

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНЫХ СВОЙСТВ ХРОМО-ОЛОВЯННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ SO_2 В SO_3

Н. П. КУРИН и Н. П. ФИГУРОВСКАЯ

Введение

Современная сернокислотная промышленность характеризуется непрерывным возрастанием удельного веса контактного способа получения серной кислоты. Это объясняется более высокими качествами ее по сравнению с кислотой, получаемой нитрозным способом (высокие концентрации, включая олеум и чистый серный ангидрид), и тем, что проведенные усовершенствования технологических схем и конструкций аппаратов значительно снизили стоимость контактной кислоты.

При контактном способе определяющим технологическую схему, конструкцию контактного аппарата, возможные выходы, а следовательно, и стоимость получаемой кислоты является качество применяемого катализатора.

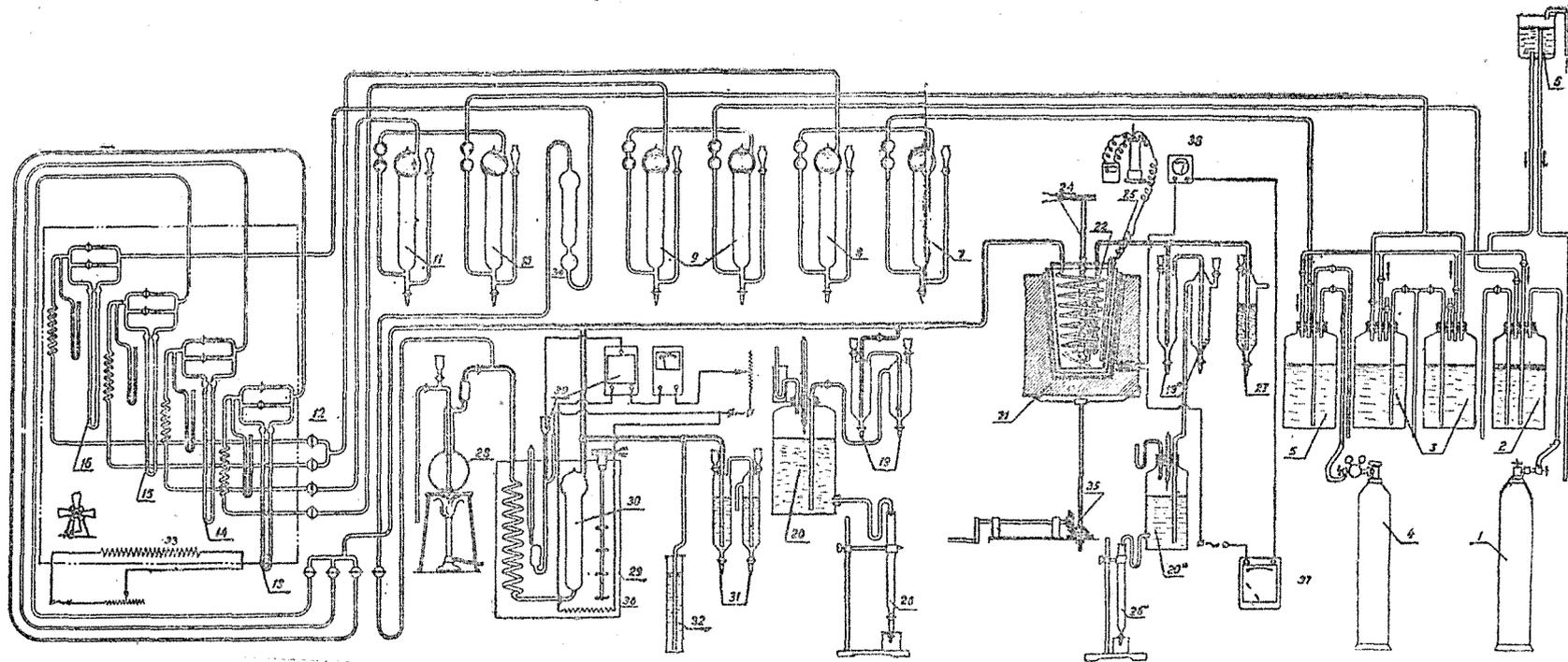
Долгое время в качестве катализатора применялась платина. Однако платиновые катализаторы, наряду с высокой активностью, обладают двумя серьезными недостатками, а именно: большей чувствительностью к контактными ядам и высокой стоимостью. Это обстоятельство с самого начала развития контактного производства серной кислоты определило попытку замены их более дешевыми окисными катализаторами.

В результате усилий советских химиков (Шокин, Ададулов, Боресков [1, 2, 3] и др.) были разработаны и внедрены в производство высокоактивные ванадиевые контактные массы. Они менее чувствительны к ядам, но так же, как и платиновые, являются довольно дорогими. Ванадий в последнее время также находит все более широкий круг весьма важных потребителей, что, наряду с высокой стоимостью, суживает возможности его применения в сернокислотной промышленности. Поэтому проблема отыскания более дешевых и достаточно активных неплатиновых и неванадиевых катализаторов попрежнему представляет существенный интерес как для практики сернокислотного производства, так и для теории гетерогенного катализа.

Работами ряда советских ученых (И. Е. Ададулов и Д. В. Гернет с сотрудниками [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12], В. Ф. Постников, Г. И. Кунин и А. А. Асташева [13] и др.) было установлено, что одним из веществ, обладающим довольно высокими каталитическими свойствами для реакции окисления сернистого газа в серный ангидрид, является окись хрома. Было также выяснено, что каталитические свойства этого вещества можно усилить и стабилизировать путем введения активирующих добавок, в частности двуокиси олова.

Однако указанные исследователи работали с хромо-оловянными катализаторами состава $Cr_2O_3 \cdot SnO_2$ и только в одной работе [4] приводятся данные относительно катализатора состава $3Cr_2O_3 \cdot SnO_2$.

Н. П. Курин и Н. Т. Рудюк [14] более подробно изучили каталитическую систему $Cr_2O_3 + SnO_2$ в широких пределах соотношений между двумя ее исходными компонентами. В этой работе катализаторы готовились мето-



Фиг. 1. Схема установки для изучения контактных свойств неплатиновых катализаторов при окислении SO_2 в SO_3 . 1—баллон с жидким SO_2 , 2—стеклянный газгольдер со слоем масла для предотвращения растворения SO_2 в воде, 3—газгольдер для воздуха, 4—баллон с азотом, 5—газгольдер для азота, 6—водонапорная склянка с постоянным уровнем воды, 7—щелочной абсорбер для очистки азота, 8 и 9—абсорберы с концентрированной серной кислотой для осушки азота и сернистого газа, 10—щелочной абсорбер для очистки воздуха, 11—абсорбер с концентрированной серной кислотой для осушки воздуха, 12—распределительный щит, 13—реометр для SO_2 , 14—реометр для воздуха, 15—реометр для азота, 16—реометр для азота, 17—термостат для реометров, 18—вентиль, 19—газоанализаторы, 20—аспираторы, 21—термостат контактного аппарата, 22—контактный аппарат, 23—электродвигатель, 24—мешалка, 25—платина-платино-родиевая термопара, 26—бюретки для измерения количества воды; 27—сосуд с H_2SO_4 для уравнивания сопротивления при переключении газового потока с газоанализаторов в атмосферу; 28—отгонная колба с олеумом; 29—термостат для серного ангидрида; 30—десорбер серного ангидрида; 31—газоанализаторы, 32—абсорбер для SO_3 , 33—электронагреватель; 34—сосуд с P_2O_5 ; 35—механизм для подъема и опускания термостата; 36—нагреватель; 37—реостаты; 38—амперметр и 39—ртутно-толуоловый терморегулятор.

дом механического смешения продажной высокопрокаленной Cr_2O_3 и SnO_2 и поэтому, хотя и была выяснена общая зависимость активности от содержания SnO_2 в катализаторе, получаемые контактные массы не обладали высокими контактными свойствами.

В этой связи целью настоящего исследования является изучение контактных свойств каталитической системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ в широком интервале содержаний SnO_2 при приготовлении контактных масс в наиболее активной форме методом совместного осаждения.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов

Как было указано выше, для приготовления катализаторов мы применили метод совместного осаждения гидроокисей хрома и олова, обеспечивающий наиболее тесное перемешивание и взаимное активирующее влияние составных компонентов смешанного катализатора.

Совместное осаждение гидроокисей производилось 25-процентным водным раствором аммиака из полунормальных водных растворов азотно-кислого хрома и четыреххлористого олова. Катализаторы с большим содержанием Cr_2O_3 готовились из раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и SnCl_4 полунормального по отношению к $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$; катализаторы, в которых содержание SnO_2 превышало 60% (вес.), осаждались из раствора полунормального в отношении SnCl_4 . Для предупреждения гидролиза хлорного олова и преждевременного выпадения в осадок его основных солей раствор слегка подкислялся соляной кислотой. Осаждение производилось при температуре 80° . Перед осаждением гидроокисей хрома и олова раствор нейтрализовался небольшим количеством аммиачной воды до появления первых хлопьев осадка, после чего требуемое количество 25-процентного водного раствора аммиака приливалось быстро при энергичном перемешивании всего раствора с помощью механической мешалки. Для полноты осаждения прибавлялся небольшой избыток осадителя. Полученный осадок гидроокисей отстаивался в течение суток, промывался дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы Cl^- и NO_3^- , отфильтровывался, сушился на воздухе и прессовался в таблетки под давлением 200 кг/см^2 .

Полученные таблетки высушивались в сушильном шкафу при 40° в течение 0,5, 60° —0,5, 80° —0,5, 100° —1,5, 110° —1,5, 150° —1, 200° —1 час.

Высушенные катализаторы из чистой Cr_2O_3 и из $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ имели зелено-черный, а из SnO_2 —белый цвет. Катализаторы обладали достаточной механической прочностью и раздавливались лишь при нагрузке в 20 кг/см^2 .

Таблетки дробились, отобранная просеиванием фракция 1,5—2 мм загружалась в контактный аппарат в количестве 5 см^3 и для удаления остатков влаги в течение 3 часов сушилась в токе воздуха (объемная скорость 600) при температуре 350° .

Экспериментальная установка

Для исследования контактных свойств мы выбрали динамический метод, позволяющий в отличие от статического изучать активность катализатора при установившемся стационарном состоянии, когда концентрации исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции устанавливаются постоянными как в поперечном, так и продольном сечениях катализаторной зоны при условиях, близких к изотермическим. Все это крайне необходимо для правильных заключений относительно кинетики процесса окисления SO_2 в SO_3 .

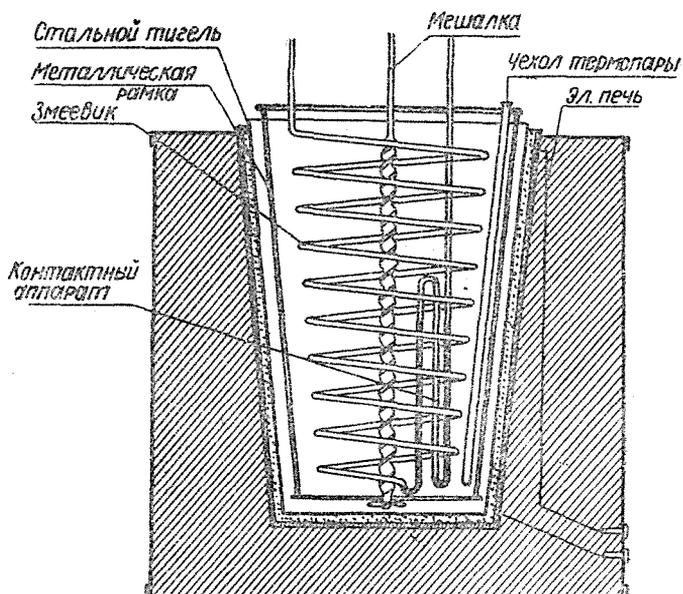
Несколько ранее на основе указанного метода Н. П. Куриным, С. А. Сиговым и др. [15] была разработана и описана экспериментальная установка для изучения процесса окисления SO_2 в SO_3 в присутствии железо-медных катализаторов. В эту установку мы внесли ряд дополнений, позволивших вести опыты с газовой смесью постоянного и переменного состава.

Схема установки изображена на фиг. 1.

Сернистый газ и азот из баллонов (1) и (4) и воздух из атмосферы перепускались в газгольдеры (2), (5) и (3), откуда под постоянным давлением, создаваемым водой из водонапорной склянки (6), направлялись в абсорберы (7—11), где очищались от примесей путем промывки раствором едкого натрия и концентрированной серной кислотой. Затем с помощью помещенных в воздушный термостат реометров (13—16) производилась дозировка состава газовой смеси, после чего она проходила в змеевик контактного аппарата, где подогревалась до температуры термостата (21), проходила через слой катализатора в контактном аппарате (22) и через уравнительный сосуд (27) отводилась в атмосферу или направлялась в газоанализаторы (19) и аспиратор (20).

Часть газовой смеси для определения содержания сернистого газа в исходном газе отводилась в газоанализаторы (19) и аспиратор (20), расположенные до контактного аппарата. Дозировка исходного газа серным ангидридом производилась путем пропускания части азота через реометр (16) и десорбер (30) с чистым жидким SO_3 . Постоянство температуры в автоматически регулируемом водяном термостате (29) обеспечивало постоянство упругости паров SO_3 и состава газа. Для проверки содержания SO_3 в азоте часть его можно было направить в наполненные титрованным раствором едкого натрия газоанализаторы (31).

КОНТАКТНЫЙ УЗЕЛ



Фиг. 2. Схема контактного аппарата и термостата.

Необходимый для дозировки чистый SO_3 получался из олеума путем отгонки из колбы (28) в десорбер (30).

Для отвода тепла реакции окисления SO_2 в SO_3 из катализаторной зоны и создания изотермических условий работы необходимо максимально разви-

вать поверхность теплопередачи контактного аппарата и увеличивать скорость теплопередачи. Для этой цели, как это показано на фиг. 2, контактный аппарат изготовлялся из тонкостенной стеклянной трубки диаметром 5 мм и катализатор в нем располагался в два слоя. В пустой части трубки между двумя слоями катализатора частично прореагировавшая газовая смесь перед поступлением во второй слой катализатора более полно отдавала тепло в окружающее пространство, что повышало изотермичность процесса.

Для повышения коэффициента теплопередачи от наружных стенок контактного аппарата термостат заполнялся смесью расплавленных азотнокислых солей натрия и калия, которая с помощью механической мешалки приводилась в энергичное движение.

Прежде чем поступить в контактную зону, газовая смесь проходила через стеклянный змеевик, длина которого была подобрана так, чтобы смесь успела нагреться до температуры жидкости термостата.

Путем регулирования силы нагревательного электротока в термостате температура контактирования поддерживалась постоянной с точностью $\pm 1^\circ$ и регистрировалась с помощью платина-платино-родиевой термопары, помещенной в жидкость термостата.

Для предупреждения раздавливания затвердевающим плавом селитры змеевика и контактного аппарата при прекращении работы термостат (21) с помощью подъемного механизма (35) (фиг. 1) опускался вниз. Предотвращение растрескивания стеклянных деталей при возобновлении работы достигалось медленным подъемом (в течение ~ 30 минут) термостата (35) с расплавленной и неперегретой селитрой.

Для вычисления степени окисления SO_2 в SO_3 в присутствии изучаемых катализаторов определялось содержание сернистого газа в газовой смеси до и после контактного аппарата. Анализ на SO_2 производился иодометрическим методом.

Полученные результаты и их обсуждение

По описанным выше методикам были приготовлены и испытаны 13 катализаторов, составы которых приведены в табл. 1.

Состав хромо-оловянных катализаторов

Таблица 1

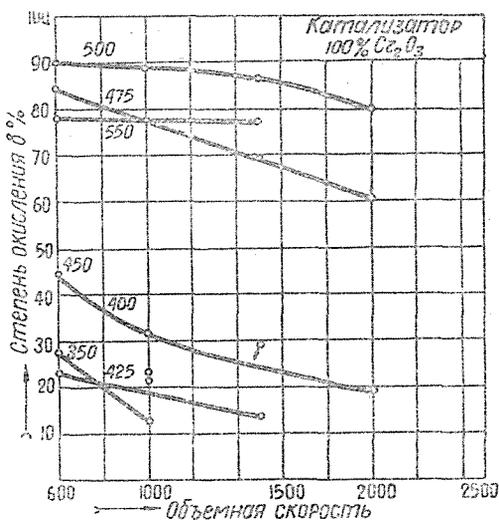
Порядковый номер катализатора	Состав катализатора в весовых процентах		Соотношение молей
	Cr_2O_3	SnO_2	
1	100	—	Cr_2O_3
2	99,84	0,616	$163 Cr_2O_3 \cdot SnO_2$
3	98,776	1,224	$80 Cr_2O_3 \cdot SnO_2$
4	97,582	2,418	$40 Cr_2O_3 \cdot SnO_2$
5	93,801	6,199	$15 Cr_2O_3 \cdot SnO_2$
6	85,823	14,179	$6 Cr_2O_3 \cdot SnO_2$
7	75,16	24,84	$3Cr_2O_3 \cdot SnO_2$
8	66,87	33,13	$2Cr_2O_3 \cdot SnO_2$
9	50,22	49,78	$Cr_2O_3 \cdot SnO_2$
10	33,53	66,47	$Cr_2O_3 \cdot 2 SnO_2$
11	20,44	79,86	$Cr_2O_3 \cdot 4 SnO_2$
12	9,160	90,84	$Cr_2O_3 \cdot 10 SnO_2$
13	—	100,00	SnO_2

Исследование катализаторов производилось в температурном интервале $350-550^\circ$ на газовой смеси, применяемой при промышленном производстве контактной серной кислоты состава $SO_2 - 7,0; O_2 - 11,0$ и $N_2 - 82,0\%$ (объемных) при объемных скоростях $600-2500$. Под объемной скоростью под-

разумеается то количество объемов газовой смеси при нормальных условиях, которое проходит через один насыпной объем катализатора в час.

Кроме этого, отработанный катализатор с содержанием 33,13% SnO_2 был дополнительно подвергнут испытанию на газовой смеси переменного состава при изменении начальной концентрации сернистого газа от 2,0 до 14,0, кислорода от 2,0 до 19,0 и серного ангидрида от 1 до 10,0% объемных.

Исследование каждого катализатора начиналось с установления стационарного состояния. В этот период при заданной температуре газовая смесь пропусклась через контактный аппарат с заданной объемной скоростью до тех пор, пока степень окисления SO_2 в SO_3 не становилась постоянной. Время, затрачиваемое на этот процесс в зависимости от условий исследования, составляло от 2 до 8 часов. Обычно наибольшее время относилось к начальным условиям испытания (объемная скорость $V=600$ и $t=350^\circ$), и оно уменьшалось с повышением объемной скорости и температуры.



Фиг. 3. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от объемной скорости для катализатора из чистой Cr_2O_3 .

Затрату времени на установление стационарного состояния можно объяснить изменением тонкой структуры поверхности хромо-оловянных катализаторов с их частичной сульфатизацией в результате взаимодействия с SO_2 , O_2 и SO_3 , а также некоторой протяженностью адсорбционно-десорбционных процессов между поверхностью катализатора и газовой фазой, приводящих к установлению стационарно-постоянных концентраций реагирующих веществ и продуктов реакции в каждом сечении контактного аппарата.

Полученные значения степени окисления SO_2 в SO_3 при установившемся стационарном состоянии приведены в табл. 2 и изображены на фиг. 3—14 и 15—26.

Влияние объемной скорости

Из табл. 2 и фиг. 3—14 видно, что при постоянной температуре для всех исследованных катализаторов степень окисления SO_2 в SO_3 с повышением объемной скорости уменьшается. Однако падение степени окисления происходит медленнее, нежели возрастает объемная скорость.

Так для чистой окиси хрома (фиг. 3) при температуре 475° с увеличением объемной скорости в 3,33 раза (с 600 до 2000) степень окисления уменьшается лишь в 1,37 (с 84,4 до 61,4%).

Таблица 2

Степень окисления SO_2 в SO_3 в присутствии хромо-оловянных катализаторов.
Начальный состав газовой смеси SO_2 —7,0; O_2 —11,0 и N_2 —82,0% (объем).
Общее давление 1 атм.

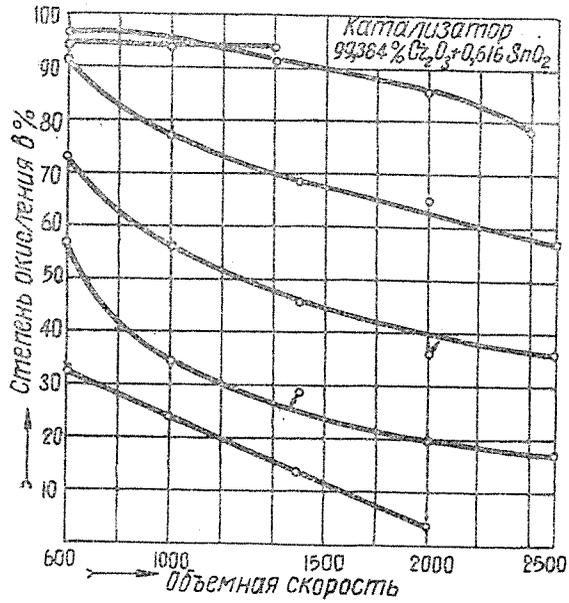
Температура °C	Объемная скорость	Степень окисления SO_2 в SO_3 в % при содержании SnO_2 в катализаторе в % (вес)												
		0,00	0,616	1,224	2,418	6,199	14,179	24,81	33,13	49,78	66,47	79,56	90,84	100
350	600	27,0	33,0	50,2	54,3	41,1	23,2	42,2	34,1	31,0	30,75	17,2	11,1	1,03
	1000	12,6	22,9	44,8	44,9	35,0	14,6	20,1	27,4	25,4	22,2	5,6	4,4	—
	1500	—	15,4	26,0	38,2	27,5	11,5	13,4	25,1	13,8	11,7	—	—	—
	2000	—	3,6	17,6	23,0	21,8	8,8	10,1	20,1	—	—	—	—	—
	2500	—	—	17,6	15,5	14,5	—	—	10,8	—	—	—	—	—
400	600	44,0	57,0	68,9	80,2	63,0	33,7	57,3	69,5	61,7	59,0	31,8	24,75	1,8
	1000	23,1	34,2	52,9	58,7	36,6	30,85	34,9	53,6	46,5	44,8	21,3	12,6	—
	1500	14,8	29,0	35,0	48,7	28,6	18,2	27,0	42,0	30,0	32,1	13,5	7,7	—
	2000	—	19,7	32,5	33,8	24,6	15,8	18,3	32,8	25,5	22,7	9,88	—	—
	2500	—	27,0	26,6	20,9	17,9	17,6	12,6	16,3	23,8	20,8	—	—	—
425	600	32,9	73,5	72,1	77,2	—	50,8	82,5	71,5	62,2	64,0	41,8	38,2	1,87
	1000	21,4	56,0	62,65	66,0	86,7	41,8	60,4	58,2	50,0	58,7	31,6	30,0	—
	1500	13,2	44,3	51,8	60,3	70,5	37,2	52,2	49,0	44,0	42,5	22,0	22,0	—
	2000	—	36,5	48,4	48,0	62,2	34,0	42,0	48,5	43,5	34,8	18,5	16,6	—
	2500	—	36,0	36,0	33,5	57,2	42,0	34,2	37,85	37,0	33,0	15,4	11,4	—
450	600	41,3	92,1	95,7	96,5	97,0	77,0	92,9	97,0	95,1	92,2	68,8	60,8	1,90
	1000	31,2	78,8	85,0	90,2	93,5	66,7	78,5	95,9	86,3	79,4	54,4	47,0	—
	1500	28,9	65,6	75,0	83,4	80,4	70,0	67,0	81,3	72,0	69,4	44,1	32,5	—
	2000	19,2	65,6	72,0	67,1	71,8	62,0	61,4	71,5	67,2	58,2	38,5	26,5	—
	2500	—	56,5	58,5	54,8	65,0	52,0	43,0	61,0	61,8	52,1	31,4	22,6	—
475	600	84,4	96,8	95,9	94,3	95,0	95,3	96,1	96,3	96,0	95,2	90,75	81,3	10,4
	1000	77,5	87,16	92,8	93,0	95,0	90,0	95,6	95,8	95,0	—	81,6	69,3	4,7
	1500	68,9	92,3	82,1	88,0	92,6	84,25	91,1	95,5	94,0	94,3	69,2	52,0	2,6
	2000	61,37	86,2	73,5	73,7	91,0	77,6	87,7	94,8	94,6	86,7	64,0	44,0	—
	2500	—	78,6	65,3	58,6	88,0	67,6	83,7	92,5	92,5	81,5	57,5	36,4	—
500	600	90,1	93,8	93,5	87,9	93,6	93,4	93,6	93,25	92,25	92,5	87,0	86,0	7,9
	1000	89,0	94,0	90,0	85,3	91,0	93,28	93,5	93,2	93,5	92,8	85,5	89,5	5,0
	1500	87,0	94,0	86,8	84,8	93,3	93,05	93,2	93,1	92,9	92,5	85,0	78,5	—
	2000	80,5	—	87,3	80,2	92,0	92,7	92,8	94,1	92,5	92,0	83,0	70,0	—
	2500	—	—	80,4	75,0	—	90,0	91,8	93,1	92,1	91,7	82,5	62,3	—
550	600	78,3	—	88,9	82,5	82,9	86,8	86,2	86,0	86,3	84,7	84,1	86,0	—
	1000	77,9	—	86,0	81,1	80,2	86,0	—	85,8	85,8	84,5	84,0	85,5	—
	1500	77,0	—	85,9	80,0	—	84,2	—	85,56	84,0	83,9	83,25	82,5	—
	2000	—	—	83,3	80,0	—	81,9	—	85,5	83,7	—	83,0	84,6	—
	2500	—	—	83,3	—	—	—	—	81,7	82,2	—	82,9	83,3	—

Аналогичная зависимость наблюдается для температур 350—475° и в присутствии смешанных хромо-оловянных катализаторов.

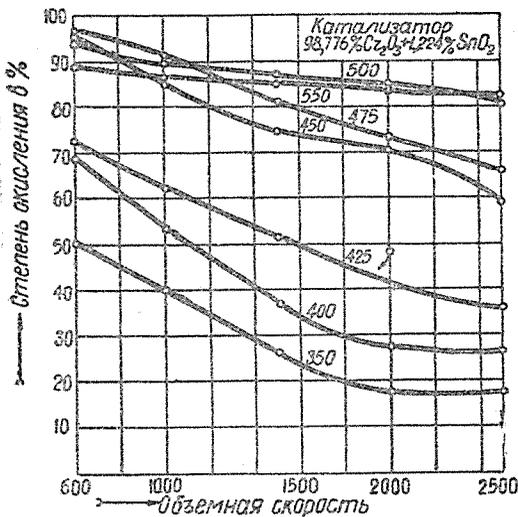
В области более высоких температур (500—550°) уменьшение степени окисления с увеличением объемной скорости выражается еще менее резко. Для целого ряда катализаторов (фиг. 7, 8, 9, 10, 11) изотермы 500 и 550° представляют собой почти прямые, параллельные оси абсцисс.

Понижение степени окисления SO_2 в SO_3 в присутствии изученных катализаторов при повышении объемной скорости можно объяснить уменьшением времени реакции, так как

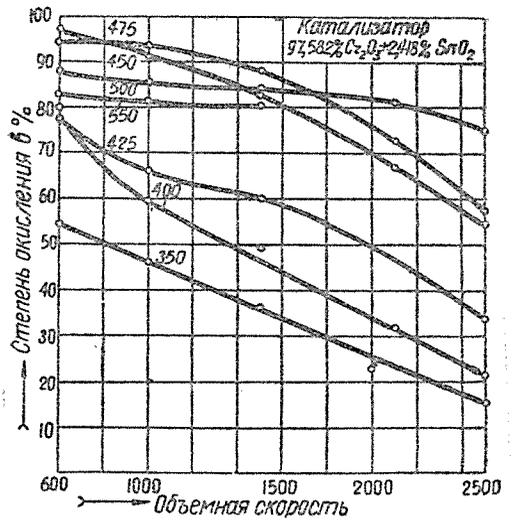
$$\tau \text{ пропорционально } \frac{1}{v \cdot \frac{T}{273}} [16].$$



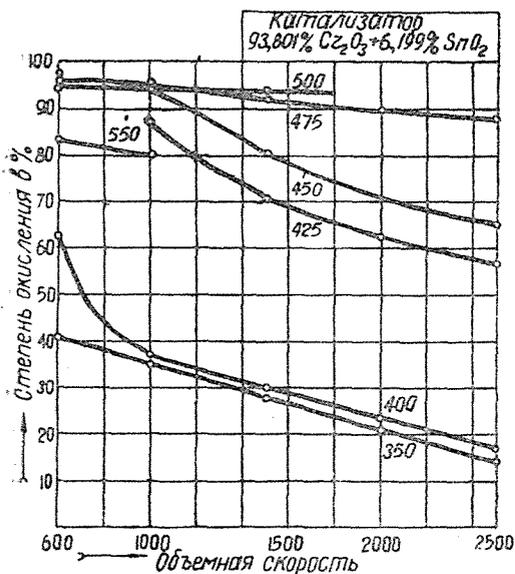
Фиг. 4. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от объемной скорости для катализатора с содержанием 0,616% SnO_2 .



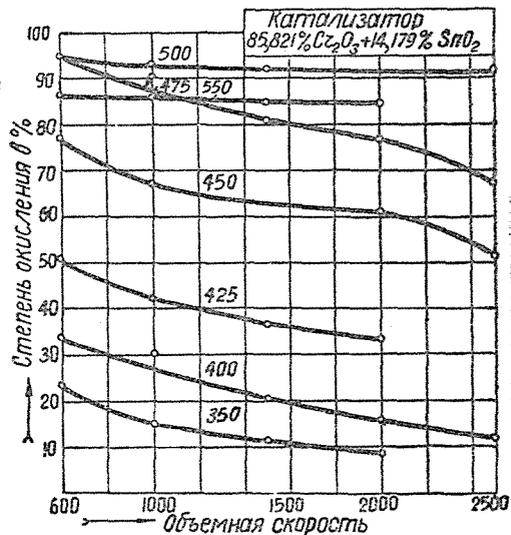
Фиг. 5. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от объемной скорости для катализатора с содержанием 1,224% SnO_2 .



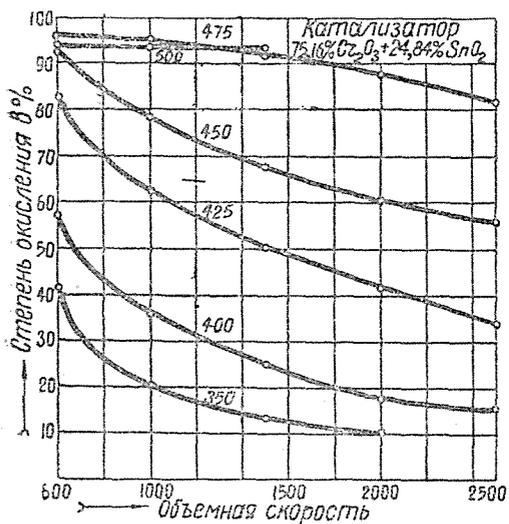
Фиг. 6. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от объемной скорости для катализатора с содержанием 2,418% SnO_2 .



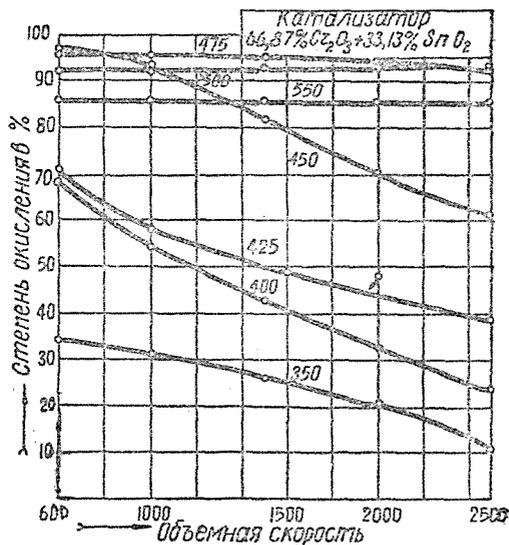
Фиг. 7. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от объемной скорости для катализатора с содержанием 6,199% SnO_2 .



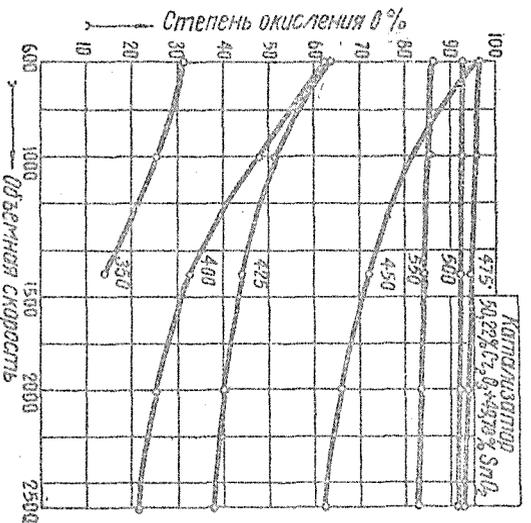
Фиг. 8. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от объемной скорости для катализатора с содержанием 14,179% SnO_2 .



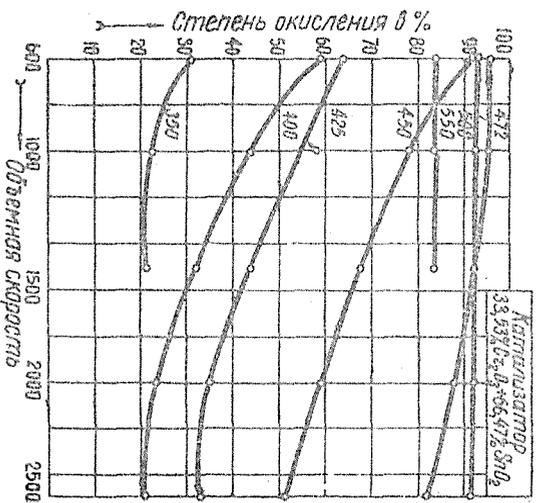
Фиг. 9. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от объемной скорости для катализатора с содержанием 24,849% SnO_2 .



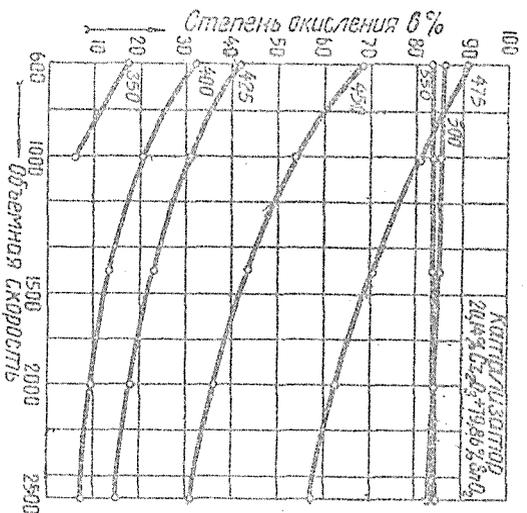
Фиг. 10. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от объемной скорости для катализатора с содержанием 33,13% SnO_2 .



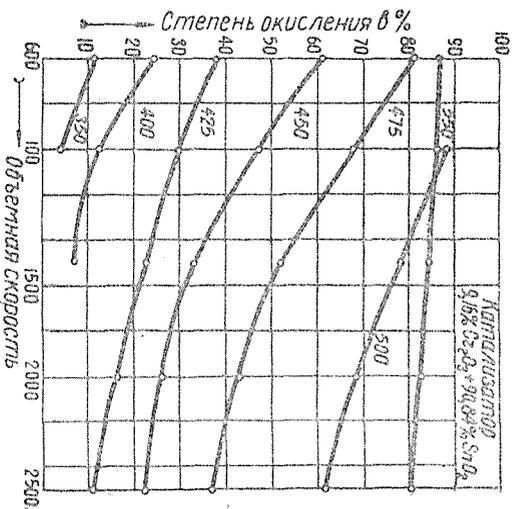
Фиг. 11. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от объемной скорости для катализатора с содержанием $49,78\%$ SnO_2 .



Фиг. 12. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от объемной скорости для катализатора с содержанием $66,47\%$ SnO_2 .



Фиг. 13. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от объемной скорости для катализатора с содержанием $79,86\%$ SnO_2 .



Фиг. 14. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от объемной скорости для катализатора с содержанием $90,84\%$ SnO_2 .

Более медленное падение степени окисления (x) SO_2 в SO_3 с возрастанием объемной скорости связано с тем, что, с одной стороны, при увеличении объемной скорости уменьшается время пребывания газа на катализаторе, вызывающее уменьшение x , с другой стороны, при этом увеличиваются действующие концентрации реагирующих веществ в каждом поперечном сечении контактного аппарата, что, учитывая форму кинетических уравнений (1) и (4), оказывает на величину x противоположное действие.

Суммарное влияние обоих факторов приводит к тому, что степень окисления падает в меньшей степени, чем возрастает объемная скорость.

Более медленное падение степени окисления с возрастанием объемной скорости, в особенности при повышенных температурах ($475-500^\circ$), можно использовать для повышения интенсивности работы контактных аппаратов.

Влияние температуры

Другим важным показателем, определяющим ценность вещества как катализатора для реакции окисления SO_2 в SO_3 , является зависимость степени окисления от температуры.

Как известно, реакция $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ сопровождается выделением тепла, и ее равновесие с повышением температуры сдвигается в сторону разложения SO_3 и равновесная степень окисления падает. Поэтому хорошие катализаторы должны обладать способностью обеспечивать высокую скорость окисления SO_2 в SO_3 в области температур $450-550^\circ$. При более высоких температурах (выше 600°) достижение высокой степени окисления SO_2 в SO_3 даже в присутствии хороших катализаторов невозможно вследствие сдвига равновесия указанной реакции в обратную сторону. Так, при температурах 600 и 700° и общем давлении 1 ат равновесная степень окисления SO_2 в SO_3 соответственно равна $73,8$ и $44,20\%$.

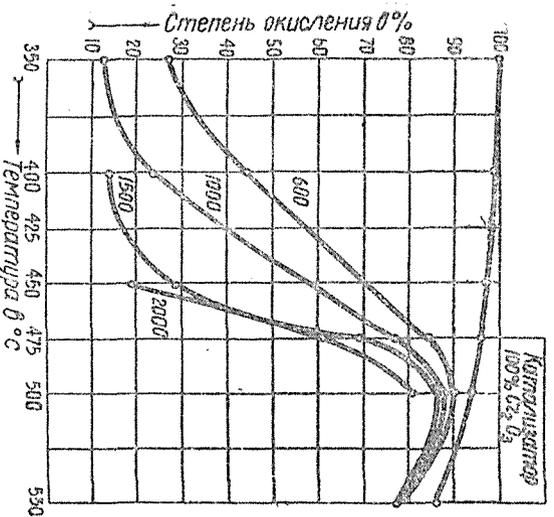
Как видно из табл. 2 и фиг. 15—26, для всех исследованных нами хромо-оловянных катализаторов наблюдалась следующая температурная зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 . Если газ пропускается при постоянной объемной скорости, то вначале степень окисления с повышением температуры возрастает, достигает равновесного или близкого к нему значения, а затем начинает падать, следуя за кривой равновесия. Таким образом, кривые $x = f(t)$ проходят через максимум, и для каждой объемной скорости наблюдается своя оптимальная температура.

С повышением объемной скорости оптимальные температуры сдвигаются в сторону более высоких значений.

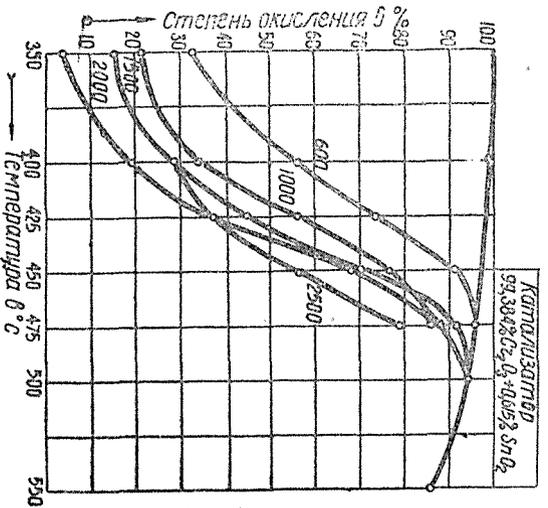
Для чистой окиси хрома и большинства хромо-оловянных катализаторов в области исследованных объемных скоростей оптимальные температуры лежат в пределах $450-500^\circ$, и лишь для катализаторов с высоким содержанием двуокиси олова ($79,86$ и $90,84\%$ SnO_2) оптимальные температуры сдвигаются в область $500-550^\circ$. Что касается двуокиси олова, то она обладает низкой активностью и оптимальные условия для окисления SO_2 в SO_3 в присутствии этого вещества, по видимому, сдвигаются в сторону еще более высоких температур.

Восходящую часть кривых $x = f(t)$ можно объяснить обычным возрастанием скорости реакции окисления SO_2 в SO_3 с повышением температуры, ниспадающая часть этих кривых определяется не уменьшением скорости реакции, а сдвигом ее равновесия в сторону меньших выходов SO_3 при дальнейшем повышении температуры, т. е. здесь качественно наблюдается та же картина, как и для других равновесных экзотермических реакций (например, для реакции синтеза аммиака) [16].

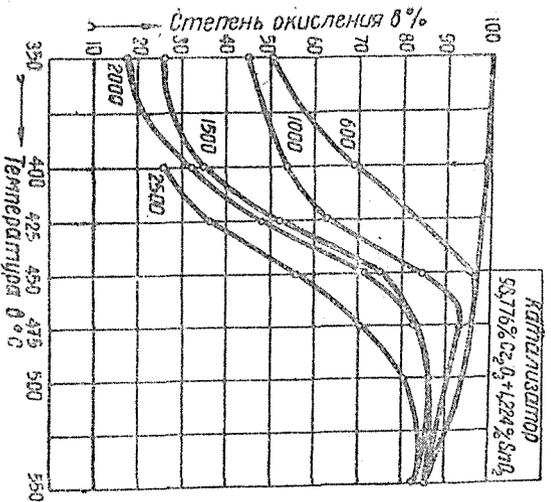
В заключение следует отметить, что оптимальные температуры исследованных нами хромо-оловянных катализаторов близки к области температур, в которой работают промышленные ванадиевые контактные массы.



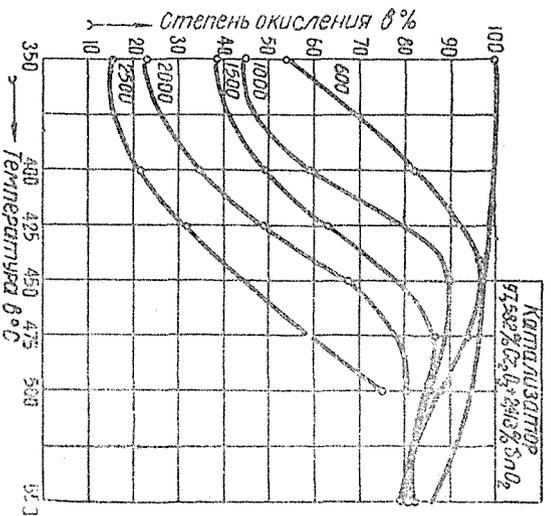
Фиг. 15. Зависимость степени окисления SO₂ в SO₃ от температуры для катализатора из чистой SnO₂.



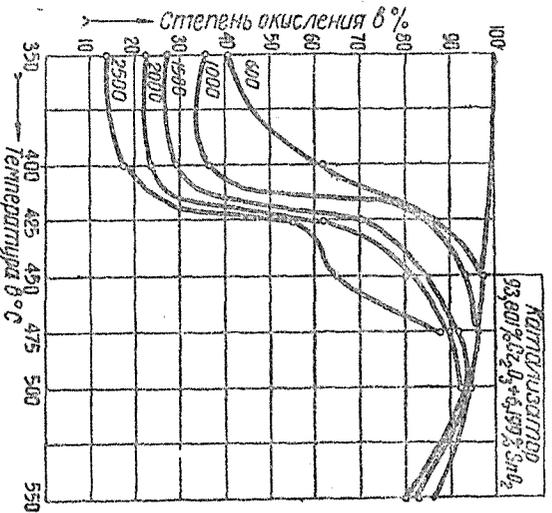
Фиг. 16. Зависимость степени окисления SO₂ в SO₃ от температуры для катализатора с содержанием 0,615% SnO₂.



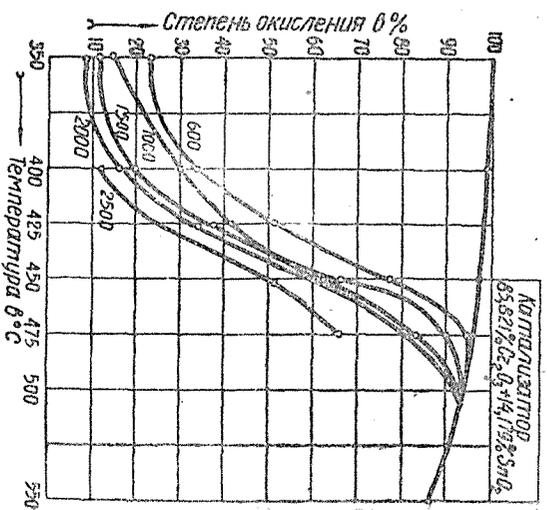
Фиг. 17. Зависимость степени окисления SO₂ в SO₃ от температуры для катализатора с содержанием 1,224% SnO₂.



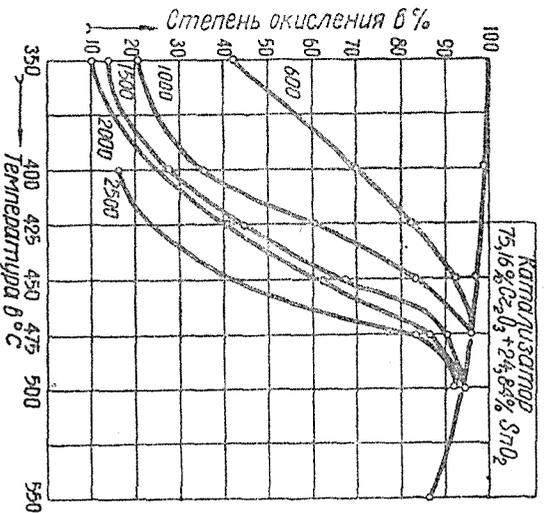
Фиг. 18. Зависимость степени окисления SO₂ в SO₃ от температуры для катализатора с содержанием 2,418% SnO₂.



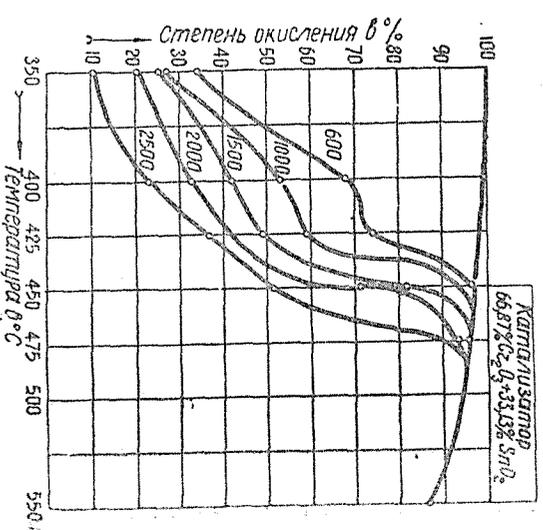
Фиг. 19. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от температуры для катализатора с содержанием 6,19% SnO_2 .



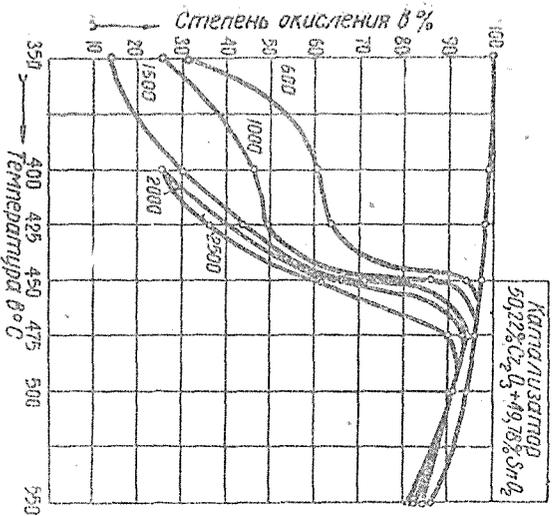
Фиг. 20. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от температуры для катализатора с содержанием 14,17% SnO_2 .



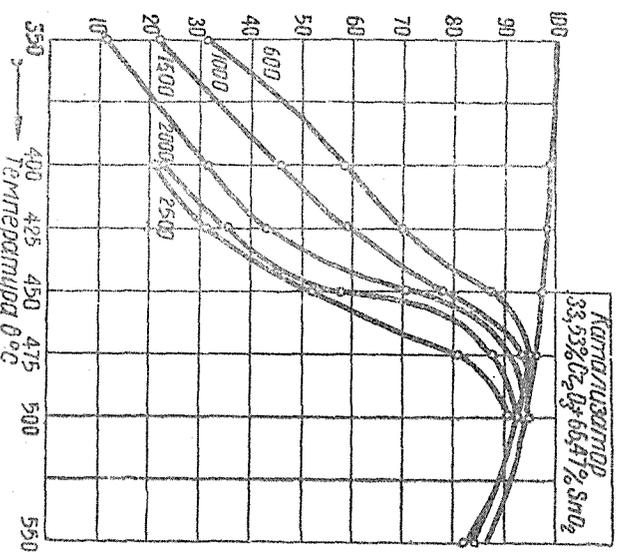
Фиг. 21. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от температуры для катализатора с содержанием 24,84% SnO_2 .



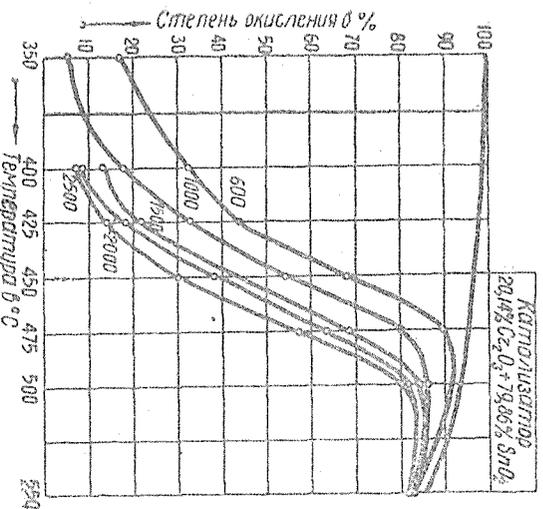
Фиг. 22. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от температуры для катализатора с содержанием 33,19% SnO_2 .



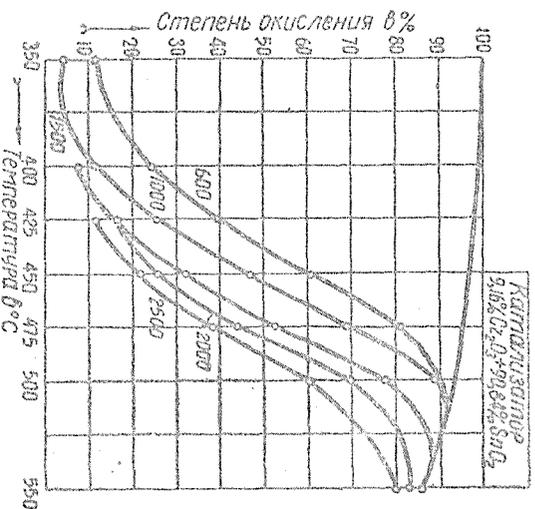
Фиг. 23. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от температуры для катализатора с содержанием 49,78% SnO_2 .



Фиг. 24. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от температуры для катализатора с содержанием 66,47% SnO .



Фиг. 25. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от температуры для катализатора с содержанием 79,86% SnO .



Фиг. 26. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от температуры для катализатора с содержанием 97,84% SnO .

Влияние состава катализатора

Переходя к рассмотрению влияния состава хромо-оловянных катализаторов, следует прежде всего отметить сравнительно высокую каталитическую активность чистой окиси хрома и низкую активность чистой двуокиси олова. Таким образом, каждое из указанных веществ в той или иной степени способно ускорять процесс окисления SO_2 в SO_3 молекулярным кислородом, т. е. является катализатором. Это подтверждается также работами предшественников [17, 14].

Как показали наши исследования (табл. 2, фиг. 27), зависимость степени окисления от содержания SnO_2 в хромо-оловянных катализаторах, полученных методом совместного осаждения, носит сложный характер, определяющийся наличием двух максимумов и одного минимума, причем положение последних зависит не только от содержания SnO_2 , но также отчасти от температуры и объемной скорости.

Так, при объемной скорости 600 для изотерм 350, 400, 425 и 450° максимумы соответствуют катализаторам 2 и 8, содержащим соответственно 2, 418 и 33,13% (вес.) SnO_2 ; при тех же условиях минимум на кривых степень окисления $= f(\% \text{SnO}_2)$ наблюдается для катализатора 6, содержащего 14,25% SnO_2 .

При указанной объемной скорости в области более высоких температур (475, 500 и 550°) происходит смещение первого максимума в сторону меньшего содержания двуокиси олова (0,6158—1,224%), и он менее резко выражен.

Следует также отметить то, что второй максимум на кривых степень окисления $= f(\% \text{SnO}_2)$ выражается обширным плато, лежащим для области пониженных температур (350—450°) в пределах 24, 84—66, 47 и для области повышенных температур (475—550°)—в пределах 6—90% SnO_2 .

На протяжении плато степень окисления SO_2 в SO_3 мало меняется с увеличением содержания SnO_2 в катализаторе.

При других объемных скоростях влияние содержания SnO_2 подобно вышеописанному с небольшими отклонениями.

Сравнивая степени окисления, полученные в присутствии чистых Cr_2O_3 , SnO_2 и смешанных хромо-оловянных катализаторов, полученных совместным осаждением, можно видеть, что введение SnO_2 благоприятно отражается на каталитических свойствах системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ и для катализаторов 4 и 8 явление коактивации выражено наиболее сильно.

Аналогичный характер изменения каталитических свойств системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ в зависимости от содержания SnO_2 ранее наблюдали Курин и Рудюк [14] для катализаторов, полученных методом механического смешения компонентов.

Влияние состава газовой смеси

Как известно [2,3], на процесс окисления SO_2 в SO_3 в присутствии платиновых и ванадиевых катализаторов значительное влияние оказывает состав исходной газовой смеси. В этой связи мы исследовали влияние концентрации кислорода, сернистого газа и серного ангидрида на степень окисления SO_2 в SO_3 в присутствии отработанного катализатора, содержащего 31,16% SnO_2 при температурах 400—500° и объемной скорости 1000.

В этих опытах концентрация сернистого газа менялась от 2,0 до 14,0 ($\text{CO}_2 = 11,0 = \text{const}$, $\text{CSO}_2 = 0,0$), кислорода—от 2,0 до 19,0 ($\text{CSO}_2 = 7,0 = \text{const}$, $\text{CSO}_2 = 0$) и серного ангидрида—от 1,0 до 10,0% объемных. ($\text{CSO}_2 = 7,0 = \text{const}$, $\text{CO}_2 = 11,0 = \text{const}$).

Результаты опытов приведены в табл. 3,4,5, а также изображены на фиг. 28,29 и 30.

Таблица 3

Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от концентрации кислорода в исходной газовой смеси $C_{\text{SO}_2} = 7,0\% = \text{const}$; $C_{\text{SO}_3} = 0$; C_{N_2} = дополнению до 100% (объемн.)

Температура в °C	Степень окисления SO_2 в SO_3 в % при содержании кислорода в исходной газовой смеси в % (объемн.)					
	2,0	4,0	7,0	11,0	15,0	19,0
425	21,3	30,6	45,0	45,4	47,5	—
450	42,1	52,0	64,0	82,6	92,7	94,5
475	58,0	65,8	90,2	95,0	96,0	96,1
500	64,0	78,6	87,5	91,9	93,6	—

Таблица 4

Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от концентрации сернистого газа в исходной газовой смеси. $C_{\text{O}_2} = 11,0$; $C_{\text{SO}_2} = 0,0$; C_{N_2} = дополнению до 100 (объемн.)

Температура в °C	Степень окисления SO_2 в SO_3 в % при содержании SO_3 в исходной газовой смеси в % (объемн.)				
	2,0	4,0	7,0	10,0	14,0
400	88,2	63,0	25,8	13,0	2,1
425	97,3	71,7	49,4	30,6	35,5
450	97,3	97,5	82,3	68,3	49,1
475	96,1	97,4	94,1	90,1	—
500	91,7	91,1	93,6	93,2	92,5

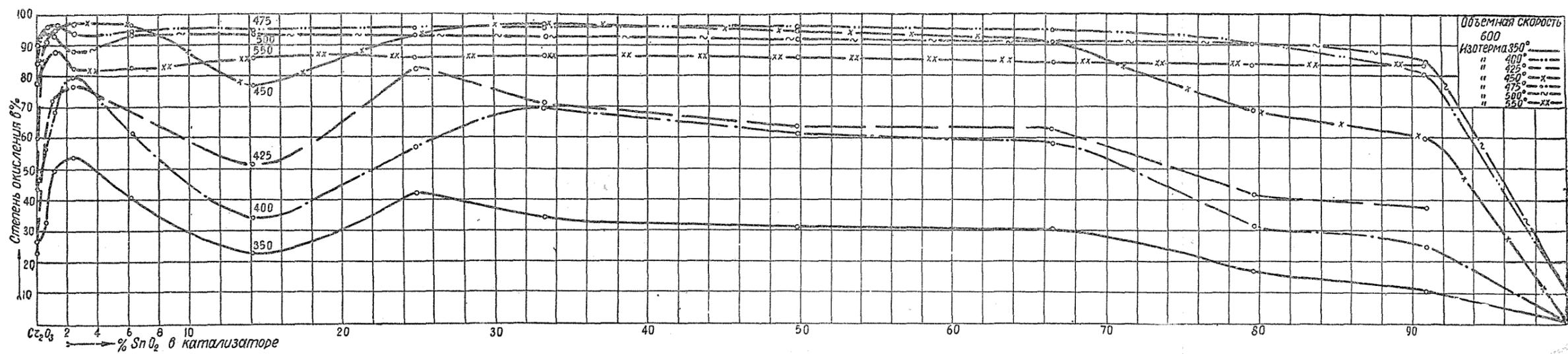
Таблица 5

Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от концентрации SO_3 в исходной газовой смеси $C_{\text{SO}_2} = 7,0$; $C_{\text{O}_2} = 11,0$; C_{N_2} = дополнению до 100% (объемн.)

Температура в °C	Степень окисления SO_2 в SO_3 в % при содержании SO_3 в исходной газовой смеси в % (объемн.)				
	1,0	2,0	4,0	7,0	10,0
425	41,7	34,0	17,3	10,6	—
450	47,3	44,0	39,3	16,0	12,3
475	94,4	90,5	76,4	61,8	52,7
550	90,8	90,0	88,0	81,3	—

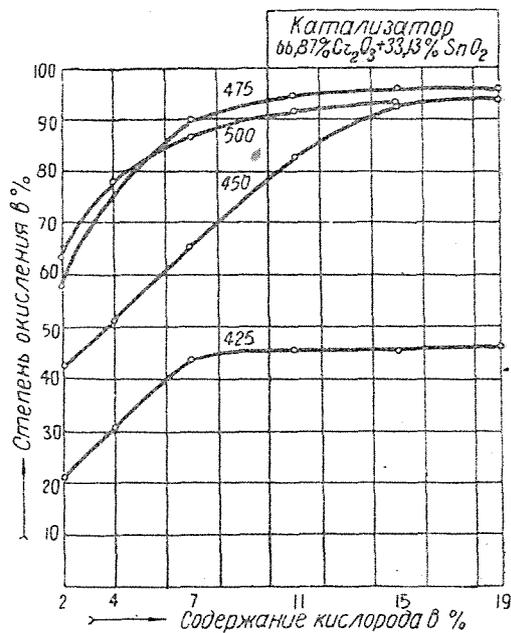
Как видно из табл. 3 и фиг. 28, степень окисления SO_2 в SO_3 с повышением концентрации кислорода до некоторого предела возрастает, а затем остается постоянной. При исследованных температурах этот предел достигается при концентрациях кислорода 8—15% (объемных).

Повышение концентрации SO_2 в исходном газе в области температур 400—475° вызывает снижение степени окисления SO_2 в SO_3 (табл. 4 и фиг. 29). Следует отметить, что с повышением температуры снижение степени окисления SO_2 в SO_3 при возрастании концентрации SO_2 в исходном газе замедляется и наконец при температуре 500° степень окисления начинает медленно увеличиваться с ростом концентрации SO_2 . Что касается влияния SO_3 , то, как видно из табл. 5 и фиг. 30, при всех исследованных температурах степень окисления SO_2 в SO_3 падает с повышением концентрации SO_3 в исходном газе.

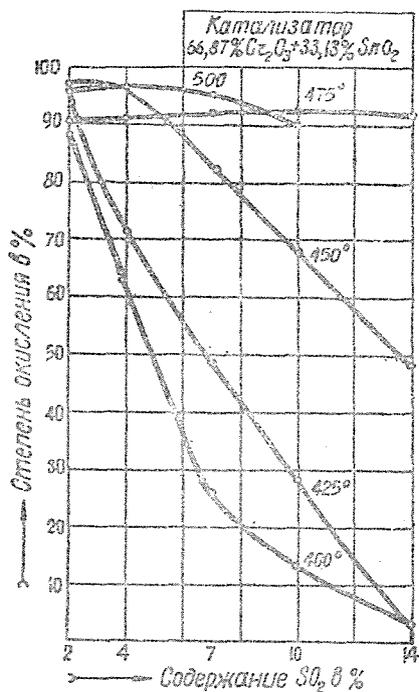


Фиг. 27. Зависимость степени окисления SO_2 в SO_3 от содержания SnO_2 в хромо-оловянных катализаторах при объемной скорости 600.

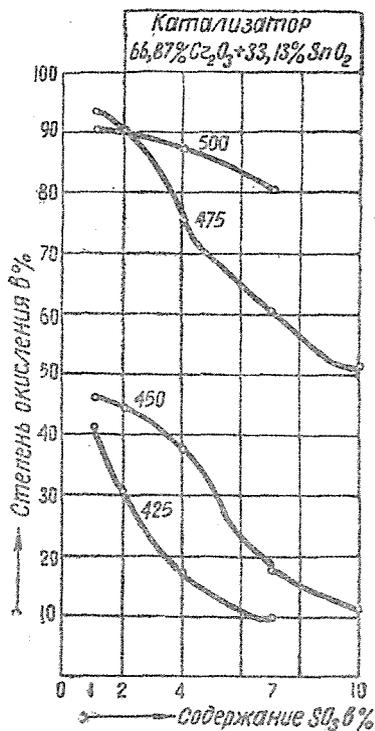




Фиг. 28. Зависимость степени окисления SO₂ в SO₃ от концентрации кислорода в исходной газовой смеси.



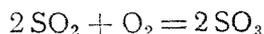
Фиг. 29. Зависимость степени окисления SO₂ в SO₃ от концентрации SO₂ в исходной газовой смеси.



Фиг. 30. Зависимость степени окисления SO₂ в SO₃ от концентрации SO₃ в исходной газовой смеси.

Кинетика и механизм реакции

Рядом исследователей было показано, что кинетика реакции



в присутствии платиновых [9] и ряда окисных [18, 19, 20, 15] катализаторов удовлетворительно выражается уравнением

$$\frac{dC_{\text{SO}_3}}{d\tau} = K \frac{C_{\text{SO}_2} - C_{\text{SO}_2 \text{равн.}}}{\sqrt{C_{\text{SO}_3}}} \quad (1)$$

Согласно данным Н. П. Курина и Н. Т. Рудюк [14], это уравнение удовлетворительно выражает кинетику процесса окисления SO_2 в SO_3 в присутствии хромо-оловянных катализаторов, полученных методом механического смешения Cr_2O_3 и SnO_2 .

В настоящей работе мы сделали попытку применить уравнение (1) к полученным нами результатам по окислению SO_2 в SO_3 в присутствии хромо-оловянных катализаторов, полученных методом совместного осаждения.

Если в уравнении (1) выразить концентрации SO_2 и SO_3 к моменту времени τ и при равновесии через начальную концентрацию SO_2 и степени окисления x и x_T , то после интегрирования получим

$$K = \frac{\sqrt{a}}{\tau} \left[\sqrt{x_T} \cdot 2,303 \log \frac{\sqrt{x_T} + \sqrt{x}}{\sqrt{x_T} - \sqrt{x}} - 2\sqrt{x} \right] \quad (2)$$

Критерием применимости уравнения (2) должно явиться постоянство констант скоростей, вычисленных при различных объемных скоростях и постоянной температуре. Из наших опытов время пребывания газа на катализаторе τ точно определить нельзя, и, вместо этой величины, как было показано одним из нас [16], мы в уравнении (2) поставили пропорциональную ей величину

$$\frac{1}{v} \frac{T}{273}$$

где v — объемная скорость, T — абсолютная температура реакции.

Окончательная форма кинетического уравнения имела вид:

$$K = v \frac{T}{273} \sqrt{a} \left[\sqrt{x_T} \cdot 2,303 \cdot \log \frac{\sqrt{x_T} + \sqrt{x}}{\sqrt{x_T} - \sqrt{x}} - 2\sqrt{x} \right] \quad (3)$$

При вычислении констант скоростей K в уравнение (3) подставлялись:

a — начальная концентрация SO_2 в долях единицы;

x_T — равновесная степень окисления в долях единицы;

x — степень окисления при данной объемной скорости в долях единицы.

v — объемная скорость в объемах (н.у.) газовой смеси на 1 насыпной объем катализатора в час.

Как видно из табл. 6, в подавляющем большинстве случаев константа скорости при постоянных температурах, но различных объемных скоростях остается величиной постоянной. Наблюдаемые отклонения в постоянстве значений K частично можно объяснить ошибками опыта, связанными преимущественно с трудностью установления стационарного состояния. Удовлетворительное постоянство констант скоростей при различных объемных скоростях указывает на то, что уравнение (3) правильно выражает кинетические соотношения реакции окисления SO_2 в SO_3 молекулярным кислородом в присутствии хромо-оловянных катализаторов, полученных методом совместного осаждения, если иметь дело с постоянным исходным составом газовой смеси (7% SO_2 , 11% O_2 + азот).

Таблица 6

Значения констант скоростей реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ в присутствии хромо-оловянных катализаторов, вычисленных по уравнению (3). Начальный состав газовой смеси SO_2 —7,0; O_2 —11,0 и N_2 —82,0 % (объемн.)

Температура в °С	Объемная скорость	Степень окисления SO_2 в SO_3 в присутствии катализатора с содержанием SnO_2 в % (вес)													
		0,00	0,616	1,224	2,418	6,199	14,179	24,84	33,13	49,78	66,47	79,86	90,84	100	
350	600	39,85	57,82	128,7	150,3	86,41	31,30	90,94*	61,33	51,80	51,04			0,2897	
	1000	19,44	51,44	169,8	170,6	107,2	24,50	41,54	69,25	59,77	48,72				
	1500		36,95	95,73	188,5	105,2	24,99	34,32	90,57	—	24,81				
	2000			81,11	103,5	95,07	21,48	27,64	82,07						
	2500					60,55									
Среднее значение К		29,61	48,74	101,5	153,2	98,47	25,57	34,5	70,88	55,78	41,52	—	—	—	
400	600	107,2	181,9	284,6	435,9	474,0*	65,30	184,8*	294,1	257,2	196,4	58,38	37,87	0,5868	
	1000	56,74	111,8	253,3	323,6	127,3	92,87	116,7	265,7	199,0	184,8	40,4	21,13		
	1500	41,18	125,6	175,0	327,2	122,5	58,40	110,9	284,0	134,5	147,6	36,3			
	2000		87,2	201,1	198,9	125,3	60,89	77,35	207,7		109,4	28,4			
	2500		184,0	176,2	120,1	90,14	52,81	79,54			121,5				
Среднее значение К		48,97	150,3	218,0	321,4	11,63	66,00	96,12	262,9	196,9	151,9	40,87	29,5		
425	600	38,43	356,6	337,8	413,1		150,4	515,3	405,8	230,5	244,4	100,1	85,78	0,6085	
	1000	53,49	305,6	338,1	447,1	92,8	165,3	433,4	329,6	238,1	339,2	102,0	92,65		
	1500	35,59	291,2	388,1	540,4	794,0	202,2	394,5	343,5	272,3	262,0	82,6	102,7		
	2000		269,6	446,8	446,8	774,0	209,0	341,4	443,1	365,6	243,6	81,9	68,81		
	2500		320,2	320,2	281,4	800,0	400,0*	292,3	351,1	319,0	275,8	75,0	46,64		
Среднее значение К		42,5	308,6	376,2	425,6	840,0	181,7	395,4	374,2	261,9	272,8	88,3	793,1		

Температура в °С	Объемная скорость	Степень окисления SO ₂ в SO ₃ в присутствии катализатора с содержанием SnO ₂ в % (вес.)												
		0,00	0,616	1,224	2,418	6,199	14,179	24,84	33,13	49,78	66,47	79,86	90,84	100
450	600	300,0*	949,4	1388	1725	—	43,57	1005	—	1268	956,5	315,5	232,6	
	1000	104,3	782,6	1677	1384	1777	48,73	766,4	2335*)	1104	799,2	302,8	223,7	
	1500	136,8	812,7	1004	1434	2262	—	769,8	1318	885,1	806,8	296,0	166,6	
	2000	91,5	931,1	1180	993,3	—	771,9	787,5	1172	990,5	702,0	303,8	136,9	
	2500	—	821,4	889*)	768,3*)	1139	687,0	469,4	1158	1025	1212	262,3	149,7	
Среднее значение К		110,9	859,4	1312	1384	1392	595,4	759,6	1216	1097	816,1	295,9	185,9	
475	600	663,0	—	—	1443	1912*)	1648	—	—	—	1525	984,2	569,9	10,9
	1000	801,4	1288*	1974	2016	2826	1529	—	3737	2789	2542	959,7	735,9*)	3,623
	1500	848,5	2813	1471	2027	2585	1642	2420	4645	3585	3570	813,8	437,6	
	2000	844,7	2460	1245	1368	3289	1473	2577	5342	—	2489	938,5	415,7	
	2500	—	2082	1228	794,6*	3182	1342	2680	4808	4848	1002*)	911,1	356,5	
Среднее значение К		831,5	2454	1479	1713,5	2970	1526	2556	4638	3740	2532	921,4	505,1	
500	600	1749	—	—	951,8*)	—	—	—	—	—	1710	886,5*)	—	7,24
	1000	1731	—	1893	1329	—	—	—	—	—	2851	1371	1807	
	1500	2217	—	2199	1948	4114	—	—	—	—	3867	1971	1397	
	2000	2198	—	3014	2017	4943	5555	5699	—	—	4880	2329	1290	
	2500	—	—	2547	1988	—	—	5883	—	—	5880	2837	1181	
Среднее значение К		1976	—	2413	1821	4528	—	5786	—	—	—	2379	1418	
550	600	815	—	—	1165*)	1205	—	—	—	—	1485	3930	—	
	1000	1317	—	—	1681	1525	—	—	—	—	2475	2322*)	3282	
	1500	1867	—	—	2358	—	4103	—	—	—	3345	3064	4527	
	2000	—	—	4107	—	—	5472	—	—	—	—	4011	4326	
	2500	—	—	5331	—	—	—	—	—	—	—	5012	3980	
				4719	2019	1365	4787					3602	4028	

1) Цифры, отмеченные звездочкой при вычислении среднего значения К, были отброшены.

2) — означает невозможность вычисления константы скорости вследствие достижения химического равновесия или близкого к нему состояния при окислении SO₂ в SO₃.

Однако, как показывают таблицы 7,8,9, вычисление по этому уравнению при переменном начальном составе газовой смеси не дало нужного постоянства констант скоростей. Именно, с повышением в начальной газовой смеси содержания O_2 (при прочих постоянных условиях) константы скорости возрастают, а с повышением концентраций SO_2 и SO_3 падают.

Таблица 7

Константы скорости реакции окисления SO_2 в SO_3 в зависимости от начальной концентрации кислорода. Объемная скорость—1000, начальные концентрации SO_2 —7,0%, SO_3 —0,0% (объемн.)

Температура в °С	Значение К при содержании кислорода в % (объемн.)					
	2,0	4,0	7,0	11,0	15,0	19,0
425	—	99,89	176,0	198,6	216,3	—
450	457,7	299,7	446,7	608,3	161,0	1844
475	х. р.	588,6	1768	2760	х. р.	2749
500	х. р.	1370	1561	2389	2732	—

Таблица 8

Константы скорости реакции окисления SO_2 в SO_3 в зависимости от начальной концентрации сернистого газа. Объемная скорость—1000, начальные концентрации O_2 —11,0, SO_3 —0,0% (объемн.)

Температура °С	Значения К при содержании SO_2 в % (объемн.)				
	2,0	4,0	7,0	10,0	14,0
400	56,5	287,3	262,9	187,2	1,8
425	1341	418,3	234,9	114,4	100,0
450	х. р.	х. р.	912,2	619,3	348,9
475	х. р.	1279	2841	1949	—
500	1150	х. р.	—	—	—

Таблица 9

Константы скорости реакции окисления SO_2 в SO_3 в зависимости от начальной концентрации SO_3 . Объемная скорость—1000; начальная концентрация SO_2 —7,0, O_2 —11,0 % (объемн.)

Температура в °С	Значения К при содержании SO_3 в % (объемн.)				
	1,0	2,0	4,0	7,0	10,0
425	168,4	115,6	367,2	1,67	—
450	226,3	196,4	158,5	34,05	22,3
475	244,5	1606	765,2	393,7	300,0
500	2214	1818	1597	1066	—

Таким образом, кинетика окисления SO_2 в присутствии исследованных нами хромо-оловянных катализаторов так же, как это показали Г. К. Боресков и Т. И. Соколова [21], для ванадиевых катализаторов оказывается отличной от кинетики окисления SO_2 на платиновых катализаторах в отношении влияния исходной газовой смеси.

Таблица 10

Константы скорости реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ в присутствии хромо-оловянных катализаторов, вычисленные по уравнению (5).
Начальный состав газовой смеси SO_2 —7,00; O_2 —11,0 и N_2 —82,0 % (объемн.)

Температура в °С	Объемная скорость	Степень окисления SO_2 в SO_3 в присутствии катализатора с содержанием SnO_2 в % (вес.)												
		0,00	0,616	1,224	2,418	6,199	14,179	24,84	33,13	49,78	66,47	79,86	90,84	100
350	600	41,77	75,57	224,2	267,8	131,6	26,32	138,8	81,22	59,75	55,75	16,75	7,18	
	1000	11,9	51,82	273,0	279,1	143,6	23,92	54,2	89,62	64,91	49,02			
	1500		23,93	104,7	275,0	149,5	20,94	31,1	113,2	20,93*)	20,10*)			
	2000			47,86*)	95,7*)	110,0		79,8	76,52					
	2500				50,7*)	69,8*)								
	К ср.			200,6	272,0	133,4	23,72		90,1	62,34	52,38	16,75		
400	600	160,0	322,9	540,2	878,7	366,9	85,28	420,2	588,6	402,8	346,2	72,38	50,4	
	1000	55,69	150,7	422,1	581,3	172,3	106,6	139,9	481,3	311,8	279,9	51,69	34,46	
	1500	25,82	135,7	219,0	549,4	96,92	64,63	113,0	368,0	161,4	180,9	33,59	18,91	
	2000		68,95	241,2	258,4	103,3	64,63	68,95	301,3	146,3	120,6	8,59		
	2500			188,5	107,6	80,85	42,7	70,01	155,9	129,0	123,9			
	К ср.						61,3							
425	600	34,83	679,0	746,2	809,1		243,1	1005	654,3	428,9	429,4	142,2	132,8	
	1000	44,53	535,8	714,7	839,9	2021*	259,0	604,9	602,3	379,2	591,6*	125,0	109,4	
	1500	23,43	435,6	643,3	915,1	1474	781,2	663,5	602,5	401,8	361,8	90,45	100,5	
	2000		384,9	741,3	737,0	1349	312,7	544,9	736,3	490,9	335,0	71,49	125,0	
	2500		446,8	446,8*	346,3	1412		390,9	535,1	435,2	346,3	67,00	83,8	
	К ср.	34,26	450,7	711,3	802,7	1411	274,0	622	626,2	427,0	368,1	99,2	110,2	
450	600	172,0	1877	2499	—	—	824,7	1999	—	2402	1887	586,0	410,8	
	1000	138,7	1328	1940	2777	3518*	875,0	1300	—	2057	1527	527,4	351,1	
	1500	159,0	1478	1888	2728	2443		1222	2497	2330	1471	437,3	222,1	
	2000		1629	2128	1731		1332	1360	2163	1766	1082	444,6	277,7	
	2500	71,0*	1365	1446	1668	2048	1168	665,5	1688	1757	1192	376,1	150,4	
	К ср.	156,5	1450	1850	2226	2246	955,7	1309	2116	2062	1432	474,2	315,4	

Продолжение табл. 10.

Температура в °С	Объемная скорость	Степень окисления SO ₂ в SO ₃ в присутствии катализатора с содержанием SnO ₂ в % (вес.)												
		0,00	0,616	1,224	2,418	6,199	14,179	24,84	33,13	49,78	66,47	79,86	90,84	100
475	600	1233	—	—	2817	—	—	—	—	—	—	1694	1038	
	1000	1472	2369*	4067*	4067	—	2881	—	—	—	—	1780	1072	
	1500	1533	4926	2678	3589	5286	3073	4754	—	2750	7017*	1586	786.8	
	2000	1463	4463	2460	2462	5648	2978	4740	9802	4744	4594	1714	641.2	
	2500		3733	2214	1672	6197	2430	4903	9164	5588	4420	1591	596.1	
	К ср.	1490	4374	2450	2881	5710	2840	4799	9453	4360	4507	1671	828	
500	600	1930	—	—	1608*	—	—	—	—	2204	—	1483		
	1000	2941	—	3220	2231*	—	—	—	—	—	—	2256		
	1500	3708	—	3696	3265	—	—	—	—	—	5513	3312		
	2000	3472		5007	3446	6930	—	—	—	—	6930			
	2500			4343	3415					8653				
	К ср.	3373		4067	3375						6221			
550	600	1103		—	1674	1549	—	—	—	—	2203	2818	—	
	1000	1830		—	2264	2054	—	—	—	—	3633	4745	—	
	1500	2526		—	3161					7114	3791	3952	5532	
	2000			5268						5577		5159	5268	
	2500			6845						6091		6450	5137	
	К ср.	1886		1056						6261	3712	4061	5312	

1) Цифры, обозначенные одной звездочкой, при вычислении среднего значения К ср. были отброшены

2) — означает невозможность вычисления К вследствие установления равновесного или близкого к нему состояния.

В этой связи мы попытались применить кинетическое уравнение, выведенное Боресковым для ванадиевых контактных масс с учетом скорости обратной реакции:

$$\frac{dC_{SO_3}}{d\tau} = K_1 C_{O_2} \left(\frac{C_{SO_2}}{C_{SO_3}} \right)^{0.8} - K_2 \left(\frac{C_{SO_3}}{C_{SO_2}} \right)^{1.2} \quad (4)$$

Уравнение (4) после соответствующего преобразования и решения относительно K_1 имело вид:

$$K_1 = \frac{a \cdot v \cdot T}{273} \int_0^x \frac{x^{0.8} dx}{(1-x)^{0.8} \left(b - \frac{ax}{2} \right) \left[1 - \frac{1}{K_p^2} \cdot \frac{x^2}{(1-x) \left(b - \frac{ax}{2} \right)} \right]}, \quad (5)$$

где попрежнему a —начальная концентрация SO_2 , b —начальная концентрация кислорода, x —степень окисления SO_2 в SO_3 к моменту времени τ и

$$K_p^2 = \frac{K_1}{K_2}.$$

К сожалению, интеграл в правой части уравнения (5) не удается решить в общем виде, и поэтому для его решения пришлось прибегнуть к трудоемкому графическому интегрированию. В уравнении (5) при определенных значениях температуры реакции и объемной скорости величина

$$\frac{a \cdot v \cdot T}{273} = \text{const} = B.$$

Задавая переменному x различные значения (0,1; 0,2 и т. д. до 0,95), мы находим $f(x)$, после чего были построены кривые в координатах x и $f(x)$. Площадь, ограниченная одной из кривых (представляющей собой изотерму) ординатами и осью абсцисс, умноженная на масштаб диаграммы, равнялась искомому интегралу. После умножения найденного интеграла на постоянную B мы получали значение константы скорости K_1 для соответствующей температуры и объемной скорости. Результаты вычислений по уравнению (5) приведены в табл. 10, 11 и 12.

Таблица 11

Константы скорости в зависимости от содержания кислорода в исходной газовой смеси, вычисленные по уравнению (5). Объемная скорость—1000; начальная концентрация SO_2 —7,0, SO_3 —0,0 % (объема.)

Температура в °C	Значения K_1 при содержании кислорода в % (объема.)					
	2,0	4,0	7,0	11,0	15,0	19,0
425	444,9	426,6	493,9	314,3	224,7	—
450	2706	1669	1332	945	2291	2234
475	—	3630	4936	4936	—	2561
500	—	—	5846	3220	3498	—

Таблица 12

Константы скорости, вычисленные по уравнению (5) в зависимости от начальной концентрации SO_2 в исходной газовой смеси.
Объемная скорость—1000, O_2 —11,0; SO_3 —0,0 % (объемн.)

Температура в °С	Значения K_1 при начальной концентрации SO_2 в % (объемн.)				
	2,0	4,0	7,0	10,0	14,0
400	542,3	361,8	80,73	56,12	—
425	—	548,0	360,6	155,1	144,8
450	—	—	1773	1487	956,4
475	—	1883	—	5500	—
500	973,8	1889	—	—	—

Константы скорости K_1 при переменной начальной концентрации SO_3 (табл. 13) были вычислены по уравнению (6)

$$K_1 = \frac{a^{0,2} v \cdot T}{273} \int_0^x \frac{(c+ax)^{0,8} dx}{(1-x)^{0,8} \left(b - \frac{ax}{2} \right) \left[1 - \frac{1}{K_p^2} \cdot \frac{(c+ax)^2}{a^2(1-x)^2 \left(b - \frac{ax}{2} \right)} \right]}, \quad (6)$$

где c —начальная концентрация SO_3 .

Как видно из табл. 10, наблюдается более или менее удовлетворительное постоянство констант скоростей, вычисленных по уравнению (5) для температур 425—550°, если газовая смесь имела начальный состав 7% SO_2 , 11% O_2 и 0,0%— SO_3 + азот. При 400° и частично при 350 константы скорости систематично меняются, что указывает на меньшую пригодность уравнения (5) для этих условий. Однако большая сходимость констант скоростей, вычисленных по уравнению (5) в сравнении с аналогичными величинами, вычисленными по уравнению (3), наблюдается при переменном содержании кислорода (табл. 11) и серного ангидрида (табл. 13). Уравнение (5) так же, как и уравнение (3), дает мало удовлетворительное постоянство констант скоростей в зависимости от начальной концентрации SO_2 .

Таблица 13

Константы скорости K_1 , вычисленные по уравнению (6) в зависимости от начальной концентрации SO_3 .

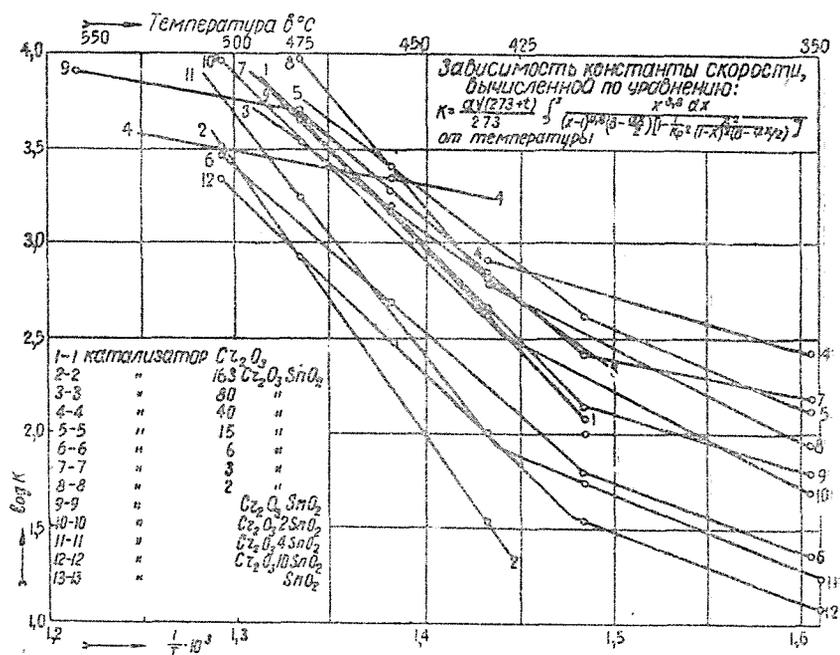
Объемная скорость—1000; SO_2 —7,0; O_2 —11,0 % (объемн.)

Температура в °С	Значения K_1 при начальной концентрации SO_3 в % (объемн.)				
	1,0	2,0	4,0	7,0	10,0
425	394	340	168	135	—
450	537	565	677	268	260
475	3500	3000	2358	2152	2198

Из всего вышеизложенного видно, что уравнение (5) более правильно, чем уравнение 3, передает кинетические соотношения при окислении SO_2 в SO_3 в присутствии изученных нами хромо-оловянных катализаторов при переменном начальном составе газовой смеси.

Однако для практических целей, когда работают с газовой смесью постоянного состава (7,0% SO₂, 11% O₂ + N₂), можно с успехом применять более простое уравнение (3) для расчета процесса окисления SO₂ в SO₃ в присутствии изученных нами хромо-оловянных катализаторов при проектировании контактных аппаратов.

Графическая обработка логарифмов констант скоростей, вычисленных по уравнению (5), представлена на фиг. 31. При этом оказалось, что в присутствии большинства исследованных катализаторов, прямые $\log K_{cp} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеют излом в области температур 400—425°. Кажущиеся энергии активации (E_{каж.}) процесса окисления SO₂ в SO₃, вычисленные из тангенсов наклона прямых $\log K_{cv} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, приведены в табл. (14). В при-



Фиг. 31. Зависимость $\log K_{cp}$ от $(1/T)$

сутствии чистой окиси хрома энергия активации оказалась равной 67300 кал/моль. При введении в катализатор до 1,224% SnO₂ в области указанных в таблице температур сохраняется одно значение E_{каж.}, хотя оно и понижается до 24600 кал/моль. Для катализаторов с более высоким содержанием SnO₂ найдено два значения E_{каж.}: одно (12800—26000) в области пониженных (350—425°), а другое (33900—57300) в области повышенных (400—500°) температур. Энергию активации для чистой SnO₂ вычислить не удалось из-за отсутствия достаточного количества экспериментальных данных.

Приведенные данные указывают на снижение энергии активации при введении в катализатор SnO₂.

Переходя к рассмотрению механизма процесса окисления SO₂ в SO₃ в присутствии хромо-оловянных катализаторов следует прежде всего отметить то, что молекулы SO₂ в газовой фазе не реагируют с молекулами кислорода, по крайней мере, в области температур, при которых осуществляется промышленный синтез SO₃. Это можно объяснить наличием больших сил сродства между атомами в молекулах кислорода и сернистого газа.

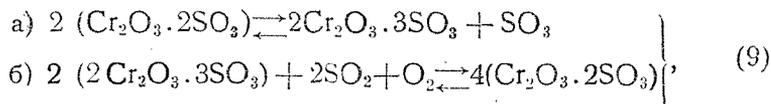
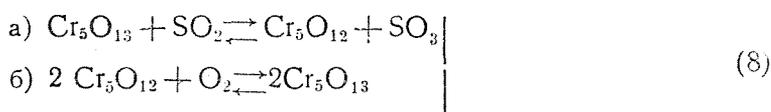
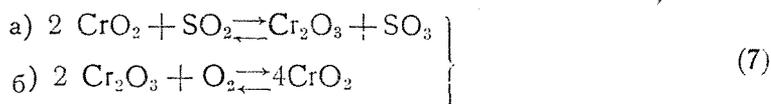
Таблица 14

Кажущиеся энергии активации реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$
в присутствии хромо-оловянных катализаторов

Порядковый номер катализатора	Содержание SnO_2 в катализаторе в % (вес.)	$E_{\text{каж.}}$ в кал/моль	Температурная область
1	0,0	67300	425—500
2	0,616	46800	400—475
3	1,224	24500	400—500
4	2,418	12900	350—425
5	6,199	8700	450—500
6	14,179	21800	350—400
7	24,84	33900	400—475
8	33,13	16500	350—400
9	49,78	50300	400—475
10	66,47	11200	350—400
11	79,86	50500	400—475
12	90,84	22000	350—400
		49200	400—475
		16500	350—400
		45800	400—475
		22400	350—425
		46200	425—500
		24300	350—425
		57300	425—475
		26500	350—400
		43500	400—500

Гетерогенное окисление SO_2 кислородом в присутствии твердого катализатора становится возможным вследствие расшатывания и преодоления сил сродства между атомами реагирующих компонентов под влиянием физических и химических сил сродства, возникающих на поверхности катализатора при его взаимодействии с SO_2 и O_2 . Если бы при каталитическом окислении SO_2 в SO_3 достаточно было только физических сил, проявляющихся при простой физической адсорбции, то в этом случае энергия активации процесса окисления SO_2 кислородом в присутствии хромо-оловянных катализаторов составила бы всего лишь 2000—8000 кал/моль. В действительности же энергия активации процесса окисления SO_2 в SO_3 в присутствии исследованных нами хромо-оловянных катализаторов гораздо выше приведенной величины и лежит в пределах 12000—67000 кал/моль, т. е. она имеет тот же порядок, как и теплоты химических реакций. Поэтому, не отклоняясь существенно от истины, можно предположить, что в каталитическом процессе окисления SO_2 кислородом главную роль играют силы химического сродства, действие которых вызывает образование и последующее разрушение на поверхности катализатора нестойких промежуточных соединений [22]. Этот механизм предполагает попеременное окисление и восстановление поверхности контакта при непосредственном участии кислорода катализатора в процессе окисления SO_2 в SO_3 . Возможность этого процесса для ванадиевых катализаторов была экспериментально доказана методом меченых атомов [23] при изучении изотопного обмена в системе $\text{V}_2\text{O}_5\text{—O}_2$ [18]. Физическая адсорбция, обуславливаемая действием физических сил, для данного каталитического процесса также необходима, однако она при этом играет главным образом роль „резервуара“, из которого молекулы SO_2 и O_2 поступают к активным местам, где и разыгрываются химические процессы, приводящие к образованию конечного продукта SO_3 .

Наличие значительных сил химического сродства между обычными макрофазами хрома, кислорода и сернистого газа доказывается существованием многочисленных окислов (Cr_2O_3 , CrO_3 , CrO_2 , Cr_5O_{13} , Cr_5O_{12} и др.), а также сульфатов хрома (напр., $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ и др.). Существование указанных соединений зависит прежде всего от области температур. Так, CrO_3 существует [24] при температурах ниже 310° , CrO_2 — ниже 360° ; при более высоких температурах они разлагаются с образованием Cr_2O_3 и выделением кислорода. Температурный интервал существования Cr_5O_{13} лежит в пределах $265\text{—}360^\circ$; выше 360° он переходит в Cr_5O_{12} , который устойчив до 410° , после чего он переходит в Cr_2O_3 . Что касается сульфатов хрома, то $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ при температуре 280° разлагается с образованием основного сульфата хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, который при температуре выше $450\text{—}460^\circ$ переходит в более бедный SO_3 основной сульфат хрома состава $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ [25]. Вследствие избытка свободной энергии вещества катализатора на поверхности последнего, условия существования образующихся поверхностных промежуточных соединений могут значительно отличаться от тех, которые характерны для обычных макрофаз. Однако вследствие отсутствия соответствующих данных по этому вопросу при рассмотрении вероятного механизма окисления SO_2 в SO_3 в присутствии окиси хрома, в первом приближении, можно исходить из свойств соединений хрома с кислородом и серой, характерных для макрофазного состояния этих веществ. Н. П. Курини и С. А. Сигов предположили в качестве возможного следующий механизм окисления SO_2 кислородом в присутствии чистой окиси хрома:



реакции 7,8 и частично 9 мономолекулярны в отношении O_2 и SO_2 , что согласуется с формой кинетических уравнений (1) и (4). Учитывая температурные границы существования указанных выше соединений хрома, можно предполагать, что окисление в присутствии окиси хрома протекает преимущественно по реакциям (7) и (8) в области пониженных (до $400\text{—}425$), а по реакциям (9) в области повышенных температур (выше 425°C).

На изменение механизма окисления SO_2 в SO_3 кислородом в присутствии Cr_2O_3 при переходе от области пониженных к области повышенных температур указывает наличие излома прямой $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$, который наблюдали Н. П. Курин и Н. Т. Рудюк [14] для продажной высокопрокаленной Cr_2O_3 . Этот излом направлен книзу и, как известно [26], кинетический анализ в этом случае указывает на параллельные существования двух механизмов процесса окисления SO_2 в SO_3 , характеризующихся различными энергиями активации.

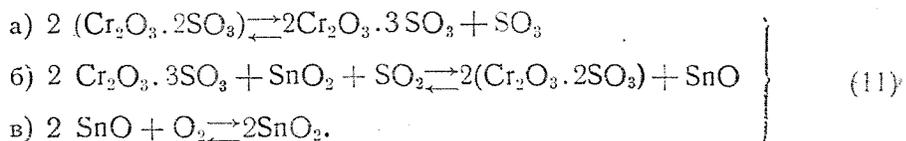
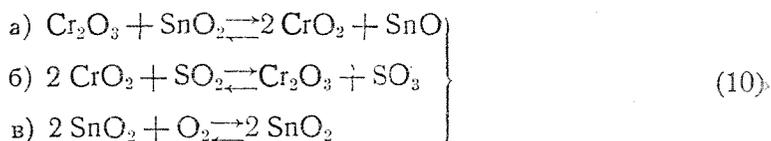
Именно, при температурах ниже $400\text{—}425^\circ$ окисление SO_2 в SO_3 быстрее идет по реакциям 7—8, и при этом затрачивается меньшая энергия активации; при температурах выше $400\text{—}425^\circ$ преобладающее значение приобретают реакции 9, с более высокой энергией активации.

Для чистой высокоактивной окиси хрома, полученной методом осаждения, мы определили энергию активации для высокотемпературной области; повидимому, для пониженных температур (ниже 425°) должно существовать другое более низкое значение этой величины.

Для всех исследованных нами хромо-оловянных катализаторов с содержанием двуокиси олова 2,4 и выше % прямые $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеют излом в области 400—425° и, в соответствии с этим, два значения энергии активации: одно, меньшее—для низких, а другое, большее—для повышенных температур.

Механизм явления коактивации хромо-оловянных катализаторов мы связываем с более глубоким химическим взаимодействием Cr_2O_3 и SnO_2 , нежели это имеет место при структурной активации, хотя последняя, повидимому, также имеет место.

В этой связи мы предполагаем следующий механизм реакции окисления SO_2 на поверхности хромо-оловянных катализаторов:



Реакции 10 и 11 мономолекулярны в отношении SO_2 и O_2 , что согласуется с кинетическими уравнениями 1 и 4. Учитывая наличие излома на прямых $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и направление его книзу, следует считать, что реакции 10 и 11 протекают параллельно. Однако в области температур 350—425° суммарная скорость процесса окисления SO_2 в SO_3 определяется преимущественно реакциями 10. При более высоких температурах CrO_2 если и может существовать на активной поверхности, то в очень малых концентрациях и поэтому преимущественное окисление SO_2 в SO_3 идет через основные более устойчивые сульфаты хрома по реакциям 11 с затратой более значительных энергий активации.

Механизм окисления SO_2 в SO_3 в присутствии хромо-оловянных катализаторов, полученных методом совместного осаждения и механического смешения высокопрокаленной Cr_2O_3 с SnO_2 , в основном один и тот же. Доказательства этого являются одинаковый характер зависимости степени окисления SO_2 в SO_3 от концентрации SnO_2 в катализаторе и существование одинаково направленного излома прямых $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и, в соответствии с последним, наличие двух значений энергии активации, одно из которых (более низкое) относится к пониженным, а другое к повышенным температурам.

Как показали наши опыты, метод совместного осаждения Cr_2O_3 и SnO_2 из водных растворов солей дает более активные катализаторы. Это связано с тем, что окислы хрома и олова выпадают в тонкодиспергированном состоянии и очень равномерно перемешиваются друг с другом, с высоким развитием поверхности контакта между зернами Cr_2O_3 и SnO_2 .

В результате создается термодинамически неуравновешенная каталитическая система [27] со значительным избытком свободной энергии. Последнее, а также высокое развитие поверхности контакта между элементарными зернами Cr_2O_3 и SnO_2 в более высокой степени ускоряет, в частности, реакции 10а и 11в и другие реакции нашей схемы, чем это может иметь место для более грубых контактных масс, получаемых при механическом смешении ингредиентов.

Повышению каталитической активности могло также способствовать быстрое приливание осадителя к раствору солей хрома и олова, так как в этом случае становится более вероятным захват и внедрение в кристаллическую решетку элементарных зерен Cr_2O_3 и SnO_2 соответственно ионов олова и хрома.

В заключение следует отметить, что развиваемые выше представления о механизме процесса окисления SO_2 в SO_3 молекулярным кислородом в присутствии хромо-оловянных катализаторов следует рассматривать лишь как одно из приближений.

Поэтому мы не отрицаем и другие трактовки возможных реакций на поверхности исследованных нами катализаторов, с образованием в частности высокоактивных комплексных соединений [8].

В этой связи следует считать целесообразным постановку экспериментальных исследований с целью более тонкого изучения структуры поверхности хромо-оловянных катализаторов, тепловых эффектов топохимических процессов и их химизма с применением более совершенных методов исследования, в частности метода меченых атомов.

Выводы

1. Исследованы каталитические свойства системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ при окислении SO_2 в SO_3 молекулярным кислородом в зависимости от объемной скорости (600—2500), температуры (350—550°C) и состава газовой смеси при широком изменении в составе катализаторов содержания SnO_2 (от 0 до 100%). Катализаторы готовились методом совместного осаждения с последующим прессованием. Исследование степени окисления SO_2 в SO_3 в присутствии указанных катализаторов производилось динамическим методом в изотермических условиях.

2. Время установления стационарного состояния для изученных катализаторов лежало в пределах 2—8 часов.

3. С увеличением объемной скорости при прочих равных условиях степень окисления SO_2 в SO_3 падает, однако это падение происходит медленнее, нежели возрастает объемная скорость.

4. С повышением температуры при постоянной объемной скорости и составе газовой смеси степень окисления SO_2 в SO_3 вначале возрастает и после достижения максимального значения падает, следуя по равновесной кривой или несколько ниже ее. Оптимальные температуры для большинства исследованных катализаторов лежат в пределах 450—500°.

5. Повышение концентрации кислорода в исходной газовой смеси до 8—11% в присутствии катализатора с содержанием 33,13% SnO_2 вызывает увеличение степени окисления; при дальнейшем росте SO_2 степень окисления не меняется. Увеличение начальной концентрации SO_2 и SO_3 снижает степень окисления.

6. Изменение каталитических свойств системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ с изменением содержания SnO_2 выражается сложной кривой, имеющей 2 максимума. Из всех исследованных наиболее активными оказались катализаторы с содержанием 2,418 и 33,13% SnO_2 . Метод совместного осаждения при приготовлении катализаторов обеспечивает более высокое развитие катали-

тических свойств системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ в сравнении с методом механического смешения ингредиентов.

7. Кинетика процесса окисления SO_2 в SO_3 в присутствии изученных катализаторов и постоянном начальном составе газовой смеси (7,0% SO_2 , 11% O_2 и 82% N_2) удовлетворительно выражается уравнением

$$\frac{dC_{\text{SO}_3}}{dt} = K \frac{C_{\text{SO}_2} - C_{\text{SO}_2\text{равн.}}}{\sqrt{C_{\text{SO}_3}}}$$

а для газовой смеси с меняющимся начальным составом уравнением Г. К. Борескова

$$\frac{dC_{\text{SO}_3}}{dt} = K_1 C_{\text{O}_2} \left(\frac{C_{\text{SO}_2}}{C_{\text{SO}_3}} \right)^{0,8} - K_2 \left(\frac{C_{\text{SO}_3}}{C_{\text{SO}_2}} \right)^{1,2}$$

8. В присутствии большинства исследованных катализаторов прямая $\log K_1 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеет излом при температурах 400—425°. В соответствии с этим кажущиеся энергии активации для области температур 350—425° и 425—550° равны соответственно 11000—26000 и 34000—67000 кал/моль.

9. В работе сделаны предположения о вероятном механизме процесса окисления SO_2 в SO_3 в присутствии хромо-оловянных катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г. К. Труды VI Менделеевского съезда, том II, Укр. научно-техн. изв. во., 1935.
2. Кузьминых И. Н. Производство серной кислоты. ОНТИ, 575, 1937.
3. Малин Г. К. Технология серы и кислоты. Госхимиздат, 223, 1941.
4. Ададулов И. Е. Гернет Д. В., Хитун А. М. Журн. прикл. химии, VII, 6, 875, 1934.
5. Ададулов И. Е., и Гернет Д. В. Журн. прикл. хим., VIII, 4, 606, 1935.
6. Ададулов И. Е., Афанасенко М. Ф. и др. Журн. прикл. хим. VII, 8, 1934.
7. Ададулов И. Е. и Гернет Д. В. Журн. прикл. химии VIII, 4, 612, 1935.
8. Ададулов И. Е. и Фомичева Т. А. Журн. прикл. химии IX, 9, 158, 1936.
9. Ададулов И. Е. и Гернет Д. В. Журн. прикл. химии IX, 4, 603, 1936.
10. Ададулов И. Е. и Гернет Д. В., Журн. прикл. химии X, 245, 1937.
11. Ададулов И. Е. Журн. прикл. химии, X, 3, 470, 1937.
12. Гернет Д. В. и Хитун А. М. Журн. прикл. химии, VIII, 4, 598, 1935.
13. Постников В. Ф., Курин Т. И. и Асташева А. А. Журн. прикл. химии, IX, 8, 1873, 1936.
14. Курин Н. П. и Рудюк Н. Т. Изв. Томск. ордена Трудового Красного Знамени политехнич. института им. С. М. Кирова, т. 83, 1955.
15. Курин Н. П., Сигов С. А., Семенова Г. И. и Воробьева М. Н. Изв. Томск. Индустр. института им. С. М. Кирова, т. 60, вып. 3, 79, 1940.
16. Курин Н. П. Журн. Хим. пром., 1, 475, 1937.
17. В. Неман, Z. Elektrochem. u. ang. Physikal. Chem., 1, 42, 1929.
18. Taylor a. Lephner, Z. Physikal. Chem., 30, 1931.
19. Боресков Г. К. и Плигунов. Журн. прикл. химии VI, 5, 785, 1933.
20. Кузьминых И. Н. и Турхан. Журн. хим. пром. 6, 22, 1931.
21. Боресков Г. К. и Соколова Т. И. Журн. хим. пром. 14, 17—18, 1241, 1937.
22. Боресков Г. К. Журн. физ. хим. XIV, 9—10, 1940.
23. W. C. Cameron, J. Phys. Chem., 57, 2, 229, 1953.
24. Simon u. Schmidt, Z. anorg u. algem. Chem. 153, 1926.
25. L. Wöhler, Pluddermann u. P. Wöhler, Z. Phys. Chem., 62, 641, 1908.
26. Гиншельвуд. Кинетика газовых реакций. ОНТИ, 1932.
27. Рогинский С. З. Журн. физ. хим. 15, 708, 1941.