

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 бензолполикарбонновых 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 реакцию 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 реакцию 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.

погрешность методики определения выхода МК составляет $\pm 20\%$. Как правило, данные параллельных опытов сходятся в тех же пределах (табл. 1). Так, средний выход МК по четырем опытам в системе $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ составляет $15,5 \pm 1,6$, а по двум опытам в системе $\text{HNO}_3\text{—CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ — $19,4 \pm 0,3$.

В системах, содержащих фосфорную кислоту, часто происходит вспенивание реакционной массы и отмечается плохая воспроизводимость выхода МК. Причины этого пока не ясны. Все приведенные в табл. 1—3 значения выхода меллитовой кислоты отвечают содержанию ее в выделенном продукте. Однако было найдено, что при выделении заведомых образцов МК, внесенных в системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ и $\text{HNO}_3\text{—}$

Таблица 1

Воспроизводимость результатов в некоторых параллельных опытах (180°)

Система ^а	Время реакции, ч	Выход МК на ГМУ, %	
		Параллельные опыты	Среднее значение
70 % $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$	5	14,1 ^б ; 14,1; 17,3; 16,4	$15,5 \pm 1,6$
100 % $\text{HNO}_3\text{—CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	2,5	19,2 ^б ; 19,6	$19,4 \pm 0,3$
100 % $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4^в$	2,5	18,2 ^б ; 5,3	

^а Здесь и в табл. 2 % HNO_3 —концентрация водной азотной кислоты, подаваемой в реактор; ^б кинетические опыты; ^в объемное соотношение $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_3\text{PO}_4=1:1$.

Таблица 2

Состав БПК в продуктах окисления (180°)

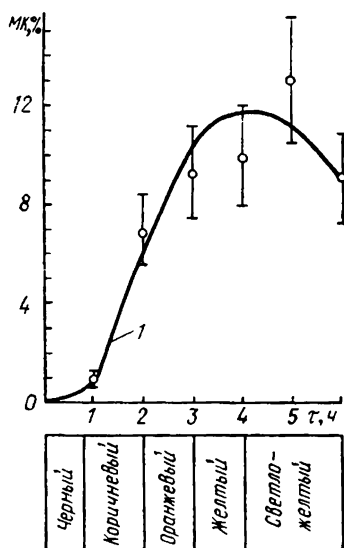
Система	% в смеси БПК				Выход Σ БПК на ГМУ, %
	меллитовой	пентакарбоновой	тетракарбоновых	трикарбоновых	
70 % $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$	88	12	Следы	Нет	16
100 % $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$	90	10	»	»	14
70 % $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4^б$	85	15	»	»	6
100 % $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4^б$	85	15	»	»	21
70 % $\text{HNO}_3\text{—CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	68	28	4	Следы	20
100 % $\text{HNO}_3\text{—CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	70	26	4	»	34
60 % HNO_3 ; $\text{KMnO}_4\text{—KOH}^в$	80	18	2	»	28

^а В основном пиромеллитовая кислота; ^б объемное соотношение $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_3\text{PO}_4=1:1$; ^в данные из работы [6].

$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ при 180° , по описанной выше методике удается извлечь только около 70 % МК. Следовательно, количество образующейся МК в изученных реакциях в действительности в 1,4 раза выше.

Продукт, выделяемый после окисления с выходом 30—40 % на ГМУ, содержит 25—40 % МК, другие БПК, неидентифицированные органические вещества и неорганические примеси. Подобный продукт описан в работе [8]. Из табл. 2 видно, что качественный состав БПК сохраняется при использовании разных кислотных сред. Для сравнения приведены также данные двухстадийного окисления азотной кислотой и щелочным перманганатом [6]. Содержание пента- и тетракарбоновых кислот в продукте почти не зависит от концентрации подаваемой азотной кислоты (70—100 %), но заметно растет при переходе от серной кислоты к смеси серной и фосфорной кислот, а также к метансульфокислоте. Интересно, что при двухстадийном окислении антрацита получаются БПК, близкие по составу.

Кинетические кривые накопления МК во всех опытах имеют S-образный характер. Индукционный период составляет от 0,7 до 4 ч в зависимости от условий окисления. Результаты типичного опыта показаны на рис. 1 (ошибка измерений составляет $\pm 20\%$). По мере окисления антрацита цвет реакционной массы непрерывно изменяется от первоначально черного через коричневый и оранжевый до светло-желтого. Переход черного цвета в коричневый соответствует, по-видимому, исчезновению антрацита и совпадает по времени с концом индукционного периода; коричневого в оранжевый — отвечает, вероятно, исчезновению высокомолекулярных полифункциональных соединений и близок к точке перегиба, переход оранжевого в желтый по времени близок к максимуму кривой или к выходу ее на плато. Эта закономерность прослеживается практически во всех опытах с различными кислотными системами.



Наличие экстремума и области спада на кинетических кривых (рис. 1, 2) было неожиданным, поскольку в литературе указывалось на устойчивость МК [2], в том числе в среде кипящей серной кислоты [9]. Для объяснения экстремума следовало

Рис. 1. Кинетика окисления антрацита в системе $100\% \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ при 180° . (Нумерация кривых здесь и на рис. 2 соответствует номерам опытов табл. 3.)

предположить окисление МК в условиях опыта. Прямые эксперименты подтвердили это (рис. 3). МК в условиях опыта окисляется, причем скорость ее исчезновения близка скорости расходования на спаде кинетической кривой (рис. 1, 3). Согласно предварительным данным,

Таблица 3

Выход и кинетические характеристики образования меллитовой кислоты при окислении антрацита в кислотных системах

Номер опыта	Состав системы			Температура опыта, $^\circ\text{C}$	Максимальный выход МК на ГМУ, %	Индукционный период, ч	Время достижения максимального выхода, ч
	HNO_3 , % ^а	H_2SO_4 , % ^б	Другой компонент				
1	100	95,7	—	180	13	0,9	4,6
2	70	95,7	—	180	14	0,7	4,5
3 ^в	100	95,7	—	180	13	0	3 ^з
4	70	85	—	170	12 ^и	2,7	8
5	56	95,7	—	165 ± 5	10	5,4	17 ^з
6	100	95,7	H_3PO_4 ^{г, е}	180	18	0,9	2,3
7	70	95,7	H_3PO_4 ^{г, е}	180	5	1	6
8	100	95,7	H_3PO_4 ^{г, ж}	180	11	1,1	3
9	100	—	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ^д	180	24	1	3,2
10	70	—	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ^д	180	17 ^и	0,7	3
11	100	—	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ^д	160—190	20	Нет данных	2,5
12 ^к	100	—	ClSO_3H	170—180	24	»	2,7

^а Концентрация подаваемой водной кислоты; ^б концентрация серной кислоты, загружаемой в реактор; ^в в качестве субстрата использовали ОУ; ^г 85 %-ная H_3PO_4 ; ^д 98 %-ная $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$; ^е объемное соотношение $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=1:1$; ^ж объемное соотношение $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4=3:1$; ^з время выхода на плато; ^и за указанное время максимальный выход не достигнут; ^к одиночный опыт.

Мы установили, что индукционный период связан с превращением антрацита в вещество, подобное ОУ — продукту окисления антрацита азотной кислотой в двухстадийном окислении [6]. Найдено три независимых доказательства этого положения. Во-первых, при окислении в системе 100 % HNO_3 — H_2SO_4 ОУ, полученного шестичасовым кипячением антрацита в 60 %-ной HNO_3 , индукционный период отсутствует (рис. 2, кривая 3). Во-вторых, промежуточный продукт, извлеченный

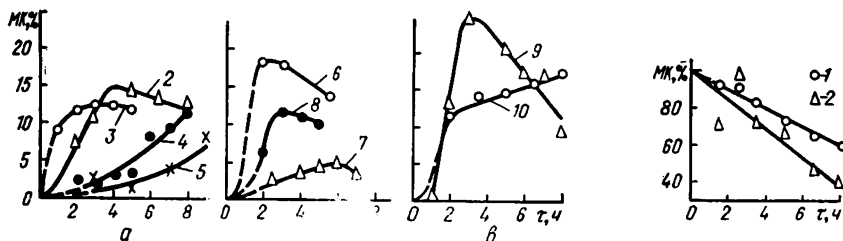
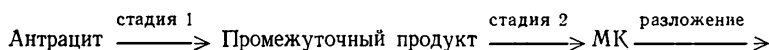


Рис. 2. Кинетика накопления МК при окислении антрацита в кислотных системах HNO_3 — H_2SO_4 (а), HNO_3 — H_2SO_4 — H_3PO_4 (б), HNO_3 — $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (в). Условия опытов даны в табл. 3.

Рис. 3. Кинетика окисления МК в системах: 1—100 % HNO_3 — $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$; 2—100 % HNO_3 — H_2SO_4 .

сразу после индукционного периода при окислении антрацита в системе 100 % HNO_3 — H_2SO_4 , окисленный щелочным перманганатом, дал около 20 % МК, подобно ОУ [6]. В-третьих, этот промежуточный продукт, извлеченный в конце индукционного периода, имеет близкое ОУ соотношение кислород/углерод, равное 0,8, и удовлетворяет зависимости выхода МК от состава ОУ при двухстадийном окислении (см. рис. 2 в [6]).

Таким образом, индукционный период можно условно считать 1-й стадией окисления, последующее превращение промежуточного продукта в МК, которое требует длительного времени, высоких температур и высокой кислотности среды, — 2-й, а рассматриваемый настоящий одностадийный процесс — двухстадийным с совмещенными стадиями. При этом стадийный механизм окисления имеет вид:



В табл. 3 суммированы данные об индукционных периодах, времени достижения максимума и максимальных выходах МК в разных опытах, а на рис. 2 приведены соответствующие кинетические кривые.

Рассмотрим роль кислотности среды. В системах HNO_3 — H_2SO_4 и HNO_3 — $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ увеличение концентрации подаваемой азотной кислоты от 70 до 100 % мало сказывается на продолжительности индукционного периода, максимальном выходе МК и времени его достижения, но приводит к росту скорости окисления образующейся МК (см. рис. 1 и 2). Снижение температуры (опыты 1, 2, 4, 5), как и следовало ожидать, удлиняет процесс окисления.

Наиболее интересны системы HNO_3 — $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ и HNO_3 — ClSO_3H , выход МК в которых наибольший (до 24 %), а время его достижения — наименьшее. Согласно табл. 3, скорость образования МК в среде метансульфокислоты в 1,5—2 раза выше, чем в среде серной кислоты. Исползованные среды являются сильными кислотами со значениями функции кислотности H_0 — 9,85 для H_2SO_4 (95 %), —7,86 для $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ и —13,8 для ClSO_3H при комнатной температуре.

Эти и другие имеющиеся данные подтверждают, что кислотность среды является существенным фактором. Так, в опытах по окислению антрацита 70—100 %-ной азотной кислотой при 180—200° в среде нит-

робензола или 85 %-ной H_3PO_4 ($H_0 = -3,48$ при 25°) МК совершенно не образуется.

Однако связь выхода МК и скорости ее образования с величиной функции кислотности среды пока не ясна. В условиях опыта в системе устаиваются неизвестные стационарные концентрации азотной кислоты и воды, зависящие не только от природы кислотной компоненты, но и от скорости подачи HNO_3 в систему, а также от скорости отгонки азотной кислоты и воды. Вероятно, метансульфоокислота, как менее гидрофильная по сравнению с серной, слабее удерживает воду, и следовательно, стационарная концентрация воды в системе 100 % HNO_3 — CH_3SO_3H должна быть ниже. Последнее справедливо и для системы, содержащей хлорсульфоновую кислоту, которая разлагается водой на H_2SO_4 и HCl . Возможно, в этом причина большей активности метансульфо- и хлорсульфоновой кислот по сравнению с серной. Снижение стационарной концентрации воды может способствовать росту кислотности системы и влиять на концентрацию активных частиц окислителя.

Необходимый компонент системы — азотная кислота. Окисление до МК не идет при использовании вместо HNO_3 кислорода в присутствии V_2O_5 . Выход и скорость образования МК одинакова при продувке реакционной массы воздухом или аргоном. С учетом изложенного, а также данных о состоянии азотной кислоты в концентрированной серной кислоте [10] можно предположить, что окисляющей частицей является NO_2^+ либо N_2O_5 .

1. Jüttner B. The nature of carbonaceous materials as revealed by the yield of mellic acid obtained on oxydation.— J. Amer. Chem. Soc., 1947, 59, N 8, p. 1472—1474.
2. Jüttner B. Oxydative Zerlegung von Ruhrkohlenarten.— Brennstoff-Chemie, 1965, 46, N 9, S. 23—27.
3. Мустафин И. С. Получение меллитовой кислоты.— Журн. общ. химии, 1947, 17, № 3, с. 557—559.
4. А. с. 734189 (СССР). Способ получения меллитовой кислоты / Ш. С. Сарымсаков, Р. П. Королева, Н. И. Колчанова, А. А. Замай, К. А. Сартова.— Оpubл. в Б. И., 1980, № 18.
5. А. с. 954386 (СССР). Способ получения меллитовой кислоты / Р. И. Рудакова, Е. С. Рудаков, Т. И. Зубова.— Оpubл. в Б. И., 1982, № 32.
6. О двухстадийном окислении антрацита в меллитовую кислоту / Е. С. Рудаков, Р. И. Рудакова, Т. И. Зубова, М. В. Савоськин.— Докл. АН СССР, 1983, 270, № 1, с. 104—108.
7. Chi-Sun Hahn, Nam-Sook Cho, Huun-Sang Yang. Conversion of graphite into mellic acid.— Carbon, 1981, 19, N 3, p. 225—229.
8. Пат. 2673216 (США). Production of aromatic polycarboxylic acids / M. L. Goedkoop.— Оpubл. 23.03.54.
9. Словарь органических соединений / Под ред. И. Хейльброна, Г. М. Бэнбери.— М.: Изд-во иностр. лит., 1949.— Т. 2. 891 с.
10. Determination of the basicity of nitric acid in concentrated sulphuric acid by Raman and ultraviolet spectroscopy / N. C. Marziano, P. G. Traverso, A. Desantis, M. Samboli.— J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1978, N 20, p. 873—874.

Институт физико-органической химии
и углей химии АН УССР, Донецк

Поступила 04.03.82