



Научная статья

УДК 66.097.36+544.478

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-2-65-72

ДЕЗАКТИВАЦИЯ СЕРНОКИСЛОТНЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ДИАТОМИТЕ

Д. Н. Яшкова¹, Н. Н. Смирнов², И. С. Гришин², А. В. Кунин², А. А. Хапалов²

Дарья Николаевна Яшкова, канд. тех. наук, научный сотрудник; Николай Николаевич Смирнов, д-р. тех. наук, профессор; Илья Сергеевич Гришин, ассистент; Алексей Владимирович Кунин, канд. тех. наук, доцент; Алексей Александрович Хапалов, директор инжинирингового центра «Катализатор»

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН), 153045 Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1; dasha.nicolaevna@mail.ru

²ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153000 Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7; nnsmi@mail.ru

Ключевые слова:
диоксид серы,
ванадиевый
катализатор,
деактивация,
кристобалит,
морфология
поверхностного
слоя, активность

Аннотация. Исследования показали, что системы на основе оксида ванадия на различных носителях представляют большой интерес для приготовления катализаторов в области переработки природного газа и органического синтеза. Важным этапом в развитии сернокислотного катализа явилось создание сульфованадиевых катализаторов на диатомите. Катализатор прост в изготовлении, достаточно прочен и имеет относительно большой срок службы. В виду большой опасности отработанных ванадиевых катализаторов для человека и окружающей среды, а также дефицитности и высокой цены соединений ванадия требуется производить переработку дезактивированных ванадиевых контактных масс. В связи с этим возникает необходимость определения причин дезактивации сернокислотных ванадиевых катализаторов марки СВД после их эксплуатации. Все исследованные образцы имеют низкую удельную поверхность и пористость, что указывает на разрушение носителя. Рентгеноспектральный анализ свидетельствует о низком содержании V_2O_5 . Это связано с наличием примесей в диатомите. Оксиды алюминия и железа взаимодействуют с пиросульфованадатом калия, в результате этой реакции образуются алюмо- и железокалиевые квасцы и, как следствие, выделяется кристаллическая фаза V_2O_5 , что приводит к резкому изменению состава и свойств активного компонента и обуславливает понижение активности. Результаты рентгенографических исследований показывают, что все исследуемые образцы содержат кристаллические формы диатомита преимущественно в виде высокотемпературной модификации – кристобалита. Значительное количество кристобалита приводит к нарушению механической прочности гранул и низкой удельной поверхности.

Для цитирования:

Яшкова Д.Н., Смирнов Н.Н., Гришин И.С., Кунин А.В., Хапалов А.А. Деактивация сернокислотных ванадиевых катализаторов на диатомите // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 2. С. 65-72. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6013/view>



Введение

Отличительной чертой современного развития химической промышленности является широкое применение катализаторов, которые способствуют повышению производительности труда, улучшают качество продукции, позволяют значительно снижать ее себестоимость. Однако, их использование сопряжено с тем, что катализаторы при эксплуатации дезактивируются по целому ряду причин, обусловленных условиями их использования, качеством перерабатываемого сырья и физико-химическими свойствами самих катализаторов.

Катализаторы на основе оксидов ванадия нашли широкое применение в производстве важных промышленных продуктов (серной кислоты, фталевого ангидрида), а также для очистки технологических газовых выбросов от оксидов азота. Анализ современных исследований показал, что системы на основе оксида ванадия на различных носителях представляют большой интерес для приготовления катализаторов в области переработки природного газа и органического синтеза. Их применяют для селективного окисления метанола и метана до формальдегида, полимеризации олефинов, прямого преобразования метана в ароматические соединения и др. [1,2]. Ванадиевые катализаторы окисления диоксида серы применяются в химической промышленности с начала тридцатых годов [3]. До настоящего времени создано и эксплуатируется несколько типов ванадиевых катализаторов [4-6]. Важным этапом в развитии сернокислотного катализа явилось создание насыщенных катализаторов. Одним из первых катализаторов данного типа стал СВД (сульфованадиевый на диатомите). СВД прост в изготовлении, достаточно прочен и имеет низкую себестоимость при изготовлении. К основным недостаткам можно отнести зависимость его свойств от используемого сырья [7].

По сравнению с другими катализаторами, срок службы ванадиевых катализаторов относительно большой. Катализаторы ежегодно просеивают, обязательно снимая верхний слой и один из последующих слоев по очереди. Потери восполняют свежим катализатором. Обычно раз в 5-10 лет катализатор заменяют полностью. Неправильное хранение и использование катализатора может значительно сократить срок его службы. При хранении наиболее опасна влага [7], так как свободный SO_3 может гидратироваться с образованием серной кислоты. При этом на поверхности катализатора появляются красноватые пятна, что ведет к потере прочности и разрушению катализатора.

С учетом роста производства серной кислоты увеличивается и потребность промышленности в ванадиевых катализаторах. При этом следует учитывать, что такое же количество катализатора накапливается на предприятиях в виде отработанного. В виду большой опасности отработанных ванадиевых катализаторов для человека и окружающей среды, а также дефицитности и высокой цены соединений ванадия, требуется производить переработку дезактивированных ванадиевых контактных масс.

Цель работы – исследование причин дезактивации сернокислотных ванадиевых катализаторов марки СВД.



Экспериментальная часть

Синтез каталитических композиций и эффективное их применение в качестве промышленных катализаторов является результатом специфического взаимодействия между носителем и активным компонентом, требует глубоких знаний в области химии растворов, химии твердого тела и неорганической химии. Понимание способов приготовления катализаторов с длительным сроком службы требует исследований структуры активного компонента на молекулярном уровне не только на стадии синтеза, но и в условиях длительной эксплуатации [6].

В работе использован отработанный ванадиевый катализатор марки СВД для сернокислотного производства. Образцы отобраны с разных слоев контактного аппарата. Аналогом для сравнения взят катализатор марки СВД фирмы BASF SE с удельной поверхностью 10-15 м²/г и активностью при 420 °С не менее 40%, при 485 °С – не менее 90%.

Удельную поверхность исследуемых катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции и десорбции паров азота на приборе Sorbi-MS. Площадь поверхности вычисляли по уравнению БЭТ [8]. Общий объем пор образцов определен на приборе Порозиметр ртутный Quantachrome poremaster 33, распределение пор по размерам рассчитывали с применением модели Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

С помощью растрового электронного микроскопа Vega 3 SBH (TESCAN, Чехия) были получены изображения поверхности катализаторов, а также информация о химическом составе приповерхностных слоев образцов.

Съемку рентгенограмм проводили на аппаратно программном комплексе на основе многофункционального рентгеновского дифрактометра POWDIX-600 (Беларусь). Для идентификации рентгенограмм использована кристаллографическая база данных [9,10].

Использовали метод определения каталитической активности по ТУ 48-0323-6-90 с изменениями.

Обсуждение результатов

На начальном этапе проведено исследование внешнего вида катализаторов. Выявлено около 30% разрушенных гранул у каждого образца. Гранулы в количестве 10-20 штук, не содержащие видимых дефектов, шлифовали, добиваясь параллельности торцевых граней. Подготовленные гранулы испытывали на гидравлическом прессе при нагружении на торец до полного разрушения. Расчет данных вели согласно правилам обработки групповых равноточных в совокупности измерений по методу доверительных интервалов. Формула для вычисления механической прочности гранул:

$$Str = \frac{P \cdot D^2}{d^2}; \text{ МПа,}$$

где P – давление жидкости в гидравлической системе пресса, МПа; D – диаметр поршня, мм; d – размер таблетки катализатора, мм.



При измерении механической прочности гранул методом раздавливания по торцу значения прочности удовлетворительные. Ниже представлена сводная таблица со значениями удельной поверхности и пористости образцов (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1. Значения удельной поверхности и пористости исследуемых катализаторов

Наименование образца	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Пористость, %	Характерные размеры пор, мкм
VKT-1	2,2 ± 0,6	61,87	0,3 – 2
VKT-2	1,3 ± 0,1	57,06	1 – 4, 250 – 1000
VKT-3	3,3 ± 0,2	59,73	0,3 – 3
VKT-4	3,5 ± 0,1	61,55	0,7 – 5 250 – 1000
VKT-5	3,1 ± 0,0	60,12	0,3 – 4
VKT-6	2,0 ± 0,0	54,14	0,3 – 4

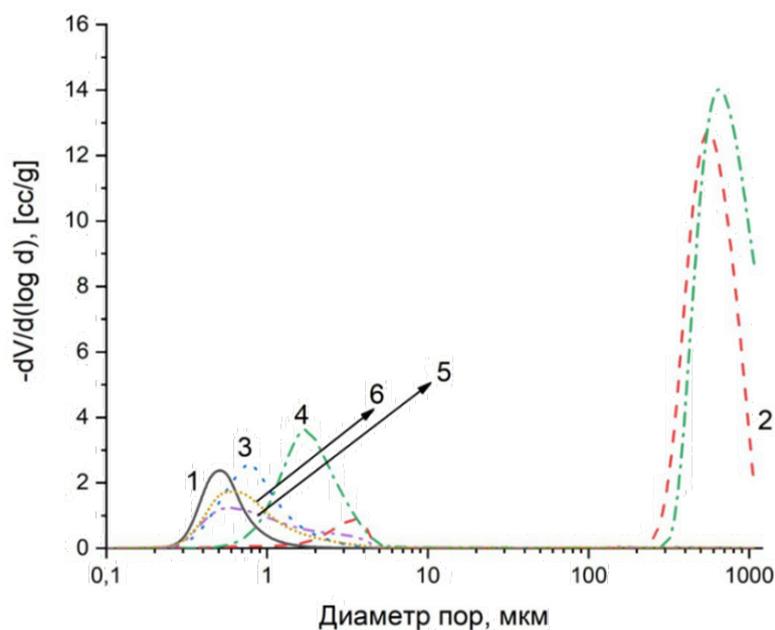


Рис. 1. Распределение пор по размерам: 1 – VKT-1; 2 – VKT-2; 3 – VKT-3; 4 – VKT-4; 5 – VKT-5; 6 – VKT-6

На основании полученных данных все катализаторы имеют низкую удельную поверхность менее 3,5 м²/г.

Анализируя данные о пористости и характере пор образцов, наблюдается низкая пористость у VKT-2, VKT-6 по сравнению с другими (табл. 1). Характер распределения пор по размерам указывает на значительное разрушение носителя у образцов VKT-2, VKT-4. Это так называемая механическая дезактивация.

Для количественной оценки состава поверхностного слоя был применен рентгеноспектральный (энергодисперсионный) анализ. В качестве эталона были рассчитаны и построены теоретические рентгенограммы, в результате чего синтезирована суммарная рентгенограмма, которая практически полностью совпадает с экспериментальной. Данные рентгеноспектрального анализа приведены в таблице 2.



Таблица 2. Элементный состав образцов катализаторов в пересчете на оксиды

Наименование образца	Содержание оксида, вес %										Сумма, %
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Cs ₂ O	Cr ₂ O ₃	
ТУ 48-0323-6-90	2,2-3,3					9,5-12	7,5-8,5				
VKT-1	4,72	-	-	60,5	20,3	8,9	5,2	0,24	-	0,20	100
VKT-2	3,62	-	-	51,5	25,9	10,2	6,7	0,41	-	-	98,52
VKT-3	2,37	-	1,41	55,8	23,9	9,6	6,3	0,58	-	-	100
VKT-4	1,95	-	-	58,9	21,9	8,9	6,3	0,66	-	-	98,62
VKT-5	0,59	-	1,14	61,9	17,2	7,1	5,3	0,32	6,5	-	100
VKT-6	3,57	2,11	0,71	44,9	31,2	10,4	5,5	1,49	-	-	100

Полученные данные свидетельствуют о низком содержании V₂O₅ в образцах VKT-1, VKT-5, VKT-6.

Следует отметить наличие загрязнителей в виде соединений:

- MgO и Al₂O₃ – в образцах VKT-3, VKT-5, VKT-6;
- Cr₂O₃ – в образце VKT-1;
- Fe₂O₃ – во всех образцах, особенно высока концентрация в VKT-6.

Образец VKT-6 также характеризуется повышенным содержанием серы.

Обнаруженные факты указывают на существенное снижение каталитической активности под действием таких загрязнителей, как, например, оксиды алюминия и железа, которые оказывают отрицательное влияние на активность катализаторов. Они взаимодействуют с пиросульфованадатом калия, в результате этой реакции образуются алюмо- и железокалиевые квасцы и, как следствие, выделяется кристаллическая фаза V₂O₅, что приводит к резкому изменению состава и свойств активного компонента и обуславливает понижение активности [7, 11-13, 14].

Рентгенофазовый анализ позволяет качественно и количественно идентифицировать кристаллическую фазу носителя катализатора, представляющую собой, как правило, смесь тридимита и кристобалита. Результаты рентгенографических исследований показывают, что все исследуемые образцы катализаторов содержат кристаллические формы диатомита, преимущественно в виде высокотемпературной модификации – кристобалита, с пиком 4,1 Å (рис. 2, табл. 3).

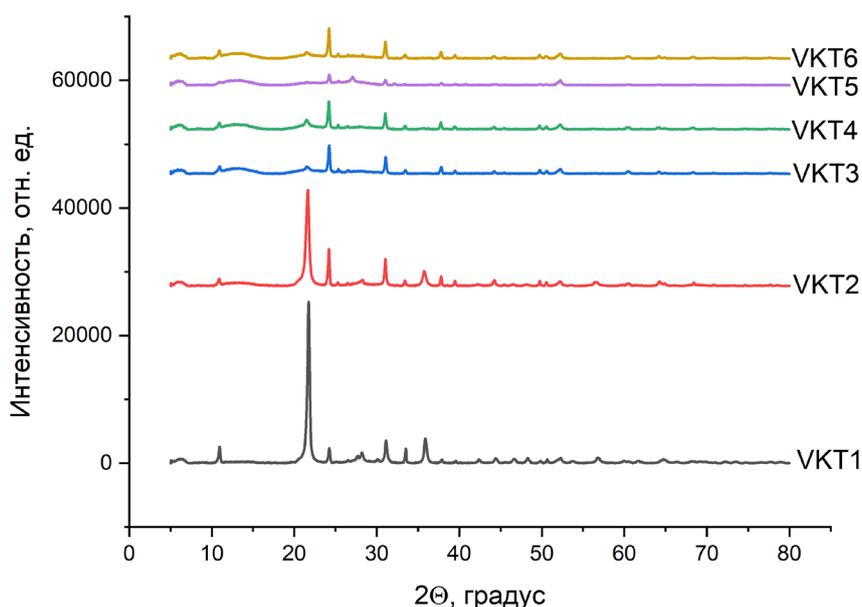


Рис. 2. Диффрактограммы исследуемых образцов. CuK α-излучение

**Таблица 3.** Рентгенофазовый анализ катализаторов. Содержание кристаллической фазы в диатомите

Образец	2Θ , град	d_{hkl} , Å	FWHM, град	$S_{ликa}$	Содержание фазы кристобалита, %	Содержание фазы тридимита, %
VKT1	21,73	4,086	0,356	8829	79,57	5,05
VKT2	21,61	4,109	0,463	6716	36,63	46,99
VKT3	21,57	4,116	0,673	422	15,69	18,63
VKT4	21,50	4,129	0,605	580	67,94	–
VKT5	–	–	–	–	–	55,24
VKT6	21,59	4,112	0,683	356	56,91	11,82

Образцы VKT-1 и VKT-2 характеризуются большим, в 15-20 раз, содержанием фазы кристобалита по сравнению с другими образцами. Стоит отметить, что в образце VKT-5 кристаллическая фаза SiO_2 находится в форме тридимита. В образцах VKT-1, VKT-2, VKT-3, VKT-6 наблюдается процесс перехода среднетемпературной модификации (тридимит) в высокотемпературную (кристобалит) модификацию SiO_2 , в образце VKT-4 этот процесс завершен. Значительное количество кристобалита приводит к невысокой механической прочности гранул и низкой удельной поверхности катализатора.

Свойства кремнезема довольно подробно изучены и описаны [15,16]. В зависимости от температуры, давления и состава среды кремнезем кристаллизуется в виде кристобалита, тридимита или кварца. Каждая из основных модификаций может существовать в высокотемпературной (α) и низкотемпературной (β и γ) формах. Пиросульфаты щелочных металлов, присутствующие в катализаторе, при повышенных температурах взаимодействуют с кремнеземистым носителем. В результате этого взаимодействия выпадает малоактивная фаза – пентооксид ванадия.

Наличие ванадиевых солей щелочных металлов в ванадиевых катализаторах вызывает также полиморфные превращения кремнезема, что является одной из причин снижения каталитической активности ванадиевых катализаторов. Наличие минерализатора не только увеличивает скорость превращения модификаций, но и снижает температуру перехода. При этом полиморфные превращения кварца сопровождаются изменением объема. Это является одной из причин истирания катализатора и уменьшения удельной поверхности, так как в ходе процесса дезактивации происходят подвижки слоя катализатора в реакторах, вызванные изменением модификации диоксида кремния. Химическая активность кремнезема возрастает от кварца к кристобалиту и тридимиту и, особенно, к аморфному диоксиду кремния.

Каталитическая активность определена по методике, приведенной в ТУ 48-0323-6-90. В таблице 4 представлены значения каталитической активности отработанных образцов при окислении SO_2 в SO_3 .



Таблица 4. Значения каталитической активности отработанных ванадиевых катализаторов в реакции окисления SO_2 в SO_3

Каталитическая активность по ТУ 48-0323-6-90	Степень превращения SO_2 в SO_3 , %						
	СВД	VKT-1	VKT-2	VKT-3	VKT-4	VKT-5	VKT-6
485 °С	88	43,99	43,4	45,99	43,99	44,01	46,96
	90	43,5	43,9	44,5	43,3	42,8	46,84
	88	44,1	43,03	44,1	44,1	43,6	45,94
	90	44,1	42,6	44,1	44,1	41,9	44,82
ср. значение	89	43,92	43,23	44,67	43,87	43,08	46,14
420 °С	40	19,4	26,03	19,4	19,4	34,4	30,94
	42	20,6	20,6	20,6	20,6	36,1	34,6
	41	14,7	21,7	14,7	14,7	36	34,07
	40	18,3	21,9	18,3	18,3	35,7	34,02
ср. значение	40	18,25	22,56	18,25	18,25	35,55	33,4075

Активность исследуемых образцов находится значительно ниже допустимого предела.

Выводы

Проведено исследование причин дезактивации сернокислотных ванадиевых катализаторов. Степень дезактивации зависит от типа катализатора, химического состава сырья, объема активного компонента, пористой структуры носителя и других характеристик. Установлено, что снижение активности обусловлено наличием примесей и процессами разрушения структуры диатомита, приводящими к потере поверхности и изменению пористой структуры катализатора. Причиной также является переход низкотемпературных модификаций диатомита в высокотемпературные.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (проект № FZZW-2024-0004) и с использованием ресурсов центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Список источников

1. Weckhuysen B. M., Keller D. E. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catal. Today*, 2003, 78(1-4), 25–46. DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00323-1.
2. Досумов К., Ергазиева Г. Е. Морфология и активность ванадийсодержащих катализаторов селективного окисления бензола в малеиновый ангидрид. *ЖФХ*, 2012, 86(11), 1897–1899.
3. Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. М.: Химия, 1954, 348 с.
4. Ещенко Л. С. Технология минеральных удобрений, солей и щелочей. М.: БГТУ, 2015, 167 с.
5. Амелин А.Г. Технология серной кислоты. М.: Химия, 1983, 360 с.
6. Ивакин А. А., Яценко А. П., Глазырин М. П., Красильников В. И. Химия процессов синтеза ванадиевых катализаторов окисления сернистого ангидрид. *ЖПХ*, 1982, 55(2), 344-350.
7. Петровская Г. И., Герке Л. С., Таланова В. Н., Ваткеева Е. Н. в кн. Катализаторы производства серной кислоты, под ред. СО ИК СССР, Новосибирск, 1990, 47.
8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984, 306 с.
9. Плясова Л.М. Введение в рентгенографию катализаторов. Учреждение РАН, ИК СО РАН, 2001, 65 с.



10. Institute of Experimental Mineralogy. Russian Academy of Sciences.: Crystallographic and Crystallochemical Database for Minerals and their Structural Analogues, 1997. URL: <http://database.iem.ac.ru/mincryst> (дата обращения 26.03.2025).
11. Глуховский Н. Г., Воробьева Г. Ф. Влияние сульфатов щелочных металлов на контактные свойства ванадийсодержащего катализатора окисления нафталина. *ЖПХ*, 1981, 61(4), 926-928.
12. Черепков Г. В., Мухленов И. П., Шевяков А. М., Добкина Е. И. Роль алюмосиликагеля и сульфата калия в формировании ванадиевого катализатора. *Кин. и кат*, 1976, 17(1), 204-207.
13. Зайцев М. П., Таланова В. Н., Смирнова И. С. Изменение состава отработанного ванадиевого серноокислотного катализатора по глубине слоя в контактном аппарате. *Ж.хим.пром.*, 1992, 2, 9.
14. Гордина Н. Е. Способы интенсификации физико-химических процессов в технологии производства катализаторов и адсорбентов. И.: АО «Ивановский издательский дом», 2023, 324 с.
15. Неймарк И. Е. Шейнфайн Р. Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. К.: Наукова Думка, 1973. 199 с.
16. Айлер Р. Химия кремнезема. В 2-х томах. М.: Мир, 1982, 1127 с.

Поступила в редакцию 01.04.2025

Одобрена после рецензирования 14.04.2025

Принята к опубликованию 05.05.2025