

Л. П. КОСТИН, Б. П. ВАНЬКОВ, А. Н. КЕТОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ,
Б. Т. ВАСИЛЬЕВ, Н. А. УСЕНКО

ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТОГО ГАЗА В РАСПЛАВЛЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

(ПЕРМСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ, БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ, НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПО УДОБРЕНИЯМ
И ИНСЕКТОФУНГИЦИДАМ ИМ. Я. В. САМОЙЛОВА)

Ранее [1—4] была показана принципиальная возможность применения расплавленных солей в качестве катализаторов окисления сернистого газа в производстве серной кислоты. Расплавленным катализатором может служить пятиокись ванадия на основе пиросульфата калия. При производстве контактной серной кислоты одним из наиболее опасных каталитических ядов являются соединения мышьяка, которые присутствуют в сернистом сырье и при его обжиге переходят в газ в виде триоксида мышьяка [5]. Многочисленные экспериментальные данные [5—9 и др.] посвящены изучению влияния соединений мышьяка на каталитическую активность твердофазных ванадиевых катализаторов. Установлено, что соединения мышьяка отравляют ванадиевый катализатор. Однако причины отравления до сих пор нельзя считать выясненными полностью. Работ, посвященных изучению влияния соединений мышьяка на каталитическую активность расплавленных катализаторов, в литературе нами не обнаружено.

В связи с этим цель настоящей работы — исследование влияния триоксида мышьяка на процесс окисления сернистого газа в расплавленном катализаторе на основе пиросульфата калия и пятиоксида ванадия.

Опыты проводили на установке, схема которой приведена на рис. 1. Сернистый газ и воздух из баллонов 1, 2 через буфер 3, реометры 5 и дрессели с концентрированной серной кислотой 6 поступали в смеситель 7. Дозировку SO_2 и воздуха осуществляли вентилем тонкой регулировки 4. После смесителя газовая смесь поступала в установку

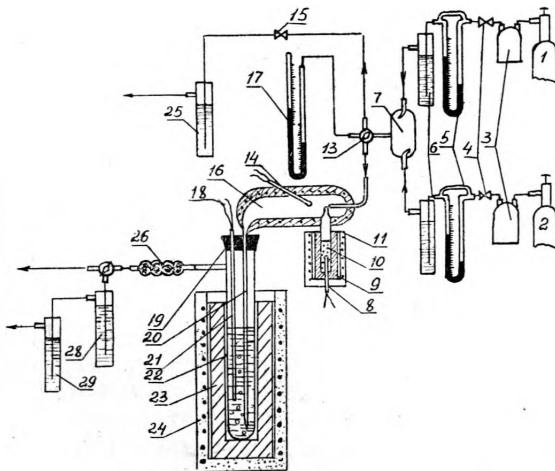


Рис. 1. Схема установки для изучения процесса каталитического окисления SO_2 в расплаве. 1, 2 — баллоны; 3 — буфер; 4 — вентиль тонкой регулировки; 5 — реометры; 6, 25, 28, 29 — дрессели; 7 — смеситель; 8, 14, 18 — термометры; 9, 23 — стальные блоки; 10 — пробирка с As_2O_3 ; 11, 24 — печи; 13, 15, 27 — краны; 16 — установка напуска As_2O_3 ; 17 — манометр; 19 — пробка; 20 — барботажная трубка; 21 — чехол для термометра; 22 — реакционный сосуд; 26 — гофрированная трубка.

«напуска» As_2O_3 16. Последняя состояла из кварцевой пробирки 10, заполненной триоксидом мышьяка, с калиброванным выходным отверстием ($d=1,5$ мм). Посредством шлифа пробирка с As_2O_3 соединялась с камерой подогрева газовой смеси, представляющей единое целое с барботажной трубкой 20. Количество As_2O_3 в газе регулировалось с помощью изменения температуры стального блока 9, обогреваемого в печи 11. Температуру испарения As_2O_3 измеряли термометром 8. После прохождения газовой смеси через слой расплавленного катализатора соединения мышьяка улавливались стеклянной ватой в гофрированной трубке 26, которые периодически менялись. О полноте улавливания мышьяка судили по содержанию последнего в щелочи 28, 29. Давление в системе контролировали манометром 17 и во всех опытах поддерживали постоянным.

Степень окисления SO_2 рассчитывали по разности концентрации сернистого газа до и после реакционного сосуда. Расплавленный катализатор готовили по описанному способу [10].

Методика эксперимента состояла в следующем. В предварительно разогретую до заданной температуры печь помещали реакционный сосуд, куда заливали заранее приготовленный катализатор, и начинали барботировать газо-воздушную смесь без примеси As_2O_3 . После стабилизации всех параметров процесса и достижения постоянной степени конверсии SO_2 к газовой смеси добавляли пары As_2O_3 в количестве 4,18 мг/л. Расход газовой смеси составлял 10 л/час, глубина барботажки 130 мм. Содержание сернистого ангидрида в воздушной смеси составляло 7 объемн. %.

После проведения эксперимента катализатор анализировали на содержание в нем V(V) , V(IV) , As(III) , As(V) , SO_4^{2-} по известным методикам [11—13]. Содержание сернистого ангидрида в газе определяли иодометрически.

Как видно из рис. 2, для каждого состава катализатора кривая зависимости степени окисления SO_2 от температуры проходит через максимум; с увеличением содержания V_2O_5 максимумы сдвигаются в область более высоких температур.

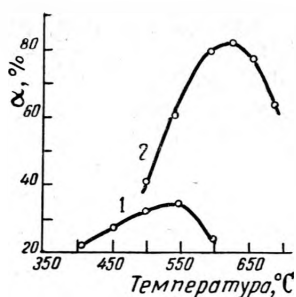


Рис. 2. Зависимость степени окисления SO_2 (α) от температуры при содержании V_2O_5 в расплаве $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, вес. %: 1 — 15; 2 — 40.



Рис. 3. ИК-спектры исходных, промежуточных и конечных продуктов. а — катализатор As_2O_3 ; б и в — катализаторы, насыщенные трехокисью мышьяка в течение 25 и 75 часов.

Химический анализ расплавленных катализаторов (см. таблицу) показал, что наибольшим степеням окисления SO_2 отвечает максимальное содержание V(IV) в катализаторе. Кроме того, температурам, отвечающим максимальным степеням окисления SO_2 , соответствуют наибольшие количества сульфатной (пиросульфатной) серы в расплаве. Указанные закономерности наблюдаются и для твердофазных катализаторов и обоснованы в литературе [16].

Наличие максимумов на кривых, очевидно, обусловлено интенсификацией обмена серы при увеличении содержания пятиокси ванадия [14], увеличением количества ванадия, находящегося в катализаторе в активной форме, а также изменением физических и химических свойств (изменение вязкости, поверхностного натяжения, растворимости компонентов газовой смеси и т. д.) [15].

Исходя из экспериментальных данных по окислению в расплавленном катализаторе, дальнейшие опыты по изучению влияния As_2O_3 проводили при 630°C и содержании V_2O_5 в исходном катализаторе 40 вес. %.

Приготовленный заранее катализатор указанного состава расплавили в реакторе и на заданном режиме (7% SO_2 , скорость газовой сме-

Таблица

Изменение состава расплавленного катализатора в зависимости от температуры и первоначального содержания V_2O_5

Начальный состав катализатора, вес. % V_2O_5	Температура, °C	Содержание в катализаторе, вес. %				Степень восстановления V_2O_5 , %
		V (V)	V (IV)	SO_4^{2-}	$S_2O_7^{2-}$	
15,0	450	7,31	1,17	6,8	52,1	13,9
"	500	7,30	1,65	—	49,8	18,5
"	550	8,07	1,14	14,6	39,2	12,4
"	600	8,74	0,94	18,0	33,9	9,8
40,0	600	18,5	2,9	4,2	35,7	14,6
"	630	16,7	3,8	—	40,9	18,4
"	650	19,2	2,7	8,3	33,5	12,3
"	700	21,1	2,1	10,2	28,2	10,7

си 10 л/час, 630°C) работали на «чистом» газе до тех пор, пока не установится постоянная степень окисления SO_2 . Затем в газовую смесь подавали трехокись мышьяка в количестве 4,18 мг/л в течение 25 часов. Как показали опыты, за этот период времени степень превращения SO_2 оставалась прежней и составляла 82,0%. (Объяснение превышения полученной степени превращения SO_2 по сравнению с равновесной см., например, [18]). Химический анализ показал, что в расплаве содержится 98,7% поданного на катализатор яда, а содержание мышьяка к массе катализатора составило 0,97%. При этом было установлено, что весь мышьяк в расплаве находится в виде $As(V)$. Далее, при тех же условиях этот же катализатор был подвергнут дальнейшему насыщению ядом в течение еще 51 часа. Каких-либо изменений в степени контактирования SO_2 замечено не было. Содержание мышьяка к массе катализатора достигло 4,8%, в расплаве — 65% от введенного в систему As_2O_3 .

С целью определения химического состава и идентификации образующихся продуктов в процессе окисления SO_2 на катализаторах с различным первоначальным содержанием As_2O_3 был проведен химический и ИК-спектрофотометрический анализ как исходных, так и расплавов, проработавших различное время. На основании ИК-спектров (рис. 3) можно сделать вывод, что ярко выраженная для As_2O_3 полоса поглощения (805 см^{-1}) для механических смесей исчезает после расплавления катализатора и в процессе окисления SO_2 , а также она отсутствует и в пробах катализатора, на котором осуществлялось окисление SO_2 с одновременной подачей As_2O_3 в течение 75,0 часов. Кроме того, отсутствие дополнительных полос поглощения в ИК-спектрах свидетельствует о том, что мышьяк находится в расплаве не в виде свободной пятиокиси мышьяка (аналитическая полоса для As_2O_5 в ИК-спектрах отсутствует), а, очевидно, в виде ионов AsO_4^{3-} , AsO_3^- или других соединений, полосы поглощения которых совпадают с таковыми для сульфата и пиросульфата [17].

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние трехоксида мышьяка на каталитическую активность расплавленного ванадиевого катализатора. Установлено, что

соединения мышьяка не оказывают заметного воздействия на активность катализатора.

2. Показано, что при наличии As_2O_3 в газообразной смеси при окислении SO_2 происходит окисление трехоксида мышьяка до пятивалентного состояния. Причем $As(V)$ находится в расплаве в виде химического соединения с калием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Костин, В. С. Бурнышев, В. В. Печковский, А. Н. Кетов. Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. технология, 13, 1481 (1970).
2. Л. П. Костин, Н. И. Чикишев, А. Н. Кетов, В. В. Печковский. Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. технология, 13, 1325 (1970).
3. Л. П. Костин, В. С. Бурнышев, В. В. Печковский, А. Н. Кетов. Авт. свид. СССР № 316647; Бюл. изобретений, № 30 (1971).
4. Н. И. Волынкин. Ж. прикл. химии, 44, 1851 (1971).
5. Р. С. Иванова, И. П. Мухленов. Ж. прикл. химии, 36, 737 (1963).
6. В. С. Янышева, Г. К. Боресков. Хим. пром-сть, 12, 365 (1949).
7. И. П. Мухленов. Канд. диссертация (Ленинград, 1947).
8. М. О. Хармандарьян, К. И. Бродович. Хим. пром-сть, № 9, 36 (1933).
9. И. П. Мухленов. Ж. прикл. химии, 25, 793 (1952).
10. Л. П. Костин, В. С. Бурнышев, В. В. Печковский, А. Н. Кетов. Авт. свид. СССР № 281432; Бюл. изобретений, № 29 (1970).
11. Г. Шарло. Методы аналитической химии. Изд. «Химия», М., 1965.
12. И. М. Дубровин. Ж. прикл. химии, 9, 2145 (1936).
13. Ф. Н. Кельман, Е. Б. Буцкус, Р. Х. Омерович. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. Изд. «Химия», М., 1965.
14. Е. И. Макарова, В. В. Илларионов. Сб. «Ванадиевые катализаторы для контактного производства серной кислоты». Госхимиздат, М., 1963.
15. С. В. Иваненко, Н. С. Торочешников, В. П. Салтанова. Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 17, 110 (1972).
16. H. Flood, O. I. Klerra. J. Amer. Chem. Soc., 89, 998 (1947).
17. К. Какамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Изд. «Мир», М., 1966.
18. В. С. Бурнышев. Канд. диссертация (Иваново, 1972).

Кафедра
неорганической химии

Поступила в редакцию
14 апреля 1972 года