

УДК 541.183

## ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТАНОМ

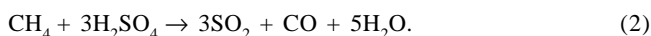
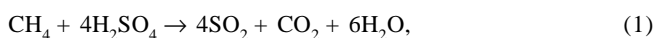
А.М. Толмачев, Е.Н. Егоров, А. А. Размадзе, Н.Г. Крюченкова

*(кафедра физической химии)*

**Разработан термодаталитический метод восстановления серной кислоты метаном в реакторах с неподвижным слоем катализатора - силикагеля марки КСК-2. Показано, что полное восстановление серной кислоты до диоксида серы из ее концентрированных и 55% растворов может быть осуществлено в интервале температур 723-873К в зависимости от скорости подачи кислоты в реактор.**

Тяжелый изотоп азота  $^{15}\text{N}$  широко используется в различных областях науки и техники; в настоящее время широко обсуждается возможность и целесообразность использования так называемого нитридного топлива  $(\text{U+Pu})^{15}\text{N}$  в бридерных гелиевых реакторах. В этом случае потребность в указанном изотопе резко возрастает.

Одним из основных методов получения тяжелого изотопа азота является химический изотопный обмен в системе оксиды азота – растворы азотной кислоты [1], основными недостатками которого являются большой расход сернистого ангидрида (50 т  $\text{SO}_2$  на 1 кг  $^{15}\text{N}$ ), необходимого для обращения потоков и определяющего в основном стоимость целевого продукта, а также сложности с утилизацией отхода производства – 50%-й  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для решения этой проблемы и организации безотходного производства изотопа  $^{15}\text{N}$  указанным методом нами был подробно изучен процесс восстановления серной кислоты метаном из ее концентрированного и 50%-го растворов [2]:



Исследование процесса термодаталитического восстановления растворов серной кислоты проводили в кварцевом реакторе, заполненном катализатором – си-

ликагелем КСК-2 с размерами гранул  $2 \cdot 10^{-3}$  м и снабженном на входе системами подачи раствора серной кислоты и метана с регулируемыми и измеряемыми скоростями, а на выходе холодильником и градуированным приемником жидкой фракции. Паровой поток, выходящий из реактора, направлялся в хроматограф для периодического определения его состава. Анализ проводился на двух колонках, заполненных парапаком (для разделения  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) и цеолитом NaX (для разделения  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ).

Кварцевый реактор (длина ~ 1.3м., диаметр 0.025 м) заполняли силикагелем (высота слоя 1м), а затем кварцевой крошкой (1–2мм) (высота слоя ~0.2м). В верхней зоне (испарителе) устанавливали температуру ~800К, а в основной зоне реактора (1 м) автоматически поддерживали требуемую (723–873 К) температуру.

**Зависимость минимальных времен контакта ( $\tau$ ) от температуры при восстановлении 96 (1) и 50% -й (2) серной кислоты**

T(K)	723*	763	793	823	853	873*
$\tau$ (1)	7.4	2.2	1.5	1.1	0.9	0.72
$\tau$ (2)	7.4	2.24	1.5	1.15	0.87	0.72

Принцип работы установки заключался в следующем. В колонну после установления необходимой температуры испарителя и реактора непрерывно подавали с постоянной скоростью метан и раствор серной кислоты. Следует отметить, что во всех опытах отношение мольных скоростей подачи метана и серной кислоты поддерживали в соотношении  $\sim 1/3.5$  и по результатам анализа подачу метана регулировали таким образом, чтобы его содержание в выходящих газах не превышало 0.1%.

После появления в сборнике жидкой фракции первых капель проводили хроматографический анализ продуктов восстановления и определяли содержание  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  в выходящем газе. Жидкую фракцию, вытекающую из холодильника, собирали в сборнике. Общую кислотность собранного раствора определяли титрованием щелочью, а концентрацию сернистой кислоты – титрованием раствором  $\text{KMnO}_4$ .

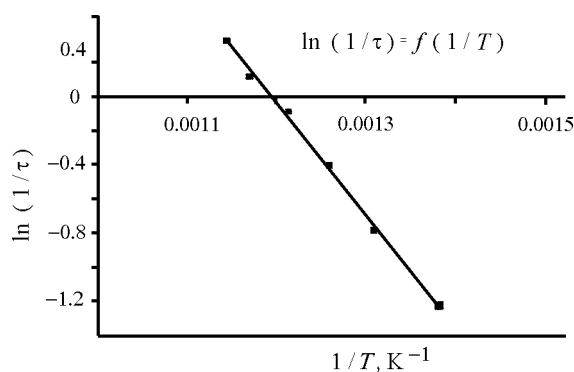
Для 96 и 50%-х растворов серной кислоты были проведены серии опытов при разных температурах реактора (763–853 К) и различных скоростях подачи серной кислоты. Каждый опыт повторяли 2–3 раза. Целью этих опытов было нахождение максимального значения скорости потока серной кислоты (и общего парового потока), при котором достигалась 100%-я степень восстановления ее до сернистого ангидрида при определенном температурном режиме. В этих условиях выходящий из реактора раствор содержал только растворенный сернистый ангидрид.

По полученным данным с учетом доли свободного сечения реактора, температуры и состава смеси рассчитывали линейную скорость парового потока и далее минимальные времена контакта  $\tau(\text{с})$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  с силикагелем, необходимые для ее полного восстановления до диоксида серы.

Полученные усредненные результаты представлены в таблице. Из приведенных данных видно, что  $\tau$  (1) и  $\tau$  (2) практически совпадают, т.е. концентрация кислоты не влияет на скорость реакции и предварительного концентрирования выходящего из разделительной установки 50%-го раствора серной кислоты не требуется.

Поскольку при одинаковых степенях превращения ( $z$ ) (в нашем случае практически 100%-х) при различных температурах выполняется соотношение

$$K(T) \tau_z(T) = \text{const}, \quad (3)$$



Зависимость  $\ln(1/\tau) = f(1/T)$

из линейной зависимости  $\ln(1/\tau)$  от  $1/T$  (рисунок) были найдены экстраполяцией значения  $\tau$  при 723 и 873 К (в таблице помечены \*) и оценена средняя для реакций (1) и (2) энергия активации  $E = 60$  Кдж·моль $^{-1}$ , что свидетельствует о практическом отсутствии диффузионных торможений процесса. Данные, приведенные в таблице, достаточны для расчета реакторов требуемой производительности.

Хроматографический анализ состава паровой смеси показал, что в исследованном интервале температур соотношение диоксида и оксида углерода остается постоянным и составляет 2. Не изменяется оно и при увеличении избыточной концентрации метана в реакционной смеси.

Выделение  $\text{SO}_2$  из смеси легко может быть проведено компримированием до давлений, превышающих 5 атм, после чего он без дальнейшей очистки может быть направлен в установку по разделению изотопов азота.

Очистка газового потока от оставшегося после компримирования  $\text{SO}_2$  проводится адсорбционным методом, а оксид углерода доокисляется в диоксид и таким образом может быть организован безотходный вариант процесса разделения изотопов азота.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spindel W., Taylor T.J. // Patent USA, №2923601. 02.02.1960
2. Толмачев А.М., Егоров Е.Н., Егизаров А.С., Лецинская Л.Н. // Пат. РФ, №1823208, 27.06.1991

Поступила в редакцию 17.02.98