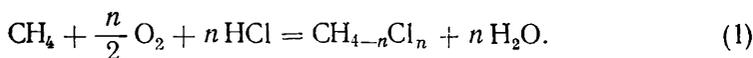


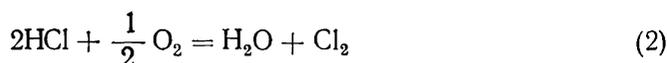
КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА В УСЛОВИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТАНА НА ШПИНЕЛЬНОМ МЕДНОХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

С. Г. Пинчук, В. М. Власенко, В. Л. Чернобривец

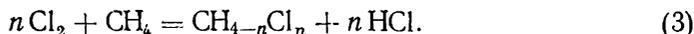
Одним из перспективных путей утилизации хлористого водорода, образующегося при синтезе хлорорганических продуктов, является окислительное хлорирование углеводородов. Процесс оксихлорирования метана протекает по уравнению



Катализаторами для этого процесса служат системы на основе хлорида меди с добавками щелочных и щелочноземельных элементов [1], а также шпинельный меднохромовый катализатор с избытком оксида хрома [2]. Исследования кинетики и механизма окислительного хлорирования метана на солевых контактах показали [3], что процесс представляет собой совокупность двух последовательных стадий — реакции окисления хлористого водорода



и реакции прямого хлорирования метана



Шпинельный катализатор при высокой активности отличается стабильностью в работе и поэтому является весьма перспективным для рассматриваемого процесса.

Настоящая работа посвящена изучению кинетических закономерностей первой стадии процесса — реакции окисления HCl на шпинельном меднохромовом катализаторе. Учитывая, что в процессе оксихлорирования метана окисление хлористого водорода протекает в присутствии метана, исследовали также влияние метана на протекание этой реакции.

Кинетику изучали безградиентным методом, используя реактор конструкции Г. П. Корнейчука [4], на образцах катализатора зернением 1—2 мм, которые готовили по безотходной технологии, согласно [5]. Чтобы исключить вибрацию контакта, навеску катализатора ($5,4 \cdot 10^{-3}$ кг) помещали между слоями измельченного кварцевого стекла. В экспериментах использовали балонный хлористый водород, осушенный концентрированной серной кислотой. В качестве источника метана служил природный газ, который очищали от гомологов метана активированным углем марки СКТ. Газ осушали силикагелем и очищали от CO_2 в колонках с аскаритом. Кислород очищали от влаги и CO_2 , пропуская его через колонки с силикагелем, аскаритом и ангидроном. Расходы газов контролировали по реометрам.

Содержание хлористого водорода и хлора в реакционной смеси определяли путем их количественного улавливания в ловушке с раствором иодистого калия с последующим титрованием раствора едким кали и тиосульфатом натрия.

Концентрацию CH_4 , CH_3Cl , O_2 , а также CO_2 , образующегося в результате побочной реакции горения хлорметанов, определяли на двух последовательно соединенных хроматографах ЛХМ-8МД. В первой колонке (8 % трикрезилфосфата на полихrome-1) при температуре 50° происходило разделение хлористого метила и других хлорметанов, а в колонке с углем марки СКТ при температуре 100° — кислорода, метана и диоксида углерода.

Скорость реакции определяли как количество молей хлористого водорода, превращенного в хлор, на единице массы катализатора в секунду. Определяли коэффициенты уравнения линейной регрессии, а также проверяли их значимость по методике, описанной в [6, 7].

Кинетические исследования реакции окисления хлористого водорода проводили при температурах 320—380°. Ранее было установлено, что в этом температурном интервале и при концентрациях реактантов около 1 моль/м³ на образце катализатора зернением 1—2 мм реакции (2) не осложняется процессами переноса.

Влияние содержания в реакционной смеси хлористого водорода на скорость его окисления изучали при изменении концентрации HCl от 0,07 до 6,4 моль/м³ и постоянном содержании в смеси кислорода (6,5 моль/м³). Зависимость скорости реакции от концентрации HCl при

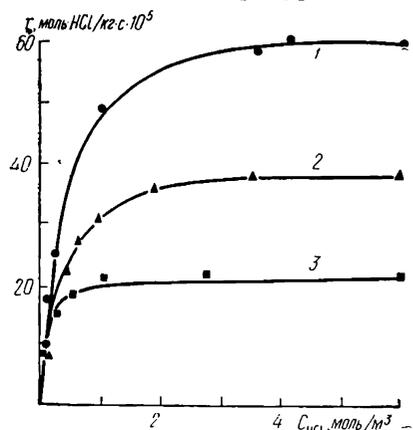


Рис. 1. Зависимость скорости реакции (2) от концентрации хлористого водорода: 1—380; 2—365; 3—350°.

температурах 350, 365 и 380° показана на рис. 1. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в основной части исследованного концентрационного интервала порядок по хлористому водороду равен нулю, а с уменьшением содержания HCl в смеси увеличивается до 1. Причем чем выше температура, тем при более высокой концентрации HCl скорость реакции перестает зависеть от его содержания. Аналогичные зависимости, наблюдавшиеся при исследовании гидрирования оксида углерода на никель-хромовом катализаторе, авторы работы [8] объясняли тормозящим влиянием процессов переноса. Нами также были проведены эксперименты на образцах катализатора различного зернения. Полученные при температуре 380° результаты (рис. 2) свидетельствуют о том, что при низких концентрациях HCl действительно наблюдается диффузионное торможение скорости реакции r , в кинетической же области скорость окисления хлористого водорода не зависит от концентрации HCl.

Влияние продуктов реакции (2) на скорость окисления HCl изучали методом варьирования времени контакта и путем введения их в реакционный цикл. Зависимость скорости реакции Дикона от concentra-

Таблица 1

Влияние концентрации продуктов реакции (2) на скорость реакции Дикона

T, °C	Концентрация в цикле, моль/м ³				r, $\frac{\text{моль}}{\text{кг} \cdot \text{с}} \cdot 10^5$
	O ₂	HCl	Cl ₂	H ₂ O	
Влияние концентрации паров воды					
320	7,3	13,0	0,095	0,09	11,1
	7,6	12,6	0,098	0,27	11,5
	7,5	12,5	0,096	0,64	11,3
Влияние концентрации хлора					
365	30,1	14,4	0,58	0,59	63,2
	27,9	13,8	0,87	0,41	43,6
	26,2	13,4	1,24	0,25	27,1
	27,3	13,9	1,70	0,21	22,9

ции паров воды исследовали при температуре 320°, добавляя в реакционную смесь H₂O. Полученные данные приведены в табл. 1. При постоянных концентрациях кислорода, хлористого водорода и хлора изменение концентрации паров воды от 0,09 до 0,64 моль/м³ не влияет на скорость окисления HCl. Можно думать, что при более высоких температурах тормозящее влияние воды еще менее вероятно.

Зависимость скорости реакции от концентрации образующегося хлора изучали при температуре 365°, изменяя в смеси концентрацию

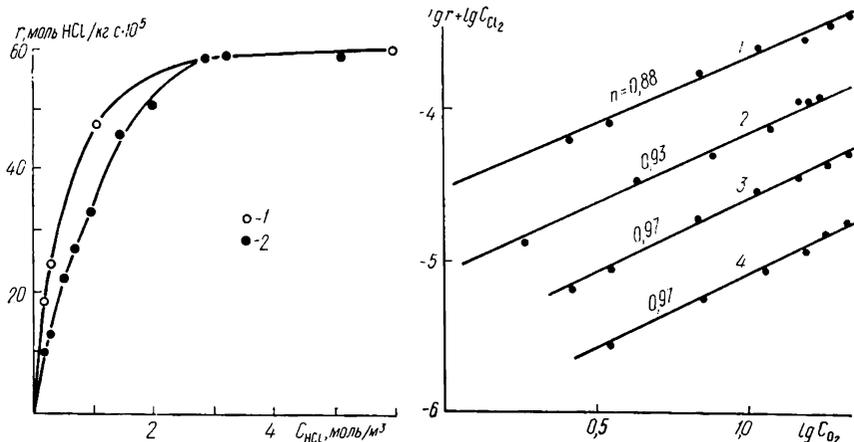


Рис. 2. Зависимость скорости реакции Дикона от концентрации хлористого водорода на образцах катализатора зернением 1—2 (1) и 3—5 мм (2).

Рис. 3. Кинетические закономерности реакции (2) при различных температурах, °С: 1—365; 2—350; 3—335; 4—320°.

хлора в пределах от 0,58 до 1,71 моль/м³ путем добавления его в цикл. Из полученных данных видно (см. табл. 1), что при постоянной концентрации кислорода скорость окисления хлористого водорода понижается. Обработка данных методом наименьших квадратов показала, что порядок реакции окисления хлористого водорода по хлору равен -1. В экспериментах, выполненных методом варьирования времени контакта при температурах 320, 335, 350 и 365°, получены аналогичные результаты.

Таблица 2

Влияние концентрации кислорода на скорость реакции окисления хлористого водорода

T, °C	Концентрация в цикле, моль/м ³				r, $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ} \cdot \text{С}} \cdot 10^4$	K · 10 ⁷
	O ₂	HCl	Cl ₂	H ₂ O		
320	2,3	14,1	0,03	0,03	3,9	5,4
	3,5	15,4	0,05	0,05	5,8	7,8
	7,3	14,6	0,07	0,07	8,4	8,1
	11,5	14,5	0,08	0,08	10,4	7,8
	15,8	14,0	0,09	0,09	11,9	7,1
	18,8	14,0	0,11	0,11	13,5	7,9
	22,1	13,0	0,12	0,12	15,2	8,1
365	2,6	14,1	0,23	0,23	27,6	244
	3,5	13,5	0,26	0,26	32,5	245
	6,9	14,3	0,38	0,38	44,4	245
	11,2	14,2	0,46	0,46	52,7	216
	15,7	13,1	0,50	0,50	61,2	196
	19,0	13,0	0,55	0,55	66,7	192
	22,1	12,5	0,58	0,58	72,8	192

Зависимость скорости реакции Дикона от содержания кислорода в цикле исследовали при концентрации в смеси 13—14 моль/м³ HCl, то есть в условиях, когда скорость окисления хлористого водорода не зависит от его содержания. При этом концентрацию кислорода изменяли в пределах 2—22 моль/м³. Полученные результаты при температурах 320 и 365° приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что чем больше в смеси кислорода, тем выше скорость окисления HCl. С учетом тормозящего действия хлора порядок реакции окисления HCl по кислороду — первый (рис. 3).

Таким образом, в результате исследования установлено, что скорость окисления хлористого водорода на шпинельном меднохромовом катализаторе в области концентраций хлористого водорода, где наблюдается нулевой порядок по HCl, подчиняется уравнению

$$r = K \frac{C_{O_2}}{C_{Cl_2}}, \quad (4)$$

где K — константа скорости реакции; C_{O_2} , C_{Cl_2} — концентрации кислорода и хлора соответственно, моль/м³.

Таблица 3

Влияние концентрации метана на скорость реакции Дикона

T, °C	Концентрация в цикле, моль/м ³							r, (моль/кг·с)·10 ⁵	
	O ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₃ Cl	H ₂ O	Cl ₂	HCl	Эксперимент	Расчет
320	7,67	5,8	—	0,02	0,08	0,06	9,61	10,4	9,7
	77,9	11,3	—	0,04	0,09	0,05	9,58	11,9	11,8
	8,15	16,0	—	0,05	0,10	0,04	9,36	13,4	15,4
	8,33	24,5	—	0,06	0,11	0,04	9,46	14,4	15,7
335	7,61	6,35	—	0,05	0,15	0,09	9,91	18,2	19,3
	7,64	11,2	—	0,08	0,16	0,08	9,29	20,9	21,7
	7,71	17,0	—	0,11	0,18	0,07	9,25	23,7	25,1
	7,87	24,6	—	0,14	0,21	0,06	9,92	27,4	29,9
350	7,63	3,8	—	0,10	0,28	0,17	10,24	31,5	30,1
	7,20	11,5	—	0,16	0,30	0,13	9,27	37,8	37,1
	7,56	16,9	0,01	0,21	0,36	0,11	9,27	43,6	46,0
	7,77	24,7	0,01	0,29	0,42	0,10	9,20	51,9	52,0
365	7,08	6,0	0,01	0,20	0,47	0,23	9,02	55,1	62,2
	7,31	12,2	0,02	0,35	0,59	0,18	9,04	72,5	82,0
	7,67	17,0	0,02	0,48	0,69	0,16	8,99	84,6	96,8
	8,17	24,8	0,02	0,60	0,80	0,14	8,86	106,4	118,0

По экспериментальным данным согласно уравнению (4) были рассчитаны константы скорости реакции при разных температурах. Статистическая обработка полученных величин дает следующие средние значения констант скорости:

Температура, °C	320	335	350	365	380
$K \cdot 10^7$ (моль/кг·с)	$7,6 \pm 0,6$	$22,8 \pm 1,6$	67 ± 4	202 ± 16	472 ± 6

Температурная зависимость константы скорости реакции подчиняется уравнению Аррениуса и характеризуется значением теплоты активации, равным 226 ± 4 кДж/моль. В интервале температур 320—380° константа скорости реакции (2) подчиняется зависимости

$$K = 6,85 \cdot 10^{13} e^{-\frac{226000}{RT}} \text{ (моль/кг·с)}.$$

Рассмотренные кинетические данные были получены в газовой смеси, не содержащей метан. В процессе же окислительного хлорирования метана (см. уравнение, (1)) окисление хлористого водорода происходит в присутствии метана. В этих условиях помимо окисления HCl протекают реакции образования хлорметанов (3), а также их окисления. Влияние метана в реакционной среде на скорость окисления хлористого водорода изучали при температурах 320—365° и постоянных концентрациях HCl и кислорода, равных соответственно 9,5 и 7,5 моль/м³, изменяя содержание метана в газе от 5,5 до 25 моль/м³ (табл. 3).

При проведении этих опытов в реакционной среде присутствовали диоксид углерода и хлористый метил. Специальными экспериментами было установлено, что эти вещества при содержании их до 1 моль/м³ не влияют на скорость окисления HCl. Учитывая, что образующийся при окислении хлористого водорода хлор частично расходуется на синтез хлористого метила, горение которого главным образом обуславливает наличие в смеси диоксида углерода, скорость реакции окисления хлористого водорода в присутствии метана рассчитывали по формуле

$$r = \frac{(C_{Cl_2} + C_{CH_3Cl} + C_{CO_2})R}{G},$$

где r — скорость реакции (2), моль HCl/кг·с; G — навеска катализатора, кг; R — расход реакционной смеси, моль/с.

Обработка полученных экспериментальных данных показала, что скорость реакции окисления хлористого водорода в присутствии метана подчиняется кинетическому уравнению (4), найденному для реакции Дикона. По уравнению (4) были вычислены при разных температурах значения скорости реакции (см. табл. 3), которые оказались близкими к экспериментально найденным величинам.

Таким образом, в результате проведенного исследования изучена кинетика окисления хлористого водорода на шпинельном меднохромовом катализаторе. Установлено, что в присутствии метана кинетические закономерности реакции Дикона не меняются. Это может свидетельствовать о том, что в процессе окислительного хлорирования метана реакции окисления HCl и хлорирования метана идут независимо друг от друга. Вид кинетического уравнения реакции (2) и в отсутствие метана, и при наличии его в реакционной смеси на шпинельном катализаторе совпадает с данными, полученными на солевых катализаторах [3, 9]. Однако значение теплоты активации на шпинельном катализаторе (226 кДж/моль) значительно больше, чем на солевом (134 кДж/моль). В заключение можно отметить, что как известно [10], на оксиде хрома окисление хлористого водорода тормозится парами воды. Наблюдавшееся нами отсутствие влияния влаги на скорость реакции окисления хлористого водорода на шпинельном меднохромовом катализаторе с избытком оксида хрома дает основание считать, что основным активным компонентом этого контакта является хромит меди.

1. Энглин А. Л., Гужновская Т. Д. Окислительное хлорирование углеводородов.— Журн. Всесоюз. хим. о-ва, 1969, вып. 14, с. 288—296.
2. А. с. 416497 (СССР). Способ получения хлорметанов / В. М. Власенко, Я. В. Жигайло, Л. В. Фещенко и др.— Оpubл. в Б. И., 1974, № 38.
3. Аелулин А. Г., Бакиш Ю. М., Гельбштейн А. И. Кинетика реакции окислительного хлорирования метана при ее катализе системой CuCl₂—KCl—носитель.— Кинетика и катализ, 1967, 17, вып. 3, с. 670—676.
4. Корнейчук Г. П. Основы кинетики гетерогенных каталитических процессов.— В кн.: Проблемы теории и практики исследований в области катализа, 1973. Киев: Наук. думка, с. 153—177.
5. А. с. 609235 (СССР). Способ приготовления катализатора для окисления хлористого водорода / В. М. Власенко, Я. В. Жигайло, Л. В. Фещенко и др.— Оpubл. в Б. И., 1978, № 20.
6. Бондарь А. Г. Математическое моделирование химической технологии.— Киев: Вища школа, 1973.—280 с.
7. Пустыльник Е. И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений.— М.: Наука, 1968.—228 с.

8. Власенко В. М. Макрокинетика процессов тонкой каталитической очистки газов.— Катализ и катализаторы, 1968, вып. 4, с. 120—129.
9. Шаховцева А. Г., Васильева Н. Б., Гельбштейн А. И. Кинетика и механизм каталитического окисления хлористого водорода.— Там же, 1970, 11, вып. 6, с. 1469—1475.
10. Солошенко А. А., Вильянский Я. Е. Кинетика окисления хлористого водорода на оксисохромовом катализаторе.— Там же, 1964, 5, вып. 5, с. 881—887.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР, Киев

Поступила 28.01.83

УДК 552.57:547.585

ОКИСЛЕНИЕ АНТРАЦИТА В МЕЛЛИТОВУЮ КИСЛОТУ В КИСЛОТНЫХ СИСТЕМАХ $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4$, $\text{HNO}_3\text{—CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{HNO}_3\text{—ClSO}_3\text{H}$

Е. С. Рудаков, М. В. Савоськин, Р. И. Рудакова, В. А. Сапунов

Согласно работам [1—6], наиболее эффективными являются двухстадийные методы окисления высокоуглеродистых материалов до меллитовой кислоты (МК): на первой стадии используют азотную кислоту (40—100 %), а полученный продукт, названный в [6] оксиуглем (ОУ), на второй стадии доокисляют в щелочной среде сильными окислителями — KMnO_4 , NaOCl . Найдены условия получения МК из антрацита двухстадийным окислением с выходом до 30 вес. % на горючую массу угля (ГМУ) и изучены количественные закономерности этого процесса [5, 6].

Гораздо меньше исследовано одностадийное окисление высокоуглеродистых материалов до бензолполикарбоновых кислот (БПК) и МК в кислотных средах. Известны примеры таких процессов в системах $\text{HNO}_3\text{—HClO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ [7] и $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ [8], однако данных о кинетике и механизме процесса нет.

Представляло интерес изучить кинетику накопления МК и роль кислотных компонентов среды при окислении антрацита азотной кислотой в различных системах. Мы нашли, что в качестве среды в одностадийном окислении наряду с серной кислотой можно использовать другие достаточно сильные кислоты, например метансульфокилоту, хлорсульфоновую, а также смеси серной и фосфорной кислот.

Был использован образец Донецкого антрацита — элементный состав, %: С 84; Н 2,1; N+O 1,9; S 0,9; петрографический — витринит + лейптинит 94; фюзинит 5; минеральные включения 1; влажность 1,5; зольность 9,6. Измельченне <0,2 мм. Окисление проводили в термостатированной трехгорлой колбе (250 мл) с турбинной мешалкой, капельной воронкой для равномерной подачи азотной кислоты и термометром. В процессе окисления реакционную массу продували током воздуха или инертного газа и отгоняли летучие вещества.

В типичном опыте 10 г антрацита, суспендированного в 40 мл кислотной серы, нагревали со скоростью 8—10 град/мин при интенсивном перемешивании и продувке током воздуха (550 мл/мин) до 130°. При этой температуре начинали вводить в систему азотную кислоту с постоянной скоростью 1—1,7 мл/мин. Сильно экзотермический период реакции, в течение которого температура поднимается до 180—190°, длится около 5 мин. Затем температуру поддерживали при 180° с погрешностью $\pm 2^\circ$.

Через 3—5 ч после начала опыта реакционную массу охлаждали, осадок отфильтровывали, промывали 70 %-ной HNO_3 , сушили. Содержание МК в продукте определяли методом газожидкостной хроматографии [6]. Таким же образом анализировали пробы, отбираемые при изучении кинетики процесса.