

硫酸生产中的催化过程

〔苏〕Г. К. 波列斯科夫 著

化学工业出版社

硫酸生产中的催化过程

〔苏〕 Г.К.波列斯科夫 著

北京化工設計院技术情报科 譯

化学工业出版社

本書是供接觸硫酸生產，以及其他進行多相催化過程的各工業部門的研究、設計及操作人員閱讀的一本專門著作。

在本書中，對二氧化硫催化氧化過程基本規律的闡述均直接與按其所解決的各項實際問題相聯繫，例如催化劑的成分和形狀的選擇、反應過程最適宜條件的選取、接觸器結構的設計等。

本書對理論原理的敘述非常普遍，所以它也適用於其他的工業催化過程。

本書由北京化工設計院技術情報科組織翻譯，參加譯校工作的有徐維正、韓啓曾、潘之彪、趙玉麟、李維周、胡再華、文學敏、孫善義、姜秀玉、徐德全等同志，最後由徐維正同志整理。華南工學院化工系曾克富同志對本書作了技術校訂。

Т. К. ВОРЕСКОВ
КАТАЛИЗ В ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРНОЙ
КИСЛОТЫ
ГОСХИМИЗДАТ (МОСКВА 1954 ЛЕНИНГРАД)

硫酸生產中的催化過程

北京化工設計院技術情報科 譯

化學工業出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京市特用出版營業許可證出字第092號

化學工業出版社印刷廠印刷 新華書店發行

開本：850×1168 • 1/32

1959年3月第1版

印張：10 $\frac{22}{32}$ 線寬：6

1959年3月第1次印刷

字數：290千字

印數：1—7,000

售價：(10) 1.80元

書號：15043·0401

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
平衡转化率	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 物質与热量的传递过程对接触反应速度的影响	64
气流与催化剂颗粒外表面的交換	64
催化剂颗粒内部物質的传递	71
第七节 催化剂颗粒的大小对催化剂的活性及催化剂床的流体阻力的影响	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	钒催化剂应用历史概述	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
	钒催化剂的燃点温度	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	添加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
	添加剂对五氧化二钒的催化活性的影响	191
	硅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
反应速度与转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
必须从催化剂层排出的热量的计算	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
平衡转化率的计算	242
最适宜温度的计算	243
催化剂需要量的计算	252
二氧化硫最适宜浓度的计算	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 中间热交换式接触器	272
两段接触过程	272
三段和三段以上的接触过程	277
中间热交换式接触器的计算方法	282
第二节 催化剂装在热交换管内的内部热交换式接触器	289
同时进行反应的热交换的计算	291
简单列管式接触器的操作特点	295
简单列管式接触器的若干改进办法	299
计算的概略程序	308
第三节 催化剂装在管间空间的套管式内部热交换接触器	310
套管中热交换过程的计算	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调节温度的接触器	317
用补加冷气的方法调节温度	317
用补加冷空气的方法调节温度	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:	
对制造钒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。本书即叙述这些理论基础。

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的一个过程。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，对于理论原理的研究，直接与按其所解决的各项实际问题相联系，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求取，接触器结构的设计等。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. Слинко) 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. 卢克扬诺夫 (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，还反映出本人领导期间奥德赛化工学院，以及肥料和杀虫灭菌剂科学研究所全体研究人员的研究成果，特别还反映出以下各位老的科学工作者们的研究成果：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. Слинько)、Т. И. 索科洛娃 (Т. И. Соколова)、
 Д. Ф. 捷連季耶夫 (Д. Ф. Терентьев) 及 С. М. 紹加姆 (С. М. Шогам)。

在准备图表資料时，М. Г. 斯林柯曾給予協助，并与作者共同
 討論了本书中的若干章节；此外，И. Н. 庫茲敏內赫在审阅本书手
 稿时，提出了許多宝贵的意見，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，曾解决了许多非常重要的问题，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，以及许多其他的问题。

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。这一过程的试验工作，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，则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较高的气体混合物。

在接触前，应仔细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，然后送至接触器组。在此，二氧化硫发生催化氧化，而且在设备操作情况良好的情况下，二氧化硫转变为三氧化硫的转化率可达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。生产中的最终产品，通常是发烟硫酸——三氧化硫溶于硫酸中的溶液，其中约含20%的游离三氧化硫。

以氮氧化物氧化二氧化硫制取硫酸（铅室法）的工业生产，在两百多年以前即已开始。在铅催化剂存在下，以空气中的氮氧化物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。这个建议长期未被利用，直到十九世纪的七十年代，才出现第一批利用铅催化剂和氮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，而是用以浓缩硫酸的，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，全世界所利用钦捷列夫系统的数量已达64个，它们的总的生产能力高于250000吨/年硫酸。

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，而且由1872年起，就开始了茜素的工业生产。这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）。最后，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）内，或在主要利用含硫化物矿石焙烧所得气体制造硫酸的国家（如英国、德国）中，接触法硫酸的比例都在增长着。这由以下的数字就可以看到（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。如果在旧式钦捷列夫系统中，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）。

钦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，并制订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得极不均匀。

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。

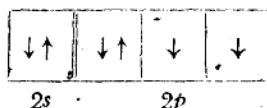
本书的编写目的，即试图为接触硫酸过程打下理论基础，以满足上面所提到的各种要求。

第一章 二氧化硫氧化反应的一般規律

第一節 氧、二氧化硫和三氧化硫的分子結構

氧

氧原子具有两个未配对的p-电子，故其化合价等于二：



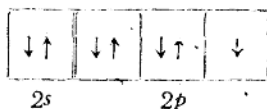
然而在氧分子中，原子間不是以双鍵結合，而是以两个共用的三电子鍵結合：



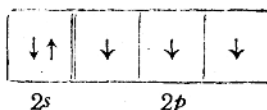
这种結構是从光譜得出的。根据光譜資料，氧分子的基本状态符合于三重綫光譜 $^3\Sigma$ ，这說明在氧分子中有两个未配对的电子存在。同时，氧分子具有强烈的順磁性，也可証实这一点。

氧分子的离解热等于 117 仟卡/克分子，原子間的距离为 $1.21\text{\AA}$ 。

在化合物中，氧原子也可能是負一价



也可能是正三价

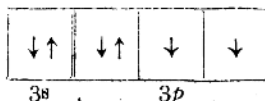


二氧化硫

电子图研究表明：二氧化硫分子具有三角形的結構；氧原子与

硫原子間的距离等于 $1.46 \pm 0.02 \text{ \AA}$; S—O鍵間的角度为 $122 \pm 5^\circ$ 。

在正常状态下,硫原子和氧原子同样具有两个未配对的 p-电子



欲生成具有两个双鍵結合的二硫化硫分子,則硫子应为四价,亦即应具有四个未配对的电子。为此,一个已配对的 3p- 电子被激发至更高的能阶上。

电子受激发所消耗的能量系由其与氧原子形成化学鍵时所产生的能量来补偿。这种化学鍵具有很强的极性,所以二硫化硫分子具有很大的偶极矩(2.4×10^{-18} 静电单位)。

三 氧化 硫

根据电子图研究,三氧化硫分子具有平面对称的结构。硫原子与氧原子間的距离等于 $1.43 \pm 0.02 \text{ \AA}$; S—O鍵間的角度为 $120 \pm 2^\circ$ 。

显然,三氧化硫分子中的单独的化学鍵也具有很强的极性,但由于分子的结构是对称的,所以三氧化硫的偶极矩等于零。

固态三氧化硫是各种环状和鏈状结构的 SO_3 的聚合物。

第二節 二氧化硫氧化反应的平衡

平衡常数

对于由二氧化硫、三氧化硫和氧所組成的平衡系統,按质量作用定律可以下式表之:

$$\frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0.5}} = K_p \quad (\text{I}, 1)$$

式中: $p_{\text{SO}_2}, p_{\text{SO}_3}, p_{\text{O}_2}$ ——在平衡状态下,各組分气体的分压;

K_p ——平衡常数,其值仅随温度而变。

在低温和高压的情况下,参与反应的各組分气体的性质与理想气体的性质可能有显著的不同,因此方程式(I, 1)就不准确了。为

了使平衡常数不随压力的变化而改变，应把各组分气体的分压改为逸度代入此方程式中。遗憾的是，直到现在还没有研究清楚气态三氧化硫与理想气体性质间的差异，这就使其逸度的计算无法进行。但可以断定，在工业规模内进行二氧化硫氧化反应的条件下（温度高于 400°C 、压力为 1 绝对大气压），逸度与分压间的区别是极其微小的，因此利用方程式(I, 1)是合乎规律的。

由于二氧化硫氧化反应与分子数的变化有关，故平衡常数的数值以表示气体混合物各成分的单位为转移。今后，我们将用气体分压的大小（以大气压表示）来表示气体的成分。同时，在方程式(I, 1)中的平衡常数的因次将为 $[\text{大气压}]^{-0.5}$ 。

假如气体的成分用其他的单位表示，则其常数的数值即有相应的改变。例如，若以每升中的克分子数(c)来表示气体的成分，则方程式(I, 1)的形式将为：

$$\frac{c_{\text{SO}_3}}{c_{\text{SO}_2} \cdot c_{\text{O}_2}^{0.5}} = K_c \quad (\text{I}, 1a)$$

因为 $p = cRT$ ，故常数 K_p 与 K_c 间的关系可用以下方程式表示：

$$K_c = K_p \sqrt{RT} = 0.286 \sqrt{T} \cdot K_p$$

平衡常数 K_p 与温度的关系用范特荷甫方程式 (уравнение Вант-Гоффа) 确定：

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{Q_p}{RT^2} \quad (\text{I}, 2)$$

式中： Q_p ——在恒压下，氧化一克分子二氧化硫的反应热；

R ——气体常数，等于 1.987 卡/克分子·度；

T ——绝对温度。

反应热 Q_p 与温度间的关系用基尔戈夫定律 (закон Кирхгофа) 确定：

$$\frac{dQ_p}{dT} = -\Delta C_p \quad (\text{I}, 3)$$

式中： ΔC_p ——反应生成物与原始物质的热容差：

$$\Delta C_p = C_{p, \text{SO}_3} - C_{p, \text{SO}_2} - 0.5 C_{p, \text{O}_2}$$

用积分表示，則此关系式为：

$$Q_p = Q_{p,0} - \int_0^T \Delta C_p dT \quad (I, 4)$$

將 Q_p 值代入范特荷甫方程式并积分，則得：

$$\ln K_p = \frac{Q_{p,0}}{RT} + \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int \Delta C_p dT + i \quad (I, 5)$$

为了計算方程式 (I, 5) 的积分，应知道二氧化硫、三氧化硫和氧在决定 K_p 值的温度范围内的热容，以及在此范围内某一温度下的反应热 Q_p 。为了計算积分常数 i ，应知道所有参与反应的物质直到温度趋近于绝对零度时的热容。沒有在指定温度下的三氧化硫的热容数据，就不能根据某种热力数据算出所研究反应的平衡常数。

許多作者曾对二氧化硫-氧-三氧化硫的平衡系統作过实验研究¹⁻⁵。

A. Ф. 卡普斯巾斯基 (А. Ф. Капустинский) 和 Л. М. 沙莫夫斯基 (Л. М. Шамовский) 的研究結果是最新的，这些成果也是我們进一步研究的基础。

假設我們概略估計到热容差 ΔC_p 不隨溫度而改变，則从方程式 (I, 5) 可得 (把自然对数变为常用对数)：

$$\lg K_p = \frac{Q_{p,0}}{2.303RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \lg T + \frac{i}{2.303} \quad (I, 6)$$

波登斯坦 (Боденштейн) 和波耳 (Поля) 根据自己的实验数据算出了 $Q_{p,0}$ 、 ΔC_p 和 i 的值。將各值代入方程式 (I, 6)，則得出下式：

$$\lg K_p = \frac{5186.5}{T} + 0.611 \lg T - 6.7497 \quad (I, 7)$$

A. Ф. 卡普斯巾斯基和 Л. М. 沙莫夫斯基所測定的結果，最初是以二項式表示的：

$$\lg K_p = \frac{5005}{T} + 4.743$$

在最近的工作中，A. Ф. 卡普斯巾斯基⁶从光譜計算得出反应物

热容的新的数据，并据此对上述测定结果进行了精确的校正。

按这些数据，热容与温度的关系可以下式方程式表示：

$$C_{pO_2} = 6.148 + 3.102 \times 10^{-3}T - 9.23 \times 10^{-7}T^2 \quad (0 \sim 1500^\circ\text{C})$$

$$C_{pSO_2} = 6.147 + 13.844 \times 10^{-3}T - 91.03 \times 10^{-7}T^2 + \\ + 2.057 \times 10^{-9}T^3 \quad (0 \sim 1800^\circ\text{C})$$

$$C_{pSO_3} = 3.603 + 36.310 \times 10^{-3}T - 288.28 \times 10^{-7}T^2 + \\ + 8.649 \times 10^{-9}T^3 \quad (0 \sim 1200^\circ\text{C})$$

由此

$$\Delta C_p = C_{pSO_3} - C_{pSO_2} - 0.5 C_{pO_2} = \\ = -5.618 + 20.915 \times 10^{-3}T - 192.635 \times 10^{-7}T^2 + \\ + 6.592 \times 10^{-9}T^3$$

将此值代入方程式(I, 4)和(I, 5)积分后，得：

$$Q_p = Q_{p,0} + 5.618T - 10.4575 \times 10^{-3}T^2 + \\ + 64.212 \times 10^{-7}T^3 - 1.648 \times 10^{-9}T^4 \quad (\text{I, 4a})$$

和

$$\lg K_p = \frac{Q_{p,0}}{4.5787T} - 2.8254 \lg T + 2.284 \times 10^{-3}T - \\ - 7.012 \times 10^{-7}T^2 + 1.197 \times 10^{-10}T^3 + \frac{i}{2.303} \quad (\text{I, 7a})$$

A. Ф. 卡普斯巾斯基用最小二乘方的方法校正其实验数据，得出 $Q_{p,0} = 21055.7$ 卡和 $i = 5.723$ 。

将此值代入上述方程式，得：

$$Q_p = 21055.7 + 5.618T - 10.4575 \times 10^{-3}T^2 + \\ + 64.212 \times 10^{-7}T^3 - 1.648 \times 10^{-9}T^4 \quad (\text{I, 8})$$

和

$$-\lg K_p = \frac{4598.7}{T} - 2.8254 \lg T + 2.284 \times 10^{-3}T - \\ - 7.012 \times 10^{-7}T^2 + 1.197 \times 10^{-10}T^3 + 2.482 \quad (\text{I, 9})$$

按方程式(I, 8)算出的反应热与用热化学方法确定的反应热有显著的差异。