

УДК 541.183

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТАНОМ В РЕАКТОРЕ С ДВИЖУЩИМСЯ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Е.Н. Егоров, А.М. Толмачев, А.А. Размадзе, Н.Н. Зуева

(кафедра физической химии)

**Разработан термokatалитический метод восстановления серной кислоты, нанесенной на силикагель, метаном в реакторах с движущимся слоем катализатора-силикагеля марки СС-3. Показано, что полное восстановление серной кислоты до диоксида серы может быть осуществлено в интервале температур 763–853 К в зависимости от скорости подачи кислоты в реактор. Разработанный метод делает возможным практическое осуществление процесса разделения изотопов азота в системе адсорбированная азотная кислота – оксиды азота.**

Перспективным способом получения изотопа  $^{15}\text{N}$  является химический изотопный обмен, осуществляемый в противоточной колонне между оксидами азота и азотной кислотой, нанесенной на неорганические носители, в частности на силикагель. Данная система характеризуется достаточно высокой степенью разделения, снижением удельного расхода  $\text{SO}_2$ , используемого в качестве восстановителя, и значительно более низкой по сравнению с системой раствор азотной кислоты – оксиды азота, высотой эквивалентной теоретической ступени [1].

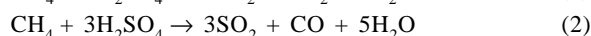
Однако для практической реализации метода необходима разработка способа регенерации «отхода производства» – серной кислоты, адсорбированной на силикагеле, которая образуется при восстановлении азотной кислоты диоксидом серы в процессе обращения потоков в нижней части разделительной колонны.

Для решения этой проблемы нами в развитие работ [2, 3] разработан способ термokatалитического вос-

становления нанесенной на силикагель серной кислоты метаном в проточном реакторе с движущимся слоем силикагеля. Для этого была собрана установка, схема которой приведена на рисунке. Установка состояла из следующих основных узлов: перистальтического насоса (1) для подачи  $\text{CH}_4$  с заданной скоростью, емкости (2) для силикагеля с нанесенной серной кислотой, десорбера – испарителя серной кислоты (3), реактора (4) для восстановления серной кислоты метаном, шнека (5) для организации движения твердой фазы, холодильника для охлаждения твердой фазы (6), холодильника (7) для конденсации паров, емкости для сбора отработанного силикагеля (8) и градуированной емкости (9) для отбора жидкой пробы. Задавая скорость вращения шнека определяли скорость движения твердой фазы и количество вводимой в реактор адсорбированной ( $4\text{ моль}\cdot\text{кг}^{-1}$ ) серной кислоты.

Для расчета общей скорости парового потока в реакторе дополнительно определяли содержание  $\text{H}_2\text{O}$  на

силикагеле. Оно составляло  $\sim 10$  моль·кг<sup>-1</sup> или 2.5 моль Н<sub>2</sub>О на 1 моль Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. С учетом этих данных, а также температуры и скорости потока метана рассчитывали объемную и линейную скорости потока в реакторе. Процесс восстановления серной кислоты метаном



проводили следующим образом: в емкость 1 помещали силикагель СС-3 с нанесенной серной кислотой. В систему с помощью перистальтического насоса подавали определенный поток метана с небольшим избытком по сравнению со стехиометрическим. Дополнительно для предотвращения потоков пара в емкость 1 и шнек, сверху и снизу в установку подавали с небольшой скоростью предварительно осушенный азот. Испаритель и реактор, заполненные чистым силикагелем, нагревали до 873 и 763–853К, соответственно. После установления необходимых температур в реактор с определенной скоростью, регулируемой шнеком, подавали серную кислоту. После того как концентрация SO<sub>2</sub> на выходе из реактора достигала постоянных значений, что определялось газохроматографическим анализом, начинали сбор жидкой фазы в градуированном сборнике. Одновременно с этим замеряли время, за которое набирали необходимый объем жидкой фазы. Собранный раствор оттитровывали растворами щелочи и KMnO<sub>4</sub> для определения содержания в нем серной и сернистой кислот. Регулируя скорость подачи серной кислоты, определяли максимальное ее значение, при котором степень превращения составляла  $\sim 100\%$ . Зная поток пара в колонке, рассчитывали минимальное время контакта ( $t$ ) при данной температуре,

**Минимальные времена контакта ( $t$ , с), необходимые для полного восстановления серной кислоты в реакторах с движущимся (1) и неподвижным (2) слоями силикагелей при различных температурах**

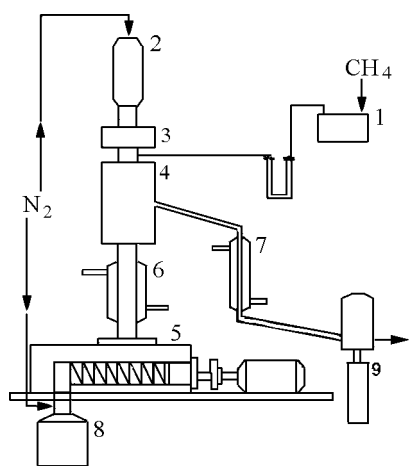
Слой силикагеля	$t$ , с при $T$ , К			
	763	793	823	853
СС-3 (1)	4.5	3.4	2.5	1.9
КСК-2 (2)	2.2	1.5	1.1	0.9

\*Площадь поверхности определяли после использования силикагелей в реакторах. Она составила 280 и 380 м<sup>2</sup> · г<sup>-1</sup> для движущегося и неподвижного слоев соответственно.

необходимое для 100%-го восстановления Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> метаном. Варьируя температуру, получали зависимость минимального времени контакта от температуры опыта. Чтобы не учитывать распределение нанесенной серной кислоты по длине реактора, все опыты проводили для начальных времен его работы. Для предотвращения контакта горячего силикагеля с материалом шнека движущийся слой силикагеля после прохождения реактора охлаждали до комнатной температуры в холодильнике 6. Полученные данные в сравнении с данными для реактора с неподвижным слоем силикагеля [3] приведены в таблице.

Из приведенных данных видно, что минимальные времена контакта, полученные в реакторе с движущимся слоем силикагеля, приблизительно в 2 раза больше, чем в реакторе с неподвижным слоем. Это, по-видимому, связано с тем, что площадь поверхности силикагеля СС-3 в 1.4 раза меньше, чем у силикагеля КСК-2 и он не содержит примесей металлов (Fe, Cr и др.). Действительно, по литературным данным [4], оксиды этих металлов могут являться катализаторами процесса восстановления Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а КСК-2 содержит примеси оксидов железа. Меньшие минимальные времена контакта в этом случае указывают на возможное каталитическое действие оксидов железа. При этом соотношение диоксида и оксида углерода в реакционной смеси, как и в реакторе с неподвижным слоем силикагеля, не зависело от температуры и составляло  $\sim 2$ .

Выделение диоксида серы из реакционной смеси для его возвращения в основную разделительную секцию может быть проведено по схеме, описанной в [3], а регенерированный силикагель может быть использован для нанесения азотной кислоты и, таким образом, становится возможным практическое осуществление процесса разделения изотопов азота в системе адсорбированная азотная кислота – оксиды азота.



Установка для изучения термокаталитического восстановления серной кислоты метаном

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байрамов В.Т. , Толмачев А.М., Хлебников С.Х. и др.// Пат. РФ №1443259 от 08.01.1986.
2. Толмачев А.М., Егоров Е.Н., Егиазаров А.С., Лецинская А.И. Патент РФ. № 1823208. 27.06.1991.
3. Толмачев А.М., Егоров Е.Н., Размадзе А.А., Крюченкова Н.Г. //Вестн. Моск. ун-та. Сер.2, Химия. 1999. 40. С.
4. Васильев Б.Т., Отвагина М.И. Технология серной кислоты. М., 1985. С. 384.

Поступила в редакцию 17.02.98