

Л. П. КОСТИН, В. С. БУРНЫШЕВ, В. В. ПЕЧКОВСКИИ, А. И. КЕТОВ

ОКИСЛЕНИЕ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА В РАСПЛАВЕ ПИРОСУЛЬФАТА КАЛИЯ. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ РАСПЛАВА $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{—V}_2\text{O}_5$

(БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
И ПЕРМСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ)

Пятиокись ванадия — основной компонент ванадиевых катализаторов в производстве серной кислоты контактным способом, в чистом виде проявляет незначительную каталитическую активность [1], которая резко возрастает при ее промотировании солями щелочных элементов [2]. В рабочем состоянии катализатора основное количество щелочных добавок переходит в форму пиросульфата или пиросульфованадата [3—5], которые присутствуют в жидком состоянии на поверхности носителя [6—8]. Однако, во-первых, до сих пор не выяснено, обладают ли сами пиросульфаты каталитической активностью или их промотирующее действие сводится к стабилизации ионов ванадия в пятивалентном состоянии [9, 10], и, во-вторых, не исследована каталитическая активность расплавов, содержащих пятиокись ванадия и пиросульфат натрия.

Поэтому целью данной работы явилось изучение каталитической активности расплавов $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{—V}_2\text{O}_5$, а также определение зависимости степени превращения SO_2 от температуры, состава расплава и фиктивного времени контакта реагирующих фаз.

Опыты проводили на установке, которая обеспечивала как тонкую регулировку, так и равномерную подачу сернистого ангидрида и воздуха. Смесь газов, содержащую 9—10 *объемн. %* SO_2 и 18—19 *объемн. %* O_2 , с расходами 11 л/час барботировали через расплав, помещенный в реакционный сосуд. Последний представлял собой кварцевый сосуд с внутренним диаметром 35 мм и высотой 460 мм с боковым отводом. В сосуд помещали кварцевый чехол с термопарой и барботер с диаметром выходного отверстия 2 мм. Температуру расплава поддерживали с помощью прибора ПСР 1-11, передающего токовую нагрузку на нагревательную печь.

Степень превращения рассчитывали по разности концентрации SO_2 до и после реакционного сосуда. Содержание SO_2 определяли иодометрически по общепринятой методике [11]. Помимо этого, для непрерывного и автоматического измерения концентрации SO_2 использовали газоанализатор, анализируя газ как до, так и после реакции. Во втором случае производилось предварительное поглощение образующегося SO_3 прокаленным хлористым натрием. Калибровку ТКГ-4Д проводили с помощью газовой конеты на приборе по частотам 1350 и 1360 см^{-1} .

Для приготовления расплавов использовали пиросульфаты калия и натрия марки «ч. д. а.» и пятиокись ванадия марки «х. ч.».

Методика эксперимента состояла в следующем. Для каждого опыта готовили свежий расплав. Плавление $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ проводили в муфельной печи при 350° в течение не менее 30 мин, а смесь $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и V_2O_5 плавил при температуре не менее 600° в течение двух часов. После этого в предварительно разогретую до заданной температуры печь помещали реакционный сосуд, куда заливали заранее приготовленный расплав, через который начинали барботировать газообразную смесь. Проведя стабилизацию всех параметров процесса, включали в работу газоанализатор и, кроме того, через каждые 30 мин проводили анализы на содержание SO_2 иодометрически.

Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1—3 и в таблице. Как видно из приведенных данных (рис. 1), содержание SO_2 в отходящем газе вначале резко уменьшается (степень превращения SO_2 увеличивается), затем постепенно возрастает и, наконец, достигает своего постоянного значения, зависящего от температуры при прочих равных условиях. Время достижения постоянной степени превращения для $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ составляет 6—7 часов, а для расплава $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{—V}_2\text{O}_5$ — от 5 до 40 часов, в зависимости от содержания V_2O_5 .

Значительное увеличение степени превращения SO_2 в начальный период времени, очевидно, связано с активным растворением SO_2 в

расплаве. Кроме того, как известно из литературных данных [12, 13], пиросульфат калия начинает подвергаться термическому разложению выше 350° . При определенных значениях парциального давления SO_3 и температуры в расплаве устанавливается подвижное химическое равновесие между пиросульфатом и сульфатом калия. Чем выше содержание SO_3 в газе и ниже температура, тем большее количество $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ находится в расплаве. После растворения SO_2 и O_2 в расплаве и установления подвижного химического равновесия в системе газ — расплав степень окисления достигает постоянной величины при определенных количествах SO_2 и O_2 в исходном газе. Проведенные исследования подтвердили высокую растворимость SO_2 в расплаве.

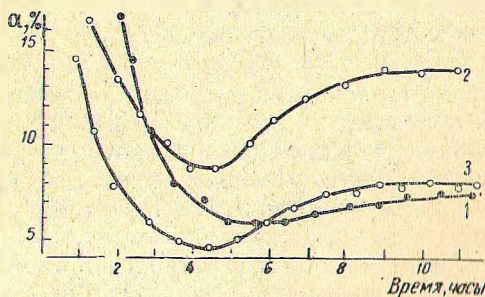


Рис. 1. Зависимость степени превращения (α) от времени при различных температурах, $^\circ\text{C}$: 1—360, 2—400, 3—440.

температуры составляет: 360° — $2,44 \cdot 10^{-3}$; 400° — $4,16 \cdot 10^{-3}$; 440° — $4,91 \cdot 10^{-3}$ г/см³ расплава. Высокая растворимость исходных компонентов препятствует сульфатизации расплавов и позволяет осуществить процесс обменного каталитического взаимодействия.

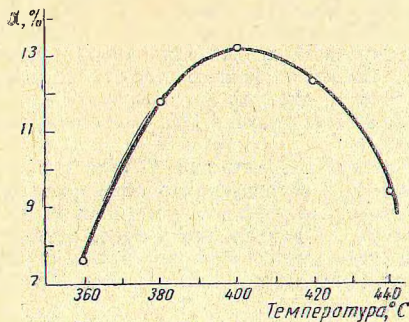


Рис. 2. Зависимость постоянных значений α от температуры.

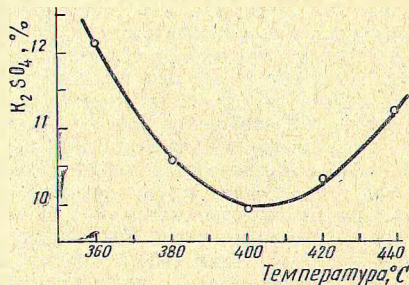


Рис. 3. Зависимость содержания K_2SO_4 от температуры.

На рис. 2 приведена зависимость постоянной степени превращения от температуры. Приведенные данные свидетельствуют о том, что наибольшая степень превращения достигается для расплава $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ при 400° и составляет 14%, выше или ниже этой температуры она уменьшается, что можно объяснить пониженной растворимостью SO_2 и O_2 при меньшей температуре и более активной сульфатизацией расплава при большей температуре.

После окончания опытов пробы отработанных расплавов были проанализированы на содержание сульфата и пиросульфата калия спектроскопическим и химическим методами. Спектроскопические исследования проб проводили на приборе ИКС-14А по соотношению аналитических полос поглощения: для K_2SO_4 — 1100 см^{-1} , для $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ — 1270 и 1400 см^{-1} . Содержание K_2SO_4 в отработанных расплавах $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ в зависимости от

температуры представлено на рис. 3. Из этих данных видно, что наименьшее количество сульфата калия (10 *вес. %*) соответствует расплаву $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, отработанному при температуре 400° , которой соответствует наибольшая степень превращения. Было также установлено, что с увеличением фиктивного времени (высота расплава 260 *мм*) степень превращения SO_2 в расплаве $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ возрастает до 16,1%.

В таблице приводятся данные зависимости степени превращения SO_2 в расплаве $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{—V}_2\text{O}_5$ от температуры процесса, а также степень восстановления V^{5+} . Полученные результаты показывают, что степень восстановления V^{5+} увеличивается с уменьшением температуры и зависит от состава расплава и степени превращения SO_2 (при постоянном составе исходного газа). Степень восстановления V^{5+} уменьшается с увеличением содержания V_2O_5 в расплаве. Интересно также и то, что при температурах, отвечающих наибольшим степеням превращения SO_2 , суммарное содержание ванадия в расплаве наименьшее. Это служит косвенным подтверждением того, что при указанных температурах в расплаве или увеличивается содержание $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ или происходит связывание его в какую-либо другую форму.

Т а б л и ц а

Зависимость содержания в расплаве V^{5+} и V^{4+} от температуры и начального состава расплава

Степень превращения SO_2 , %	Начальный состав расплава	Температура окисления	Содержание в отработанном расплаве, <i>вес. %</i>		Степень восстановления V^{5+}	Содержание ванадия в отработанном расплаве, <i>вес. %</i>
			V^{5+}	V^{4+}		
—	9 : 1	480	3,4	5,7	62,5	9,1
—		500	3,1	4,0	56,4	7,1
—		550	2,6	2,4	48,0	5,0
—		600	3,7	2,4	39,4	6,1
34,7	8 : 2	550	7,0	7,2	50,7	14,2
51,8		600	8,7	5,1	37,8	13,9
59,6		650	15,0	3,3	18,1	18,3
48,4		700	16,1	2,6	13,9	18,7
—	7 : 3	750	18,0	1,8	9,1	19,8
77,3		600	9,5	5,6	32,0	15,1
52,2		650	11,6	4,3	27,0	15,9
67,8		700	17,3	0,9	17,3	18,2
62,7	6 : 4	650	17,0	4,2	20,0	21,2
56,9		700	22,9	3,6	13,5	26,5
38,4		750	17,3	4,5	20,9	21,8

Несмотря на то, что расплавы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ обладают каталитическими свойствами, их активность сравнительно невелика. Невысокую каталитическую активность V_2O_5 в расплаве $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ можно объяснить, как отмечает Танди [9], тем, что с уменьшением атомного номера щелочного металла увеличивается склонность пентаоксида ванадия восстанавливаться под влиянием SO_2 , переходя в неактивную форму. С другой стороны, установлено [14], что сульфосодержащие соединения натрия способны образовывать с V_2O_5 так называемые «кислородные бронзы», каталитическая активность которых незначительна.

ВЫВОДЫ

1. Выяснено, что расплавленный $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ проявляет каталитические свойства при окислении SO_2 . Установлено, что наибольшая каталитиче-

ская активность соответствует 400° ; при этом в расплаве $K_2S_2O_7$ содержится наименьшее количество K_2SO_4 .

2. Показано, что для каждого состава расплава $Na_2S_2O_7-V_2O_5$ характерна своя максимальная степень превращения при определенной температуре.

3. Процесс окисления SO_2 в расплаве $Na_2S_2O_7-V_2O_5$ зависит, при прочих равных условиях, от состава расплава, температуры, от содержания V^{5+} и связанного SO_3 в форме пиросульфата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stefan Weychert, Hanna Kalakowska-Rembertowicz. Chem stosow, A, **9**, 273 (1965).
2. Н. Д. Маклаков, Т. Г. Журавлева, В. И. Юдина. Хим. пром-сть, № 11, 45 (1934).
3. Г. К. Боресков, В. П. Плигунов. Ж. прикл. химии, **13**, 329 (1940).
4. Г. К. Боресков, В. В. Илларионов, Р. П. Озеров, В. В. Кильдишева. Ж. общей химии, **24**, 1 (1954).
5. Б. С. Медоев. Автореферат канд. диссертации (Москва, 1966).
6. I. H. Frazer, W. I. Kirkpatrick. J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1659 (1940).
7. R. Kiyoga. Science (Japan), **10**, 126 (1940).
8. Г. К. Боресков, Р. А. Буянов, А. А. Иванов. Кинетика и катализ, **8**, 305 (1967).
9. G. H. Tandy. J. Appl. Chem., **6**, 68 (1956).
10. В. Н. Бибин, Л. А. Касаткина. Кинетика и катализ, **5**, 4 (1964).
11. А. Г. Амелин. Производство серной кислоты. Изд. «Химия», М., 1967.
12. И. Е. Михайленко, В. И. Спицын. Ж. неорганической химии, **2**, 2416 (1957).
13. H. Flood, T. Forland. Acta chem. scand., **1**, 781 (1947).
14. А. А. Фотиев, В. В. Слободин. Ж. прикл. химии, **38**, 499 (1965).

Кафедра
неорганической химии

Поступила в редакцию
27 августа 1969 года