

Л. П. КОСТИН, Н. И. ЧИКИШЕВ, А. Н. КЕТОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИИ

ОКИСЛЕНИЕ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА В РАСПЛАВЕ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{—Fe}_2\text{O}_3$

(ПЕРМСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ И БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ)

В основе современного контактного способа производства серной кислоты лежит процесс каталитического окисления сернистого ангидрида на ванадиевых катализаторах, промотированных соединениями щелочных металлов [1, 2]. При этом активный комплекс твердофазных ванадиевых катализаторов находится в жидком состоянии на поверхности носителя [3—9].

В работах [10, 11] указывается на возможность применения окислов железа в качестве катализатора для окисления сернистого ангидрида. В связи с этим интересен вопрос о принципиальной возможности проведения процесса окисления SO_2 в расплаве солей в смеси с окислами железа. Расплавленные соли, имея более высокую тепло- и электропроводность, а также обладав лучшей способностью к массообмену и растворению газообразных компонентов [12], помогут избавиться от ряда специфических недостатков, присущих твердофазному катализу [2].

Цель данной работы — выяснить зависимость степени окисления SO_2 в расплаве $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{—Fe}_2\text{O}_3$ от состава расплава и температуры.

Опыты проводились на установке, схема которой представлена на рис. 1. Сернистый газ подавали из баллона 1 и его подачу регулировали вентилем тонкой регулировки ВТР-1 (а). Равномерную подачу воздуха осуществляли микрокомпрессором

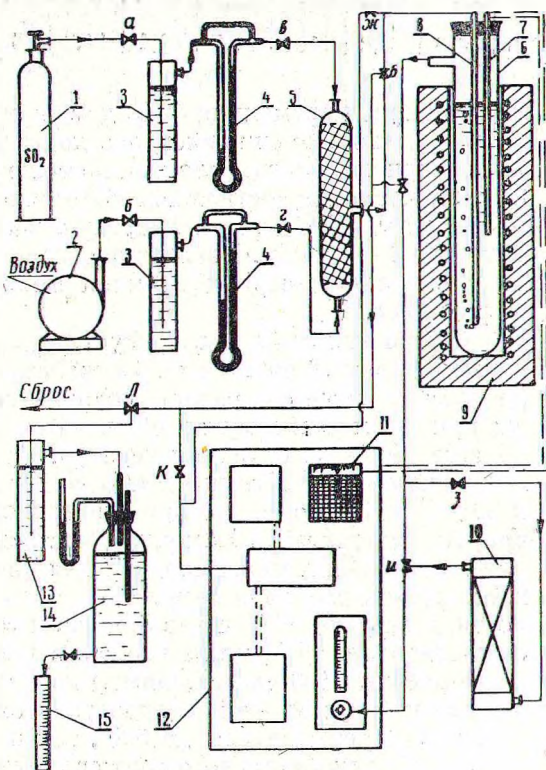


Рис. 1. Схема установки для изучения процесса каталитического окисления SO_2 в расплаве $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{—Fe}_2\text{O}_3$. 1 — баллон с сернистым ангидридом; 2 — воздуходувка; 3 — склянка с конц. H_2SO_4 ; 4 — реометр; 5 — смеситель; 6 — реакционный сосуд; 7 — кварцевый чехол с термонарой; 8 — барботажная трубка; 9 — печь; 10 — потенциометр ПСП-111; 11 — газоанализатор ТКГ-4Д; 12, 13, 14, 15 — сосуды для подометрического анализа; а, б — вентили тонкой регулировки (ВТР-1); а, в, м — краны, д, л — вентили переключения.

МК-1 (2), а также ВТР-1 (б). Сернистый газ и воздух очищали от паров воды концентрированной серной кислотой 3. Количество подаваемых SO_2 и воздуха измеряли реометрами 4.

После смесителя 5 газ направляли в реакционный кварцевый сосуд 6 с внутренним диаметром 35 мм и высотой 460 мм, с боковым отводом. В реакционный сосуд помещали кварцевый чехол с термонарой 7 и барботер 8 с диаметром выходного отвер-

ствия 2 мм. Температуру в сосуде регулировали с помощью автотрансформатора и измеряли потенциометром ПСР-1 (11). Смесь газов, содержащую 9—10% SO₂, пропускали со скоростью 1 л час⁻¹ через расплав пиросульфата натрия с добавкой различных количеств окислов железа. Степень окисления сернистого ангидрида рассчитывали по разности концентраций его до и после реакционного сосуда. Содержание SO₂ определяли иодометрически [1]. Кроме того, для непрерывного и автоматического измерения концентрации SO₂ применяли газоанализатор ТКГ-4Д (12). Используя соответствующие переключения (д-л), проводили отбор анализируемого газа как до, так и после реакционного сосуда. При этом для определения концентрации SO₂ после реакционного сосуда проводили предварительную очистку газа от серного ангидрида прокаленным хлоридом натрия 10. Калибровку газоанализатора на SO₂ проводили с помощью газовой кюветы на приборе ИКС-14А [13].

Методика приготовления расплавленного катализатора на основе Na₂S₂O₇ известна [14]. Приготовленный расплав заливали в предварительно разогретый реакционный сосуд до стандартной высоты 130 мм. Проведя стабилизацию всех параметров процесса, включали в работу ТКГ-4Д, кроме того, через каждые 30 минут проводили анализ на SO₂ иодометрически. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 2 и в таблице.

Т а б л и ц а

Зависимость степени восстановления катализатора от температуры и исходного состава расплава

Na ₂ S ₂ O ₇ : Fe ₂ O ₃ (вес. ч)	9 : 1	9 : 1	9 : 1	9 : 1	9 : 1	8 : 2	8 : 2	8 : 2	8 : 2
Температура окисления SO ₂ , °С	600	620	640	660	680	680	700	730	750
Степень окисления, %	19,2	25,6	30,0	22,4	17,5	45,0	37,3	31,7	28,1
Степень восстановления Fe (III) до Fe (II), %	2,3	3,8	4,5	2,8	1,4	21,7	13,1	14,2	18,5

Как видно из рис. 2, в начальный период времени происходит увеличение степени окисления SO₂, а затем, несколько снижаясь, она достигает постоянной величины. Подобная закономерность была установлена и для расплава, содержащего 10% Fe₂O₃. Время достижения постоянной степени превращения при содержании 10% Fe₂O₃ составляет 3—4 часа, а при 20% Fe₂O₃ она увеличивается до 7—9 часов. Увеличение степени окисления сернистого ангидрида в начальный период времени можно объяснить растворением SO₂ в расплаве.

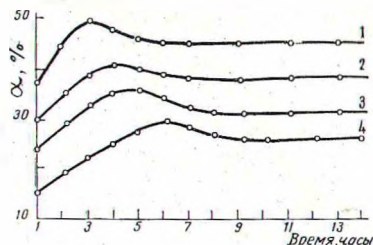


Рис. 2. Зависимость степени окисления (α) от времени для состава расплава Na₂S₂O₇—Fe₂O₃=80:20 (по весу) при температуре, °С: 1—680; 2—700; 3—730; 4—750.

Из данных таблицы следует, что с повышением содержания окиси железа в расплаве степень окисления увеличивается; при этом максимумы сдвигаются в область более высоких температур. Так, для расплава, содержащего 80% Na₂S₂O₇ и 20% Fe₂O₃ (по весу), при фиктивном времени контакта 0,75 секунды, постоянная во времени и максимальная для данного состава расплава степень окисления достигалась при 680° через 8 часов и соответствовала 45%, не изменяясь в процессе работы (100 часов). Опыты показали, что как в режиме последовательного повышения температуры до 830°, так и в режиме последовательного снижения температуры до 600° для каждого расплава, при определенной температуре,

характерна своя степень окисления.

В результате химического, термографического анализов и ИК-спектроскопии обработанных расплавов было установлено, что железо находится в них в виде сульфатов железа закисного и окисного, а также в

виде свободной окиси железа. Количественное определение Fe (II) и Fe (III) [15] показало (см. таблицу), что температурам, отвечающим максимальной степени превращения для данного состава расплава, соответствует максимальное количество Fe (II).

ВЫВОДЫ

1. Процесс каталитического окисления сернистого ангидрида в расплаве $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{—Fe}_2\text{O}_3$ зависит от состава исходной смеси и температуры.
2. Установлена стабильность и обратимость процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Амелин. Производство серной кислоты. Изд. «Химия», М., 1967.
2. Г. К. Боресков, Р. А. Буянов, А. А. Иванов. Кинетика и катализ, 8, 305 (1967).
3. R. L. Bond. Chem. and Industr., 48, 1016 (1963).
4. R. Kiyoga. Science (Japan), 10, 126 (1940).
5. I. H. Fronzer, W. I. Kirkpatrick. J. Amer. Chem. Soc., 62, 1659 (1940).
6. Г. К. Боресков, В. В. Илларионов, Р. П. Озеров, В. В. Кильдишева. Ж. общей химии, 24, 23 (1954).
7. Г. К. Боресков. Хим. пром-сть, 4, 202 (1955).
8. G. H. Tandy. J. Appl. chem., 6, 68 (1956).
9. И. П. Мухлёнов. Ж. прикл. химии, 25, 8, 793 (1952).
10. И. М. Еселев, И. П. Мухленов, Д. Г. Трабер. Ж. прикл. химии, 37, 722 (1964).
11. Д. Г. Трабер, В. Б. Саркиц, Е. И. Добкина. Научно-техническая конференция Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета. Тезисы докладов. Госхимиздат, 1961.
12. Строение расплавленных солей. (Сб. под ред. Е. А. Укше). Изд. «Мир», М., 1966.
13. W. R. Ladner, K. S. Panhurst. The mechanism of corrosion by fuel impurities. London, 1963.
14. Л. П. Костиц, В. С. Бурнышев, В. В. Печковский, А. Н. Кетов, Н. И. Чикишев. Авт. свид. СССР № 256737; Бюлл. изобретений, № 35 (1969).
15. А. К. Бабко, А. Г. Пилипенко. Колориметрический анализ. Госхимиздат, 1951, стр. 283.

Кафедра
неорганической химии

Поступила в редакцию
15 декабря 1969 года