

硫酸生产中的催化过程

[苏联] Г.К. 波列斯科夫 著

中国工业出版社

硫酸生产中的催化过程

〔苏联〕 Г. К. 波列斯科夫 著

北京化工設計院技术情报科 译

中国工业出版社

本书是一部供从事接触硫酸生产，以及多相催化过程研究、設計及操作人員閱讀的專門著作。

在本书中，对二氧化硫催化氧化过程基本規律，均直接結合需要解决的实际問題，例如催化剂的成分和形状的选择、反应过程最适宜条件的选取、接触器结构的設計等进行了探討。

本书对理論原理的叙述范围較广，所以它也适用于其他的工业催化过程。

本书由北京化工設計院技术情报科組織翻譯，参加譯校工作的有徐維正、韓启曾、潘之愈、赵玉麟、李維周、胡再华、文学敏、孙善义、姜秀玉、徐德全等。华南工学院化工系曾宪富对本书作了技术校訂。

Г. К. Боресков
КАТАЛИЗ В ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРНОЙ
КИСЛОТЫ
Госхимиздат Москва 1954 Ленинград

* * *

硫酸生产中的催化过程
北京化工設計院技术情报科 譯
(根据原化学工业出版社紙型重印)

*

化学工业部图书編輯室編輯 (北京安定門外和平里七区八号樓)

中国工业出版社出版 (北京佟麟閣路內10号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $10^{11/16}$ ·插頁1·字数290,000

1959年3月北京第一版

1965年7月北京新一版·1965年7月北京第一次印刷

印数001—590·定价(科六)1.60元

*

統一书号: 15165·3888(化工-374)

目 录

序	6
緒言	8
第一章 二氧化硫氧化反应的一般規律	12
第一节 氧、二氧化硫和三氧化硫的分子結構	12
氧	12
二氧化硫	12
三氧化硫	13
第二节 二氧化硫氧化反应的平衡	13
平衡常数	13
平衡轉化率	18
第三节 二氧化硫的单相氧化	21
无催化剂时氧化二氧化硫的可能性	21
二氧化硫的光化学氧化	24
二氧化硫的放电氧化	27
二氧化硫单相催化氧化的可能性	28
第四节 二氧化硫的多相催化氧化	29
各种物質对二氧化硫氧化的催化活性	29
二氧化硫接触氧化的机理	34
第五节 接触反应的动力学	45
实际不可逆接触反应的动力学	45
可逆接触反应的动力学	52
动力学方程式的形式与接触反应机理的关系	55
二氧化硫氧化反应的动力学方程式的可能形式	59
第六节 物質与热量的傳遞过程对接触反应速度的影响	64
气流与催化剂顆粒外表面的交換	64
催化剂顆粒内部物質的傳遞	71
第七节 催化剂顆粒的大小对催化剂的活性及催化剂层的流体阻力的影响	80
第八节 催化剂活性的研究方法	85
参考文献	88
第二章 鉑催化剂	90
第一节 工业鉑催化剂的特性	90
載鉑石棉	91
載鉑硫酸鹽	92
載鉑硅胶	93

第二节	铂催化剂的中毒	94
第三节	用铂催化剂氧化二氧化硫的动力学	98
第四节	用铂催化剂氧化二氧化硫的机理	105
	铂与氧的相互作用	105
	一般动力学方程式的推导	107
	催化剂用量的计算	113
	参考文献	118
第三章	含氧化铁的催化剂	120
第一节	含氧化铁的天然材料和硫酸厂废弃物的催化活性	120
第二节	用氧化铁氧化二氧化硫的动力学与机理	
	催化剂成分的变化与温度的关系	124
	用氧化铁氧化二氧化硫的动力学	127
	用氧化铁氧化二氧化硫的机理	130
第三节	含氧化铁催化剂的使用范围	133
	参考文献	136
第四章	钒催化剂	137
第一节	钒催化剂应用历史简述	137
第二节	钒催化剂的性质	140
	用钒催化剂氧化二氧化硫的动力学	140
	温度对用钒催化剂氧化二氧化硫的速度的影响	146
	钒催化剂的热稳定性	149
	钒催化剂的燃着温度	154
	钒催化剂对接触毒物的稳定性	162
	钒催化剂与铂催化剂的特性比较	171
	参考文献	176
第五章	用钒催化剂氧化二氧化硫的机理	178
第一节	纯五氧化二钒的催化作用机理	178
第二节	掺助催化剂后钒催化剂的催化作用机理	186
	在催化氧化二氧化硫的条件下各种钒化合物的稳定性	186
	添加物对五氧化二钒的催化活性的影响	191
	碲金钼化合物和二氧化硅的助催化作用机理	195
	参考文献	202
第六章	迁移过程对用钒催化剂氧化二氧化硫的影响	203
第一节	颗粒状催化剂内表面的利用	205
第二节	催化剂颗粒最适宜的多孔结构与最适宜的大小	213
第三节	向颗粒外表面的迁移过程对反应速度的影响	217
	参考文献	225

第七章 二氧化硫接触氧化过程的最适宜条件	226
第一节 可逆放热反应最适宜条件的一般测定方法	226
反应速度与轉化率及平衡条件的关系	226
最适宜温度	228
催化剂必需体积的确定	234
必須从催化剂层排出的热量的計算	239
第二节 由各种含硫原料制得的气体混合物的最适宜接触条件的确定	242
平衡轉化率的計算	242
最适宜温度的計算	243
催化剂需要量的計算	252
二氧化硫最适宜浓度的計算	257
参考文献	267
第八章 催化氧化二氧化硫用的接触器	268
第一节 中間热交换式接触器	272
两段接触过程	272
三段和三段以上的接触过程	277
中間热交换式接触器的計算方法	282
第二节 催化剂装在热交换管內的內部热交换式接触器	289
同时进行反应的热交换的計算	291
簡單列管式接触器的操作特点	295
簡單列管式接触器的若干改进办法	299
計算的概略程序	308
第三节 催化剂装在管間空間的套管式內部热交换接触器	310
套管中热交换过程的計算	312
套管式热交换接触器的操作特性	315
第四节 用补加冷气和空气的方法来調节温度的接触器	317
用补加冷气的方法調节温度	317
用补加冷空气的方法調节温度	321
第五节 处理浓气体混合物用的接触器	325
参考文献	331
結論	332
附录:	
对制造釩催化剂的某些专利及配方的簡評	335

硫酸生产中的催化过程

〔苏联〕Г. К. 波列斯科夫 著

北京化工设计院技术情报科 译

中国工业出版社

本书是一部供从事接触硫酸生产，以及多相催化过程研究、设计 & 操作人员阅读的专门著作。

在本书中，对二氧化硫催化氧化过程基本规律，均直接结合需要解决的实际问题，例如催化剂的成分和形状的选择、反应过程最适宜条件的选取、接触器结构的设计等进行了探讨。

本书对理论原理的叙述范围较广，所以它也适用于其他的工业催化过程。

本书由北京化工设计院技术情报科组织翻译，参加译校工作的有徐维正、韩启曾、潘之愈、赵玉麟、李维周、胡再华、文学敏、孙善义、姜秀玉、徐德全等。华南工学院化工系曾宪富对本书作了技术校订。

Г. К. Боресков
КАТАЛИЗ В ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРНОЙ
КИСЛОТЫ
Госхимиздат Москва 1954 Ленинград

* * *

硫酸生产中的催化过程
北京化工设计院技术情报科 译
(根据原化学工业出版社重印)

*

化学工业部图书编辑室编辑 (北京安定门外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $10^{11/16}$ ·插页1·字数290,000

1959年3月北京第一版

1965年7月北京新版·1965年7月北京第一次印刷

印数001—590·定价(科六)1.60元

*

统一书号: 15165·3888(化工-374)

目 录

序.....	6
緒言	8
第一章 二氧化硫氧化反应的一般規律	12
第一节 氧、二氧化硫和三氧化硫的分子結構	12
氧	12
二氧化硫	12
三氧化硫	13
第二节 二氧化硫氧化反应的平衡	13
平衡常数	13
平衡轉化率	18
第三节 二氧化硫的单相氧化	21
无催化剂时氧化二氧化硫的可能性	21
二氧化硫的光化学氧化	24
二氧化硫的放电氧化	27
二氧化硫单相催化氧化的可能性	28
第四节 二氧化硫的多相催化氧化	29
各种物質对二氧化硫氧化的催化活性	29
二氧化硫接触氧化的机理	34
第五节 接触反应的动力学	45
实际不可逆接触反应的动力学	45
可逆接触反应的动力学	52
动力学方程式的形式与接触反应机理的关系	55
二氧化硫氧化反应的动力学方程式的可能形式	59
第六节 物質与热量的傳遞过程对接触反应速度的影响	64
气流与催化剂顆粒外表面的交換	64
催化剂顆粒内部物質的傳遞	71
第七节 催化剂顆粒的大小对催化剂的活性及催化剂层的流体阻力的影响	80
第八节 催化剂活性的研究方法	85
参考文献	88
第二章 鉑催化剂	90
第一节 工业鉑催化剂的特性	90
載鉑石棉	91
載鉑硫酸銨	92
載鉑硅胶	93

第二节	铂催化剂的中毒	94
第三节	用铂催化剂氧化二氧化硫的动力学	98
第四节	用铂催化剂氧化二氧化硫的机理	105
	铂与氧的相互作用	105
	一般动力学方程式的推导	107
	催化剂用量的计算	113
	参考文献	118
第三章	含氧化铁的催化剂	120
第一节	含氧化铁的天然材料和硫酸厂废弃物的催化活性	120
第二节	用氧化铁氧化二氧化硫的动力学与机理	
	催化剂成分的变化与温度的关系	124
	用氧化铁氧化二氧化硫的动力学	127
	用氧化铁氧化二氧化硫的机理	130
第三节	含氧化铁催化剂的使用范围	133
	参考文献	136
第四章	钒催化剂	137
第一节	钒催化剂应用历史简述	137
第二节	钒催化剂的性质	140
	用钒催化剂氧化二氧化硫的动力学	140
	温度对用钒催化剂氧化二氧化硫的速度影响	146
	钒催化剂的热稳定性	149
	钒催化剂的燃着温度	154
	钒催化剂对接触毒物的稳定性	162
	钒催化剂与铂催化剂的特性比较	171
	参考文献	176
第五章	用钒催化剂氧化二氧化硫的机理	178
第一节	纯五氧化二钒的催化作用机理	178
第二节	掺助催化剂后钒催化剂的催化作用机理	186
	在催化氧化二氧化硫的条件下各种钒化合物的稳定性	186
	添加物对五氧化二钒的催化活性的影响	191
	碲金属化合物和二氧化硅的助催化作用机理	195
	参考文献	202
第六章	迁移过程对用钒催化剂氧化二氧化硫的影响	203
第一节	颗粒状催化剂内表面的利用	205
第二节	催化剂颗粒最适宜的多孔结构与最适宜的大小	213
第三节	向颗粒外表面的迁移过程对反应速度的影响	217
	参考文献	225

第七章 二氧化硫接触氧化过程的最适宜条件	226
第一节 可逆放热反应最适宜条件的一般测定方法	226
反应速度与轉化率及平衡条件的关系	226
最适宜温度	228
催化剂必需体积的确定	234
必須从催化劑层排出的热量的計算	239
第二节 由各种含硫原料制得的气体混合物的最适宜接触条件的确定	242
平衡轉化率的計算	242
最适宜温度的計算	243
催化剂需要量的計算	252
二氧化硫最适宜浓度的計算	257
参考文献	267
第八章 催化氧化二氧化硫用的接触器	268
第一节 中間热交換式接触器	272
两段接触过程	272
三段和三段以上的接触过程	277
中間热交換式接触器的計算方法	282
第二节 催化剂装在热交換管內的内部热交換式接触器	289
同时进行反应的热交換的計算	291
簡單列管式接触器的操作特点	295
簡單列管式接触器的若干改进办法	299
計算的概略程序	308
第三节 催化剂装在管間空間的套管式内部热交換接触器	310
套管中热交換过程的計算	312
套管式热交換接触器的操作特性	315
第四节 用补加冷气和空气的方法来調节温度的接触器	317
用补加冷气的办法調节温度	317
用补加冷空气的办法調节温度	321
第五节 处理浓气体混合物用的接触器	325
参考文献	331
結論	332
附录:	
对制造釩催化剂的某些专利及配方的簡評	335

序

二氧化硫的催化氧化，是接触法硫酸生产中的一个主要过程。

因此，研究二氧化硫催化氧化过程的理论基础，对进一步改善接触硫酸的生产具有很大的意义，因为根据理论基础，可以预定进行该过程的各种最适宜条件。本书叙述了这些理论基础。

接触法制取硫酸，是最古老的，因而也是研究得最充分的工业催化过程中之一。在研究和改善此过程时所作出的许多理论上的结论，对其他多相催化过程也正确。因此可以认为，系统地叙述二氧化硫的催化氧化理论，对其他各工业催化部门的工作人员也是有益的。

为了使本书中所研究的基本规律能应用于各种催化过程，我们尽量以最普遍的形式来叙述书中的材料。在本书中，对于理论原理均直接结合需要解决的各项实际问题，例如催化剂的成分、结构和形状的选择，进行反应过程的最适宜条件的选取，接触器结构的设计等进行了探讨。本书对工艺流程及设备结构的叙述非常简略，只叙述了所进行各过程的要点。关于硫酸接触过程工艺条件方面较详细的资料，以及接触生产其他操作——含硫原料的焙烧、气体的净化、三氧化硫的吸收等——的有关资料，可以在 К. М. 馬林 (К.М. Малин)、Н. Л. 阿尔金 (Н.Л. Аркин)、Г. К. 波列斯科夫 (Г.К. Боресков) 与 М. Г. 斯林柯 (М.Г. Слинько) 合著的“硫酸工艺学” (苏联化学科技出版社1950年版)，以及 И. Н. 庫茲敏內赫 (И.Н. Кузьминих) 所著的“硫酸的制造” (科学普及出版社1937年版) 两书中找到。在较老的著作中，必须提到 П. М. 卢克揚諾夫 (П.М. Лукьянов) 教授所著的“接触氧化法硫酸的制造”一书 (国家出版社1922年版)，在这本书中，详细地评述了1920年以前有关此问题的各种文献。

在本书中，反映了奥德赛化工学院，以及肥料和杀虫灭菌剂科学研究院全体研究人员的研究成果，特别还反映了以下各位老的科学研究工作者的研究成果：М. А. 古敏斯卡娅 (М. А. Гуминская)、В. В. 伊拉里奥诺夫 (В. В. Илларионов)、

В.П. 普里古諾夫(В.П.Плигунов)、Л.Г. 李特捷尔(Л.Г.Риттер)、
М.Г. 斯林柯(М.Г.С линько)、Т.И. 索科洛娃(Т.И.Соколова)、
Д.Ф. 捷連季耶夫(Д.Ф.Т ерентьев)及С.М. 紹加姆(С.М.
Шогам)。

在准备图表資料时，М.Г. 斯林柯曾給予协助，并与作者共同
討論了本书中的若干章节；此外，И.Н. 庫茲敏內赫在审閱本书手
稿时，提出了許多宝贵的意见，作者謹向以上两位同志致以深切的
謝意。

Г.К. 波列斯科夫

緒 言

在化学工艺的发展中，催化过程起着很重要的作用。借助于催化过程，曾解决了許多非常重要的問題，例如：固定空气中的氮以制取氨和硝酸、制备合成橡胶和其他人造聚合物，由煤大规模地生产高辛烷值汽油和动力燃料，以及許多其他的問題。

接触法制取硫酸，是最早获得广泛工业利用的催化过程之一。在研究和改善这一生产方法的过程中，查明了一系列对其他催化过程具有普遍意义的规律。这一过程的試驗工作，对工业催化过程总的发展所发生的影响，是难以估价的。

在固态催化剂存在下，将二氧化硫氧化为三氧化硫，是接触法硫酸生产的基础。二氧化硫通常是焙烧含硫化物的矿石或燃烧元素硫而制得的。所得气体混合物含二氧化硫5~9%，含氧10~15%。

二氧化硫与氧气的比例，决定于焙烧时所取过量空气的数量，而二氧化硫浓度与空气浓度的总和，則取决于所焙烧原料的化学成分。利用氧气或富氧空气焙烧时，可制得二氧化硫含量較高的气体混合物。

在接触前，应仔細清除气体中对催化剂的活性能发生有害影响的机械杂质及气态夹杂物。净化及干燥后的气体，在压缩机中压缩至能克服下一设备中的流体阻力所必需的压力，然后送至接触器組。在此，二氧化硫发生催化氧化，而且在设备操作良好的情况下，二氧化硫轉变为三氧化硫的轉化率可达96~98%。接触后，将气体送入吸收器，在此用硫酸吸收所生成的三氧化硫。生产中的最終产品，通常是发烟硫酸——三氧化硫溶于硫酸中的溶液，其中約含20%的游离三氧化硫。

以氮氧化物氧化二氧化硫制取硫酸(鉛室法)的工业生产，在两百多年以前即已开始。在鉑催化剂存在下，以空气中的氧氧化二氧化硫的接触法硫酸的生产，是1831年菲里浦斯(Филлипс)最早提出的。这个建議长期未被利用，直到十九世紀的七十年代，才出现第一批利用鉑催化剂和氧催化氧化二氧化硫的装置。但是，这些装置

当时并不是用来制取硫酸，而只是用以浓缩硫酸，因为所用二氧化硫与氧气的原料气体混合物，是以热分解铅室法所得硫酸的方法制成的。在十九世纪末叶，才在工业范围内掌握了直接由焙烧气制取硫酸的接触法生产。在三氧化硫可能达到的产率、催化剂的活性和稳定性，以及设备结构方面最完善的接触系统，是俄国钦捷列夫工厂（Тентелевский завод）创造的。

接触法硫酸生产的发展异常迅速。第一个钦捷列夫工厂的工业装置于1903年投入生产，而到1917年，全世界利用钦捷列夫系统的已达64个，它们的总生产能力在250000吨/年硫酸以上。

接触过程的迅速发展，与化学工业及有关各工业部门的根本改进有关。在十九世纪七十年代以前，硫酸主要被用来制造硫酸钠，稍后则用以制取过磷酸钙。对于这两种生产，不需要浓度高的纯硫酸；铅室系统所得的产品就很适用于这两种生产。至十九世纪最后的二十五年期间，情况发生了变化。在1868年实现了茜素的合成后，由1872年起，茜素的工业生产就开始了，这就为人造染料工业打下了基础。随后此工业即开始迅速发展。同时，石油加工工业也开始迅速地发展起来了（俄国由十九世纪的七十年代开始）；炸药（火棉等）的生产也需要大量硫酸。

所有这些新的生产部门，都需要既纯又浓的硫酸，而且大抵需要发烟硫酸。用硝化法制得的稀而且含杂质的硫酸，就不能满足这些生产部门的要求。其结果促使人们加紧寻求制取浓硫酸的新方法，从而引起了硫酸生产工艺的巨大质变——在工业上实现接触过程。

在工业上实现接触过程的初期，接触过程的发展，主要决定于对纯而浓的硫酸的需要量的增长。在稀硫酸生产中，硝化法继续占据着统治地位。现在，由于一系列操作的简化、反应速度的提高，以及消耗定额的降低，因而甚至在不需要高浓度酸的部门中，接触硫酸也能与铅室硫酸和塔式硫酸相竞争了。接触法硫酸的产量一直在增长着。

无论在以天然硫磺为原料的国家（如美国），或在主要利用从硫化物矿石焙烧制造硫酸的国家（如英国、德国），接触法硫酸的比例都在增长着。这由以下的数据就可以看出（接触法硫

酸的比例以其所占硫酸总产量的百分数表示)：

	1913年	1929年	1935年	1947年	1948年
美国.....	19.5	30	58	63	78
德国.....	25	25	38	65	—
英国.....	—	16	16	—	58

现代接触工厂的生产能力，以每昼夜数百吨无水硫酸（亦称一水合物）计算。如果在旧式欽捷列夫系统中，接触器的生产能力达12吨/昼夜，那么现代接触器的生产能力则达50~150吨/昼夜。这表示在处理含7%二氧化硫的气体混合物时，每小时有7000~20000米³气体混合物通过接触器(按标准状况计算)。

欽捷列夫工厂虽然创造了在当时先进的接触法，但在革命前的俄国，由于化学工业的发展水平普遍很低，所以该厂硫酸的产量是不高的。苏维埃国家的工业化，要求将接触硫酸工厂的生产能力提高数十倍。革命以后，由于新建了许多新的工厂、彻底地改建了老厂，而且大大地强化了硫酸生产的各项操作，所以硫酸的产量提高了。苏联的科学家和工程师们，研究出各种独特的钒催化剂，这些催化剂与老的铂催化剂相比较，具有较高的活性和稳定性；此外，他们还设计出各种新的接触器结构，并制定出各种清除焙烧气中的有害杂质的简化方法等。

工业的发展，特别是对农业用无机肥料的产量所提出急速增高的需要，要求接触法硫酸的产量继续不断地、更多地提高。为了解决这个问题，应该提高各装置和设备的生产能力，其方法是设计出对硫酸生产过程各阶段的进行最适宜的各种条件。因而，对接触过程的理论也提出新的要求。如果在接触法发展初期，理论主要应该是选定进行所研究过程的各种条件的范围，以及确定可能达到的平衡产率，那么现在所要求解决的问题，是提高反应速度的方法，以及如何预定与反应过程最大强度相适应的各种最适宜条件。

为了使接触过程强化，首先需要在相当低的温度下具有较高活性的催化剂，在该温度下，根据平衡状况可使二氧化硫完全氧化。这种催化剂应该采用粒状的，而且应具有最有利的多孔结构，保证催化剂的内表面积高度展开，因而反应气体能更好地与其接触。催

化剂颗粒的尺寸和形状，应以大量被处理气体通过催化剂层时，流体阻力不太高为度。

当采用一定的原料时，所选定二氧化硫与氧气的浓度，应保证催化器达到最大的生产能力。在所有的接触阶段，应保持能保证反应过程具有最大反应速度的温度。为此，必须精确地调节排热量，勿使接触器横截面内的温度分布太不均匀。

要想正确地解决上述各种问题，就必须知道有关二氧化硫氧化反应的机理和动力学，以及物质传递、传热及气流的迁移现象等方面的规律。

本书的编写目的，即试图为接触硫酸过程打下理论基础，以满足上面所提到的各种求要。