

УДК 542.973:661.41

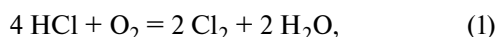
ПРИМЕНЕНИЕ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРОВОДОРОДА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

© 2010 г. **В.Е. Тарабанько,**
Н.В. Тарабанько,
Н.В. Коропачинская

Институт химии и химической технологии СО РАН, Новосибирск

Введение

Хлор — основной реагент промышленного синтеза хлорорганических соединений [1], а также процессов в области хлорной цветной металлургии [2]. Важная проблема этих производств заключается в регенерации молекулярного хлора окислением хлороводорода, побочного продукта таких процессов [1–2]. Практический интерес представляет каталитическое окисление кислородом (Дикон-процесс):



не требующее затрат электроэнергии, необходимых для электролиза [1].

В качестве первого катализатора предложено использовать хлорид меди. Системы на его основе применяли и исследовали до конца XX в. [3–5]. Однако промышленный процесс окисления хлороводорода на основе медных катализаторов создать не удалось по нескольким причинам: катализатор малоактивен, летуч и коррозионно-активен. Из-за низкой активности необходимы высокие рабочие температуры, более 400 °С, что приводит к снижению равновесных выходов хлора и осложняет его выделение.

Каталитические процессы на основе оксидов азота и нитрозилсерной кислоты оказались слишком сложны, так как требуют отделения катализаторов от продуктов, воды и хлора; не поддается решению и проблема коррозии оборудования [6]. В 1980–

1990-х гг. активно исследовались и патентовались оксидно-хромовые системы [7, 8], а в последнее десятилетие — Ru-катализаторы ($\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$) [1,9,10]. В XXI в. японская компания «Sumitomo Chemical» провела пуск опытно-промышленной, а затем и промышленной установки окисления хлороводорода на Ru-катализаторах [1].

Активность известных катализаторов (в граммах хлора на килограмм катализатора в час) возрастает в следующем ряду: $\text{V}_2\text{O}_5/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (20 при 400 °С [11]) < CuCl_2 (50 при 350 °С [3, 4]) < $\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ (80–90 при 350 °С [12]) < $\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ (250 при 425 °С [12]) < $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ (> 1000 при 325 °С [9, 10]).

Большинство из них требуют высоких температур для работы (что снижает равновесную конверсию, $\Delta G = 0$ при 530 °С) и характеризуются невысокой производительностью и/или стабильностью. Например, $\text{Cu}-\text{Cr}$ -катализатор при $t > 350$ °С резко теряет массу и разрушается [12]. Хлорид меди в условиях процесса Дикона быстро испаряется при $t > 420$ °С [13]. Стабильность рассматриваемых катализаторов определяется потерей массы активных компонентов вследствие их уноса потоком реагентов в виде летучих хлоридов или оксихлоридов, а также снижением каталитической активности систем.

В [14] представлены результаты исследования поведения систем оксид V_2O_5 — хлориды щелочных металлов при 300–450 °С. При высоких температурах эти системы выделяют ванадилхлорид и хлор, а в присутствии кислорода V^{4+} окисляется в V^{5+} . Скорость потери массы такими системами резко возрастает при их плавлении. Эти результаты указывают на возможность создания V-катализаторов окисления хлороводорода.

Сведения о возможностях применения V-катализаторов для окисления хлороводорода ограничива-

Тарабанько В.Е. — зав. лабораторией, докт. хим. наук, проф.
Адрес: 660049, г. Красноярск, ул. К.Маркса, 42. Тел.: (391) 249-48-97,
факс: (391) 243-93-42, e-mail: veta@icct.ru.

Тарабанько Н.В. — мл. науч. сотрудник. Адрес: 660049, г. Красноярск,
ул. К.Маркса, 42. Тел.: (391) 249-48-97, факс: (391) 243-93-42,
e-mail: quartz8585@yandex.ru.

Коропачинская Н.В. — ст. науч. сотрудник, канд. хим. наук.
Адрес: 660049, г. Красноярск, ул. К.Маркса, 42. Тел.: (391) 249-48-97,
факс: (391) 243-93-42, e-mail: miltoniaph@mail.ru.

ются патентом по низкоактивным расплавленным пиросульфатным системам [11] и статьей Хишема и Бенсона [13]. В последней отмечается, что ванадий-оксидная система в эксперименте оказалась абсолютно неустойчивой вследствие ее превращения в летучий ванадилхлорид — термодинамически наиболее устойчивое соединение ванадия в этих условиях [13, 15].

Более подробно ванадийоксидный катализатор, промотированный хлоридами калия и лития, рассмотрен в [16, 17]. Катализатор $V_2O_5-KCl-LiCl$ (71,1; 15,7 и 13,2 мас.% соответственно) имел весьма высокую активность (вплоть до 700 г хлора на 1 кг катализатора в час при ходе процесса во внешней диффузионной области) при сравнительно низких температурах (250—350 °C) [17]. Это на порядок выше скоростей, оцененных по данным [11]. Потеря массы катализатора, обусловленная уносом ванадилхлорида потоком газовой фазы, составляла от 2 до 20 мас.%/ч в зависимости от условий процесса. Низкая стабильность и высокая активность этого катализатора может определяться высокой концентрацией хлорид-ионов в расплавленной каталитически активной фазе. Понижение концентрации хлорид-ионов в этой системе может привести не только к росту ее стабильности, но и к падению активности таких V-катализаторов. Ранее нами установлено, что промышленный ванадий-сульфатный катализатор окисления сернистого ангидрида ИК-1-6, разработанный в Институте катализа СО РАН, достаточно активен при окислении хлороводорода [18].

В данной работе изучена стабильность (скорости потери массы катализатора и снижения каталитической активности) и каталитическая активность ванадий-сульфатного катализатора ИК-1-6 в ходе окисления хлороводорода молекулярным кислородом. Исследовано влияние скорости потока реагентов, температуры и глубины конверсии хлороводорода на производительность катализатора и ее снижение во времени. Получены результаты по потере массы катализатора и перераспределению ванадия по высоте слоя в зависимости от продолжительности процесса.

Экспериментальная часть

В работе использован промышленный катализатор сернокислотного производства ИК-1-6 (8 мас.% V_2O_5 , 30 мас.% K_2SO_4 на SiO_2 , удельная поверхность силикагеля 100—300 м²/г).

Установка для окисления состояла из последовательно соединенных баллона с газом-окислителем (воздухом или кислородом), барабанного счетчика расхода газа, сатуратора для насыщения газовой смеси хлороводородом (термостатированная барботажная колонна, содержащая 34 %-ную соляную кислоту), обогреваемого в печи с обдувом U-образного стеклянного реактора с навеской катализатора и поглотительной склянки с 15 %-ным раствором KJ. Термостатирование обеспечивали ПИД-регулятором ТРМ-10. Эксперименты проводили при 350—400 °C и скоростях газового потока реагентов 6—25 л/ч. Приведенные ниже линейные скорости потока рассчитаны для свободного сечения реактора. Для навесок катализатора 1 г использовали реактор с внутренним диаметром 7 мм, а навеску 15 г загружали в реактор диаметром 18 мм (толщина стенки 1 мм). Конверсии хлороводорода, получаемые в первом случае, составляли 10—20 % и менее, а во втором превышали 60 %. Количество выделившегося хлора и непрореагировавшего HCl определяли титриметрически.

Для определения содержания ванадия в катализаторе его растворяли в водном растворе NaOH и подкисляли. Ванадий(IV) окисляли перманганатом калия, избыток последнего восстанавливали соляной кислотой и в полученной взвеси определяли ванадий(V) титрованием солью Мора [19].

Результаты и обсуждение

Влияние скорости потока и температуры на скорость окисления хлороводорода. На рис. 1 представлены зависимости производительности хлоридного и сульфатного катализаторов по хлору от скорости газового потока при загрузках катализаторов массой 1 г. Для высокоактивного ванадий-хлоридного катализатора (до 700 г хлора на 1 кг катализатора в час) зависимость его производительности от скорости потока линейна в диапазоне линейных скоростей потока 45—180 мм/с [16, 17]. Зависимости для катализатора ИК-1-6 линейны в интервале до 4 л/ч (29 мм/с) при 300 °C и до 5 л/ч (36 мм/с) при 350 °C и выходят на плато при скорости потока выше 7 л/ч (51 мм/с) при 300 °C и 13 л/ч (94 мм/с) при 350 °C.

При малой загрузке катализатора, конверсия хлороводорода составляет 5—15 %, а его средняя концентрация меняется незначительно — от 20 до 17—19 об.% в зависимости от катализатора и скорости потока. Такими малыми изменениями концен-

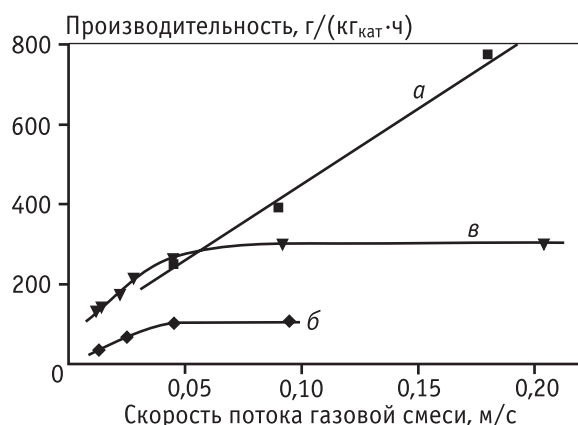


Рис. 1. Зависимость от V_r — скорости газовой смеси P — производительности по ходу катализаторов: *а* — хлоридного при 350 °С, *б* — ИК-1-6 при 300 °С, *в* — ИК-1-6 при 350 °С. Масса катализатора 1 г, фракция — $(0,63 \pm 1)$ мм. Концентрация HCl 20 %. Продолжительность единичного эксперимента по измерению активности 15 мин

траций реагентов нельзя объяснить наблюдаемый трехкратный рост производительности катализаторов при увеличении скорости потока.

Следовательно, наблюдаемые зависимости от скорости потока связаны с лимитированием процесса стадиями массопереноса. Скорости процессов во внутренней диффузионной и кинетической областях не зависят от скорости потока [20, с. 106—113]. Наблюдаемые зависимости обусловлены ходом процесса во внешней диффузионной области или включающих ее переходных режимах.

Энергия активации процесса зависит от скорости потока: для катализатора ИК-1-6 при увеличении скорости потока от 6,3 до 13 л/ч энергия активации возрастает с 53,7 до 61,1 кДж/моль. Такие высокие значения характерны для активационных параметров химических реакций, а не стадий диффузионного массопереноса. Зависимости скорости процесса и энергии активации от скорости потока, а также относительно высокие энергии активации процесса указывают на его ход в рассматриваемых условиях в переходной внешней диффузионной и внешней кинетической области [20] с преимущественным и меняющимся вкладом кинетического режима. Ход процесса во внешней кинетической области, на внешней поверхности зерна катализатора — редкое явление в гетерогенном катализе твердофазными катализаторами [20], но в рассматриваемой системе каталитически активная фаза находится в жидком состоянии [21].

Отметим достаточно высокую производительность ванадий-сульфатного катализатора в области низких конверсий хлороводорода: 660 г/(кг_{кат}·ч) при 400 °С и 895 г/(кг_{кат}·ч) при 450 °С (скорость потока 45 мм/с). Эти значения превышают показатели активности ванадий-пиросульфатных расплавов, медных, медно-хромовых и кобальт-хромовых катализаторов. Измеренные производительности относятся, вероятно, к процессу во внешней диффузионной области, так как при меньшей температуре (350 °С) и данной скорости потока процесс идет в переходном режиме (см. рис. 1).

Теплообмен в каталитическом реакторе. Окисление хлороводорода (1) — экзотермическая реакция (расчетное значение $\Delta H = -28,6$ кДж/моль HCl при 25 °С [22]). Поэтому слой катализатора неизотермичен, и важно оценить, насколько неоднородно поле температур в реакторе.

При скорости потока 10 л/ч, концентрации хлороводорода 20 % и его конверсии 60 % величина теплового потока из реактора (0,43 Дж/с) определяется энтальпией процесса.

При расчете интенсивности теплопередачи оценивалось, прежде всего, тепловое сопротивление теплопередаче на «пути» газовый поток в реакторе — стеклянная стенка реактора — воздух снаружи реактора. Для реактора с внешним диаметром 20 мм, толщиной стенки 1 мм и высотой слоя катализатора 96 мм (данные условия близки к условиям опытов, отраженным на рис. 3—6) можно получить $R_T = 48$ К·с/Дж: тепловое сопротивление стеклянной стенки пренебрежимо мало по сравнению с сопротивлением теплоотдачи газ — стенка и стенка — воздух [23]. Это значение R_T завышено, так как коэффициент теплоотдачи от слоя катализатора к стенке выше, чем от ламинарного потока газа к стенке. При тепловом потоке $\Phi = 0,43$ Дж/с это тепловое сопротивление создает перепад температур на стенках реактора $\Delta T = \Phi R_T < 21$ К.

Расчет эффективного коэффициента поперечной теплопроводности слоя катализатора [20, с. 245] для указанных условий дает $\chi \approx 25$ мДж/(с·м·К). С учетом этого расчет перепада температур от оси цилиндра к его внешнему краю для равномерно распределенного источника тепла по формуле [24, с. 197] дает $\Delta T \approx 3$ К.

Таким образом перегрев в слоя катализатора в реакторе диаметром 20 мм по сравнению с внешней температурой составляет 20—30 К. Аналогичный расчет для реактора диаметром 7 мм, конверсии 10 %

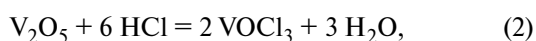
(см. рис. 1, б, в) приводит к разнице температур не более 13–15 К. При максимальных полученных энергиях активации скорость реакции при повышении температуры от 400 до 410 и 420 °С возрастает на 17 и 37 % соответственно. Равновесное давление паров ванадилхлорида над пентоксидом ванадия (термодинамические расчеты для системы исходного состава 1 моль V_2O_5 + 5 моль HCl) незначительно снижается, а не возрастает, с увеличением температуры (8–10 % в интервале 400–450 °С). Диапазон температур эксперимента в нашей работе составляет 50–100 К, диапазон изменения скоростей окисления достигает десяти крат, а диапазон изменения равновесных концентраций ванадилхлорида (см. ниже) — порядка 500 крат. Эти диапазоны намного больше изменений, формирующихся в реакторе вследствие его неизотермичности; следовательно, неизотермичность реактора не вносит значительных ошибок в полученные результаты.

Стабильность ванадий-сульфатного катализатора.

Продолжительная и стабильная работа катализатора — необходимое условие его промышленного использования. Отмечалось, что многие катализаторы Дикон-процесса малоустойчивы, теряют активные компоненты и разрушаются в ходе лабораторных экспериментов. Стабильность V-катализаторов окисления хлороводорода, очевидно, ограничена летучестью ванадилхлорида, и эта проблема, как нам известно, не решена. Выбраны условия, обеспечивающие стабильную работу ванадий-сульфатного катализатора ИК-1-6 в рассматриваемом процессе.

На рис. 2 показаны зависимости производительности катализаторов от продолжительности эксперимента, характеризующие их стабильность, когда конверсия хлороводорода невелика: 5–15 %. Производительность ванадий-сульфатного катализатора ИК-1-6 при 300 °С за 10 ч практически не меняется. Стабильность катализатора ИК-1-6, оцениваемая по скорости потери массы, близка к стабильности ванадий-хлоридной системы [16, 17]: за 12 ч потеря массы составила около 5 %, а в пересчете на пентоксид ванадия — 4,6 % в час.

Деактивация катализаторов, очевидно, связана с потерей активного компонента в виде летучего ванадилхлорида:



В условиях термодинамического равновесия парциальное давление паров ванадилхлорида определяется законом действующих масс

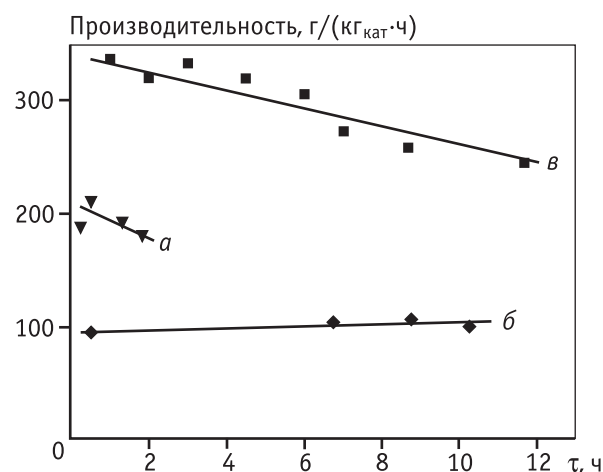
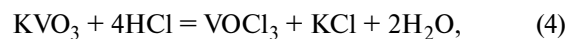


Рис. 2. Сравнительная стабильность в реакции окисления HCl катализаторов: а — хлоридного (5 г, 350 °С, внутренний диаметр реактора 21 мм), б — ИК-1-6, 300 °С, в — ИК-1-6, 350 °С. Скорость потока 6,3 л/ч (45 мм/с), концентрация хлороводорода 20 %. фракция катализатора 0,63 – 1 мм

$$P_{VOCl_3} = \sqrt{K_2} P_{HCl}^3 / P_{H_2O}^{3/2}, \quad (3)$$

где K_2 — константа равновесия реакции образования ванадилхлорида из пентоксида ванадия (2), P_{VOCl_3} , P_{HCl} и P_{H_2O} — равновесные давления паров соответствующих соединений. В соответствии с уравнением (3) равновесная концентрация ванадилхлорида убывает обратно пропорционально парциальному давлению хлороводорода в третьей степени, а также за счет роста давления паров воды при увеличении конверсии HCl в каталитическом реакторе. Например, рост конверсии хлороводорода от 10 до 70 % приводит, в соответствии с уравнением (3), к падению равновесной концентрации ванадилхлорида в 500 раз. Константа равновесия образования ванадилхлорида, естественно, зависит от природы и термодинамических характеристик исходного соединения ванадия. По сравнению с ванадиевым ангидридом она может быть меньше для ванадатов щелочных металлов:



$$P_{VOCl_3} = K_4 P_{HCl}^4 / P_{H_2O}^2, \quad (5)$$

где K_4 — константа равновесия реакции образования ванадилхлорида из ванадата калия (4). В этом случае зависимость равновесного давления паров ванадилхлорида от давления хлороводорода может снижаться обратно пропорционально четвертой степени концентрации последнего в слое катализатора.

Уравнения (3) и (5) показывают, что парциальное давление HCl должно значительно влиять на стабильность ванадиевых катализаторов, и наиболее устойчиво такие системы должны работать при высоких конверсиях хлороводорода. Представленные ниже результаты полностью подтверждают этот вывод.

Для увеличения степени конверсии загрузка катализатора была увеличена с 1 до 15 г, что привело к возрастанию степени конверсии хлороводорода до 60 % и более. На рис. 3, а, б представлены данные двух опытов по определению влияния продолжительности процесса на производительность катализатора и степень конверсии HCl при значениях ее

более 64 % (и производительность, и степень конверсии мало меняются в течение 20 ч).

При скорости потока воздуха 10 л/ч скорость реакции пропорциональна концентрации хлороводорода, т.е. процесс имеет первый порядок по HCl (рис. 4, а), соответствующий внешнему диффузионному режиму при малых скоростях потока (см. рис. 1). При более высокой скорости потока — 30 л/ч скорость процесса линейно связана с концентрацией HCl в изученном диапазоне, но соответствующее уравнение содержит свободный член, значение которого составляет около трети от наблюдаемых скоростей (рис. 4, б). Мы полагаем, что в данном случае

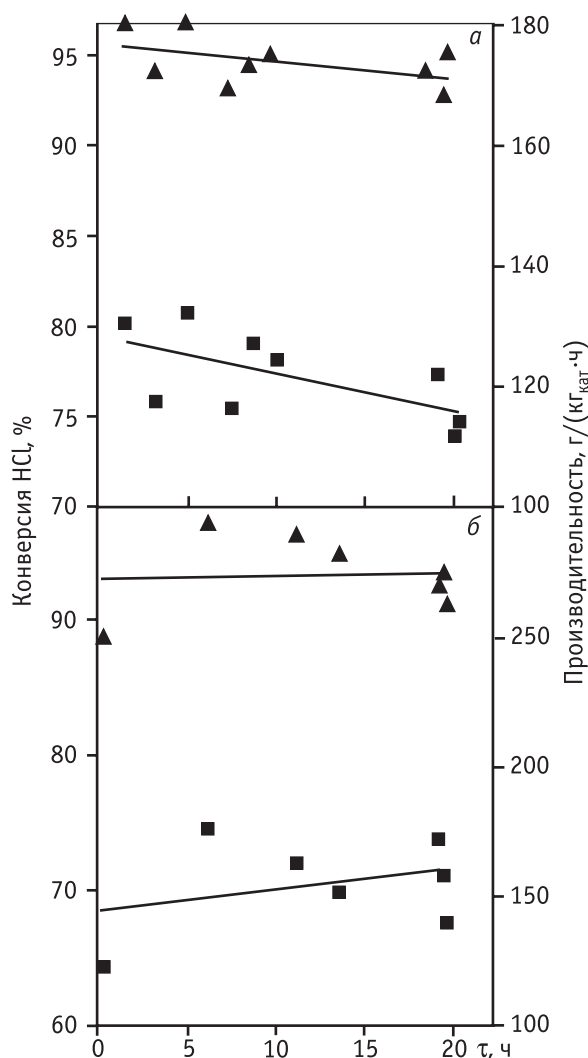


Рис. 3. Влияние продолжительности процесса на скорость окисления HCl . Начальная масса катализатора 14,98 г, фракция 0,63 – 1 мм. Продолжительность единичного эксперимента по измерению активности 15 мин, скорость потока 13 л/ч (14 мм/с), $t = 400^\circ\text{C}$, концентрация HCl 17 (а) и 28 % (б); $\blacktriangle$ – производительность, $\blacksquare$ – конверсия

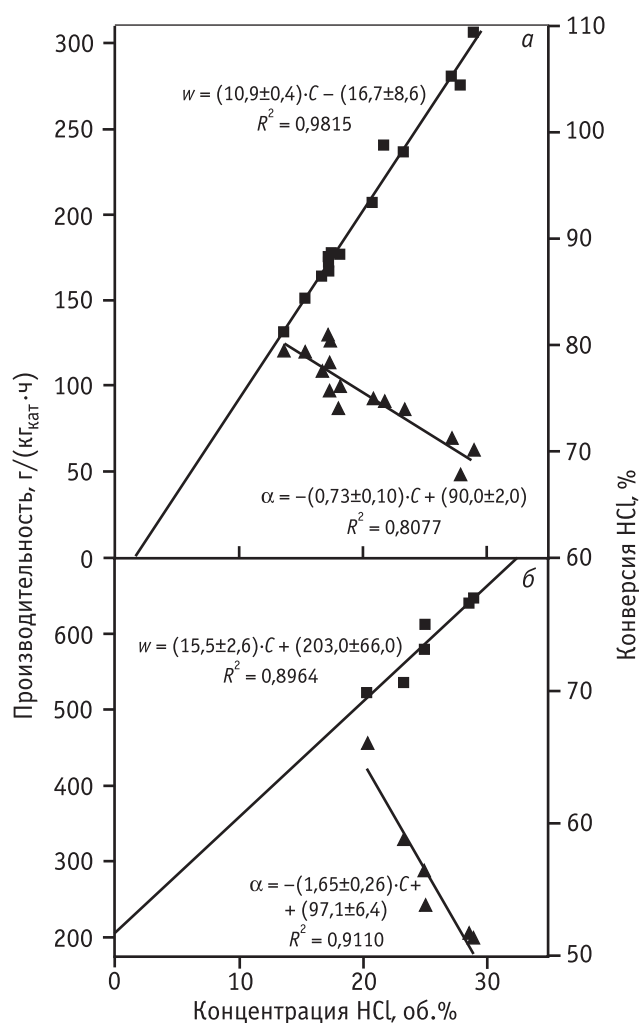


Рис. 4. Влияние концентрации HCl на скорость каталитического процесса. Начальная масса катализатора 14,98 г, фракция 0,63 – 1 мм. Продолжительность единичного эксперимента по измерению активности 15 мин, скорость потока воздуха перед сатуратором 10 (а) и 30 (б) л/ч $\blacksquare$ – производительность, $\blacktriangle$ – конверсия

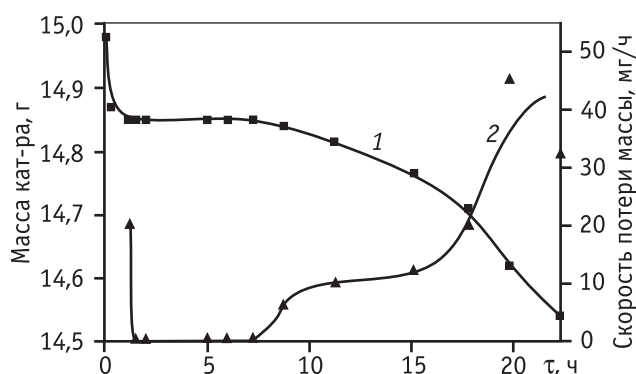


Рис. 5. Зависимость m_k – массы катализатора (1) ИК-1-6 и V_m – скорости потери массы (2) от продолжительности эксперимента. Начальная масса катализатора 14,98 г, фракция 0,63 – 1 мм

наблюдается переходный внешний диффузионно-кинетический режим процесса. В кинетическом режиме зависимость скорости от концентрации HCl может быть изображена кривой с насыщением, соответствующей, например, лэнгмюровой кинетике каталитического процесса. Отрезок такой кинетической кривой — на рис. 4, б.

На рис. 5 представлены зависимости потери массы катализатора от продолжительности процесса при степенях конверсии HCl более 60 %. Кривые убыли массы в интегральной и дифференциальной форме имеют три основных участка: короткий (1-ч) начальный с высокой скоростью потери массы, продолжительный (6-ч) средний, в пределах которого потеря массы не наблюдается, и заключительный со скоростью потери массы около 22 мг/ч.

Потеря массы на первом участке (130 мг) может быть обусловлена частичной дегидратацией катализатора. На среднем участке (~ 6-ч) потери массы нет, но наблюдается обесцвечивание входного слоя катализатора и увеличение высоты бесцветного слоя во времени.

Наличие периода, когда ванадий удаляется из входного слоя катализатора, но практически полностью поглощается последующими слоями, показывает, что процессы десорбции-сорбции ванадилхлорида определяются в значительной мере термодинамическими параметрами системы, т.е. имеют характер, близкий к равновесному. По мере продвижения реагирующей газовой смеси по слою катализатора в ней снижается концентрация реагента — хлороводорода и увеличивается концентрация воды в газовой фазе. Оба эти изменения приводят к принципиальному снижению равно-

весной концентрации ванадилхлорида в газовой фазе, согласно уравнениям (2)–(5), обратно пропорционально третьей и большей степеням остаточной концентрации HCl .

Следующий участок с возрастающей скоростью потери массы катализатора, но не меняющимися существенно конверсией и, следовательно, концентрациями хлороводорода, воды и равновесным давлением паров ванадилхлорида, можно объяснить ограниченной скоростью гидролиза (т.е. сорбции) VOCl_3 поверхностью катализатора. Действительно, высота слоя катализатора, содержащего активный ванадий, уменьшается со временем. Следовательно, уменьшается и время контакта ванадилхлорида с газовой фазой высоких степеней конверсии. В результате VOCl_3 не успевает полностью гидролизироваться в окисленные формы и выносится из слоя катализатора с потерей массы последнего. Потеря массы катализатора на этом участке (9–19 ч) составляет 220 мг или 22 мг/ч, что соответствует потере ванадия 1,6 % в час. Это в три раза ниже по сравнению со скоростью потери массы того же катализатора при малых, около 10 %, конверсиях HCl .

При малых нагрузках катализатора и низких степенях конверсии катализатор менее стабилен по сравнению с большими глубинами превращения HCl : относительно высокая концентрация хлороводорода в газовой фазе определяет значительное равновесное давление паров VOCl_3 в ней, высокую и непрерывную скорость потери массы катализатора. Иными словами, тонкий слой катализатора работает, как входной участок толстого слоя, а выходной, сорбирующий ванадий, отсутствует.

Предложенный механизм переноса ванадия по слою катализатора при окислении должен проявляться в накоплении ванадия в средних слоях катализатора во время работы. Действительно, такое перераспределение, приводящее к концентрациям ванадия в средних слоях катализатора выше исходной, наблюдалось (рис. 6); после 20 ч работы катализатора сформировалось экстремальное распределение ванадия по слою катализатора, и максимальное значение содержания ванадия в слое в полтора раза превысило его исходную величину. Со временем, очевидно, этот максимум сместится к выходу из реактора до полного удаления ванадия из слоя катализатора потоком реагентов.

Миграция ванадия по слою катализатора связана со значительными градиентами концентраций HCl и H_2O по высоте слоя, приводящими к 500- и

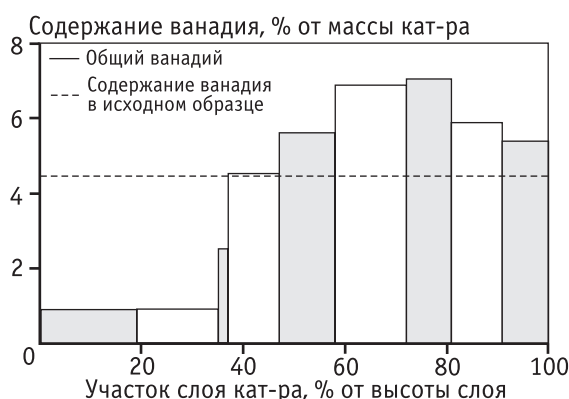


Рис. 6. Распределение ванадия по высоте слоя катализатора ИК-1-6 после 20 ч работы. Общая высота слоя 96 мм, начальная масса катализатора 14,98 г, фракция 0,63 – 1 мм

более кратным изменениям равновесной концентрации ванадилхлорида по высоте слоя. Согласно приведенным оценкам, по высоте слоя формируется градиент температур с разностью значений в десятки градусов который, как и градиенты концентраций HCl и H_2O , может приводить к перераспределению ванадия по слою катализатора (см. рис. 6), но, по нашему мнению, вклад этого эффекта относительно мал по сравнению с эффектами, связанными с градиентом концентраций, например, потому, что при малых конверсиях катализатор ИК-1-6 теряет ванадий и при низких (300 °С) температурах (см. рис. 2).

Заключение

Исследование активности и устойчивости ванадиевых катализаторов окисления хлороводорода кислородом демонстрирует перспективность их применения для реализации крупномасштабных процессов производства хлора из хлороводорода.

Ванадий-сульфатный катализатор ИК-1-6 в процессе окисления хлороводорода кислородом оказался стабильнее, чем можно ожидать на основании термодинамических данных и результатов [13], согласно которым ванадий-оксидные катализаторы термодинамически неустойчивы в среде $\text{HCl}-\text{O}_2$ и полностью улетучиваются в ходе эксперимента. Производительность катализатора ИК-1-6 превышает характеристики всех известных систем за исключением рутениевого катализатора; в частности, катализатор ИК-1-6 в 30 раз активнее по сравнению с расплавами $\text{V}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ [11].

Важный результат проведенного исследования — удалось подобрать условия промышленной реализации, при которых катализатор стабилен: за 6 ч катализатор не теряет массу и, следовательно, активные компоненты, а в течение 20 ч практически не снижается активность катализатора. Одна из причин установленной стабильности, вероятно, в том, что ванадий в изученных катализаторах находится в форме ванадатов щелочных металлов [14, 21], более стабильных по сравнению с ванадиевым ангидридом в среде хлороводорода. Образование расплавов ванадатов и пиросульфатов калия и других щелочных металлов в системах $\text{V}_2\text{O}_5-\text{M}_2\text{SO}_4-\text{SiO}_2$ в процессах окисления SO_2 общепризнано [21].

Принципиально важна для стабильной работы V-катализаторов высокая степень конверсии хлороводорода в реакционной массе, приводящая к падению равновесного давления паров ванадилхлорида на два—три порядка по сравнению с исходной реакционной массой. Это приводит к перераспределению ванадия в слое катализатора со временем от входа к выходу. Ванадий перераспределяется достаточно медленно (несколько часов) без уноса из слоя катализатора, что дает возможность обеспечить стабильную работу катализатора периодической сменой направления потока реагирующего газа в каталитическом реакторе или применением батареи последовательно соединенных реакторов с периодическим перемещением от входа к выходу потока (аналогичная возможность эффективного окисления SO_2 на катализаторе ИК-1-6 в режиме периодической смены направления потока продемонстрирована в [25]).

Переход от ванадийхлоридных систем к ванадий-сульфатным приводит к ожидаемому, но непринципиальному, снижению активности V-катализаторов окисления хлороводорода. При этом стабильность ванадий-сульфатного катализатора возрастает до уровня, позволяющего создать стационарно работающую систему каталитических реакторов. Активность катализатора ИК-1-6 при 400 °С достигает 660 г/(кг·кат·ч) во внешней диффузионной области, а время контакта при окислении HCl (3—10 с) близко к времени контакта при окислении SO_2 на V-катализаторах (4—9 с) [26]. Промышленный катализатор ИК-1-6, а также многие технологические решения, используемые при окислении SO_2 , применимы в крупномасштабных процессах регенерации хлора окислением хлороводорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках Государственного контракта ГК № 02.740.11.0269, гранта Президента РФ «Научные школы» № 2149.2008.3, и Красноярского краевого фонда науки № 18G115-2008 и № 3-2009.

Авторы признательны доктору технических наук О.Г. Парфенову (ИХХТ СО РАН) за термодинамические расчеты.

Литература

1. Iwanaga K., Seki K., Hibi T. et al. The Development of Improved Hydrogen Chloride Oxidation Process // Sumitomo Kagaku. 2004. № 1. P. 4.
2. Парфенов О.Г., Пашков Г.Л. Проблемы современной металлургии титана. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2008.
3. Pat. 3968050 (USA). Oxidation of molten salts and recovery of chlorine values / H. Riegel. 1976.
4. Pat. 4119705 (USA). 1978. Production of chlorine / H. Riegel, V.A. Strangio.
5. Mortensen M., Minet R.G., Tsotsis T.T., Benson S.W. The development of a dual fluidized-bed reactor system for the conversion of hydrogen chloride to chlorine // Chemical Engineering Science, 1999. Vol. 54. P. 2131.
6. Bostwick L.E. Recovering chlorine from HCl // Chem. Eng. 1976. № 10. P. 86.
7. Pat. 4774070 (USA). Production process of chlorine / H. Itoh, Y. Kono, M. Ajioka, Sh. Takenaka, M. Kataita. 1988.
8. Pat. 5707919 (USA). Catalyst for preparing chlorine from hydrogen chloride / K. Miyata, J. Morisaki, T. Hirayama, H. Kamachi, K. Yamada. 1998.
9. Pat. 5871707(USA). Process for producing chlorine / T. Hibi, H. Nishida, H. Abekawa. 1999.
10. Pat. 6962682 (USA). Fixed-bed process for producing chlorine by catalytic gas-phase oxidation of hydrogen chloride / C. Walsdorff, M. Fiene, C. Adami, E. Strofer, K. Harth. 2005.
11. Pat. 4269817 (USA). Production of chlorine from chloride salts / C.A. Rohrmann. 1981.
12. Фещенко Л.В., Власенко В.М., Чернобровец В.Л., Курилец Я.П. Окисление хлористого водорода на кобальт-хромовом катализаторе // Журн. прикл. химии 1991. Т. 64. С. 2040.
13. Hisham M.W.M., Benson S.W. Thermochemistry of the Deacon Process // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. P. 6194.
14. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты. Состав, получение, структура, свойства. М.: Наука, 1988.
15. Кустов А.Д., Парфенов О.Г., Тарабанько В.Е., Тарабанько Н.В. О рециклинге хлора в субхлоридной металлургии // Цветные металлы Сибири 2009: Сб. докладов первого международного конгресса. Красноярск: ООО «Версо», 2009. С. 306.
16. Tarabanko N.V., Tarabanko V.E., Koropachinskaya N.V. A New Vanadium Catalyst for Chlorine Production by Hydrogen Chloride Oxidation // Abstracts: EuropaCat IX. 2009. P. 256.
17. Tarabanko V.E., Tarabanko N.V., Zhyzhaev A.M., Koropachinskaya N.V. A Novel Vanadium Catalyst for Oxidation of Hydrogen Chloride with Dioxygen // J. of Siberian Federal University. Chemistry. 2009. № 2. P. 11.
18. Tarabanko N.V., Tarabanko V.E. A New Vanadium Catalyst for Chlorine Production by Hydrogen Chloride Oxidation. // J. of Siberian Federal University. Chemistry, 2009. № 2. P. 219.
19. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. М.: Наука, 1981.
20. Иоффе И.И., Письмен Л.М. Инженерная химия гетерогенного катализа. Л.: Химия, 1972.
21. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. Новосибирск: Наука, СО, 1987.
22. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой Л.: Химия, 1983.
23. Кухлинг Х. Справочник по физике: Пер. с нем. М.: Мир, 1983.
24. Справочник машиностроителя в шести томах / Под ред. Н.С. Ачеркана. Т. 2. М.: Машгиз, 1960.
25. Levina L.M., Strots V.O., Popov S.A., Matros Yu.Sh. Influence of gas flow periodic reversals on operation of (K, Na)₂O-V₂O₅ catalysts for SO₂ oxidation to SO₃ // React. Kinet. Catal. Lett. 1990. Vol. 42. P. 73.
26. Боресков Г.К., Матрос Ю.Ш., Меняйлов Н.Н. и др. Интенсификация серноокислотной системы // Химическая промышленность. 1985. № 1. С. 35.