате с внутренним теплообменом для газовой смеси, содержащей 7% двуокиси серы. Коэффициент теплопередачи β принят равным $6 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$, диаметр труб $D=0,12 \text{ м}$.

Расчет проведен для времен соприкосновения, равных 6,6 и 9,0 сек., при коэффициенте запаса, равном 1,5. В первом случае температура газа, входящего в катализатор, составляет 440° (кривая 1), во втором— 500° (кривая 2). В обоих случаях процесс отчетливо разделяется на три этапа. Первый этап характеризуется ростом температуры до приближения к равновесной кривой. Кривая процесса на диаграмме $t-x$ почти совпадает с адиабатической прямой. Для завершения этого этапа требуется в первом случае около 10%, а во втором всего 5% от полного времени соприкосновения.

Второй этап характеризуется значительным перегревом катализатора. Рабочая кривая на диаграмме $t-x$ проходит вблизи равновесной кривой. Это означает, что процесс лимитируется не скоростью реакции, а интенсивностью теплоотвода. Этот этап, охватывающий большую часть слоя катализатора, характеризуется малой степенью использования катализатора (второй этап на рис. 71).

В дальнейшем, по мере роста степени превращения, реакция замедляется, интенсивность же теплоотвода несколько возрастает, достигает величины, требуемой для соблюдения оптимального температурного режима, а затем начинает превышать ее. В соответствии с этим кривая процесса (рис. 70) отклоняется от равно-

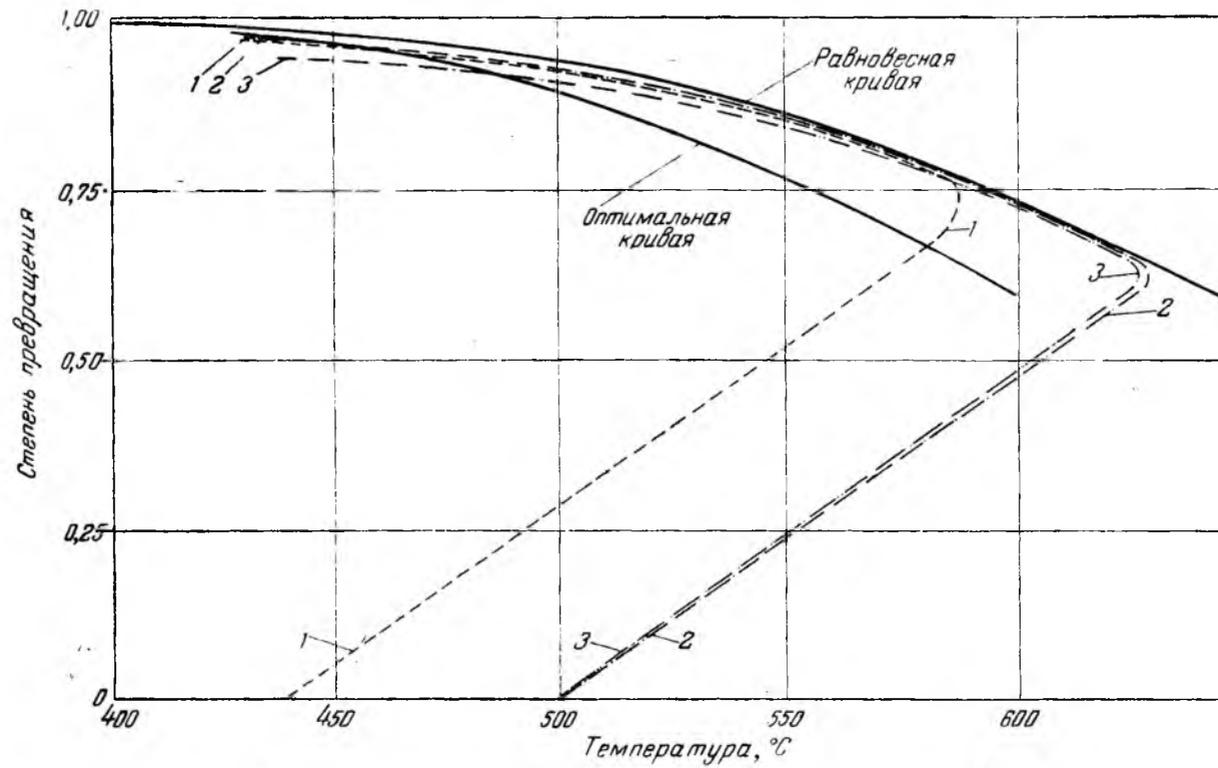


Рис. 70. Изменение температуры и степени превращения в простых трубчатых аппаратах:

1— $\tau=6,6$ сек., $\beta=6$ ккал/м²·час·град, $t_0=440^\circ$; 2— $\tau=9,0$ сек., $\beta=6$ ккал/м²·час·град, $t_0=500^\circ$;

3— $\tau=6,6$ сек., $\beta=12$ ккал/м²·час·град, $t_0=500^\circ$

весной, пересекает оптимальную кривую и почти параллельно оси абсцисс переходит в область низких температур (третий этап на рис. 71). Поскольку активность ванадиевых катализаторов при понижении температуры ниже 440° быстро падает, дальнейший рост степени превращения замедляется.

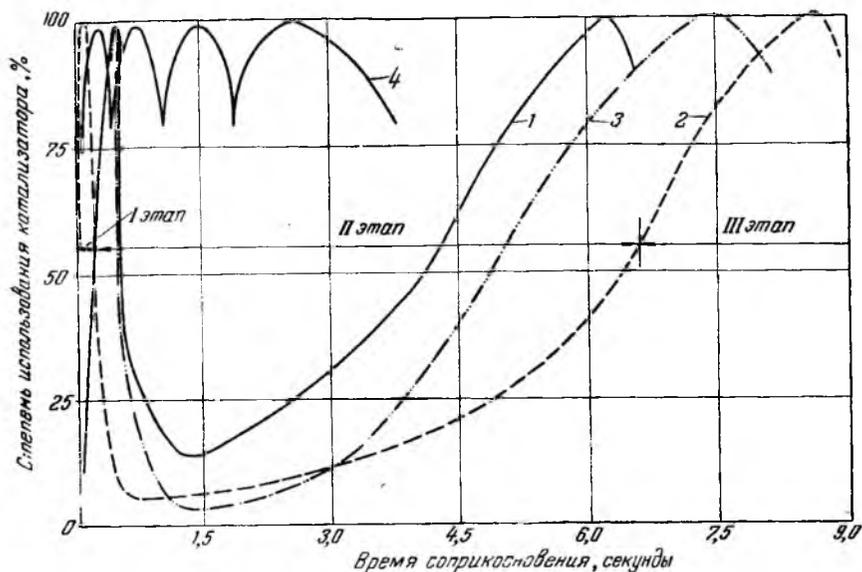


Рис. 71. Степень использования катализатора в простых трубчатых аппаратах:

1—весь газ подается в нижнюю часть аппарата, $\tau=6,6$ сек., $t_0'=440^\circ$; 2—весь газ подается в нижнюю часть аппарата, $\tau=9$ сек., $t_0'=500^\circ$; 3—25% газа подается в верхнюю часть аппарата, $\tau=8,1$ сек., $t_0'=440^\circ$; 4—весь газ подается в нижнюю часть аппарата, катализатор загружен слоями с тремя охлаждаемыми поясами, $\tau=3,8$ сек., $t_0'=475^\circ$.

Из изложенного видно, что в простых трубчатых аппаратах несоответствие между изменением интенсивности действительного теплоотвода вдоль слоя катализатора и необходимого для соблюдения оптимального температурного режима приводит к перегреву и низкому использованию средней части слоя катализатора. Кроме того, быстрый переход из области перегрева к низким температурам, при которых ванадиевый катализатор мало активен, ограничивает степень превращения.

На рис. 71 приведены значения степени использования катализатора на отдельных стадиях процесса. Как показывает кривая 1, степень использования в первой по ходу газа части катализатора быстро повышается в результате разогрева за счет тепла реакции, но после достижения максимального значения при оптимальной температуре еще быстрее падает до очень низкой

величины вследствие перегрева. В дальнейшем степень использования остается на низком уровне вдоль значительной части слоя катализатора, постепенно повышаясь по мере роста степени превращения. В конце слоя катализатора, после достижения максимального значения, степень использования вновь падает вследствие быстрого понижения температуры ниже оптимального значения.

Увеличение количества катализатора (времени соприкосновения), например, путем удлинения труб, *не изменяет конечной степени превращения* (сравни кривые 1 и 2 рис. 70), а приводит лишь к повышению температуры газа, входящего в катализатор, и росту перегрева первых по ходу газа слоев катализатора.

Увеличение интенсивности теплоотвода ускоряет переход из области перегрева к низким температурам, при которых реакция практически прекращается, и тем самым *снижает конечную возможную степень превращения*.

Так, увеличение коэффициента теплопередачи с 6 до 12 $\text{ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$ приводит к снижению конечной степени превращения с 96 до 94% (см. кривую 3 рис. 70).

В табл. 38 приведены максимальные степени превращения, достигаемые при переработке газовой смеси, содержащей 7% двуокиси серы и 11% кислорода, в зависимости от интенсивности теплоотвода, характеризуемой значениями параметра B или объемным коэффициентом теплопередачи $4\beta/D$, равным количеству тепла (ккал), отводимому от 1 м^3 катализатора в час при разности температур в 1° . Коэффициент запаса принят⁷ равным 1,5.

Таблица 38

Зависимость максимальной степени превращения от интенсивности теплоотвода

B	$4\beta/D$	Максимальная степень превращения	B	$4\beta/D$	Максимальная степень превращения
0,10	117	0,97	0,50	588	0,93
0,17	200	0,96	0,70	820	0,92
0,24	284	0,95	1,00	1172	0,91
0,34	400	0,94	1,60	1876	0,90

Путем ввода части свежего газа через верхний штуцер контактного аппарата можно снизить температуру газа, входящего в катализатор, и тем самым предохранить первые слои катализатора от перегрева. Одновременно вследствие уменьшения разности температур уменьшается и интенсивность отвода тепла, но распределяется это уменьшение по высоте трубок неблагоприятно. Значительнее всего уменьшается отвод тепла от верхних частей труб, где он и так недостаточен, и меньше всего в нижних. В ре-

зультате увеличение степени превращения, достигаемое при этом, невелико и сопровождается уменьшением степени использования катализатора.

Результаты подсчета, проведенного для $\delta=0,25$, $\beta=6$, $t'_0=440^\circ$ (кривая 3 рис. 71), показали, что подача части свежего газа через верхний штуцер незначительно повышает возможную конечную степень превращения (на 0,1%). Это мероприятие надо рассматривать лишь как способ предохранения катализатора от опасных перегревов; коренные недостатки температурного режима аппаратов рассматриваемой конструкции при этом не устраняются.

Эти недостатки, вызванные неправильным распределением интенсивности теплоотвода по высоте труб, сводятся в основном к следующему.

1. Для достижения высоких конечных степеней превращения (96—97%) максимальная интенсивность теплоотвода в нижней части труб не должна превышать величины, приведенной в табл. 38, т. е. $4\beta/D$ должно быть меньше 200. Поскольку интенсивность теплоотвода в верхних частях труб меньше, чем в нижних [разность температур, определяющая теплопередачу, меняется прямо пропорционально степени превращения согласно уравнению (VIII, 15)], при конструировании простых трубчатых аппаратов приходится ограничиваться небольшими значениями коэффициентов теплопередачи и, следовательно, применять большие поверхности труб на единицу производительности.

2. Приближение процесса в средних частях аппарата к равновесной кривой приводит к низкой степени использования катализатора, а следовательно, к необходимости загрузки повышенных количеств катализатора на единицу производительности.

3. Следствием первых двух недостатков является громоздкость аппарата. Она усугубляется еще тем, что на долю катализатора приходится лишь небольшая часть от всего сечения аппарата. Так, в аппаратах Тентелевского химического завода катализатор занимал всего 37% от общего сечения. В результате при равных диаметрах и одинаковой высоте слоя катализатора производительность Тентелевского аппарата почти в три раза меньше производительности аппаратов с промежуточным теплообменом.

Ниже приведены значения степени использования катализатора на различных уровнях слоя, рассчитанные по данным обследования простого трубчатого аппарата⁸:

Доля слоя катализатора выше данного уровня	0,125	0,25	0,375	0,5	0,625	0,75	0,875	1
Степень использования катали- затора на данном уровне, % .	75	47	15	11	17	43	69	51

Коэффициент запаса катализатора принят в этом расчете равным 1,5. Степень использования катализатора определялась как отношение минимального объема его (при коэффициенте

запаса, равном 1,5), необходимого для достижения наблюдаемого изменения степени превращения, к фактическому объему катализатора в рассматриваемом слое.

Способы усовершенствования простых трубчатых аппаратов

На указанные недостатки, повидимому, натолкнулись уже конструкторы первых простых трубчатых аппаратов, так как даже в старых патентных описаниях имеются конструктивные варианты, ставящие своей целью регулирование интенсивности теплоотвода по высоте слоя катализатора.

Так, в некоторых патентах рекомендуется подавать свежий газ не только сверху и снизу, но и на нескольких промежуточных уровнях межтрубного пространства. Таким путем безусловно можно было бы уменьшить интенсивность теплоотвода в нижних частях труб, увеличив ее несколько в верхних частях за счет увеличения разности температур. Однако это мероприятие может привести к положительному результату лишь при условии равномерного распределения добавляемого газа по сечению межтрубного пространства. В противном случае неизбежно возникает чрезвычайно вредная неравномерность температуры по горизонтальным сечениям. Ни одна из предложенных конструкций (коллекторы с рядом небольших отверстий по всей окружности кожуха, крестовины, опускаемые в межтрубное пространство, и другие) не обеспечивает необходимой равномерности распределения добавляемого холодного газа, вследствие чего этот способ не нашел широкого практического использования. Расчет протекания процесса в этом случае (предполагая равномерное распределение добавляемого газа) можно производить с помощью уравнений (VIII, 23) и (VIII, 24). При этом δ равно суммарной доле свежего газа, добавляемой выше рассматриваемой части межтрубного пространства.

Оригинальное решение вопроса дали конструкторы Тентелевского химического завода, предложившие подавать весь холодный газ сверху. Таким образом, принужденное движение газа в межтрубном пространстве заменяется свободными конвекционными токами. Уравнения (VIII, 21) или (VIII, 24) в этом случае неприменимы, и процесс охлаждения труб не поддается точному расчету. Однако и без количественного расчета очевидно, что максимальная интенсивность теплоотвода достигается в этом случае в верхней части труб, а минимальная, и притом очень невысокая, в нижней части, в качественном соответствии с требованиями оптимального температурного режима. К сожалению, это перераспределение интенсивностей теплоотвода сопровождается резким снижением средней величины теплоотдачи, в результате чего снижается температура газа, входящего в катализатор, и приходится увеличивать поверхность труб на единицу производительности.

При тех масштабах, какими характеризовалось контактное производство в начале девятисотых годов, и при условии приме-

нения концентрированного платинового катализатора с температурой зажигания около 360° эти недостатки не имели существенного значения. При современных же производительностях серно-кислотных заводов и при работе с ванадиевыми катализаторами (температура зажигания 440°) этот способ распределения интенсивности теплоотвода по высоте труб совершенно неприемлем.

Анализ работы простых трубчатых аппаратов позволяет наметить следующие пути коренного улучшения их конструкции⁹.

1. При высоких степенях превращения скорость реакции невелика и соответственно мал теоретически необходимый теплоотвод. Так, изменение степени превращения от 92 до 96% требует около 60% от всего объема катализатора (при оптимальном температурном режиме) и приводит к повышению температуры всего на 10° . Диаграмма $t-x$ показывает, что при адиабатическом повышении степени превращения с 92 до 96% процесс не выходит за пределы зоны со скоростями не меньше 0,9 от максимально возможной. Этим и определяется возможность проведения последнего этапа контактирования в отдельном слое без теплообмена.

Часть катализатора, служащая для завершения процесса окисления двуокиси серы (повышение степени превращения с 91—92 до 96—97%), помещается не в трубках, а в виде отдельного неохлаждаемого слоя.

Основным преимуществом этого мероприятия является повышение максимально допустимой интенсивности теплоотвода от значения $4\beta/D=200$ (отвечающего максимально достижимой степени превращения 96%) до значения $4\beta/D=1172$ (отвечающего максимально достижимой степени превращения 91%). Соответственно этому сокращается необходимая поверхность внутреннего теплообмена. Кроме того, выделение около 60% всего катализатора в неохлаждаемый слой значительно снижает гидравлическое сопротивление, так как эта часть катализатора располагается слоем большего сечения и меньшей высоты.

2. Максимальная интенсивность теплоотвода имеет место в нижних частях труб и ограничивается возможностью достижения заданной степени превращения (см. стр. 302). В выше расположенных частях труб интенсивность теплообмена меньше вследствие уменьшения разности температур; необходимая же величина теплоотвода, наоборот, больше. Следствием этого и является перегрев в верхней и средней частях труб, приближение процесса к равновесной кривой и низкая степень использования катализатора. Наиболее простым средством увеличения теплоотвода от верхних частей труб является *создание незаполненных катализатором промежуточных охлаждающих поясов*. Соотношение между высотами слоев катализатора и охлаждающих поясов должно быть выбрано так, чтобы изменение интенсивности теплоотвода по высоте труб соответствовало требуемому для осуществления оптимального температурного режима. При достаточном

числе промежуточных охлаждающих поясов можно достигнуть высокой степени использования катализатора. Этот прием представляет собой сочетание методов внутреннего и промежуточного теплообмена.

Расчет процесса в частях труб, заполненных катализатором, производится с помощью уравнений (VIII, 15) и (VIII, 21) или, при подаче части свежего газа непосредственно в верхнюю часть аппарата,—по уравнениям (VIII, 22) и (VIII, 24). Степень превращения и температура в конце каждого слоя катализатора определяются на диаграмме $t-x$ координатами точек пересечения

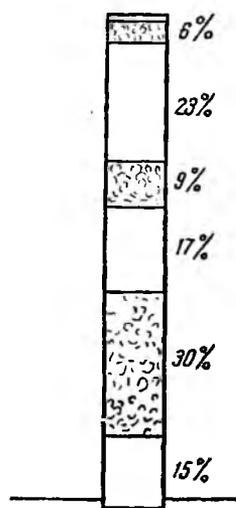


Рис. 72. Оптимальное расположение охлаждающих поясов по длине труб.

линии процесса с верхней границей выбранной температурной зоны, характеризующейся определенным минимальным значением степени использования катализатора. Высоту охлаждающих поясов можно рассчитать с помощью обычных формул теплопередачи. На диаграмме $t-x$ процессы в промежуточных поясах изображаются горизонтальными отрезками ($x = \text{const}$). Конечная температура газа в охлаждающем поясе определяется нижней границей выбранной температурной зоны.

В соответствии с увеличением необходимого теплоотвода соотношение между высотой охлаждающих поясов и высотой слоев катализатора в верхних частях труб значительно больше, чем в нижней.

На рис. 72 показано наиболее выгодное распределение ванадиевого катализатора по высоте трубы при работе с газовой смесью, содержащей 7% двуокиси серы и 11% кислорода. Степень использования катализатора (кривая 4 рис. 71) составляет при этом 0,9. Чтобы уменьшить высоты охлаждающих поясов, внутри них целесообразно располагать какие-либо завихрители, увеличивающие коэффициент теплопередачи.

Послойная загрузка катализатора в трубы позволяет резко сократить общую высоту слоя катализатора без снижения конечной степени превращения, исключительно за счет повышения степени использования катализатора. Помимо сокращения расхода катализатора при этом достигается снижение гидравлического сопротивления.

Для увеличения производительности на единицу сечения аппарата надо стремиться к возможно более тесному расположению труб. Чтобы избежать чрезмерного ослабления трубной решетки при малом расстоянии между трубами, их делают переменного диаметра, уменьшенного в местах развальцовки. Тогда в средней части аппарата трубы можно расположить почти вплотную и

увеличить таким путем долю сечения, занятую катализатором, до 55—65%. Благодаря этому при том же диаметре аппарата и той же величине гидравлического сопротивления производительность его может быть повышена почти в два раза.

В контактных аппаратах, построенных на основе изложенных принципов, достигается высокая степень превращения и хорошее использование катализатора. Необходимым условием их удовлетворительной работы является, однако, равномерное распределение газа по сечению аппарата.

Нетрудно убедиться, что в самом слое катализатора различие в скоростях газа не может быть значительным даже при резкой неравномерности скоростей при входе в слой. Попытаемся количественно оценить возможное различие скоростей газа в слое катализатора. Обозначим избыточное динамическое давление, соответствующее максимальной разности скоростей газа при входе в слой катализатора, через Δp_1 , а величину гидравлического сопротивления слоя через Δp_2 . Максимальное соотношение скоростей газа в слое катализатора составляет согласно уравнению (VIII, 11):

$$\frac{\omega_{\text{макс.}}}{\omega_{\text{мин.}}} = \left(\frac{\Delta p_1 + \Delta p_2}{\Delta p_2} \right)^{\frac{1}{1,65}} \quad (\text{VIII, 25})$$

В производственных условиях максимальное избыточное динамическое давление при входе в аппарат равно динамическому давлению в подводящем газохоме, обычно не превышающему 15 мм вод. ст. Фиктивная скорость газа в слое катализатора составляет в среднем около 1 м/сек, что при высоте слоя 0,5 м соответствует гидравлическому сопротивлению около 250 мм вод. ст. Подставив эти значения в уравнение (VIII, 25), найдем, что максимальное соотношение скоростей газа по сечению слоя ката-

лизатора не превышает $\left(\frac{15+250}{250} \right)^{\frac{1}{1,65}} = 1,035$, т. е. соответствует изменению скоростей менее чем на 3,5%. Такое изменение не может заметно сказаться на протекании каталитической реакции.

Итак, постоянство скоростей по слою катализатора вполне обеспечивается постоянством высоты слоя и размеров зерен во всех трубках или по всему сечению сплошного слоя и очень мало зависит от первоначальной неравномерности газового потока. В связи с этим надо признать необоснованными соображения Неймана¹⁰, предлагавшего с целью выравнивания скоростей загружать в среднюю часть аппаратов с центральным входом газа мелкозернистый, а у периферии крупнозернистый катализатор. В этом сложном мероприятии нет необходимости, так как выравнивание скоростей газа достигается автоматически вследствие большого гидравлического сопротивления слоя катализатора.

Совершенно иначе обстоит дело с распределением скоростей

газа в частях контактного аппарата, не заполненных катализатором. Здесь вследствие малого гидравлического со-

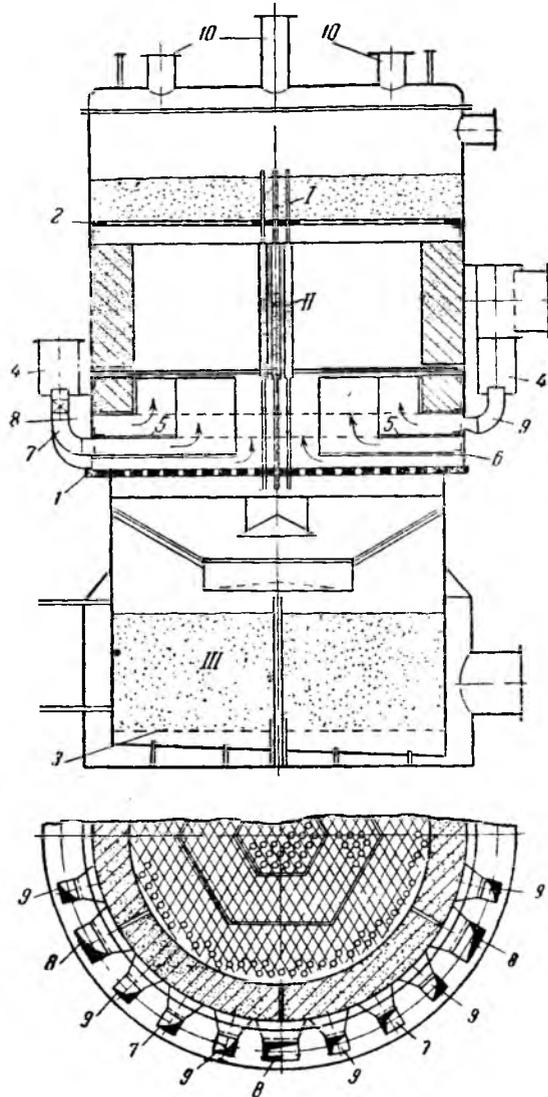


Рис. 73. Трехслойный трубчатый контактный аппарат:

1, 2, 3—решетки; 4—кольцевой коллектор; 5, 6—горизонтальные перегородки; 7, 8, 9, 10—штуцеры.

в частях аппарата, не заполненных катализатором, является одной из важнейших задач, стоящих перед конструктором контактных аппаратов.

противления первоначальная неравномерность скоростей газа сохраняется и может повлечь за собой неравномерный подогрев или охлаждение газа по сечению. Так, при одностороннем входе газа в межтрубное пространство трубчатых аппаратов может возникнуть значительное различие в скоростях газа, поднимающегося между трубами. Часть газа, протекающая с большей скоростью, нагревается до менее высокой температуры и в то же время сильнее охлаждает катализатор в омываемых ею трубках. В тех же частях межтрубного пространства, где скорость поднимающегося газа меньше, он перегревается и недостаточно охлаждает трубки с катализатором. В результате в одной части сечения катализатор перегревается, а в другой может настолько сильно охладиться, что реакция прекратится. Поэтому выравнивание скорости газа

Примером надежного, но весьма громоздкого решения этой задачи в случае трубчатых аппаратов может служить контактный аппарат, изображенный на рис. 73.

В средней части аппарата расположены трубы переменного сечения, развальцованные в нижней трубной решетке 1. Верхняя часть труб (длина 850 мм) имеет диаметр 76/68,5, средняя (длина 1500 мм)—102/94,5 и нижняя (длина 990 мм)—57/49,5. К трубам приварены направляющие пластинки, обеспечивающие строго параллельное их расположение.

Катализатор располагается тремя слоями. Первый слой (I) помещен между трубами на решетке 2, находящейся немного выше начала верхней суженной части труб. Второй слой катализатора (II) расположен в нижней половине широкой части труб. Третий слой катализатора (III) находится под трубчатой частью аппарата на решетке 3 и занимает все сечение аппарата.

Свежая газовая смесь подогревается в выносном теплообменнике газами, выходящими из контактного аппарата. Температура предварительного подогрева определяется тепловым балансом и зависит от концентрации двуокиси серы в перерабатываемой газовой смеси. Из выносного теплообменника газовая смесь поступает в нижнюю часть межтрубного пространства и, поднимаясь по нему, нагревается до 470—490°. Нагретая газовая смесь входит в верхний слой катализатора и проходит через него снизу вверх. Степень превращения в первом слое составляет 75—80%, а температура достигает 550—600° (в зависимости от концентрации двуокиси серы). По выходе из первого слоя газовая смесь входит в трубки, охлаждается в верхней, не заполненной катализатором широкой части трубок до 450° и проходит сверху вниз в средний слой катализатора, расположенный в трубках. Здесь степень превращения возрастает до 93—95%. После прохождения среднего слоя катализатора газ охлаждается в нижней узкой части трубок до 430—435° и входит в третий слой катализатора, где процесс протекает без теплоотвода и степень превращения возрастает до 97—97,5%, а температура повышается соответственно до 440—445°.

Особенно большое внимание в данной конструкции уделено равномерному распределению газа по сечению межтрубного пространства. Это достигается с помощью кольцевого коллектора, расположенного в средней части аппарата.

Газовая смесь по выходе из выносного теплообменника разделяется на два потока, входящие с двух сторон в кольцевой коллектор 4. Распределение газа между этими потоками, а также деление каждого из них на две части, движущиеся в обе стороны коллектора, достигается с помощью шиберов. Для распределения газа по сечению аппарата из кольцевого коллектора выходят 22 штуцера, снабженных регулировочными шиберами и расположенных в три яруса. Нижняя часть межтрубного пространства аппарата на уровне суженной части труб разделена

вертикальными перегородками на три зоны. Горизонтальные перегородки 5 и 6 позволяют отдельно подавать газовую смесь из кольцевого коллектора в эти зоны. В центральную шестиугольную зону газ подается с помощью четырех штуцеров 7. Шесть штуцеров 8 удвоенного сечения подводят газовую смесь в среднюю часть межтрубного пространства, расположенную между вертикальными перегородками. И, наконец, двенадцать штуцеров 9 подводят газовую смесь к периферийной части межтрубного пространства. Регулирование количеств газовой смеси, подаваемой в разные участки сечения межтрубного пространства, производится по показаниям термопар, расположенных против соответствующих участков в верхнем слое катализатора. Регулирование шиберами производится только при первоначальной наладке температурного режима после пуска аппарата. В процессе эксплуатации аппарата шибера остаются в неизменном положении и регулирование ограничивается изменением температуры газа, входящего в аппарат, в соответствии с изменением его концентрации, путем подачи части газа мимо выносного теплообменника.

Данная система распределения газа позволяет поддерживать постоянную температуру (в пределах 20°) в самом горячем сечении первого слоя катализатора. Однако эта конструкция чрезвычайно громоздка. На основе метода моделирования задача равномерного распределения газа в межтрубном пространстве может быть решена более простыми средствами.

Поскольку площади сечения первого и второго слоев катализатора, занимающих лишь часть сечения аппарата, меньше, чем третьего, и линейная скорость газа в них соответственно больше, в эти слои целесообразно загружать крупнозернистый катализатор.

Для регулирования температуры газа, входящего в первый слой катализатора, часть газа после выносного теплообменника может подаваться через верхние штуцеры 10 непосредственно в трубки, минуя межтрубное пространство и первый слой катализатора. Благодаря этому снижается температура газа, входящего в трубки, осуществляется некоторый теплоотвод от катализатора в первом слое и уменьшается подогрев газа, поднимающегося в межтрубном пространстве. Добавление холодного газа после первого слоя катализатора обеспечивает достаточно тонкое регулирование температуры, так как холодный газ добавляется к наиболее горячему газу, разогретому за счет тепла реакции в верхнем слое.

С точки зрения повышения степени использования катализатора добавление свежего газа к частично проконтактированному нерационально, так как при этом снижается скорость реакции (см. стр. 148). Однако если эта добавка осуществляется при невысоких степенях превращения, как это имеет место в рассматриваемом случае, то отрицательный эффект невелик.

Аппарат описанной конструкции производительностью 65—70 т моногидрата в сутки характеризуется следующими данными:

Диаметр, мм	
кожуха	4000
внутренней части	3600
трубной решетки	4200
Высота (без верхних штуцеров), мм	7250
Число труб	781
Общий объем загружаемого катализатора, м ³	20
в том числе:	
в первом слое	5,5
в трубах	4,0
в третьем слое	10,5

При равном числе ступеней аппараты с внутренним теплообменом дают более высокую степень превращения, чем аппараты с промежуточным теплообменом. Так, в трехслойном трубчатом аппарате рассмотренной конструкции легко достигается степень превращения 97—97,5%. Для дальнейшего увеличения степени превращения целесообразно разделить последний слой катализатора на две части с промежуточным теплоотводом (рис. 74). Перед последним слоем катализатора газ омывает боковые стенки, охлаждаемые с наружной стороны воздухом. Это позволяет повысить степень превращения до 98% и выше.

Недостатком рассмотренных конструкций является движение газа через верхний слой катализатора снизу вверх. При большой скорости газа это может вызывать унос катализатора, образование свободного прохода для газа и нарушение его равномерного движения через слой катализатора. Такие случаи имели место в производственных условиях и вызывали длительные остановки для перегрузки катализатора.

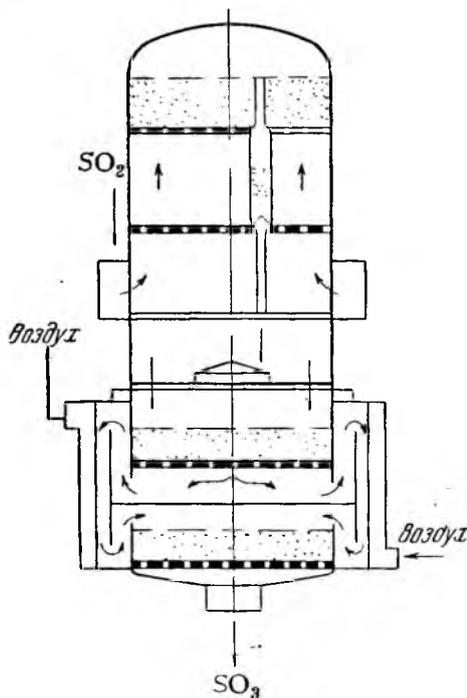


Рис. 74. Четырехслойный трубчатый контактный аппарат.

Выброс катализатора возможен при условии равенства между динамическим напором газового потока и весом частицы катализатора, отнесенным к единице площади проекции частицы на плоскость, перпендикулярную направлению движения газа. Так, например, если частицы гранулированного ванадиевого катализатора имеют форму цилиндриков диаметром d и обладают кажущимся удельным весом δ около 1200 кг/м^3 , минимальный вес частицы катализатора, приходящийся на единицу площади проекции (кг/м^2), равен:

$$\frac{\pi d^2}{4d} \delta = 940d$$

Выдувание гранулированного катализатора будет, следовательно, возможным при динамическом давлении газового потока:

$$\gamma \frac{w^2}{2g} = \frac{w_{\Phi}^2}{2gm} \gamma > 940d$$

где γ —вес 1 м^3 газа, кг ;

w —действительная скорость газа, рассчитанная на свободное сечение катализатора, м/сек ;

g —ускорение силы тяжести, равное $9,81 \text{ м/сек}^2$;

m —доля свободного объема, обычно близкая к $0,5$.

Отсюда критическая величина динамического напора, отвечающая выбросу катализатора и выраженная через фиктивную скорость, составляет:

$$\frac{w_{\Phi}^2}{2g} \gamma = 235d$$

Однако движение отдельных кусочков катализатора в слое, недопустимое вследствие опасности истирания, происходит уже при значительно меньших скоростях.

Экспериментальное исследование показало, что при движении газа через слой зернистого катализатора снизу вверх при определенной скорости газа происходит разрыхление всей массы с увеличением объема на 10% , а при дальнейшем увеличении скорости зерна приходят в движение.

В случае ванадиевого катализатора, отформованного в виде цилиндриков, динамический напор, отвечающий разрыхлению слоя, равен $32d$, а напор, отвечающий началу движения зерен, составляет $46d$. В действительности выдувание катализатора происходит при скоростях, отвечающих еще меньшим значениям динамического давления. Это связано с некоторой неравномерностью распределения газа по сечению, а главным образом с возможной неоднородностью кусков катализатора. На отдельных участках уже при небольших скоростях мелкие куски катализатора уносятся газовым потоком. В этих местах сечения гидравлическое сопротивление уменьшается, соответственно этому возрастает скорость газа и становится возможным унос и более крупных кусков. Поэтому для надежной гарантии от выброса

катализатора при движении газа снизу вверх динамический напор (рассчитанный по фиктивной скорости газа) не должен превышать $15d$.

Для уменьшения опасности выброса полезно в верхнюю часть слоя загружать более крупный катализатор или дробленый кварц, а также покрывать слой плотно прилегающей сеткой из нержавеющей стали.

Краткая схема расчета

Расчет контактных аппаратов с внутренним теплообменом целесообразно вести в следующей последовательности.

Составление материального баланса. Баланс составляется для определения количества газа, подлежащего переработке, и его свойств (плотности, теплоемкости и др.).

Предварительное определение общего объема катализатора. При этом изменение степени превращения в последнем, неохлаждаемом слое принимается равным 5%. Остальной объем катализатора может быть определен по оптимальной температурной кривой.

Определение диаметра контактного аппарата. Диаметр (D) аппарата определяется в соответствии с величиной допустимого гидравлического сопротивления ($\Sigma \Delta p_i$). В аппаратах с внутренним теплообменом катализатор занимает только часть общего сечения аппарата.

Обозначим через ϵ степень заполнения катализатором общего сечения аппарата:

для сплошных неохлаждаемых слоев

$$\epsilon = 1$$

для катализатора, находящегося внутри труб, расположенных в шахматном порядке

$$\epsilon = 0,907 \left(\frac{d_b}{a} \right)^2$$

для катализатора в межтрубном пространстве

$$\epsilon = 1 - 0,907 \left(\frac{d_o}{a} \right)^2$$

где d_b — внутренний диаметр труб;

d_o — наружный диаметр труб;

a — расстояние между осями труб.

Согласно (VIII, 11) гидравлическое сопротивление слоя катализатора:

$$\Delta p_i = 0,116 \frac{\gamma_0^{0,65}}{\rho} \cdot \frac{s^{1,35}}{m^3} \cdot \frac{V_0^{1,65}}{(\epsilon_i F)^{2,65}} v_{k,i} \frac{T_i}{273} \eta_i^{0,35}$$

и суммарное сопротивление всех слоев:

$$\Sigma \Delta p_i = 0,116 \frac{\gamma_0^{0,65}}{\rho} \cdot \frac{s^{1,35}}{m^3} \cdot \frac{V_0^{1,65}}{F^{2,65}} \Sigma \frac{v_{k,i}}{\epsilon_i^{2,65}} \cdot \frac{T_i}{273} \eta_i^{0,35}$$

Отсюда искомое общее сечение аппарата:

$$F = \left(\frac{0,116 \gamma_0^{0,65}}{\rho \Sigma \Delta p_i} \cdot \frac{s^{1,35}}{m^3} V_0^{1,65} \Sigma \frac{v_{k,i}}{\epsilon_i^{2,65}} \cdot \frac{T_i}{273} \gamma_i^{0,35} \right)^{0,38} \quad (\text{VIII, 26})$$

Определение диаметра труб. Диаметр труб рассчитывается из соотношения

$$\frac{\beta}{d_{\text{ср.}}} = 900 c_p \gamma B$$

где $d_{\text{ср.}}$ — средний диаметр трубы.

Значение B берется по данным, приведенным в табл. 38 (стр. 302), в зависимости от конечной степени превращения в охлаждаемом слое катализатора (в трубах).

Определение числа труб. Число труб определяется из соотношения

$$n = \frac{\epsilon D^2}{d_{\text{н}}^2}$$

Графическим путем подбирается ближайшее к вычисленному (в сторону превышения) число труб, удовлетворяющее условиям симметричного и компактного заполнения сечения. В соответствии с этим уточняется и диаметр аппарата D .

Составление теплового баланса. Этот баланс составляется для определения температуры свежего газа, входящего в аппарат. Температура газа, выходящего из аппарата, должна соответствовать оптимальной температурной кривой.

Определение высоты слоев катализатора в трубах и высоты промежуточных охлаждающих поясов. Определение производится, как описано выше на стр. 306. Для создания запаса поверхности внутреннего теплообмена расчет всего аппарата ведут для повышенной температуры газа, входящего в первый слой катализатора (500°), но высоту первого слоя катализатора берут в расчете на температуру входящего газа, равную 440° . Коэффициент запаса для первого слоя следует брать повышенным, учитывая, что этот слой работает в условиях, наименее благоприятных в отношении накопления ядов и опасности перегревов.

3. КОНТАКТНЫЕ АППАРАТЫ С ВНУТРЕННИМ ТЕПЛООБМЕНОМ В ДВОЙНЫХ ТЕПЛООБМЕННЫХ ТРУБКАХ И РАСПОЛОЖЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА В МЕЖТРУБНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Предложение применять в качестве теплообменных элементов двойные концентрически расположенные трубки (трубки Фильда) содержалось еще в первых патентах, но не получило в то время практического применения.

Большой успех имели американские патенты 1928 г.¹¹. Неза-

долго до этого был разработан ряд рецептов изготовления активных ванадиевых катализаторов (катализаторы Монсанто и Сельден), получивших в дальнейшем широкое распространение в сернокислотной промышленности США. Не случайно, что период внедрения этих катализаторов совпал с разработкой новых конструкций контактных аппаратов. Ванадиевые катализаторы, особенно первые недостаточно совершенные образцы, требовали повышенной по сравнению с платиной температуры газа, входящего в катализатор. Это приводило к определенным затруднениям при эксплуатации распространенных в то время аппаратов с промежуточным теплообменом и контактированием в две стадии, а также простых трубчатых аппаратов типа Тентелевского завода. Предложения применять для теплообмена в контактных аппаратах двойные трубки возникли в связи с попытками разрешить указанные затруднения.

Впоследствии оказалось, что эти затруднения могут быть успешно преодолены в аппаратах с промежуточным теплообменом путем увеличения числа стадий контактирования, а в трубчатых аппаратах—путем послонной загрузки катализатора.

На рис. 75 изображена конструкция контактного аппарата с двойными теплообменными трубками.

Аппарат представляет собой вертикальный цилиндр с тремя горизонтальными решетками. На нижней решетке 1 расположен слой кварца (зерна размером 12—15 мм) высотой 250 мм, служащий для выравнивания скоростей газа по сечению аппарата.

Во второй решетке 2 развальцованы 733 трубки (внутренние) 3 диаметром $51 \times 2,5$ мм, высотой 1700 мм, на которые надеты закрытые сверху трубки (внешние) 4 диаметром 76×3 мм, отстоящие от решетки на 70 мм. На вторую решетку между трубками загружают слой кварца высотой 150 мм в центре и 200 мм в периферийном кольце. На слой кварца засыпают слой ванадиевого катализатора высотой 1400 мм (одинаково по всему сечению аппарата).

На третьей решетке 5 расположен дополнительный неохлаждаемый слой катализатора высотой 500 мм. Сверх обоих слоев катализатора засыпается слой кварца высотой 100 мм.

Газовая смесь, предварительно подогретая в теплообменнике, поступает в нижнюю часть аппарата под первую решетку, проходит через слой кварца, поднимается по внутренним трубкам и опускается по кольцевому пространству между внешними и внутренними трубками. При прохождении через трубки газ нагревается за счет тепла катализатора до температуры $460—480^\circ$, достаточной для начала реакции, и входит в слой катализатора. Здесь температура газа вначале очень быстро повышается (до $580—590^\circ$) за счет теплоты реакции окисления двуокиси серы и затем постепенно снижается до $480—500^\circ$. Степень превращения двуокиси серы в нижнем слое катализатора должна достигать 92—93%.

Газ, выходящий из первого слоя катализатора, омывает верхние части трубок, выступающие из слоя катализатора, и охлаждается до 440—450°. Затем он проходит через второй слой катализатора, в котором степень превращения должна повышаться до 96—97% и температура соответственно на 5—7°.

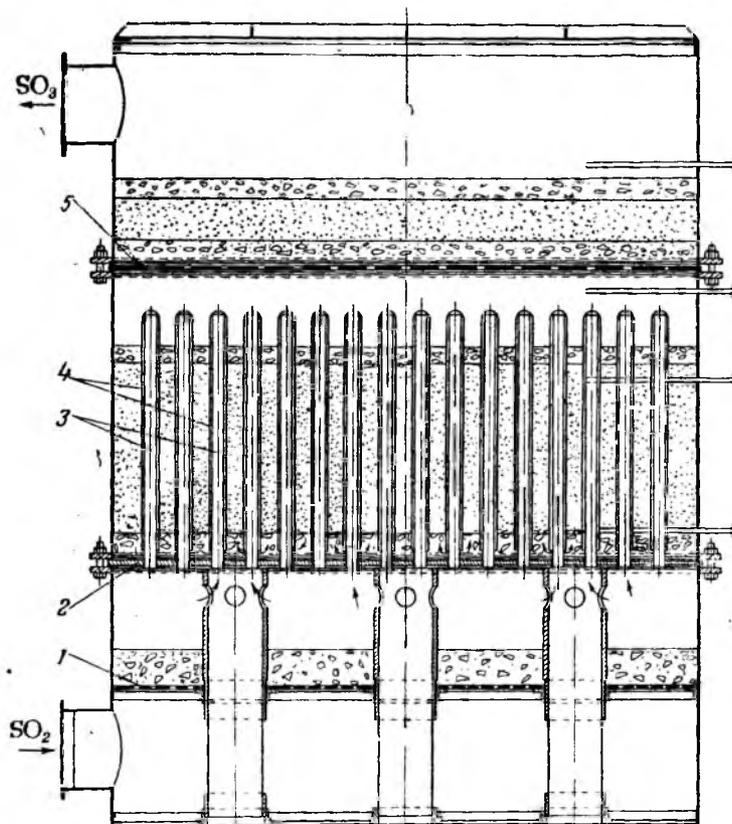


Рис. 75. Контактный аппарат с двойными теплообменными трубками:
1, 2, 5—решетки; 3—внутренние трубки; 4—внешние трубки.

Кожух и крышки аппарата делаются чугунами или стальными, теплообменные элементы—из стальных цельнотянутых труб.

На американских заводах эксплуатируются также аппараты с охлаждаемым верхним слоем¹¹. В этом случае через теплообменные элементы верхнего слоя пропускается не свежий газ, а воздух. Охлаждение второго слоя катализатора необходимо лишь в том случае, если в контактный аппарат поступает газ, имеющий повышенную температуру, например при переработке газа, полученного сжиганием чистой серы, или при применении газа с повышенным содержанием двуокиси серы.

Расчет теплообмена в двойных трубках

Процесс теплообмена в двойных трубках складывается из нескольких этапов, в число которых входит и этап теплопередачи излучением, интенсивность которого очень сильно меняется с температурой. Поэтому пользование дифференциальными уравнениями с постоянными по всему слою коэффициентами в рассматриваемом случае невозможно. Попытка, сделанная в этом направлении В. Л. Волковым¹², привела к неверным результатам, так как он не учитывал теплопередачу излучением. Удобнее вести расчет по отдельным поясам¹³.

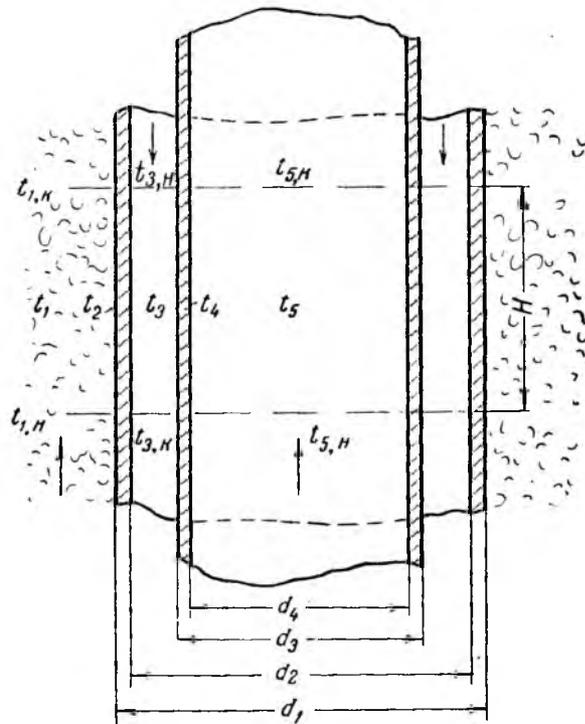


Рис. 76. Схема к расчету теплообмена в двойных трубках.

Разделим мысленно часть аппарата, содержащую теплообменные элементы, на горизонтальные пояса. Ширину поясов выберем так, чтобы в пределах каждого пояса изменение температуры по высоте можно было без большой погрешности считать линейным. Введем следующие обозначения (рис. 76):

- $t_{1,н}$ — температура катализатора в начале данного пояса;
- $t_{1,к}$ — температура катализатора в конце данного пояса;
- t_1 — температура катализатора (средняя);
- t_2 — температура стенки наружной трубы (средняя);
- t_3 — температура газа в кольцевом пространстве (средняя);
- $t_{3,н}$ — температура газа в кольцевом пространстве в начале данного пояса;
- $t_{3,к}$ — температура газа в кольцевом пространстве в конце данного пояса;
- t_4 — температура стенки внутренней трубы (средняя);
- t_5 — температура газа во внутренней трубе (средняя);

$t_{5,н}$ — температура газа во внутренней трубе в начале данного пояса;
 $t_{5,к}$ — температура газа во внутренней трубе в конце данного пояса;
 H — высота, данного пояса, м;
 d_1 — внешний диаметр наружной трубы, м;
 d_2 — внутренний диаметр наружной трубы, м;
 d_3 — внешний диаметр внутренней трубы, м;
 d_4 — внутренний диаметр внутренней трубы, м;
 α_1 — коэффициент теплоотдачи от газа, проходящего через катализатор, к стенке наружной трубы, $\text{ккал}/\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$;
 α_2 — коэффициент теплоотдачи от стенок наружной и внутренней трубок газу в кольцевом пространстве, $\text{ккал}/\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$;
 α_3 — коэффициент теплоотдачи от стенки внутренней трубы газу во внутренней трубе, $\text{ккал}/\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{град}$;
 c_1 — сводный коэффициент лучеиспускания от катализатора на наружную трубку, $\text{ккал} \cdot 10^3 / \text{м}^2 \cdot \text{час} (\text{K})^4$;
 c_2 — сводный коэффициент лучеиспускания от наружной трубки на внутреннюю трубку, $\text{ккал} \cdot 10^3 / \text{м}^2 \cdot \text{час} (\text{K})^4$;
 G — количество газа, $\text{кг}/\text{час}$;
 c_p — теплоемкость газа, $\text{ккал}/\text{кг} \cdot \text{град}$;
 Δx — изменение степени превращения в данном поясе;
 Λ — изменение температуры при адиабатическом изменении степени превращения от нуля до единицы;

$$\beta_1 = \frac{\left(\frac{t_1 + 273}{100}\right)^4 - \left(\frac{t_2 + 273}{100}\right)^4}{t_1 - t_2}; \quad \beta_2 = \frac{\left(\frac{t_2 + 273}{100}\right)^4 - \left(\frac{t_4 + 273}{100}\right)^4}{t_2 - t_4}$$

На последовательных этапах теплообмена происходит передача следующих количеств тепла:

Количество тепла, переходящее от катализатора, и проходящего через него газа к стенке наружной трубы:

$$q_1 = (\alpha_1 + \beta_1 c_1) \pi d_1 H (t_1 - t_2) \quad (\text{VIII, 27})$$

Количество тепла, переходящее от стенки наружной трубы к газу в кольцевом пространстве:

$$q_2 = \alpha_2 \pi d_2 H (t_2 - t_3) \quad (\text{VIII, 28})$$

Количество тепла, передаваемое лучеиспусканием от наружной трубы ко внутренней:

$$q_3 = \beta_2 c_2 \pi d_3 H (t_2 - t_4) \quad (\text{VIII, 29})$$

Количество тепла, переходящее от стенки внутренней трубы к газу в кольцевом пространстве:

$$q_4 = \alpha_3 \pi d_3 H (t_4 - t_5) \quad (\text{VIII, 30})$$

Количество тепла, переходящее от стенки внутренней трубы к газу во внутренней трубке:

$$q_5 = \alpha_3 \pi d_4 H (t_4 - t_5) \quad (\text{VIII, 31})$$

Из условий стационарности следует:

$$q_1 = q_2 + q_3 \quad (\text{VIII, 32})$$

$$q_3 = q_4 + q_5 \quad (\text{VIII, 33})$$

К полученным уравнениям надо добавить уравнения теплового баланса:

$$t_{3,к} = t_{3,н} + \frac{q_2 + q_4}{Gc_p} \quad (\text{VIII, 34})$$

$$t_{5,к} = t_{5,н} + \frac{q_5}{Gc_p} \quad (\text{VIII, 35})$$

$$t_{1,н} = t_{1,н} + \Delta\Delta x - \frac{q_1}{Gc_p} \quad (\text{VIII, 36})$$

Наконец, из условия линейности изменения температуры по высоте слоя:

$$t_1 = \frac{t_{1,н} + t_{1,к}}{2} \quad (\text{VIII, 37})$$

$$t_3 = \frac{t_{3,н} + t_{3,к}}{2} \quad (\text{VIII, 38})$$

$$t_5 = \frac{t_{5,н} + t_{5,к}}{2} \quad (\text{VIII, 39})$$

Расчет следует начинать с самого нижнего пояса. Для него известны: $t_{5,н}$ — температура газа, входящего во внутренние трубки, принимаемая равной температуре газа, входящего в аппарат;

$t_{3,к} = t_{1,н}$ — температура газа, входящего в катализатор, выбираемая на основе свойств последнего и обычно лежащая в пределах 450—470°.

Величину Δx определяют с помощью диаграмм $x - \frac{d\tau}{dx}$ по известному объему катализатора. При этом приходится предварительно задаваться количеством тепла, отводимого от данного пояса. Неизвестными остаются, таким образом, величины: $q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, t_1, t_{1,к}, t_2, t_{3,н}, t_3, t_4, t_5, t_{5,к}$, которые находят путем решения системы уравнений (VIII, 27)—(VIII, 39).

Так как коэффициенты $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \beta_1$ и β_2 также зависят от температуры, то удобнее всего производить расчет путем подбора. При некотором навыке это не требует большой затраты времени.

После определения всех неизвестных величин можно перейти к следующему поясу. Пусть в этом поясе все величины обозначаются теми же буквами, что и в предыдущем, но отличаются знаком'. Очевидно, что

$$t'_{1,н} = t_{1,к}; \quad t'_{3,к} = t_{3,н}; \quad t'_{5,н} = t_{5,к}$$

Решая для этого пояса систему уравнений, аналогичных уравнениям (VIII, 27)—(VIII, 39), можно определить остальные неизвестные: $q'_1, q'_2, q'_3, q'_4, q'_5, t'_1, t'_{1,к}, t'_2, t'_{3,к}, t'_3, t'_4, t'_5, t'_{5,к}$.

Совершенно аналогично ведется расчет для остальных поясов. Для последнего (n -го) пояса температуры газа во внутренней трубке и в кольцевом пространстве должны быть одинаковыми:

$$t'_{3,н} = t_{5,н}^{(n)}$$

Выполнением этого условия и определяется необходимая высота теплообменных труб. Одновременно расчет позволяет определить изменение температуры и интенсивности теплоотвода по высоте слоя катализатора.

Характеристика работы аппаратов с двойными теплообменными трубками

Рассмотрение этапов теплопередачи в двойных трубках приводит к выводу, что интенсивность отвода тепла от катализатора зависит как от температуры газа в кольцевом зазоре, так и от температуры газа во внутренней трубке. По отношению к направлению движения газа в катализаторе газ в кольцевом зазоре движется противотоком, а во внутренней трубке—прямотоком. За исключением первого слоя катализатора, в котором происходит быстрый разогрев, разность между температурами катализатора и газа в кольцевом пространстве остается приблизительно постоянной, разность же температур катализатора и газа во внутренней трубке резко снижается с повышением степени превращения. В результате интенсивность отвода тепла от катализатора уменьшается с ростом степени превращения, что качественно соответствует требованию соблюдения оптимального температурного режима.

В табл. 39 приведены количества тепла, отводимые от 1 м³ катализатора в час на различных уровнях слоя катализатора. Теплоотвод рассчитан по изложенному выше методу для аппарата, изображенного на рис. 75.

Таблица 39

Интенсивность отвода тепла от катализатора в аппаратах с двойными теплообменными трубками

Время соприкосновения, секунды	Температура, °С			Степень превращения %	Интенсивность отвода тепла ккал. м ³ . час	Теоретически необходимая интенсивность отвода тепла ккал м ³ . час
	катализатора	газа в кольцевом пространстве	газа во внутренних трубках			
0	440	440	242	0	—	—
0,208	519	440	249	40,4	38 800	—
0,416	557	435	258	64,6	74 900	—
0,832	559	420	275	80,6	126 000	270 000
1,248	544	405	291	87,6	83 800	98 000
1,664	521	390	304	90,1	73 700	59 000
2,08	500	377	315	92,1	65 000	44 000
3,53	441	335	338	95,1	48 900	27 500

Из данных, приведенных в табл. 39, видно, что хотя интенсивность отвода тепла для основной части слоя катализатора и уменьшается с ростом степени превращения, но не так резко, как это необходимо для соблюдения оптимального температурного режима. В начале слоя она слишком мала, что приводит к перегреву, в конце слишком велика, и быстрое снижение температуры огра-

ничивает максимально достижимую конечную степень превращения. Тем не менее распределение интенсивности теплоотвода по высоте слоя катализатора более благоприятно, чем в простых трубчатых аппаратах, и даже при загрузке катализатора сплошным слоем удастся достигать высоких степеней превращения при удовлетворительной степени использования катализатора¹⁴.

К сожалению, это преимущество двойных теплообменных элементов в данном аппарате сводится на нет недостатками гидродинамического порядка—неравномерным распределением газа по сечению. Эта неравномерность обычно проявляется в снижении общей степени превращения при неизменном и правильном (судя по замеру температур в центральной части аппарата) температурном режиме. Путем тщательного промера температур в разных точках сечения удастся обнаружить участок с резко пониженными температурами. Обычно такой «холодный» участок расположен вблизи периферии аппарата. Часто таких участков бывает несколько. Если не принять мер к разогреву образовавшегося холодного участка, то температура в нем будет продолжать снижаться вплоть до полного прекращения реакции окисления двуокиси серы, причем температура по всей высоте слоя катализатора станет равной температуре газа, входящего в аппарат. Одновременно, но значительно медленнее происходит и увеличение площади сечения холодного участка.

Единственным средством, позволяющим поднять температуру холодных периферийных участков, является повышение температуры газа, входящего в аппарат. По мере удлинения срока эксплуатации аппарата, для предотвращения затухания периферийных участков температуру газа, входящего в аппарат, приходится поднимать на все более высокий уровень. Так, если при работе с газовой смесью, содержащей 7% двуокиси серы, вначале удастся поддерживать температуру газа, входящего в аппарат, не выше 250°, то уже после полугодовой эксплуатации она возрастает до 270—280°. Рост температуры газа, входящего в аппарат, неизбежно приводит к повышению температуры верхнего слоя катализатора и снижению вследствие этого конечной степени превращения. В аппарате, изображенном на рис. 75, в первый месяц эксплуатации достигается степень превращения 96—96,5%; после же полугодовой работы конечная степень превращения снижается до 92—94%. Соответственно этому высокая вначале степень использования катализатора падает до 50%.

Образование холодных участков представляет собой сложное явление, связанное с рядом особенностей работы аппаратов с двойными теплообменными трубками. Основная причина этого—неравномерное распределение газа между теплообменными элементами. Площадь сечения катализатора, приходящаяся на один теплообменный элемент, у периферии аппарата больше, чем в центральной части, вследствие наличия вблизи кожуха аппарата отдельных сегментов, не заполненных трубками. Малое

гидравлическое сопротивление теплообменных элементов по сравнению с сопротивлением катализатора приводит к тому, что через периферийные трубки проходит примерно в полтора раза больше газа, чем в центре.

В процессе эксплуатации, особенно при недостаточной очистке газа от туманообразной серной кислоты, эта неравномерность быстро возрастает вследствие образования в нижней части теплообменных трубок корки, состоящей в основном из сульфата железа.

Увеличение количества газа, проходящего через теплообменную трубку при постоянной скорости его прохождения в катализаторе, приводит к резкому снижению температуры. Поэтому температура газа, поступающего в катализатор, у периферии будет ниже, чем в центральной части аппарата. При падении температуры ниже температуры зажигания катализатора соответствующий периферийный участок постепенно затухает.

Неравномерность распределения газа между теплообменными элементами может быть уменьшена путем увеличения гидравлического сопротивления теплообменных трубок.

Второй причиной частичного затухания является охлаждение подогретого газа в нижней части кольцевого зазора теплообменных элементов и в начальных слоях катализатора. Минимально допустимая температура газа, входящего в катализатор, для аппаратов с двойными трубками лежит поэтому выше, чем для простых трубчатых аппаратов.

Охлаждение подогретого газа и замедление разогрева первых слоев катализатора проявляются тем резче, чем выше коэффициент теплоотдачи от стенки внутренней трубки к протекающему по ней газу.

Действие обоих факторов, обуславливающих возникновение холодных участков, усиливается вследствие отсутствия перемешивания газа после подогрева его в теплообменных трубках перед вступлением в катализатор. Газ, выходящий из теплообменной трубки, проходит через слой катализатора, непосредственно окружающий эту трубку. Поэтому, если в какой-либо части сечения катализатора скорость реакции почему-либо уменьшится, то это автоматически отразится на подогреве газа в теплообменных трубках в этом же месте, что, в свою очередь, еще более снизит скорость реакции.

В результате определенный участок катализатора может затухнуть по всей высоте, в то время как соседние участки будут работать совершенно нормально.

Серьезным недостатком аппаратов рассматриваемой конструкции является также движение газа через катализатор в направлении снизу вверх, что создает опасность выдувания катализатора (см. стр. 311—312). Особенно реальна эта опасность для нижнего слоя катализатора, в котором скорость газа повышена вследствие высокой температуры и вследствие того, что значительная часть

сечения слоя заняты теплообменными трубками. Чтобы предотвратить выдувание, следует применять крупнозернистый катализатор, возможно более однородный по размерам зерен.

§ 4. КОНТАКТНЫЕ АППАРАТЫ С РЕГУЛИРОВАНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ ПУТЕМ ДОБАВЛЕНИЯ ХОЛОДНОГО ГАЗА ИЛИ ВОЗДУХА

Регулирование температуры путем добавления холодного газа

Во всех рассмотренных конструкциях контактных аппаратов отвод тепла, необходимый для соблюдения оптимального температурного режима, осуществляется путем теплообмена со свежим газом. Между тем неоднократно высказывались предложения заменить теплоотвод добавлением холодного газа¹⁵. Регулирование температуры с помощью добавления холодного газа можно производить следующим образом. Часть газа, подлежащего переработке, нагретая до температуры, достаточной для начала реакции (440—470°), поступает в первый слой катализатора. После того как в результате адиабатического протекания процесса температура достигает величины, отвечающей оптимальной температурной кривой, к перерабатываемому газу добавляют свежий холодный газ. Далее процесс регулируют так, чтобы количество тепла, затрачиваемое на разогрев добавляемого газа до температуры контактной зоны, равнялось количеству тепла, которое необходимо отводить от катализатора для соблюдения оптимального температурного режима.

При разборе процесса, осуществляемого с добавлением холодного газа, Лейтенбергер¹⁶ сделал вывод, что требуемое количество катализатора в этом случае несколько больше (приблизительно на 10%), чем при регулировании процесса путем теплообмена через стенку, вследствие того что добавляемый холодный газ окисляется в изотермических условиях, а не в оптимальных. К сожалению, этот вывод слишком оптимистичен. В действительности необходимое количество катализатора возрастает гораздо значительнее, так как двуокись серы добавляемого холодного газа в дальнейшем окисляется в присутствии трехоксида серы, т. е. в условиях, когда скорость реакции сильно понижена.

Расчет количества добавляемого холодного газа. Обозначим первоначальное количество газа (в m^3 при нормальных условиях), поступающего на первый слой катализатора, через V_0 . В результате адиабатического контактирования до достижения оптимальной температурной кривой степень превращения возрастает до x_1 и температура до t_1 . После этого к газовой смеси добавляют холодный газ в таких количествах, чтобы дальнейшее течение процесса полностью соответствовало оптимальной температурной кривой. В дальнейшем мы будем пренебрегать небольшими изменениями объема газа, связанными с протеканием реакции, и будем учитывать лишь изменение его в результате добавления холодного газа для снижения температуры до оптимального значения.

Количество тепла, подлежащее отводу от слоя катализатора, в котором степень превращения изменяется на dx , складывается из тепла, выделяющегося в результате реакции, и тепла, которое должно быть отведено для снижения температуры в соответствии с оптимальной температурной кривой:

$$dq_1 = V \left[\frac{aQ}{2240} - C_V \left(\frac{\partial t}{\partial x} \right)_{\text{опт.}} \right] dx \quad (\text{VIII, 40})$$

где V —объем газовой смеси при степени превращения x .

Введем величину максимального разогрева газовой смеси при полном окислении двуокиси серы ($x=1$) в адиабатических условиях

$$\Lambda = \frac{aQ}{2240C_V}$$

Тогда количество тепла, подлежащее отводу, составит:

$$dq_1 = VC_V \left[\Lambda - \left(\frac{\partial t}{\partial x} \right)_{\text{опт.}} \right] dx \quad (\text{VIII, 41})$$

Количество тепла, расходуемое на нагревание объема dV добавляемого холодного газа от температуры t_0 до температуры t при достижении степени превращения x , составит:

$$dq_2 = dVC_V (t - t_0 - \Lambda x) \quad (\text{VIII, 42})$$

Если пренебречь изменением теплоемкости с температурой и степенью превращения, то условие равенств dq_1 и dq_2 приводит к следующему уравнению теплового баланса:

$$V \left[\Lambda - \left(\frac{\partial t}{\partial x} \right)_{\text{опт.}} \right] dx = dV (t - t_0 - \Lambda x) \quad (\text{VIII, 43})$$

Разделяя переменные, получаем:

$$\frac{dV}{V} = - \frac{\left[\left(\frac{\partial t}{\partial x} \right)_{\text{опт.}} - \Lambda \right] dx}{t - t_0 - \Lambda x} \quad (\text{VIII, 44})$$

Интегрируя в пределах от V_0 до V и от x_1 до x вдоль оптимальной температурной кривой, находим:

$$\begin{aligned} \ln \frac{V}{V_0} &= - \int_{x_1}^x \frac{\left[\left(\frac{\partial t}{\partial x} \right)_{\text{опт.}} - \Lambda \right] dx}{t - t_0 - \Lambda x} = - \int_{x_1}^x \frac{d(t - t_0 - \Lambda x)}{t - t_0 - \Lambda x} = \\ &= \ln \frac{t_1 - \Lambda x_1 - t_0}{t - \Lambda x - t_0} \end{aligned} \quad (\text{VIII, 45})$$

или

$$V = V_0 \frac{t_1 - \Lambda x_1 - t_0}{t - \Lambda x - t_0} \quad (\text{VIII, 46})$$

Расчет необходимого объема катализатора. Объем катализатора, в котором степень превращения возрастает на dx при проведении процесса по оптимальной температурной кривой, равен:

$$dv = V \left(\frac{\partial \tau}{\partial x} \right)_{\text{опт.}} dx$$

а общий объем катализатора, необходимый для изменения степени превращения от x_1 до x , составит:

$$v = V \int_{x_1}^x \left(\frac{\partial \tau}{\partial x} \right)_{\text{опт.}} dx \quad (\text{VIII, 47})$$

В случае добавления холодного газа количество двуокиси серы, окисляемое при изменении степени превращения на dx , составит $aVdx + axdV$, а не $aVdx$, т. е. возрастет в $\frac{Vdx + xdV}{Vdx}$ раз. Необходимый объем катализатора в этом случае равен:

$$dv_x = \left(V + x \frac{dV}{dx} \right) \left(\frac{\partial \tau}{\partial x} \right)_{\text{опт.}} dx$$

а общий объем катализатора, необходимый для изменения степени превращения от x_1 до x :

$$v_x = \int_{x_1}^x \left(V + x \frac{dV}{dx} \right) \left(\frac{\partial \tau}{\partial x} \right)_{\text{опт.}} dx \quad (\text{VIII, 48})$$

Вычисление этого интеграла легко провести графическим путем. Значения $\left(\frac{\partial \tau}{\partial x} \right)_{\text{опт.}}$ для различных x могут быть определены с помощью огибающей кривой на диаграмме $x - \frac{d\tau_0}{dx}$, а значения V и $\frac{dV}{dx}$ — с помощью уравнения (VIII, 46), принимая для газа обычного состава (7% двуокиси серы, 11% кислорода, 82% азота) величину $\Lambda = 200$. Так, например, если температура газа, входящего в катализатор, равна 445° , а температура добавляемого холодного газа 50° , то при достижении оптимальной температурной кривой $t_1 = 584^\circ$, $x_1 = 0,66$ и согласно уравнению (VIII, 46):

$$\frac{V}{V_0} = \frac{584 - 200 \cdot 0,66 - 50}{t - 200x - 50} = \frac{402}{t - 200x - 50}$$

В табл. 40 и на рис. 77 приведены результаты подсчетов количества добавляемого холодного газа и необходимых объемов катализатора для разных степеней превращения. Для сравнения приведены объемы ($v_{\text{опт.}}$) катализатора, необходимые при проведении процесса по оптимальному температурному режиму без добавки холодного газа.

Таблица 40

Увеличение количества газа и объем катализатора при добавлении холодного газа

Температура, °C	Степень превращения %	Относительное увеличение объема газа $\frac{V}{V_0}$	Объем катализатора v_x	Время сопряжения* $\tau_{\text{опт.}}$	Объем катализатора* $v_{\text{опт.}}$	Относительное увеличение объема катализатора $\frac{v_x}{v_{\text{опт.}}}$
572	70	1,053	0,036	0,0285	0,03	1,2
540	80	1,24	0,47	0,21	0,26	1,8
520	85	1,37	1,03	0,35	0,48	2,1
505	88	1,475	1,85	0,54	0,79	2,3
494	90	1,56	2,84	0,73	1,14	2,5
482	92	1,675	4,74	1,02	1,70	2,8
466	94	1,83	8,14	1,47	2,69	3,0
456	95	1,925	11,29	1,79	3,43	3,3
446	96	2,05	16,75	2,27	4,65	3,6

* При осуществлении процесса с теплоотводом.

Полученные результаты показывают, что хотя добавление холодного газа и позволяет осуществлять оптимальный температурный режим, необходимый объем катализатора резко возрастает.

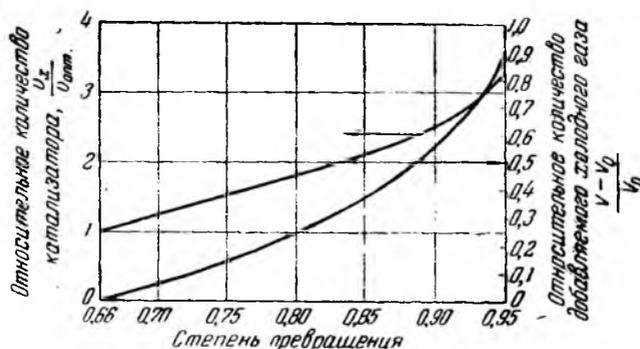


Рис. 77. Зависимость количества холодного газа и объема катализатора от степени превращения.

С ростом степени превращения дополнительный объем катализатора при проведении процесса с добавкой холодного газа увеличивается. Так, при степени превращения 80% количество катализатора превышает количество его, необходимое в усло-

виях достижения оптимального температурного режима путем отвода тепла, в 1,8 раза, при степени превращения 90%—в 2,8 раза и при степени превращения 96%—в 3,6 раза.

Поэтому пользоваться введением холодного газа как средством достижения оптимальных условий контактирования нерационально. Этот прием допустим лишь при малых степенях превращения для регулирования температуры в начальном слое катализатора.

Регулирование температуры путем добавления холодного воздуха

Снижение температуры путем добавления к газу в процессе контактирования холодного воздуха приводит к более благоприятным результатам в отношении использования катализатора. Однако при этом увеличивается объем газа, и для сохранения конечного объема газа на том же уровне, что и при работе с теплообменом, нужно начинать процесс контактирования при повышенном содержании двуокиси серы в газовой смеси.

Первая стадия процесса, как и в предыдущем случае, осуществляется адиабатически до достижения оптимальной температурной кривой.

Пусть окончание адиабатического процесса отвечает достижению степени превращения x_1 и температуры t_1 . При дальнейшем проведении реакции по оптимальному температурному режиму к газу должен непрерывно добавляться холодный воздух. Для достижения степени превращения x и соответствующей ей температуры t к газовой смеси требуется добавить воздух в таком количестве, чтобы тепло, затрачиваемое на его подогрев от начальной температуры t_0 до t

$$q_1 = (V - V_0) C_v (t - t_0)$$

равнялось сумме количества тепла, выделяющегося при повышении степени превращения от x_1 до x

$$q_2 = V_0 \Delta C_v (x - x_1)$$

и количества тепла, выделяющегося при охлаждении исходного газа от t_1 до t

$$q_3 = V_0 C_v (t_1 - t)$$

Здесь V —конечный объем газовой смеси после добавления воздуха;

C_v —средняя теплоемкость воздуха в температурном интервале t_0 — t , ккал/м³·град;

C_v —теплоемкость неразбавленной газовой смеси при средних условиях контактирования ($t=500^\circ$, $x=0,5$), ккал/м³·град.

Из уравнения теплового баланса

$$(V - V_0) C_v (t - t_0) = V_0 \Delta C_v (x - x_1) + V_0 C_v (t_1 - t)$$

находим объем воздуха, добавляемый на один объем исходной газовой смеси:

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{C_V}{C_B} \cdot \frac{\Delta(x - x_1) + (t_1 - t)}{t - t_0} \quad (\text{VIII, 49})$$

Если пренебречь зависимостью теплоемкости газа от степени превращения и температуры, то

$$\Delta x_1 = t_1 - t_{\text{вх.}}$$

где $t_{\text{вх.}}$ — температура газа, входящего в катализатор.

Подставив это значение в уравнение (VIII, 49), получим:

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{C_V}{C_B} \cdot \frac{\Delta x + t_{\text{вх.}} - t}{t - t_0}$$

При выводе уравнения (VIII, 49) не принимались во внимание потери тепла наружу через стенки аппарата. Если эти потери отвечают изменению температуры исходной газовой смеси на Δt , то уравнение примет вид:

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{C_V}{C_B} \cdot \frac{\Delta x + t_{\text{вх.}} - t - \Delta t}{t - t_0} \quad (\text{VIII, 50})$$

Если x — конечная степень превращения, то t равно температуре газа, выходящего из контактного аппарата.

Для контактных аппаратов средней производительности (от 50 до 100 т моногидрата в сутки) Δt составляет около 10°. В табл. 41 приведено количество воздуха, которое согласно расчету необходимо добавлять к газовым смесям различного состава для достижения оптимальной конечной температуры. (температура воздуха принята 20° и конечная степень превращения 97%).

Таблица 41

Количество воздуха, добавляемое в процессе контактирования газовых смесей различного состава

Начальное содержание SO ₂ в газовой смеси %	Конечное содержание SO ₂ +SO ₃ в газовой смеси*	Количество добавляемого воздуха на 1 м ³ исходного газа м ³	Относительное увеличение объема газа
8	5,3	0,50	1,50
9	5,7	0,59	1,59
10	6,1	0,65	1,65
12	6,8	0,77	1,77

* Без учета изменения объема в результате реакции.

В производственных условиях воздух удобнее добавлять не непрерывно, а ступенчато. В этом случае, так же как и в аппаратах с промежуточным теплообменом, процесс контактирования в отдельных слоях катализатора осуществляется адиабатически, а между слоями температура снижается путем добавления к газовой

смеси холодного воздуха. С увеличением числа ступеней контактирования уменьшается отклонение процесса от оптимальной температурной кривой и соответственно возрастает степень использования катализатора.

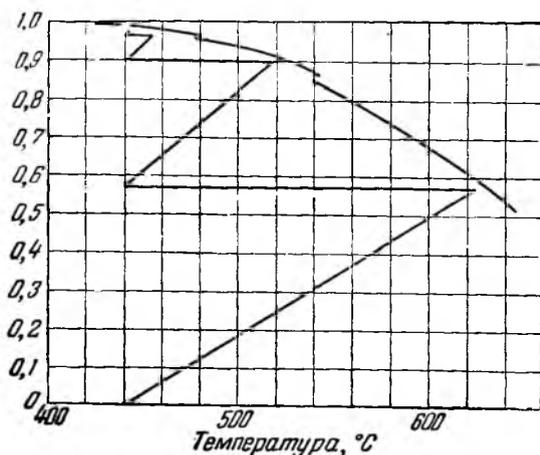


Рис. 78. Диаграмма $t-x$ для четырехступенчатого процесса с промежуточным добавлением холодного воздуха.

На рис. 78 в координатах $t-x$ изображен четырехступенчатый процесс с промежуточным добавлением холодного воздуха при переработке газа, полученного сжиганием серы (начальное содержание двуокиси серы 12%). Отличие от процесса с промежуточным теплообменом заключается в том, что после каждого добавления воздуха состав газа меняется и соответственно увеличивается угол наклона адиабаты и смещается вправо кривая равновесных температур. На то же число градусов смещается и кривая оптимальных температур, так как расстояние между равновесной и оптимальной кривыми не зависит от состава газа.

Способ расчета наиболее выгодного изменения степени превращения и температуры по слоям катализатора не отличается от изложенного на стр. 287 для аппаратов с промежуточным теплообменом.

В табл. 42 приведены результаты расчета для переработки в четыре и шесть стадий газовой смеси, полученной при сжигании серы и содержащей при входе в аппарат 12% двуокиси серы. Эти данные показывают, что при промежуточном введении холодного воздуха достигается высокая степень превращения. Существенным преимуществом такого способа ведения процесса является отсутствие промежуточных теплообменников, что значительно упрощает конструкцию аппарата и увеличивает срок его службы. Необходимо, однако, отметить, что этот способ применим лишь в тех случаях, когда перерабатываемая газовая

Таблица 42

Изменение температуры и степени превращения по слоям катализатора при промежуточном введении холодного воздуха

Стадия контактирования	Температура газа, °C		Степень превращения %	Содержание SO ₂ +SO ₃ в газовой смеси %	Относительное увеличение объема газа
	на входе	на выходе			

Контактирование в четыре стадии

1	440	630	58	12,0	1,0
2	500	557	81	9,35	1,29
3	460	485	94	7,6	1,59
4	420	427	98,3	6,5	1,85

Контактирование в шесть стадий

1	440	630	58	12,0	1,0
2	530	576	70	10,0	1,2
3	510	535	86	8,7	1,37
4	475	490	93,5	7,7	1,55
5	440	447	97,3	6,9	1,74
6	410	413	99	6,3	1,91

смесь поступает на контактирование с температурой, достаточно высокой для начала реакции (420—440°). Вторым условием является повышенная (приблизительно в 1,5 раза выше оптимальной) концентрация двуокиси серы в исходной газовой смеси. Эти требования выполняются при переработке чистой серы, не содержащей мышьяка, и концентрированного сероводорода. Если же сырьем служит колчедан и обжиговый газ требует мокрой очистки, то промежуточный теплообмен необходим для подогрева газа до температуры зажигания, и замена его введением холодного воздуха теряет смысл.

В литературе описана серноокислотная установка с контактным аппаратом, работающим без теплообменников по принципу промежуточного введения холодного воздуха¹⁷. Газовая смесь, получаемая сжиганием серы (12% двуокиси серы), охлаждается в паровом котле до 450° и подается на контактирование. Контактный аппарат (рис. 79) представляет собой вертикальный котел, содержащий четыре слоя катализатора. Между слоями

для снижения температуры вводится холодный воздух, профильтрованный для удаления механических загрязнений. С помощью специальных завихрителей осуществляется перемешивание добавляемого воздуха со всем газовым потоком. Содержание кислорода в газе, выходящем из контактного аппарата, такое же, как и при контактировании с промежуточным теплосменом газа с начальным содержанием 7% двуокиси серы. По опубликованным данным при обычном количестве ванадиевого катализатора конечная степень превращения превышает 99%. Производительность аппарата составляет 60 т моногидрата в сутки.

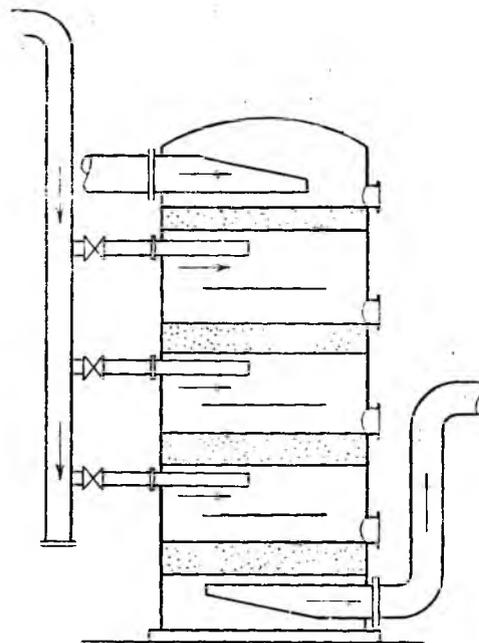


Рис. 79. Схема контактного аппарата, работающего с промежуточным добавлением холодного воздуха.

§ 5. КОНТАКТНЫЕ АППАРАТЫ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

При переработке концентрированного газа (например, получаемого смешением 100%-ной двуокиси серы с воздухом или при применении кислорода для обжига сернистого сырья) возникают дополнительные трудности вследствие опасности перегрева катализатора. Если при температуре газа, входящего в катализатор, равной 450°, максимальная температура разогрева для газовой смеси, содержащей 7% двуокиси серы и 11% кислорода, при приближении к равновесной кривой составляет 598°, то для газовой смеси, содержащей 14% двуокиси серы и 18% кислорода, эта температура достигает 656°. Как уже указывалось, при температурах выше 650° ванадиевые катализаторы быстро снижают свою активность. Можно было бы попытаться уменьшить этот перегрев путем интенсивного отвода тепла от первых слоев катализатора. Однако на первых стадиях контактирования скорость реакции настолько велика, что осуществление требуемого теплоотвода оказывается затруднительным. Наиболее надежным способом избежать перегрева является промежуточная дозировка компонентов газовой смеси. При переработке смесей 100%-ной двуокиси серы с воздухом рационально работать по схеме (рис. 80), предложенной М. Г. Слинко¹⁸. Половина 100%-ной двуокиси серы,

подлежащей переработке, смешивается с воздухом, взятым в таком количестве, чтобы конечная смесь содержала 7—8% двуокиси серы. Полученная смесь, после подогрева до 450—460° в межтрубном пространстве второго контактного аппарата 2 и теплообменнике 3, поступает в первый контактный аппарат 1, где в результате адиабатической реакции температура повышается до 600—610° и степень превращения достигает 0,6—0,7. По выходе из аппарата газ охлаждается в трубках теплообменника и к нему добавляется 100%-ная двуокись серы в таком количестве, чтобы

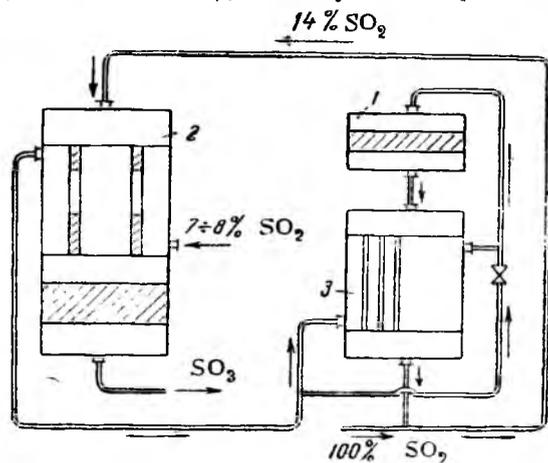


Рис. 80. Схема контактного узла для работы на концентрированном газе:
1, 2 — контактные аппараты; 3 — теплообменник.

работы может быть осуществлен в трубчатом аппарате, описанном на стр. 309, путем подачи газовой смеси, содержащей 7—8% двуокиси серы, в межтрубное пространство аппарата с добавлением 100%-ной двуокиси серы через верхние штуцеры после первого слоя катализатора.

Избежать перегрева можно также, если работать при недостатке кислорода, постепенно добавляя воздух к 100%-ной двуокиси серы. В этом случае путем добавления холодного воздуха можно свести необходимую поверхность теплообмена до малой величины, но потребное количество катализатора существенно возрастает.

Еще большая опасность перегрева катализатора возникает при переработке смеси двуокиси серы с кислородом. Использование кислорода представляет существенный интерес, так как позволяет весьма значительно (в среднем в пять-шесть раз) повысить производительность на всех стадиях контактного процесса окисления двуокиси серы. Использование кислорода позволяет также, что особенно важно, непосредственно на контактных установках получать жидкую трехокись серы, высокопроцентный олеум,

суммарная конечная концентрация двуокиси и трехокиси серы достигла 14%. Полученная смесь поступает далее в трубчатый контактный аппарат 2, в котором катализатор загружен послойно. При работе по этой схеме опасность перегрева катализатора полностью исключается. Оба контактных аппарата и теплообменник могут быть объединены в один агрегат. Так, например, этот принцип

нитроолеум и другие продукты, для производства которых в настоящее время требуется отгонка сернистого ангидрида из стандартного олеума¹⁹.

При обжиге сернистого сырья в атмосфере кислорода получают смеси, состоящие практически только из двуокиси серы

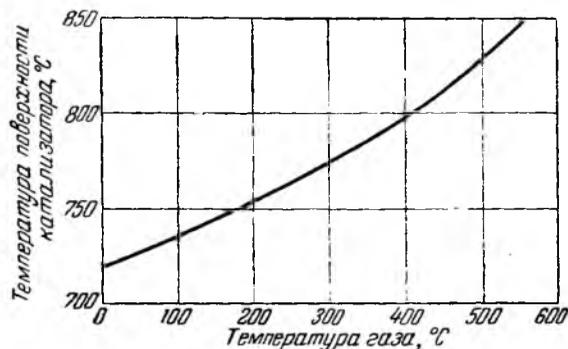


Рис. 81. Зависимость температуры поверхности катализатора от температуры газа.

и кислорода. Для более полного использования более дорогого компонента—двуокиси серы—целесообразно применять избыток (около 20%) кислорода против теоретически необходимого для окисления двуокиси серы. Подлежащая контактированию газовая смесь должна содержать соответственно около 62% двуокиси серы и 38% кислорода. При переработке таких смесей возможный разогрев в результате реакции весьма значителен. На рис. 81 приведены максимальные температуры разогрева при адиабатическом контактировании газовой смеси указанного состава при различных начальных температурах.

При окислении концентрированных смесей течение процесса при малых и средних степенях превращения отвечает области внешней диффузии (см. стр. 80). Поэтому уже первые слои катализатора нагреваются до указанных максимальных температур независимо от степени превращения в газовом потоке. Это обусловлено тем, что для газовых смесей с высоким содержанием двуокиси серы отношение коэффициента диффузии к коэффициенту температуропроводности близко к единице и температура поверхности катализатора в пределах области внешней диффузии постоянно вдоль всего слоя и равна температуре максимального разогрева. Как видно из кривой рис. 81, при обычной температуре входящего газа (около 450°) температура поверхности катализатора будет превышать 800°; если даже после первоначального разогрева контактного слоя снизить температуру входящего газа до 50°, стационарная температура поверхности катализатора достигнет 725°.

Единственным надежным способом устранения перегревов и в этом случае является ступенчатая дозировка одного из компонентов. Удобнее добавлять к двуокиси серы кислород. Если после каждого добавления кислорода производить контактирование без отвода тепла, то потребуется более десяти стадий. Осуществляя теплоотвод, число стадий можно значительно сократить.

Контактные аппараты заводской производительности могут быть сконструированы по принципу внутреннего теплообмена и контактирования в четыре стадии с промежуточным введением кислорода. На рис. 82 представлен на диаграмме $t-x$ температурный режим такого процесса¹⁹. Первоначально к двуокиси серы добавляется только 0,12 от необходимого количества кислорода, после первого слоя катализатора—0,18, после второго—0,3 и после третьего—0,6, так что процесс заканчивается при 20%-ном избытке кислорода и соответственно высокой (97%) степени превращения двуокиси серы^{19,20}. При этом требуется весьма интенсивный отвод тепла в процессе контактирования.

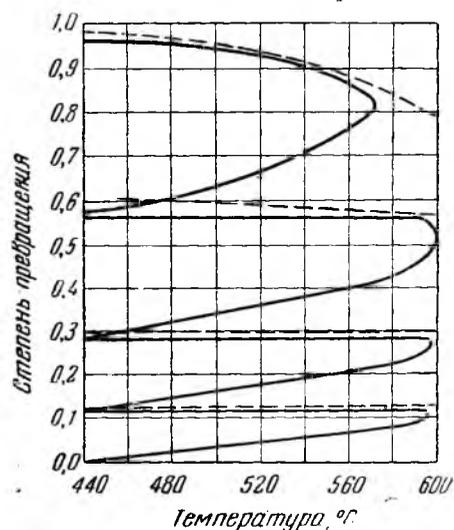


Рис. 82. Диаграмма $t-x$ при четырехступенчатом контактировании с внутренним теплообменом и промежуточным дозированием кислорода.

При осуществлении отвода тепла необходимо соблюдать определенные предосторожности. Следует учитывать, что эффективный коэффициент теплопроводности зернистых катализаторов в направлении, нормальном к газовому потоку, невелик. Вследствие этого возможен значительный перепад температуры между центральной частью слоя и охлаждаемой наружной частью его. С ростом интенсивности теплоотвода эта неравномерность увеличивается и может привести к затуханию наружной части слоя при одновременном перегреве центральной части выше допустимого предела. Для устранения этого осложнения следует, во-пер-

вых, применять для отвода тепла рабочее вещество с достаточно высокой температурой (не ниже температуры зажигания катализатора), компенсируя уменьшение разности температур повышением коэффициента теплопередачи.

Рабочим веществом может служить воздух или другой газ, омывающий с большой скоростью части аппарата, заполненные катализатором, или жидкость, кипящая при достаточно высокой температуре.

Во-вторых, следует принимать меры к уменьшению возможной разности температур по сечению слоя катализатора. Для этого надо уменьшать расстояние между поверхностями теплоотвода и принимать меры для увеличения эффективного коэф-

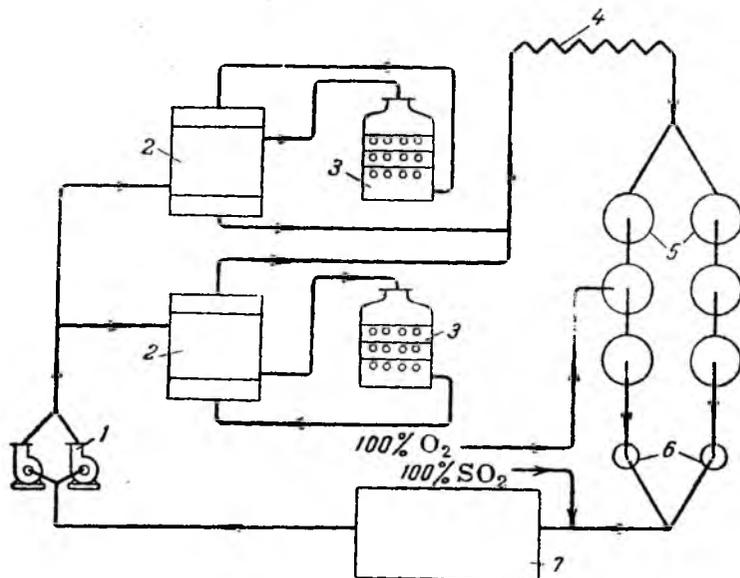


Рис. 83. Схема установки для переработки газа с высокой концентрацией двуокиси серы:

1—вентиляторы; 2—теплообменники; 3—контактные аппараты; 4—холодильник трех-
окиси серы; 5—абсорберы; 6—брызгоулавливатели; 7—коисовый фильтр.

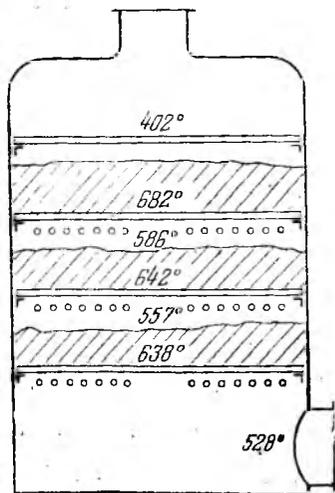


Рис. 84. Контактный аппарат.

фициента теплопроводности слоя катализатора. Последнее может быть достигнуто увеличением линейной скорости газа и размеров зерен катализатора²¹.

При переработке двуокиси серы и кислорода, не содержащих заметных количеств инертных примесей, целесообразно осуществлять циклический процесс с возвратом непрореагировавшего газа в контактный аппарат. В этом случае нет необходимости стремиться к высокой степени превращения за один проход через контактный аппарат, что позволяет резко повысить производительность катализатора при практически полном использовании двуокиси серы и кислорода.

Схема циклической установки для переработки газа с высокой концентрацией двуокиси серы производительностью 200 т серной кислоты в сутки²² изображена на рис. 83. Циркуляция газовой смеси осуществляется с помощью вентиляторов 1, подающих 10 000 м³/час газа, содержащего 25% двуокиси серы и около 30% кислорода. Газовая смесь проходит параллельно два теплообменника 2 и два контактных аппарата 3. Подогретый в теплообменнике до 400° газ поступает в контактный аппарат, представляющий собой вертикальный цилиндрический котел диаметром 2,75 м и высотой 4,5 м, содержащий три слоя катализатора (рис. 84). В верхнюю часть аппарата загружен ванадиевый катализатор в виде стандартных таблеток диаметром 5,5 мм и высотой 5,9 мм. В нижние слои с целью эксперимента были загружены более крупные таблетки. После каждого слоя катализатора расположены 552 охлаждающие трубки диаметром 25 мм, в которых циркулирует охлаждающий воздух. Изменение температуры показано на рис. 84.

После контактного аппарата газовая смесь охлаждается в теплообменнике 2 (рис. 83) и холодильнике 4 для трехокиси серы и поступает на абсорбцию. Абсорберы 5 обычного типа орошаются 98,4%-ной серной кислотой. После абсорбции образовавшейся трехокиси серы газ проходит брызгоулавливатели 6 и коксовый фильтр 7 для освобождения от брызг серной кислоты и возвращается в вентилятор. К циркулирующему газу непрерывно добавляется кислород в количестве 850 м³/час и двуокись серы в количестве 1700 м³/час, расходуемые на образование трехокиси серы. Кислород вводится в процессе абсорбции, а двуокись серы перед коксовым фильтром. Небольшие количества азота, вводимые с кислородом и двуокисью серы, удаляются путем выброса около 50 м³/час газа в дымовую трубу.

Эффективность использования двуокиси серы достигает 99,5%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Ф. Терентьев, ЖХП, 14, 1160 (1937).
2. К. М. Малин и др., Технология серной кислоты и серы, Госхимиздат, 1941, стр. 268.
3. П. А. Афанасьев, авт. свид. 52470 (1936).
4. The Industrial Chemist, № 6, 258 (1951).
5. Русская привилегия 5898 (1901); 6691, 2 (1902); 10880 (1906); 19629 (1911); герм. пат. 113932 (1898); 142895 (1902); 178762 (1904); 227085 (1909).
6. Н. М. Петров, Хим. пром., № 6, 166 (1947).
7. Г. К. Боресков, Работы в области серноокислотного катализа. Сборник «25 лет работы НИУИФ», Госхимиздат, 1946, стр. 189.
8. А. Г. Амелин, ЖХП, 11, 49 (1934).
9. Г. К. Боресков, М. Г. Слянько, ЖХП, 13, № 4, 221; № 5, 287 (1936).
10. М. Нейтапп, Jahrg. Ber.—Chem. Techn., 340 (1907); герм. пат. 187077.
11. А. Егер, ЖХП, 6, 1255 (1929); ам. пат. 1660511 (1928); 168567 (1928).
12. В. Л. Волков, ЖХП, 17, 28 (1940).

13. И. Ададу ров, Г. Боресков, Л. Герчановский, Хим-
строй, № 1, 254 (1930).
 14. К. К. Райнов, ЖХП, 14, 837 (1937).
 15. Фр. пат. 805605 (1936).
 16. Leitenberger, Die Chemische Fabrik, 12, 218 (1939).
 17. Olive, Chem. Eng., № 10 (1950).
 18. К. М. Малин, Н. Л. Аркин, Г. К. Боресков, М. Г. Слинко,
Технология серной кислоты, Госхимиздат, 1950, стр. 488.
 19. Г. К. Боресков, Л. Г. Риттер, М. Т. Серебренникова, Хим.
пром., № 1, 8 (1947).
 20. Г. К. Боресков, Кислород, № 4, 16 (1944).
 21. В. Г. Бахуров, Г. К. Боресков, ЖПХ, 20, 721 (1947).
 22. A. J. Snowball, Canadian Chemistry and Process Industries, № 12,
1110 (1947).
-

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За последние 20—30 лет произошел значительный прогресс в производстве серной кислоты. Найдены новые, высокоактивные катализаторы, устойчивые к контактному яду и обеспечивающие в течение длительного времени высокую интенсивность процесса окисления двуокиси серы. В несколько раз возросла производительность контактных аппаратов и значительно повысилась достигаемая конечная степень превращения. Разработаны новые, более простые и интенсивные схемы производства.

В достижении этих успехов определенную роль сыграло раскрытие основных закономерностей сернокислотного катализа, которые могут быть распространены и на другие реакции гетерогенного катализа и в определенной степени оказаться полезными при усовершенствовании методов их промышленного осуществления.

Так, изложенный в гл. I способ вывода возможных *форм кинетических уравнений* можно распространить и на другие обратимые контактные реакции. Если для контактной реакции



наиболее медленным этапом является адсорбция (поверхностное взаимодействие) одного из реагирующих компонентов (например, A_1), то при малой адсорбции остальных компонентов скорость реакции будет выражаться уравнением:

$$-\frac{dp_{A_1}}{d\tau} = k p_{A_1} (p_{A_1}')^{-\alpha}$$

где p_{A_1}' — равновесная концентрация данного компонента, определяемая концентрациями остальных компонентов в газовой фазе; $p_{A_1}' = \frac{p_{B_1}^{m_1/n_1} \cdot p_{B_2}^{m_2/n_2} \dots}{K^{1/n_1} \cdot p_{A_2}^{n_2/n_1} \cdot p_{A_3}^{n_3/n_1} \dots}$

α — коэффициент, значение которого лежит между нулем и единицей.

Если лимитирует десорбция одного из продуктов (например, B_1), то

$$-\frac{dp_{A_1}}{d\tau} = \kappa (p_{B_1}')^\alpha$$

где

$$p_{B_1}' = \frac{K^{1/m_1} \cdot p_{A_1}^{n_1/m_1} \cdot p_{B_2}^{n_2/m_1} \dots}{p_{B_2}^{m_2/m_1} \cdot p_{B_3}^{m_3/m_1} \dots}$$

Вид экспериментального кинетического уравнения позволяет таким путем выявить природу лимитирующего этапа процесса.

Для расчета скорости контактных реакций, наряду с химическими этапами, необходимо учитывать и *физические процессы* переноса реагирующих веществ к поверхности катализатора, процессы теплообмена между зернами катализатора и газовым потоком и др. С ростом активности катализатора, с увеличением интенсивности контактного процесса возрастает и влияние физических этапов.

Методы расчета скорости процессов переноса реагирующих веществ и тепла к внешней и внутренней поверхности зерен, установленные для процесса каталитического окисления двуокиси серы, методы определения оптимальной пористой структуры, а также формы и размера зерен катализатора могут быть использованы и при решении задач повышения активности промышленных катализаторов для других гетерогенно-каталитических реакций.

Зная кинетические закономерности, можно определять оптимальные условия проведения контактных реакций, обеспечивающие максимум скорости превращения, а следовательно, минимальные, при заданной производительности, затраты катализатора и наименьшие размеры контактных аппаратов. Наиболее резко влияет на скорость реакции температура, поэтому особенно существенно установление *оптимального температурного режима*.

Для обратимых экзотермических реакций каждой стадии контактирования соответствует своя оптимальная температура. Чем выше степень превращения, тем ниже эта оптимальная температура. Значение оптимальной температуры определяется величиной энергии активации прямой реакции и молекулярностью реакции. Этот вывод справедлив для всех обратимых экзотермических реакций, в частности для реакций синтеза аммиака, конверсии окиси углерода и синтеза метанола. Наибольшая интенсивность процесса достигается при определенном снижении температуры с ростом степени превращения.

Для практически необратимых реакций изотермический процесс также далеко не всегда является наиболее выгодным. Так, например, если практически необратимая реакция первого порядка сопровождается разложением продукта реакции, протекающим также по реакции первого порядка, но с большей энергией активации ($E_2 > E_1$), то условие максимума скорости реакции при заданной степени разложения определяется соотношением

$$\frac{x}{1-x} = e^{-\frac{E_2-E_1}{RT}} = \text{const}$$

т. е. с ростом степени превращения оптимальные температуры снижаются.

Необходимо, однако, отметить, что в ряде случаев оптимальный температурный режим можно соблюдать только в небольшом

интервале температур, ограниченном пределом температурной устойчивости катализатора или возможностью протекания нежелательных побочных реакций.

С помощью кинетических уравнений может быть рассчитан также *оптимальный состав газовой смеси*. При этом следует стремиться к достижению максимальной производительности контактного аппарата при заданном сечении контактного аппарата и гидравлическом сопротивлении катализатора.

Общее значение имеют и приведенные в гл. VII методы расчета *количества катализатора*, необходимого для достижения заданного изменения степени превращения при различных условиях теплоотвода. Приведенные в гл. VIII классификация *конструкций контактных аппаратов* и методы их расчета также справедливы для всех обратимых экзотермических процессов. Руководящей идеей при создании новых конструкций контактных аппаратов для этих процессов должно быть стремление к соблюдению оптимального температурного режима, обеспечивающего максимальную интенсивность процесса на всех стадиях контактирования. Особое внимание должно уделяться достижению равномерного распределения газа по сечению аппаратов. При этом основным методом исследования должно быть гидравлическое и тепловое моделирование.

Изыскание катализатора, изучение на нем кинетики контактной реакции, выяснение роли процессов переноса реагирующих веществ к поверхности катализатора, определение оптимальной внутренней структуры и размеров зерен катализатора, вычисление оптимальных температур и оптимального состава газовой смеси, расчет перепада температур внутри зерен и между их поверхностью и газовым потоком, вычисление необходимого теплоотвода на разных стадиях контактирования, создание конструкции, обеспечивающей осуществление найденного распределения теплоотвода, и, наконец, проверка с помощью моделей равномерности распределения газа по сечению выбранной конструкции—таков неполный перечень различных, но тесно связанных между собой задач, возникающих перед исследователем каждого контактного процесса.

Автор надеется, что обобщение некоторых закономерностей, установленных в настоящей работе для процесса каталитического окисления двуокиси серы, сможет в известной степени облегчить решение этих задач и для других промышленных контактных процессов.

ПРИЛОЖЕНИЕ

КРАТКИЙ ОБЗОР НЕКОТОРЫХ ПАТЕНТОВ И РЕЦЕПТУР ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В настоящем обзоре дается очень краткое содержание основных патентов, опубликованных, начиная с 1920 года.

Фирма Кюльман [фр. пат. 538139 (1921); герм. пат. 406864 (1923); англ. пат. 228633 (1923); ам. пат. 1518043 (1923)] предлагает готовить катализатор путем пропитки зерен (размером 2—5 мм) нейтральных пористых материалов (пемза, кизельгур и т. п.) растворами ванадиевых солей, взятых в таком количестве, чтобы в 1 м³ катализатора содержалось 50—55 кг V₂O₅. Для повышения активности в состав катализатора вводятся небольшие количества окисей металлов (Fe, W, Mo и т. п.).

Условия применения этого катализатора следующие:

1) катализатор располагается слоями с различной величиной зерен, причем контактируемый газ сначала проходит через слой крупных зерен, а затем через слой мелких;

2) часть перерабатываемого газа перед прохождением через катализатор слегка увлажняется;

3) перерабатываемый газ сначала проходит через слой платинового катализатора.

Примечание: Применение в первых по ходу газа слоях более крупнозернистого катализатора, повидимому, преследовало цель снизить возможный перегрев на первых стадиях контактирования, когда скорость реакции сравнительно велика. С точки зрения использования внутренней поверхности зерен катализатора это нецелесообразно.

Указания об активирующем действии окисей железа, вольфрама и молибдена и о целесообразности предварительного увлажнения перерабатываемого газа не подтвердились.

Применение платиновых катализаторов в первом по ходу газа слое имеет целью снижение температуры зажигания и необходимо лишь в случае малоактивных ванадиевых катализаторов.

Дорнэл и Мейерс [ам. пат. 1420202 (1919)] предлагают применять катализатор из смеси соединений ванадия и алюминия.

Гиббс рекомендует плавленную и размолотую пятиокись ванадия.

Примечание: Этот катализатор оказался весьма удобным для частичного окисления углеводородов, например при получении фталевого ангидрида из нафталина. В отношении реакции окисления двуокиси серы активность чистой пятиокиси ванадия очень мала.

В период 1926—1928 гг. большое число заявок на ванадиевые катализаторы сделали *Егер* и *Бертч*. Первоначально они (совместно с фирмой *Монсанто Кемикал Уоркс*) взяли патент на ванадиевый катализатор для окисления двуокиси серы, отличающийся введением ванадия в необмениваемую часть искусственного цеолита.

Примерная методика приготовления массы Монсанто [ам. пат. 1657753; 1657754 (1926); 1694123 (1927); 1701075 (1926); англ. пат. 286708 (1928); фр. пат. 649525 (1928)]:

«2,2 ч. ванадата аммония смешиваются с раствором, содержащим 1,08 ч. КОН в 25 ч. воды, и смесь кипятится до исчезновения запаха аммиака. Тогда смесь нейтрализуется разбавленной соляной кислотой до появления красно-желтой окраски. Далее смесь разбавляется 65 ч. воды и к ней прибавляется 9,7 ч. жидкого стекла 38° Вé и равное количество воды при непрерывном размешивании. При продолжающемся размешивании смесь постепенно нагревается до 65°. При этой температуре раствор становится бесцветным и начинает выпадать гелеобразный осадок.

В процессе осаждения прибавляется небольшими порциями разбавленная соляная кислота, причем появляется красно-желтое окрашивание, вскоре исчезающее. Процесс продолжается до слабо щелочной реакции на лакмус. Гелеобразный осадок отделяется от раствора и после сушки при температуре ниже 100° бесцветная масса разбивается на куски размером в горошину».

Примечание: Масса, приготовленная согласно этому описанию, содержит только кремневую кислоту, пентаокись ванадия и щелочь. В фильтрате должно оставаться много ванадия. Несомненно, действительная методика изготовления массы, выпускаемой фирмой Монсанто, существенно отличается от описанной.

В дальнейшем *Егер* взял патент совместно с компанией *Сельден* [ам. пат. 1657755 (1926); англ. пат. 294975 (1928); фр. пат. 649525; 687149 (1929)] на усовершенствованный ванадиевый катализатор, отличающийся введением ванадия в необмениваемую часть соединений («базообменивателей»), не содержащих двуокиси кремния.

Методика приготовления массы Сельден:

«Суперфлосс, иначе называемый кизельгуром, обрызгивается водным раствором силиката калия для смачивания поверхности частиц, после чего смесь перемешивается в течение получаса путем вальцевания и перегревания.

Гидроокись алюминия, приготовленная из сульфата алюминия и аммиака, превращается в алюминат калия добавлением к ней калийной щелочи. Смесь калийного силиката и суперфлосса обрызгивается полученным алюминатом калия и продукт снова тщательно перемешивается в течение получаса вальцевкой и перегреванием. Алюминат калия, соединяясь с силикатом калия, образует цеолит, представляющий собой калийный алюмосиликат гелеобразной консистенции. Масса формируется в куски путем продавливания через сито. Для образования цеолита алюминат и силикат калия смешиваются в пропорции 2 ч. первого на 5 ч. последнего.

Комплексное ванадиевое соединение готовится прибавлением ванадата аммония к алюминату калия и калийной щелочи в соотношении 1 ч. алюмината калия на 3 ч. ванадата аммония. Полученная густая, студенистая, малотекучая суспензия выливается на куски цеолита, содержащего суперфлосс; масса слегка перемешивается без разрушения геля цеолита. Смесь пропускается через вальцы, затем продавливается через сито для разделения на более мелкие куски и тогда прессуется в таблетки».

Вначале приготовленные таким способом таблетки, без обработки сернистым газом или какой-либо иной обработки, кроме сушки, непосредственно отправлялись потребителю. В дальнейшем же фирма перешла на формование массы в таблеточных машинах Стокса.

«Для устранения прилипания перед таблетированием к массе добавляются небольшие количества стеариновой кислоты, (в виде смазки). Таблетки прокаливаются и сульфатируются путем прогрева в очень разбавленной смеси воздуха и SO₂, содержащей около 1% SO₂. Концентрация SO₂ постепенно повышается, пока таблетки постепенно, но полностью не прокалятся. После прокаливания таблетки охлаждаются пропусканием тока холодного воздуха для снижения температуры от 500° до температуры, при которой таблетки могут выгружаться. После этого они пакуются в герметическую тару и направляются потребителю».

Примечание: Это описание, повидимому, ближе к действительности, хотя также содержит несколько сомнительных мест в части способа введения ванадия и содержания большого количества алюминия.

Формулы большинства патентов Егера весьма общи и расплывчаты [англ. пат. 294975 (1928); фр. пат. 649525 (1928)], например:

«Катализатором служит тело, включающее по крайней мере один, не содержащий SiO_2 базообмениватель, в котором по крайней мере одна каталитически активная составная часть химически связана в обмениваемой или в необмениваемой форме, в присутствии стабилизатора. Особенно активной составной частью является V, далее Al, Zn, Cr, Be, Sn, Pd, Pt, Ti, Zr, W, Pb, U, Ta, V или Mo».

Примечание: Большая часть перечисленных активных составных частей характеризуется крайне низкой каталитической активностью в отношении окисления двуокиси серы.

В других патентах указывается: «Контактная масса должна включать по крайней мере один силикат или полисиликат, не способный к базообмену, содержащий в химически связанном виде по крайней мере один металл пятой или шестой группы периодической системы, например V» [фр. пат. 687149 (1929)].

«Катализатор представляет собой комбинацию каталитически неактивного базообменивателя и силиката Al, Be, Cd, Zr, Zp, Ti или других им подобных металлов с V, Mo, W, U, Cr, Mn, As, Sb, Ta, Nb, Bi и т. п.» [англ. пат. 286708 (1928); ам. пат. 1694123 (1927); фр. пат. 649525 (1928)].

«Контактная масса состоит из двойного цеолита и катализатора. Двойной цеолит получается взаимодействием одного или нескольких силикатов с одним или несколькими металлами и их солями. Катализатором служит металл пятой или шестой группы периодической системы или его окись» [англ. пат. 290316 (1927); ам. пат. 1675308/9; фр. пат. 641619].

Примечание: К этим патентным формулировкам не следует относиться серьезно; они, повидимому, преследовали формальную цель обоснования оригинальности предлагаемых катализаторов. В действительности нет оснований считать, что в условиях, рекомендуемых Егером, образуются соединения двуокиси кремния с пятиокисью ванадия, аналогичные цеолитам. Еще искусственнее утверждение об особой активности «базообменивателей», не содержащих двуокиси кремния. Характерно, что во всех примерных рецептурах, иллюстрирующих патентное описание, двуокись кремния обязательно фигурирует. В противоположность общим формулировкам эти примеры весьма интересны.

В примерных рецептурах Егер указывает следующие основные приемы получения ванадиевых катализаторов.

1) К раствору ванадата калия добавляется инфузорная земля и при нагревании осаждается серной кислотой пятиокись ванадия. Высушенный и размолотый осадок смешивается с растворами силиката и алюмината калия.

2) Инфузорная земля смачивается растворами силиката и алюмината калия и смесь гранулируется. Ванadat алюминия готовится отдельно путем добавления ванадата аммония к алюминату калия и добавляется к первоначальной смеси.

3) К раствору ванадата калия добавляется инфузорная земля и смесь осаждается при нагревании хлорным железом. Полученный осадок вносится в раствор силиката калия, куда затем добавляется алюминат калия. Смесь нагревается до 60° и осаждается серной кислотой, добавляемой до сохранения слабощелочной реакции.

4) Подкисленный раствор ванадата калия восстанавливается двуокисью серы, причем образуется сульфат ванадила. Часть полученного раствора обрабатывается избытком щелочи, к ней приливается силикат калия и затем остаточный кислый раствор сульфата ванадила до сохранения слабощелочной реакции [ам. пат. 1701075 (1926)].

5) Подкисленный раствор ванадата калия восстанавливается двуокисью серы, причем образуется сульфат ванадила. К полученному раствору добавляется избыток калийной щелочи, силикат и борат калия и смесь при нагревании осаждается серной кислотой, добавляемой до слабощелочной реакции.

Из патентов компании *Монсанто Кемикал* следует упомянуть способ получения борованадиевого силиката, обладающего способностью к базообмену [фр. пат. 635717 (1927); англ. пат. 298142]. Он получается при смешении растворов силиката калия, тетрабората калия и сульфата ванадила с добавлением серной кислоты до слабощелочной реакции. После сушки продукт обрабатывается перекисью водорода для перевода ванадия в пятивалентную форму, после чего он может применяться в качестве катализатора.

В качестве носителя для ванадиевых катализаторов рекомендуется применять гель двуокиси кремния, а также продукт, получаемый пропиткой кизельгура растворами силиката щелочного металла с последующим разложением силиката [ам. пат. 2249767 (1937); фр. пат. 691356 (1929); англ. пат. 337761 (1929)].

В более новых патентах компании *Сельден* рекомендуется применять в качестве катализатора куски диатомитового кирпича, содержащего химически связанные Ag, V и соединение щелочного или щелочноземельного металла, например MgO, Ag O или V_2O_5 , в отношении 0,5 : 1:1.

В другом патенте [ам. пат. 1945267 (1931)] рекомендуется катализатор, содержащий Tl_2O_3 и V_2O_5 , нанесенные на кизельгур, диатомит или целитовый кирпич. Он получается, например, путем растворения 8 ч. Tl_2O_3 в 200 объемах воды и обрызгивания полученным раствором 250 объемных частей «*Silocel C 22*». После этого носитель обрызгивается раствором 16 в. ч. NH_4VO_3 в 250 г воды. Масса перемешивается при нагревании, причем от 300 до 400° температура должна повышаться в течение 2 часов. Можно применять также смешанный катализатор из Tl_2O_3 , Ag_2O и V_2O_5 в отношении $1/4 : 1 : 1$.

В одном из патентов Егера рекомендуется применять в качестве катализатора инфузорную землю, пропитанную ванадиевым соединением и содержащую по крайней мере одно ускоряющее вещество. Например: 300 мл инфузорной земли, содержащей 90% SiO_2 , 4% Al_2O_3 и небольшие количества Fe, CaO и MgO, пропитываются раствором, содержащим 76 г $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ или эквивалентные количества солей Cu, Co, Ni или их смеси. Затем масса формируется, сушится, прокаливается при 1000—1150° и пропитывается раствором, содержащим 27,2 г $NaVO_3$, так, чтобы большая часть $NaVO_3$ осталась на наружной поверхности зерен. Вместо $NaVO_3$ можно использовать NH_4VO_3 . В качестве активатора можно применять также соли Bi, Cd, Pb, Ag, Be, щелочей или щелочных земель [ам. пат. 2029530 и 2029531 (1931)].

В противоположность патентам Егера, подчеркивавшим необходимость образования особых, содержащих ванадий соединений—цеолитов, базообменителей и др., компания *Калько Кемикал* [ам. пат. 1880678 (1929)] предлагает катализатор, состоящий из чистого SiO_2 , ванадиевого соединения и соединения, содержащего щелочной металл; в этом катализаторе ванадиевое соединение не связано с SiO_2 и после использования катализатора ванадий может быть извлечен водой и отделен таким путем от SiO_2 . В других патентах этой компании [герм. пат. 561512 (1930); фр. пат. 695504/5 (1930); англ. пат. 345556/7 (1930)] рекомендуется катализатор, получаемый путем пропитки пористого, содержащего двуокись кремния нецеолитообразного, термоустойчивого носителя (например, инфузорной земли) поочередно или одновременно соединениями ванадия и рутидия с последующей сушкой пропитанного носителя. Рутидий может быть заменен цезием.

В следующем патенте [ам. пат. 1971465 (1931)] указывается в согласии с ам. пат. 1945267 активирующая роль таллия: «Активность ванадиевого катализатора может быть существенно повышена добавкой таллия. Наивысшей активностью обладает катализатор, в котором Tl и V находятся в атомном отношении 3—6 : 1».

Примечание: Активирующее влияние таллия было подтверждено исследованием И. Е. Ададунова и Т. Л. Фомичевой [ЖПХ, 10, 983 (1937)]. Добавка таллия не дает, однако, существенных преимуществ по сравнению с добавкой калия, и поэтому не представляет интереса.

В более новом патенте компании *Калько Кемикал* [ам. пат. 2079507 (1935); 2027316 (1935)] рекомендуется ванадиевый катализатор, получаемый внесением

ванадиевых соединений в гелеобразную двуокись кремния так, чтобы на 10—20 ч. двуокиси кремния приходилась 1 ч. ванадия. Двуокись кремния может получаться осторожным осаждением из щелочных растворов, причем конечная реакция раствора должна быть слабощелочной или нейтральной по индикатору конгорот. Полученный осадок замешивается с ванадиевым соединением (NH_4VO_3 , KVO_3 или сульфат ванадила) и K_2SO_4 , взятыми в таких количествах, чтобы отношение V:K составляло от 1:2,5 до 1:3,5. Активаторами могут также служить соединения Rb, Cs и Fe.

Холмс [ам. пат. 1852207 (1930)] предлагает ванадиевый катализатор, получаемый следующим способом. Раствор ванадата осаждается солью металла. Осадок пептизируется солью такого металла, который давал бы осадок с щелочным силикатом, прибавляется силикат натрия и смесь тщательно перемешивается и сушится.

Макстед [англ. пат. 341725 (1930)] рекомендует применять в качестве катализаторов для окисления двуокиси серы ванадаты олова или висмута.

Силикагель Корпорейшен [фр. пат. 726795 (1931)] рекомендует готовить ванадиевые катализаторы путем смешения гидрогелей. Так, например, гель окиси ванадия служит катализатором, гель двуокиси кремния—носителем, а гель окиси алюминия—активатором. Катализатор для окисления двуокиси серы может быть приготовлен, например, смешением гидрогелей окиси ванадия (8%) и окиси титана (92%) с последующим отжатием и сушкой.

Робсон и Льюс [англ. пат. 334862 (1929)] предлагают смешивать какое-либо соединение ванадия с индифферентным носителем и обрабатывать на холоду в присутствии влаги каким-либо кислым газом, например двуокисью серы, до тех пор, пока продукт не приобретет кислую реакцию на лакмус. К конечному продукту добавляется калиевый или натриевый силикат и склеивающее вещество, например трагант. Можно также добавлять в качестве активаторов соли Sn, Bi или Mn.

Английская фирма *Империл Кемикал Индастриз Лимитед* [англ. пат. 334268 (1929)] предлагает готовить ванадиевые катализаторы путем смешения ванадиевого соединения с разбавителем, содержащим двуокись кремния, и гидрогелем, содержащим двуокись кремния, например силикагелем. Другой патент той же фирмы [англ. пат. 337761 (1929)] посвящен приготовлению носителя для ванадиевых и платиновых катализаторов путем смешения кизельгура с водным раствором щелочного силиката с последующим осаждением геля двуокиси кремния кислотами или другим осадителем, например $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Гелеобразная масса формируется и высушивается. Конечный продукт обладает высокой пористостью.

Способ приготовления носителя изложен также в патенте компании *Грейселли Кемикал* [англ. пат. 448125 (1934)]. Для получения крупнопористого силикагеля, особенно пригодного в качестве носителя, гидрогель двуокиси кремния, приготовленный обычным способом и содержащий соли, тщательно смешивается с тонко размолотым щелочноземельным карбонатом (например, CaCO_3), взятым в количестве 20—100% от веса сухого геля. Прессованием смеси носителю придается желаемая форма. После сушки при 105—110° продукт обрабатывается кислотой для удаления карбоната щелочноземельного металла и отмывается от кислоты и солей.

Компания *Дженерал Кемикал* [ам. пат. 2016135 (1931); канад. пат. 350728 (1935)] предлагает готовить ванадиевую контактную массу путем взмучивания кизельгура в растворе сульфата ванадила при перемешивании до тех пор, пока содержание воды в смеси не снизится до 30—40%. Полученная густая масса формируется с помощью пресса, сушится и обрабатывается при 600—800° воздухом или газом, содержащим двуокись серы. В другом патенте этой фирмы [ам. пат. 1887978 (1931); канад. пат. 345832 (1934)] описан ванадиевый катализатор, содержащий Na и K в таких количествах, что соотношение между ними в пересчете на сульфаты не должно быть значительно больше 0,5 и значительно меньше 0,25.

На активирующее влияние фосфорной кислоты указывает патент *Металлгезельшафт* [герм. пат. 649401 (1934)]. Для приготовления ванадиевого катализатора тонко измельченная двуокись кремния обрабатывается раствором,

содержащим фосфаты щелочных и щелочноземельных металлов. Полученная смесь формируется и обычным способом пропитывается водным раствором ванадата калия.

Катализатор, содержащий ванадий и фосфор, нанесенный на обычные носители, рекомендует также *Наказава* (япон. пат. 1194/37).

Дженкс описывает способ получения ванадиевых катализаторов из кремне-ванадиевых руд [ам. пат. 2046166 (1933)].

Ряд патентов посвящен способам одновременного использования ванадиевых и платиновых катализаторов для окисления двуокиси серы.

Компания *Дженерал Кемикал* [ам. пат. 1965963 (1930); канад. пат. 334508 (1933)], в противоположность фирме Кюльман, рекомендует сначала осуществлять реакцию на ванадиевом катализаторе с целью удаления из газа или обезвреживания примесей, являющихся ядами для платиновых катализаторов. Затем газы проходят фильтр для удаления пыли и поступают в аппарат, заполненный платиновым катализатором. *Металлгезельшафт* предлагает располагать платиновый катализатор в трубках теплообменника, по которым проходит газ после контактирования на ванадиевом катализаторе.

Примечание: Мы не располагаем сколько-нибудь надежными данными о том, какие из рассмотренных выше патентов получили промышленное применение. Вероятнее всего действительно используемые рецептуры не соответствуют примерам патентных описаний.

В Германии применялся ванадиевый катализатор, содержащий, кроме пятиоксида ванадия, двуокись кремния, окись алюминия и окись калия. Производство ванадиевых катализаторов было сосредоточено на заводе ИГ Фарбениндурии в Людвигсгафене. Выпускали следующие сорта катализаторов, различавшихся размером зерен и содержанием пятиоксида ванадия (для загрузки в различные части контактных аппаратов):

Обозначение	Характеристика массы	Форма и размер зерен	Содержание V_2O_5 г/л
A	Твердая (для подстилки)	Цилиндрики диаметром и длиной 10 мм	30,5
B	Твердая	Цилиндрики диаметром 6 мм, длиной 8—15 мм	30,5
C	Средней твердости	То же	45,0
D	Твердая	Цилиндрики диаметром 4 мм, длиной 6—12 мм	30,5
E	Средней твердости	То же	45,0
F	Твердая (для подстилки)	Цилиндрики диаметром 6 мм	30,5
Кольца из Леверкузена	—	Внешний диаметр 12 мм, внутренний 4,4 мм, высота 15 мм	60,0

На заводе ИГ Фарбениндурии в Леверкузене был освоен способ приготовления ванадиевого катализатора, формируемого в виде колец и отличающегося пониженным гидравлическим сопротивлением. Насыпной вес гранулированного катализатора составляет 0,55—0,65 кг/л, кольцеобразного—0,42 кг/л. Кажу-

щийся удельный вес колеблется в интервале 0,9—1,1 кг/л, истинный 2,3—2,7 кг/л. Общий объем пор составляет 55—60% от объема зерен.

Более плотные и содержащие меньше ванадия сорта А, В, D и F обладают значительно более низкой начальной активностью; активность их не снижается, а даже заметно повышается после термической обработки.

Немецкие ванадиевые катализаторы всех сортов подвергаются обработке двуокисью серы на месте изготовления, и после загрузки их в контактный аппарат не требуется специального насыщения.

В США преимущественным распространением пользуются ванадиевые катализаторы следующих фирм: Монсанто Хемикал Уоркс, Сельден, Калько Кемикал, Дженерал Кемикал.

Катализаторы Монсанто и Сельден представляют собой сравнительно твердые желтые таблетки цилиндрической формы; по активности они друг от друга существенно не отличаются.

При изготовлении катализатора по способу компании Калько Кемикал применяются плотные частицы диатомовой земли, пропитанные соединениями ванадия. Это делается с целью устранения потерь ванадия, остающегося недоступным для реагирующих газов внутри зерна в случае применения пористого носителя, а кроме того, для получения более прочной, не распыляющейся массы. Применяемый носитель представляет собой природные агрегаты инфузориной земли, прокаленные при 1000° для усиления связи между частицами в агрегате. Масса обладает повышенной прочностью и большой проницаемостью для двуокиси серы. Приготовление ее согласно патенту заключается в следующем:

«Природные агрегаты инфузориной земли, содержащие частицы, не проходящие через сито 6 меш, как, например, бой цеолитового кирпича, прокаливаются при 1000° для придания отдельным частицам большей физической прочности. Затем они раскладываются тонким слоем и обрызгиваются раствором Na_2VO_4 или другой растворимой ванадиевой соли; на каждый килограмм носителя берется 0,4 кг ванадата натрия. Масса сушится и прогревается в течение одного часа при 500°C, желательнее в атмосфере SO_2 ».

Этот катализатор эксплуатируется рядом заводов в США, но менее распространен, чем предыдущие.

Ниже приведены результаты испытания каталитической активности этого катализатора при различной концентрации двуокиси серы (к сожалению, не указан источник газа—сера или пирит):

Содержание SO_2 в обжиговом газе, %	7,0	8,0	9,0	9,5	10
Степень превращения, %	98—98,5	97,5—98	97—97,5	96—96,5	95,5—96
Количество катализатора на 1 т H_2SO_4 , л	175	—	—	130	111

Катализатор KFJ применяется с 1929 г. Вначале его изготовляли в виде таблеток, а в дальнейшем в форме гранул, получаемых путем продавливания массы через отверстия соответствующего размера.

Методика изготовления катализатора такова:

«5,05 кг едкого натра (технического, чешуйчатого, содержащего 76% Na_2O) растворяют в 68,3 л воды. Растворение производят в котле емкостью 182 л с паровой рубашкой. Сюда же добавляются 8,97 кг пятиокиси ванадия (81,14% V_2O_5). Раствор кипятят 10—15 мин., разбавляют 68,3 л воды и снова кипятят в течение 10 мин.»

В 455-литровый универсальный смеситель и выпаритель загружают 68,2 кг сухого суперфлосса, 9,08 кг размолотого технического сульфата калия и 4,54 кг камеди. Все перемешивается в сухом виде в течение 15 мин. без пара, затем прибавляется горячий раствор ванадата натрия и включается пар. После того как смесь перемешалась, к ней, с целью нейтрализации, постепенно добавляют раствор 2,27 кг серной кислоты (66° Вé) в 9,1 л воды.

Перемешивание и упаривание продолжается приблизительно 2 часа или до тех пор, пока смесь не начнет комковаться.

Затем продолжают выпаривание до тех пор, пока материал не станет достаточно сухим для подачи в гранулятор, или до приведения его в состояние, пригодное для загрузки в таблеточную машину. После этого он таблетруется, сушится и прокаливается при 600° в течение часа. Упаковка производится по охлаждению [ам. пат. 1887978; 2029376 (1931); канад. пат. 350894].

В Японии до 1939 г. эксплуатировались импортные ванадиевые катализаторы (американские—фирмы Монсанто и немецкие—фирмы Лурги). В 1939 г. был разработан ванадиевый катализатор, известный под названием катализатора Матсуи. По литературным данным, он готовится путем пропитывания растворами щелочных ванадатов носителя, изготовляемого в основном из инфузориной земли.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
96	6 снизу	газам ⁷⁸ .	газам ^{7,8} .
104	20 снизу	$\ln \frac{c'_{SO_2}}{c_{SO_2}}$	$\ln \frac{c_{SO_2}}{c'_{SO_2}}$
106	3 сверху (в знаменателе)	$\sqrt{p_{O_2} a_{O_2} + p_{SO_2} a_{SO_2}}$	$\sqrt{p_{O_2} a_{O_2} + p_{SO_2} a_{SO_2}}$
114	9 снизу	$k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}}$	$k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}}$
160	12 снизу	$= k p_{O_2}$	$= k p_{O_2}$
195	Подпись под рисунком	$V_2O_5 \cdot Na_3O$	$V_2O_5 \cdot Na_2O$
227	15 сверху	$\frac{\Delta c_{SO_2}}{p_{SO_2}^0}$	$\frac{\Delta p_{SO_2}}{p_{SO_2}^0}$
228	20 снизу (в числителе)	$p_{SO_2}^0 D$	$p_{SO_2}^0 \cdot D$
233	12 снизу	$\delta_i = \frac{\nu_1 c_{A_i}^0}{\nu_i c_{A_i}^0}$	$\delta_i = \frac{\nu_1 c_{A_i}^0}{\nu_i c_{A_i}^0}$
244	4 сверху	$dv_k(1 + \alpha x)V_0 d\tau$	$dv_k = (1 + \alpha x)V_0 d\tau$
258	12 сверху	$= 10,0$	$= 10,1$
293	19 снизу	$\Delta \Sigma p_i$	$\Sigma \Delta p_i$
296	8 снизу	$t' - t_1''$	$t_1' - t_1''$
333	1 снизу (в числителе)	$p_{B_2}^{n_2/m_1}$	$p_{A_2}^{n_2/m_1}$

