

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОГЛОЩЕНИЯ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА АКЦЕПТИРУЮЩИМИ КОНТАКТАМИ

А. И. Зеленина, Д. Н. Тменов, В. И. Карманов

Хлористый водород часто является побочным продуктом многих химических и нефтехимических производств, загрязняющим целевые продукты, водный и воздушный бассейны. Поэтому вопрос об очистке от хлористого водорода и его утилизации является актуальным.

В последние годы разрабатываются специальные твердые контакты, содержащие на инертном носителе различные активные компоненты, связывающие хлористый водород в результате реализации на их поверхности топохимических реакций. В работах [1—3] приведены результаты изучения весовым методом кинетики поглощения газообразного хлористого водорода из газовых смесей с помощью твердых акцептирующих контактов, приготовленных нанесением на пористые кварцевые носители различных гидроксидов и солей с последующим разложением их до оксидов [4].

Поскольку свойства различных акцептирующих контактов в первую очередь зависят от соединений, участвующих непосредственно в реакции с хлористым водородом, а эти соединения формируются в результате химических превращений, происходящих при приготовлении контакта, протекающем в несколько стадий, важно знать окончательный фазовый составготавливаемых контактов.

В настоящей работе приведены результаты рентгеноструктурного исследования твердых акцептирующих контактов на основе оксидов и гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов, нанесенных на пористые кварцевые носители.

Кварцевый носитель получали из шихты, состоящей из тонкоизмельченного кварцевого песка (90—98 мас. %) и бикарбоната натрия (2—10 мас. %). Шихту формовали в тарельчатом грануляторе в сферические гранулы при добавлении водного раствора (1 %) поливинилового спирта. Полученные гранулы прокаливали при температуре 1000°. После чего частицы имели размер 2—3 мм, пористость 0,27 см³/см³ и удельную поверхность $S_{уд}=0,22$ м²/г. В процессе прокалики удалялась вода и происходило частичное или полное разложение бикарбоната натрия [5].

Магнийевый контакт готовили пропиткой носителя раствором азотнокислого магния с последующим разложением нитрата нагреванием при $t=500^\circ$ [1]; бариевый — пропиткой носителя при $t=100^\circ$ 25 %-ным раствором гидрата оксида бария с последующей прокаликой при $t=500^\circ$ [6]; кальциевый — пропиткой носителя 35 %-ным раствором нитрата кальция с последующей прокаликой при $t=600^\circ$ до полного разложения нитрата кальция [6]. Литиевый, натриевый и калиевый контакты готовили пропиткой носителя 20 %-ным раствором соответствующих гидроксидов в течение 20 мин с последующей сушкой при $t=150—200^\circ$ в сушильном шкафу в течение 2 ч. Количество нанесенного оксида (в мас. %) определяли по разнице веса исходного носителя и веса полученного контакта, а также путем химического анализа [6].

Для определения фазового состава полученных образцов и продуктов взаимодействия их с хлористым водородом акцептирующие контакты подвергались рентгеноструктурному исследованию на дифрактометре ДРОН-2,0. Была использована рентгеновская трубка с медным анодом. β -Излучение материала анода рентгеновской трубки отфильтровывалось никелевым фильтром. Трубка работала в режиме 30 кВ, 20 мА. Для уменьшения фона и выделения слабых сигналов интенсивность дифракционных отражений регистрировали счетчиком в блоке с одноканальным амплитудным дискриминатором и записывали элект-

ронным автоматическим потенциометром на диаграммную ленту. Скорость перемещения счетчика вокруг образца задавали равной $1-2^\circ/\text{мин}$. Использовали диапазон измеряемых углов в пределах $10-70^\circ$. Конструкция держателя обеспечивала усреднение облучаемой поверхности путем вращения его в собственной плоскости со скоростью 20 об/мин. Рентгенограммы идентифицировали, используя справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов [7] и картотеку ASTM.

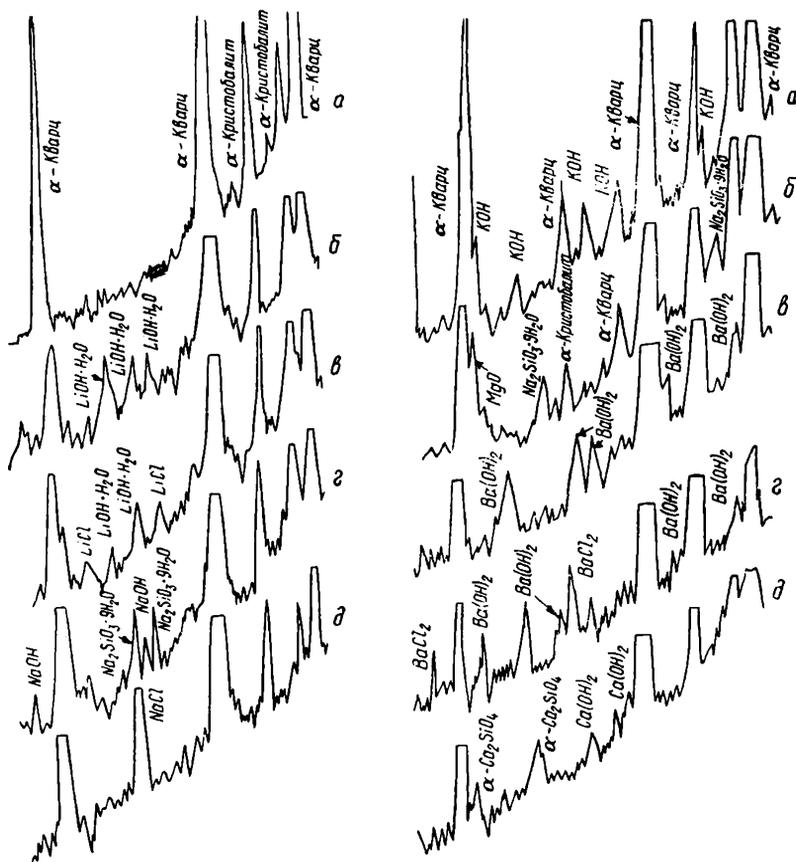


Рис. 1. Рентгendifрактограммы: а — кварцевый носитель; б, в — литиевый контакт до и после обработки хлористым водородом; г, д — натриевый контакт до и после обработки хлористым водородом.

Рис. 2. Рентгendifрактограммы контактов: а — калиевый; б — магниевый; в, г — бариевый до и после обработки хлористым водородом; д — кальциевый.

Рентгенограммы носителя и образцов акцептирующих контактов приведены на рис. 1. Характер рентгенограммы (рис. 1, а) указывает на наличие в образце носителя кристаллического кремнезема в двух модификациях — α -кварца (4,26; 3,39; 1,81 А) и α -кристобалита (4,04; 3,15; 2,85 А). На рентгенограмме литиевого контакта (рис. 1, б) помимо α -кварца и α -кристобалита обнаружены кристаллы гидроксида лития $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2,96; 2,8; 2,67 А). В натриевом контакте (рис. 1, г) присутствует гидроксид натрия NaOH (2,86; 2,35 А), силикат натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2,91; 2,80 А), α -кварц и α -кристобалит. На рентгенограмме калиевого контакта (рис. 2, а) обнаружены пики, указывающие на присутствие гидроксида калия KOH (3,14; 2,97; 2,69; 2,44 А), α -кварца и α -кристобалита. На рентгенограмме магниевого контакта (рис. 2, б) помимо α -кварца, α -кристобалита и оксида магния MgO (2,42; 2,10; 1,48 А) также достаточно четко выражены пики гидросиликата натрия в виде $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2,80; 1,71 А). Рентгеноструктурный анализ бариевого контакта (рис. 2, в) показал наличие в нем помимо α -кварца и α -кристобалита кристаллического гидроксида бария (4,03;

3,36; 3,03; 2,92; 2,60 А). Отсутствие пиков, соответствующих оксиду бария, возможно, объясняется гидратацией оксида бария в процессе хранения контакта. На рис. 2, д приведена рентгенограмма кальциевого контакта. Видны пики, соответствующие α -кварцу, α -кристаллиту, двухкальциевому силикату α -Ca₂SiO₄ (2,74; 2,56; 2,19; 2,01 А) и гидроксиду кальция Ca(OH)₂ (3,15; 3,11 А).

Таким образом, рентгеноструктурное исследование фазового состава образцов показало, что исходный носитель состоит из диоксида кремния в виде двух модификаций — α -кварца и α -кристаллита. При

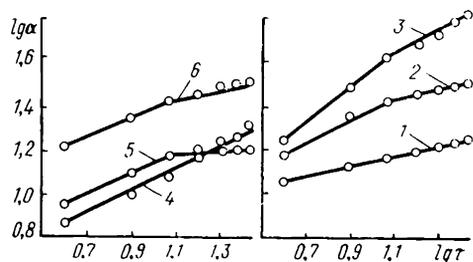


Рис. 3. Зависимость $\lg \alpha$ от $\lg \tau$ для контактов различной природы: 1 — MgO; 2 — BaO; 3 — CaO; 4 — KOH; 5 — NaOH; 6 — LiOH.

Таблица 1

Показатель степени n в кинетическом уравнении $\alpha = kt^n$, описывающем кривые поглощения хлористого водорода акцептирующими контактами

Активный компонент	Значение n	
	до излома	после излома
LiOH	0,42	—
NaOH	0,46	0,1
KOH	0,5	—
MgOH	0,2	—
CaOH	0,8	0,5
BaOH	0,4	0,1

приготовлении контакта в процессе пропитки носителя наряду с оксидами и гидроксидами металлов 1-й, 2-й групп образуются также силикаты этих металлов. Особенно интенсивно образует гидросиликаты кальциевый контакт, что, по-видимому, связано с высокой температурой разложения нитрата кальция.

В результате изучения кинетики поглощения хлористого водорода полученными акцептирующими контактами установили сильное влияние на процесс акцептирования образующегося продукта реакции [2, 3, 8]. Кинетические кривые типичны для топохимической реакции газ—твердое тело: в начальный период скорость реакции невелика, затем быстро возрастает и, достигая максимального значения, резко снижается. Это соответствует стадиям протекания топохимической реакции — образованию и росту ядер продукта на поверхности исходного твердого вещества, слиянию ядер и образованию сплошного слоя продукта реакции. Во всех случаях предельная степень превращения контактов по хлористому водороду отличается от теоретически рассчитанной поглощательной способности, что объясняется сильным диффузионным сопротивлением слоя хлорида транспорту хлористого водорода к реакционной поверхности [8]. Формальная кинетическая обработка полученных зависимостей поглощения хлористого водорода акцептирующими контактами показала, что кинетические кривые достаточно удовлетворительно описываются уравнением вида $\alpha = kt^n$, выведенным Томпкинсом [9]. Графическая зависимость $\lg \alpha$ от $\lg \tau$ для изученных акцептирующих контактов приведена на рис. 3.

Значения показателя степени n , найденные из наклона прямых (табл. 1), во всех случаях меньше единицы (0,2—0,8), что говорит о тормозящем влиянии продукта реакции. Для натриевого, бариевого и кальциевого контактов на прямых наблюдается перегиб, показатель степени при этом уменьшается, что свидетельствует об усилении влияния образующегося слоя продукта [9]. Чтобы выяснить причину этого явления, определяли фазовый состав контактов после взаимодействия с хлористым водородом (см. рисунки). На рис. 1, б приведены рентгенограммы исходного образца литиевого контакта и этого же образца после взаимодействия с хлористым водородом (см. рис. 1, в). После хлориро-

вания образца в нем образуются соединения хлорида лития (2,96; 2,56 А). На рентгенограмме образца натриевого контакта после его обработки хлористым водородом (см. рис. 1, *д*) отчетливо видны пики, соответствующие хлориду натрия NaCl (2,81; 1,99; 1,62 А). Рентгеноструктурное исследование образца бариевого контакта после обработки его HCl (см. рис. 2, *е*) показало помимо соединений, присутствующих в исходном образце (рис. 2, *в*), наличие хлорида бария BaCl₂ (2,91; 2,33 А).

Таким образом, в результате взаимодействия хлористого водорода с активным компонентом контакта образуются в основном хлориды соответствующих металлов. Влияние слоя продукта реакции можно оценить по существующему правилу Пиллинга — Бедвортса [9]. Были рассчитаны соотношения мольных объемов исходных веществ и продуктов реакции (табл. 2). Анализ влияния величины мольных объемов показал, что соотношение мольных объемов почти для всех изученных оксидов и гидроксидов больше единицы, то есть слой образующегося хлорида плотно покрывает исходную твердую фазу, создавая диффузионное сопротивление.

Таблица 2

Значения мольного объема V исследуемых веществ, вычисленные по правилу Пиллинга—Бедвортса*

Вещество	M , г	d , г/см ³	V^{**} , см ³	$V_{пр}/V_{исх}$
MgO	40,31	3,2—3,7	11,52	3,53
MgCl ₂	84,32	2,98	28,29	
CaO	56,08	3,35	16,74	3,08
CaCl ₂	110,09	2,15	51,62	
BaO	153,34	5,3	28,93	
BaCl ₂	208,25	3,85	53,95	1,86

* $V_{пр}$, $V_{исх}$ — мольный объем твердого продукта реакции и исходного вещества соответственно; ** $V=M/d$, где M — молекулярный вес, d — удельный вес.

Таким образом, в результате рентгеноструктурного исследования можно сделать следующие заключения. В случае описанных контактов акцептирование хлористого водорода происходит вследствие реакции оксидов и гидроксидов металлов с хлористым водородом с образованием хлоридов металлов, что находится в соответствии с термодинамическими данными [10]. Замедление процесса поглощения хлористого водорода акцептирующими контактами, а в дальнейшем и полное его прекращение задолго до исчерпывания активного компонента связано с образованием более плотного слоя продукта реакции, препятствующего диффузии реагентов к реакционной поверхности раздела фаз.

1. Зеленина А. И., Тменов Д. Н., Табаков А. В. Взаимодействие хлористого водорода с акцептирующими контактами, содержащими окись магния. — Хим. технология, 1978, № 2, с. 13—15.
2. Зеленина А. И., Тменов Д. Н., Табаков А. В. Взаимодействие хлористого водорода с магниевым акцептирующим контактом. — Там же, 1979, № 1, с. 46—49.
3. Тменов Д. Н., Зеленина А. И., Табаков А. В. Взаимодействие хлористого водорода с акцептирующими контактами, содержащими гидроокиси и окиси щелочных и щелочноземельных металлов. — Укр. хим. журн., 1980, 46, № 11, с. 1140—1143.
4. Ключников Н. Г. Руководство по теоретическому синтезу. — М.: Химия, 1965. — 393 с.
5. Пористые носители катализаторов на основе природного кристаллического кремнезема / А. В. Табаков, Д. Н. Тменов, Л. А. Редько и др. — Укр. хим. журн., 1980, 46, № 2, с. 157—160.
6. Тменов Д. Н., Зеленина А. И., Табаков А. В. Взаимодействие хлористого водорода с акцептирующими контактами, содержащими гидроокиси и окиси щелочных и щелочноземельных металлов. — Там же, № 11, с. 1140—1143.

7. Миркин М. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов.— М.: Физматгиз, 1961.—863 с.
8. Зеленина А. И., Тменов Д. Н., Табаков А. В. Изучение кинетики топохимической реакции хлористого водорода с твердыми акцептирующими контактами на основе оксидов щелочных и щелочноземельных металлов.— В кн.: Тез. докл. XII Укр. респ. конф. по физ. химии. Одесса, 1980, с. 116.
9. Воронцов Е. С. О механизме и кинетике топохимических реакций, протекающих с уменьшением объема твердых фаз.— Успехи химии, 1965, 34, № 11, с. 2020—2038.
10. О реакциях взаимодействия галоидводородов с окислами и карбонатами металлов и галогенидов металлов с кислородом / Д. Н. Тменов, Л. П. Сагайко, Л. П. Шаповалова и др.— Журн. прикл. химии, 1977, 50, вып. 7, с. 1452—1457.

Отделение нефтехимии
Института физико-органической химии и углехимии
АН УССР, Киев

Поступила 12.01.83

УДК 553.611:547.461.4+543.257.5+543.422

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТА АЛКЕНИЛСУКЦИНИМИДОМ

В. А. Цебенко, Н. В. Вдовенко, Р. Г. Примак, А. Е. Мысак, В. И. Шаблий

Контроль процессов модифицирования при получении органомонтмориллонитов (ОМ) обычно осуществляют с помощью определения степени модифицирования и количества вытесненных неорганических катионов. Для установления истинной степени модифицирования ОМ необходимо применять комплекс методов определения этого показателя, поскольку традиционно используемые прокаливание [1] и кондуктометрическое титрование [2] не всегда дают хорошо согласующиеся результаты.

В данной работе рассмотрены особенности модифицирования монтмориллонита алкенилсукцинимидом путем контроля степени модифицирования методами дифференциального термического анализа (ДТА), термогравиметрического анализа (ТГА), атомно-абсорбционной спектроскопии и кондуктометрического титрования.

Объектами исследования служили образцы саригюхского монтмориллонита с обменной емкостью 0,75 мг-экв/г, в различной степени модифицированные солянокислым алкенилсукцинимидом (САС) с длиной углеводородного радикала C_{18} [3]. Модифицирование проводили в реакторе с интенсивным перемешиванием, прикапывая различные количества раствора САС в изопропиловом спирте (4,0 мас. %) к суспензии монтмориллонита в дистиллированной воде (1,5 мас. %) при температуре 50° и одинаковом для всех случаев конечном соотношении фаз.

С помощью ТГА по значению потери массы при 1000° определяли общее количество модификатора, связанное с поверхностью минерала (как вступившего в реакцию ионного обмена, так и физически сорбированного поверхностью). Для оценки количества модификатора, вступившего в реакцию ионного обмена, использовали ДТА. Термографические исследования осуществляли на дериватографе системы «Паулик—Паулик—Эрдеи» (ВНР) при нагреве до 1000° со скоростью 10°/мин и массе образца 100 мг в токе воздуха. С помощью кондуктометрического титрования бариевой формы минерала 0,1 н. раствором сернокислого магния определяли остаточную обменную емкость образцов по методике [2]. Концентрацию ионов натрия в растворе после отделения ОМ устанавливали эмиссионным методом [4] на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС-1 (Карл-Цейс, Йена) при длине волны 289,2 нм.

Мы предполагали, что в случае модифицирования поверхности монтмориллонита солянокислым алкенилсукцинимидом имели место как ионообменное замещение катионов натрия на органические катионы, так и молекулярная сорбция. Однако, как будет показано ниже, вклад